

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA STROJNÍ

Obor 3911V011 Materiálové inženýrství

Katedra materiálu

Vliv legujících prvků na elektrický odpor technických slitin na bázi Fe-Al
The influence of alloying elements on electrical resistivity of Fe-Al-based alloys

Ing. Adam Pazourek

Vedoucí katedry: prof. Ing. Petr Louda, CSc.

Školitel: prof. RNDr. Vladimír Šíma, CSc.

Rozsah práce a příloh:

Počet stran: 122

Počet obrázků: 107

Počet tabulek: 39

Anotace

Téma práce: Vliv legujících prvků na elektrický odpor technických slitin na bázi Fe-Al

Disertační práce se zabývá problematikou aluminidů železa, jejich měrného elektrického odporu, vlivu legujících prvků na velikost měrného elektrického odporu a možného využití těchto materiálů pro výrobu topných elementů. Cílem práce je provést měření na připravených materiálech a zhodnotit vliv jednotlivých legujících prvků i vliv interakce více legur ve slitině na měrný elektrický odpor. Práce poskytne základní informace o vlivu daného prvku na měrný elektrický odpor. Disertační práce tak vytváří základ pro další výzkum relativně dosud opomíjené části aplikačního potenciálu aluminidů železa. Dalším cílem práce je vytvoření ochranné vrstvy na povrchu materiálu proti degradačním účinkům vzdušné vlhkosti. Povrchová vrstva by měla odolávat cyklickým teplotním změnám materiálu.

Klíčová slova: aluminidy železa, měrný elektrický odpor, vliv legur

Annotation

Subject of thesis: The influence of alloying element on electrical resistivity of Fe-Al-based alloys

The doctoral thesis deals with iron aluminides, electrical resistivity of iron aluminides, the influence of alloying additives on resistivity and also with possibilities for use of these materials as heating elements. The purpose of this work is the resistivity measurement on these materials and a study of the influence of alloying additives and also possible interactions among them on the resulting resistivity. The content of thesis represents a basis for further research in the so far relatively omitted area of possible applications of iron aluminides. Additional task of this work is to prepare a protective layer against degradation effects of humidity. The surface layer should be able to withstand cyclic thermal changes of the material.

Keywords: iron aluminides, electrical resistivity, influence of alloying additives

Poděkování:

Velice rád bych poděkoval svému školiteli prof. RNDr. Vladimíru Šímovi, CSc. za všestrannou pomoc a trpělivost po celou dobu mého doktorského studia. Za cenné rady a připomínky, které napomohly vypracování této disertační práce, bych rád poděkoval RNDr. Věře Vodičkové, Ph.D., Ing. Petře Prokopčákové, Ph.D., doc. Ing. Petru Exnarovi, CSc. a Mgr. Ireně Pazourkové.

Chci také poděkovat celé katedře materiálu za umožnění zpracovat tuto disertační práci. Dále bych chtěl poděkovat katedře fyziky materiálů na Karlově univerzitě v Praze a katedře Dynamics of Condensed Systems na Vídeňské univerzitě.

Děkuji všem, kteří mi v práci pomáhali a spolupracovali se mnou. Na tomto místě bych rád jmenoval Ao. Univ.-Prof. Dr. Wolfganga Pfeilera, Mgr. Michala Hájka, Ph.D., Ing. Jaromíra Buriánka a V. Ass. Dr. Eduarda Schaflera.

Poděkování patří mé rodině za dlouholetou podporu při studiu.

OBSAH

1.	Úvod	9
1.1.	Historie	9
1.2.	Současný stav	10
2.	Teoretická část	12
2.1.	Aluminidy železa	12
2.1.1.	Struktura a vlastnosti aluminidů železa	12
2.1.1.1.	Uspořádanost struktury	15
2.1.1.2.	Elektronová struktura atomů Fe a Al a slitiny Fe-Al	15
2.1.2.	Elektrické vlastnosti aluminidů železa	17
2.1.3.	Teplotní roztažnost aluminidů železa	17
2.1.4.	Vliv vakancí	18
2.1.5.	Vliv legur	18
2.1.5.1.	Vliv legur na mechanické vlastnosti	18
2.1.5.2.	Vliv legur na elektrické vlastnosti	19
2.1.6.	Tantal	20
2.1.7.	Cér	21
2.1.8.	Molybden	22
2.1.9.	Niob	23
2.1.10.	Zirkonium	24
2.1.11.	Nikl	25
2.1.12.	Mangan	27
2.1.13.	Chrómový	28
2.1.14.	Titan	29
2.1.15.	Uhlík	31
2.1.16.	Bór	32
2.2.	Interakce jednotlivých legur	34
2.3.	Vliv vodíku	34
2.4.	Ochranné povrchy	36
2.4.1.	Nanášení ochranné uhlíkové vrstvy	36
2.4.1.1.	Metoda CVD	36
2.4.1.2.	Metoda PVD	37
2.4.1.3.	Metoda PACVD	37

2.4.2.	Nanášení ochranné vrstvy metodou sol-gel.....	38
2.5.	Materiály topných elementů a parametry pecí	39
2.5.1.	Materiály topných elementů	39
2.5.2.	Návrh pece	40
3.	Experimentální metody	41
3.1.	Výchozí stav materiálů	41
3.2.	Příprava vzorků pro měření	43
3.2.1.	Odběr a příprava	43
3.2.2.	Tepelné zpracování.....	43
3.3.	Čtyřbodová metoda	45
3.4.	Měření napětí a výpočet měrného elektrického odporu	45
3.4.1.	První etapa měření	45
3.4.2.	Druhá etapa měření.....	48
3.4.2.1.	Upínací přípravek pro měření měrného elektrického odporu čtyřbodovou metodou na vzorcích malých rozměrů	49
3.5.	Analýza struktury materiálů	51
3.5.1.	Optická analýza	51
3.5.1.1.	Metalografie	51
3.5.2.	Analýza struktury materiálů metodou SEM+EDX.....	52
3.6.	Ochranné vrstvy.....	53
3.6.1.	Ochranné PACVD uhlíkové vrstvy	53
3.6.2.	Ochranné vrstvy nanesené metodou sol-gel	54
3.7.	Analýza kompaktnosti vrstev	55
4.	Experiment - měření a analýza materiálů.....	56
4.1.	Složení materiálů	56
4.2.	Měrný elektrický odpor při teplotě 291 K.....	57
4.2.1.	Binární slitiny	57
4.2.2.	Ternární slitiny	58
4.2.3.	Komplexní slitiny s převahou jednoho prvku	59
4.2.4.	Komplexní slitiny	61
4.3.	Měrný elektrický odpor při teplotě 77 K.....	62
4.3.1.	Binární slitiny	62
4.3.2.	Faktory ovlivňující měrný elektrický odpor.....	63
4.3.2.1.	Velikost teplotně závislé části měrného elektrického odporu	64

4.4.	Analýza struktur materiálů	67
4.4.1.	Binární slitiny	67
4.4.2.	Ternární slitiny	72
4.4.3.	Komplexní slitiny s převahou jednoho prvku	77
4.4.3.1.	Komplexní slitiny s dominantním zastoupením Zr	77
4.4.3.2.	Komplexní slitiny s dominantním zastoupením Cr	80
4.4.3.3.	Komplexní slitiny s dominantním zastoupením Ti	86
4.4.3.4.	Komplexní slitiny s dominantním zastoupením C	87
4.4.4.	Komplexní slitiny	90
5.	Experiment - analýza vrstev	97
5.1.	Kompaktnost uhlíkových vrstev nanesených metodou PACVD.....	97
5.2.	Množství plynu vneseného do materiálu během povlakování.....	99
5.3.	Kompaktnost vrstev nanesených metodou sol-gel	100
6.	Diskuse výsledků.....	103
6.1.	Měrný elektrický odpor	103
6.1.1.	Binární slitiny	103
6.1.2.	Ternární slitiny	105
6.2.	Vliv legur na hodnotu měrného elektrického odporu.....	110
6.3.	Analýza ochranných vrstev	111
6.3.1.	Uhlíkové vrstvy	111
6.3.2.	Sol-gel vrstvy.....	111
6.3.2.1.	TiO ₂	111
6.3.2.2.	SnO ₂	112
6.3.2.3.	SiO ₂	112
7.	Závěr.....	113
8.	Použitá literatura.....	115

1. Úvod

Intermetalický materiál je sloučenina nebo uspořádaný tuhý roztok, který je složen ze dvou, případně více různých kovových prvků. Intermetalika mají specifické fyzikální a mechanické vlastnosti, například dobrou korozní odolnost, vysokou pevnost za vysokých teplot a často poměrně nízkou hustotu. Velkým problémem je jejich značná křehkost. Ve využití intermetalických materiálů je značný potenciál, a proto jsou předmětem dalšího výzkumu.

1.1. Historie

Intermetalické materiály mají velmi dlouhou historii, některé byly používány již v období starověku, například bronz. Z počátku byly používány hlavně ve šperkařství kvůli vlastnostem, jako je např. barva nebo lesk v kombinaci s výraznou tvrdostí a odolností proti opotřebení. Ve starověkém Egyptě používali bronzové povlaky. Zrcadla (typu CuZn, Cu₃₁Zn₈) byla používána v Číně a Římě. Některá intermetalika se vyznačují výraznými barvami, například materiál na bázi Cu₂Sb má charakteristickou výrazně fialovou barvu [1-3].

K důležitým mechanickým vlastnostem intermetalik patří nepochybně výjimečná tvrdost, která byla žádána hlavně při výrobě zbraní. Tato vlastnost je však doprovázena velkou křehkostí, což v novodobé historii komplikuje technické aplikace těchto materiálů.

Mnohá intermetalika vykazují zvláštní magnetické chování, které bylo využito u intermetalika typu Sendust (slitina Fe-5at.%Al-10at.%Si), používaného při výrobě magnetických hlav [2]. Supravodivé materiály na bázi intermetalik (např. Nb-Ti-Zr) umožnily jejich další využití [4]. Jedná se o skupinu s obecným chemickým vzorcem A₃B, kde prvek A reprezentuje přechodový prvek. Slitiny tohoto typu se používají na vinutí supravodivých magnetů (Nb₃Sn, Nb-Ti) [5].

Významnou skupinu funkčních materiálů na bázi intermetalik tvoří slitiny s tvarovou pamětí, které využívají martenzitické fázové přeměny (např. NiTi, Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni).

Dalšími využívanými intermetalickými materiály jsou slitiny typu InSb, GaAs, tvořené polokovem a lehce tavitelným kovem, které nacházejí uplatnění v elektrotechnice jako polovodiče.

V minulosti se samotné intermetalické slitiny kvůli své křehkosti jako konstrukční materiály nepoužívaly. Pouze amalgámy (tj. sloučeniny rtuti s různými kovy, např. Hg₂Na) našly využití jako dentální výplně. Později se ukázalo, že tvrdost a stabilita při vysoké teplotě

jsou vlastnosti, které umožňují rozšíření využitelnosti intermetalik jako konstrukčních materiálů, zejména skupiny aluminidů Fe, Ni a Ti.

Jedním z cílů výzkumu od poloviny 20. století byl i vývoj elektrických topných článků na bázi MoSi_2 (označovaný jako molybdendisilicid). Tyto topné články jsou využívány především kvůli dobré oxidační odolnosti MoSi_2 . Molybdendisilicid je mezní případ intermetalika, které není chemickou sloučeninou kovů, ale kovu a polokovu. Silicidy jsou obecně považovány za přechod mezi intermetaliky a sloučeninami kovů s nekovy (C, N, oxidy, apod.). Pro jejich kovové vlastnosti je však obvykle řadíme mezi intermetalika [1, 2].

V České republice jsou první úspěšné snahy o využití intermetalických látek spojeny s výzkumy Pluhaře a Vyklického [6], které vedly k vytvoření žáruvzdorné slitiny typu Pyroferal (ČSN 42 2484). Pyroferal je karbidická žáruvzdorná litina legovaná 44,4 až 46,5 at.% Al obsahující 3,4 až 4,0 at.% C. Slitina odolává oxidaci do teplot cca 1500 K i v silně agresivních prostředích obsahujících sloučeniny síry, zejména oxid siřičitý. Materiál byl vyvinut jako levnější náhrada za žáruvzdorné chromové a chrom-niklové oceli používané v zařízeních na krakování zemního plynu.

1.2. Současný stav

Intermetalika na bázi TiAl, NiAl a Ni_3Al jsou dnes důležitou částí moderních materiálů. Jejich základní výzkum započal v 50. letech 20. století a v 70. letech pokračoval úspěšným vývojem konstrukčních materiálů na této bázi. Intermetalika na bázi TiAl mají využití v leteckém průmyslu (lopatky nízkotlakých i vysokotlakých turbín, kompresorů a části pokročilých motorů). U materiálů na bázi NiAl není zatím využití nijak široké vzhledem k nevyhovujícím mechanickým vlastnostem kromě creepových, které jsou u monokrystalu srovnatelné s vlastnostmi superslitin na bázi niklu. Zato slitiny na bázi Ni_3Al mají široké využití. Tyto materiály se používají pro výrobu transportních válců do pecí a sálavých těles pro tepelné zpracování. Využívají se také při výrobě vedení paliv s vysokým obsahem síry.

Intermetalika vhodná pro permanentní magnety jsou další skupinou intenzivně zkoumaných materiálů. Jedná se o uspořádané slitiny s obsahem Fe, Co a vzácných zemin. Typickými představiteli jsou materiály na bázi SmCo_5 a především slitina $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, která má velký potenciál využití.

Zajímavou intermetalickou slitinou využívanou do baterií je například LaNi_5 v kombinaci s KOH elektrolytem. Další je materiál NiMH ($\text{M} = \text{La}, \text{Ti}$ a Mg), který má vyšší

kapacitu než běžné olověné baterie i baterie Ni-Cd. Moderní materiál $(\text{Zr,Ti})(\text{Ni,Cr,V,Mn})_2$ byl připraven pro elektromobily [7].

Jedny z nejzkoumanějších intermetalických sloučenin současnosti jsou aluminidy železa. Jejich předností jsou především dobré fyzikální vlastnosti. Nízká houževnatost při pokojové teplotě však představuje hlavní problém při zpracování. Pokles pevnosti při teplotách nad 870 K omezuje jejich konstrukční využití. Z výzkumů vyplývá, že existuje větší počet faktorů, které omezují mechanické vlastnosti těchto materiálů. Byl prokázán značný vliv složení, velikosti zrna nebo zakalených vakancí. V poslední době je věnována stále větší pozornost dalším faktorům, které ovlivňují vlastnosti těchto materiálů, jako jsou například legující přísady nebo mikrostruktura. Z dosavadních výsledků vyplývá, že pomocí vhodného legování a řízené mikrostruktury mohou být vlastnosti těchto slitin značně zlepšeny.

Výhodou slitin FeAl a Fe_3Al jsou především nízké náklady základních surovin pro jejich výrobu a relativně snadná výroba. Materiál je navíc velmi odolný vůči korozi i v agresivních prostředích. Kromě toho se FeAl vyznačuje dobrou odolností vůči nauhličování, sulfidizaci a opotřebení. Slitiny se strukturou FeAl jsou používány pro výrobu transportních válců pro válcování za tepla a v zařízeních pro spalování uhlí s vysokým obsahem síry [7].

Aluminidy železa se dále vyznačují relativně velkým měrným elektrickým odporem a to z nich, v kombinaci s dobrými vysokoteplotními vlastnostmi, činí perspektivní materiál k výrobě odporových topných elementů v pecích. Předpokládané využití sloužilo i jako motivace pro tuto práci. Cílem práce je především zkoumání vlivu legujících prvků na měrný elektrický odpor slitin Fe-Al v rozmezí 20 až 45 at.% Al. Stanovení měrného elektrického odporu uspořádaných binárních slitin ve stejné koncentrační oblasti je další úkol práce. Dále se práce zabývá ochranou proti vodíkovému křehnutí pomocí nanášení povlaků a vrstev a jejich odolností při cyklickém tepelném zatěžování.

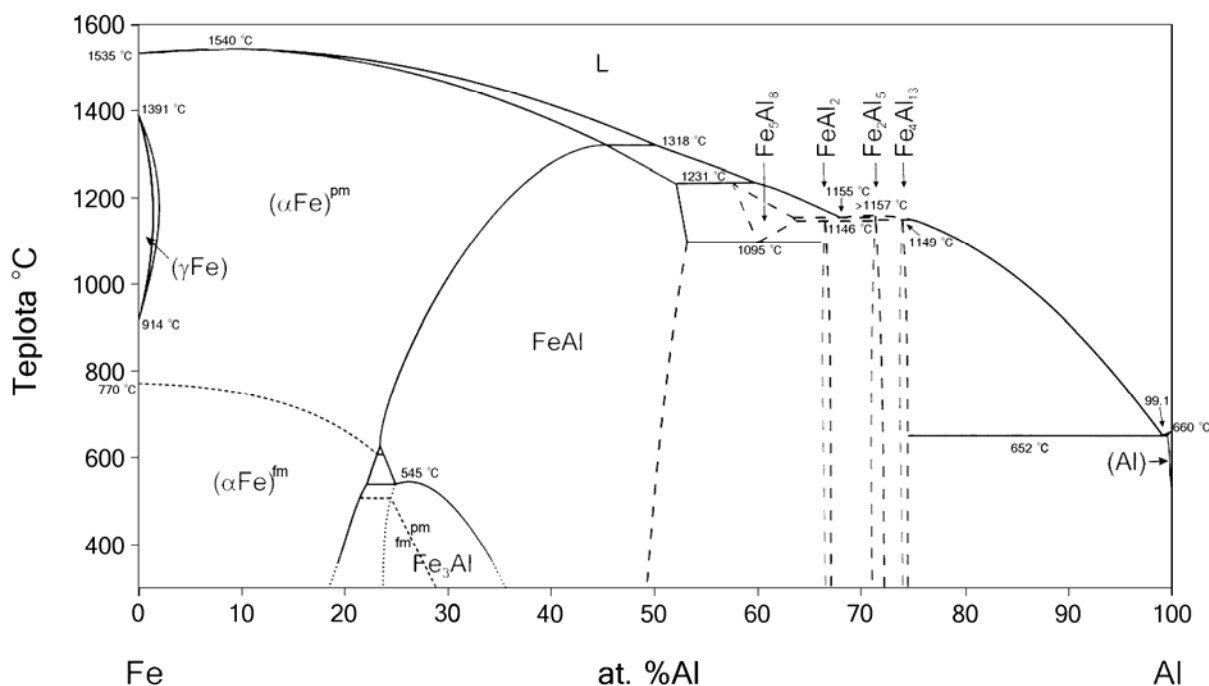
2. Teoretická část

2.1. Aluminidy železa

V binárním systému Fe-Al se vyskytuje několik intermetalických fází. Nejčastěji jsou zkoumány a využívány fáze FeAl a Fe₃Al, které se vyskytují v široké škále koncentrací a jsou stabilní i za vyšších teplot.

2.1.1. Struktura a vlastnosti aluminidů železa

Fázový diagram systému Fe-Al je poměrně složitý (obr. 2.1). Při pokojové teplotě patří Fe-Al slitina do cca 20 at.% Al do oblasti α -fáze nebo α -fáze + D0₃, při asi 23 at.% Al α -fáze vymizí a slitina se stává jednofázovou s D0₃ strukturou. Při 37 at.% Al dochází ke změně uspořádání z D0₃ na B2 strukturu, struktura B2 přetrvává cca do 50 at.% Al [8, 9]. Při dalším zvyšování obsahu Al se tvoří další intermetalické sloučeniny jako FeAl₂, Fe₂Al₅ a Fe₄Al₁₃.



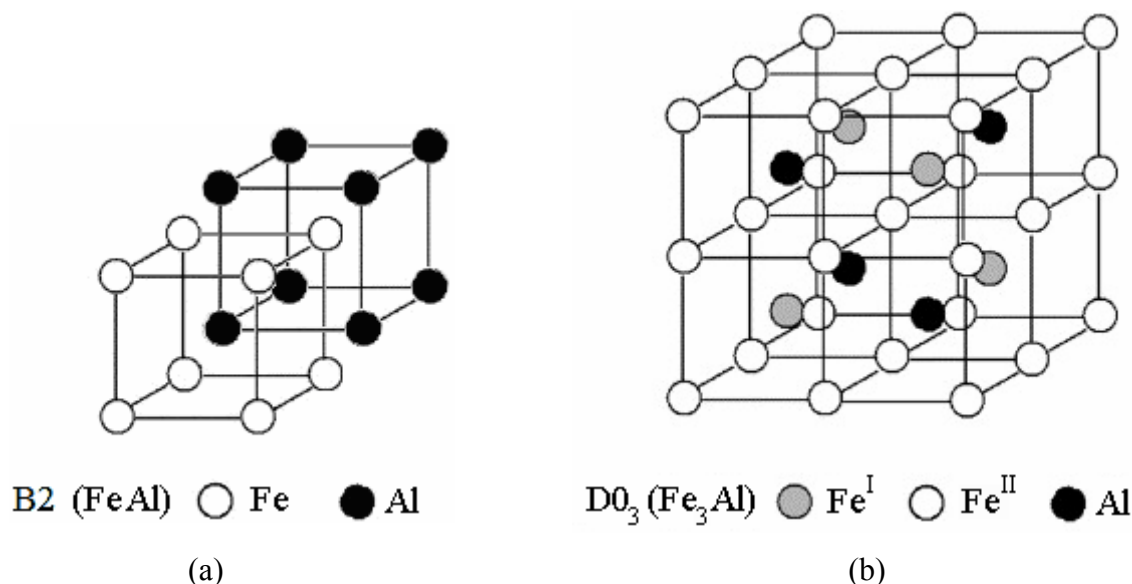
Obrázek 2.1 Fázový diagram systému Fe-Al [10]

Na obr. 2.2 je schematicky znázorněno uspořádání struktury krystalové mříže obou intermetalických fází - FeAl (B2) a Fe₃Al (D0₃). Obě struktury jsou odvozeny od kubické prostorově centrované mřížky (bcc). Nadmřížka B2 (obr. 2.2 (a)) je složena ze dvou

prostupujících se podmřížek, jednou je podmřížka Fe a druhou je podmřížka Al. Nadmřížka B2 odpovídá stechiometrii AB s mřížkovým parametrem a_0 . Nadmřížka $D0_3$ (obr. 2.2 (b)) je složena z osmi nadmřížek B2 s alternujícími se prostorově centrovanými atomy Fe a Al usazenými tak, aby byla vzdálenost mezi atomy Al maximální (snížení vnitřní energie na minimum). Atomy Fe se dají rozdělit podle druhu sousedících atomů. Atomy Fe_I sousedí s osmi Fe nejbližšími sousedy a atomy Fe_{II} sousedí se čtyřmi Fe a čtyřmi Al nejbližšími sousedy [11]. Struktura $D0_3$ se zdá být složená ze čtyř neekvivalentních fcc struktur s mřížkovým parametrem $a'_0=2a_0$, což je stechiometrické uspořádání A_3B .

Konkrétně pro strukturu FeAl je mřížkový parametr podle obsahu Al (40 až 50 at.% Al) v rozmezí 2,89 Å až 2,99 Å [12]. Nishino pak uvádí mřížkový parametr pro Fe_3Al přibližně 5,79 Å [13].

Teplota je další významný faktor, který ovlivňuje jak strukturu, tak další vlastnosti. V oblasti α -fáze má teplota vliv na magnetické vlastnosti slitin. Pro čisté Fe platí, že pod Curieovou teplotou 990 K je feromagnetické a nad touto teplotou přechází do paramagnetického stavu. S rostoucím obsahem hliníku Curieova teplota zvolna klesá. V oblasti s $D0_3$ strukturou mezi 23 až 25 at.% Al nad kritickou teplotou 820 K až do 870 K se vyskytují struktury α -fáze a B2 současně a s dalším růstem teploty se struktura mění na nedokonale uspořádanou B2 strukturu. Ve stejné oblasti Curieova teplota cca 770 K a s rostoucím obsahem Al strmě klesá [8].



Obrázek 2.2 Uspořádané struktury binárního diagramu Fe-Al B2 (a) a $D0_3$ (b) [14]

Aluminidy železa mají dobrou oxidační, sulfidizační a korozní odolnost a odolnost proti opotřebení, poměrně nízkou hustotu (Fe_3Al $\rho = 6,53 \text{ g/cm}^3$, FeAl $\rho = 5,37 \text{ g/cm}^3$), která úzce souvisí s konkrétním složením. Tyto materiály mají nízké materiálové náklady [15-20]. Tato intermetalika překonávají některými vlastnostmi i nerezové oceli, navíc jejich použití místo chrom-niklových ocelí povede k úspoře strategických prvků, jakými jsou právě Ni a Cr [15, 16, 21, 22].

Konstrukční použití binárních aluminidů železa je omezeno jejich nízkou tvárností, lomovou houževnatostí při pokojové teplotě a prudkým poklesem pevnosti nad 870 K [16, 17]. Se zvyšujícím se obsahem Al vykazují aluminidy železa lepší korozní odolnost, ale zároveň klesá tvárnost, obrobitelnost a mez kluzu při pokojové teplotě. Mez kluzu prudce klesá s rostoucím obsahem Al až do cca 30 at.% Al, následuje mírný nárůst do cca 40 at.% Al a potom opět pokles [16, 23].

Tyto nevhodné vlastnosti byly přičítány slabým vazebným silám v rámci krystalografických rovin [16]. Studie ale prokázaly, že aluminidy železa jsou poměrně tvárné (bez přítomnosti vodíku) a jejich špatná tvárnost a nízká lomová houževnatost při pokojové teplotě mohou být způsobeny přítomností vodíku v materiálu [16, 24]. Křehkost při pokojové teplotě lze řešit zmenšením velikosti zrna nebo vhodným legováním [17].

V tab. 2.1 jsou vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti železa a hliníku.

Tabulka 2.1 Vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti železa a hliníku

Fyzikálně-chemická vlastnost	Hodnota		Jednotky [x]
	Železo	Hliník	
Atomové číslo	26	13	-
Relativní atomová hmotnost	55,845	26,982	g/mol
Elektronová konfigurace	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	[Ne] 3s ² 3p ¹	-
Typ krystalové mřížky	(0-1179 K; 1674-1811 K) A2 (1179-1674 K) A1	A1	-
Teplota tání	1811	933,47	K
Teplota varu	3134	2792	K
Hustota	7850	2700	kg/m ³
Tvrdość	4	2,9	Mohsova stupnice
Měrný elektrický odpor (20°C)	9,610	2,828	μΩ·cm

2.1.1.1. Uspořádanost struktury

Existují dva typy uspořádání atomů v krystalové mříži - na krátkou vzdálenost a na dlouhou vzdálenost. Uspořádání na krátkou vzdálenost je otázka lokální korelace obsazení krystalových poloh a jejich nejbližšího okolí, elementární buňka struktury s uspořádáním na krátkou vzdálenost přitom zůstává shodná s elementární buňkou struktury neuspořádaného tuhého roztoku. Uspořádání tohoto typu se tak projevuje pouze tím, že obsazení dané krystalové polohy daným typem atomu není náhodný jev, jeho pravděpodobnost není tedy rovna atomární koncentraci příslušného prvku ve slitině, ale závisí na obsazení poloh v nejbližším okolí. Pokud jsou atomy Al v bcc mřížce přednostně obklopovány v osmi nejbližších polohách atomy Fe, ale nevede to k tvorbě dvou různě obsazených podmřížek, neboť tato korelace je pouze lokální, pak se jedná o uspořádání na krátkou vzdálenost v neuspořádaném tuhém roztoku se strukturou bcc. V případě, že korelace obsazení poloh se projeví v makroskopické oblasti, lze takové uspořádání v původní bcc struktuře popsat vznikem dvou (statisticky) různě obsazených podmřížek a dochází ke vzniku tzv. uspořádání na dlouhou vzdálenost se strukturou B2. Stupeň tohoto uspořádání se charakterizuje tzv. parametrem uspořádání na dlouhou vzdálenost, který je funkcí složení a teploty a nabývá hodnot mezi 0 a 1. Nulová hodnota koresponduje se zánikem uspořádání na dlouhou vzdálenost, hodnoty 1 lze dosáhnout pouze pro stechiometrické složení a nulovou termodynamickou teplotu. Při nenulové teplotě se s jejím růstem stupeň uspořádání snižuje, ke snížení pořádku vede i růst odchylky od ideální stechiometrie.

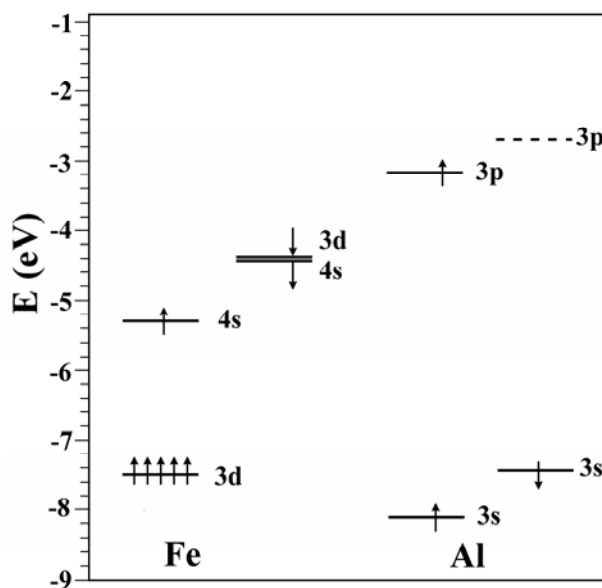
Krystal uspořádaný na dlouhou vzdálenost se obecně skládá z homogenních makroskopických oblastí (tvořených vždy jednou z možných variant uspořádané fáze) tzv. antifázových domén, vzájemně oddělených tzv. antifázovými hranicemi. Domény vznikají nukleací a růstem pod kritickou teplotou přechodu pořádek - nepořádek. Antifázové hranice představují místa, kde došlo ke kontaktu rostoucích domén a strukturní uspořádání v nich zůstává porušeno [9].

2.1.1.2. Elektronová struktura atomů Fe a Al a slitiny Fe-Al

Pro pochopení elektrických vlastností aluminidů železa je podstatná jejich elektronová struktura.

Valenční orbitály atomů Fe a Al jsou $3d^6 4s^2$ a $3s^2 3p^1$. Na obr. 2.3 jsou znázorněny příslušné energetické hladiny. Je vidět, že nezaplňný 3d orbital atomu Fe je rozštěpen na dvě různé a různě obsazené hladiny, příslušné spinu $\uparrow$ a spinu $\downarrow$, s čímž souvisí velikost

magnetického momentu, který je u izolovaného atomu železa díky čtyřem nepárovým 3d elektronům $4 \mu_B$ [25].



Obrázek 2.3 Energetické hladiny atomů Fe a Al [25]

Energetický rozdíl spinu $\uparrow$ a spinu $\downarrow$ v 3d orbitalu je 3,13 eV, zatímco rozdíl v orbitalu 4s je daleko menší, 0,92 eV. Podobná situace nastává i v atomu Al, který obsahuje pouze jeden nepárový elektron. Důležité je, že dochází k překryvu Fe 3d a Al 3s orbitalů. Díky tomu, že 3p elektrony Al leží na vyšší energetické hladině než 3d a 4s elektrony Fe, lze očekávat, že ve slitině budou elektrony od Al zaplňovat volné 3d stavy Fe. Tento přenos má bezprostřední dopad na magnetický moment atomu Fe. Dojde-li k zaplnění 3d stavů, dochází k vymizení magnetického momentu a při určité kritické koncentraci x_c se $Fe_{1-x}Al_x$ stává nemagnetickým [25].

Druhým důsledkem přenosu náboje ve slitině je to, že pro koncentrace Al $x > x_c$ je elektronová struktura $Fe_{1-x}Al_x$ charakterizována především 3p elektrony od Al. Odpor slitiny $Fe_{1-x}Al_x$ při koncentraci x_c , kdy dojde k zaplnění 3d stavů, by měl dosahovat maxima, neboť s dalším růstem x atomy Al zvyšují koncentraci elektronů ve vodivostním pásu.

Kritická koncentrace x_c pro jednoduchý model těsné vazby vychází z předpokladu, že energie potřebná ke změně z konfigurace $3d^6 4s^2$ na konfiguraci $3d^8 4s^0$ je velmi nízká. Pro zaplnění Fe 3d orbitalu deseti elektrony je tak třeba dvou elektronů, přičemž jeden atom Al přispěje až třemi elektrony. Podmínka pro výpočet kritické koncentrace x_c je tedy:

$$-2(1 - x_c) + 3x_c = 0.$$

To vede k $x_c = 0,4$. Tedy maximum elektrického odporu slitiny $\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x$ by mělo být při 40 at.% Al. Ve skutečnosti je maximum při koncentraci $x \approx 0,33$, což je pro tuto jednoduchou analýzu dosti přesný výsledek [11, 15, 25].

2.1.2. Elektrické vlastnosti aluminidů železa

Jednotlivé složky (železo, hliník) mají elektrický odpor relativně nízký (tab. 2.1) oproti elektrickému odporu slitin těchto prvků. Elektrický odpor slitin zahrnuje poměrně širokou škálu hodnot v závislosti na složení [25].

Měrný elektrický odpor Fe-Al slitin při pokojové teplotě plynule roste od 25 at.% Al do obsahu cca 33 at.% Al a následuje prudký pokles s dalším zvyšováním obsahu Al. Výpočty pomocí Mott & Jones modelu [26] potvrzují, že elektrický odpor roste se zvyšujícím se obsahem Al až do cca 33 at.% Al, což je spojeno se změnami elektronové koncentrace, zjednodušeně popsány výše. Další zvýšení obsahu Al nad 33 at.% zvyšuje koncentraci vodivostních elektronů a tím snižuje elektrický odpor slitiny [15, 27].

Aluminidy železa bez ohledu na uspořádání na dlouhou vzdálenost vykazují vysoký elektrický odpor ($110 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ nebo vyšší) i o více než 50% než většina komerčních topných elementů ze superslitin na bázi Fe, Ni a Co nebo Ni-20 hm.% Cr (kanthal A-1, konstantan). To znamená, že jde u těchto materiálů o velmi příznivou kombinaci odolnosti proti oxidaci a vysokého elektrického odporu, což je velmi vhodné pro odporové topné aplikace [4, 15, 22].

Systematická studie popisující odpor jednotlivých fází systému Fe-Al stále chybí i přesto, že hodnoty elektrického odporu slitin Fe-Al jsou průběžně prezentovány v odborné literatuře odborníky jako jsou A.C. Lilly, Y. Nishino, M. Kass nebo S. C. Deevi [15, 27-29]. Obecně lze říci, v odborné literatuře je nedostatek údajů o transportních vlastnostech materiálů na bázi Fe-Al.

2.1.3. Teplotní roztažnost aluminidů železa

Teplotní délková roztažnost čistých prvků při pokojové teplotě je $\alpha_{\text{Fe}} = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ a $\alpha_{\text{Al}} = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Teplotní roztažnost je obecně anharmonickým efektem kmitající mříže, u slitiny Fe-Al je tedy závislá na mnoha faktorech, jako je teplota, složení, stupeň uspořádání apod. Teplotní roztažnost slitin systému Fe-Al v intervalu teplot 470 až 770 K je srovnatelná s teplotní roztažností nerezových ocelí a pohybuje se mezi ($1,7$ až $3 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) [22, 30].

2.1.4. Vliv vakancí

Před rokem 1989 nebyl znám vliv zakalených vakancí hlavně na mechanické vlastnosti materiálu. Dnes je známo, že žíhání 670 K/120 h odstraní velké množství vakancí ze struktury, a tak je možné zkoumat vlastnosti materiálu bez výraznějšího ovlivnění vakancemi. Je to vhodné zejména pro srovnávání dat stejných vlastností z různých zdrojů, jako jsou pevnost, tvárnost, tvrdost nebo elektrické vlastnosti, které jsou vakancemi ovlivněny nejvíce. Například mikrotvrdost Fe-Al slitin vzrůstá s rostoucím množstvím vakancí ve struktuře [31].

Nerovnovážné množství vakancí, které jsou schopné se zachovat po zakalení v materiálu, je u Fe-40Al nad 0,2 at.% a u slitiny Fe-50Al je okolo 2 at.% [32].

Zakalené vakance ve struktuře FeAl mohou zůstat po odlití a po vysokoteplotním zpracování po chladnutí v peci. Tyto vakance mohou vést k poklesu tvárnosti. Vliv vakancí se dá odstranit již zmíněným nízkoteplotním žíháním, při kterém se dislokace vzájemně eliminují a materiál měkne [33, 34].

2.1.5. Vliv legur

Většina prací, které se zabývají se vlivem legur na aluminidy železa, se věnuje mechanickým nebo chemickým vlivům legur. Literatury zabývající se elektrickými vlastnostmi aluminidů železa je velmi málo, jak bylo uvedeno výše.

2.1.5.1. Vliv legur na mechanické vlastnosti

Binární slitiny Fe-Al mají dobrou oxidační a korozní odolnost a odolnost proti opotřebení a poměrně nízkou hustotu. Oproti těmto výhodám má binární systém Fe-Al i jisté nevýhody. Tažnost slitin je při pokojové teplotě nízká. Mají relativně nízkou houževnatost při vysokých teplotách a nízkou creepovou odolnost. Vhodnými modifikacemi (legováním) se může houževnatost za vysokých teplot a creepová odolnost výrazně zvýšit přítomností karbidů, boridů, precipitátů Lavesových fází nebo disperzí oxidů [17]. Lze konstatovat, že zpevňující vliv ternárních příměsí roste s rozdílem atomového čísla železa a přechodovým kovem [35]. Nicméně nízká tažnost při pokojové teplotě za přítomnosti vzdušné vlhkosti je rozhodující. Jak již bylo uvedeno důvodem je především vodíková křehkost [36]. Proto se aluminidy železa legují vhodnými prvky, které zlepšují jejich mechanické, chemické i elektrické vlastnosti.

Příznivý efekt prvků jako Nb, Cu, Ta, Zr, B, a C spočívá v tvorbě precipitátů, zatímco Cr, Ti, Mn, Si, Mo, V, a Ni mají příznivý vliv po rozpuštění v tuhém roztoku. Obecně tyto prvky zvyšují vysokoteplotní pevnost a creepovou odolnost a posouvají zároveň teplotu přechodu mezi D0₃ a B2. Cr, Ni, Mo, W, V, Nb, Ta, Si, Ti a Zr zároveň snižují vodíkovou křehkost [27].

2.1.5.2. Vliv legur na elektrické vlastnosti

Ve studii Ortegy et al. [37] zabývající se vlivem legur na elektrický odpor systému Fe₃Al jsou atomy substituující atomy Fe rozděleny podle toho, jaký atom Fe nahrazují, buďto atom Fe_I nebo atom Fe_{II} (viz kap. 2.1.1.) [11, 13]. Prvky v periodické tabulce nalevo od Fe, jako je Ti, Mo a Mn, substituují atomy Fe_I, zatímco prvky napravo od Fe substituují atomy Fe_{II} ve struktuře D0₃. Cr a V i přes tento předpoklad substituují atomy Fe_I i Fe_{II} v základní uspořádané mřížce, navíc Cr substituuje i atomy Al ve struktuře [37, 38].

V případě legování Cr a V se mřížkový parametr zmenšuje s rostoucím množstvím legury i přesto, že dochází k substituci menších atomů Fe většími atomy V nebo Cr, což by mělo mít opačný efekt tedy zvětšení mřížkového parametru. To znamená, že ke kontrakci mřížky dochází pravděpodobně v důsledku zvýšené soudržnosti D0₃ uspořádání. Mřížkový parametr naopak roste se zvyšujícím se množstvím legury Ti, Mn a Mo [29].

Legura se v základním materiálu může chovat dvěma způsoby - buď se zabuduje do základní mřížky matrice a díky rozdílným vlastnostem atomové stavby narušuje silové vazby mezi atomy a představuje rozptylové centrum pro vodivostní elektrony, nebo se legující prvek podílí na tvorbě precipitátu. Pokud je množství precipitované fáze v desetinách až jednotkách procent, nemá většinou zásadní vliv na elektrický odpor. Fáze může mít výrazný vliv na elektrický odpor v případě, že je v materiálu obsažena ve vysokém procentu, kdy tvoří v materiálu souvislou množinu (schopnou vést elektrický proud „paralelně“ s maticí) a hovoříme o překročení perkolační limity, resp. o perkolované fázi.

Rozpuštěná legura v základním materiálu má zpravidla největší vliv na teplotně závislou část elektrického odporu, ovlivňuje totiž stupeň uspořádání, hustotu elektronových stavů, kmity mřížky a další parametry. Naopak pokud legura způsobí přítomnost většího množství jemných precipitátů v materiálu, může se to výrazně projevit na velikosti teplotně nezávislé části elektrického odporu díky rozptylu vodivostních elektronů na částech precipitátu.

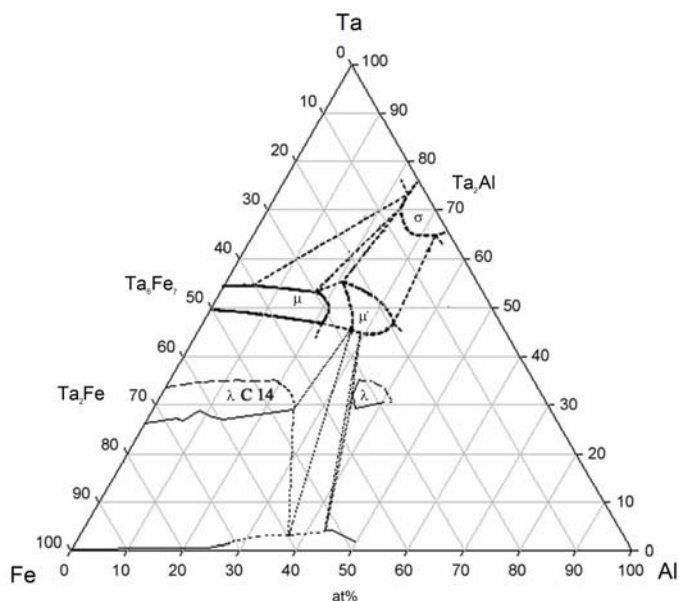
2.1.6. Tantal

V tab. 2.2 jsou souhrnně uvedeny vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti tantalu.

Tabulka 2.2 Vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti tantalu

Fyzikálně-chemická vlastnost	Hodnota	Jednotky [x]
Atomové číslo	73	-
Relativní atomová hmotnost	180,948	g/mol
Elektronová konfigurace	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	-
Typ krystalové mřížky	α -Ta - A2 β -Ta - A _a	-
Teplota tání	3290	K
Teplota varu	5731	K
Hustota	1669	kg/m ³
Tvrdost	6,5	Mohsova stupnice
Měrný elektrický odpor (20°C)	13,1	$\mu\Omega \cdot \text{cm}$

Tantal má malou rozpustnost v ternárním systému Fe-Al-Ta, která je závislá především na množství Al ve slitině. V tomto systému se vyskytuje tvrdá a křehká Lavesova fáze Ta(Fe,Al)₂ s hexagonální mřížkou C14 (obr. 2.4).



Obrázek 2.4 Výřez ternárního diagramu Fe-Al-Ta při 1270 K [39]

Vlastnosti jako tvrdost a pevnost jsou dobré i za vyšších teplot právě díky této fázi. Lavesova fáze precipituje uvnitř zrn i na jejich hranicích. Mez kluzu těchto slitin při pokojové

teplotě je několikrát vyšší než u binární slitině se stejným množstvím Al. Nejvyšší meze kluzu dosahuje slitina při obsahu 2 až 3 at.% Ta. S rostoucí teplotou mez kluzu klesá, až při 1270 K je v podstatě nulová. Tantal nemá významnější vliv na oxidaci slitiny v porovnání s binární slitinou se stejným množstvím Al [39, 40].

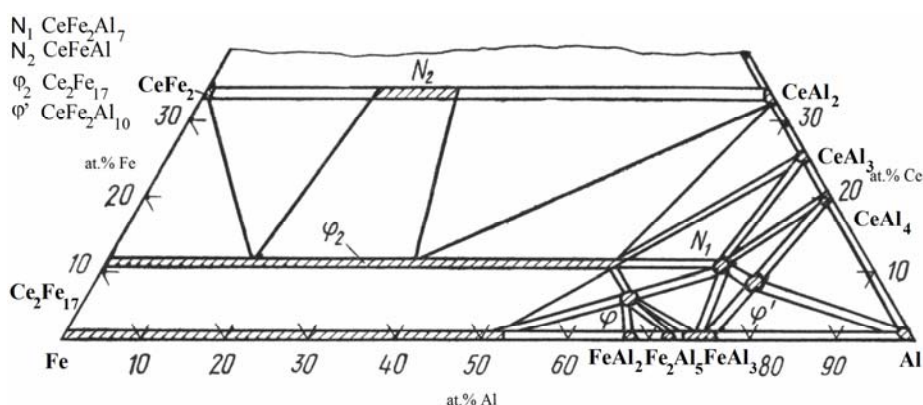
2.1.7. Cér

V tab. 2.3 jsou souhrnně uvedeny vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti céru.

Tabulka 2.3 Vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti céru

Fyzikálně-chemická vlastnost	Hodnota	Jednotky [x]
Atomové číslo	58	-
Relativní atomová hmotnost	140,116	g/mol
Elektronová konfigurace	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²	-
Typ krystalové mřížky	A1	-
Teplota tání	1068	K
Teplota varu	3716	K
Hustota	6770	kg/m ³
Tvrdost	2,5	Mohsova stupnice
Měrný elektrický odpor (20°C)	82,8	μΩ·cm

V ternárním systému Fe-Al-Ce (obr. 2.5) se vyskytuje mnoho intermetalických fází, jako CeFe₂Al₇, CeFeAl nebo CeFe₂Al₁₀.



