

PŘÍPRAVA SLITIN Fe-Al-Si POKROČILÝMI TECHNIKAMI PRÁŠKOVÉ METALURGIE

KATEŘINA NOVÁ, FILIP PRŮŠA a PAVEL NOVÁK

Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
novakx@vscht.cz

Došlo 13.7.18, přepracováno 8.2.19, přijato 1.3.19.

Klíčová slova: intermetalika, mechanické legování, slinování v plazmatu, Fe-Al-Si

Obsah

1. Úvod
2. Intermetalické sloučeniny
3. Mechanické legování
4. Slinování v plazmatu
5. Reaktivní sintrace
6. Fázové složení v závislosti na výrobním postupu
7. Oxidační odolnost Fe-Al-Si
8. Závěr

1. Úvod

Celosvětový rozvoj moderních technologií, leteckého i kosmického průmyslu, stejně jako snaha dosáhnout v dané oblasti co nejlepších výsledků s co možná nejnižšími finančními náklady, s sebou přináší i mnoho inovativních myšlenek v oblasti materiálového inženýrství. Dávno je pryč doba kamenná, železná nebo bronzová, kdy si lidé museli vystačit s poměrně úzkou škálou použitelných surovin a materiálů a také zvládnutými možnostmi výroby. V dnešní době existuje celá řada materiálů, od těch klasických až po ty zcela nové, často ještě nedokonalé prozkoumané. Stejně tak se neustále zdokonalují a modernizují způsoby jejich výroby a následného zpracování. Pro vysokoteplotní aplikace se nejčastěji používají žárupevné a žáruvzdorné oceli nebo slitiny niklu. Kladem těchto slitin je dobře zvládnutá výroba klasickou tavnou metalurgií. Úskalím mohou být nedostatečné vlastnosti při extrémních podmínkách použití nebo fakt, že například chrom se v posledních letech objevuje na seznamu kritických surovin (CRM) v závislosti na politické situaci především ve vztahu k Rusku a jeho dostupnost tedy není bezproblémově zaručena. Kromě chromu se tento problém týká i dal-

ších běžně používaných prvků – kobaltu, wolframu a dalších¹. To představuje jistou výzvu a snahu omezit použití těchto prvků při vývoji nových materiálů. Vhodnou alternativou jsou materiály na bázi intermetalických fází, které mohou fungovat, jako tzv. „CRM-free“ materiály, tedy bez obsahu strategických prvků^{2,3}. Pravdou je, že konkrétně pro systém Fe-Al-Si nemůže být řeč o striktně „CRM-free“ materiálu, a to díky obsahu Si. Na druhou stranu, Si pro tyto účely nemusí být v té nejvyšší čistotě a lze ho získat recyklací, což jeho dostupnost zlepšuje. Dalším, možná ještě důležitějším důvodem, proč se intermetalickým materiálům věnuje pozornost, je fakt, že mají zpravidla technicky zajímavé vlastnosti v konstrukčních aplikacích v automobilovém, leteckém, ale i energetickém průmyslu. Vysoké teploty tání, pevnost, odolnost vůči abrazivnímu opotřebením, stabilita za vysokých teplot, a to i v oxidačních a sulfidačních prostředích, magnetické vlastnosti, supravodivost patří mezi ceněné vlastnosti⁴⁻⁶.

Na druhou stranu jejich plnému využití brání náchylnost ke křehkým lomům a špatná plasticita, a to i za zvýšených teplot⁷. Také samotná výroba je díky špatné zpracovatelnosti, slévatelnosti a křehkosti poměrně náročná. Téměř vyloučeny jsou metody klasické tavné metalurgie⁸, protože tento výrobní postup vede k velkému množství defektů. Výše zmíněná nízká plasticita zase téměř vylučuje tvářecí postupy. Je tedy věnováno velké úsilí pro vývoj nových výrobních postupů. Mezi tyto postupy jsou uvažovány metody práškové metalurgie s následnou kompaktizací získaného prášku, jež se zdají být slibnou metodou, která zabráňuje nežádoucímu hrubnutí mikrostruktury těchto materiálů.