Obrázek 2.5 Výřez ternárního diagramu Fe-Al-Ce při 770 K [41]

Studie ukazují, že množství 0,15% Ce velmi výrazně zvyšuje tažnost za pokojové teploty. Důvod tohoto zvýšení je zatím nejasný. Pravděpodobně zato může intermetalická fáze

bohatá na Ce a Fe, kterou jsou pokryty hranice zrn materiálu. Cér také brání rekrystalizaci, což může napomoci zlepšit tvárnost za pokojové teploty a výrazně zvýšit i korozní odolnost a odolnost proti creepu [21, 24, 42, 43].

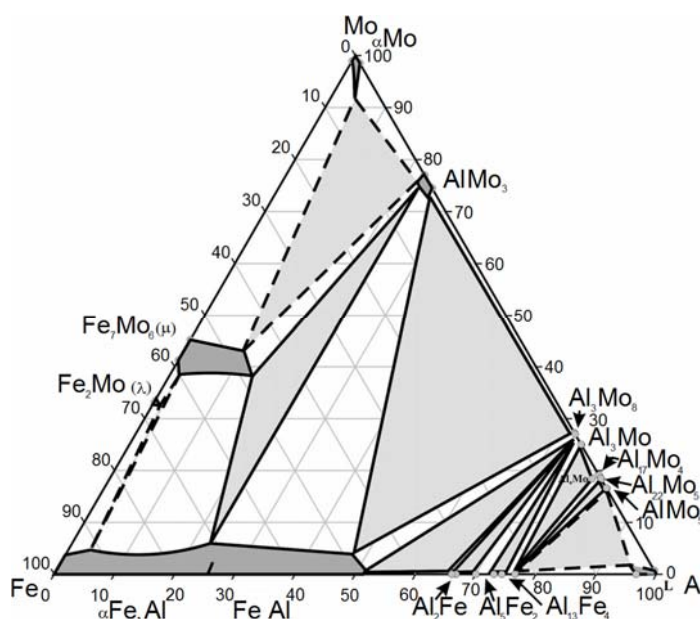
2.1.8. Molybden

V tab. 2.4 je soupis vybraných fyzikálně-chemických vlastností molybdenu.

Tabulka 2.4 Vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti molybdenu

Fyzikálně-chemická vlastnost	Hodnota	Jednotky [x]
Atomové číslo	42	-
Relativní atomová hmotnost	95,94	g/mol
Elektronová konfigurace	[Kr] 4d ⁵ 5s ¹	-
Typ krystalové mřížky	A2	-
Teplota tání	2896	K
Teplota varu	4912	K
Hustota	1028	kg/m ³
Tvrdost	5,5	Mohsova stupnice
Měrný elektrický odpor (20°C)	5,34	μΩ·cm

Izotermní řez ternárním fázovým diagramem systému Fe-Al-Mo je na obr. 2.6. Rozpustnost Mo v FeAl slitině je méně než 1 at.%. Při vyšším obsahu tedy cca nad 1 at.% se přebytek vyloučí ve formě částic s obsahem až 22 at.% Mo.



Obrázek 2.6 Ternární diagram Fe-Al-Mo při 1070 K [44]

Množství 0,2 at.% Mo zvyšuje pevnost a tažnost při pokojové teplotě. Pevnost je výrazně vyšší i při teplotách nad 970 K [42]. Další zvyšování obsahu Mo způsobí pokles tažnosti a pevnosti při pokojové teplotě [16, 21]. Mo také zvyšuje teplotu přechodu mezi fázemi D0₃ a B2 [13].

2.1.9. Niob

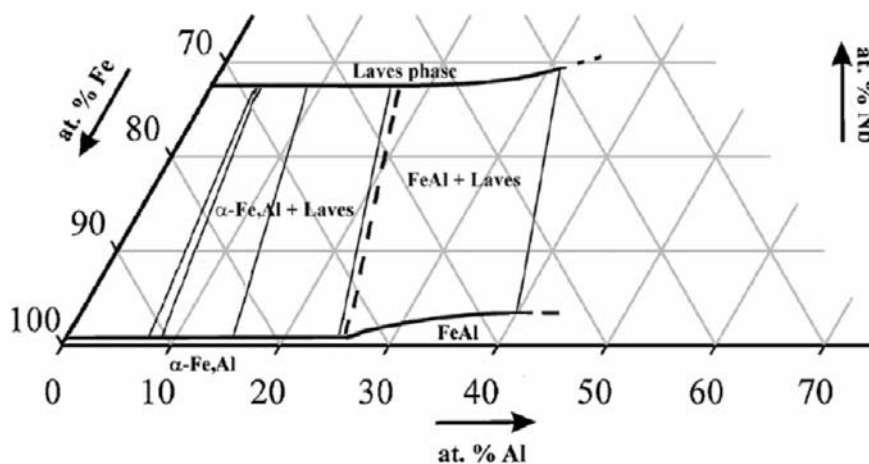
V tab. 2.5 jsou uvedeny vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti niobu.

Tabulka 2.5 Vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti niobu

Fyzikálně-chemická vlastnost	Hodnota	Jednotky [x]
Atomové číslo	41	-
Relativní atomová hmotnost	92,91	g/mol
Elektronová konfigurace	[Kr] 4d ⁴ 5s ¹	-
Typ krystalové mřížky	A2	-
Teplota tání	2750	K
Teplota varu	5017	K
Hustota	8570	kg/m ³
Tvrdost	6	Mohsova stupnice
Měrný elektrický odpor (0°C)	15,2	μΩ·cm

Rozpustnost Nb v Fe-Al v tuhém stavu je relativně nízká 0,8 at.% Nb do 1270 K, k nárůstu na 1,6 at.% Nb dochází při 1420 K [45].

Při válcování za tepla dochází u slitin Fe-Al legovaných Nb k porušení křehkým transkrystalickým lomem kvůli precipitaci tvrdé Lavesovy fáze (Fe,Al)₂Nb (obr. 2.7) [24, 46].



Obrázek 2.7 Ternární diagram Fe-Al-Nb při 1070 K [47]

Niob způsobuje pokles tažnosti a pevnosti při pokojové teplotě, ale má pozitivní vliv na mez kluzu. S rostoucím obsahem Nb mez kluzu výrazně roste. Pokud je přítomno i 1 at.% uhlíku zůstává mez kluzu vysoká i za vyšších teplot [21, 45, 48].

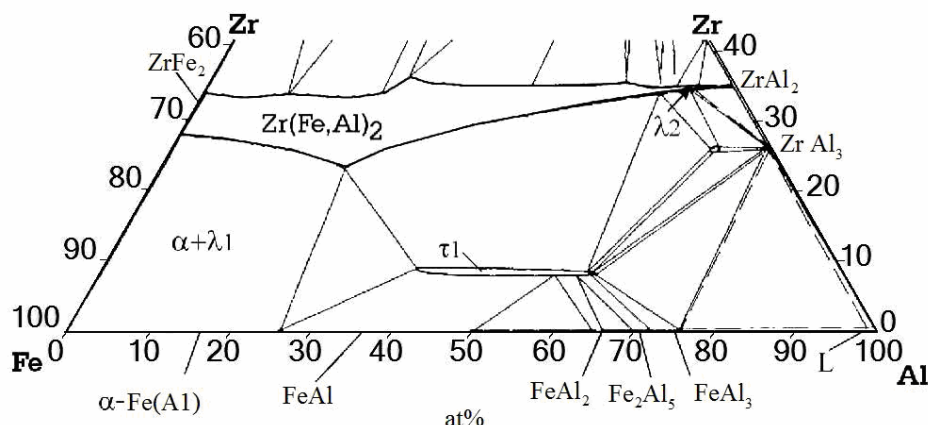
2.1.10. Zirkonium

Tab. 2.6 shrnuje důležité fyzikálně-chemické vlastnosti zirkonia.

Tabulka 2.6 Vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti zirkonia

Fyzikálně-chemická vlastnost	Hodnota	Jednotky [x]
Atomové číslo	40	-
Relativní atomová hmotnost	91,224	g/mol
Elektronová konfigurace	[Kr] 4d ² 5s ²	-
Typ krystalové mřížky	A3	-
Teplota tání	2128	K
Teplota varu	4682	K
Hustota	6506	kg/m ³
Tvrdost	5	Mohsova stupnice
Měrný elektrický odpor (20°C)	42,1	μΩ·cm

Zr má obecně velmi nízkou rozpustnost v binárních slitinách Fe-Al [49]. Již množství pod 0,1 at.% Zr zvyšuje vysokoteplotní pevnost precipitací částic Fe₆Al₆Zr, vznik Lavesovy fáze Zr(Fe,Al)₂ nebo τ₁ fáze Zr(Fe,Al)₁₂ (obr. 2.8) závisí na množství Al (podobný účinek má i hafnium). Při vyšších koncentracích Al přednostně vzniká τ₁.



Obrázek 2.8 Výřez ternárního diagramu Fe-Al-Zr při 1070 K [50]

Studie ukazují, že množství 0,05 at.% Zr zvyšuje pevnost a houževnatost. Další růst obsahu Zr naopak tyto vlastnosti snižují, ale zlepšuje se tažnost, která dosahuje maxima v rozmezí 0,1 at.% až 0,2 at.% Zr jak při pokojové teplotě, tak při zvýšených teplotách. Mez kluzu výrazněji roste až od 0,4 at.% Zr [35]. Legura Zr zvyšuje výrazně i creepové vlastnosti, zabraňuje rekrytalizaci a posiluje hranice zrn [43, 51].

Malé množství Zr v neuspořádané slitině Fe-Al s nízkým obsahem Al zvyšuje adhezi oxidů k povrchu materiálu. Zr zvyšuje odolnost proti oxidaci za vyšších teplot. V uspořádaných slitinách systému Fe-Al byl pozorován opačný vliv Zr [50].

2.1.11. Nikl

V tab. 2.7 jsou uvedeny fyzikálně-chemické vlastnosti niklu, izotermní řez ternárním fázovým diagramem Fe-Al-Ni pak je na obr. 2.9.

Tabulka 2.7 Vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti niklu

Fyzikálně-chemická vlastnost	Hodnota	Jednotky [x]
Atomové číslo	28	-
Relativní atomová hmotnost	58,693	g/mol
Elektronová konfigurace	[Ar] 3d ⁸ 4s ²	-
Typ krystalové mřížky	A1	-
Teplota tání	1728	K
Teplota varu	3186	K
Hustota	8908	kg/m ³
Tvrdost	4	Mohsova stupnice
Měrný elektrický odpor (20°C)	6,93	μΩ·cm

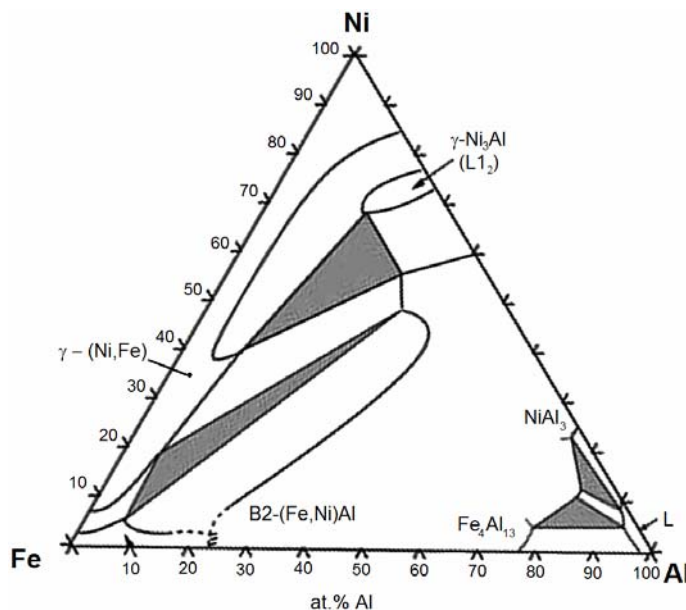
Podle studie [52] je rozpustnost Ni v Fe-Al slitinách s D0₃ i B2 strukturou 100%.

Už malé množství Ni ve slitině FeAl výrazně ovlivňuje vytvrzovací schopnosti díky interakci s vakancemi. Množství 10 at.% Ni nebo i nižší velmi výrazně omezuje změknutí slitiny po nízkoteplotním zpracování a zároveň zvyšuje tvrdost materiálu v rovnovážném stavu po tepelném zpracování. Interakce atomů Ni s termálními vakancemi má za následek nárůst tvrdosti a zároveň zabraňuje vytvrzování slitiny [33, 34].

Atomy Ni substituují přednostně atomy Fe a v jisté míře (cca 2%) i atomy Al [33, 38].

Tým vědců Fu, Ye a Yoo [53] vypočítal vazebnou energii mezi vakancemi pro FeAl, která má hodnotu 0,57 eV a umožňuje vznik di-vakancí (vakance jsou od sebe na vzdálenost

mřížkového parametru). U NiAl je vazebná energie, podle výpočtů, mírně odpudivá 0,1 eV, což nepodporuje vznik di-vakancí. Z toho plyne, že je větší pravděpodobnost shlukování vakancí v FeAl než v NiAl, kde jsou vakance stabilnější. Shluk vakancí lze snadno z FeAl slitiny vyžít (pohybem dislokačních smyček), zatímco z NiAl je to obtížné.



Obrázek 2.9 Ternární diagram Fe-Al-Ni při 1020 K [52]

Mechanické vlastnosti NiAl jsou tak méně citlivé na tepelné zpracování. Z toho vyplývá, že legura Ni v FeAl snižuje di-vakanční vazebnou energii, a tím brání vzniku di-vakancí, urychluje tak odstraňování vakancí ze struktury při nízkoteplotním žíhání. Tím také snižuje citlivost mechanických vlastností na tepelné zpracování.

V práci Konga a Munroa [33] je porovnávána mikrotvrдость slitiny $\text{Fe}_{49}\text{Al}_{50}\text{Ni}_1$ s binární slitinou FeAl a po žíhání 1220 K/chladnutí na vzduch je mikrotvrдость obou srovnatelná - cca 550 HV. Po vyžhání 670 K/120 h klesne mikrotvrдость u ternární slitiny $\text{Fe}_{49}\text{Al}_{50}\text{Ni}_1$ na cca 450 HV, u binární slitiny FeAl klesne mikrotvrдость výrazně až na cca 300 HV, z čehož vyplývá, že Ni má výrazný vliv na mikrotvrдость v rovnovážném stavu.

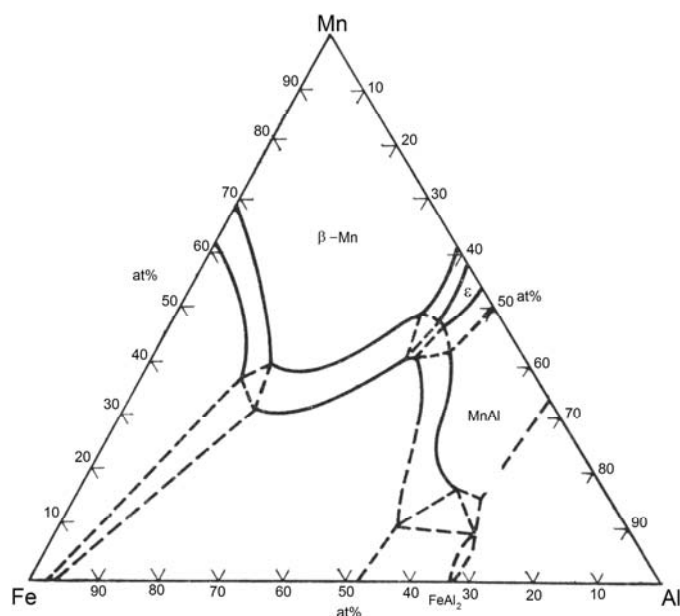
2.1.12. Mangan

V tab. 2.8 je přehled vybraných fyzikálně-chemické vlastnosti manganu a izotermní řez ternárním fázovým diagramem systému Fe-Al-Mn je na obr. 2.10.

Tabulka 2.8 Vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti manganu

Fyzikálně-chemická vlastnost	Hodnota	Jednotky [x]
Atomové číslo	25	-
Relativní atomová hmotnost	54,938	g/mol
Elektronová konfigurace	[Ar] 3d ⁵ 4s ²	-
Typ krystalové mřížky	A2	-
Teplota tání	1519	K
Teplota varu	2334	K
Hustota	5950	kg/m ³
Tvrdost	6	Mohsova stupnice
Měrný elektrický odpor (20°C)	144	μΩ·cm

Rozpustnost manganu ve slitinách Fe-Al je okolo 5 hm.% [54].



Obrázek 2.10 Ternární diagram Fe-Al-Mn při 1270 K [41]

Mangan zvyšuje soudržnost hranic zrn a odolnost proti štěpení. Má pozitivní vliv na tažnost a pevnost při pokojové teplotě [54, 55]. S rostoucím obsahem Mn roste tvrdost slitiny [55]. Mangan obecně snižuje stupeň uspořádání ve slitině.

2.1.13. Chróm

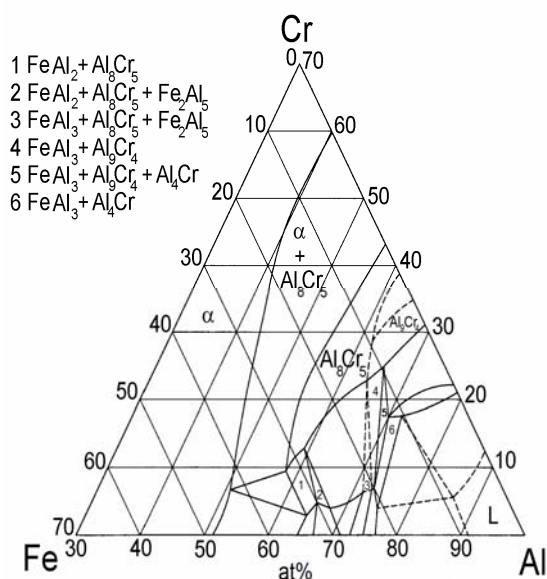
Tab. 2.9 informuje o vybraných fyzikálně-chemických vlastnostech chrómu.

Tabulka 2.9 Vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti chrómu

Fyzikálně-chemická vlastnost	Hodnota	Jednotky [x]
Atomové číslo	24	-
Relativní atomová hmotnost	51,9961	g/mol
Elektronová konfigurace	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹	-
Typ krystalové mřížky	A2	-
Teplota tání	2180	K
Teplota varu	2944	K
Hustota	7150	kg/m ³
Tvrdost	8,5	Mohsova stupnice
Měrný elektrický odpor (20°C)	12,5	μΩ·cm

Podle dostupné literatury, která se zabývá vlivem Cr na slitiny bohaté Al se maximální rozpustnost Cr pohybuje v rozmezí 4,5 až 6,4 at.% Cr [56]. Chróm vytváří velké množství sloučenin viz obr 2.11.

U slitin se strukturou D0₃ (Fe_{x-1}Cr_x)₃Al má Cr vliv na mřížkový parametr do poměru x=0,20 takový, že parametr se zmenšuje z 5,79 Å až na 5,77 Å a s dalším zvyšováním množství Cr mírně roste [29].



Obrázek 2.11 Ternární diagram Fe-Al-Cr při 1270 K [57]

Experimentálně bylo zjištěno, že atomy Cr substituuji místa v podmřížce Fe i Al v obou uspořádaných strukturách D0₃ i B2. V D0₃ struktuře atomy Cr obsazují místa v podmřížce Fe a v uspořádání B2 obsazují přednostně místa pro Al atomy. Dále výzkumy ukazují, že atomy Cr vyplňují vakance, tím zvyšují stupeň uspořádání fází [33, 37, 46, 58].

Z těchto analýz vyplývá, že Cr zpevňuje slitiny Fe-Al. Byla prokázána i vyšší tvárnost a obrobitelnost u Fe-Al slitin legovaných 3-5 at.% Cr ve srovnání s binární slitinou [37, 46, 51].

S rostoucím množstvím Cr ve slitině se mírně snižuje mez kluzu při pokojové teplotě. Výjimkou je 6 at.% Cr, kde byl pozorován nárůst tažnosti až na 10% [16, 51].

Cr způsobuje změnu mechanismu porušení z čistě transkrystalického na 50% transkrystalického a 50% interkrystalického [21].

V práci Konga a Munroa [33] je porovnávána mikrotvrdość slitiny Fe₄₉Al₅₀Cr₁ s binární slitinou FeAl a po žihání 1220 K/chladnutí na vzduchu je mikrotvrdość srovnatelná - cca 550 HV, zatímco po vyžihání 670 K/120 h si ternární slitina Fe₄₉Al₅₀Cr₁ zachovává mikrotvrdość cca 350 HV a binární slitina FeAl má mikrotvrdość cca 300 HV, z čehož vyplývá, že Cr nemá výraznější vliv na mikrotvrdość v rovnovážném stavu.

Cr zvyšuje korozní odolnost slitiny při teplotě 1170 K [59].

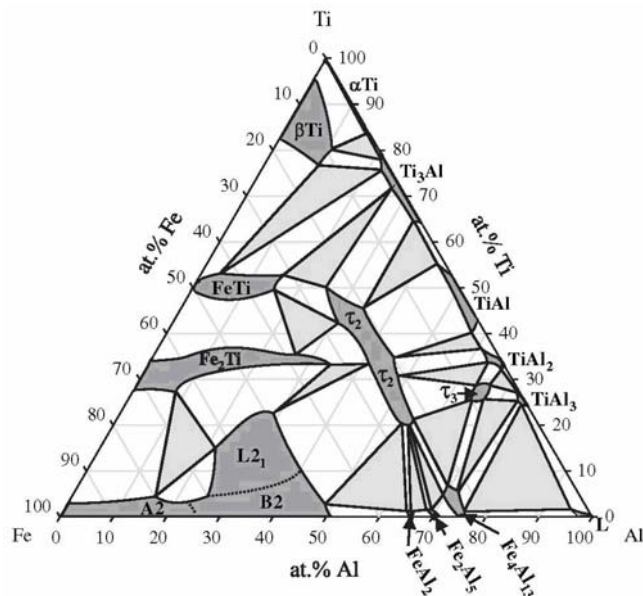
2.1.14. Titan

Tab. 2.10 uvádí některé fyzikálně-chemické vlastnosti titanu.

Tabulka 2.10 Vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti titanu

Fyzikálně-chemická vlastnost	Hodnota	Jednotky [x]
Atomové číslo	22	-
Relativní atomová hmotnost	47,867	g/mol
Elektronová konfigurace	[Ar] 3d ² 4s ²	-
Typ krystalové mřížky	A3	-
Teplota tání	1941	K
Teplota varu	3560	K
Hustota	4506	kg/m ³
Tvrdość	6	Mohsova stupnice
Měrný elektrický odpor (20°C)	42	μΩ·cm

Rozpustnost Ti ve slitinách Fe-Al se strukturou $D0_3$ je podle Nishina [29] značná vzhledem k ovlivnění mřížkového parametru ve slitině $(Fe_{x-1}Ti_x)_3Al$, kdy mřížkový parametr vzroste z 5,79 Å až na 5,84 Å při poměru $x=0,25$. Pokud je rozpustnost překročena, začne se Ti vylučovat ve formě Lavesových fází $(Fe,Al)_2Ti$ (obr. 2.12) [46].



Obrázek 2.12 Ternární diagram Fe-Al-Ti při 1070 K [60]

Práce Konga a Munroa [33] porovnává mikrotvrdotost slitiny $Fe_{49}Al_{50}Ti_1$ s binární slitinou FeAl. Po žhání 1220 K/chladnutí na vzduchu je mikrotvrdotost obou slitin srovnatelná cca 550 HV. Vyžháním 670 K/120 h klesne u ternární slitiny $Fe_{49}Al_{50}Ti_1$ mikrotvrdotost na cca 450 HV, avšak u binární slitiny FeAl klesne mikrotvrdotost až na cca 300 HV. Titan jako legura má vliv na mikrotvrdotost v rovnovážném stavu.

S rostoucím obsahem Ti se zvyšuje i teplota přechodu mezi fázemi $D0_3$ a B2 [13, 61].

Atomy Ti substituuji ve struktuře přednostně atomy Fe, až 95 % atomů Ti obsadí místa atomů Fe [33, 38].

Vliv Ti na elektrický odpor slitin $(Fe_{1-x}Ti_x)_3Al$ je značný, pokud je hodnota $x=0$ až 0,15, elektrický odpor se zvýší až na hodnotu okolo 2,5x vyšší než u binární slitiny se shodným obsahem hliníku. Při dalším zvyšování obsahu Ti ve slitině elektrický odpor začne klesat, až při poměru $x=0,33$ (Fe_2TiAl) dosáhne hodnoty blízké binární slitině.

Teplotní závislost elektrického odporu je nejvýraznější u slitiny při poměru Fe/Ti $x=0,20$, kdy při 850 K dosahuje elektrický odpor hodnoty $250 \mu\Omega \cdot cm$ [62].

2.1.15. Uhlík

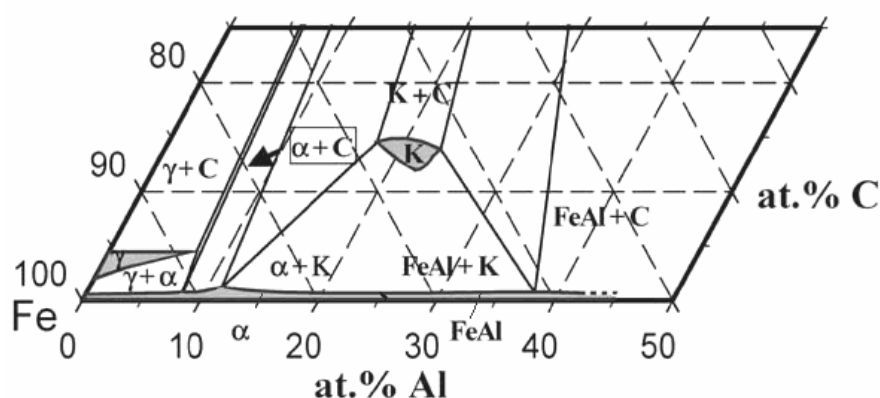
Tab. 2.11 ukazuje vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti uhlíku.

Tabulka 2.11 Vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti uhlíku

Fyzikálně-chemická vlastnost	Hodnota	Jednotky [x]
Atomové číslo	6	-
Relativní atomová hmotnost	12,0107	g/mol
Elektronová konfigurace	$1s^2 2s^2 2p^2$	-
Typ krystalové mřížky	grafit A9 diamant A4	-
Teplota tání	3915	K
Teplota varu	4600	K
Hustota	2267 (grafit) 3513 (diamant)	Kg/m ³
Tvrdost	0,5 (grafit) 10 (diamant)	Mohsova stupnice
Měrný elektrický odpor (20°C)	33 - 185	$\mu\Omega \cdot \text{cm}$

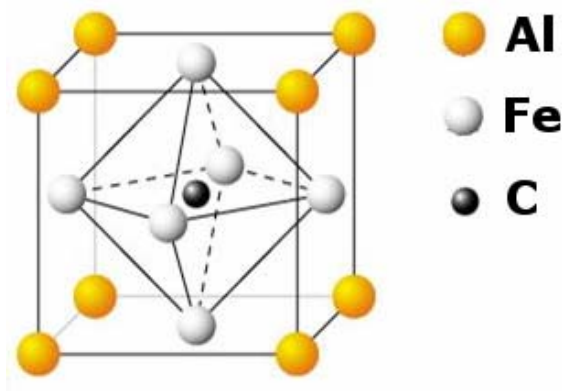
Uhlík je možné najít v aluminidech železa v několika formách. Při malém množství (do 2 at.%) uhlík tvoří κ -fázi Fe_3AlC_x ($x \sim 0,5$) (obr. 2.13). Pokud je obsah uhlíku vyšší, pak se začne vylučovat i ve formě grafitu [63].

Legura uhlíku v systému Fe-Al má za následek zvětšení austenitické fcc oblasti v tomto ternárním systému. Je zde kubický karbid κ (Fe_3AlC_x) s E2_1 uspořádáním (obr. 2.14), který se vylučuje jako eutektoidní struktura s bcc mřížkou (ferit) [64].



Obrázek 2.13 Výřez ternárního fázového diagramu Fe-Al-C při 1070 K [49]

Karbidy, které jsou rovnoměrně rozloženy v matici FeAl, značně zpevňují materiál při pokojové teplotě. Množství 2 až 4 at.% uhlíku má ve slitinách Fe₃Al při pokojové teplotě i za vyšších teplot vliv na výrazné zvýšení pevnosti, creepové odolnosti, obrobiteľnosti a odolnosti proti křehnutí vlivem prostředí. Už malé množství uhlíku funguje jako vodíkové pasti, tím zvyšuje odolnost proti křehnutí [43, 65].



Obrázek 2.14 Struktura κ -fáze [66]

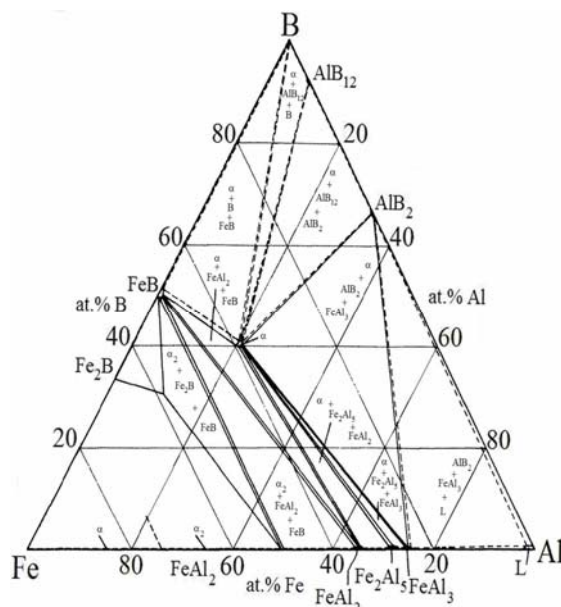
2.1.16. Bór

V tab. 2.12 je shrnutí některých fyzikálně-chemických vlastností bóru, izotermní řez ternárním fázovým diagramem systému Fe-Al-B je potom na obr. 2.15.

Tabulka 2.12 Vybrané fyzikálně-chemické vlastnosti bóru

Fyzikálně-chemická vlastnost	Hodnota	Jednotky [x]
Atomové číslo	5	-
Relativní atomová hmotnost	10,811	g/mol
Elektronová konfigurace	1s ² 2s ² 2p ¹	-
Typ krystalové mřížky	A10	-
Teplota tání	2349	K
Teplota varu	4200	K
Hustota	2340	kg/m ³
Tvrdość	9,5	Mohsova stupnice
Měrný elektrický odpor (20°C)	10 ⁻²	μΩ·cm

Bór v množství 0,12% zvyšuje mez kluzu v Fe-Al slitinách tak, že segreguje po hranicích zrn, dopuje nenasycené vazby po hranicích zrn svými elektrony, tím ztěžuje skluzový mechanismus při přechodu přes hranice zrn [16].



Obrázek 2.15 Ternární diagram Fe-Al-B při 1070 K [67]

U slitin FeAl s B2 strukturou má bór dva mechanismy segregace na hranicích zrn. První nerovnovážný mechanismus se vyznačuje velmi rychlou kinetikou a je nezávislý na teplotě žhání. Výsledkem je interakce mezi atomy bóru a vakancemi vyskytujícími se na hranicích zrn. Druhý rovnovážný mechanismus se vyskytuje u nízkoteplotně žháných materiálů a spočívá v interakci jednotlivých atomů bóru mezi sebou. Díky těmto dvěma mechanismům není potřeba žádné speciální tepelné zpracování pro zpevnění hranic zrn [32].

Baker a Munroe [68] vidí hlavní přínos bóru v jeho vlivu na zpevnění hranic zrn a v působení na velikost zrna precipitací boridů. Klein a Baker [69] dokázali, že bór uvnitř zrna může zlepšovat mechanické vlastnosti pomocí rozpouštěcího zpevnění. Bór zvětšuje mřížkový parametr FeAl, což vyvolává napětí v mřížce.

Vliv bóru závisí jak na koncentraci Al, tak na přítomnosti vakancí, např. tepelné zpracování ovlivňuje slitinu legovanou bórem méně než slitinu nelegovanou, což je připisováno interakci bóru s vakancemi [68].

Už malé množství (0,05 až 0,2 at.%) bóru potlačí interkrystalický lom, tím zvýší tažnost.

V publikaci autorů Liu et al. [16] je popsáno praskání slitiny při válcování za tepla při 1370 K u slitiny legované malým množstvím bóru. Praskání je přisuzováno možnému tání slitiny, které je způsobeno přidavkem bórem.

2.2. Interakce jednotlivých legur

Významný vliv na vlastnosti materiálu mají i různé kombinace legur, kdy se může projevit kladný nebo záporný efekt, který vznikne právě až vzájemnou interakcí dvou nebo více legur.

Experimentálně bylo zjištěno, že Ce má vliv na morfologii κ -fáze, která se pak vylučuje v materiálu jemněji a rovnoměrněji [43].

Při experimentech s legurami Zr a bóru bylo prokázáno, že nejlepší kombinovaný účinek Zr a bóru na tažnost při pokojové teplotě je při poměru B/Zr víc než dva. Tuto skutečnost dokazují i fáze, které se vyskytují ve formě částic ZrB_2 ve slitině s 0,1 at.% zirkonia + 0,12 až 0,24 at.% bóru. Při zvyšujícím se množství bóru se tažnost při pokojové teplotě nemění. Kombinace 0,1 at.% Zr s 0,4 at.% bóru zvyšuje pevnost a houževnatost až do 1170 K a zároveň dochází ke zjemňování zrna a precipitačnímu vytvrzování. Přídavek 0,1 at.% Zr + 0,4 až 0,6 at.% bóru dosahuje nejlepší tažnosti při vyšších teplotách [16, 46, 68, 70]. Až do 870 K je mikromechanismus lomu převážně transkrystalický. Při 1073 K se mikromechanismus lomu změnil na tvárný [17].

Legura Ni se stopovým množstvím Zr a bóru výrazně zvyšuje mez kluzu u slitin s uspořádanou strukturou B2 [34].

Cr a Mn mají vysokou rozpustnost v $\text{Fe}_3\text{AlC}_{0,5}$ ve srovnání s maticí Fe_3Al . Zr v kombinaci s uhlíkem zlepšuje creepové vlastnosti díky velmi jemně precipitovaným zirkonkarbidům v materiálu [42].

Ti v kombinaci s bórem tvoří precipitáty TiB_2 , které kromě nárůstu pevnosti způsobují i zvýšení teploty rekrytalizace [71].

Všechny zde zmíněné prvky tvoří přednostně precipitáty v kombinaci s uhlíkem nebo bórem (karbidy a boridy), protože mají k oběma prvkům vyšší afinitu než k Fe či Al.

2.3. Vliv vodíku

Vodíková křehkost je jeden z nejvýznamnějších problémů působení vodíku na kovové slitiny obecně.

Vodík nejprve difunduje povrchovou vrstvou. Difúze vodíku je relativně pomalá, hodnota difuzního koeficientu D se řádově pohybuje okolo $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$. Pokud je obsah vodíku ve slitině vyšší než hranice rozpustnosti, pak se vodík začne šířit pomocí trhlin a díky pohybu dislokací. Pokud je znemožněn pohyb dislokací, obsah vodíku v místě zakotvení dislokace

v dané rovině roste, a to vytváří příznivé podmínky pro iniciaci dalších prasklin ať už ve stejné rovině, nebo v rovinách blízkých [16, 24, 36, 73].

Fe-Al slitiny s obsahem více než 40 at.% Al vykazují interkrystalický lom a vysokou tažnost (18%) při testování v suchém kyslíku, který zabrání vodíkové křehkosti [16, 72]. Vodíková křehkost byla stanovena tahovou zkouškou aluminidů v prostředí se známým množstvím vodíku. S rostoucím množstvím vodíku klesala tažnost, čímž bylo prokázáno, že vodík je příčinou křehkosti. Tažnost je nízká pro vzorky zkoušené na vzduchu, což je připisováno atomárnímu vodíku produkovanému na povrchu materiálu díky reakci vlhkosti s čistým povrchem Al podle rovnice: $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}$.

U B2 struktury je absorpce vodíku tím vyšší, čím více se složení blíží stechiometrickému složení [73]. Slitiny mají schopnost vytvořit ochranný povlak oxidu hlinitého za velmi nízkého kyslíkového parciálního tlaku při zvýšené teplotě, což zpomaluje vnikání vodíku do materiálu [16].

Je známo, že některé prvky či sloučeniny, které jsou přítomné ve slitině, působí jako vodíkové pasti, např. TiC v oceli. Pokud jsou tyto sloučeniny jemně a rovnoměrně dispergovány po celé matici, existuje velká pravděpodobnost, že se vodík zachytí do těchto pastí a nemůže se akumulovat v kritických oblastech a způsobovat tak vodíkovou křehkost.

Byla zjištěna degradace κ -fáze při 970 K: $\text{Fe}_3\text{AlC} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}_3\text{Al} + \text{CH}_4$. Stupeň degradace roste s časem.

Při setrvání na vyšší teplotě nad 1170 K nebyla degradace κ -fáze pozorována ani po 720 hodinách [74].

Legury Ti a Cr jsou účinné při posilování pasivační schopnosti aluminidů železa. Prvky jako Zr, Nb, Ta, Mo, W nebo Si jednak posilují pasivační schopnost aluminidů železa, jednak vytvářejí křehké fáze s Fe a Al, čímž snižují tažnost slitin.

Karbidy na hranicích zrn snižují křehkost materiálu a spolu s karbidy v zrnech, které fungují jako vodíkové pasti, pomáhají odstranit vodíkovou křehkost. Malé množství bóru může snížit difúzi vodíku a v FeAl posiluje hranice zrna a mění lom z interkrystalického na transkrystalický [17].

Cér působí také jako vodíková past a mění i složení pasivní povrchové vrstvy materiálu a to tak, že povrchová vrstva obsahuje větší množství Al_2O_3 a Ce_2O_3 a nižší množství Fe_2O_3 [21, 24].

Cr také ovlivňuje vodíkovou křehkost, což dokazují studie, ve kterých bylo ověřeno, že podíl uvolněného vodíku na pasivním povrchu Fe-Al legovaných Cr je mnohem nižší než u binárních slitin [36, 75].

2.4. Ochranné povrchy

Vzhledem k reakcím, ke kterým dochází mezi slitinou Fe-Al a vodíkem je vhodné chránit povrch materiálu vrstvami, které zpomalí nebo zastaví pronikání vodíku do materiálu.

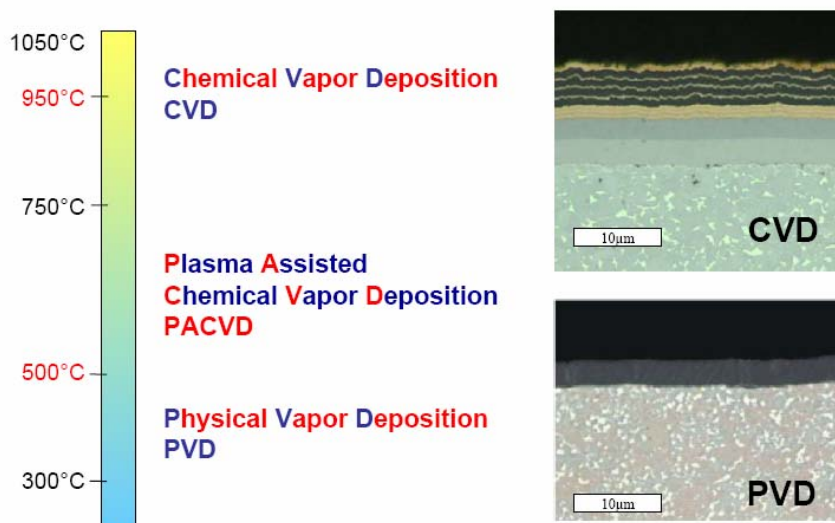
V práci bylo naneseno několik typů ochranných vrstev jednak uhlíková a jednak oxidické vrstvy. Metody nanášení vrstev jsou popsány níže.

2.4.1. Nanášení ochranné uhlíkové vrstvy

Tenké vrstvy lze připravit z pevné nebo plynné fáze. Pomocí pevné fáze se vrstvy vytvářejí odpařováním nebo rozprašováním materiálu (targetu). Při použití plynné fáze se vrstvy tvoří oxidací, nitridací, pyrolýzou, chemickou redukcí nebo plazmochemickou syntézou.

Pro nanášení tenké vrstvy bylo již vyvinuto mnoho postupů, které lze rozdělit do tří základních skupin (obr. 2.16) :

1. *chemické metody* - CVD (Chemical Vapor Deposition), pracovní teploty 970 - 1770 K
2. *fyzikální metody* - PVD (Physical Vapor Deposition), pracovní teploty pod 770 K
3. *fyzikálně chemické metody* - PACVD (Plasma Assisted CVD) a PECVD (Plasma Enhanced CVD), pracovní teploty pod 870 K



Obrázek 2.16 Porovnání pracovních teplot jednotlivých procesů [76]

2.4.1.1. Metoda CVD

Tato metoda je nejstarší a nepropracovanější metodou. Její podstatou (obr. 2.17) je klasická chemická syntéza tenkých vrstev z plynného prostředí při teplotě cca 1270 K.

Vrstvy nanesené touto metodou jsou rovnoměrné s velkou schopností průniku a spolu se samočisticí schopností procesu mají velmi dobrou adhezi po celé ploše povlakovaného předmětu. Touto metodou se dobře nanášejí vrstvy i na tvarově složité předměty. Díky dobré adhezi se povlak udrží i v dutinách a otvorech větších rozměrů.

2.4.1.2. Metoda PVD

Metoda PVD se úspěšně používá nejen pro nanášení tenkých vrstev na nástroje nebo předměty z kovů či plastů, ale i na fólie o tloušťce několik mikrometrů z různých materiálů. Tato metoda tepelně neovlivňuje substrát během depozice.

Dnes existují tři procesy:

- a) reaktivní napařování
- b) reaktivní naprašování
- c) reaktivní iontové plátování

Napařování vrstev je kombinací odpařování materiálu ve vakuu a následné kondenzace par odpařeného materiálu na substrátu.

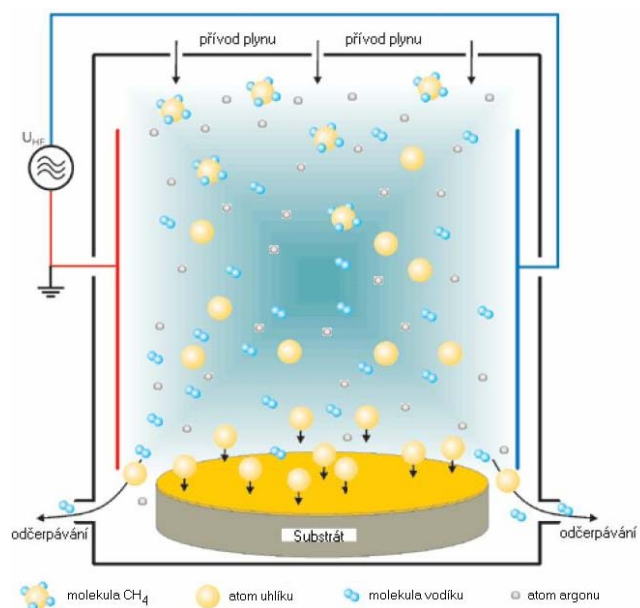
Naprašování vrstev je založeno na rozprašování targetu proudem kladných iontů z plazmatu a na kondenzaci částic na substrátu.

Iontové plátování je proces aktivovaný plazmatem. Odprašované nebo rozprašované částice jsou ionizovány v plazmatu a díky zápornému napětí na substrátu je jeho povrch vystaven toku iontů, které ovlivňují mikrostrukturu a adhezi vrstvy.

2.4.1.3. Metoda PACVD

Fyzikálně chemická metoda byla vyvinuta hlavně kvůli potřebě nižší teploty substrátu při vytváření vrstev.

Metoda pracuje na principu (obr. 2.17) plazmochemických reakcí. Jde nejčastěji o nanášení z plynné fáze, což je směs dvou plynů, které spolu reagují, a díky hoření doutnavého výboje za vzniku plazmatu je nanášena vrstva požadovaného složení. Jako médium se používají anorganické, organické a metalorganické plyny.



Obrázek 2.17 Princip metody CVD (pro metodu PACVD jsou potřeba elektrody) [76]

2.4.2. Nanášení ochranné vrstvy metodou sol-gel

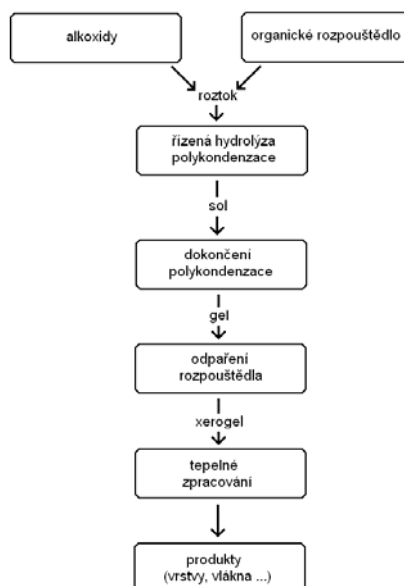
Historie této metody sahá do 30. a 40. let 20. století, kdy byla tato metoda použita při nanášení antireflexních vrstev na fotografické čočky. V dalších letech se začaly vrstvy oxidů křemičitého a titaničitého nanášet na velkoplošná skla. V dnešní době je této metodě věnována značná pozornost a produkty vzniklé touto metodou se využívají v mnoha odvětvích např. optika, mikroelektronika, vojenství, atd. [77].

Pod pojmem „metoda sol-gel“ se rozumí skupina postupů přípravy oxidických a příbuzných materiálů, formou homogenizace výchozích složek, převedení na sol (koloidní roztok s malou koncentrací, který je za daných podmínek stabilní) a následně na gel (zesíťovaný koloidní roztok, který má některé vlastnosti tuhých látek jako pružnost a stálý tvar) při zachování homogenity [78].

Postupy můžeme podle surovin a průběhu reakcí rozdělit na dvě skupiny. První skupina vychází z alkoxidů a druhá z vodných solů oxidů.

Schéma přípravy vrstev za pomoci alkoxidů je na obr. 2.18. Nejdříve je nutno rozpustit alkoxidy vhodného prvku v bezvodém organickém rozpouštědle za vzniku pravého roztoku (termodynamicky stabilní systém, ve kterém neexistuje mezifázové rozhraní a který obsahuje částice velikosti pod 1 nm). Přidáním vypočítaného množství vody a katalyzátoru (kyseliny nebo zásady) je řízenou hydrolyzou a současnou polykondenzací připraven sol (stabilizovaný koloidní roztok). Tato metoda umožňuje nanášení vrstev tažením, kdy se substrát vloží do solu a je vytahován konstantní rychlostí, aby vznikla vrstva konstantní

tloušťky. Sol se nanáší i dalšími metodami jako je např. nástřik, odstředování atd. [79]. Po nanesení vrstvy je dokončen proces polykondenzace působením okolní vlhkosti, kterým se sol změní v gel. Následným odpařením rozpouštědla vznikne xerogel (gel bez rozpouštědla), který se po tepelném zpracování převede na výslednou vrstvu. Tepelné zpracování probíhá okolo transformační teploty t_g odpovídajícího skla daného prvku nebo teplotě krystalizace výsledného produktu [80].



Obrázek 2.18 Postup výroby vrstev pomocí alkoxydů [78]

Povrch substrátu, na který bude nanášena vrstva metodou sol-gel, by měl obsahovat reaktivní OH skupiny, které se zapojují do polykondenzace při vzniku gelu a výrazně zlepšují adhezi vrstvy. Těmito reakcemi vzniká kovalentní vazba mezi substrátem a nanášenou vrstvou [78].

2.5. Materiály topných elementů a parametry pecí

Při návrhu zařízení pro tepelné zpracování je důležité vhodně zvolit vstupní parametry tak, aby pec správně plnila funkci, pro kterou je navržena.

2.5.1. Materiály topných elementů

Jako materiály topných elementů jsou používány čisté prvky, např. uhlík s měrným elektrickým odporem 33 až 185 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ (pro vakuové pece - možnost oxidace) a wolfram s odporem 5,28 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$. Další skupinou jsou speciální kovové slitiny, jejichž základem je Cu (konstantan), Ni (chromnikl) nebo Fe (kanthal, kanthal A-1). Keramické topné elementy

(karbid křemíku, molybdendisilicid) jsou použitelné především pro oblast vysokých teplot. Přehledová tabulka 2.13 uvádí přibližné složení materiálů, teploty použitelnosti a velikost měrného elektrického odporu jednotlivých materiálů.

Tabulka 2.13 Přehledová tabulka odporových materiálů

Název	Složení	Maximální teploty [K]	Měrný odpor [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]
konstantan	Cu-45Ni-1Mn	770	50
chromnikl	Ni-20Cr	1070-1470	110
kanthal	Fe-22Cr-5Al-0.5Co	1650	145
Kanthal A-1	Fe-22Cr-5.8Al-0,7Si-0,08C	1270	145
karbid křemíku	SiC	1970	99-199
molybdendisilicid	MoSi ₂	2170-3270	27-37
uhlík	C	3070	33-185
wolfram	W	2070 - 3270	5,28

2.5.2. Návrh pece

Při návrhu pece se vychází ze dvou hlavních parametrů, a to z velikosti příkonu pece a z hodnoty maximální teploty, na kterou lze ohřát opakovaně topný element.

V příkonu musí být započteny všechny ztráty systému, pracovní teplota pece, uvažované rychlosti ohřevu a tepelná kapacita vsázky.

U topných elementů záleží na pracovní teplotě, při které se dají opakovaně používat. V materiálu dochází k vnitřnímu pnutí mezi povrchem a jádrem topného elementu kvůli rozdílu teplot, neboť teplo je odváděno pouze povrchem. Důležitými parametry materiálu jsou proto tepelná roztažnost α a Youngův modul pružnosti E . Tyto parametry určují velikost vnitřního pnutí v materiálu. U kovových topných elementů může obecně dále dojít ke zhrubnutí zrna a následnému zkrěhnutí.

Základními tvary topných elementů jsou tyče, trubky, spirály a meandry. Tyče jsou z hlediska vnitřního pnutí nejméně vhodné kvůli poměru plochy k objemu elementu. Výhodnějším tvarem je trubka, ve které není vnitřní pnutí tak velké. Pokud má však materiál nízký měrný elektrický odpor, potom je nutné dosáhnout dostatečného odporu elementu vhodnou volbou jeho tvaru. Nejvýhodnějším tvarem topného elementu je v tomto případě spirála nebo meandr vzhledem k možné velké délce topného elementu [81].

3. Experimentální metody

Pro tuto práci byly připraveny materiály na bázi Fe-Al slitin s obsahem Al v rozsahu 20 až 45 at.% s D0₃ (Fe₃Al) nebo B2 (FeAl) strukturou.

Bylo odlito devět srovnávacích binárních slitin, aby mohla být ověřena data uvedená v literatuře. Dále byly připraveny ternární slitiny Fe-Al-X a několik komplexních vícesložkových slitin, u kterých byl sledován vliv legur na měrný elektrický odpor. Jako legující prvky byly využity Ta, Ce, Mo, Nb, Zr, Ni, Mn, Cr, Ti, uhlík a bór. Všechny materiály byly měřeny a analyzovány ve dvou stavech, ve výchozím stavu a po tepelném zpracování. Měření elektrického napětí, ze kterého byly následně dopočítány hodnoty měrného elektrického odporu, probíhalo při dvou rozdílných teplotách 291 K a 77 K.

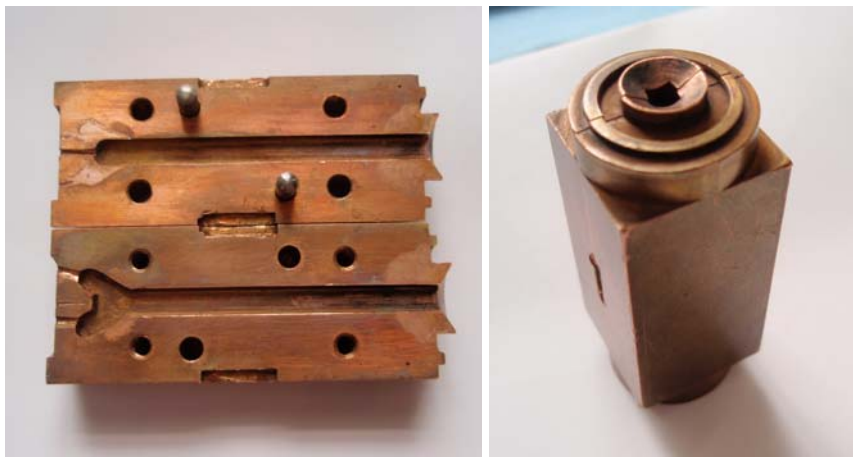
Dvě teploty byly zvoleny kvůli zjištění vlivu legur na teplotně nezávislou část měrného elektrického odporu.

3.1. Výchozí stav materiálů

Binární Fe-Al slitiny byly připraveny z čistých prvků {Fe (3N), Al (5N)} opakovaným tavením v laboratorní obloukové peci (obr. 3.1) za použití argonové atmosféry a odlity do měděné kokily (obr. 3.2). Výsledný odlitek (obr. 3.3) musel být před měřením odporu dále opracován.



Obrázek 3.1 Oblouková pec



Obrázek 3.2 Měděná kokila



Obrázek 3.3 Výchozí stav litých materiálů

Většina ternárních slitin byla připravena stejným postupem jako binární slitiny. Komplexní slitiny využité pro experiment jsou technické slitiny s možností budoucí praktické aplikace. Tyto materiály jsou v současné době zkoumány v rámci projektů, které se snaží najít jejich nové průmyslové uplatnění. Jedna část komplexních slitin byla ve formě odlitků, druhá část byla litá a následně válcována za tepla při teplotě 1420 až 1470 K.

3.2. Příprava vzorků pro měření

3.2.1. Odběr a příprava

Vzorky pro měření napětí byly odebrány řezáním na diamantové pile nebo elektrokrovní erozí. Výběr metody dělení záležel na tvarové složitosti kusu materiálu, ze kterého byl vzorek odebírán.

Tvar vzorků byl zvolen tak, aby vyhovoval požadavkům měření elektrického odporu čtyřbodovou metodou a zároveň tak, aby bylo možné odebrat reprezentativní vzorek i z relativně malých kusů materiálů, protože některé slitiny byly získány jen v malém množství. Navržené ideální rozměry příčného průřezu vzorku byly 1x1 mm. Třetí rozměr (délka) vzorku se liší podle velikosti polotovaru, ze kterého byl vzorek odebírán. Výsledné rozměry vzorků byly měřeny mikrometrem. Finální úpravou pro dosažení co nejpřesnějších rozměrů bylo broušení na jemných brusných papírech P800 a P1200. Aby bylo možné kontrolovat správnost výsledků, z každého materiálu byly připraveny dva vzorky.

3.2.2. Tepelné zpracování

Pro porovnání experimentálních hodnot s hodnotami dostupnými v literatuře byly vzorky tepelně zpracovány. Jak již bylo uvedeno v teoretické části (kapitola 2.1.4.), žíhání ve vakuu bylo použito pro odstranění termálních vakancí a také pro dosažení vyššího stupně uspořádání. Tepelné zpracování se mimo to může projevit vyloučením resp. rozpuštěním některé z fází a všechny tyto změny mohou mít vliv na velikost měrného elektrického odporu.

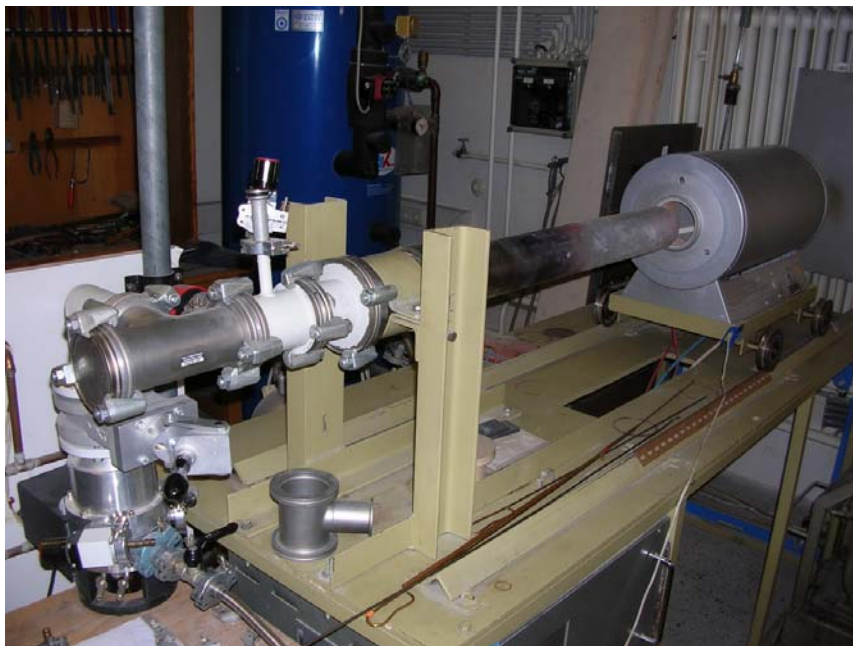
Vzorky byly tepelně zpracovávány při teplotě 723 K po dobu 120 h a to buď v ochranné argonové atmosféře, nebo ve vakuu (dále jen tepelné zpracování). Na vybraných materiálech s vyšším měrným elektrickým odporem bylo provedeno tepelné zpracování při 1273 K po dobu 200 h na vzduchu s chladnutím v peci s následným zpracováním při teplotě 723 K po dobu 120 h opět v ochranné argonové atmosféře nebo ve vakuu (dále jen vysokoteplotní zpracování). Snahou bylo:

- získat vyšší stupeň uspořádání
- získat homogennější materiál
- rozpustit vyloučené fáze

Tepelné zpracování ve vakuu

Pro žíhání byla použita vakuová pec (obr. 3.4). Vzorky byly uloženy ve dvou řadách na kovové podložce. Každá řada byla podložena slídovou destičkou (obr. 3.5). Poté byly vzorky vloženy do skleněné trubice, ze které byl vyčerpán vzduch na pracovní tlak 10^{-6} bar.

Když byla komora pece zahřáta na požadovanou teplotu, byla po kolejnicích přesunuta nad místo uložení vzorků tak, aby vzorky byly ve středu pece.



Obrázek 3.4 Vakuová pec



Obrázek 3.5 Uložení vzorků při tepelném zpracování

Tepelné zpracování v argonové atmosféře

Pro toto tepelné zpracování byly vzorky zataveny do skleněné ampule (obr. 3.6) obsahující argonovou ochrannou atmosféru a následně žihány v laboratorní muflové peci LM 212.11 od firmy VEB Elektro Bad Frankenhausen.



Obrázek 3.6 Vzorek žiháný ve skleněné baňce v argonové atmosféře

Tepelné zpracování na vzduchu

Zde byl materiál tepelně zpracován ve větších kusech a teprve následně byly připraveny vzorky požadovaných rozměrů.

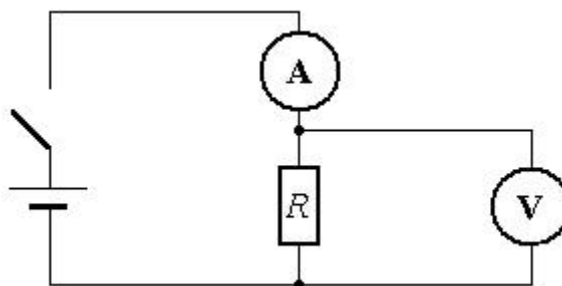
3.3. Čtyřbodová metoda

Pro určování měrného elektrického odporu ρ se používá vztah, $\rho = \frac{R \cdot S}{l}$; kde R je odpor, který se z Ohmova zákona vypočítá pomocí vzorce $R = \frac{U}{I}$, l je délka vzorku mezi napěťovými kontakty, S je průřez vzorku. V době, kdy vzorkem protéká proud I , lze měřit rozdíl potenciálu (napětí) U mezi napěťovými kontakty.

Pro získání správných výsledků, je nutné vyrobit vzorky s konstantním průřezem po délce l , dále materiál nesmí obsahovat praskliny případně staženiny nebo nežádoucí nehomogenity, které mohou výrazně ovlivnit výsledky měření.

Zvolený voltmetr musí mít dostatečně velký vnitřní odpor, aby elektrický proud protékal prakticky pouze vzorkem.

Princip metody je na obrázku 3.7, odpor R představuje měřený vzorek.



Obr. 3.7 Princip zapojení čtyřbodové metody

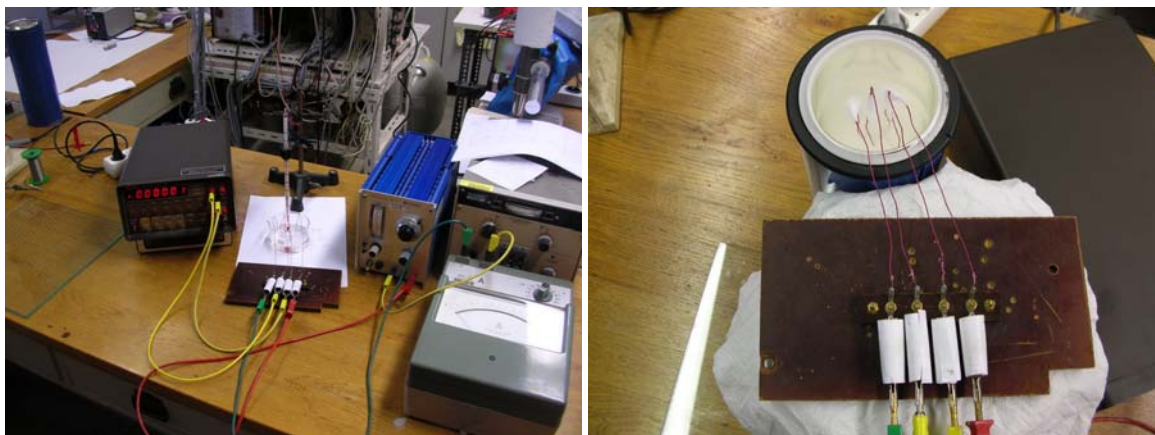
3.4. Měření napětí a výpočet měrného elektrického odporu

Experiment probíhal ve dvou etapách. První skupina vzorků byla měřena v průběhu pracovní stáže na univerzitě Vídeň na katedře Dynamics of Condensed Systems. Druhá etapa měření probíhala na katedře fyziky materiálů na Karlově univerzitě v Praze.

3.4.1. První etapa měření

Měřicí aparatura na katedře Dynamics of Condensed Systems (obr. 3.8 a)) vyžadovala kvůli připojení vzorku do obvodu (obr. 3.8 b)) přivaření čtyř kontaktů z platinového drátu ($\varnothing 0,3\text{mm}$), viz obr. 3.9. Kontakty byly přivařeny pomocí bodového svařování. Platina byla

zvolena z důvodu nízkého měrného elektrického odporu a zároveň nižší tepelné vodivosti než má např. měď. Měděný drát se po průchodu proudem pouze zahřál, teplo bylo okamžitě odvedeno z místa uvažovaného spoje a ke svaření tudíž nedošlo.

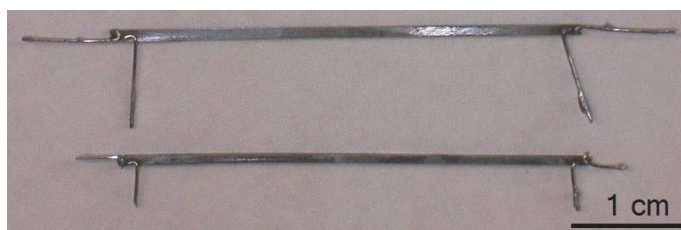


a)

b)

Obrázek 3.8 Měřící aparatura na katedře Dynamics of Condensed Systems

a) měření při pokojové teplotě, b) měření v dusíku



Obrázek 3.9 Vzorčky pro čtyřbodovou metodu měření

U několika materiálů se nepodařilo optimálně nastavit vstupní parametry bodové svářečky (obr. 3.10) pro vytvoření trvalého svaru mezi testovaným materiálem a platinou nebo se projevila vysoká křehkost materiálu a to tak, že sice došlo ke vzniku kvalitního svaru, ale kvůli použitému přitlaku z materiálu odpadla přivařená zrna. Takové materiály byly přesunuty do druhé etapy měření.



Obrázek 3.10 Bodová svářečka

U všech vzorků byla následně kvůli povrchovým trhlinám kontrolována místa svarů optickou mikroskopií (obr. 3.11 a). Pokud byla zjištěna trhlina (obr. 3.11 b) byl svar odstraněn a nový kontakt byl vytvořen v takovém místě, aby již existující trhlina nemohla ovlivnit výsledky měření. Připojení vzorku do obvodu proběhlo připájením kontaktů cínovou pájkou.



a)



b)

Obrázek 3.11 a) provozní optický mikroskop, b) místo svaru s trhlinou

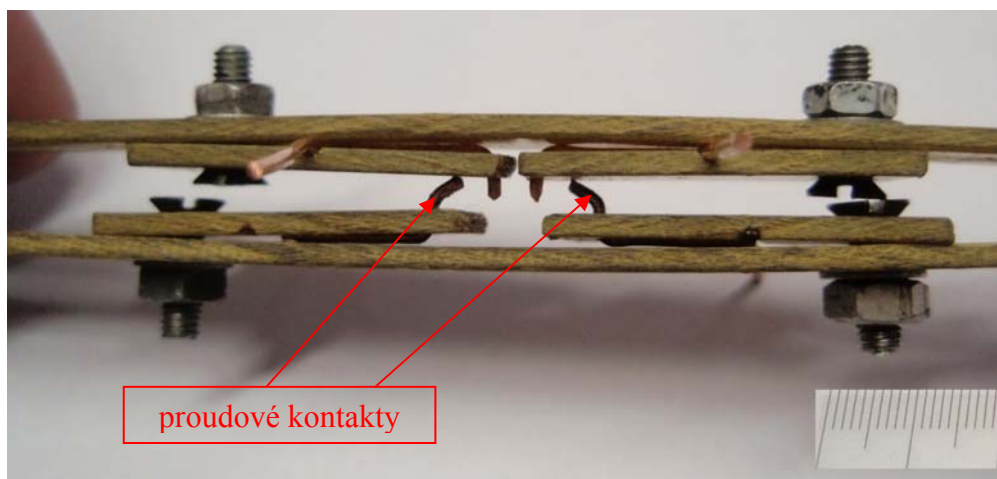
Měření probíhalo za konstantní teploty buď v acetonu při teplotě (291 K), anebo v kapalném dusíku (77 K). Napětí na vzorku bylo měřeno dvakrát v obou směrech propojení

stejnoseměrným proudem o velikosti 0,5 a 1 A. Dvě hodnoty proudu byly zvoleny pro kontrolu správnosti měření. Vzorky byly měřeny ve výchozím stavu a po vyžhání (723 K/120 h) ve vakuu. Po tepelném zpracování byly vzorky vyjmuty a byly zkontrolovány kontakty u každého vzorku. Pokud byl kontakt během tepelného zpracování poškozen nebo zničen tak, že nebylo možné vzorek připojit do obvodu, byl kontakt nahrazen novým.

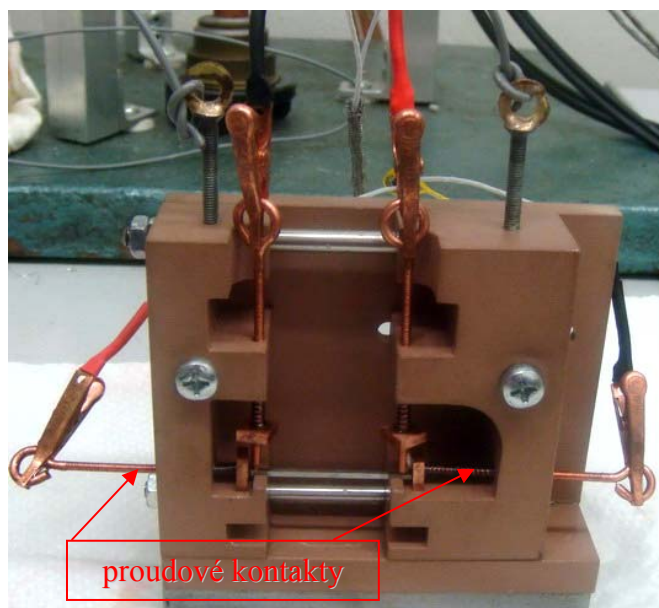
3.4.2. Druhá etapa měření

V druhé etapě experimentu byly měřeny materiály, které se nepodařilo opatřit platinovými kontakty v rámci první etapy, a dále materiály, které byly odlity dodatečně. Tvar nových vzorků byl stejný jako v první etapě.

Kvůli malým rozměrům vzorků bylo třeba vytvořit přípravek, který by zajistil vhodné spojení mezi měřicí soustavou a vzorkem. V první fázi byl vyroben přípravek (obr. 3.12), který splňoval tento požadavek, ale během používání se projevíly jeho nedostatky, především při upínání velmi malých a tenkých vzorků. V průběhu měření docházelo k odlomení proudových kontaktů. Proto byl v druhé fázi navržen a zkonstruován další přípravek, který požadavkům vyhovoval podstatně lépe a u kterého byly popisované nedostatky odstraněny. Druhý přípravek (obr. 3.13) je předmětem užitého vzoru, který byl zapsán dne 19. 8. 2010 pod číslem 2010-22876 na úřadu průmyslového vlastnictví.



Obrázek 3.12 První měřicí přípravek



Obrázek 3.13 Druhý měřicí přípravek

Měření probíhalo ve dvou krocích. Nejprve bylo provedeno kontrolní měření několika vzorků z první etapy. Tímto kontrolním měřením bylo potvrzeno, že oba typy měření jsou kompatibilní (viz tab. 3.1). Dále probíhalo měření za stejných teplotních podmínek pouze s tím rozdílem, že místo acetonu byl použit technický líh a vzorky byly proměřovány při jedné hodnotě stejnosměrného proudu ($I=0,5\text{ A}$).

Tabulka 3.1 Porovnání hodnot naměřených v první a druhé etapě na stejných vzorcích

Výsledky z 1. etapy [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]		Kontrolní měření 2. etapy [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	
1. vzorek	2. vzorek	1. vzorek	2. vzorek
136,8	132,6	135,6	132,4
235,7	235,4	234,9	235,6
169,9	183,1	170,1	182,3

3.4.2.1. Upínací přípravek pro měření měrného elektrického odporu čtyřbodovou metodou na vzorcích malých rozměrů

Technické řešení se týká přípravku pro měření měrného elektrického odporu čtyřbodovou metodou na vzorcích malých rozměrů, který se připojí do elektrického obvodu a pomocí tohoto přípravku se změří napětí mezi kontakty na vzorku materiálu při známém protékajícím stejnosměrném proudu.

Přípravek je koncipován pro uchycení vzorků tvaru hranolu 1x1x5 mm a větších do velikosti 3x3x40 mm. Přípravek je určen pro měření měrného elektrického odporu čtyřbodovou metodou. Modifikací kontaktů lze měřit i vzorky jiných tvarů (např. plechy). Přípravek je navržen tak, aby bylo možné ponořit vzorek do nádoby s acetonem (technickým lihem) případně do tekutého dusíku (77 K).

Výhodou tohoto technického řešení je jednoduchý tvar vzorku a relativně malé množství materiálu, které je potřeba připravit.

Technické řešení

Přípravek (obr. 3.14) je připojen k elektrickému obvodu pomocí čtyř elektrod {3} (dvou proudových elektrod A1 a dvou napěťových elektrod A2).

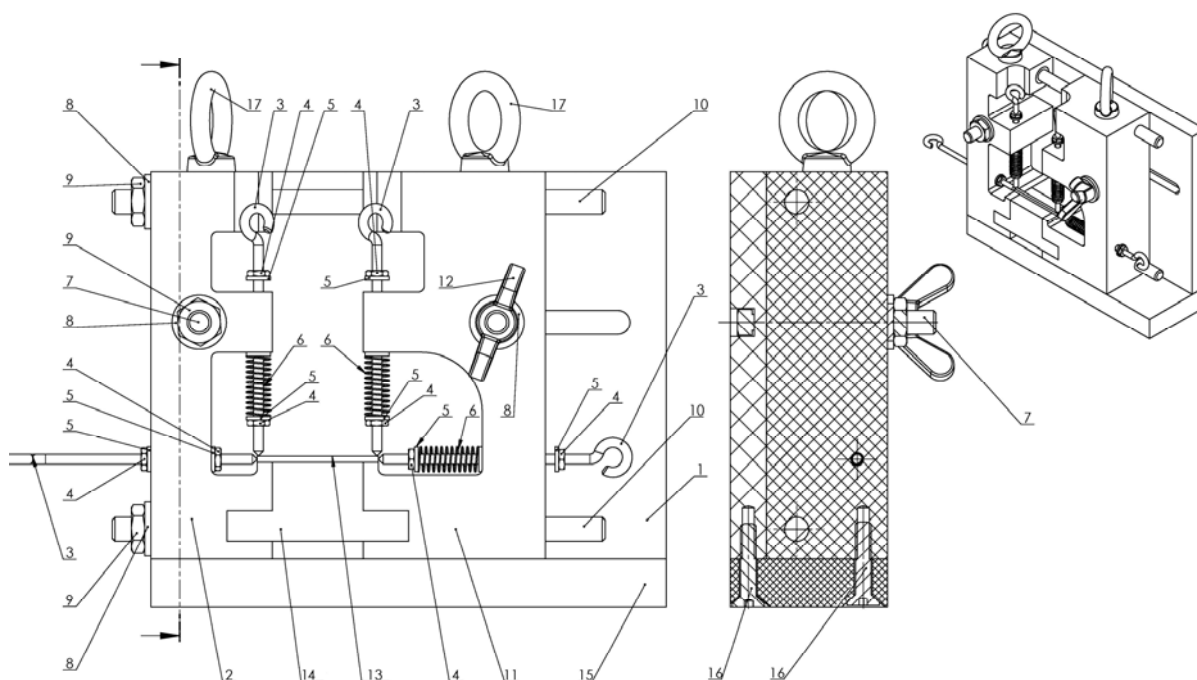
Stavitelná část rámu {11} se nastaví do potřebné vzdálenosti od pevné části rámu {2} podle délky vzorku, potom se dotáhne aretační křídlová matice {12}, čímž se zafixuje pevná vzdálenost mezi proudovými elektrodami A1. Manipulační prostor pro vložení vzorku {13} je dán rozdílem délek volné délky pružiny {6} a délky pružiny {6} při úplném stlačení. Po uchycení mezi proudové elektrody A1 {3} se na vzorek {13} přitisknou napěťové elektrody A2 {3}.

Elektrody proudové i napěťové {3} jsou snadno vyměnitelné kvůli možnému opotřebení vlivem tlaku při styku se vzorkem a zároveň lze snadno měnit tvar konce elektrody při změně tvaru vzorku. Konec napěťových elektrod {3} ve tvaru kužele je vhodný kvůli bodovému styku s povrchem vzorku. Rovné konce proudových elektrod {3} jsou vhodnější pro vzorky, které nemají ideální kontaktní plochy, jinak lze také použít konce tvaru kužele. Konce proudových elektrod {3} ve tvaru písmene L jsou vhodné pro vzorky plechů.

Pro větší stabilitu vzorku je možné použít distanční podložky {14}, které podepřou vzorek v místech mezi dosedacími plochami pevné části rámu {2} a stavitelné části rámu {11}.

Pružiny {6} fungují jako přitlačný element pro udržení vzorku na místě i po změně teploty (tekutý dusík 77 K).

Pro lepší manipulaci při ponořování a vytahování z lázně je přípravek opatřen závěsnými oky {17}, kterými se protáhne lanko.



Obrázek 3.14 Upínací přípravek 1 - Základní deska, 2 - Pevný rám, 3 - Elektroda, 4 - Matice M1.6, 5 - Podložka 1.75, 6 - Pružina D4x15, 7 - Šroub M4x30, 8 - Podložka 4.5, 9 - Matice M4, 10 - Vodící tyč, 11 - Stavitelný rám, 12 - Matice M4 - křídlová, 13 - Měřený vzorek, 14 - Distanční podložka, 15 - Základna, 16 - Šroub M3x12 zápusťný, 17 - Závěsné oko M3

3.5. Analýza struktury materiálů

Vliv na měrný elektrický odpor má i mikrostruktura materiálů. U zkoumaných slitin byla provedena strukturní analýza pomocí optické mikroskopie a dále chemická analýza jednotlivých fází pomocí EDX analýzy.

Od každého měřeného materiálu byly připraveny vzorky pro strukturní analýzu. Vzorky byly tepelně zpracovány spolu se vzorky pro měření napětí, aby bylo dosaženo stejných změn v materiálu.

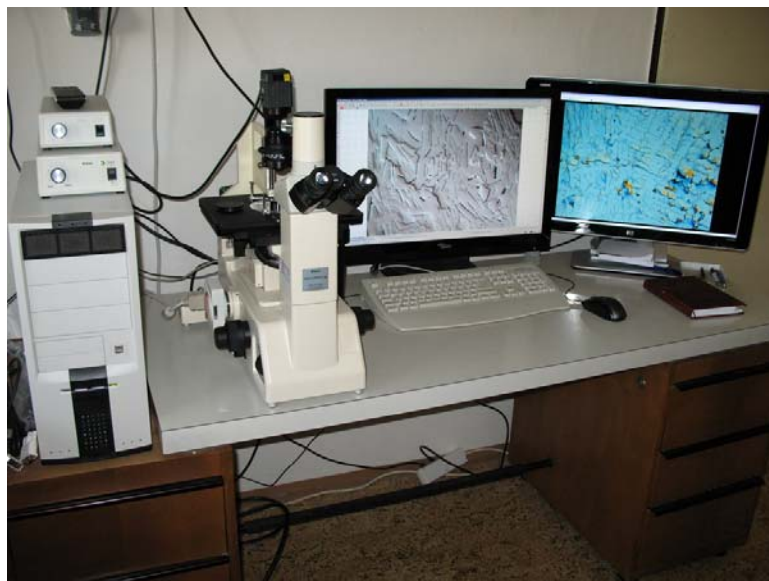
3.5.1. Optická analýza

Jednou z použitých analýz pro identifikaci jednotlivých fází byla optická analýza. Zde byly fáze identifikovány podle morfologie.

3.5.1.1. Metalografie

Vzorky ve výchozím stavu a po tepelném zpracování byly zality do dentakrylu a broušeny na SiC brusných papírech P400 až P2500. K mechanickému leštění byly použity suspenze METADI SUPREME se zrnitostí 9, 3 a 1 μm firmy Buehler. Leptání probíhalo

v oxidačně-lešticí suspenzi OP-S firmy Struers. Pro optimální analýzu struktury byl použit mikroskop Nikon (obr. 3.15) s interferenčním kontrastem. Vyhodnocení bylo prováděno v programu NIS-Elements AR 3.1.



Obrázek 3.15 Optický mikroskop EIPHOT 200 firmy Nikon

3.5.2. Analýza struktury materiálů metodou SEM+EDX

Další analýzou, která byla provedena kvůli identifikaci fází, byla chemická analýza, jež byla realizována na rastrovacím elektronovém mikroskopu TESCAN VEGA II XMU (obr. 3.16), který je vybaven analýzou EDX. Mikroskop je umístěn na společném pracovišti Technické univerzity v Liberci a společnosti ŠKODA AUTO a.s. v laboratoři rastrovací a elektronové mikroskopie (Vzdělávací centrum Na Karmeli, Mladá Boleslav).



Obrázek 3.16 Mikroskop TESCAN VEGA II XMU s EDX analýzou

3.6. Ochranné vrstvy

Vzhledem k nežádoucím reakcím aluminidů železa se vzdušnou vlhkostí byla další část výzkumu zaměřena na zkoušení různých povlaků a vrstev, které by omezily nebo zabránily těmto nežádoucím reakcím. Protože předpokládané pracovní teploty se pohybují kolem 1070 K, byly tyto vrstvy cyklicky tepelně namáhány a byla zkoumána jejich kompaktnost po tepelném namáhání.

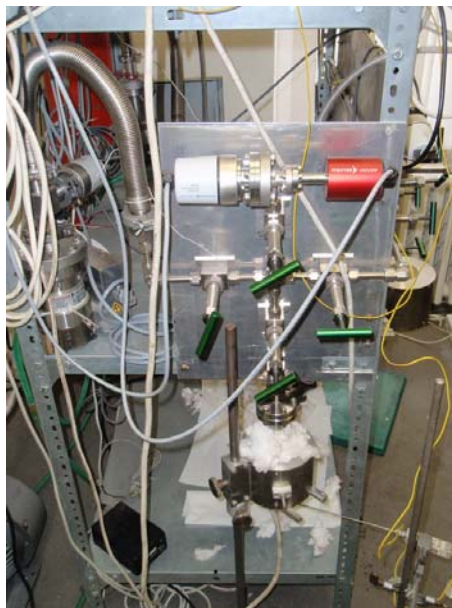
3.6.1. Ochranné PACVD uhlíkové vrstvy

Jako první byly vyzkoušeny uhlíkové vrstvy nanesené metodou PACVD. Celkem bylo nanášeno 9 vrstev. Měnil se napětí a koncentrace metanu v pracovní atmosféře při konstantním tlaku. Nanášení proběhlo na aparatuře katedry materiálu na TU v Liberci (obr. 3.17).



Obrázek 3.17 Aparatura pro nanášení PACVD vrstev

Další bodem této části výzkumu bylo zjistit, zda se vodík nedostane do materiálu přímo z pracovní atmosféry při nanášení. Nanášená vrstva byla odstraněna diamantovou pastou a vzorek byl podroben analýze ve vodíkovém reaktoru (obr. 3.18). Vzorek byl vložen do komory reaktoru, následně byl odčerpán vzduch na pracovní tlak a vzorek byl řízeně ohříván na požadovanou teplotu. Při ohřevu byl detekován nárůst tlaku, ze kterého lze dopočítat množství uvolněného plynu.



Obrázek 3.18 Vodíkový reaktor

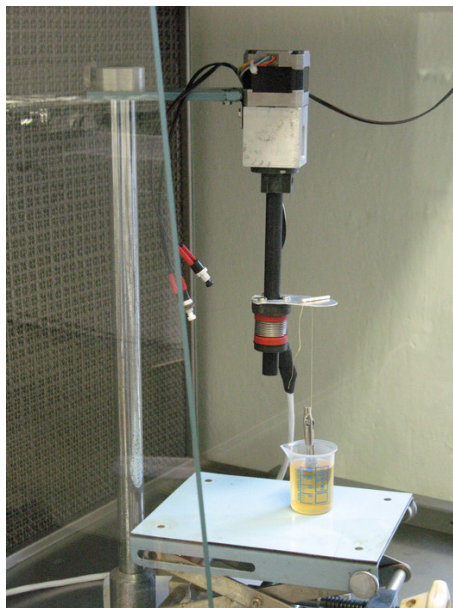
3.6.2. Ochranné vrstvy nanesené metodou sol-gel

Další testovanou metodou nanášení vrstev byla metoda sol-gel. Byly nanесeny tři druhy vrstev TiO_2 , SnO_2 a SiO_2 .

Po vyleštění byl vzorek vložen do pece, kde proběhla oxidace povrchu. Při oxidaci vznikly OH skupiny, které zajistily dobrou adhezi vrstvy na povrchu materiálu. Pro porovnání byly zvoleny tři teploty oxidace.

Každý vzorek byl očištěn v isopropylalkoholu a zkoumané vrstvy byly nanесeny metodou Dip-coating (tažení ze solu) (obr. 3.19), která spočívá v zavěšení vzorku nad nádobu se solem, v dalším kroku je vzorek ponořen do solu na dobu 30 sekund. Po uplynutí doby je vzorek tažen konstantní rychlostí ze solu. Platí, čím je vyšší rychlost tažení, tím silnější je vytvořená vrstva (sol nestačí stéct z povrchu).

Po vytažení vzorku se z vrstvy nechá odpařit zbytek rozpouštědla. Vzdušná vlhkost dokončí polykondenzaci produktu a jeho přechod na gel. Následuje tepelné zpracování při 770 K/60 min.



Obrázek 3.19 Metoda Dip-coating

3.7. Analýza kompaktnosti vrstev

U všech nanesených vrstev byla zkoumána kompaktnost jak po nanesení, tak po cyklickém namáhání při teplotě 1070 K.

Uhlíkové vrstvy byly zkoumány optickým mikroskopem (obr. 3.15), vrstvy nanesené metodou sol-gel byly pozorovány na elektronovém mikroskopu (obr. 3.20).



Obrázek 3.20 Mikroskop PHENOM

4. Experiment - měření a analýza materiálů

4.1. Složení materiálů

Odlití binárních slitin v rozsahu 20 až 45 at.% Al bylo motivováno možností ověřit data publikovaná v odborné literatuře. Byly připraveny ternární slitiny Fe-Al-X a několik komplexních vícesložkových slitin. Jako legující prvky byly využity Ta, Ce, Mo, Nb, Zr, Ni, Mn, Cr, Ti, uhlík a bór; složení viz tab. 4.1.

Materiály byly rozděleny do skupin podle chemického složení a návodně označeny - binární slitiny B s procentem hliníku, ternární slitiny TX (X - chemická značka legury), komplexní slitiny KX (X - chemická značka legury s největším zastoupením) a komplexní slitiny K s více jak čtyřmi legujícími prvky. Pro lepší přehlednost bylo zvoleno barevné rozlišení.

Tabulka 4.1 Chemické složení slitin (L - litý stav, V - válcovaný stav, **binární slitiny (B)**, ternární slitiny s tantalem (TTa), **ternární slitiny s chrómem (TCr)**, **ternární slitiny s uhlíkem (TC)**, komplexní slitiny se zirkoniem (KZr), **komplexní slitiny s chrómem (KCr)**, **komplexní slitiny s titanem (KTi)**, komplexní slitiny s uhlíkem (KC), **komplexní slitiny (K)**)

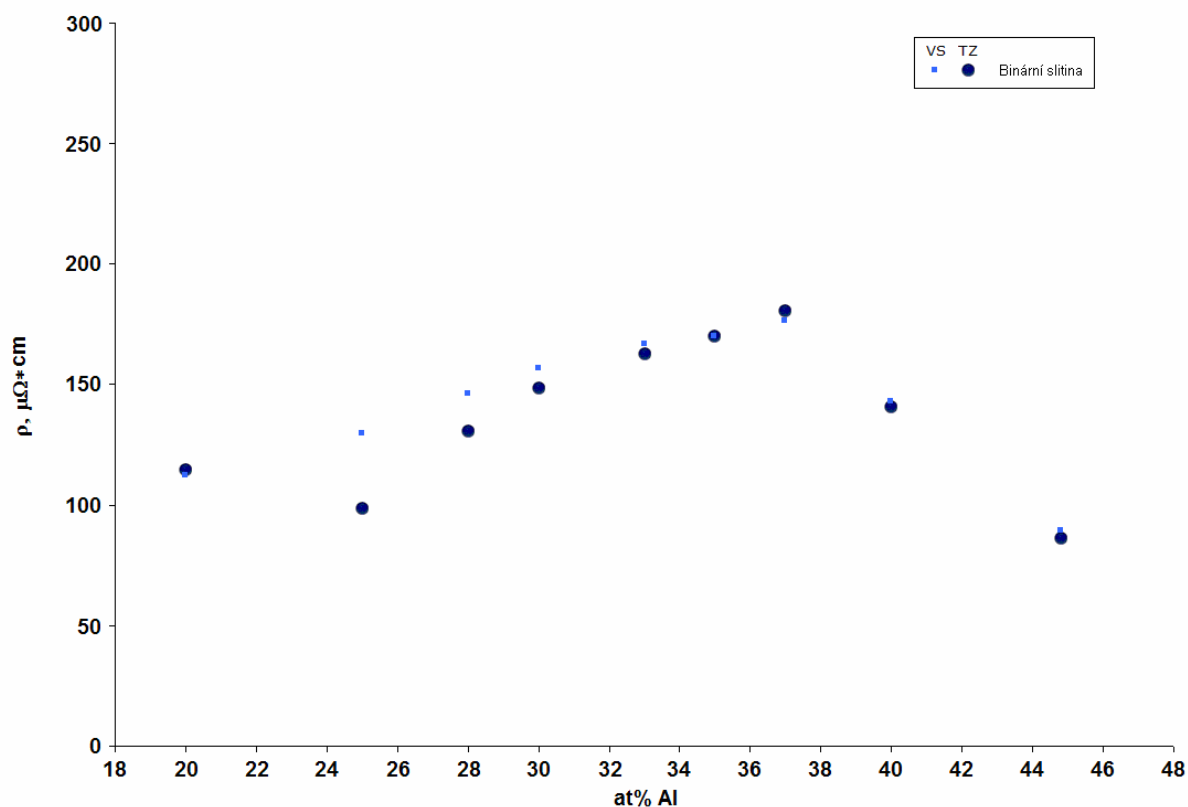
Zpracování	Prvek Označení	Al [at.%]	Ta [at.%]	Ce [at.%]	Mo [at.%]	Nb [at.%]	Zr [at.%]	Ni [at.%]	Mn [at.%]	Cr [at.%]	Ti [at.%]	C [at.%]	B [at.%]	Fe [at.%]
V	K1	19,904					0,493			4,151	0,074	0,062	0,277	balance
L	B20	20,0												balance
L	TCr1	24,5								3,0				balance
L	B25	25,0												balance
V	TTa	25,0	2,0											balance
V	KZr1	25,61					5,04		0,15	0,15			0,116	balance
L	KCr1	26,479					0,268			3,578		0,479		balance
L	K2	27,678					0,181			2,67	0,009	0,771	0,009	balance
V	K3	27,843					0,488			3,521	0,425	0,028	1,094	balance
V	KCr2	27,9		0,01				0,24		1,9		0,08		balance
L	B28	28,0												balance
L	TCr2	28,4								3,0				balance
L	KCr3	28,42					0,225	0,194		3,386		4,52		balance
V	K4	28,8			0,7	0,6			0,4	4,2		0,1		balance
V	KTi	29,307									2,384	0,039		balance
L	B30	30,0												balance
V	KZr2	30,06					5,15		0,11	0,12			0,009	balance
L	B33	33,0												balance
L	B35	35,0												balance
L	B37	37,0												balance
V	TC	39,107										0,934		balance
V	KC1	39,218									0,009	0,991		balance
V	KC2	39,878									0,007	0,954		balance
V	KC3	40,0							0,12			1,0		balance
V	B40	40,0												balance
L	KCr4	40,0					0,20			3,0				balance
L	B44,8	44,8												balance

4.2. Měrný elektrický odpor při teplotě 291 K

Kvůli zamezení teplotních výkyvů způsobených prostředím probíhalo měření v acetonu nebo v technickém lihu. Před měřením byl vzorek ponechán několik minut v kapalině, aby došlo k vyrovnání teploty.

4.2.1. Binární slitiny

Binární slitiny připravené pro tuto práci pokrývají oblast od 20 do 45 at.% Al. Měření výchozího stavu vykazuje pozvolný nárůst měrného elektrického odporu až do 37 at.% Al s následným prudkým poklesem. Po tepelném zpracování 723 K/120 h se průběh závislosti na složení výrazně změnil (obr. 4.1), což naznačuje vliv zakalených vakancí v materiálu ve výchozím stavu.



Obrázek 4.1 Průběh závislosti měrného elektrického odporu na obsahu Al u binárních slitin při 291 K
(VS - výchozí stav, TZ - tepelné zpracování 723 K/120 h)

U slitiny B20 se měrný elektrický odpor tepelným zpracováním prakticky nezměnil. Zde je vliv zakalených vakancí zanedbatelný díky tomu, že zřejmě dominuje rozptýl na neuspořádané struktuře slitiny mezi příspěvky k měrnému elektrickému odporu. Největší změna (pokles) měrného elektrického odporu po tepelném zpracování nastala u slitiny B25.