2. Intermetalické sloučeniny

Intermediální fáze označují skupinu sloučenin, které vznikají v mnoha systémech dvou či více prvků. Překročení meze rozpustnosti legujících prvků v tuhém stavu je důvodem, proč k vyloučení nové – intermediální fáze dojde. V mnoha případech může nastat situace, kdy se nejedná o jakékoliv prvky napříč periodickou tabulkou, ale v systému jsou zastoupeny jen kovy, pak je vhodné označení intermediální redukovat na pojem intermetalická fáze^{9,10}. Možností, jak tyto fáze v systému vznikají, je celá řada, a to z důvodu vzniku různých chemických vazeb mezi prvky (kovová, iontová, kovalentní). Existují intermediální fáze založené na rozdílné elektronegativitě prvků, tedy valenční sloučeniny nebo intersticiální fáze, jež jsou tvořeny kovem a malými atomy příměsí (uhlík, dusík nebo bor). Další, velmi početnou skupinou intermetalik, jsou Lavesovy fáze nebo σ -fáze charakterizované vysokou

symetrií krystalové struktury, které můžeme najít např. v korozivzdorných ocelích (systém železo-chrom)¹¹. Ač to podle výše uvedeného není zcela korektní, často jsou jako intermetalické fáze označovány i silicidy, tedy systémy na bázi kov a polokov – křemík. Podobně je tomu u binárních fází přechodných kovů s hliníkem, ty jsou označovány jako aluminidy, avšak některé z nich (např. FeAl a Fe₃Al) ani nejsou v pravém smyslu intermetalickými sloučeninami, ale uspořádanými tuhými roztoky. Z výše uvedeného tedy vyplývá, že typ struktury je různorodý v závislosti na systému a jeho vzniku. Běžně je však struktura odlišná od struktury jednotlivých výchozích prvků¹⁰.

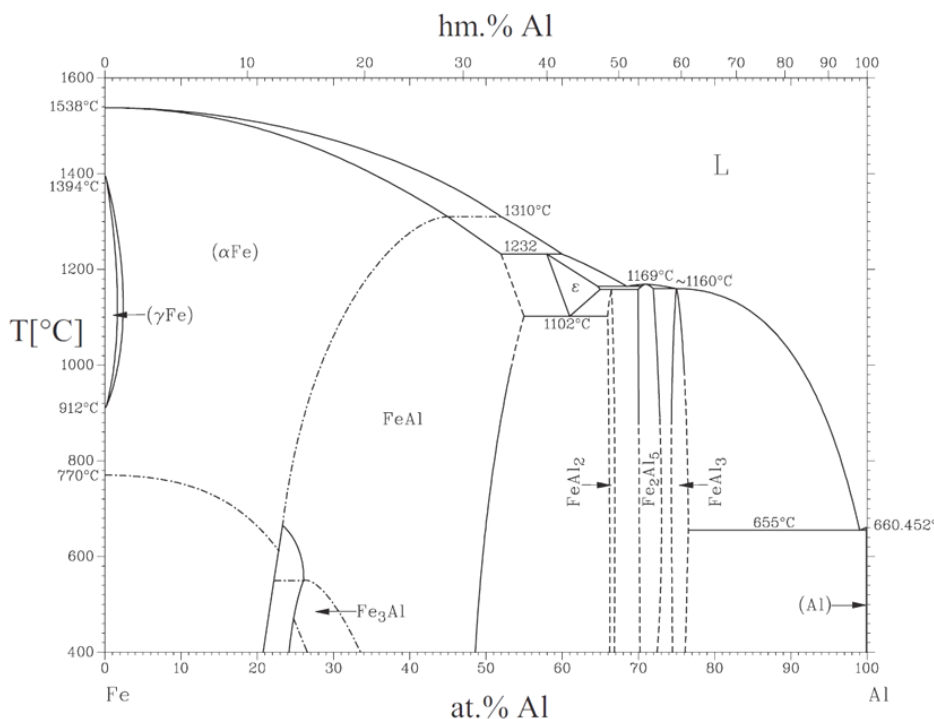
V padesátých letech byl v tehdejší Československu vyvinut jako vysokoteplotní konstrukční materiál s obchodním názvem Pyroferal, zejména pro použití v pecích, protože právě při vyšších teplotách si materiál zachoval dobré mechanické vlastnosti, stejně tak jako odolnost proti vysokoteplotní korozi. Díky vrstvě oxidu hlinitého, která se na materiálu tvořila, byly pozorovány lepší výsledky než u materiálů vysoce legovaných niklem nebo chromem¹². Složení Pyroferalu je dáno normou (ČSN 42 2484)¹³, jedná se o slitinu Fe obsahující 30 hm.% Al a 1 hm.% C, obsah Mn a Si nepřevyšoval 0,5 %. Z pohledu tepelné stability je materiál použitelný do teplot odpovídajících přibližně 1200 °C. Slévárenské vlastnosti tohoto materiálu jsou podobné šedé litině. Matrice je u této slitiny tvořena binární fází FeAl, uhlík se vylučuje v podobě tenkých plátek karbidu hliníku, případně smíšeného karbidu železa a hliníku¹⁴. Karbidy jsou výhodné z hlediska zvýšení odol-