U slitin s vyšším obsahem hliníku byly pozorovány podobné poklesy, i když s rostoucím procentem Al stále menší, tedy až do 35 at.% Al. U slitiny B35 byla naměřena stejná hodnota měrného elektrického odporu jako ve výchozím stavu. U slitin B25 až B33 se vyžihání zakalených vakancí projevovalo kvůli vysokému stupni uspořádání. Od 35 at.% Al se vliv vyžihání zakalených vakancí opět neprojevil ani u dalších slitin s vyšším obsahem hliníku (obr. 4.1). Složení těchto slitin je daleko od ideální stechiometrie, s čímž souvisí u některých z nich i přechod $D0_3/B2$. Zde se dá opět předpokládat dominance rozptylu na struktuře s nízkým stupněm uspořádání.

Závislost odporu binárních slitin na koncentraci Al vykazuje minimum pro 25 at.% Al, od minimální hodnoty roste až do maxima při 37 at.% Al a monotónně klesá až na hodnotu, která odpovídá maximální měřené koncentraci 44,8 at.% Al.

4.2.2. Ternární slitiny

Ternární slitina s legurou Ta

Slitina TTa má po tepelném zpracování měrný elektrický odpor výrazně vyšší než ve výchozím stavu, což dokládá, že v materiálu během žhání nastaly změny ovlivňující měrný elektrický odpor mnohem výrazněji než vyžihání zakalených vakancí (obr. 4.2). Tyto změny by měla objasnit metalografická, případně EDX analýza.

Ternární slitiny s legurou Cr

U slitiny TCr1 klesl měrný elektrický odpor po tepelném zpracování výrazně, kdežto u slitiny TCr2 odpor naopak mírně vzrostl (obr. 4.2).

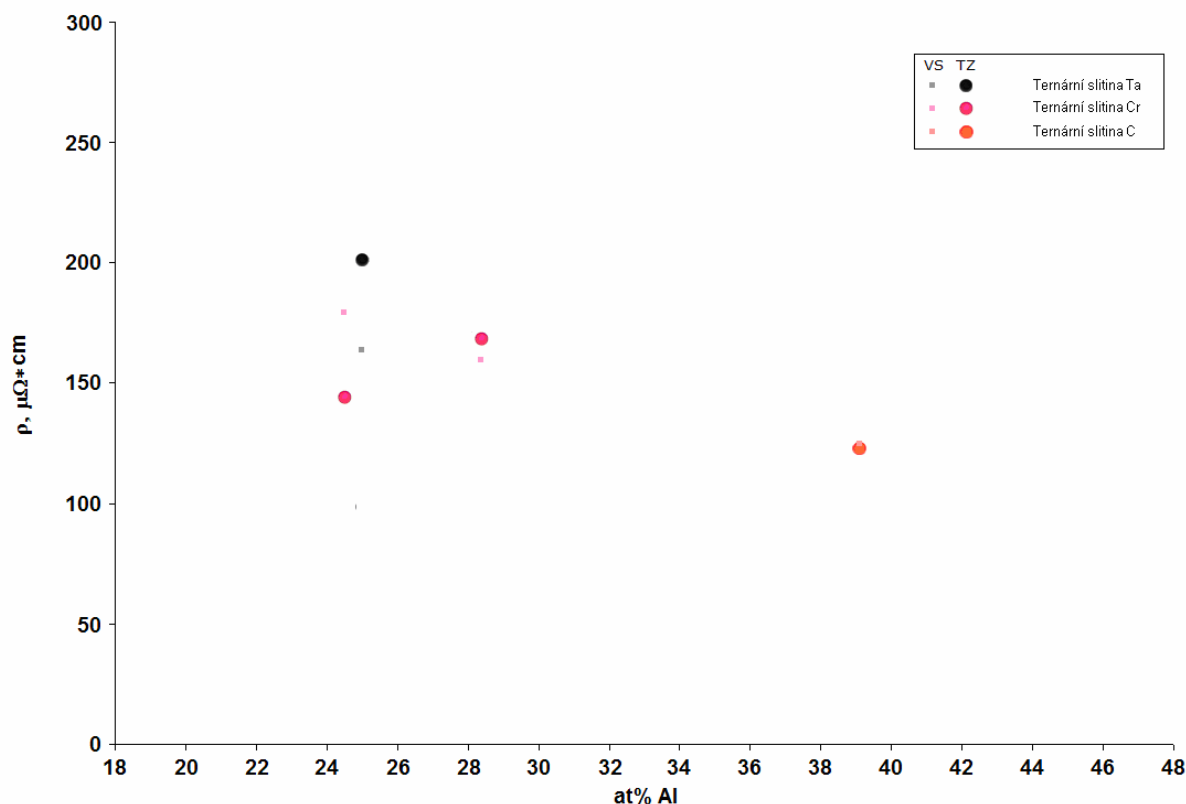
Slitina TCr1 má obsah hliníku velmi blízký ideální stechiometrii. Pokles měrného elektrického odporu vlivem odstranění zakalených vakancí je podobný jako u binární slitiny se stejným obsahem hliníku. Hodnoty měrného elektrického odporu jsou však vlivem legury vyšší než u binární slitiny. Složení slitiny TCr2 spadá do oblasti s nižším stupněm uspořádání, proto nemá odstranění zakalených vakancí tak výrazný vliv na měrný elektrický odpor jako u předchozí slitiny. I u této slitiny legování Cr vede ke zvýšení hodnot měrného elektrického odporu.

Ternární slitiny s legurou C

Měrný elektrický odpor u slitiny TC zůstal i po tepelném zpracování na stejné hodnotě, protože se slitina nachází svým složením v oblasti nízkého stupně uspořádání (obr. 4.2).

Slitina TC vykazuje nižší hodnoty měrného elektrického odporu než binární slitina se stejným obsahem hliníku. Jak již bylo uvedeno v kap. 2.1.15 uhlík se může v Fe-Al slitinách

podílet na tvorbě několika fází. Vzhledem k obsahu uhlíku v této slitině lze předpokládat, že ve struktuře materiálu došlo k vytvoření κ -fáze. Tvorba částic κ -fáze (Fe_3AlC_x) zvyšuje koncentraci Al v binární matici (dochází k jejímu ochuzení o Fe) a výsledkem je v tomto případě snížení velikosti měrného elektrického odporu slitiny.



Obrázek 4.2 Graf měrného elektrického odporu ternárních slitin Fe-Al s legurami Ta, Cr a C při 291 K
(VS - výchozí stav, TZ - tepelné zpracování 723 K/120 h)

4.2.3. Komplexní slitiny s převahou jednoho prvku

U těchto slitin se projevuje vliv maximálně čtyř legujících prvků najednou. Jeden prvek má však vyšší zastoupení než ostatní legující prvky.

Komplexní slitiny s dominantním zastoupením Zr

U slitiny KZr1 měrný elektrický odpor po tepelném zpracování výrazně vzrostl proti výchozímu stavu (obr. 4.3). U této slitiny došlo během tepelného zpracování ke změnám, které měly velký vliv na měrný elektrický odpor, protože proti předpokládanému poklesu měrného elektrického odporu, ke kterému došlo u binární slitiny se stejným obsahem hliníku, došlo k razantnímu nárůstu i přes odstranění zakalených vakancí. Tyto změny by měla objasnit metalografická případně EDX analýza materiálu.

Slitina KZr2 vykazuje mírný pokles měrného elektrického odporu po tepelném zpracování (obr. 4.3). Tato slitina patří obsahem hliníku do oblasti s nízkým stupněm uspořádání a odstranění zakalených vakancí se projevilo minimálně. Oproti slitině KZr1 obsahuje KZr2 výrazně nižší procento bóru. Tato skutečnost by mohla být jedním z důvodů, proč u KZr1 došlo k nárůstu měrného elektrického odporu a u slitiny KZr2 ne.

Komplexní slitiny s dominantním zastoupením Cr

Slitina KCr1 nevykazuje změnu měrného elektrického odporu po tepelném zpracování (obr. 4.3). Obsahem hliníku je slitina relativně blízká ideální stechiometrii Fe_3Al , proto se dá předpokládat výrazný vliv legur. Legury mohou být příčinou poklesu stupně uspořádání slitiny, vedoucí ke zvýšení měrného elektrického odporu ve srovnání s binární slitinou se stejným obsahem hliníku. Zanedbatelný rozdíl mezi výchozím stavem a stavem po tepelném zpracování je zřejmě důsledkem minoritního příspěvku rozptylu na zakalených vakancích v tomto materiálu.

U slitiny KCr2 je vliv legur velmi silný, což vyplývá z výsledků měření, protože hodnotu měrného elektrického odporu z výchozího stavu nezměnilo ani vysokoteplotní tepelné zpracování 1273 K/200 h (obr. 4.3). Neprojevil se zde ani efekt odstranění zakalených vakancí.

Měrný elektrický odpor u slitiny KCr3 zůstal i po tepelném zpracování na stejné hodnotě, pokles nastal až po vysokoteplotním zpracování (obr. 4.3). Z toho plyne, že i zde je vliv zakalených vakancí zanedbatelný a u materiálu při vysokoteplotním zpracování pravděpodobně došlo ke strukturním změnám.

Slitina KCr4 má po tepelném zpracování měrný elektrický odpor nižší než ve výchozím stavu (obr. 4.3), což lze připsat odstranění zakalených vakancí.

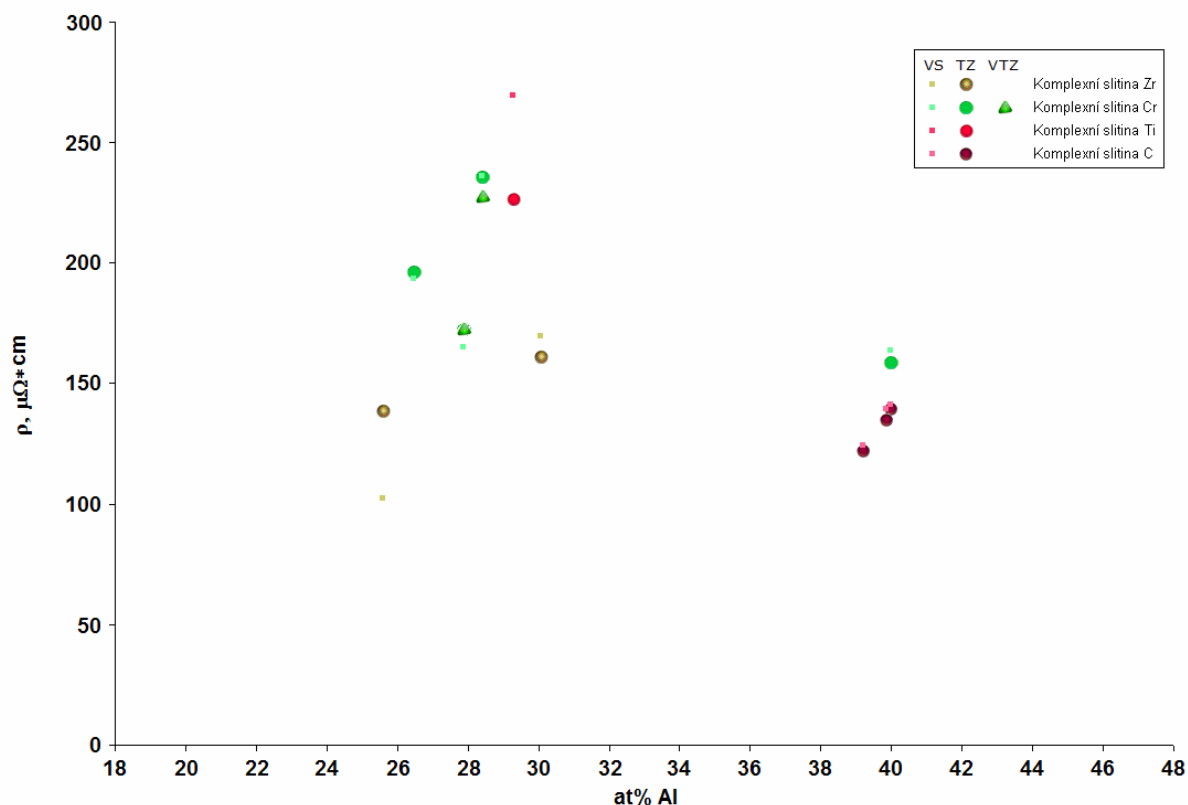
Komplexní slitiny s dominantním zastoupením Ti

Slitina KTi má po tepelném zpracování měrný elektrický odpor výrazně nižší než ve výchozím stavu (obr. 4.3), což naznačuje, že došlo k odstranění zakalených vakancí, případně ke strukturním změnám materiálu. Vliv titanu je značný, protože hodnota měrného elektrického odporu je výrazně vyšší než u binární slitiny se stejným obsahem hliníku.

Komplexní slitiny s dominantním zastoupením C

U slitin KC1 i KC2 (obr. 4.3) se patrně projevil vliv uhlíku vznikem κ -fáze, protože obě slitiny mají nižší měrný elektrický odpor než binární slitiny se stejným obsahem hliníku. Efekt odstranění zakalených vakancí je pro měrný elektrický odpor těchto materiálů zanedbatelný.

Podobně i měrný elektrický odpor u slitiny KC3 zůstal i po tepelném zpracování na stejné hodnotě, protože se slitina nachází svým složením v oblasti nízkého stupně uspořádání (obr. 4.3). Ve srovnání s binární slitinou se stejným obsahem hliníku u ní nedošlo ke snížení hodnoty měrného elektrického odporu. Hodnota je prakticky identická, což naznačuje, že příměs Mn v tomto materiálu pravděpodobně zvyšuje elektrický odpor a toto zvýšení kompenzuje snížení, spojené s tvorbou κ -fáze.



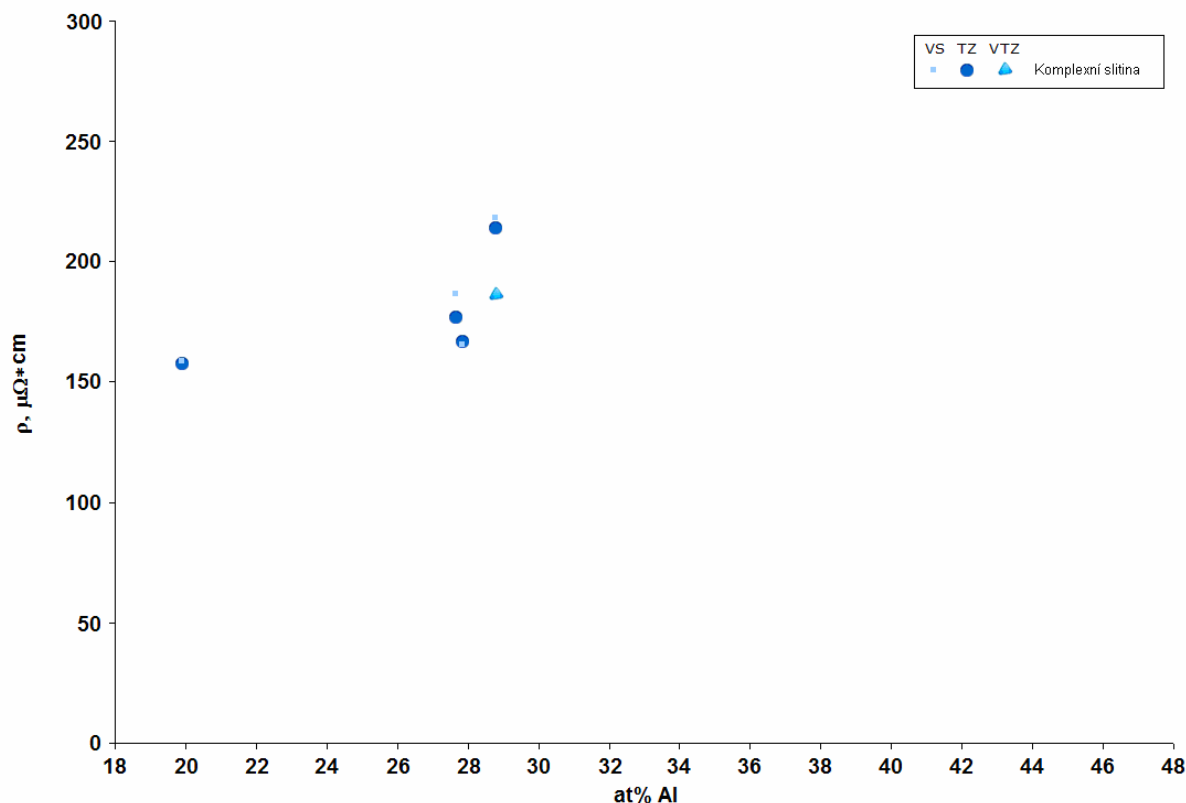
Obrázek 4.3 Graf měrného elektrického odporu komplexních slitin Fe-Al s hlavními legurami Zr, Cr, Ti a C při 291 K (VS - výchozí stav, TZ - tepelné zpracování 723 K/120 h, VTZ - vysokoteplotní zpracování 1273 K/200 h)

4.2.4. Komplexní slitiny

Odstranění zakalených vakancí po tepelném zpracování nemělo vliv na měrný elektrický odpor u materiálů K1 a K3 (obr. 4.4).

U materiálu K2 nastal po tepelném zpracování mírný pokles (obr. 4.4).

Materiál K4 vykazuje mírný pokles po tepelném zpracování, výrazný pokles nastal až po vysokoteplotním zpracování (obr. 4.4), což naznačuje možnost tvorby struktury s vyšším stupněm uspořádání nebo zásadnější změny struktury, např. precipitaci nové fáze z přesycené matrice.



Obrázek 4.4 Graf měrného elektrického odporu komplexních slitin Fe-Al při 291 K

(VS - výchozí stav, TZ1 - tepelné zpracování 723 K/120 h, VTZ - vysokoteplotní zpracování 1273 K/200 h)

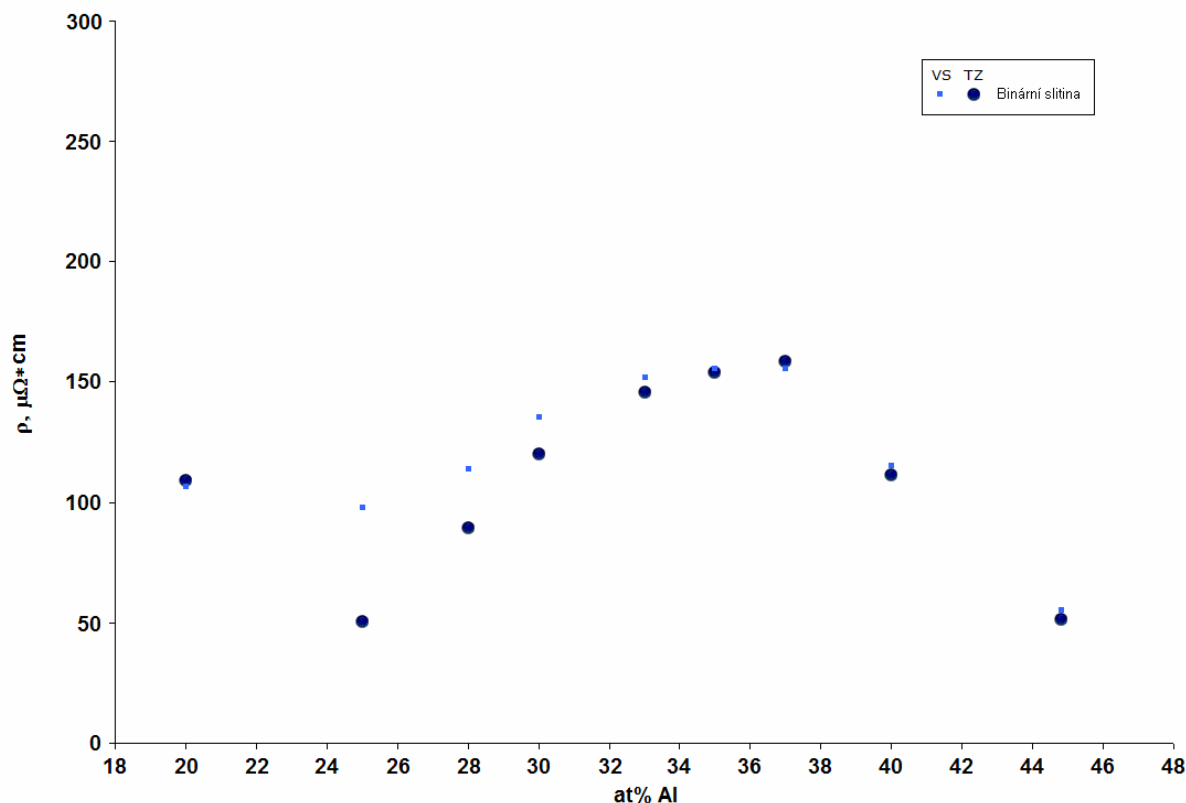
4.3. Měrný elektrický odpor při teplotě 77 K

Měření probíhalo v kapalném dusíku. Vzorek se nechal několik minut volně ležet kvůli vyrovnání teploty.

U většiny slitin byl naměřen stejný nebo podobný rozdíl hodnot mezi výchozím stavem a stavem po vyžhání jako při pokojové teplotě. To svědčí o tom, že žhání nemělo vliv na teplotně závislý příspěvek k elektrickému odporu od kmitů mříže aluminidu železa.

4.3.1. Binární slitiny

Už měření výchozího stavu vykazuje minimum na zkoumaném intervalu koncentrací při 25 at.% Al, od této hodnoty nastává pozvolný nárůst měrného elektrického odporu až do 37 at.% Al s následným prudkým poklesem. Po tepelném zpracování 723 K/120 h se závislost výrazněji nezměnila. Největší změny byly zaznamenány u slitiny s 25 at.% Al. I zde velmi výrazně projevily vliv zakalených vakancí. Odžhání zakalených vakancí mělo vliv i na další odlité binární slitiny v intervalu 25 až 33 at.% Al. U koncentrací od 35 do 44,8 at.% Al byl vliv zakalených vakancí zanedbatelný stejně jako u neuspořádané slitiny B20 (obr. 4.5).



Obrázek 4.5 Průběh závislosti měrného elektrického odporu na obsahu Al u binárních slitin při 77 K
(VS - výchozí stav, TZ - tepelné zpracování 723 K/120 h)

4.3.2. Faktory ovlivňující měrný elektrický odpor

U všech měřených slitin došlo k poklesu hodnoty měrného elektrického odporu. Tento pokles je daný vlivem snížení příspěvku od kmitů mříže, což je dominantní teplotně závislá část měrného elektrického odporu ρ_T . Druhá část měrného elektrického odporu je (prakticky) teplotně nezávislá ρ_S . Na její velikost má vliv jak struktura materiálu (velikost zrn, velikost a množství precipitovaných fází), tak stupeň uspořádání matrice, koncentrace a vlastnosti atomů složek (legur), které jsou rozpuštěny v matrici, koncentrace vodivostních elektronů, koncentrace bodových a čarových poruch a další faktory.

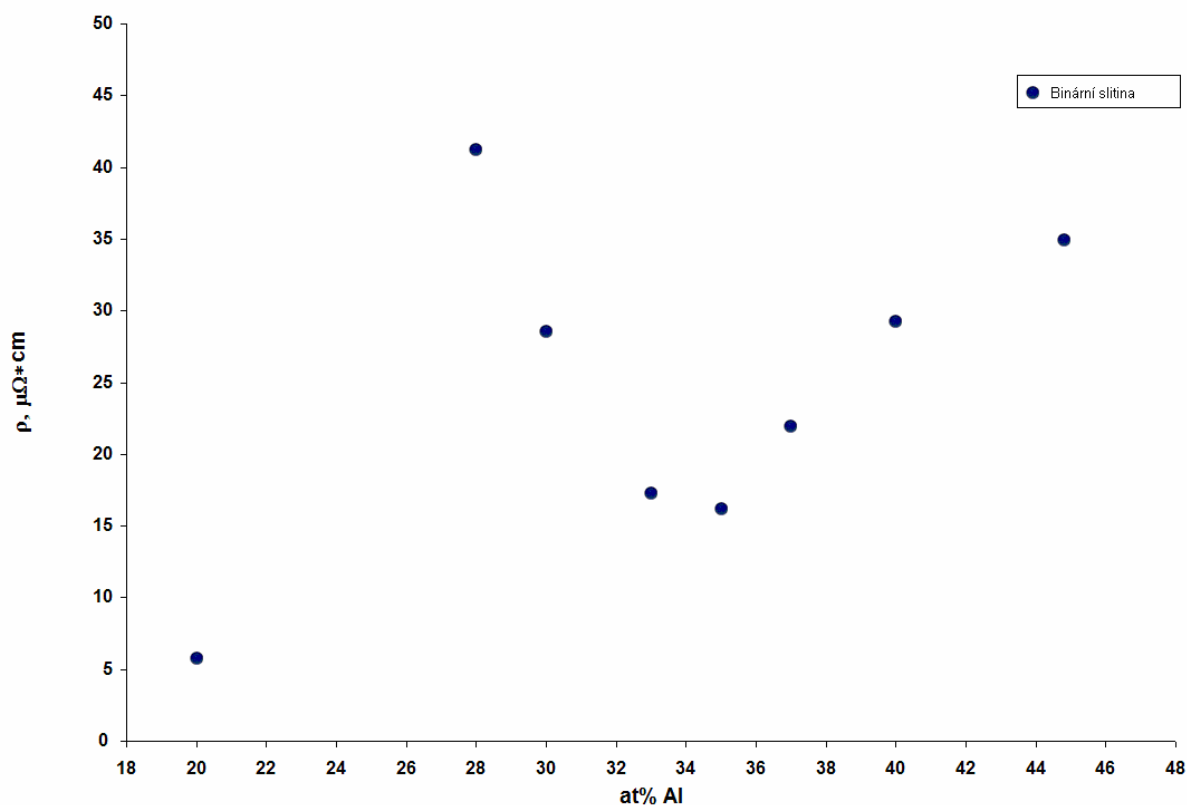
Zpravidla platí, čím více legujících prvků materiál obsahuje tím významnější vliv má teplotně nezávislá složka měrného elektrického odporu. U čistých kovů nebo uspořádaných slitin se stechiometrickým složením je teplotně nezávislá část měrného elektrického odporu ρ_S malá. Naopak čím více je slitina neuspořádaná a obsahuje větší množství legur, tím podstatnější vliv začíná mít teplotně nezávislá část měrného elektrického odporu ρ_S .

4.3.2.1. Velikost teplotně závislé části měrného elektrického odporu

Rozdílem hodnot měrného elektrického odporu při 291 K a 77 K se výrazně eliminuje vliv všech teplotně nezávislých faktorů, které ovlivňují měrný elektrický odpor slitiny. Je-li vzata v úvahu aditivita příspěvků k elektrickému odporu, představuje tento rozdíl fakticky rozdíl mezi příspěvkem od kmitů mříže při 291 K a 77 K, což můžeme brát jako jakési měřítko velikosti teplotně závislé části měrného elektrického odporu daného materiálu.

Binární slitiny

Teplotně závislá část měrného elektrického odporu (příspěvek tepelného pohybu) je nejdominantnější u slitin s nejvyšším stupněm uspořádání (B25) a je malý u neuspořádaných struktur (slitina B20) i u slitin s nízkým stupněm uspořádání (slitiny B33 až B37) (obr. 4.6).



Obrázek 4.6 Rozdíl hodnot měrného elektrického odporu při 291 K a 77 K binárních slitin

Legované slitiny

Stupeň uspořádání na dlouhou vzdálenost u legovaných slitin má podobný vliv jako u binárních slitin s ohledem na velikost teplotně závislé části měrného elektrického odporu.

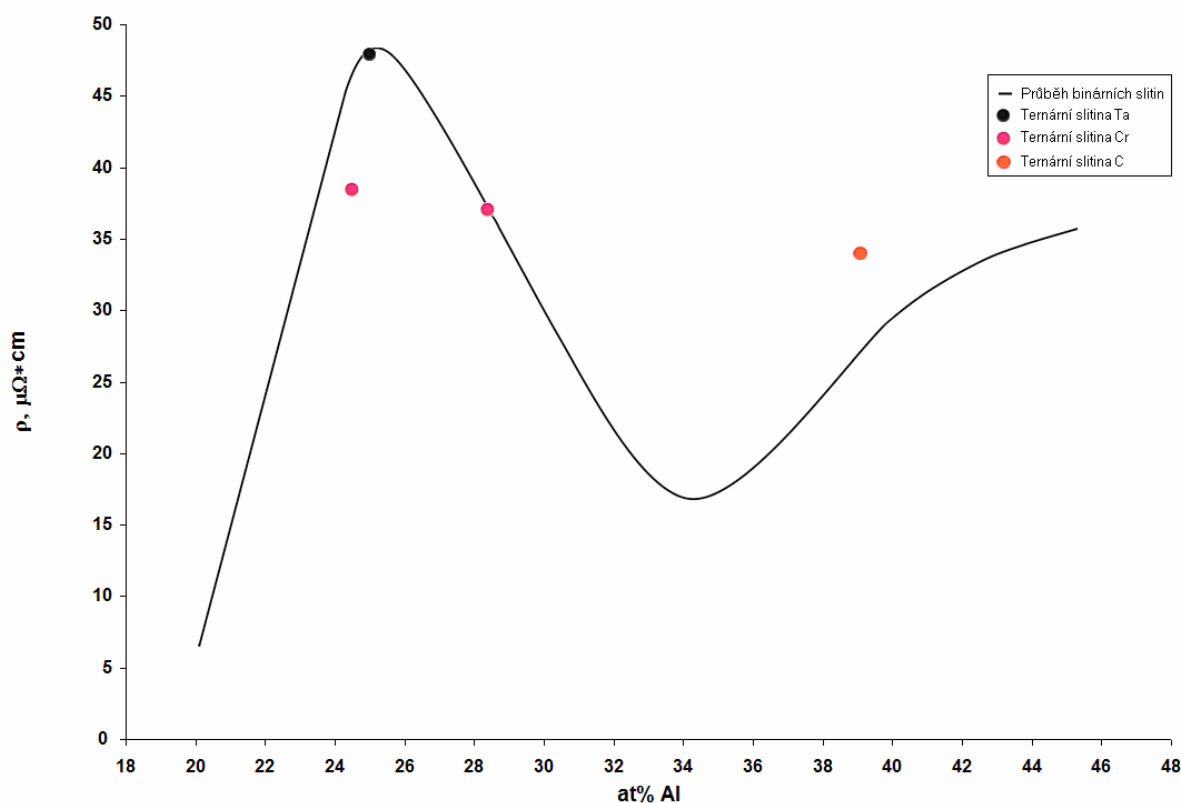
Legury ve většině případů snižují vliv ρ_T , snížením stupně uspořádání. Podobně jako u binárních slitin, slitiny se složením blízkým 25 at.% Al vykazují vyšší hodnoty teplotně závislé části než slitiny s nestechiometrickým složením (obr. 4.7).

Ternární slitiny

U zkoumaných ternárních slitin má ρ_T významný vliv na celkovou hodnotu měrného elektrického odporu.

Slitina TTa má stejně velkou hodnotu ρ_T jako binární slitina se stejným obsahem hliníku, takže stupeň uspořádání nebyl zřejmě výrazně ovlivněn (obr. 4.7).

U materiálu TCr1 je hodnota teplotně závislé části měrného elektrického odporu nižší než u binární slitiny se stejným obsahem hliníku, což naznačuje vliv Cr na snížení stupně uspořádání slitiny, tedy rozpuštění Cr v matici. U materiálu TCr2, jehož rozdíl hodnot měrného elektrického odporu je velmi podobný jako u materiálu TCr1, je nižší stupeň uspořádání, který je dán poměrem majoritních prvků Fe a Al, tedy odchylkou od ideální stechiometrie 3:1. Vliv legury zde není jasně vidět, protože rozdíl hodnot měrného elektrického odporu je identický s rozdílem hodnot u binární slitiny se stejným obsahem hliníku (obr. 4.7).

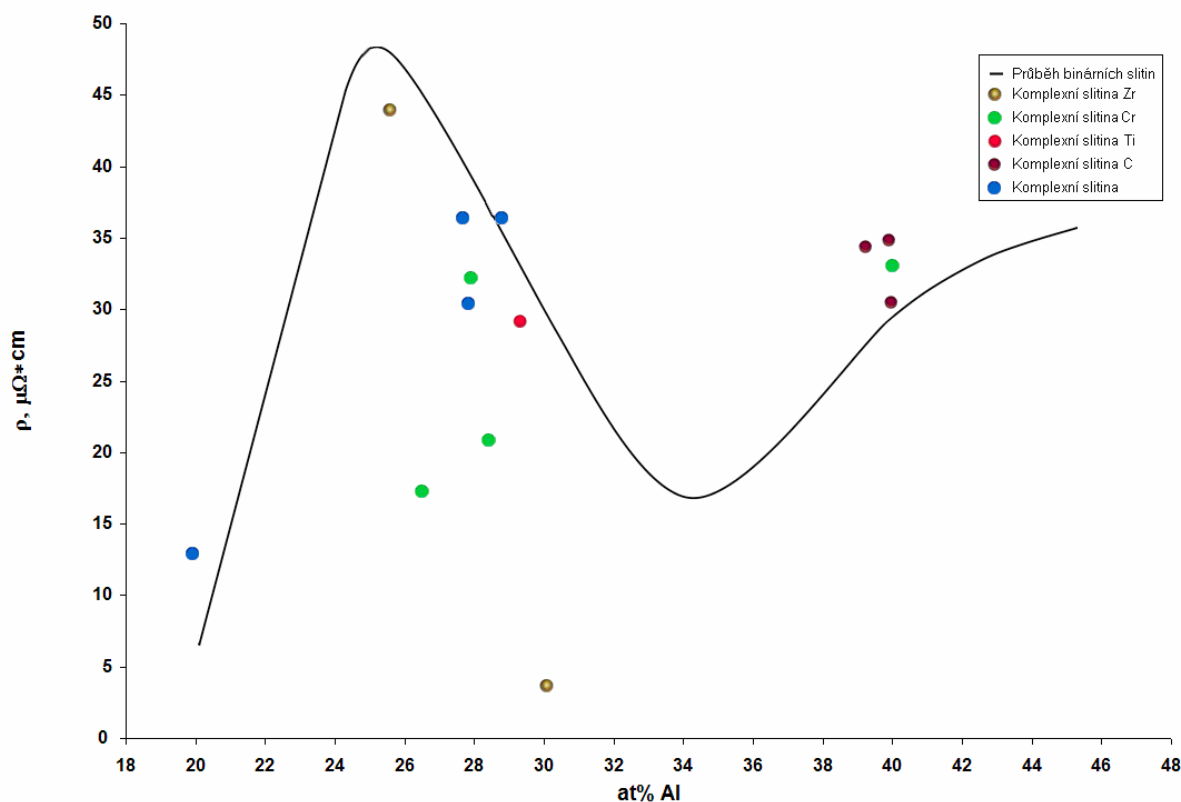


Obrázek 4.7 Rozdíl hodnot měrného elektrického odporu při 291 K a 77 K ternárních slitin

Hodnota ρ_T materiálu TC je vyšší než u binární slitiny se stejným obsahem hliníku. Hodnota je na úrovni binární slitiny s vyšším obsahem hliníku, což se zdá být v souladu s výše uvedenou představou o vlivu κ -fáze na obsah hliníku v matici (obr. 4.7).

Vzhledem k hodnotám ρ_T a ke stupni uspořádání má pravděpodobně hlavní legura Zr u materiálů KZr1 a KZr2 odlišný vliv. U materiálu KZr1 je hodnota ρ_T velice podobná hodnotě binární slitiny se stejným obsahem Al, tudíž má tato složka vliv na celkovou velikost měrného elektrického odporu. Materiál KZr2 má naopak teplotně závislou část měrného elektrického odporu absolutně zanedbatelnou (obr. 4.8).

Vliv dalších legur, nejvíce uhlíku, na slitiny skupiny KCr z hlediska hodnoty ρ_T je různý. U slitiny KCr1 je hodnota ρ_T nízká a vliv Cr, Zr a uhlíku na snížení stupně uspořádání je pravděpodobně velký. U slitiny KCr2, kde je koncentrace uhlíku velmi malá, je hodnota ρ_T vyšší. Velké množství uhlíku ve slitině KCr3 může mít podstatný vliv na snížení stupně uspořádání. Slitina KCr4 naopak neobsahuje žádný uhlík a podíl teplotně závislé části měrného elektrického odporu je u tohoto materiálu značný (obr. 4.8).



Obrázek 4.8 Rozdíl hodnot měrného elektrického odporu při 291 K a 77 K komplexních slitin

Komplexní slitina s Ti - materiál KTi - má v podstatě stejnou hodnotu teplotně závislé části měrného elektrického odporu jako binární slitina se stejným obsahem hliníku. Titan, jakožto nejvýznamnější legura, se buď zabudoval do matrice a snížil stupeň uspořádání jen nepatrně v porovnání s binární slitinou se stejným obsahem hliníku, anebo vytvořil s ostatními legurami precipitáty, které neovlivňují velikost odporu (obr. 4.8).

Komplexní slitiny KC1 a KC2 s hlavní legurou uhlíku se chovají velmi podobně jako ternární slitina s uhlíkem, a to tak, že vliv části měrného elektrického odporu ρ_T je vyšší než u binární slitiny se stejným obsahem hliníku. To opět naznačuje vliv vzniklé κ -fáze. Slitina KC3 obsahující jako další leguru mangan vykazuje podobné hodnoty jako binární slitina B40. To však s obsahem 1 at.% uhlíku naznačuje možnost tvorby karbidu manganu (obr. 4.8).

U tří ze čtyř komplexních slitin je vliv ρ_T poměrně významný i přes množství legur, které obsahují. Pravděpodobně to je spojeno s relativně vysokým stupněm uspořádání matrice a většina legur je obsažena v minoritních fázích. U jediné slitiny K1, která patří obsahem hliníku do neuspořádané oblasti podle binárního diagramu (obr. 2.1), je vliv ρ_T velmi malý (obr. 4.8).

4.4. Analýza struktur materiálů

Všechny materiály byly analyzovány ve dvou stavech: výchozím a po tepelném zpracování. U vybraných materiálů bylo použito i vysokoteplotní zpracování. Analýzy materiálů jsou prezentovány na výchozím stavu. Pokud po tepelném zpracování byly naměřeny anomální hodnoty elektrického odporu, jsou uvedeny výsledky analýzy struktury i těchto stavů materiálu.

4.4.1. Binární slitiny

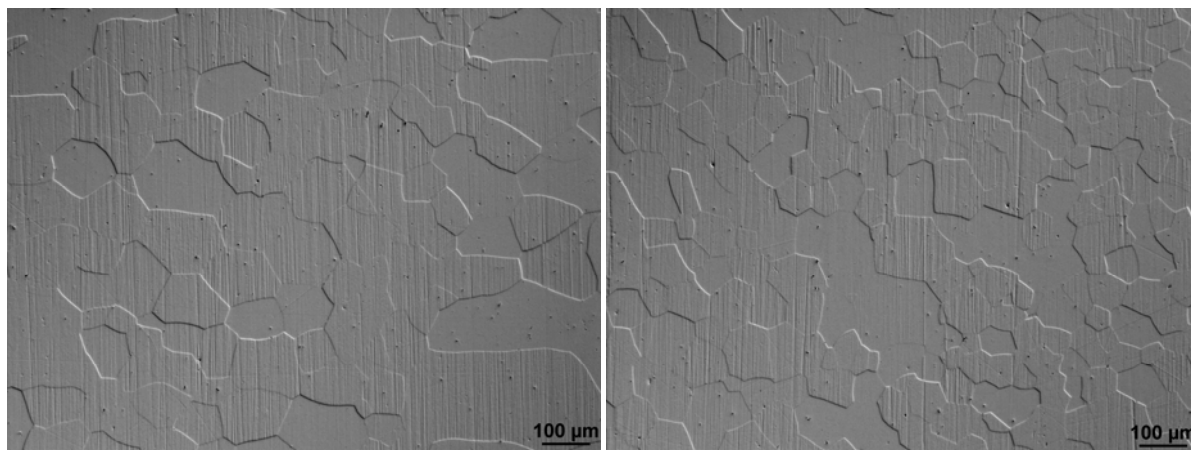
Bylo připraveno devět binárních slitin 20, 25, 28, 30, 33, 35, 37, 40 a 44,8 at.% Al s D0₃ (Fe₃Al) nebo B2 (FeAl) strukturou. Vlivem nežádoucí příměsi uhlíku ve výchozích surovinách obsahují mikrostruktury materiálů malé množství tmavých částic. EDX analýzou bylo zjištěno, že se jedná o grafit.

Výchozí stav binárních slitin je litý s výjimkou materiálu B40, který byl litý a válcovaný za tepla (obr. 4.9 a) až 4.17 a)).

Po tepelném zpracování 723 K/120 h nedošlo k viditelným změnám struktur. Pro porovnání je struktura po tepelném zpracování uvedena na obrázcích 4.9 b) až 4.17 b)).

Binární slitina s 20 at.% Al

Materiál B20 je tvořen rovnoosými zrny (obr. 4.9 a)). Zrna mají velikost 100 až 200 μm . Rozmístění tmavých částic o velikosti do 5 μm je náhodné, částice se vyskytují jak uvnitř zrn, tak na jejich hranicích.



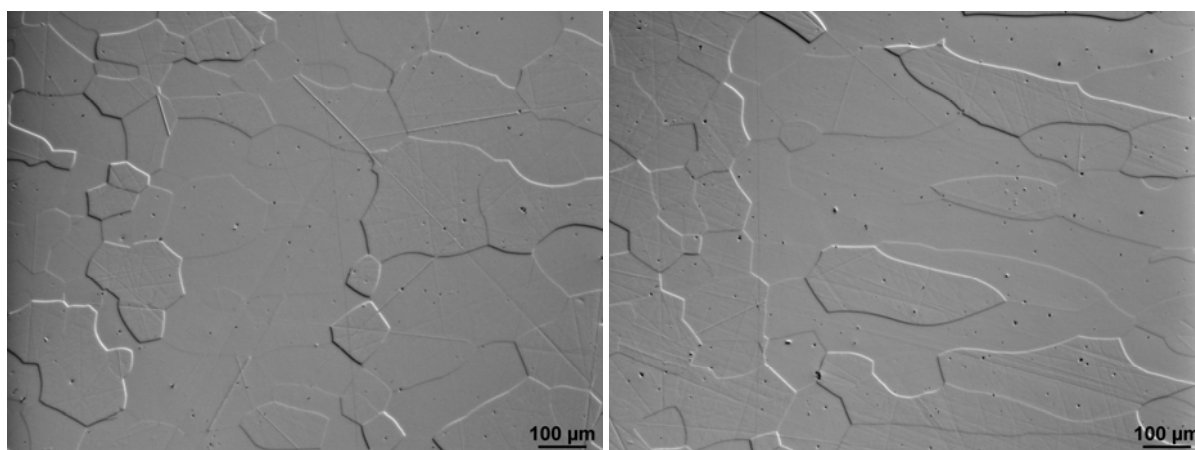
a)

b)

Obrázek 4.9 Struktura slitiny B20 a) výchozí stav, b) stav po tepelném zpracování 723 K/120 h

Binární slitina s 25 at.% Al

U materiálu B25 (obr. 4.10 a)) je velikost rovnoosých zrn 50 až 200 μm . Tmavé částice jsou v matici rozmístěny náhodně, jsou jak uvnitř zrn, tak na jejich hranicích. Jde o velmi jemné částice, jejichž velikost se pohybuje pod 5 μm .



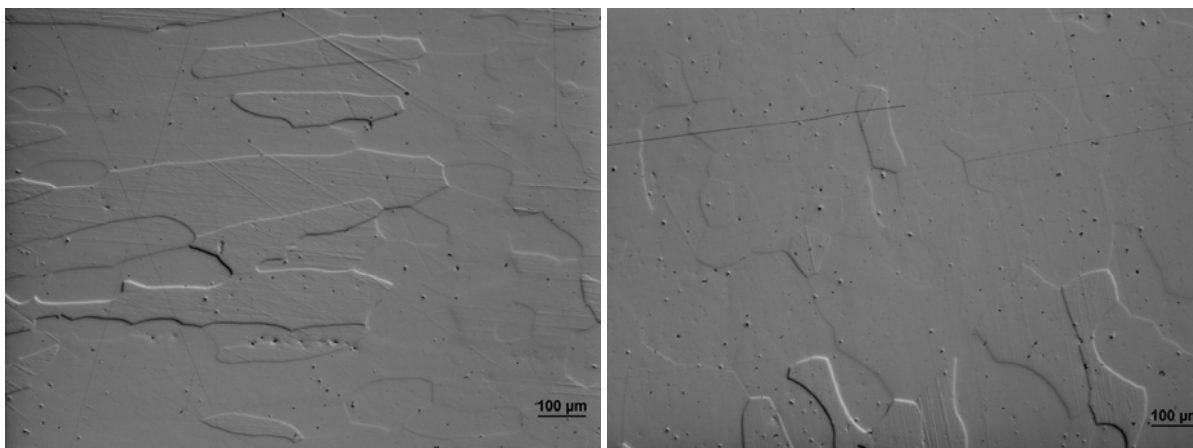
a)

b)

Obrázek 4.10 Struktura slitiny B25 a) výchozí stav, b) stav po tepelném zpracování 723 K/120 h

Binární slitina s 28 at.% Al

Vzorek materiálu B28 (obr. 4.11 a)) byl odebrán ve směru tuhnutí, proto jsou zrna protáhlá a jejich délka se pohybuje mezi 300 až 900 μm . Zrna se relativně obtížně zviditelňují pomocí oxidačně-leštící suspenze OP-S. Tmavé částice jsou rozmístěny uvnitř i po hranicích zrn, jejich velikost je do 5 μm .



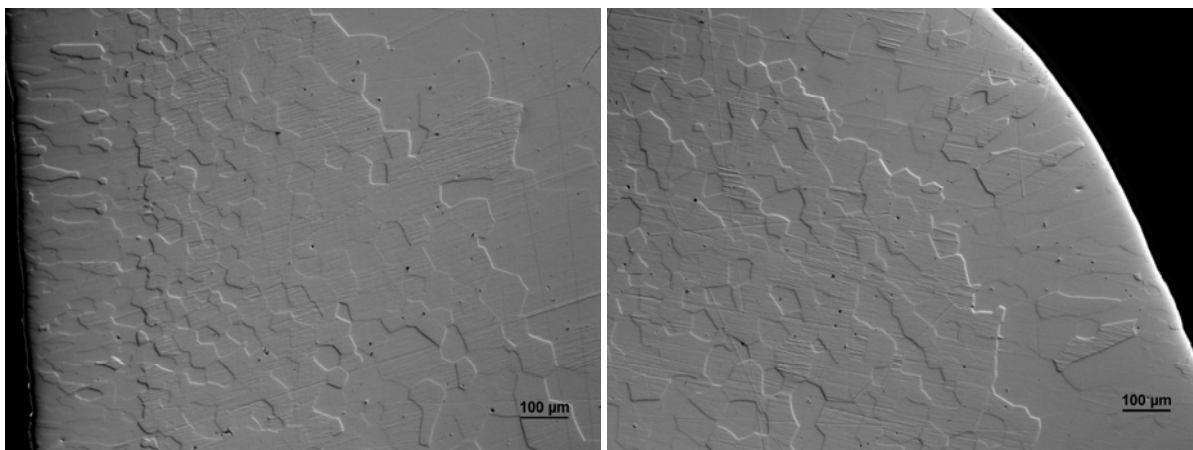
a)

b)

Obrázek 4.11 Struktura slitiny B25 a) výchozí stav, b) stav po tepelném zpracování 723 K/120 h

Binární slitina s 30 at.% Al

Materiál B30 je jemnozrný (obr. 4.12 a)) s velikostí rovnoosých zrn 50 až 100 μm. Po hranicích i uvnitř zrn jsou tmavé částice o velikosti pod 5 μm.



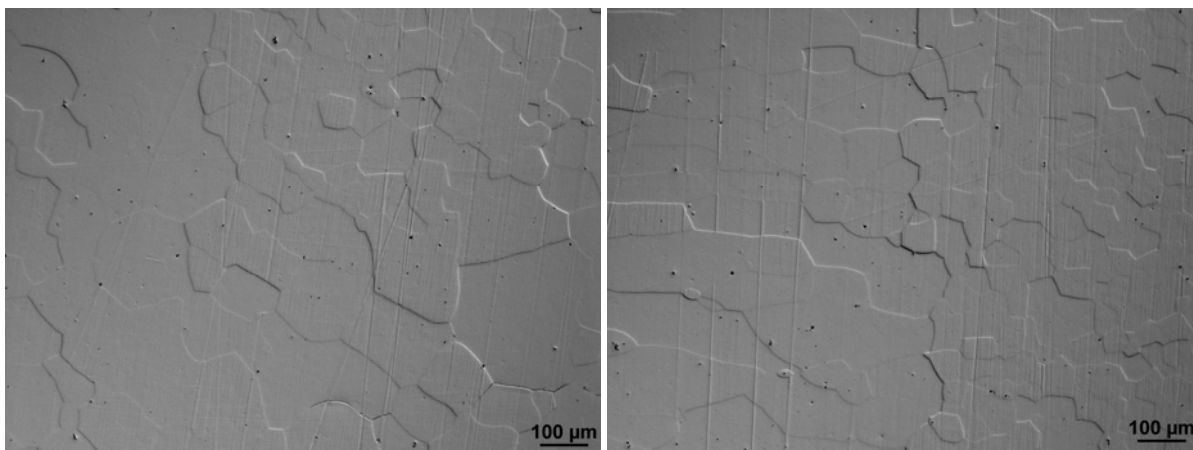
a)

b)

Obrázek 4.12 Struktura slitiny B30 a) výchozí stav, b) stav po tepelném zpracování 723 K/120 h

Binární slitina s 33 at.% Al

Struktura vzorku materiálu B33 je relativně jemnozrná (obr. 4.13 a)) s velikostí rovnoosých zrn 100 až 200 μm. Částice o velikosti pod 5 μm jsou po hranicích i uvnitř zrn.



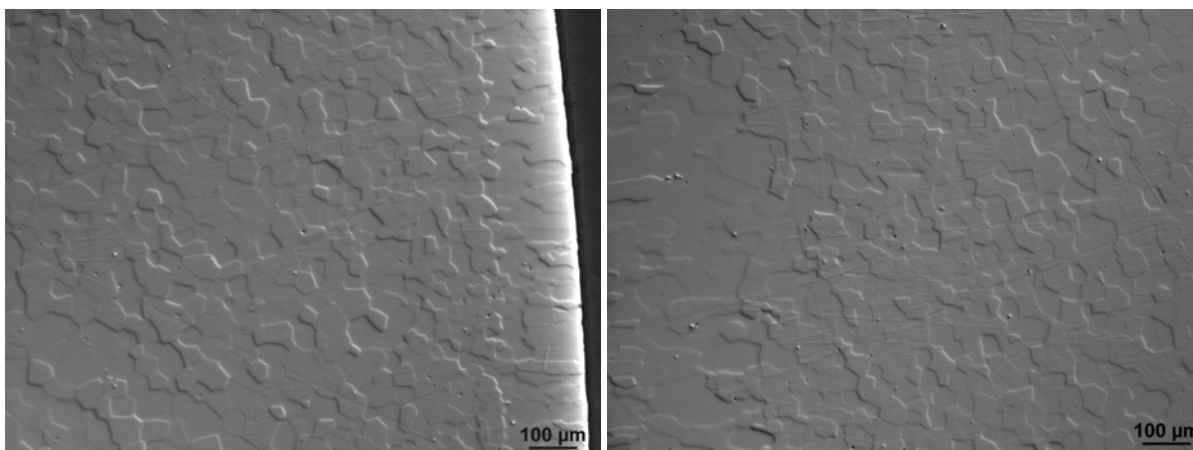
a)

b)

Obrázek 4.13 Struktura slitiny B33 a) výchozí stav, b) stav po tepelném zpracování 723 K/120 h

Binární slitina s 35 at.% Al

U materiálu B35 je jemnozrnná struktura (obr. 4.14 a)) s velikostí rovnoosých zrn 20 až 70 µm. Tmavé částice se vyskytují po hranicích i uvnitř zrn. Velikost částic je pod 5 µm.



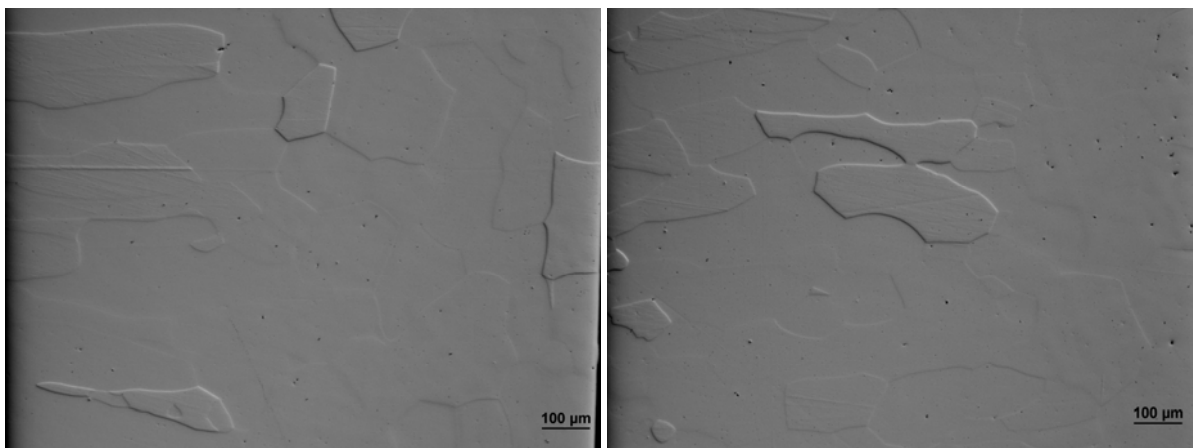
a)

b)

Obrázek 4.14 Struktura slitiny B35 a) výchozí stav, b) stav po tepelném zpracování 723 K/120 h

Binární slitina s 37 at.% Al

Ve struktuře materiálu B37 (obr. 4.15 a)) se vyskytují zrna protáhlá s délkou až 500 µm. Pomocí oxidačně-leštící suspenze OP-S se zrna poměrně obtížně zviditelňují. Tmavé částice jsou rozmístěny uvnitř i po hranicích zrn. Velikost částic je okolo 5 µm.



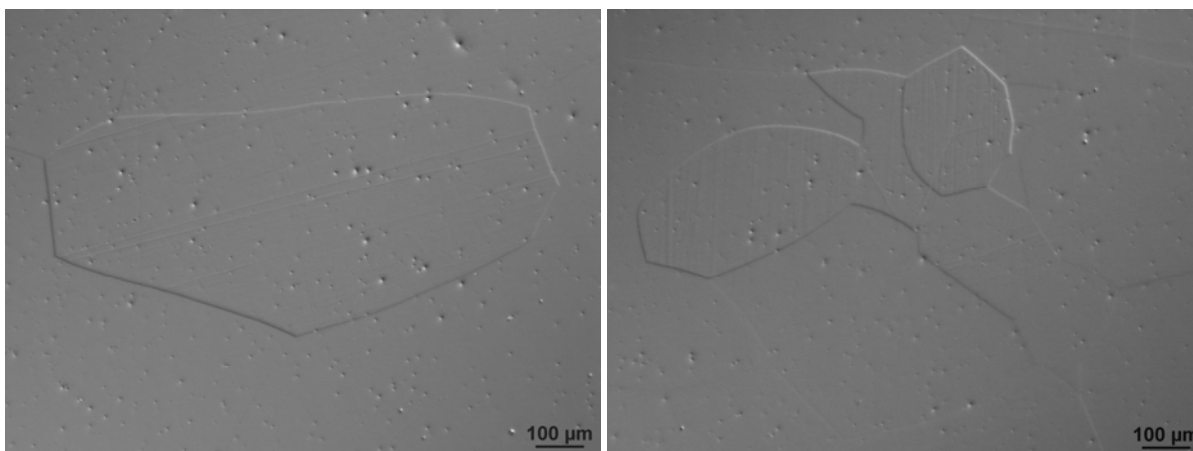
a)

b)

Obrázek 4.15 Struktura slitiny B37 a) výchozí stav, b) stav po tepelném zpracování 723 K/120 h

Binární slitina s 40 at.% Al

Válcovaný materiál B40 (obr. 4.16 a)) je velmi hrubozrnný s velikostí zrn 1200 µm. Bylo obtížné zviditelnit strukturu pomocí oxidačně-leštící suspenze OP-S. Tmavé částice jsou umístěny pravděpodobně v důlcích, které vznikly po leptání. Částice jsou rozmístěny uvnitř i po hranicích zrn.



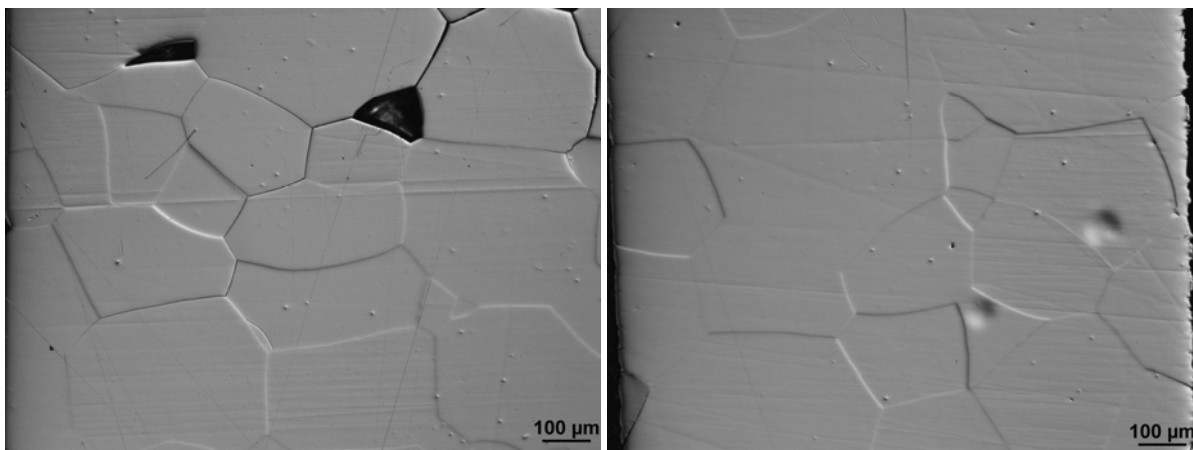
a)

b)

Obrázek 4.16 Struktura slitiny B40 a) výchozí stav, b) stav po tepelném zpracování 723 K/120 h

Binární slitina se 44,8 at.% Al

Vzorek materiálu B44,8 (obr. 4.16 a)) je hrubozrnný s velikostí zrn 300 až 500 µm. Ve struktuře byl zaznamenán výskyt jemných částic, rozmístěných uvnitř i po hranicích zrn, jejich velikost je do 5 µm. Materiál je velice křehký, jak naznačují trhliny a vytržená zrna.



a)

b)

Obrázek 4.17 Struktura slitiny B44.8 a) výchozí stav, b) stav po tepelném zpracování 723 K/120 h

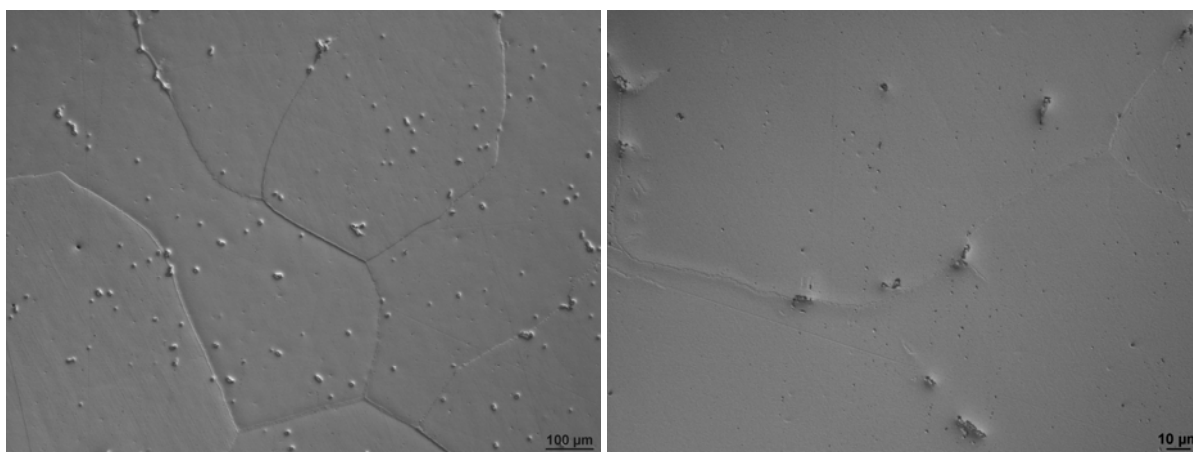
4.4.2. Ternární slitiny

Většina ternárních slitin byla připravena kvůli ověření vlivu konkrétní legury, která byla vybrána v technických slitinách.

Fáze, které se ve slitinách vyskytovaly, byly identifikovány předběžně morfologicky a jejich složení následně potvrzeno EDX analýzou.

Ternární slitina s legurou Ta

Materiál TTa je ve výchozím stavu hrubozrnný s velikostí zrna 400 až 1200 μm (obr. 4.18 a)). Světlá fáze je v materiálu rozmístěna jak po hranicích, tak uvnitř zrn (obr. 4.18 b)). Velikost částic fáze se pohybuje od 2 do 10 μm.



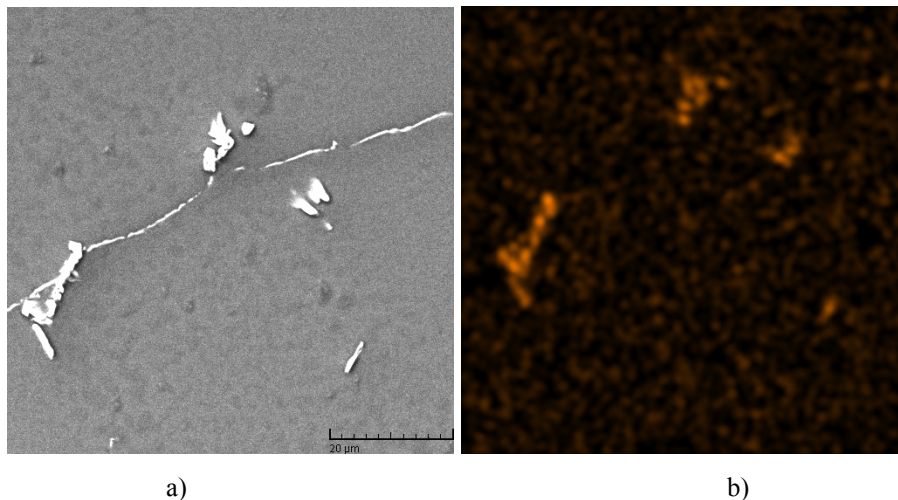
a)

b)

Obrázek 4.18 Struktura materiálu TTa ve výchozím stavu a) hranice zrn a částice, b) detail částic

Orientační mapping (obr. 4.19) prokázal, že se Ta částečně rozpustil v matici Fe₃Al a zbytek vytvořil částice ternární fáze se složením blízkým Fe(Ta,Al), to vyplývá z orientační

bodové analýzy (tab. 4.2). Analýza zjistila zastoupení jednotlivých prvků v matrici a světlé fázi.

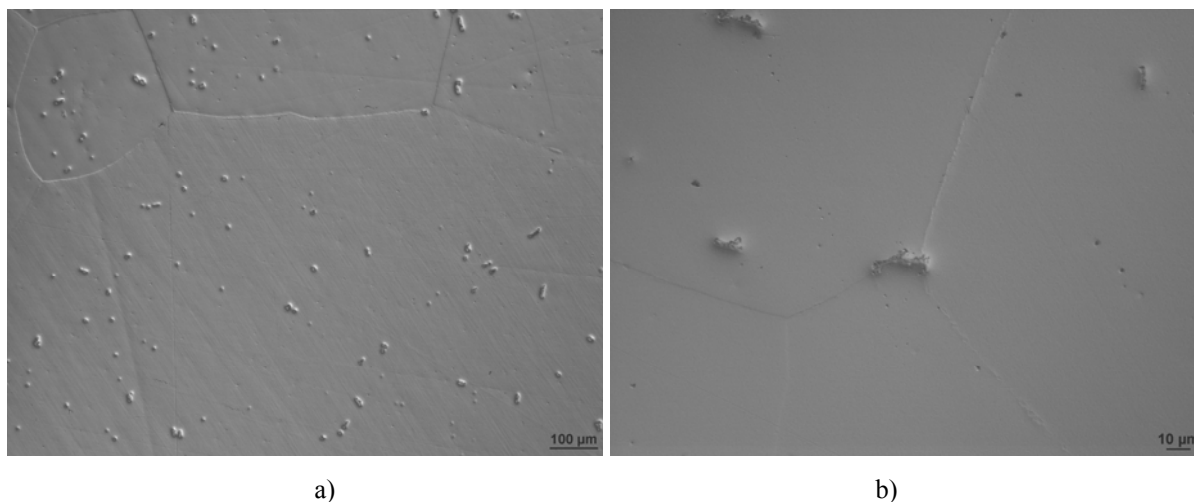


Obrázek 4.19 Orientační mapping materiálu TTa ve výchozím stavu a) SE, b) detekce Ta

Tabulka 4.2 Orientační bodová analýza materiálu [at.%] TTa ve výchozím stavu

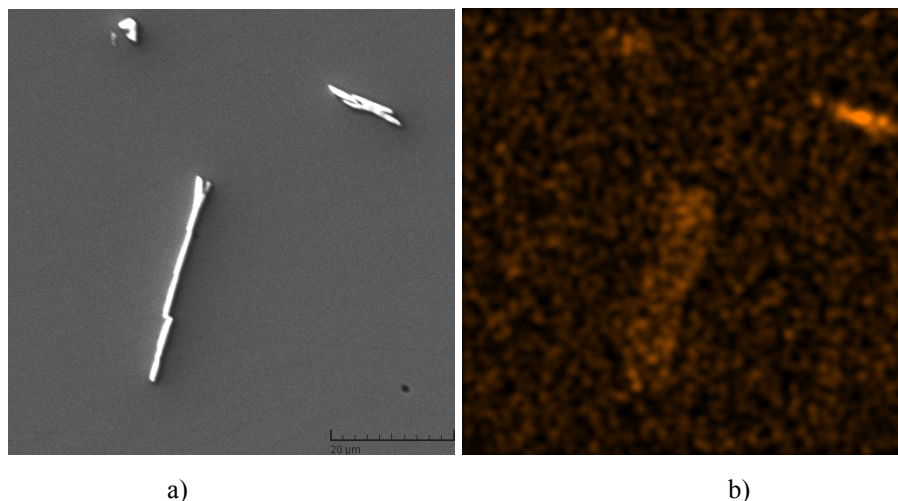
Spektrum	Al	Fe	Ta
Matrice	22,70	75,34	1,95
Světlá fáze	19,35	56,63	24,02

Po tepelném zpracování se velikost zrn nezměnila (obr. 4.20 a)), ale klesl počet částic světlé fáze (obr. 4.20 b)).



Obrázek 4.20 Struktura materiálu TTa po tepelném zpracování 723 K/120 h a) hranice zrn a částice, b) detail částic

Orientační mapping (obr. 4.21) ukázal, že vzrostl podíl Ta v matrici, což bylo potvrzeno i orientační bodovou analýzou (tab. 4.3).



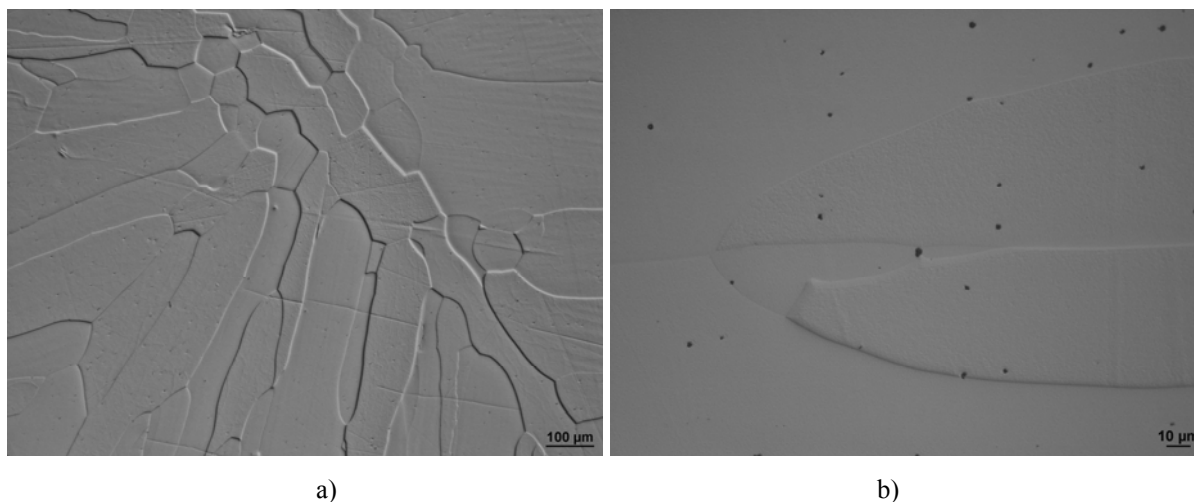
Obrázek 4.21 Orientační mapping materiálu TTa po tepelném zpracování 723 K/120 h a) SE, b) detence Ta

Tabulka 4.3 Orientační bodová analýza materiálu [at.%] TTa po tepelném zpracování 723 K/120 h

Spektrum	Al	Fe	Ta
Matrice	24,53	73,35	2,12
Světlá fáze	20,94	56,22	22,84

Ternární slitiny s legurou Cr

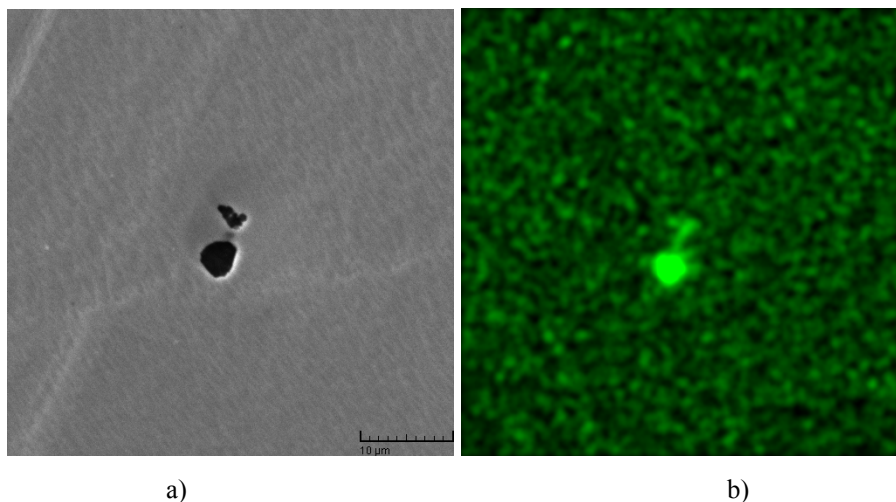
Materiál TCr1 je ve výchozím stavu velmi hrubozrnný s velikostí zrn 200 až 800 µm (obr. 4.22 a)). Zrna jsou protáhlá ve směru lití. Tmavé částice v zrnech mají velikost pod 2 µm (obr. 4.22 b)).



Obrázek 4.22 Struktura materiálu TCr1 ve výchozím stavu a) hranice zrn a částice, b) detail částic

Orientačním mappingem (obr. 4.23) bylo zjištěno, že se Cr rozpustil v matici Fe₃Al. Chemické složení tmavé fáze odpovídá matici, ale je zde výrazně vyšší zastoupení Al na úkor Fe, což naznačuje nerozpuštěný Al.

Orientační bodovou analýzou (tab. 4.4) bylo určeno procentní zastoupení jednotlivých prvků.

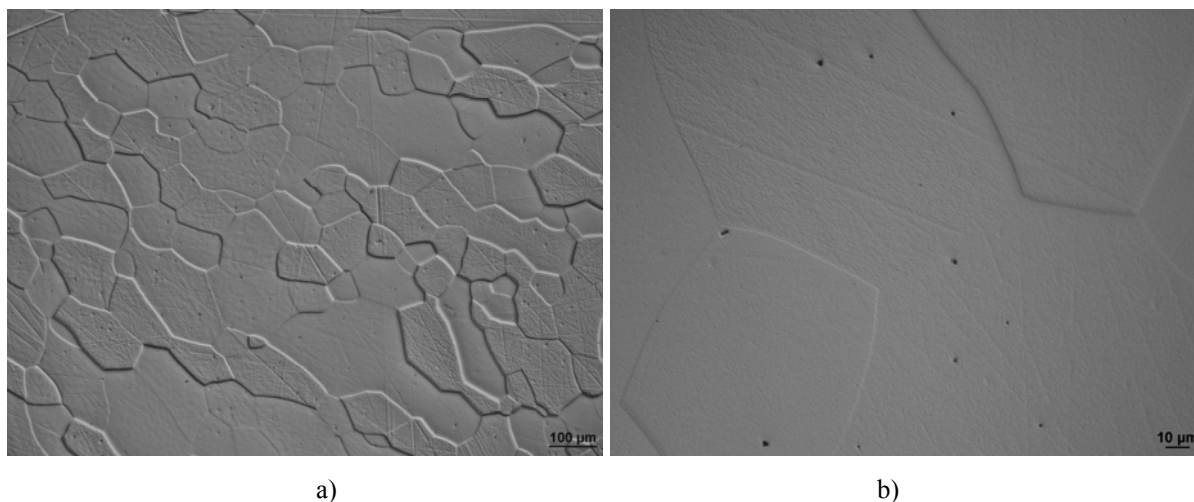


Obrázek 4.23 Orientační mapping materiálu TCr1 ve výchozím stavu a) SE, b) detekce Al

Tabulka 4.4 Orientační bodová analýza materiálu [at. %] TCr1 ve výchozím stavu

Spektrum	Al	Fe	Cr
Matrice	22,54	74,62	2,84
Tmavá fáze	79,23	16,87	3,89

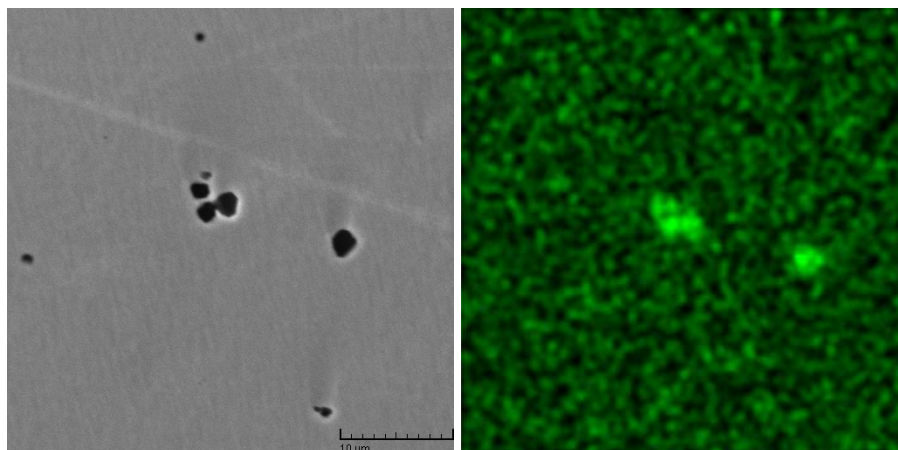
Materiál TCr2 je ve výchozím stavu jemnozrný s velikostí zrn 20 μm až 200 μm (obr. 4.24 a)). V zrnech se nacházejí částice tmavé fáze o velikosti do 2 μm (obr. 4.24 b)).



Obrázek 4.24 Struktura materiálu TCr2 ve výchozím stavu a) hranice zrn a částice, b) detail částic

Orientační mapping (obr. 4.25) prokázal, že se Cr rozpustil v matici Fe_3Al . Složení částic tmavé fáze je podobné složení matrice, ale s vyšším podílem Al stejně jako u předchozího materiálu.

Složení bylo přesněji určeno pomocí orientační bodové analýzy (tab. 4.5).



a)

b)

Obrázek 4.25 Orientační mapping TCr2 ve výchozím stavu a) SE, b) detekce Al

Tabulka 4.5 Orientační bodová analýza materiálu [at.%] TCr2 ve výchozím stavu

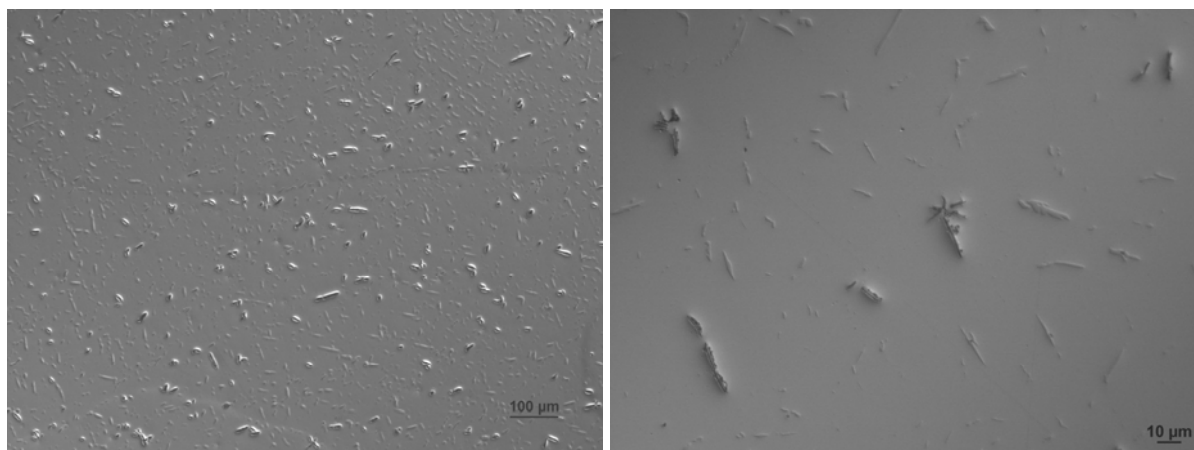
Spektrum	Al	Fe	Cr
Matrice	24,61	72,32	3,07
Tmavá fáze	77,75	21,17	1,07

Ternární slitina s legurou C

Struktura materiálu TC je ve výchozím stavu hrubozrnná, velikost zrn je 500 až 1000 μm (obr. 4.26 a)). Ve struktuře byly kromě matrice FeAl identifikovány dvě fáze.

Částice světlé fáze ve formě velmi jemných jehliček, které jsou rozmístěny po hranicích zrn, mají velikost pod 15 μm (obr. 4.26 b)).

Lupínky tmavé fáze mají velikost až 50 μm .



a)

b)

Obrázek 4.26 Struktura materiálu TC ve výchozím stavu a) hranice zrn a částice, b) detail částic

Část uhlíku zřejmě vytvořila s Fe a Al světlou κ -fází a zbytek uhlíku se vyloučil ve formě grafitických lupínků. Chemické složení světlé fáze nebylo možné určit přesně, protože

detekce uhlíku je při EDX analýze velmi orientační. Morfologie světlé fáze odpovídá fázi κ a tmavá fáze odpovídá svou morfologií grafitu [66].

Orientační bodová analýza (tab. 4.6) potvrdila předpoklad složení jednotlivých fází.

Tabulka 4.6 Orientační bodová analýza materiálu [at.%] TC ve výchozím stavu

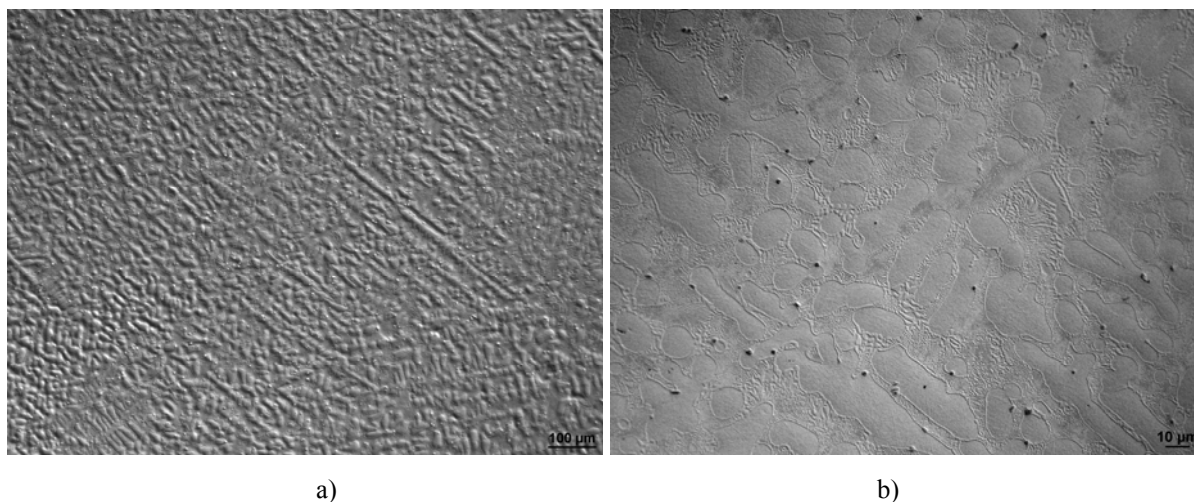
Spektrum	Al	Fe	C
Matrice	38,31	61,69	-
κ -fáze	27,03	63,78	9,19
Grafit	1,32	3,81	94,87

4.4.3. Komplexní slitiny s převahou jednoho prvku

4.4.3.1. Komplexní slitiny s dominantním zastoupením Zr

Slitina KZr1

U materiálu KZr1 ve výchozím stavu (obr. 4.27) není možné stanovit velikost zrn. Kromě matrice na bázi Fe_3Al obsahuje materiál vysoké procento Lavesovy fáze, proto se zviditelnění zrn pomocí oxidačně-leštící suspenze OP-S nezdařilo. Materiál dále obsahuje částice o velikosti do 2 μm , které jsou rozmístěny v celém objemu materiálu.



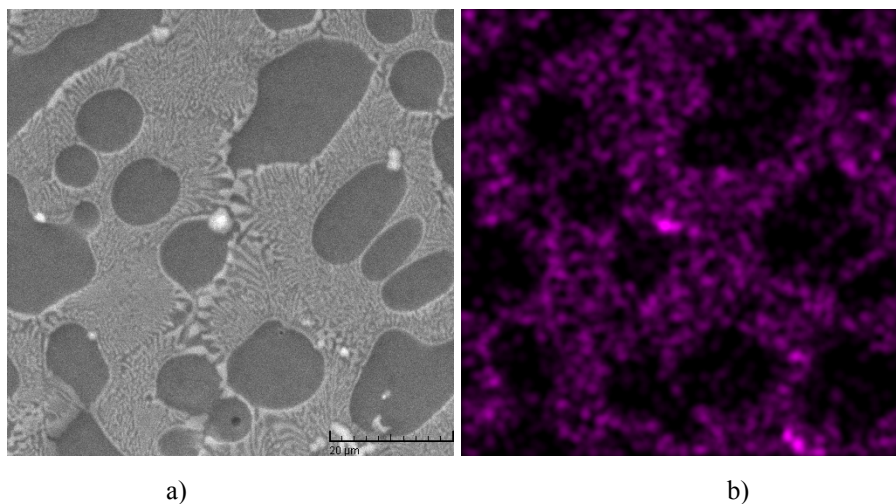
Obrázek 4.27 Struktura materiálu KZr1 ve výchozím stavu a) morfologie povrchu, b) detail Lavesovy fáze

Lavesova fáze i částice jsou podle orientačního mappingu (obr. 4.28) fáze obsahující Zr. Přítomnost bóru není možné EDX analýzou prokázat. Další legury se v matrici rozpustily bez vzniku dalších fází.

Obsah analyzovatelných prvků (tab. 4.7) hlavně v matrici neodpovídá předepsanému složení (tab. 4.1). Jak bylo uvedeno v kapitole 2.2., Zr má velkou afinitu k bóru. Při analýze

matrice se objevil i Zr, který má ve slitinách Fe-Al minimální rozpustnost, lze předpokládat, že v matrici vznikly velmi jemně dispergované ZrB_2 částice, které nejsou vidět ani pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu.

Po tepelném zpracování nebyl vidět rozdíl na morfologii materiálu, ale po EDX analýze byl zjištěn velký nárůst podílu Zr v matrici (tab. 4.8). To naznačuje další precipitaci ZrB_2 v materiálu.



Obrázek 4.28 Orientační mapping materiálu KZr1 ve výchozím stavu a) SE, b) detekce Zr

Tabulka 4.7 Orientační bodová analýza materiálu [at.%) KZr1 ve výchozím stavu

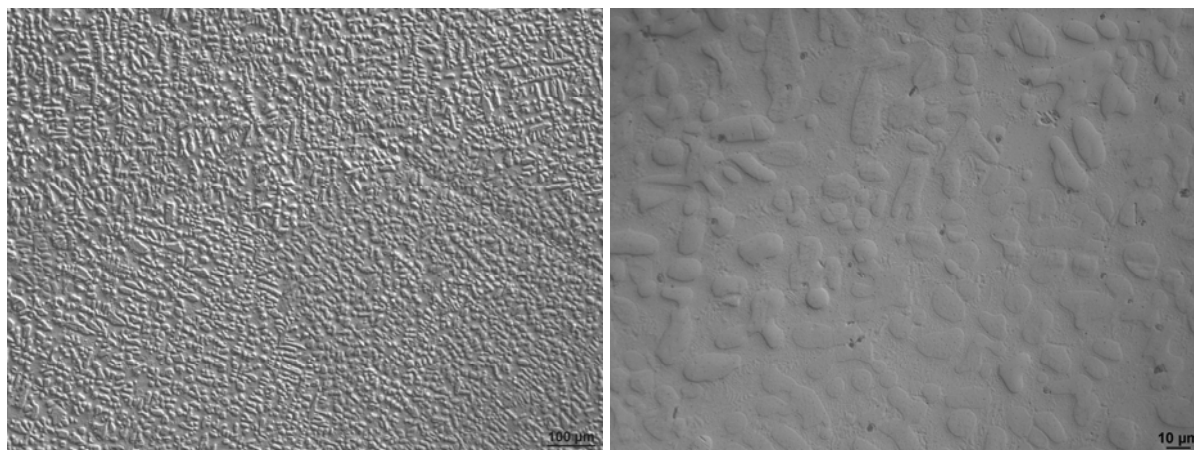
Spektrum	Al	Fe	Zr	Mn	Cr
Matrice	24,35	72,3	2,84	0,3	0,22
Lavesova fáze	22,57	64,83	12,03	0,27	0,3
Částice	8,18	28,87	61,5	0,55	0,91

Tabulka 4.8 Orientační bodová analýza materiálu [at.%) KZr1 po tepelném zpracování 723 K/120 h

Spektrum	Al	Fe	Zr	Mn	Cr
Matrice	25,65	73,68	5,74	0,32	0,62
Lavesova fáze	22,77	64,83	11,23	0,47	0,7
Částice	8,38	28,97	61,0	0,75	0,91

Slitina KZr2

U materiálu KZr2 ve výchozím stavu (obr. 4.29) není možné stanovit velikost zrn, stejně jako u předchozího materiálu. Obsahuje opět vysoké procento Lavesovy fáze a oxidačně-leštící suspenzí OP-S nebylo možné zrna vyvolat. Materiál také obsahuje částice, které jsou rozmístěny v celém objemu materiálu. Částice mají velikost do 2 μm .



a)

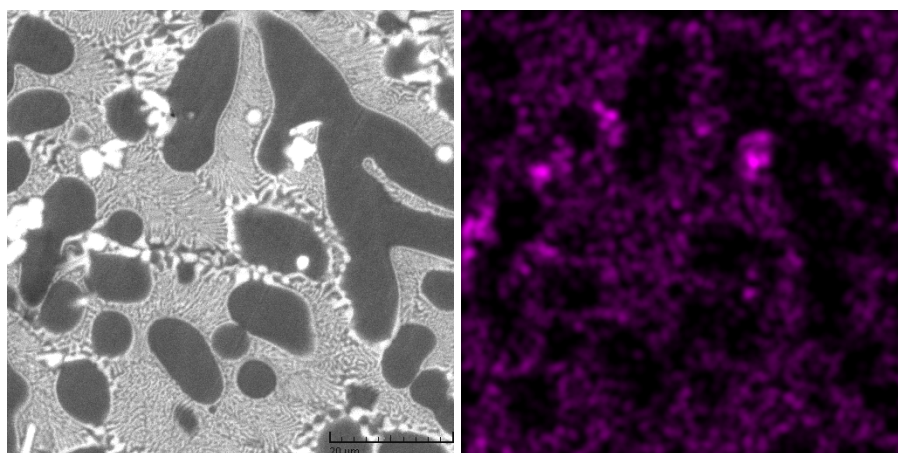
b)

Obrázek 4.29 Struktura materiálu KZr2 ve výchozím stavu a) morfologie povrchu, b) detail Lavesovy fáze

Lavesova fáze i částice jsou podle orientačního mappingu (obr. 4.30) fáze s vysokým obsahem Zr. Přítomnost bóru není možné EDX analýzou prokázat. Další legury se v matrici zřejmě rozpustily bez vzniku dalších fází.

Z analýzy také plyne, že zastoupení prvků (tab. 4.9) obsažených v matrici neodpovídá předepsanému složení (tab. 4.1). I u tohoto materiálu došlo pravděpodobně ke vzniku velmi jemných ZrB_2 jako u materiálu KZr1. Hlavní rozdíl mezi materiály KZr1 a KZr2 v obsahu legur je v množství bóru, přičemž KZr2 obsahuje velmi malé množství bóru. Proto je množství ZrB_2 v matrici KZr2 menší než u KZr1.