nosti proti vysokoteplotnímu tečení, avšak problém nastává s karbidy hliníku (Al₄C₃). Při kontaktu Pyroferalu s vodou nebo vlhkostí dochází reakcí karbidu hliníku s vodou ke vzniku methanu a následnému poškození materiálu¹⁵:



Tyto skutečnosti vedly k odklonu od zkoumání materiálů tohoto složení a začaly se studovat slitiny bez obsahu uhlíku. Dříve byly z hlediska výroby slitin hliníku studovány systémy na bázi Al-Fe s majoritním podílem hliníku, kde se intermetalické fáze objevují, avšak jsou považovány za nežádoucí, zejména kvůli špatným mechanickým vlastnostem. Z toho důvodu je pro běžné aplikace a technologie zpracování limitován obsah železa ve slitinách hliníku obvykle hodnotou 0,3–0,5 hm.%. Pokud však bude obsah železa majoritní vůči hliníku, získáváme systémy na bázi Fe-Al, kde je situace poněkud odlišná a intermetalické fáze mohou být, jak je uvedeno výše, dokonce konstrukčním materiálem.

Při pohledu na fázový diagram Fe-Al (obr. 1) je zřejmé, že v systému existuje několik intermetalických fází, důležité jsou zejména fáze Fe₃Al a FeAl, s krystalografickým uspořádáním D0₃, resp. B2 (cit.¹⁶). Obě struktury vycházejí z kubické prostorově centrované mřížky (bcc), avšak podle substituce atomů železa hliníkem vzniká jedna nebo druhá superstruktura¹⁷. B2 struktura indikuje uspořádání, kdy na průsečíku tělesových úhlopříček je atom hliníku, rohové pozice krychle jsou obsazeny atomy železa.



Obr. 1. Fázový diagram Fe-Al, upraveno dle cit.³⁸

Uspořádání je stabilní pro vyšší koncentrace hliníku, a to přibližně 27–50 at.%. Na druhou stranu pokud je obsah hliníku nižší, je pro systém výhodnější struktura $D0_3$, kdy bude docházet k pravidelnému střídání „centrujícího“ atomu hliníku s atomem železa^{6,18}.

Doposud jsme se zmiňovali pouze o binárním systému Fe-Al, avšak toto složení nemusí být konečné. Hadeř a spol. ve své práci¹⁷ ukazují vliv různých legujících prvků na systém Fe-Al. Je známo, že křemík pozitivně ovlivňuje tepelnou stabilitu ocelí, u hliníku zase zlepšuje zabíhavost slitiny. Pozitivní účinky tohoto prvku se projevily i v systému Fe-Al, kde též vede ke zlepšení odolnosti proti oxidaci za zvýšených teplot a pozitivně ovlivňuje i tepelnou stabilitu. Na druhou stranu, přidavek křemíku zvyšuje křehkost materiálu^{19,20}.

3. Mechanické legování

Mechanické legování se začalo využívat v 60. letech minulého století pro přípravu superslitin železa disperzně zpevněných oxidy, tedy materiálů s výbornou tepelnou stabilitou. Jedná se o jeden z nejjednodušších procesů pro přípravu ultrajemnozrných až nanokrystalických materiálů^{21,22}. Princip, na kterém výrobní postup funguje, je poměrně jednoduchý. Dochází k neustálému opakování dvou protichůdných procesů. Legování se uskutečňuje mechanickými nárazy mlecích těles, nejčastěji tvaru koulí, vynášených rotačním pohybem bubny na rozměňovaný prášek. V případě střetu mlecích koulí s dostatečnou kinetickou energií dojde mezi částicemi prášku ulpělého mezi mlecími tělesy ke studenému svaru. To může být důvod, proč je v počáteční fázi pozorováno zvětšování částic prášku. Dalším projevem je i fakt, že zejména na počátku procesu mohou plastické částice tvořit větší shluky tím, že do sebe začlení jiné částice. Díky kontinuálnímu deformačnímu zpevnění dochází k nárůstu koncentrace poruch krystalové mřížky, což vede ke zpevnění materiálů, avšak současně se zvyšuje křehkost, částice po srážce s mlecími tělesy praskají, štěpí se, a tudíž se v další fázi procesu velikost částic zmenšuje^{21–23}. Krasnowski a spol.²⁴ ve své práci studovali změny fázového složení u mechanicky legovaného prášku FeAl50 (at.%) a následně i vliv doby mletí na velikost krystalitu, deformaci mřížky a mřížkový parametr kubické fáze FeAl. Jimi publikované výsledky ukazují, že s rostoucí dobou mletí roste mřížkový parametr, velikost zrna a deformace mřížky zpočátku rostou (do 6 h mletí), avšak poté začnou klesat a nakonec se po 10 h ustálí na konstantní hodnotě.