Po tepelném zpracování materiálu KZr2 nebyl chemickou analýzou zjištěn podstatný rozdíl ve složení jednotlivých fází proti výchozímu stavu.



a)

b)

Obrázek 4.30 Orientační mapping materiálu KZr2 ve výchozím stavu a) BSE, b) detekce Zr

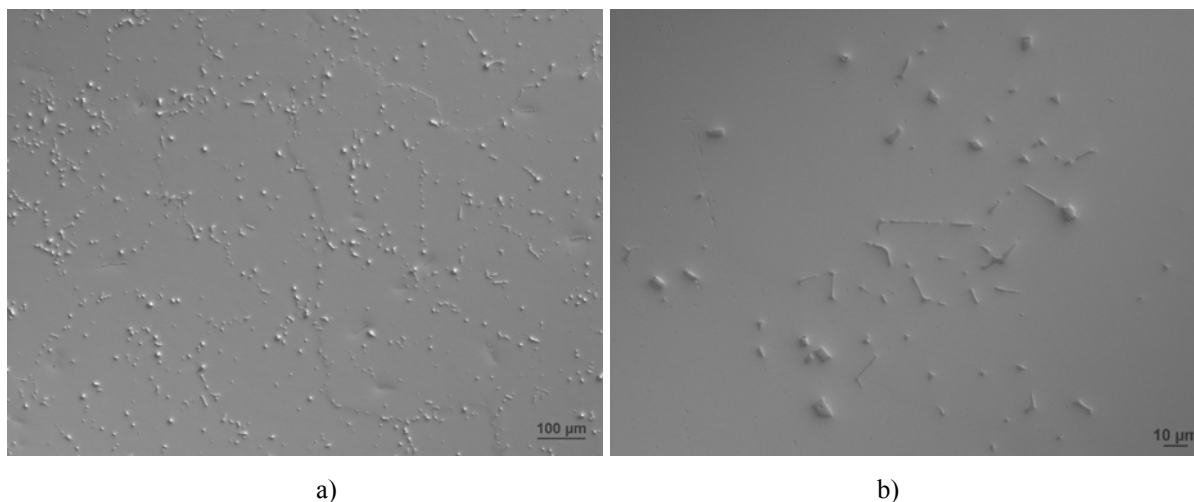
Tabulka 4.9 Orientační bodová analýza materiálu [at. %] KZr2 ve výchozím stavu

Spektrum	Al	Fe	Zr	Mn	Cr
Matrice	28,99	69,84	0,84	0,12	0,2
Lavesova fáze	25,54	63,26	10,86	0,19	0,15
Částice	8,96	31	59,03	0,51	0,51

4.4.3.2. Komplexní slitiny s dominantním zastoupením Cr

Slitina KCr1

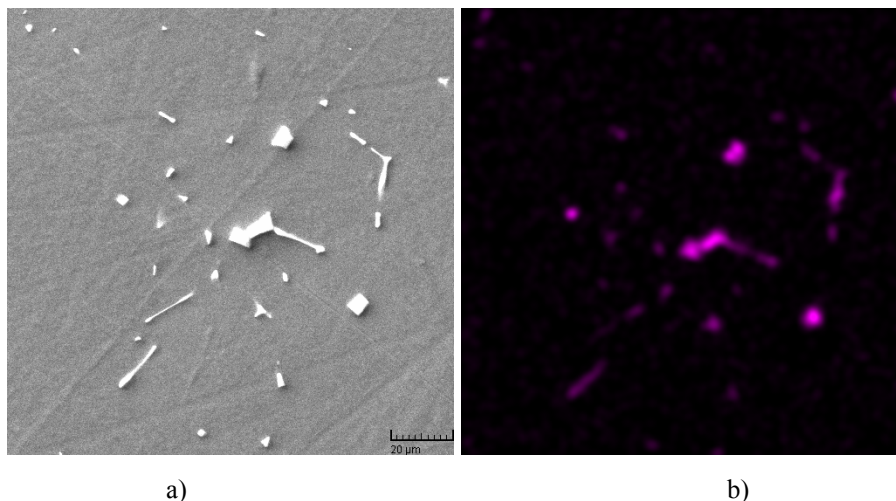
Materiál KCr1 je ve výchozím stavu hrubozrnný, velikost zrn je okolo 500 μm (obr. 4.31 a)). Materiál obsahuje dva druhy částic vyloučených na hranicích i uvnitř zrn. Částice světlé fáze mají velikost do 5 μm . Částice ve tvaru tyčinek jsou dlouhé od 5 do 15 μm (obr. 4.31 b)).



Obrázek 4.31 Struktura materiálu KCr1 ve výchozím stavu a) hranice zrn a částice, b) detail částic

Orientační mapping (obr. 4.32) prokázal, že světlá fáze i tyčinky obsahují vyšší procento Zr a že světlá fáze je pravděpodobně karbid zirkonia.

EDX analýza (tab. 4.10) určila orientační složení všech fází obsažených v materiálu.



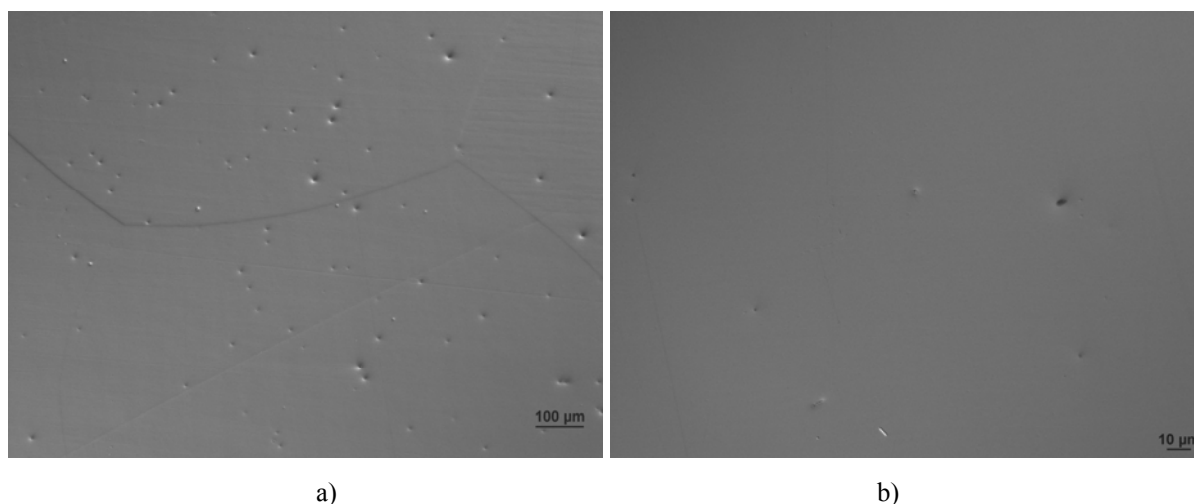
Obrázek 4.32 Orientační mapping materiálu KCr1 ve výchozím stavu a) SE, b) detekce Zr

Tabulka 4.10 Orientační bodová analýza materiálu [at.%] KCr1 ve výchozím stavu

Spektrum	Al	Fe	Zr	Cr	C
Matrice	24,72	67,62	1,63	3,42	2,61
Světlá fáze	0,78	6,42	25,34	0,51	66,94
Tyčinky	24,37	61,66	5,46	2,97	5,55

Slitina KCr2

Materiál KCr2 (obr. 4.33 a)) je ve výchozím stavu hrubozrnný, velikost zrn je 1000 µm. Materiál obsahuje drobné tmavé částice vyloučené na hranicích i uvnitř zrn. Velikost částic je do 5 µm (obr. 4.33 b)).

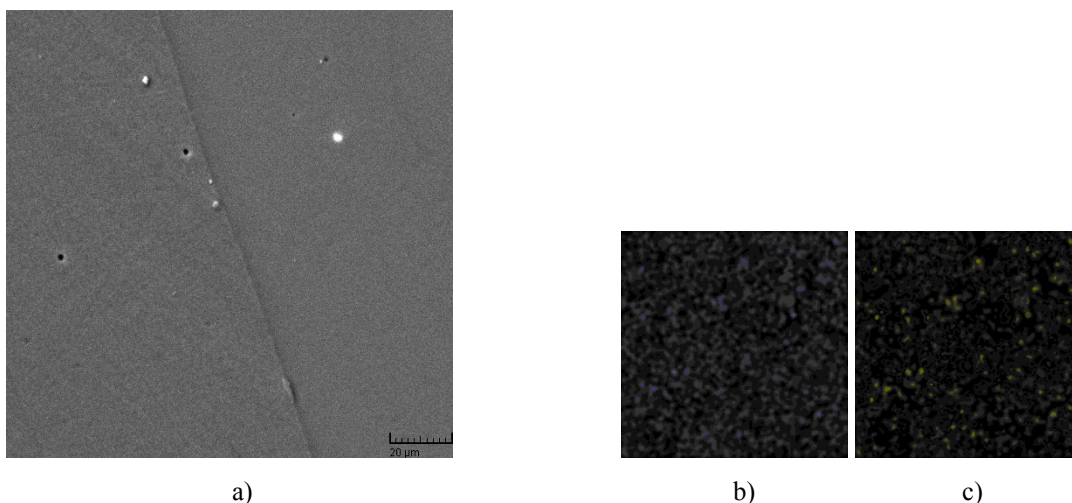


Obrázek 4.33 Struktura materiálu KCr2 ve výchozím stavu a) hranice zrn a částice, b) detail částic

Orientační mapping (obr. 4.34) prokázal, že světlé částice jsou nečistoty po leštění, které zůstaly na povrchu, obsahují Si a O, jedná se tedy pravděpodobně o brusivo. Tmavé

částice obsahují Ce, uhlík a S. Síra se dostala do materiálu patrně s ostatními legurami jako nežádoucí příměs.

Orientační bodová analýza (tab. 4.11) určila přesněji složení jednotlivých fází.



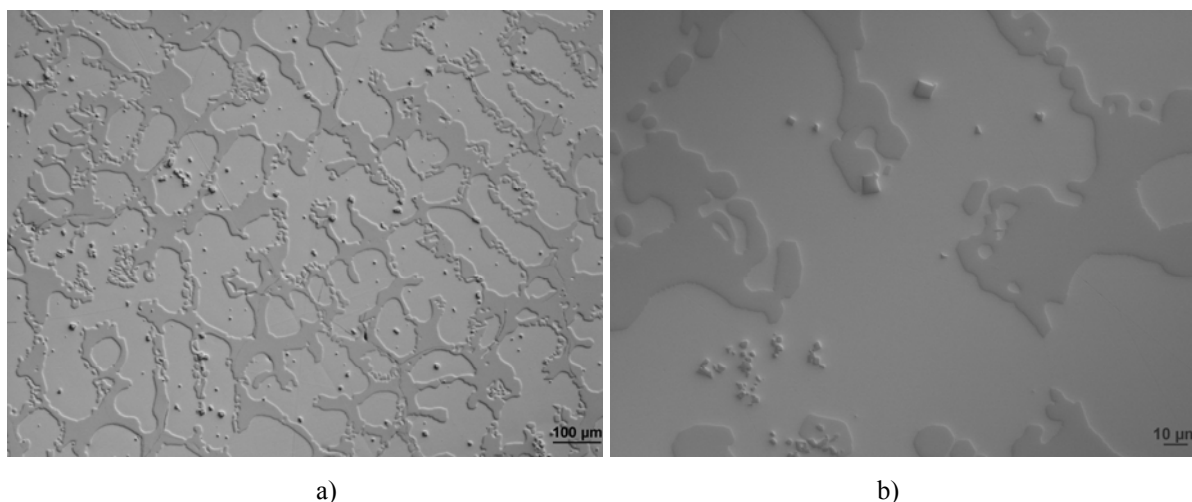
Obrázek 4.34 Orientační mapping materiálu KCr1 ve výchozím stavu a) SE, b) detekce Ce, c) detekce S

Tabulka 4.11 Orientační bodová analýza materiálu [at.%] KCr2 ve výchozím stavu

Spektrum	Al	Fe	Ce	Ni	Cr	S	C
Matrice	25,96	68,2	0,11	0,27	2,63	-	2,82
Tmavá částice	25,96	68,2	0,94	0,22	1,70	4,34	3,75

Slitina KCr3

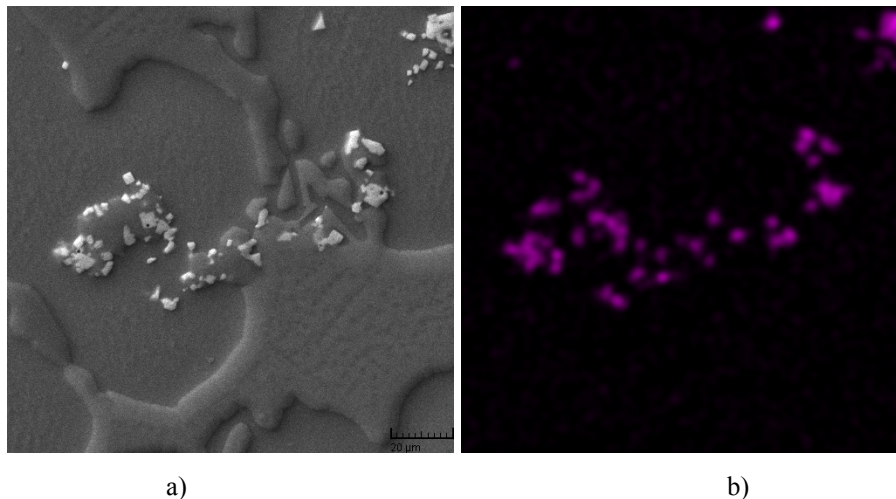
U materiálu KCr3 ve výchozím stavu není možné stanovit velikost zrn (obr. 4.35 a)), protože obsahuje 40 % tmavé fáze a zviditelnění zrn pomocí oxidačně-leštící suspenze OP-S se nezdařilo. Procento tmavé fáze bylo určeno pomocí softwaru NIS-Elements AR 3.1. Tmavá fáze se zdá být souvisle propojena (perkolorována) v celém objemu materiálu, podle morfologie se jedná o κ -fázi. Vyskytují se zde i čtvercové částice o velikosti 5 až 15 μm (obr. 4.35 b)).



Obrázek 4.35 Struktura materiálu KCr3 ve výchozím stavu a) morfologie povrchu, b) detail κ -fáze a částic

Tmavá fáze byla identifikována orientační bodovou analýzou jako κ -fáze. Částice byly identifikovány, pomocí orientačního mappingu a bodové analýzy (obr. 4.36), jako částice karbidu Zr. Ostatní legující prvky se v materiálu zřejmě rozpustily bez vzniku dalších fází.

Složení fází bylo určeno orientační bodovou analýzou (tab. 4.12).

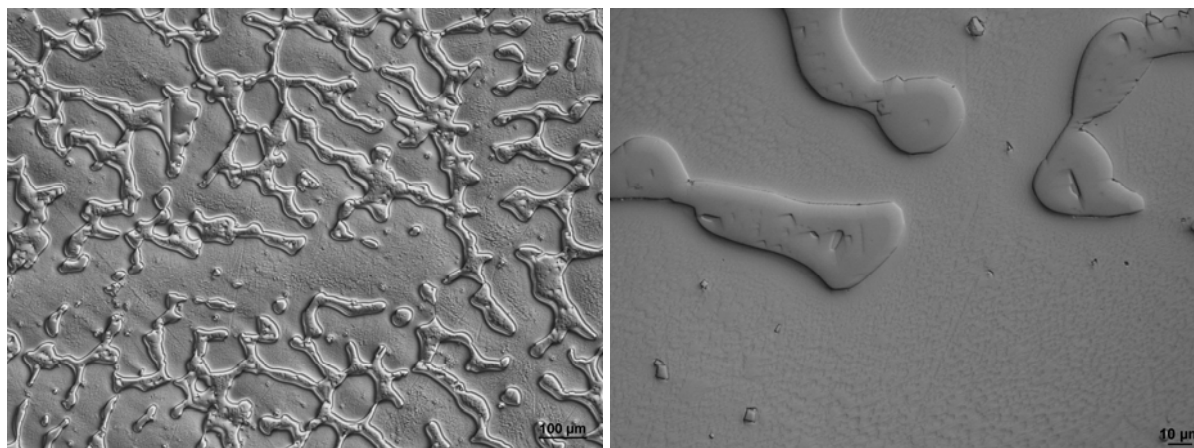


Obrázek 4.36 Orientační mapping materiálu KCr3 ve výchozím stavu a) SE, b) detekce Zr

Tabulka 4.12 Orientační bodová analýza materiálu [at. %] KCr3 ve výchozím stavu

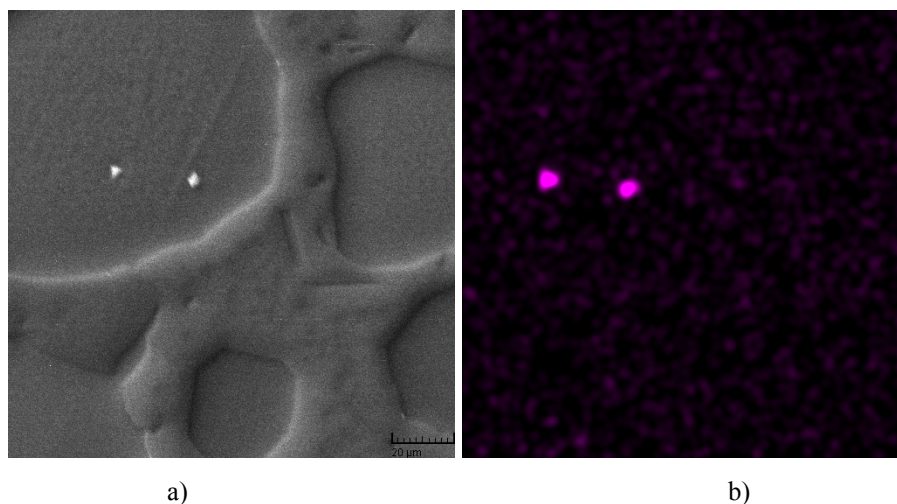
Spektrum	Al	Fe	Zr	Ni	Cr	C
Matrice	26,55	66,78	1,19	0,37	2,32	2,8
κ -fáze	22,9	67,43	1,58	0,38	4,6	3,12
Částice	2,37	6,4	27,21	0,16	0,37	63,49

Velikost zrna u materiálu KCr3 po vysokoteplotním zpracování 1273 K/200 h není možné stanovit (obr. 4.37 a)), protože obsahuje 30 % κ -fáze a zviditelnění struktury se pomocí oxidačně-leštící suspenze OP-S nezdařilo. Procento κ -fáze bylo určeno pomocí softwaru NIS-Elements AR 3.1. κ -fáze se oproti výchozímu stavu částečně rozpustila, ale i tak zůstává v celém objemu perkolovaná. Karbidické částice se také částečně rozpustily a jejich velikost je do 5 μm (obr. 4.37 b)). Nové fáze se z matrice nevytloučily.



a) b)
Obrázek 4.37 Struktura materiálu KCr3 po vysokoteplotním zpracování 1273 K/200 h
a) morfologie povrchu, b) detail κ -fáze a částic

Orientační mapping (obr. 4.38) ukázal pouze malé změny ve složení jednotlivých fází. Chemická analýza určila zastoupení prvků (tab. 4.13) v jednotlivých fázích materiálu (tab. 4.1).



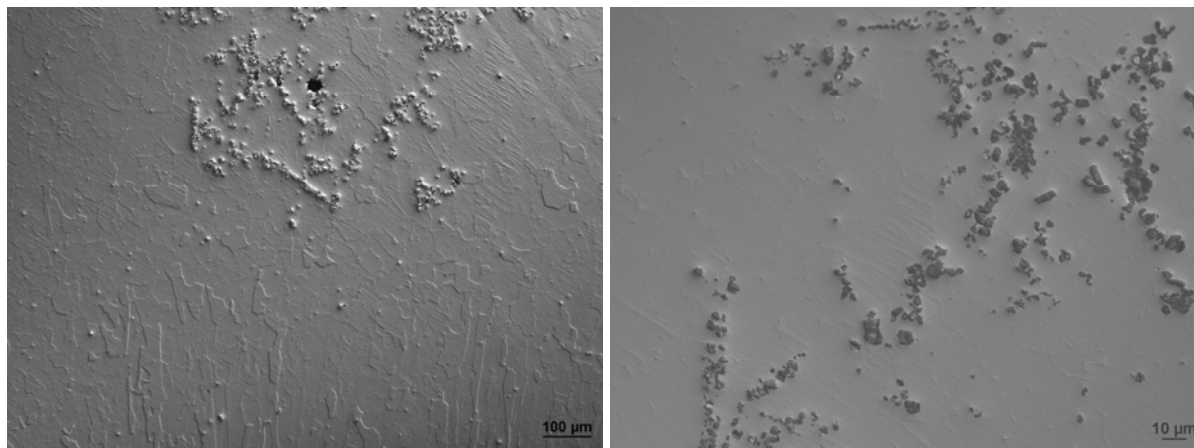
a) b)
Obrázek 4.38 Orientační mapping materiálu KCr3 po vysokoteplotním zpracování 1273 K/200 h a) SE, b) detekce Zr

Tabulka 4.13 Orientační bodová analýza materiálu [at.%] KCr3 po tepelném zpracování 1273 K/200 h

Spektrum	Al	Fe	Zr	Ni	Cr	C
Matrice	27,45	65,88	1,29	0,38	2,31	2,7
κ -fáze	21,91	66,42	2,08	0,51	4,97	4,12
Částice	2,27	6,5	26,21	0,16	0,47	64,39

Slitina KCr4

Materiál KCr4 je ve výchozím stavu jemnozrný, velikost zrn je 50 až 150 μm (obr. 4.39 a)). Materiál obsahuje shluky tmavých částic. Velikost částic se pohybuje od 5 do 20 μm (obr. 4.39 b)).



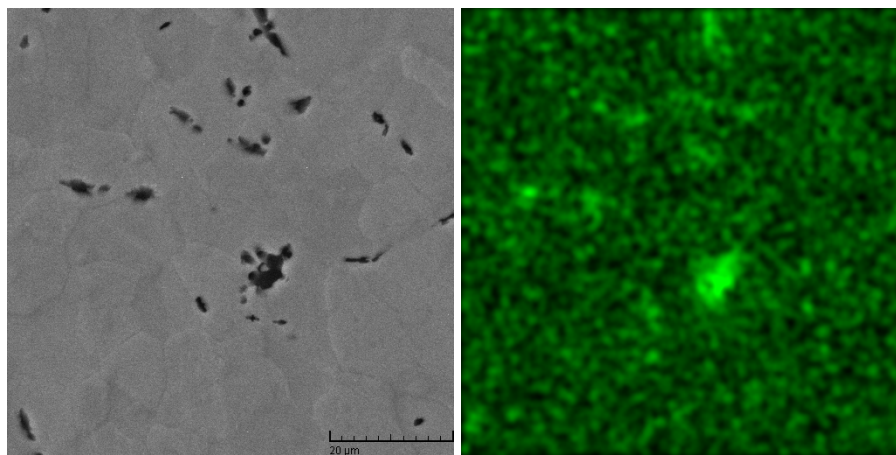
a)

b)

Obrázek 4.39 Struktura materiálu KCr4 ve výchozím stavu a) hranice zrn a částice, b) detail částic

Po orientačním mappingu (obr. 4.40) bylo zjištěno, že může jít o částice Al_2O_3 . Legující prvky se v materiálu rozpustily bez vzniku dalších fází.

Orientační bodová analýza určila (tab. 4.14) složení fází.



a)

b)

Obrázek 4.40 Orientační mapping materiálu KCr4 ve výchozím stavu a) SE, b) detekce Al

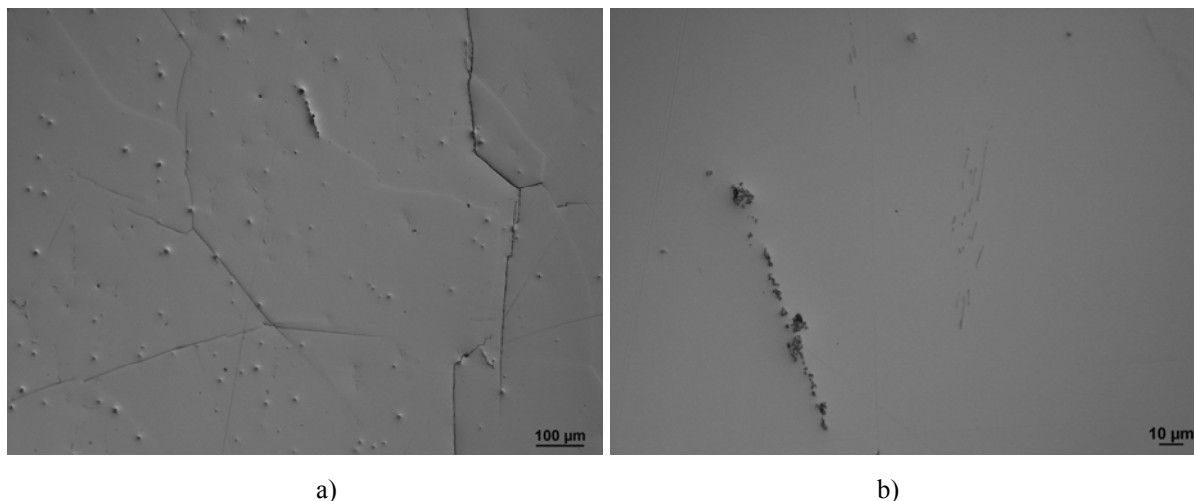
Tabulka 4.14 Orientační bodová analýza materiálu [at.%] KCr4 ve výchozím stavu

Spektrum	Al	Fe	Zr	Cr
Matrice	31,81	64,01	0,73	3,45
Tmavá fáze	96,20	2,31	-	1,49

4.4.3.3. Komplexní slitiny s dominantním zastoupením Ti

Slitina KTi

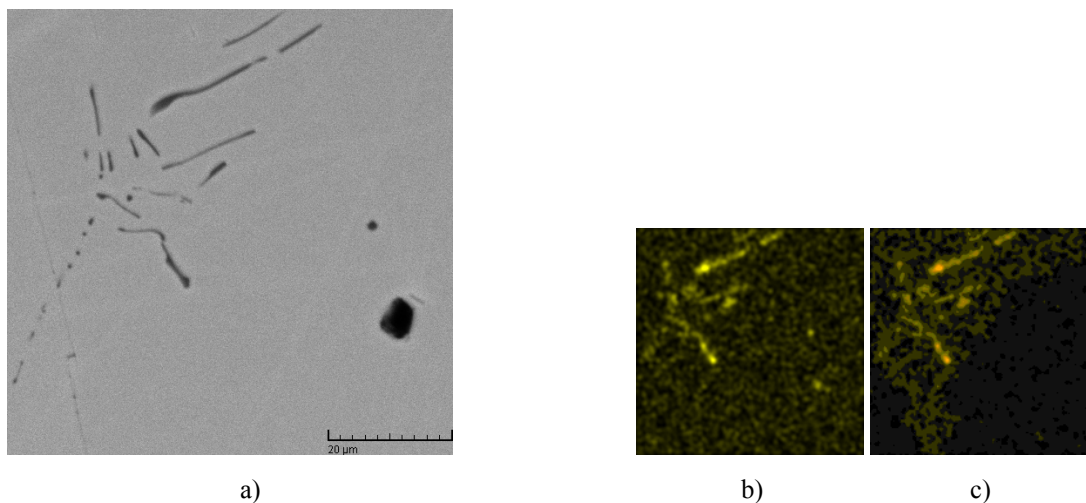
Materiál KTi ve výchozím stavu je hrubozrnný (obr. 4.41 a)), velikost zrn je 200 až 500 μm . Materiál obsahuje dva druhy částic: jednak tmavé částice, které v některých místech shlukují, a jednak tyčinky. Velikost tmavých částic je okolo 5 μm , tyčinky jsou od 5 do 15 μm (obr. 4.41 b)).



Obrázek 4.41 Struktura materiálu KTi ve výchozím stavu a) hranice zrn a částice, b) detail částic

Orientačním mappingem (obr. 4.42) bylo zjištěno, že částice jsou sirníky titanu a tmavá fáze je karbid titanu. Síra byla detekována jen v částicích. Síra se do materiálu dostala patrně s legurou jako nežádoucí příměs, případně nedokonalým vyčištěním tavicí pece před odléváním tohoto materiálu.

Obsah jednotlivých prvků v materiálu byl určen orientační bodovou analýzou (tab. 4.15).



Obrázek 4.42 Orientační mapping materiálu KTi ve výchozím stavu a) SE, b) detekce Ti, c) detekce S

Tabulka 4.15 Orientační bodová analýza materiálu [at. %] KTi ve výchozím stavu

Spektrum	Al	Fe	Ti	S	C
Matrice	28,32	69,58	2,0	-	0,1
Tmavá fáze	23,73	72,99	3,27	-	1
Tyčinky	10,07	38,14	33,37	17,43	-

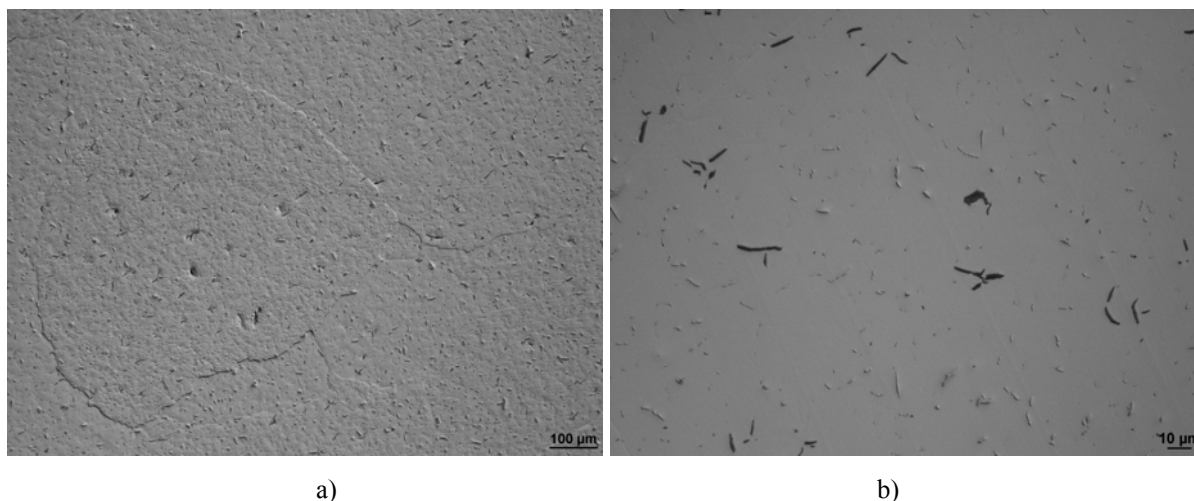
4.4.3.4. Komplexní slitiny s dominantním zastoupením C

Slitina KC1

Struktura materiálu KC1 je v základním stavu hrubozrnná, velikost zrn je mezi 400 až 600 μm , ale vyskytují se zde i jemná zrna o velikosti 50 až 100 μm (obr. 4.43 a)).

Částice světlé fáze se vyloučily ve formě velmi jemných jehliček o velikosti 5 až 10 μm .

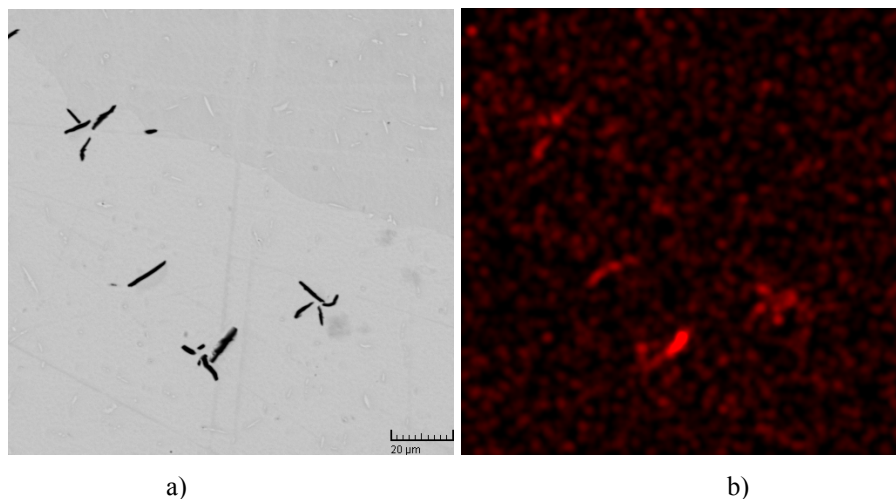
Lupínky tmavé fáze mají velikost 5 až 15 μm (obr. 4.43 b)).



Obrázek 4.43 Struktura materiálu KC1 ve výchozím stavu a) hranice zrn a částice, b) detail částic

Orientační mapping (obr. 4.44) ukázal, že část atomů uhlíku vytvořila spolu s Fe a Al κ -fázi. Zbytek uhlíku se vyloučil ve formě grafitu. Titan se rozpustil v matrici.

Orientační bodová analýza určila zastoupení prvků (tab. 4.16) v jednotlivých fázích materiálu.



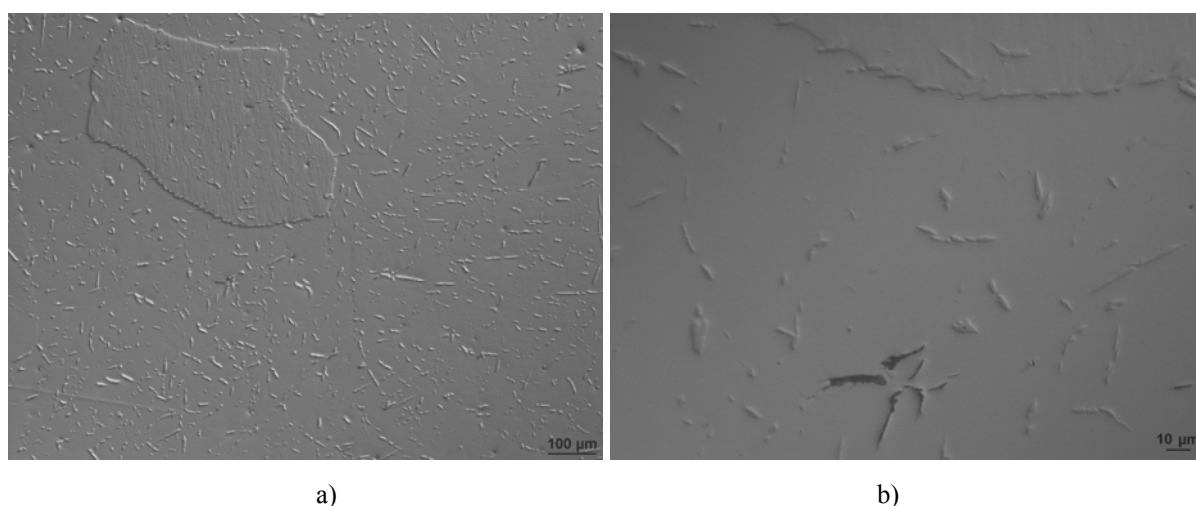
Obrázek 4.44 Orientační mapping materiálu KC1 ve výchozím stavu a) SE, b) detekce C

Tabulka 4.16 Orientační bodová analýza materiálu [at.%) KC1 ve výchozím stavu

Spektrum	Al	Fe	Ti	C
Matrice	38,55	61,25	0,2	-
κ-fáze	36,60	57,20	-	6,21
Grafit	1,7	2,05	-	96,25

Slitina KC2

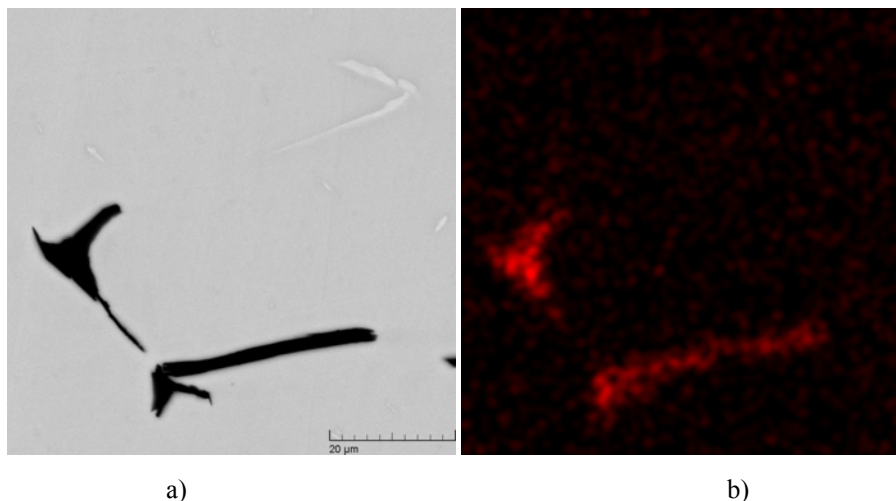
Materiál KC2 je hrubozrnný, velikost zrn je 500 až 1000 µm (obr. 4.45 a)). Materiál obsahuje kromě matrice na bázi FeAl dvě fáze, tmavou a světlou. Velikost tmavých lupínků je 10 až 30 µm, světlá fáze se vyloučila v jemných jehlicích o velikosti 5 až 15 µm (obr. 4.45 b)).



Obrázek 4.45 Struktura materiálu KC2 ve výchozím stavu a) hranice zrn a částice, b) detail částic

Orientační mapping (obr. 4.46) ukázal, že část uhlíku vytvořil s Fe a Al jemnou κ-fázi. Zbytek uhlíku se vyloučil ve formě grafitu. Titan se rozpustil v matrici.

Chemické složení materiálu bylo určeno orientační bodovou analýzou (tab. 4.17).



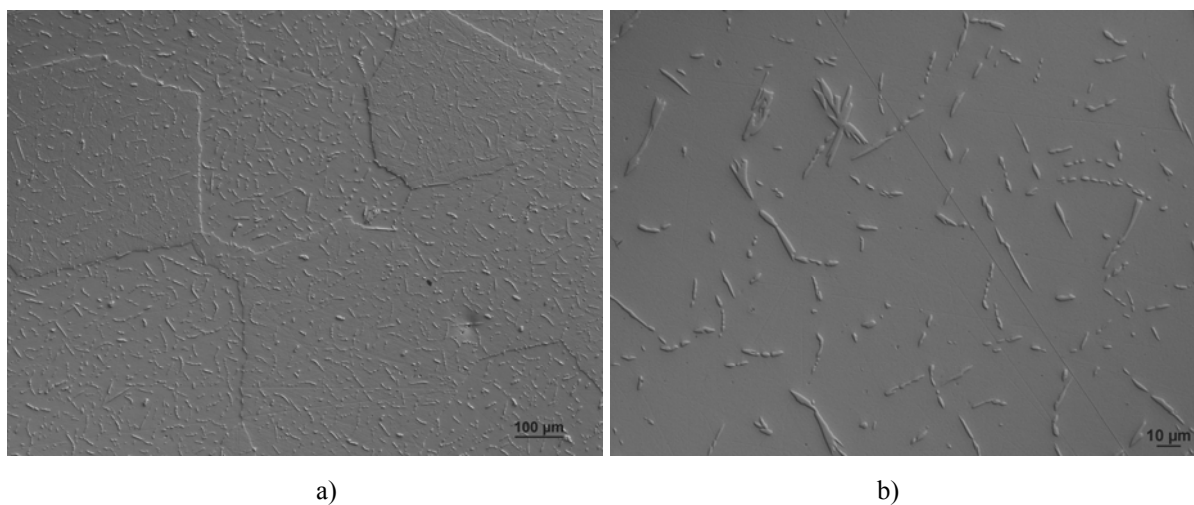
Obrázek 4.46 Orientační mapping materiálu KC2 ve výchozím stavu a) SE, b) detekce C

Tabulka 4.17 Orientační bodová analýza materiálu [at.%] KC2 ve výchozím stavu

Spektrum	Al	Fe	Ti	C
Matrice	38,65	61,25	0,1	-
κ-fáze	35,60	57,10	-	7,31
Grafit	2,55	2,1	-	95,35

Slitina KC3

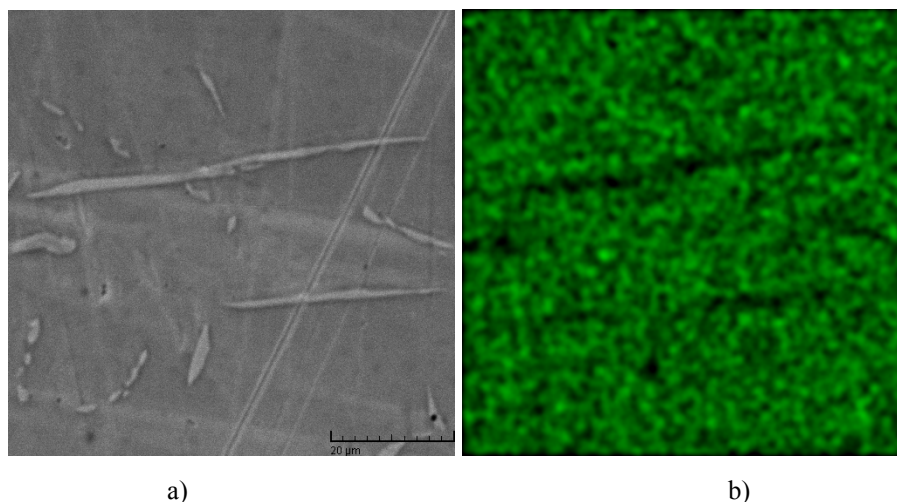
Materiál KC3 je ve výchozím stavu hrubozrnný, zrna mají velikost 300 až 500 µm (obr. 4.47 a)). Materiál je ve výchozím stavu litý a následně válcovaný. Při tuhnutí slitiny byl použit ultrazvuk. Světlá fáze se vyloučila ve formě jehliček, jejichž velikost je 5 až 25 µm (obr. 4.47 b)).



Obrázek 4.47 Struktura materiálu KC3 ve výchozím stavu a) hranice zrn a částice, b) detail částic

Orientačním mappingem (obr. 4.48) bylo prokázáno, že atomy uhlíku vytvořily s Fe a Al κ -fázi. Chemické složení světlé fáze nebylo možné určit přesně, protože detekce uhlíku je při EDX analýze velmi orientační, ale morfologie světlé fáze odpovídá fázi κ . Mangan se rozpustil v materiálu bez vzniku fáze.

Orientační bodovou analýzou (tab. 4.18) bylo určeno procentuální zastoupení prvků v materiálu.



Obrázek 4.48 Orientační mapping materiálu KC3 ve výchozím stavu a) SE, b) detekce Al

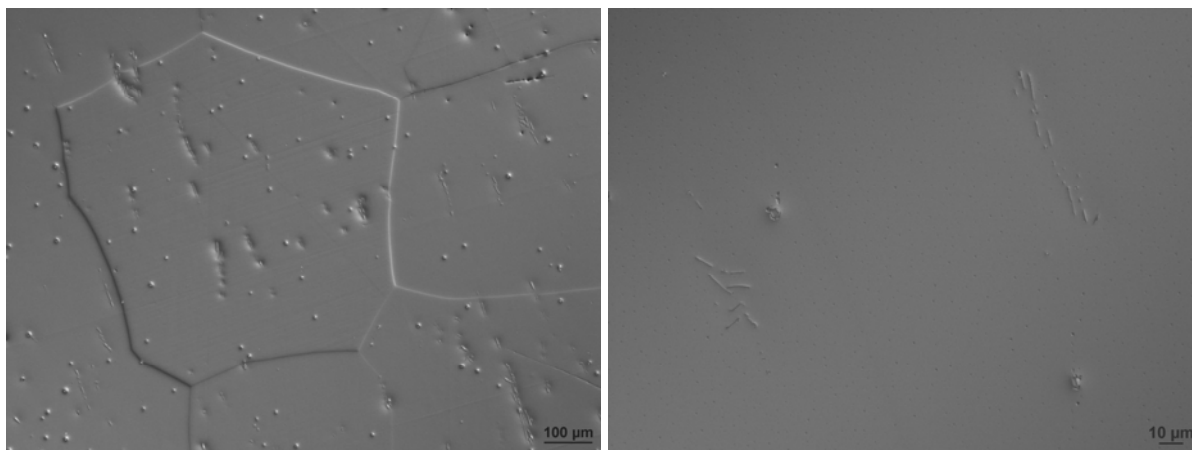
Tabulka 4.18 Orientační bodová analýza materiálu [at.%] KC3 ve výchozím stavu

Spektrum	Al	Fe	Mn	C
Matrice	33,78	58,38	0,1	7,74
κ -fáze	25,9	65,29	0,21	8,60

4.4.4. Komplexní slitiny

Slitina K1

Materiál K1 je velmi hrubozrnný, zrna mají velikost 600 až 1000 μm (obr. 4.49 a)). Optickou mikroskopií byly určeny tři druhy částic v materiálu : částice světlé fáze a částice ve formě tyčinek. Částice světlé fáze mají velikost okolo 5 μm a tyčinky jsou dlouhé od 5 do 15 μm (obr. 4.49 b)).



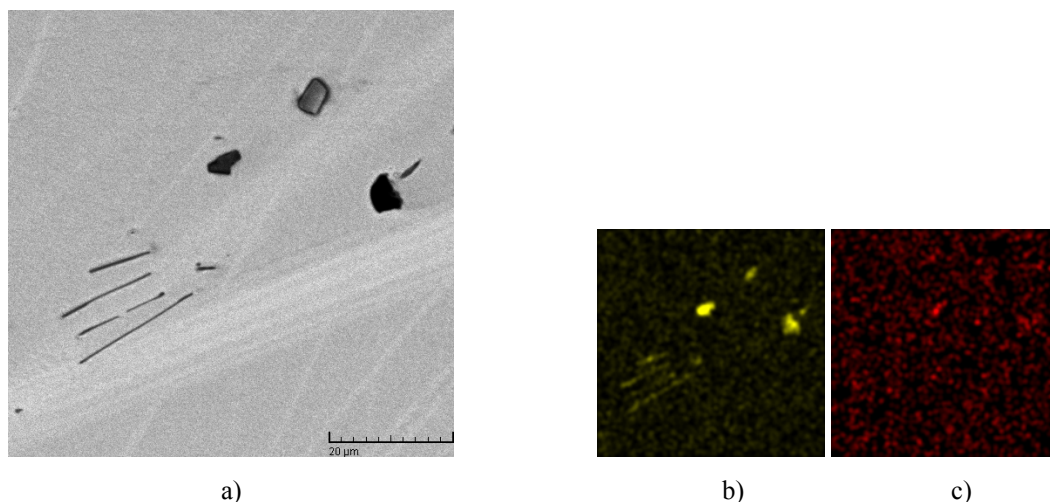
a)

b)

Obrázek 4.49 Struktura materiálu K1 ve výchozím stavu a) hranice zrn a částice, b) detail částic

Orientační mapping (obr. 4.50) prokázal, že Zr a Cr se rozpustily v matrici. Elektronová mikroskopie zjistila, že částice lze rozdělit na tmavé a světlé. Oba druhy částic i tyčinky mají vyšší procento Ti a uhlíku, tmavá fáze a tyčinky obsahují i vyšší procento Zr. Detekce bóru není pomocí EDX analýzy možná.