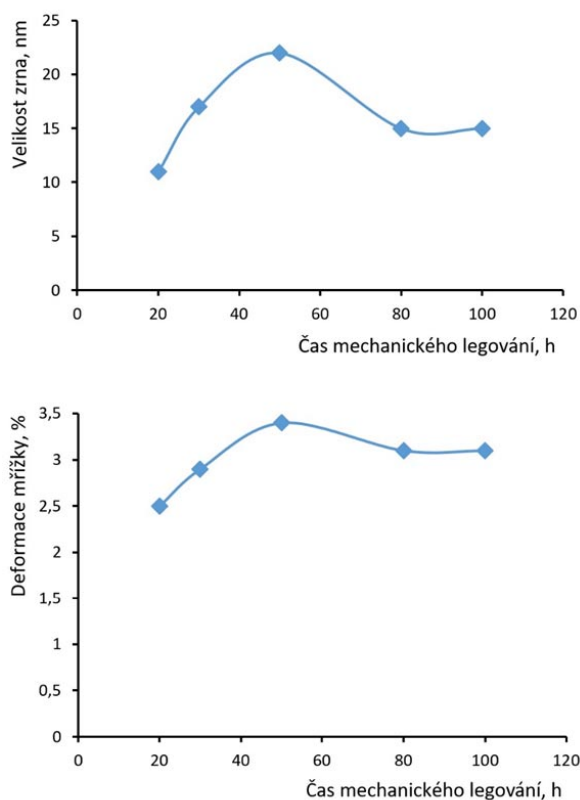
Velikost zrna a změna mřížkového parametru během mechanického legování byla předmětem studie Haghghi a spol.²⁵, jenž se opět věnovali slitině FeAl50 (at.%). Z obr. 2 je vidět, že nejprve velikost částic roste, při 50 h dosáhne svého maxima a následně opět klesá. Hodnoty při čase 80 a 100 h můžeme považovat za rovnocenné, a tedy konstatovat, že po určité době dojde k ustálení velikosti částic. Důvodem poklesu velikosti částic je vnesené deformační zpevnění, které způsobuje nárůst pevnosti a snížení

plasticity, a zároveň vznik intermetalik, které ještě výrazněji zvyšují křehkost materiálu. Díky tomu postupně klesá velikost částic až do určité stabilizované hodnoty. Deformace mřížky sleduje stejný trend jako velikost zrna, zpočátku narůstá a po určité době poklesne a zůstává vesměs konstantní (obr. 2). Přestože oba týmy^{24,25} pracovaly s diametrálně odlišnými mlecími časy, zmiňované trendy pozorovaly stejné.

Důležité je uvědomit si i fakt, že během samotného procesu legování dochází uvnitř mlecí nádoby ke vzrůstu teploty. Ve většině případů je vhodné mletí provádět pod ochrannou atmosférou, čímž se zabrání nežádoucí oxidaci, výjimkou může být např. výroba kompozitních materiálů disperzně zpevněných oxidy^{26,27}.