Chemické složení jednotlivých fází je v tab. 4.19.



a)

b)

c)

Obrázek 4.50 Orientační mapping materiálu K1 ve výchozím stavu a) SE, b) detekce Ti, c) detekce C

Tabulka 4.19 Orientační bodová analýza materiálu [at.%] K1 ve výchozím stavu

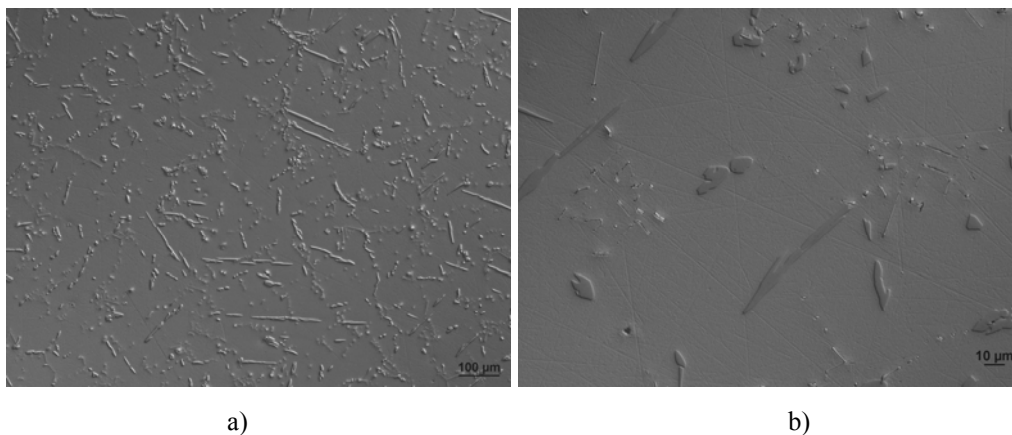
Spektrum	Al	Fe	Zr	Cr	Ti	C
Matrice	26,83	66,38	0,34	0,34	1,79	4,32
Světlá fáze	19,66	48,05	0,55	0,44	16,02	15,28
Tmavá fáze	21,55	47,66	6,09	0,67	14,22	9,80
Tyčinky	24,58	62,78	1,64	0,43	6,42	4,15

Slitina K2

Materiál K2 má v základním stavu relativně jemnozrnnou strukturu (obr. 4.51 a)), zrna se obtížně zviditelňují pomocí oxidačně-leštící suspenze OP-S, protože ve struktuře jsou přítomny tmavé a světlé částice, velikost zrn se pohybuje mezi 100 až 200 μm .

Částice tmavé fáze ve formě jehlic nebo řetízků jsou jak po hranicích zrn, tak uvnitř zrn, délka jehlic světlé karbidické κ -fáze dosahuje až 120 μm (obr. 4.51 b)).

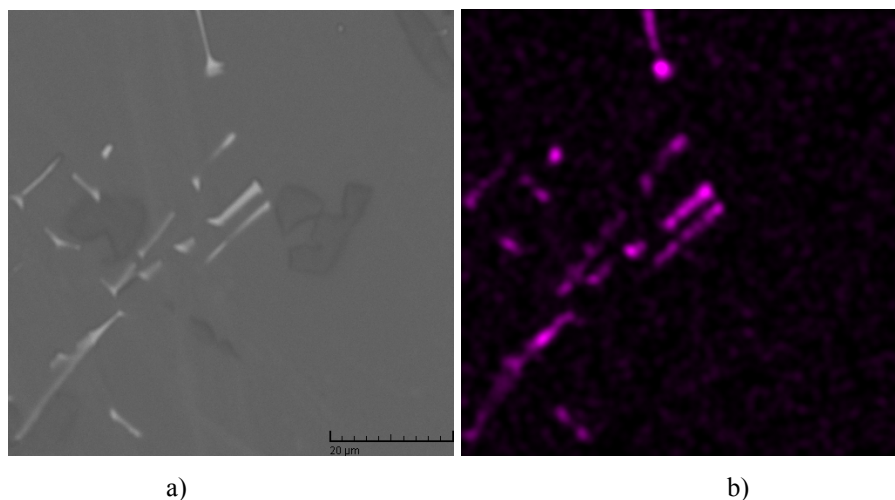
Světlá fáze je ve formě jemných částic, které mají velikost 5 až 25 μm (obr. 4.51 b)).



Obrázek 4.51 Struktura materiálu K2 ve výchozím stavu a) hranice zrn a částice, b) detail částic

Orientační mapping (obr. 4.52) ukázal, že se Cr rozpustil v matrici a uhlík vytvořil s Fe, Cr a Al κ -fázi. Částice světlé fáze jsou tvořeny Lavesovou fází $(\text{Fe,Al})_2\text{Zr}$.

Chemické složení fází (tab. 4.20) bylo určeno orientační bodovou analýzou.



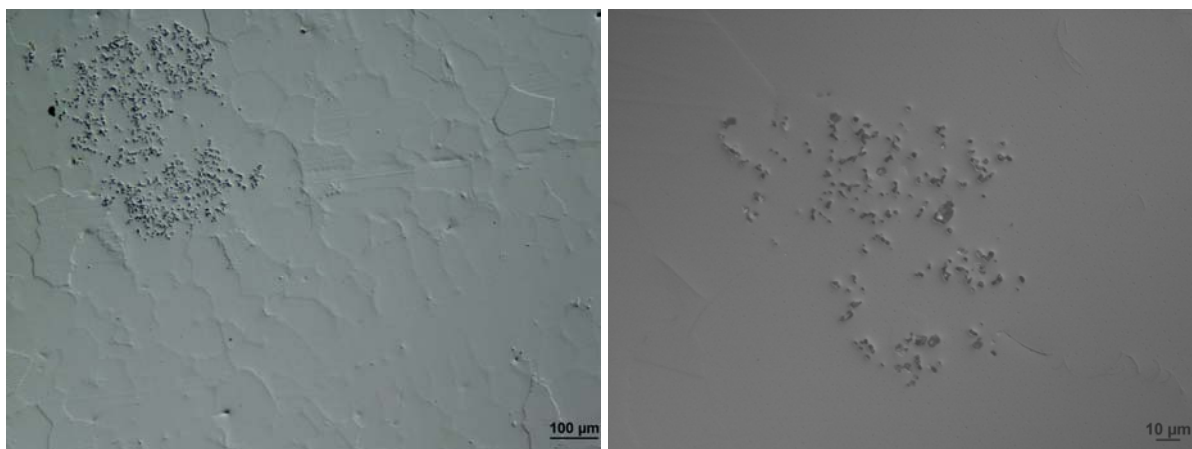
Obrázek 4.52 Orientační mapping materiálu K2 ve výchozím stavu a) SE, b) detekce Zr

Tabulka 4.20 Orientační bodová analýza materiálu [at.%] K2 ve výchozím stavu

Spektrum	Al	Fe	Zr	Cr	Ti	C
Matrice	24,30	71,77	0,28	3,37	0,28	-
κ -fáze	22,20	65,28	-	5,96	-	6,56
Lavesova fáze	17,15	66,15	13,05	3,23	0,43	-

Slitina K3

Struktura materiálu K3 (obr. 4.53) je jemnozrná, zrna mají velikost okolo 100 μm . Částice v materiálu jsou ve shlucích a velikost jednotlivých částic je pod 2 μm .



a)

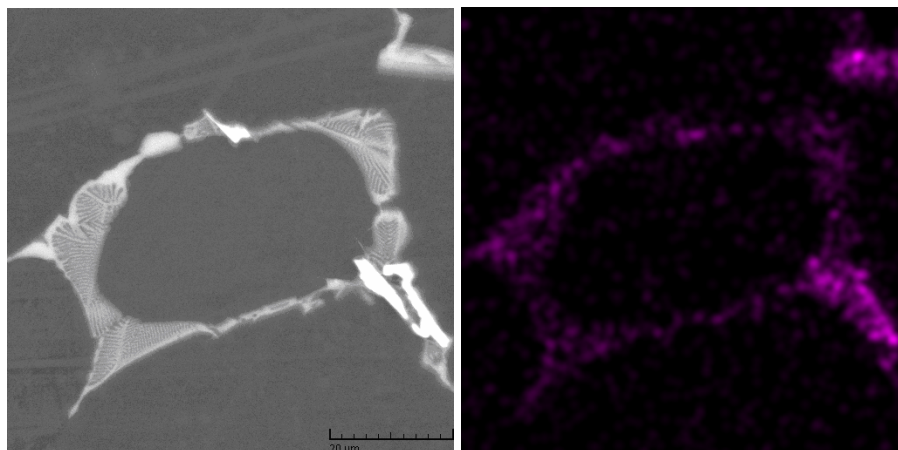
b)

Obrázek 4.53 Struktura materiálu K3 ve výchozím stavu a) hranice zrn a částice, b) detail částic

V materiálu je přítomna velmi jemná Lavesova fáze $(\text{Fe,Al})_2\text{Zr}$, kterou se na optickém mikroskopu nepodařilo zachytit.

Orientační mapping (obr. 4.54 a obr. 4.55) ukázal, že Lavesova fáze (obr. 4.54 a)) i částice (obr. 4.55 a)) obsahují Zr.

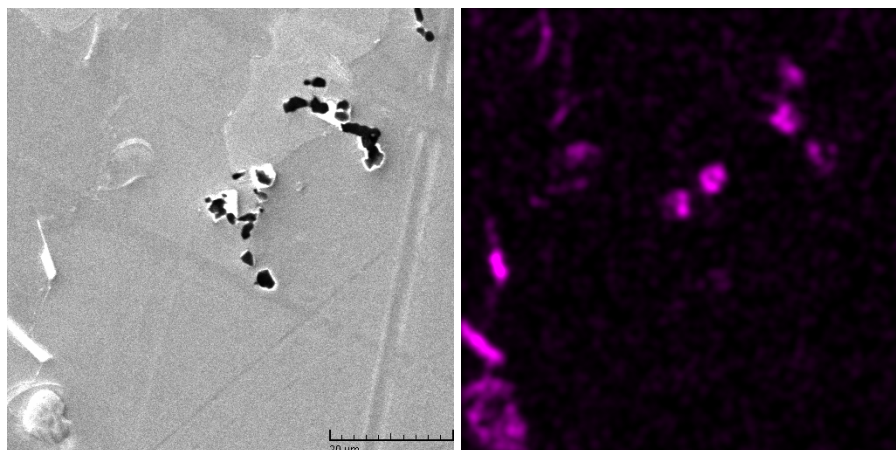
Chemické složení (tab. 4.21) fází bylo určeno EDX analýzou.



a)

b)

Obrázek 4.54 Orientační mapping materiálu K3 ve výchozím stavu (Lavesova fáze) a) SE, b) detekce Zr



a)

b)

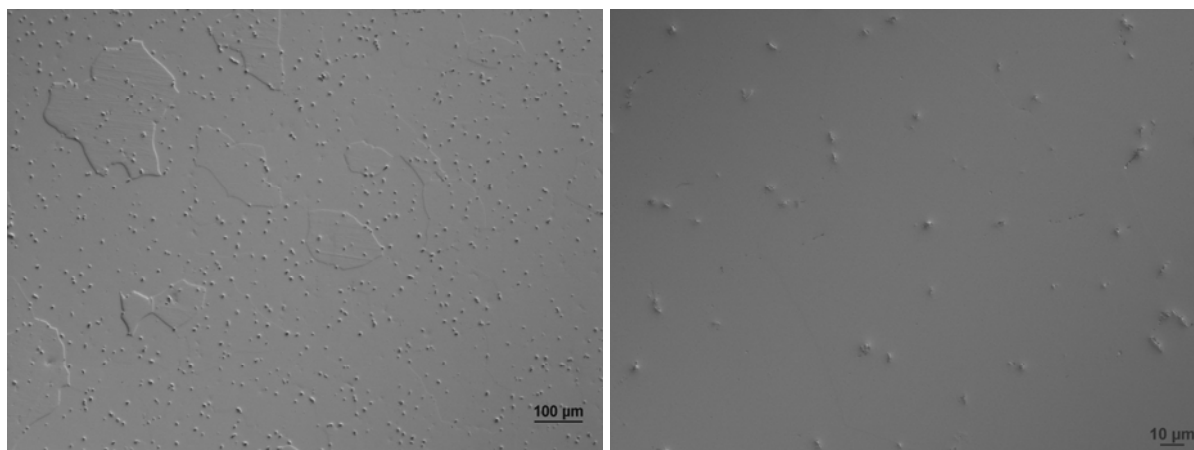
Obrázek 4.55 Orientační mapping materiálu K3 ve výchozím stavu (částice a) SE, b) detekce Zr

Tabulka 4.21 Orientační bodová analýza materiálu [at. %] K3 ve výchozím stavu

Spektrum	Al	Fe	Zr	Cr	Ti	C
Matrice	26,52	69,45	-	3,71	0,3	0,02
Lavesova fáze	27,61	60,75	8,56	2,57	0,5	0,01
Světlá částice	10,16	12,34	74,71	2,79	-	-
Tmavá částice	54,33	35,48	7,78	2,41	-	-

Slitina K4

U materiálu K4 ve výchozím stavu (obr. 4.56 a)) je velikost zrn 100 až 300 μm , což jsou relativně jemná zrna. V materiálu jsou vyloučeny jemné částice o velikosti 2 až 5 μm . Částice jsou rovnoměrně rozmístěny po celém objemu materiálu (obr. 4.56 b)).



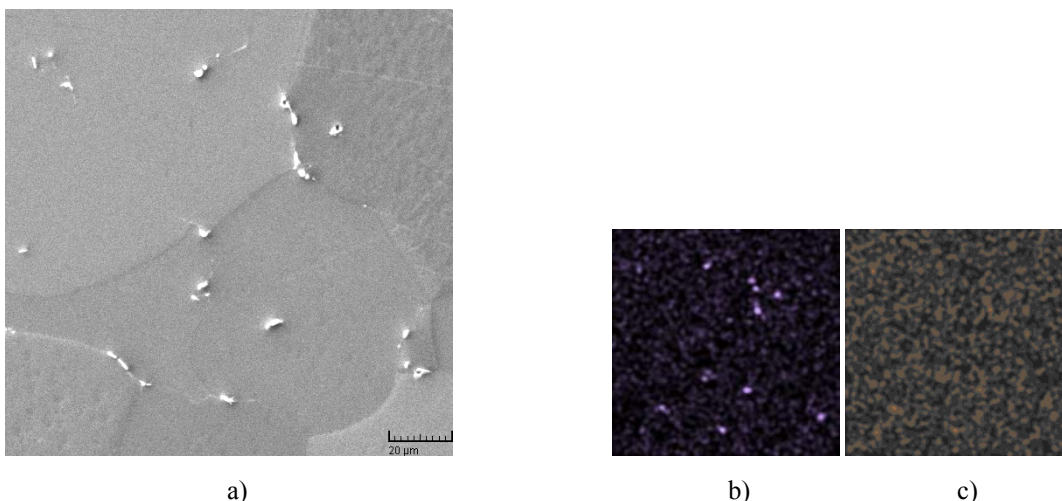
a)

b)

Obrázek 4.56 Struktura materiálu K4 ve výchozím stavu a) hranice zrn a částice, b) detail částic

Orientačním mappingem (obr. 4.57) bylo zjištěno, že částice jsou karbidy niobu. Ostatní legury se rozpustily v matrici.

Chemické složení materiálu bylo určeno EDX analýzou (tab. 4.22).

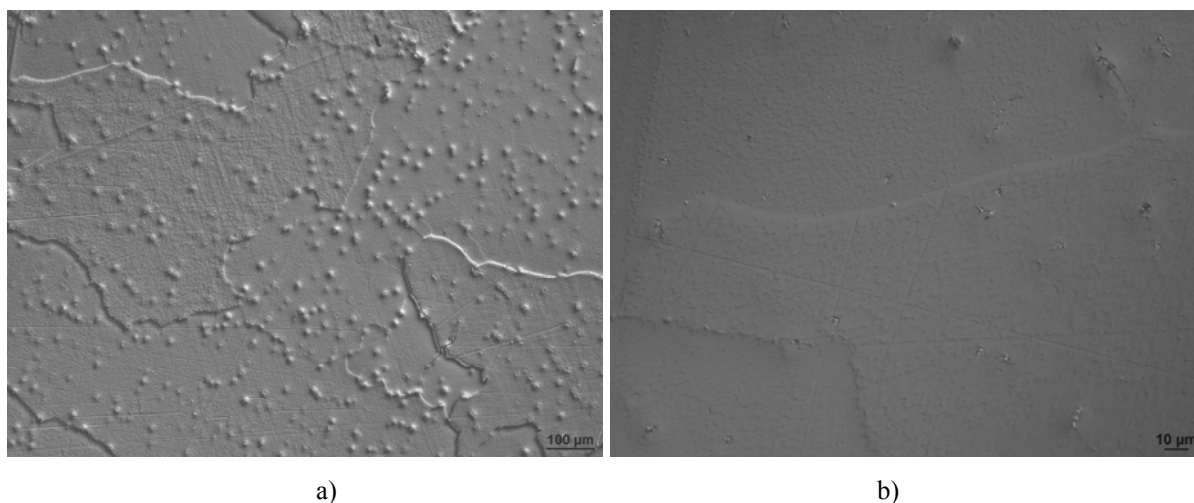


Obrázek 4.57 Orientační mapping materiálu K4 ve výchozím stavu a) SE, b) detekce Nb, c) detekce Mo

Tabulka 4.22 Orientační bodová analýza materiálu [at.%] K4 ve výchozím stavu

Spektrum	Al	Fe	Mo	Nb	Mn	Cr	C
Matrice	25,59	64,14	1,92	1,2	0,2	3,63	3,33
Částice	11,84	65,96	0,28	12,93	0,26	3,63	4,11

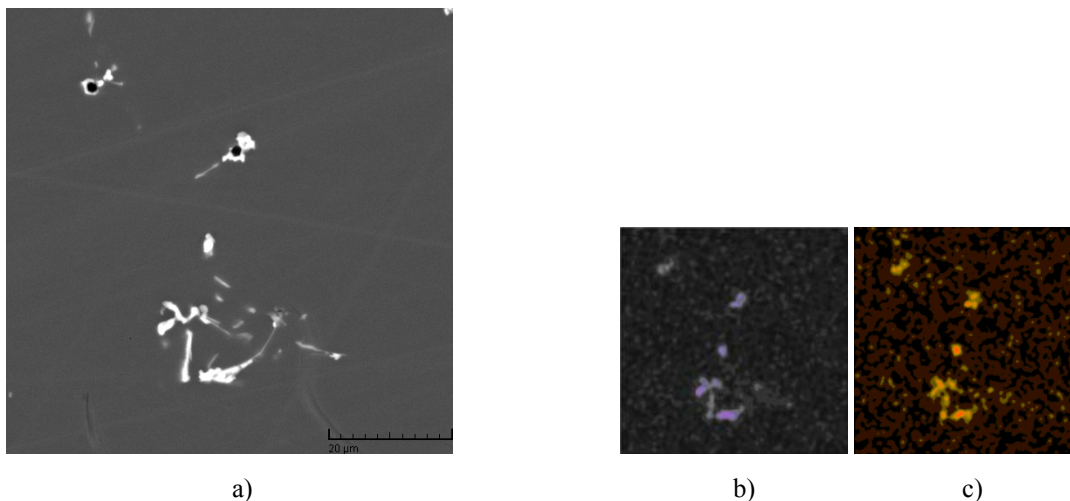
U materiálu K4 po vysokoteplotním zpracování zhrublo zrno na velikost 500 až 1000 μm (obr. 4.58 a)). Velikost částic také narostla na 5 až 15 μm (obr. 4.58 b)).



Obrázek 4.58 Struktura materiálu K4 po vysokoteplotním zpracování 1273 K/200 h a) hranice zrn a částice, b) detail částic

Orientační mapping (obr. 4.59) prokázal, že částice jsou karbidy niobu s příměsí molybdenu. Ostatní legury se rozpustily v matrici.

Obsah prvků v jednotlivých fázích byl určen EDX analýzou (tab. 4.23).



Obrázek 4.59 Orientační mapping materiálu K4 po vysokoteplotním zpracování 1273 K/200 h a) SE, b) detekce Nb, c) detekce Mo

Tabulka 4.23 Orientační bodová analýza materiálu [at. %] K4 po vysokoteplotním zpracování 1273 K/200 h

Spektrum	Al	Fe	Mo	Nb	Mn	Cr	C
Matrice	22,49	70,84	0,67	1,9	0,1	3,99	-
Částice	9,71	60,38	0,98	22,6	0,29	4,11	1,93

5. Experiment - analýza vrstev

5.1. Kompaktnost uhlíkových vrstev nanesených metodou PACVD

Uhlíkový povlak byl vyzkoušen jako ochrana povrchu i přesto, že byla očekávána degradace povlaku působením vysokých teplot. Zároveň byla zkoumána možnost vnikání vodíku, který se uvolňuje z vazeb během procesu nanášení, do povrchu materiálu. Nanášení probíhalo na aparatuře katedry materiálů TUL v Liberci (obr. 3.17). Vrstvy jsou kombinací grafit/diamant v různých poměrech v závislosti na nastavených parametrech (tab. 5.1).

Tabulka 5.1 Podmínky nanášení PACVD vrstev

Vzorek	Čistící/pracovní napětí [V]	Čas [min]	Množství metanu [sccm]
1	900/800	5	10
2	900/800	5	20
3	900/800	5	30
4	1100/1000	5	10
5	1100/1000	5	20
6	1100/1000	5	30
7	1300/1200	5	10
8	1300/1200	5	20
9	1300/1200	5	30

Povrch všech vzorků pro tento experiment byl připraven jako metalografický výbrus, což znamená, že po vyleštění byla aplikována oxidačně-leštící suspenze OP-S od firmy Struers pro zvýraznění struktury.

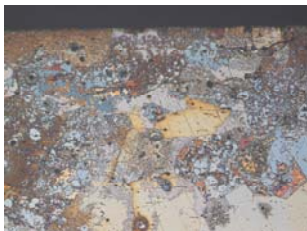
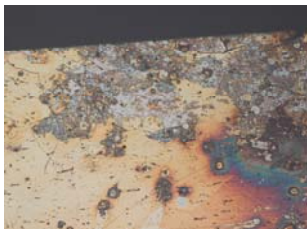
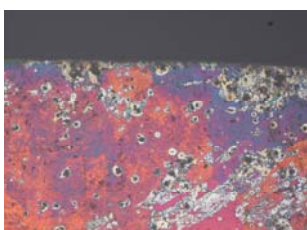
Všechny nanesené vrstvy byly kompaktní po celém povrchu vzorku. Zajímavým efektem byla změna barvy povrchu materiálu, kterou získal po nanesení ochranné uhlíkové vrstvy. Barva se měnila od zlaté přes červenou, modrou až po fialovou. Závislost barvy na zvolených parametrech nanášení zkoumána nebyla.

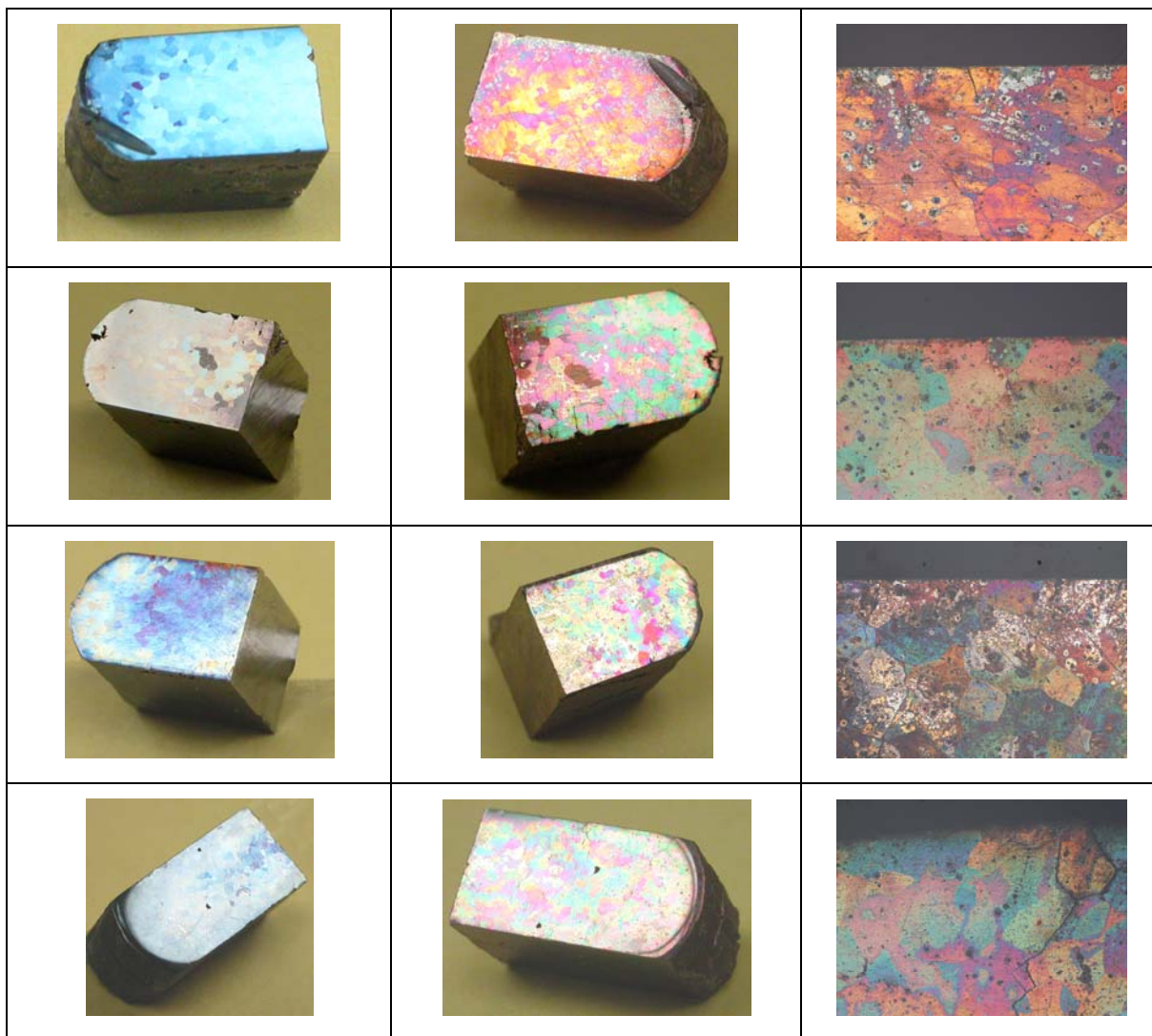
Další efekt uhlíkových vrstev spočívá ve zvýraznění jednotlivých zrn materiálu. U některých vzorků došlo dokonce k barevnému odlišení jednotlivých zrn. Nebyla však zkoumána zákonitost barvy zrna na jeho vlastnostech jako např. orientace.

Po nanesení vrstev byly všechny vzorky současně podrobeny cyklickému tepelnému namáhání, a to 10 cyklům ohřevu na 1073 K a následnému chladnutí na vzduchu na

pokožovou teplotu. V tab. 5.2 je vzhled uhlíkových vrstev po nanesení a po 10 cyklech tepelného namáhání.

Tabulka 5.2 Výsledný vzhled uhlíkových PACVD vrstev po nanesení a po cyklickém namáhání

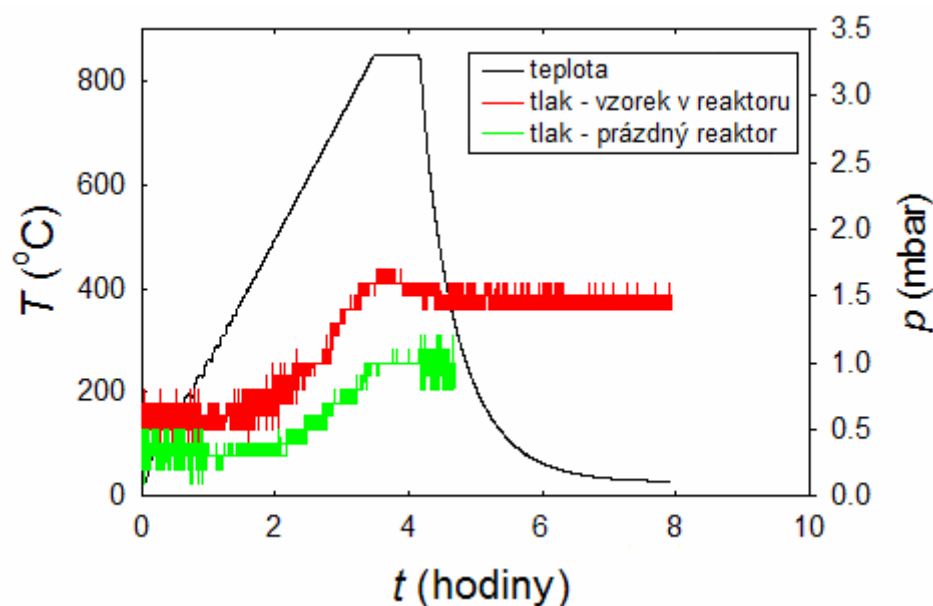
Povrch po nanesení	Povrch po 10 teplotních cyklech	Povrch po 10 teplotních cyklech (zvětšení 50x)
		
		
		
		
		



5.2. Množství plynu vneseného do materiálu během povlakování

Množství plynu v materiálu bylo analyzováno pomocí vodíkového reaktoru (obr. 3.18) na vzorku 3, který byl vybrán kvůli nejnižší teplotě nanášení a největšímu množství metanu v pracovní atmosféře. Vzorek byl umístěn do komory reaktoru, následně byl odčerpán vzduch na tlak $3 \cdot 10^{-6}$ mbar a vzorek byl řízeně ohříván na 1120 K, 4 K/min. Při ohřevu byl detekován nárůst tlaku.

Výsledek analýzy (obr. 5.1) jasně dokládá, že během nanášení se do materiálu dostalo minimální množství plynu.



Obrázek 5.1 Graf analýzy množství plynu v materiálu [82]

Úbytek hmotnosti vzorku po testu byl 0,2 mg. Pokud by se jednalo pouze o vodík, pak by hmotnost klesla o jen 0,12 mg. Jelikož byla změna hmotnosti vyšší, uvolněný plyn nebyl jen čistý vodík [82].

5.3. Kompaktnost vrstev nanesených metodou sol-gel

Zvolené povlaky vytvořené metodou sol-gel měly podle předpokladů vytvořit na povrchu vzorku kompaktní vrstvu, která vydrží cyklické tepelné namáhání bez porušení.

Vzorky byly připraveny jako metalografické výbrusy pro EDX analýzu, což znamenalo vyleštit povrch na brusné pastě od firmy Urdiamant s.r.o. o hrubosti zrn D3.

Oxidace povrchu vzorků probíhala při dvou teplotách při stejném čase obr. 5.2, jako další srovnávací vzorek byl použit materiál bez tepelného zpracování.



a)



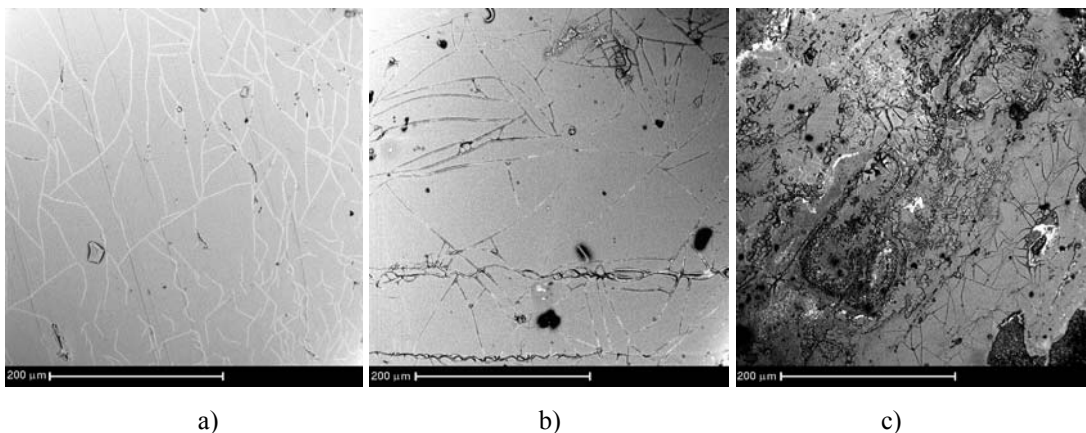
b)

Obrázek 5.2 Povrch po oxidaci a) 1073 K/120 min, b) 1273 K/120 min

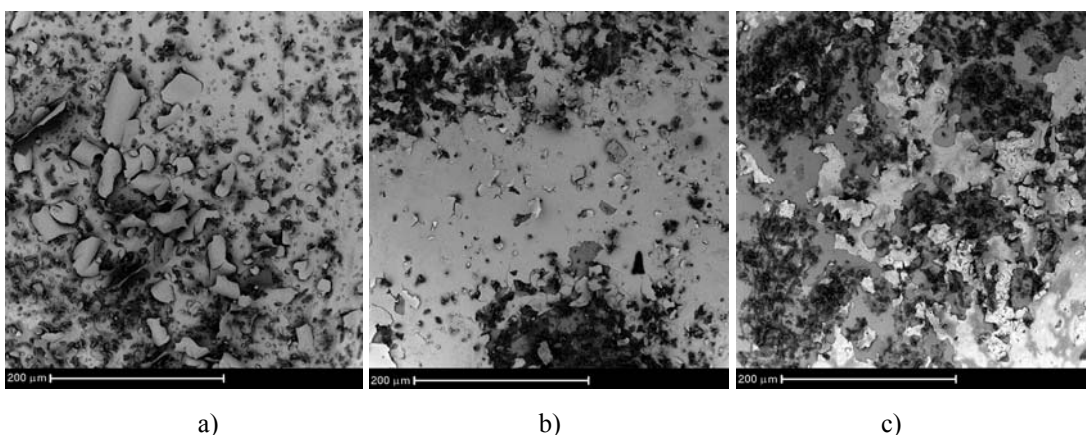
Po vytvoření vrstvy byl povrch analyzován na elektronovém rastrovacím mikroskopu (obr. 3.20).

Vrstvy TiO_2 a SnO_2 (obr. 5.3 a obr. 5.4) byly už po vytvoření popraskané a na některých místech úplně chyběly. Tyto vzorky nebyly podrobeny cyklickému tepelnému namáhání.

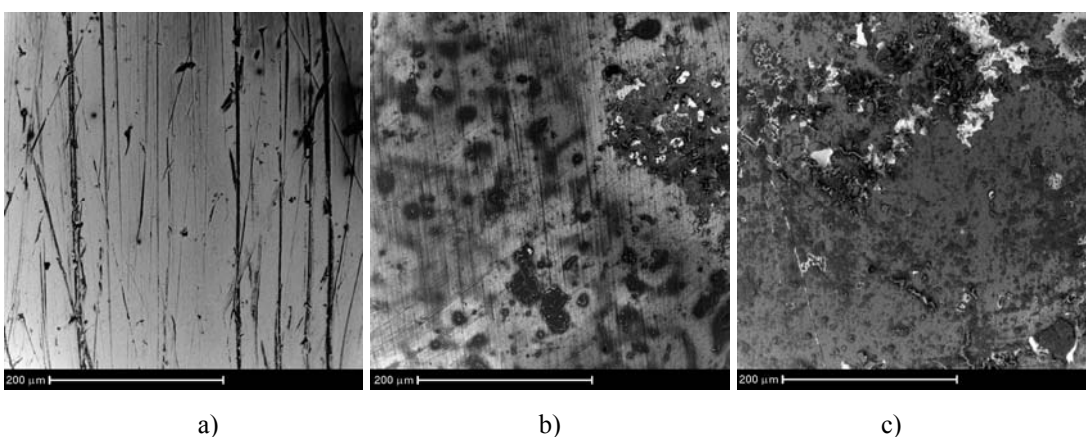
Vrstva SiO_2 (obr. 5.5) zůstala po nanesení kompaktní bez prasklin.



Obr. 5.3 Vrstva TiO_2 a) výchozí stav b) oxidace 1073 K c) oxidace 1273 K



Obr. 5.4 Vrstva SnO_2 a) výchozí stav b) oxidace 1073 K c) oxidace 1273 K



Obr. 5.5 Vrstva SiO_2 a) výchozí stav b) oxidace 1073 K c) oxidace 1273 K

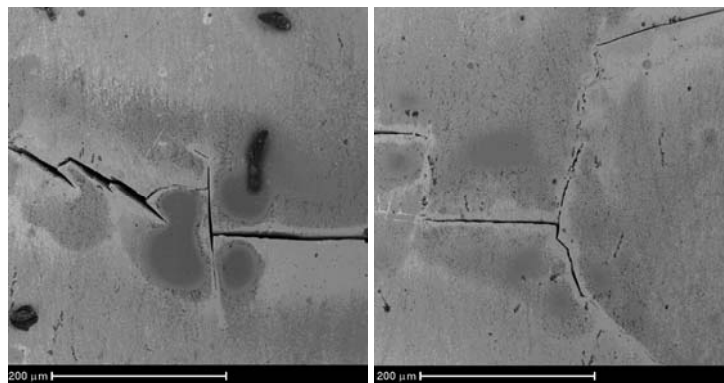
Po analýze výsledků, kdy po oxidačním procesu vznikly na povrchu vzorku silné oxidické vrstvy, které samy o sobě bránily vytvoření celistvé ochranné vrstvy, bylo navrženo

tepelné zpracování 570 K/30 min + 620 K/75 min (obr. 5.6), které se osvědčilo. Po tomto tepelném zpracování nebyl na povrchu zaznamenán výskyt oxidických vrstev.



Obrázek 5.6 Povrch po oxidaci 570 K/30 min + 620 K/75 min

Po nanesení vrstvy SiO_2 byl vzorek podroben cyklickému tepelnému namáhání, 5 cyklům ohřevu na 1073 K a následnému chladnutí na vzduchu na pokojovou teplotu (obr. 5.7). Vrstva zůstala kompaktní i v místech prasklin v materiálu, které vznikly před nanesením vrstvy.



Obrázek 5.7 Vrstva SiO_2 po 5 teplotních cyklech

6. Diskuse výsledků

Disertační práce ověřila publikované výsledky o elektrickém odporu binárních slitin aluminidů železa a přináší poznatky o vlivu legujících prvků. Ty jsou ve formě ternární příměsi nebo slitina obsahuje více legur najednou.

Hodnoty prezentované v této práci jsou průměrné hodnoty z opakovaného měření dvou vzorků odebraných v různých částech výchozího kusu materiálu. Maximální přípustný rozdíl, o který se mohly lišit vypočtené hodnoty dvou vzorků stejného materiálu, byl stanoven na $20 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ (maxima nebylo dosaženo u žádného materiálu).

Práce se také snaží nalézt vhodný materiál pro povrchovou vrstvu, která by zamezila vnikání plynů do materiálu. Pokud by se jednalo o vodík, hrozila by vodíková křehkost. Vrstva by měla dále zůstat kompaktní i po cyklickém tepelném namáhání.

6.1. Měrný elektrický odpor

Kvůli stabilizaci a homogenizaci teploty vzorku bylo měření realizováno v kapalinách (acetonu, technickém lihu a tekutém dusíku), kde byl vzorek ponechán několik minut kvůli vyrovnaní teploty.

6.1.1. Binární slitiny

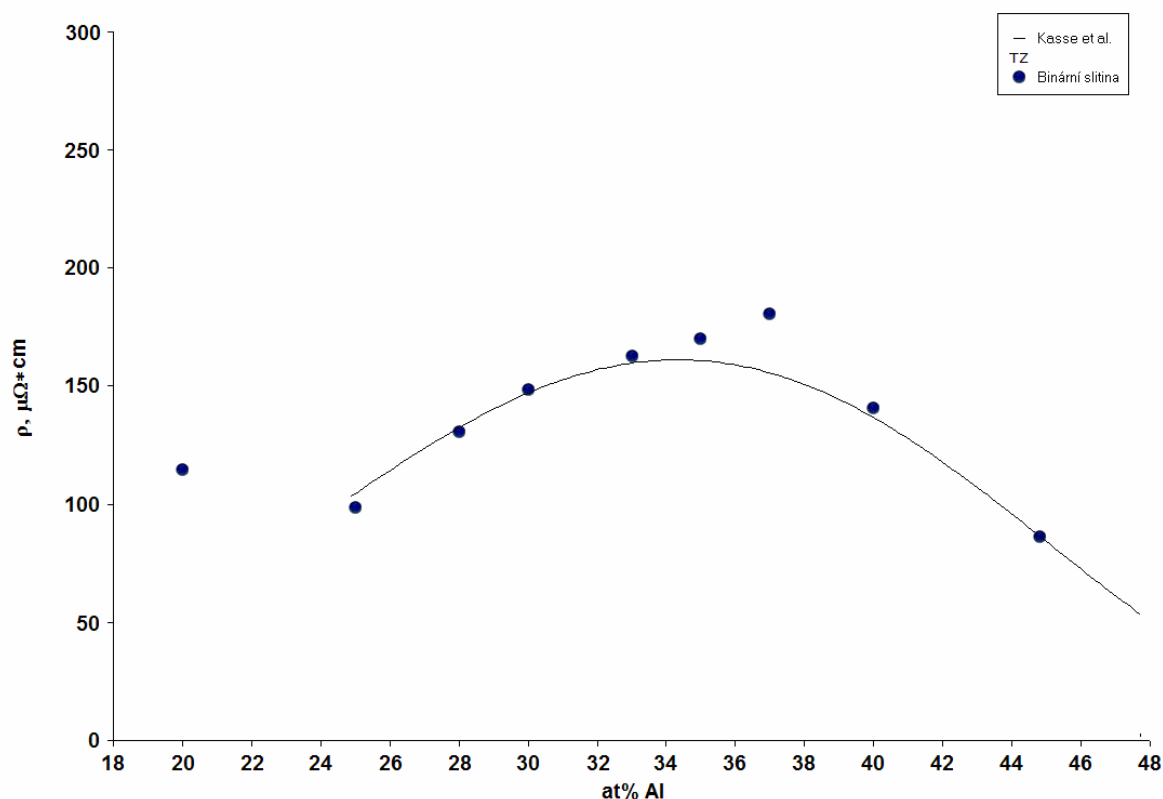
Při porovnávání vypočtených hodnot měrného elektrického odporu ve stavu výchozím a po tepelném zpracování 723 K/120 h je vliv tepelného zpracování na hodnoty měrného elektrického odporu materiálů různý (obr. 4.1). Záleží a tom, jak velká je odchylka složení od ideální stechiometrie, případně jaká byla teplotní historie materiálu ve výchozím stavu. Podle výsledků chemické a metalografické analýzy materiálů v obou stavech není mezi nimi žádný rozdíl, liší se však v hodnotách měrného elektrického odporu. Podle těchto poznatků lze dospět k závěru, že tepelným zpracováním materiálu se zvýšil stupeň uspořádání na dlouhou vzdálenost spojený s poklesem elektrického odporu slitiny.

Tepelné zpracování mělo největší vliv na hodnotu měrného elektrického odporu u slitiny B25. U této slitiny byl naměřen největší rozdíl mezi měrným elektrickým odporem výchozího stavu a stavu po tepelném zpracování, pravděpodobně kvůli zvýšení stupně uspořádání a snížení koncentrace vakancí (obr. 4.1). Slitina B25 má právě stechiometrické složení pro Fe_3Al strukturu. U dalších složení není tak markantní rozdíl mezi výchozím stavem a stavem po tepelném zpracování kvůli tomu, že struktura nedosáhne tak vysokého stupně uspořádání. U slitin B20, B33 a u všech vyšších složení je vliv tepelného zpracování

zanedbatelný, zřejmě právě kvůli nízkému stupni uspořádání. Slitina B37 je v úzké oblasti přechodu struktury D0₃ na strukturu B2 při pokojové teplotě. stupeň uspořádání slitiny B37 je velmi nízký, to má vliv i na měrný elektrický odpor, který je u této slitiny nejvyšší ze všech měřených binárních slitin (obr. 4.1).

Hodnoty měrného elektrického odporu získané v této práci při teplotě 291 K lze porovnat s publikovanými výsledky M. Kasse et al. [28], které popisují měrný elektrický odpor binárních slitin v rozmezí 25 až 45 at.% Al při pokojové teplotě (obr. 6.1). V této publikaci jsou porovnávány hodnoty měrného elektrického odporu vzorků, které byly různě tepelně zpracované. V disertační práci byla zvolena teplota žíhání 723 K po dobu 120 hodin. Poněkud vyšší teplota a delší čas byly zvoleny kvůli tomu, aby vyšší mobilita atomů a delší čas umožnily jak urychlení ustavení rovnovážného uspořádávání nadmřížky, tak vymizení zakalených vakancí.

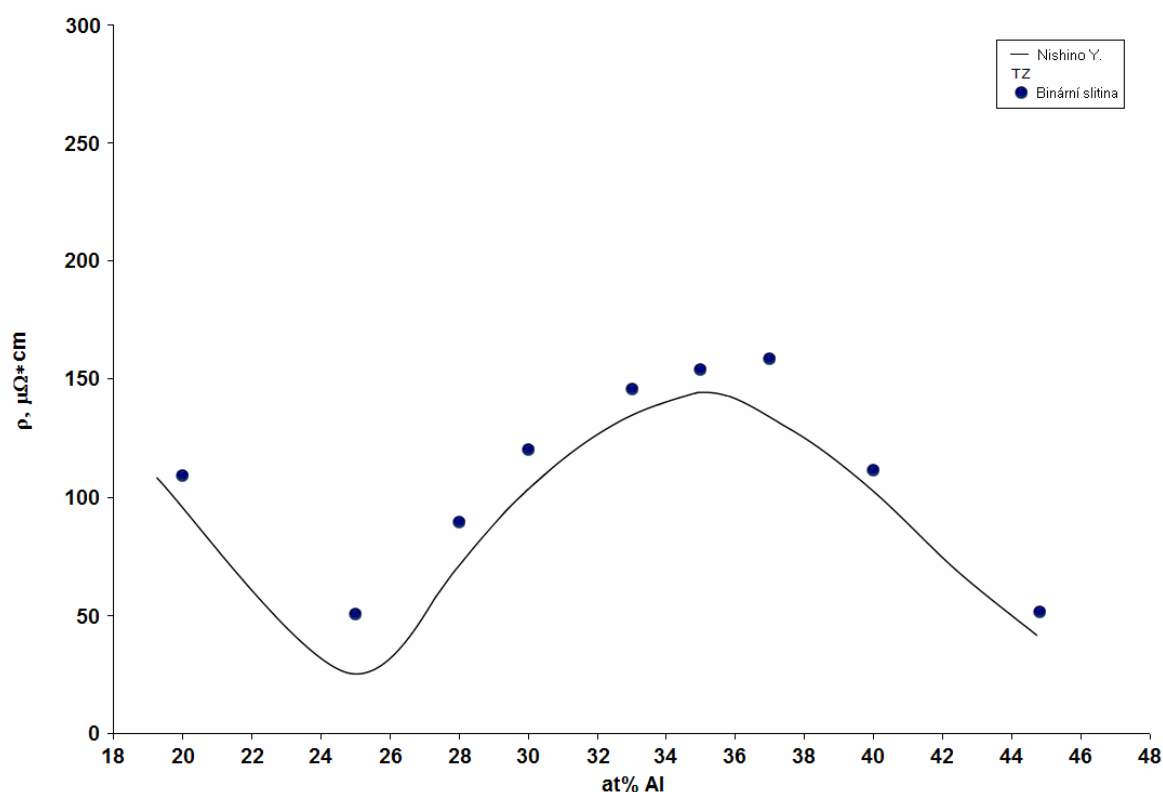
Naměřené hodnoty v disertační práci souhlasí s publikovanými hodnotami s výjimkou hodnot 35 a 37 at.% Al, u kterých byly v disertační práci naměřeny vyšší hodnoty než v literatuře [28]. Tento rozdíl spadá do oblasti chyby měření, která se v obou pracích pohybuje kolem 10%.



Obrázek 6.1 Porovnání průběhu závislosti měrného elektrického odporu na obsahu Al u binárních slitin při 291 po TZ (723 K/120 h)

Práce Y. Nishina [29] uvádí výsledky experimentálního měření zbytkového měrného elektrického odporu binárních slitin v rozmezí 0 až 50 at.% Al. Hodnoty měrného elektrického odporu vypočtené z veličin získaných z měření při teplotě 77 K v této práci korespondují s publikovanými výsledky (obr. 6.2). Při teplotě 77 K je patrné systematické zvýšení proti publikovaným hodnotám zbytkového odporu (odpovídajícímu nulové termodynamické teplotě), což svědčí o příspěvku kmitů mříže k odporu materiálu i při teplotě kapalného dusíku.

U většiny slitin byl při 77 K naměřen stejný nebo podobný rozdíl hodnot odporu mezi výchozím stavem a stavem po vyžhání jako při pokojové teplotě. To svědčí o tom, že žhání nemělo vliv na teplotně závislý příspěvek k elektrickému odporu od kmitů mříže aluminidu železa.



Obrázek 6.2 Porovnání průběhu závislosti měrného elektrického odporu na obsahu Al u binárních slitin při 77 K po TZ (723 K/120 h)

6.1.2. Ternární slitiny

Ternární slitina s legurou Ta

Slitina TTa má po tepelném zpracování měrný elektrický odpor výrazně vyšší než ve výchozím stavu. V porovnání s binární slitinou se stejným obsahem Al je významný rozdíl už

mezi oběma výchozími stavy (obr. 6.3). Tantal, který je rozpuštěn v matici, zřejmě velmi efektivně rozptyluje vodivostní elektrony, a tím zvyšuje měrný elektrický odpor slitiny. Z chemické analýzy tepelně zpracovaného stavu plyne, že došlo k částečnému rozpuštění původních částic obsahujících Ta. Obsah tantalu v matici vzrostl, což mělo vliv na další nárůst měrného elektrického odporu slitiny. Při porovnání teplotně závislé části měrného elektrického odporu ρ_T se dá konstatovat, že stupeň uspořádání matrice se nezměnil, protože hodnota ρ_T slitiny TTa je stejná jako hodnota ρ_T binární slitiny B25 (obr. 4.7).

Ternární slitiny s legurou Cr

Rozpustnost Cr v systému Fe-Al se pohybuje v rozmezí 4,5 až 6,4 at.% Cr [56], což je více než obsah Cr v měřených materiálech. Obě ternární slitiny proto zabudovaly atomy Cr do matrice bez vzniku další fáze.

Tepelné zpracování mělo na slitinu TCr1 stejný vliv jako na binární slitinu B25, neboť mají velmi podobný obsah Al. U obou slitin došlo ke stejnému poklesu po tepelném zpracování bez viditelné změny struktury nebo chemického složení. Po srovnání hodnot ρ_T slitiny TCr1 a B25 je jasné vidět, že slitina TCr1 má stupeň uspořádání nižší pravděpodobně vlivem legury.

Slitina TCr2 vykazuje malý vzrůst hodnoty měrného elektrického odporu při pokojové teplotě a nepatrný pokles při měření v tekutém dusíku. Tyto rozdíly lze zanedbat, protože se pohybují v rámci chyby měření. Srovnáním hodnot ρ_T slitin TCr1 a TCr2 lze konstatovat, že stupeň uspořádání je u obou slitin stejný a zároveň platí, že slitina TCr2 má téměř stejný stupeň uspořádání jako binární slitina se stejným obsahem hliníku (obr. 4.7).

Přínos Cr pro měrný elektrický odpor v těchto slitinách spočívá v tom, že atomy Cr, které nahradily atomy Fe a Al v uzlových bodech mřížky, snižují stupeň uspořádání slitiny (platí pro slitinu TCr1) a zvyšují rozptyl vodivostních elektronů. Tak vzrostl měrný elektrický odpor o cca 50 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ (obr. 6.3).

Ternární slitiny s legurou C

V systému Fe-Al-C se uhlík může podílet na tvorbě několika fází, jak bylo popsáno v kapitole 2.1.15. U materiálu TC je uhlík obsažen v κ -fázi a grafitu. Chemický vzorec κ -fáze Fe_3AlC_x ($x \sim 0,5$) ukazuje, že jeden atom uhlíku na sebe váže přibližně šest atomů Fe a dva atomy Al.

Vytvoření κ -fáze ve struktuře tedy zapříčiní zvýšení podílu Al v matici. V uspořádání D0₃ způsobí tato skutečnost nárůst měrného elektrického odporu. Ve struktuře B2 dojde ze

stejného důvodu k poklesu měrného elektrického odporu, jak dokládá hodnota měrného elektrického odporu u materiálu TC (obr. 6.3).

Komplexní slitiny s dominantním zastoupením Zr

Množství legur Mn, Cr je v těchto slitinách relativně nízké a rozpustily se ve slitině bez vzniku další fáze. Rozpuštěním v matici ovlivnily tyto prvky měrný elektrický odpor tak, že po zabudování do mřížky snížily stupeň uspořádání. Rozpustnost Zr v systému Fe-Al je nízká [49]. Při vysokých obsazích Zr jako u slitin KZr1 a KZr2 se tvoří Lavesova fáze $(\text{Fe,Al})_2\text{Zr}$ perkolovaná v celém objemu materiálu. Další významný činitel pro oba materiály, který mohl ovlivňovat měrný elektrický odpor, je vysoká afinita Zr k bóru, spojená s tvorbou částic ZrB_2 .

Podle EDX analýzy byl obsah Zr v matici materiálu KZr1 velmi vysoký už ve výchozím stavu a ještě vzrostl po tepelném zpracování. To naznačuje precipitaci velmi jemných částic ZrB_2 v materiálu, i když EDX analýzou nebylo možné bór prokázat [16]. Velmi jemný precipitát, který nebyl pozorován ani elektronovým rastrovacím mikroskopem, pravděpodobně může odpovídat za dodatečný rozptyl vodivostních elektronů při průchodu proudu.

V materiálu KZr2 je obsah bóru nízký a obsahem hliníku patří tento materiál do oblasti s nižším stupněm uspořádání, proto je vliv legur malý. Při srovnání hodnot ρ_T materiálů KZr1 a KZr2 s hodnotami ρ_T binárních slitin se stejným obsahem hliníku lze konstatovat, že u materiálu KZr1 zůstal stupeň uspořádání vysoký a u materiálu KZr2 je složka ρ_T měrného elektrického odporu zanedbatelná, a proto je pravděpodobně stupeň uspořádání slitiny velmi nízký.

Komplexní slitiny s dominantním zastoupením Cr

Ve slitině KCr1 prvky Zr a uhlík vytvořily karbid zirkonia, tím se vliv těchto dvou legur na měrný elektrický odpor eliminoval. Majoritním legujícím prvkem, který slitina obsahuje, je Cr. Chrom se rozpustil v matici, má tedy největší vliv na velikost měrného elektrického odporu této slitiny. Ve srovnání s binární slitinou se stejným obsahem Al je měrný elektrický odpor slitiny KCr1 přibližně dvojnásobný (obr. 6.3). Teplotně závislá část ρ_T měrného elektrického odporu je relativně nízká, což naznačuje nízký stupeň uspořádání.

U slitiny KCr2 se všechny legující prvky rozpustily v matici. Jako nežádoucí příměs je v materiálu obsažena i síra, která se podle orientační bodové analýzy vyloučila ve formě komplexní fáze. Díky většímu počtu legujících prvků, hlavně Ni a Cr, rozpuštěných v matici je stupeň uspořádání velmi nízký, což potvrzuje i vysokoteplotní zpracování 1273 K/200 h,

kteřé mělo nulový vliv na hodnotu měrného elektrického odporu při pokojové teplotě. Při měření v tekutém dusíku se určité rozdíly mezi jednotlivými stavy projevily. Výraznější pokles nastal po vysokoteplotním zpracování, což naznačuje možnost zvýšení stupně uspořádání. Podíl teplotně závislé části ρ_T měrného elektrického odporu je relativně velký (obr. 4.8).

Měrný elektrický odpor u slitiny KCr3 zůstal i po tepelném zpracování na stejné hodnotě, pokles nastal po vysokoteplotním zpracování. Hlavní vliv na měrný elektrický odpor u této slitiny měl Ni, Cr a uhlík. Legura Zr reagovala s uhlíkem za vzniku karbidů Zr, tím se eliminoval vliv na měrný elektrický odpor.

Nikl a chrom se rozpustily jak v κ -fázi, tak v matici. κ -fáze je v tomto materiálu perkolovaná v celém objemu, je zastoupena až 40 %. Tyto dvě skutečnosti, velké množství legur v matici a navýšení podílu Al v matici, měly za následek zvýšení měrného elektrického odporu jak při pokojové teplotě, tak v tekutém dusíku. Tento materiál má nejvyšší hodnotu měrného elektrického odporu ze všech materiálů zkoumaných v této práci. Vliv teplotně závislé části ρ_T měrného elektrického odporu je nízký, což naznačuje nižší stupeň uspořádání.

Při porovnání slitiny KCr3, slitiny TCr2 a binární slitiny se shodným obsahem Al je vliv legur okamžitě viditelný (obr. 6.3). Velký vliv má samotný chrom po rozpuštění v matici. Největší vliv má uhlík, který vytvořil velké množství perkolované κ -fáze, která zřejmě zvyšuje elektrický odpor materiálu.

Slitina KCr4 má po tepelném zpracování měrný elektrický odpor nižší než ve výchozím stavu. Tento rozdíl je ale malý, srovnatelný s chybou měření. V tomto materiálu je vliv chromu na měrný elektrický odpor srovnatelný s vlivem v materiálu TCr2 jak při pokojové teplotě, tak v tekutém dusíku. Obsah Cr je v obou materiálech totožný 3 at.% Cr. Vliv Zr na měrný elektrický odpor je zcela zanedbatelný, protože se v matici materiálu KCr4 rozpustil, přitom hodnota měrného elektrického odporu je srovnatelná s ternární slitinou. Hodnota ρ_T slitiny KCr4 je téměř identická s hodnotou ρ_T slitiny KCr2, což naznačuje, že stupeň uspořádání struktur D0₃ a B2 mají přibližně stejný vliv na pohyb elektronů při průchodu elektrického proudu.

Komplexní slitiny s dominantním zastoupením Ti

Slitina KTi má po tepelném zpracování měrný elektrický odpor výrazně nižší než ve výchozím stavu (obr. 4.3), přesto zůstává jeho hodnota druhá nejvyšší z celé skupiny měřených materiálů. Pokles nastal v důsledku zvýšení stupně uspořádání slitiny a odstranění

zakalených vakancí, jak naznačuje i hodnota ρ_T , která je jen o málo nižší než u binární slitiny se stejným obsahem hliníku. V této slitině je jako legura použit titan v množství cca 2,5 at.%, který se rozpustil v matici a výrazně narušil uspořádanou strukturu slitiny. Zabudování Ti atomů do mřížky Fe_3Al tak způsobilo velmi výrazné zvýšení měrného elektrického odporu proti binární slitině jak 291 K, tak při 77K.

Komplexní slitiny s dominantním zastoupením C

Obě slitiny KC1 i KC2 mají velmi podobné složení jako slitina TC s malým přídavkem Ti, který se zde ukázal jako zanedbatelný. Vliv Ti se neprojevil zvýšením měrného elektrického odporu, jak je vidět při porovnání slitin KC1 a TC, kde je měrný elektrický odpor prakticky identický. Hlavní vliv u těchto slitin má opět uhlík, který jednak s matričními prvky vytvořil κ -fázi, jednak se vyloučil ve formě grafitu. Jelikož je složení obou slitin velmi podobné, je teplotně závislá část měrného elektrického odporu také skoro stejná.

Slitina KC3 obsahuje 1 at.% uhlíku, jenž se vyloučil výhradně ve formě κ -fáze, která zvýšila podíl Al v matici. Mangan rozpuštěný v matici narušil uspořádání a výsledná hodnota měrného elektrického odporu je tak prakticky shodná s hodnotou binární slitiny B40 (obě tyto slitiny obsahují 40 at.% Al). To samé platí o teplotně závislé části měrného elektrického odporu. Obě tyto slitiny obsahují 40 at.% Al.

Komplexní slitiny

Materiál K1 patří do oblasti s neuspořádanou strukturou a obsahuje významné procento chromu. Chrom se rozpustil v matici a pravděpodobně má největší podíl na podstatném zvýšení měrného elektrického odporu. Ostatní legury Zr, Ti a uhlík vytvořily karbidické částice, a tak se jejich vliv na měrný elektrický odpor neprojevil. Hodnota ρ_T je dvojnásobná oproti hodnotě ρ_T binární slitiny B20, která má velmi podobný obsah hliníku jako slitina K1 - důvod této skutečnosti není zřejmý.

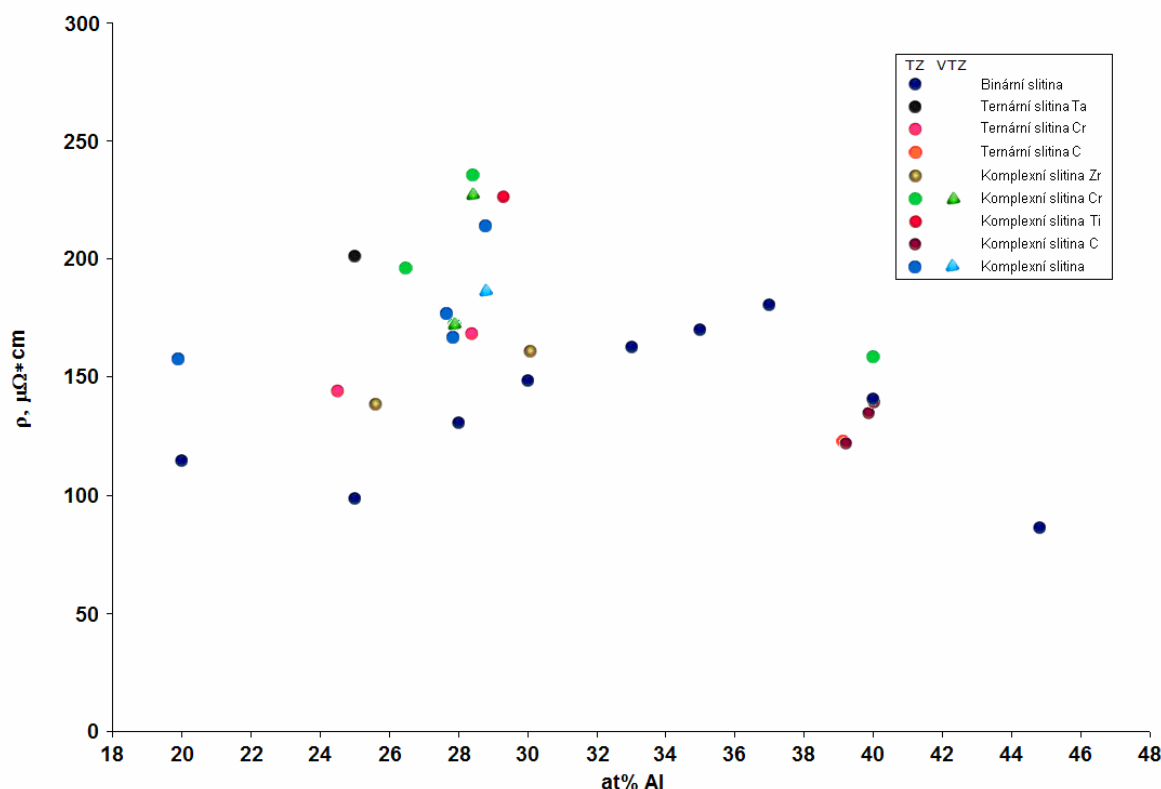
Ve slitině K2 se projevil vliv κ -fáze a Cr rozpuštěného v matici. Po tepelném zpracování vzrostl stupeň uspořádání, což se projevilo mírným poklesem měrného elektrického odporu oproti výchozímu stavu. Teplotně závislá část měrného elektrického odporu má podstatný vliv na celkový měrný elektrický odpor.

V materiálu K3 ovlivňuje velikost měrného elektrického odporu obsah Cr, který se rozpustil v matici spolu s Ti. Lavesova fáze a částice obsahující Zr mají zanedbatelný vliv na měrný elektrický odpor. U slitiny je relativně nízký stupeň uspořádání, protože vliv kmitů mřížky a ostatních teplotně závislých mechanismů, vyjádřený hodnotou ρ_T , je malý.

Molybden, niob, mangan a chróm mají v materiálu K4 významný vliv na měrný elektrický odpor, protože se rozpustily v matici. Uhlík způsobil vznik další fáze, která obsahuje vyšší procento niobu.

Po vysokoteplotním zpracování 1273 K/200 h klesl měrný elektrický odpor kvůli zvýšení stupně uspořádání a také poklesem podílu Mo a Nb v matici. Teplotně závislá část měrného elektrického odporu má stejnou hodnotu jako u binární slitiny se stejným obsahem hliníku.

Grafické znázornění hodnot všech měřených materiálů je uveden na obr. 6.3.



Obrázek 6.3 Hodnoty měrného elektrického odporu všech měřených slitin při 291 K v závislosti na obsahu Al (TZ - tepelné zpracování 723 K/120 h, VTZ - tepelné zpracování 1273 K/200 h)

6.2. Vliv legur na hodnotu měrného elektrického odporu

Nejlépe je vliv legur vidět při porovnání tří materiálů s přibližně stejným obsahem hliníku po totožném tepelném zpracování 723 K/120 h. Jedná se o binární, ternární a komplexní slitinu s 28 at.% Al.

Při pokojové teplotě 291 K dosáhla binární slitina B28 hodnoty měrného elektrického odporu $130 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. V jednofázovém materiálu nejsou další druhy atomů. Kromě kmitů mříže

rozptyl vodivostních elektronů při průchodu elektrického proudu výrazně ovlivňuje parametr uspořádání na dlouhou vzdálenost dle tzv. Rossiterovy formule [83, 84].

U ternární slitiny TCr2 s 28,4 at.% Al a 3 at.% Cr je hodnota měrného elektrického odporu $168 \mu\Omega\cdot\text{cm}$. V tomto materiálu se vedle vlivu snížení stupně uspořádání legurou přidává další efekt přítomnosti legujícího chromu v matici. Atomy chromu mění koncentraci vodivostních elektronů a současně ionty chromu představují odlišná centra jejich rozptylu proti iontům železa a hliníku.

Komplexní slitina KCr3 s 28,42 at.% Al obsahuje mimo dalších legur 3,4 at.% Cr a 4,5 at.% uhlíku. V této slitině se mimo dvou předešlých vlivů projevuje další faktor, a to vliv perkolované κ -fáze, které je v materiálu cca 40%, což je množství, které podstatně vlivňuje měrný elektrický odpor. Tato slitina má při pokojové teplotě nejvyšší měrný elektrický odpor ze všech měřených slitin, dosahuje hodnoty $235 \mu\Omega\cdot\text{cm}$.

6.3. Analýza ochranných vrstev

6.3.1. Uhlíkové vrstvy

Uhlíkové povlaky nanesené metodou PACVD se používají především jako vrstva v medicínských aplikacích a u třecích dvojic v průmyslu [85].

Z analýz jednotlivých uhlíkových povlaků po cyklickém namáhání plyne, že uhlíková vrstva není vhodná jako ochrana pro materiály vystavené vyšším a vysokým teplotám. Při vysokých teplotách dojde k oxidaci (hoření) uhlíku ve vrstvě. To způsobí porušení soudržnosti vrstvy, a tedy ztrátu ochranných vlastností.

6.3.2. Sol-gel vrstvy

Vrstva nanesená metodou sol-gel je po vytvoření porézní. Při následném tepelném zpracování ve vrstvě klesá počet pórů, tím se vrstva zhutňuje a následně přechází do finálního stavu. Zároveň dochází ke krystalizaci u některých druhů vrstev.

6.3.2.1. TiO_2

Při finální úpravě vrstvy tepelným zpracováním roste podíl krystalické fáze s rostoucí teplotou. Při použitém tepelném zpracování 773 K/1 hod je hlavní krystalickou fází anatas (modifikace TiO_2). Pokud by byly materiály využívány při vyšších teplotách, tak by došlo v rozmezí 970 až 1070 K k přeměně anatasu na rutil (modifikace TiO_2) [86].

Obě krystalické fáze TiO_2 mají velikou teplotní roztažnost (anatas $\beta = 17,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, rutil $\beta = 28,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [87] oproti slitinám Fe-Al, kde se teplotní roztažnost pohybuje kolem $7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Důležitým faktorem je teplota, při které dochází ke krystalizaci. Jak je výše uvedeno, tepelné zpracování probíhalo při teplotě 773 K. Za této teploty by měl být anatas podle literatury hlavní krystalickou fází. Vlivem různě velkých teplotních roztažností anatasu a slitin Fe-Al ve vrstvě dochází po přechodu na pokojovou teplotu k tahovému napětí, které vede k popraskání vrstvy.

6.3.2.2. SnO_2

Po vytvoření vrstvy vznikne směs amorfnní fáze SnO_2 a kasiteritu. Pravděpodobně vlivem rozdílných teplotních roztažností vrstvy a substrátu dojde k popraskání vrstvy.

6.3.2.3. SiO_2

Vrstva SiO_2 vytvořená metodou sol-gel je amorfnní a zůstává stabilní do teploty kolem 1290 K. V případě vyššího procenta nečistot dochází k přeměně v tridymit při teplotě okolo 1140 K. Při dalším růstu teploty dochází k přeměně na cristobalit [88].

Teplotní roztažnost amorfnního SiO_2 (křemenného skla) je $\beta = 0,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, což vede po vychladnutí na pokojovou teplotu k tlaku ve vrstvě. Jelikož vrstvy anorganických oxidů vydrží v tlaku 10x až 15x větší zatížení než v tahu, zůstane vrstva celistvá bez prasklin [88].

7. Závěr

Všechny legující prvky ovlivnily měrný elektrický odpor slitin. Výsledný efekt aditiv je silně závislý na jejich množství i na poměru koncentrací matričních prvků Fe a Al. U některých aditiv pak není možné jejich vliv na měrný elektrický odpor jednoznačně posoudit. Jedná se zejména o ta, která jsou obsažena v komplexních slitinách a podílela se na tvorbě precipitátů.

- Tantal se jako legura osvědčil, protože jeho vliv na velikost měrného elektrického odporu byl velmi výrazný vzhledem k malému obsahu ve slitině. Z hodnoty ρ_T lze usuzovat, že Ta neměl podstatný vliv na stupeň uspořádání slitiny. Bohužel z ekonomického hlediska tantal zdražuje slitinu velmi výrazně, proto je jeho využití spíše na úrovni experimentů.
- Legování zirkoniem se na velikosti měrného elektrického odporu neprojevilo, protože rozpustnost zirkonia v matici Fe-Al je velmi malá. Prvek má větší afinitu k uhlíku a bóru, a proto se za přítomnosti těchto prvků prakticky nerozpouští v matici, ale vytváří karbidy nebo boridy. Ve slitinách legovaných zirkoniem v kombinaci s uhlíkem vznikaly karbidy, které neměly vliv na měrný elektrický odpor. S bórem zirkonium tvoří submikronové částice ZrB_2 , které přispívají ke zvýšení měrného elektrického odporu takto legovaného materiálu. Hodnoty ρ_T materiálů s hlavní legurou Zr jsou diametrálně odlišné. Rozpustnost prvku je velmi malá, proto se Zr pravděpodobně nepodílí na změně stupně uspořádání.
- Chrom se rozpouští v matici, tím zvyšuje jako cizí atom rozptyl vodivostních elektronů při průchodu proudem materiálem a zvyšuje tak měrný elektrický odpor slitiny. Teplotně závislá část měrného odporu ukazuje, že stupeň uspořádání se výrazněji nezměnil.
- Rozpustnost titanu v Fe-Al je vysoká a rozdíly mezi parametry Fe, Al a Ti jsou značné, a proto rozpuštěný titan velmi výrazně ovlivňuje velikost měrného elektrického odporu. Použití titanu je však z ekonomického hlediska poměrně nevýhodné.
- Uhlík je jediná z použitých legur, která má významný vliv na měrný elektrický odpor i bez toho, aby se rozpustila v matici. Díky vzniku κ -fáze roste obsah hliníku v matici (její vliv závisí právě na původním obsahu Al). V uspořádané oblasti do 37 at.% Al vede

tvorba κ -fáze k růstu měrného elektrického odporu matrice, kdežto nad 37 at.% Al má za následek jeho pokles.

Další výzkum v oblasti měření elektrického odporu by měl být zaměřen na zdokonalení slitiny KCr3. Vzhledem k cenám vstupních materiálů se zdá být i z ekonomického hlediska výhodná kombinace chromu a uhlíku. Optimální slitina by měla obsahovat maximální procento κ -fáze a ve zbylé matrici by mělo být 37 at.% Al. Další legura ve slitině by se měla rozpustit v matrici Fe-Al bez vzniku další fáze jako tomu bylo v případě chromu.

- Uhlíková vrstva nanosená metodou PACVD nesplnila požadavky, které jsou kladeny na ochrannou vrstvu. Metodou sol-gel byly nanoseny vrstvy TiO_2 a SnO_2 , které také nesplnily požadovaná kritéria. Vrstva SiO_2 nanosená metodou sol-gel jako jediná splnila požadavky integrity povrchu po cyklickém tepelném namáhání a dá se předpokládat, že bude fungovat jako bariéra pro vzdušnou vlhkost.

Vrstva SiO_2 se jeví jako dobrá ochrana aluminidů železa před vodíkovou křehkostí a případně před samovolným rozpadem karbidu Al_4C_3 .

8. Použitá literatura

- [1] Novák V.: Intermetalika a jevy tvarové paměti, seminář, 2005
- [2] Sauthoff G.: Intermetallic materials, Landolt - Börnstein (New Series) VIII: Advanced Materials and Technologies, 1994
- [3] Desch C. H.: Intermetallic compounds, Longmans, Green and Co. 39, Paternoster Row, London, New York, Bombay and Calcutta, 1914
- [4] Motowidlo L., Helfgott S.: Composite conductors with improved structural and electrical properties, International publication number: WO 2007/136406 A2, 2007
- [5] Shikov A., Nikulin A., Pantsyrnyi V., Vorobieva A., Vedernikov G., Silaev A., Dergunova E., Soudiev S., Akimov I.: Russian superconducting materials for magnet systems of fusion reactors, Journal of Nuclear Materials 283-287 (2000), 968-972
- [6] Pluhař J., Vyklický M.: Vlastnosti žáruvzdorné slitiny ČSN 42 2484 (Pyroferal) a její použití, Praha 1959, 21-22
- [7] Stoloff N.S., Liu C.T., Deevi S.C.: Emerging applications of intermetallics, Intermetallics 8 (2000), 1313-1320
- [8] Massalski T.B.: Binary alloy phase diagrams, Metals Park, USA: ASM International (1986), 111
- [9] McKamey: Iron Aluminides, in Physical Metallurgy and Processing of Intermetallic Compounds, eds. Stoloff N. S. - Sikka V. K. (1994), 351-355
- [10] Stein F.: přednáška FEAL 2009
- [11] Reddy B.V., Deevi S.C., Lilly A.C., Jena P.: Electronic structure of sub-stoichiometric iron aluminide clusters, J. Phys.: Condens. Matter 13 (2001), 8363-8373
- [12] Chang Y.A., Pike L. M., Liu C.T., Bilbrey A.R., Stone D.S.: Correlation of the hardness and vacancy concentration in FeAl, Intermetallics 1 (1993), 107-115
- [13] Nishino Y., Kumada C., Asano S.: Phase stability of Fe₃Al with addition of 3d transition elements, Scripta Materialia 36 (1997), 461-466
- [14] Fan R. H., Qi L., Sun K.N., Min G. H., Gong H. Y.: The bonding character and magnetic properties of Fe₃Al Comparison between disordered and ordered alloy, Physics Letters A 360 (2006), 371-375

- [15] Lilly A.C., Deevi S.C., Gibbs Z.P.: Electrical properties of iron aluminides, *Mater. Sci. Eng. A258* (1998), 42-49
- [16] Liu C.T., Sikka V.K., McKamey C.G.: Alloy development of FeAl aluminide alloys for structural use in corrosive environments, *Metals and Ceramics Division, ORNL/TM-1219*, 1993
- [17] Haušild P., Siegl J., Málek P., Šíma V.: Effect of C, Ti, Zr and B alloying on fracture mechanisms in hot-rolled Fe-40 (at.%)Al, *Intermetallics* 17 (2009), 680-687
- [18] Radhakrishna A., Baligidad R.G., Sarma D.S.: Effect of carbon on structure and properties of FeAl based intermetallic alloy, *Scripta Materialia* 45 (2001), 1077-1082
- [19] Chang Y. Y., Tsaur Ch. Ch., Rock J. C.: Microstructure studies of an aluminide coating on 9Cr-1Mo steel during high temperature oxidation, *Surface & Coatings Technology* 200 (2006), 6588-6593
- [20] La P., Yang J., Cockayne D. J. H., Liu W., Xue Q., Li Y.: Bulk nanocrystalline Fe₃Al-based material prepared by aluminothermic reaction, *Adv. Mater.* 18 (2006), 733-737
- [21] Yangshan S., Zhengjun Y., Zhonghua Z., Haibo H.: Mechanical properties of Fe₃Al-based alloys with cerium addition, *Scripta Metallurgica et Materialia* 33 (1995), 811-817
- [22] Deevi S.C., Sikka V.K., Liu C.T.: Processing, properties, and applications of nickel and iron aluminides, *Progress in Materials Science* 42 (1997), 177-192
- [23] McKamey C.G., Liu C.T., Cathcart J.V. , David S.A., Lee E.H.: Evaluation of mechanical and metallurgical properties of Fe₃Al-based aluminides, *ORNL/TM-10125*, 1986
- [24] Balasubramaniam R.: Alloy development to minimize room temperature hydrogen embrittlement in iron aluminides, *Journal of Alloys and Compounds* 253-254 (1997), 148-151
- [25] Reddy B.V., Jena P., Deevi S.C.: Electronic structure and transport properties of Fe-Al alloys, *Intermetallics* 8 (2000), 1197-1207
- [26] Mott N.F., Jones H.: *The Properties of Metals and Alloys*, Clarendon Press, Oxford 1936, Reprinted by Dover Publications, Inc. New York, 1958
- [27] Deevi S.C., Sikka V.K.: Nickel and iron aluminides: an overview on properties, processing, and applications, *Intermetallics* 4 (1996), 357-375

- [28] Kass M., Brooks Ch.R., Falkon D., Basak D.: The formation of defects in Fe-Al alloys: electrical resistivity and specific heat measurements, *Intermetallics* 10 (2002), 951-966
- [29] Nishino Y.: Electrical resistance anomaly in Fe₃Al-based alloys, *Mater. Sci. Eng. A258* (1998), 50-58
- [30] Rudajevová A., Šíma V.: Thermal properties of the Fe₃Al-5 at.% Cr intermetallic compound and thermal diffusivity anomaly in D0₃ phase, *Materials Research Bulletin* 32 (1997), 441-449
- [31] Baker I., George E.P.: The mechanical properties of FeAl, 1996, [cit. 21.10.2010], Dostupné na: <<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/434994-5WkOy3/webviewable/434994.pdf>>
- [32] Fraczkiewicz A., Gay A.S., Biscondi M.: On the boron effect in FeAl (B2) intermetallic alloys, *Materials Sci. Eng. A258* (1998), 108-114
- [33] Kong C.H., Munroe P.R.: The effect of ternary additions on the vacancy hardening of FeAl, *Scripta Metallurgica et Materialia* 30 (1994), 1079-1083
- [34] Munroe P.R.: The effect of nickel on vacancy hardening in iron-rich FeAl, *Intermetallics* 4 (1996), 5-11
- [35] Schneibel J.H., Specht E.D., Simpson W.A.: Solid solution strengthening in ternary B2 iron aluminides containing 3d transition elements, *Intermetallics* 4 (1996), 581-583
- [36] Balasubramaniam R.: Hydrogen in iron aluminides, *Journal of Alloys and Compounds* 330-332 (2002), 506-510
- [37] Ortega Y., de Diego N., Plazaola F., Jiménez J.A., del Río J.: Influence of Cr addition on the defect structure of Fe-Al alloys, *Intermetallics* 15 (2007), 177-180
- [38] Munroe P.R., Kong C.H.: The effect of ternary additions on vacancy hardening in near stoichiometric FeAl, *Intermetallics* 4 (1996), 403-415
- [39] Risanti D.D., Sauthoff G.: Strengthening of iron aluminide alloys by atomic ordering and Laves phase precipitation for high-temperature applications, *Intermetallics* 13 (2005), 1313-1321
- [40] Schneider A., Falat L., Sauthoff G., Frommeyer G.: Constitution and microstructures of Fe-Al-M-C (M=Ti, V, Nb, Ta) alloys with carbides and Laves phase, *Intermetallics* 11 (2003), 443-450

- [41] Diagrammy sostojanija dvojnyh i mnogokomponentnyh sistem na osnove zeleza, Moskva: Metallurija, 1986
- [42] Khaple S., Baligidad R. G., Rao S.: Effects of Cr, Mn, Si, Cu and Zr on microstructure and mechanical properties of high carbon Fe-16Al alloy, Mater. Sci. and Tech. 8 (2007), 930-936
- [43] Sriram S., Balasubramaniam R., Mungole N.M., Bharagava S., Baligidad R.G.: Effect of cerium addition on the corrosion behaviour of carbon-alloyed iron aluminides, Corrosion Science 48 (2006), 1059-1074
- [44] Eumann M., Sauthoff G., Palm M.: Phase equilibria in the Fe-Al-Mo system - part I: stability of the Laves phase Fe₂Mo and isothermal section at 800 °C, Intermetallics 16 (2008), 706-716
- [45] Milenkovic S., Palm M.: Microstructure and mechanical properties of directionally solidified Fe-Al-Nb eutectic, Intermetallics 16 (2008), 1212-1218
- [46] Golovin I.S.: Anelastic relaxation in ternary Fe-Al-Me alloys Me - Co, Cr, Ge, Mn, Nb, Si, Ta, Ti, Zr, Materials Sci. Eng. A 442 (2006), 92-98
- [47] Palm M.: Phase equilibria in the Fe corner of the Fe-Al-Nb system between 800 and 1150 °C, Journal of Alloys and Compounds 475 (2009), 173-177
- [48] Falat L., Schneider A., Sauthoff G., Frommeyer G.: Mechanical properties of Fe-Al-M-C (M=Ti, V, Nb, Ta) alloys with strengthening carbides and Laves phase, Intermetallics 13 (2005), 1256-1262
- [49] Palm M.: Concepts derived from phase diagram studies for the strengthening of Fe-Al based alloys, Intermetallics 13 (2005), 1286-1295
- [50] Wasilkowska A., Bartsch M., Stein F., Palm M., Sztwiertnia K., Sauthoff G., Messerschmidt U.: Plastic deformation of Fe-Al polycrystals strengthened with Zr-containing Laves phases I. Microstructure of undeformed materials, Materials Sci. Eng. A380 (2004), 9-19
- [51] Balasubramaniam R.: On the role of chromium in minimizing room temperature hydrogen embrittlement in iron aluminides, Scripta Materialia 34 (1996), 127-133
- [52] Eleno L., Frisk K., Schneider A.: Assessment of the Fe-Ni-Al system, Intermetallics 14 (2006), 1276-1290
- [53] Fu C.L., Ye Y.Y., Yoo M.H.: Bulk and defect properties of ordered intermetallics: a first-principles total-energy investigation, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 288 (1993), 21-32

- [54] Li D., Lin T.L., Shan A., Liu Y.: Effects of strain rate and manganese addition on room temperature ductility of FeAl, *Scripta Metallurgica et Materialia* 30 (1994), 655-659
- [55] La P., Wei Y., Lv R., Zhao Y., Yang Y.: Effect of Mn element on microstructure and mechanical properties of bulk nanocrystalline Fe₃Al based materials prepared by aluminothermic reaction, *Mater. Sci. Eng. A527* (2010), 2313-2319
- [56] Palm M.: The Al-Cr-Fe system-Phases and phase equilibria in the Al-rich corner, *Journal of Alloys and Compounds* 252 (1997), 192-200
- [57] Raghavan V.: Al-Cr-Fe (Aluminum-Chromium-Iron), *Journal of Phase Equilibria* 24 No. 3 (2003), 257
- [58] Ortega Y., de Diego N., Plazaola F., Jiménez J.A., del Río J.: Influence of Cr addition on the defect structure of Fe-Al alloys, *Intermetallics* 15 (2007), 177-180
- [59] Kai W., Chu J.P., Huang R.T., Lee P.Y.: High temperature corrosion behavior of iron aluminides containing ternary additions in H₂/H₂S/H₂O mixed gases, *Materials Sci. Eng. A239-240* (1997), 859-870
- [60] Palm M., Lacaze J.: Assessment of the Al-Fe-Ti system, *Intermetallics* 14 (2006), 1291-1303
- [61] Ohnuma I., Schön C. G., Kinuma R., Inden G. : Ordering and phase separation in the b.c.c. phase of the Fe-Al-Ti system, *Act. Mater.* 46 (1998), 2083-2094
- [62] Kato M., Nishino Y., Mizutani U., Watanabe Y., Asano A.: Temperature dependence of electrical resistivity in (Fe_{1-x}Ti_x)₃Al alloys, *J. Phys.: Condens. Mater.* 12 (2000), 9153-9162
- [63] Palm M., Inden G.: Experimental determination of phase equilibria in the Fe-Al-C system, *Intermetallics* 3(1995), 443-454
- [64] Connetable D., Lacaze J., Maugis P., Sundman B.: A Calphad assessment of Al-C-Fe system with the carbide modelled as an ordered form of the fcc phase, *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 32 (2008), 361-370
- [65] Baligidad R. G., Prasad K. S.: Effect of Al and C on structure and mechanical properties of Fe-Al-C alloys, *Mater. Sci. and Tech.* 23 (2007), 38-44
- [66] Prokopčáková P.: Studium strukturních vlastností vybraných ternárních slitin Fe-Al-C, Ph.D. Disertační práce, Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2010

- [67] G. Ghosh: The Al-B-Fe (Aluminum-Boron-Iron) System, Bulletin of Alloy Phase Diagrams Vol. 10 No. 6 (1989), 667
- [68] Baker I., Munroe P. R.: Mechanical Properties of FeAl, International Materials Reviews 42 (1997), 181-205
- [69] Kass M., Brooks Ch.R., Falkon D., Basak D.: The formation of defects in Fe-Al alloys: electrical resistivity and specific heat measurements, Intermetallics 10 (2002), 951-966
- [70] Stein F., Palm M., Sauthoff G.: Mechanical properties and oxidation behaviour of two-phase iron aluminium alloys with $Zr(Fe,Al)_2$ Laves phase or $Zr(Fe,Al)_{12}$ τ_1 phase, Intermetallics 13 (2005), 1275-1285
- [71] Kratochvíl P., Karlík M.: Intermetalické sloučeniny, fyzikální vlastnosti a použití, Výzkumná zpráva pro VÚK Panenské Břežany, Praha 1989
- [72] Liu C.T., Fu C. L., George E. P., Painter G. S.: Environmental embrittlement in FeAl aluminides, ISIJ International 31 (1991), 1192-1200
- [73] Stępień K., Kupka M.: Effect of hydrogen on room-temperature hardness of B2 FeAl alloys, Scripta Materialia 59 (2008), 999-1001
- [74] Laha T., Tewari A., Balasubramaniam R., Mongole M.N., Baligidad R.G.: Microstructural evolution in iron aluminide Fe-28Al-2C after high temperature hydrogen treatment, Metallurgical and materials transactions A 35A (2004), 1789-1798
- [75] Balasubramaniam R.: Environmental effects in iron aluminides, Mater. Sci. 22 (1999), 571-579
- [76] Tenké vrstvy, přednáška, [cit. 21.10.2010], Dostupné na: <http://ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_sma.pdf>
- [77] Abušínov A.: VTM 11 (2002), 28 a VTM 10 (2002), 30
- [78] Exnar P.: Metoda sol-gel, Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2006
- [79] Smidt H., Menning M.: Wet coating technologie of glass [cit. 21.10.2010], Dostupné na: <<http://www.solgel.com/articles/Nov00/coating.htm>>
- [80] Metroke T. L., Parkhill R. L., Knobbea E. T.: Passivation of metal alloys using sol-gel-derived materials - a review, Progress in Organic Coatings 41 (2001), 233-238
- [81] Osobní sdělení: Karel Daďourek, Technická univerzita v Liberci, katedra materiálu

- [82] Havela L.: výzkumná zpráva: Testing of temperature induced H desorption in Fe-Al, Praha 2008
- [83] Rossiter P.L.: Long-range order and the electrical resistivity, J. Phys. F: Met. Phys. 9 (1979), 891
- [84] Sprušil B., Chalupa B.: Estimation of Rossiter parameters in CuAu, Intermetallics 8 (2000), 831-833
- [85] R. Hauert: An overview on the tribological behavior of diamond-like carbon in technical and medical applications, Tribol. Int. 37 (2004), 991-1003
- [86] Wetchakun N., Phanichphant S.: Effect of temperature on the degree of anatase-rutile transformation in titanium dioxide nanoparticles synthesized by the modified sol-gel method, Current Applied Physics 8 (2008), 343-346
- [87] Hummer D.R., Heaney P.J.: Thermal expansion of anatase and rutile between 300 and 575 K using synchrotron powder X-ray diffraction, Powder Diffr. 22 (2007), 352
- [88] Hlaváč J.: Základy technologie silikátů, SNTL Praha (1981), 97, 239

Publikační činnost

Publikace k zaměření disertační práce:

- [1] Pazourek A., Pfeiler W., and Šíma V.: Dependence of electrical resistivity of Fe-Al alloys on composition, *Intermetallics* (2010), 1303-1305. ISSN 0966-9795
- [2] Technická univerzita v Liberci. Upínací přípravek pro měření měrného elektrického odporu čtyřbodovou metodou. Původce: Pazourek A., and Zejbrdlík M. Int. Cl.: G01R 27/02 (2006.01) G01R 27/08 (2006.01) G01N 27/04 (2006.01) G01N 25/02 2006.01) F25D3/10 (2006.01). Česká republika Užitný vzor, 2010-22876. 2010-08-19.
- [3] Pazourek A. and Cudlínová M.: Dependence of electrical resistivity of Fe-Al alloys with major contribution of Cr, C and Zr, In Baroch, P. and Kubásek, M. (Ed.) *Potential and Applications of Thin Ceramic and Metal Coatings: Book of Extended Abstracts*. Plzeň: University of West Bohemia, Department of Physics, 2010, 71-72. ISBN 978-80-7043-894-7.
- [4] Pazourek A.: Diffusion of hydrogen into the surface of Fe₁₉Al₄Cr alloy during carbon coating by RFPACVD Metod, In Kroisova, D.(ed.) 2nd International Student Conference of Department of Material Science [CD-ROM]. Liberec: Technical University of Liberec, 2008, Pazourek.pdf, 4. ISBN 978-80-7372-393-4
- [5] Pazourek A., and Rožek Z.: Layer cohesion of carbon coating by RF PACVD method on the surface of Fe₁₉Al₄Cr alloy after heat stress. In Kroisova, D.(ed.) 2nd International Student Conference of Department of Material Science [CD-ROM]. Liberec: Technical University of Liberec, 2008. Pazourek-Rozek.pdf, 17. ISBN 978-80-7372-393-4

Publikace za období 2007-2010:

- [6] Kejzlar P., Andršová Z., Štrýncl M., Rozek Z., Pazourek A., Zdobinská P. and Dvořák M.: Evaluation of the abrasion resistance of the tooth namel, In *Potencial and application of nanotreatment of medical surfaces : Book of Extended Abstracts*, Liberec: Technical University of Liberec, 2010, 51-52. ISBN 978-80-7372-631-7
- [7] Prokopčáková P., Pazourek A. and Vodičková V.: Effect of carbon addition and thermal treatment on the structure of feal based iron aluminides, In *International Student Conference of Department of Material Science*. Liberec: Technical University of Liberec, 2007, 40-41. ISBN 978-80-7372-255-5 [CD-ROM] ISBN 978-80-7372-256-2