4. Slinování v plazmatu

Slinování v plazmatu (Spark Plasma Sintering, SPS) je poměrně nový kompaktační proces, který umožňuje zkompaktizovat jak elektricky vodivé, tak nevodivé práškové materiály. Využívá se pro kompaktační velké škály materiálů – intermetalických sloučenin, kovových matic, vysoce žáruvzdorných kovů a keramiky, amorfních materiálů a podobně. Obecně můžeme říci, že je to metoda vhod-



Obr. 2. Velikost zrna / deformace mřížky v závislosti na délce mechanického legování, upraveno dle cit.²⁴, —◆— Fe(Al)

ná pro takové materiály, jež jsou obtížně zkompatizované jinými běžnými technikami. Předností této metody je vysoká rychlost ohřevu dosahující až $1000\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Dále pak možnost využít teploty o $200\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ nižší, než je tomu u jiných slinovacích technik, a v neposlední řadě i celková rychlost procesu, který obvykle netrvá déle než několik jednotek až nízkých desítek minut^{28,29}. Přestože se tato metoda využívá již řadu let, složitost tepelných, chemických a mechanických dějů dodnes nedovolila utvořit zcela konzistentní teorie o průběhu procesu. Práškový vzorek je vložen do zápustky (grafitové či z karbidu wolframu) a z obou stran utěsněn lisovacími razníky, které slouží zároveň jako elektrody. Elektrický proud v kontinuálním režimu prochází přímo přes jednoose lisovaný vzorek. Zjednodušeně se princip metody často vysvětluje skrze současné působení tlaku a teploty, která se v materiálu zvyšuje díky přeměně procházejícího elektrického proudu na Joulovo teplo. Dochází tedy v jednom kroku současně k lisování a slinování prášku do kompaktního produktu. V dosavadních publikacích se rovněž uvazuje vliv mikroskopických elektrických výbojů generujících plazma mezi částicemi prášku, a právě v těchto místech dojde ke slinutí materiálu^{30,31}. Účinnost slinování v plazmatu je velmi vysoká a je možné připravit materiály s téměř teoretickou hustotou. Díky rychlosti procesu (obvykle v jednotkách minut), kdy není prostor pro hrubnutí zrna, bývají připravovány materiály s velice jemnozrnnou, často až nanokrystalickou strukturou^{32,33}. Jako nevýhoda tohoto procesu může být vnímána výroba většího jen polotovarů, které musí být dále upraveny do požadovaného tvaru. Možnosti v současné době používaných laboratorních zařízení jsou omezeny na přípravu kompaktních válcových těles o průměru do 50 mm a podobné délce. V případě průmyslových jednotek je to válcový polotovar, krátká trubka nebo čtverec o průměru resp. délce hrany do 200 mm. Samozřejmě i v této problematice se vývoj neustále posouvá a již nyní existují i zařízení pro rychlou přípravu menších (do 25 mm) a jednodušších dílů konečného tvaru. Jejich rozšíření v průmyslu je však dosud malé³⁴.

5. Reaktivní sintrace

Vstupními komponentami pro reaktivní sintraci mohou být prášky čistých kovů nebo jiných vhodných prekurzorů – předslutin. Aktivaci chemických reakcí je možné provést dodáním dostatečné energie ve formě tepla (zahřátí vzorku ve vakuu nebo ochranné atmosféře) nebo elektric-

kým výbojem³⁵. U aluminidů se reakce iniciují v těsné blízkosti nebo při teplotě tání hliníku, tzn. kolem $660\text{ }^{\circ}\text{C}$ (cit.³⁶). Následně celý proces běží samovolně, protože naprostá většina reakcí při výrobě intermetalických fází je exotermických a právě teplo produkované samotnou chemickou reakcí je zodpovědné za šíření reakční vlny celým materiálem. Díky extrémně vysokým teplotám jsou případné kontaminanty rozloženy a odpařovány a konečné výrobky jsou obvykle velmi vysoké čistoty. Jak bylo zmíněno výše, při procesu označovaném jako samoširitelná nebo samoudržovací vysokoteplotní syntéza (Self-propagating High-temperature Synthesis, SHS), není potřeba dodávat systému další teplo. To je energeticky výhodné, avšak na druhou stranu to vylučuje jednoduchou regulaci reakčních parametrů^{37,38}. Binární systém Fe-Al, stejně jako většina aluminidů, je pro reaktivní sintraci často nevýhodný, protože vznikají materiály s vysokým stupněm pórovitosti. Konkrétně v systému Fe-Al, obdobně jako u Ti-Al sloučenin, bývá za jeden z důvodů považován Kirkendallův jev, tedy rozdílná difuzní rychlost hliníku a přechodného kovu⁹. Další problém působí objemové změny během reakce, jež souvisí s přechodným vznikem fáze Fe_2Al_3 . Mřížkový parametr této kubické intermetalické sloučeniny je rozdílný od železa, hliníku i FeAl. Zdrojem pórů může být i vývoj plynných složek rozkladem případných nečistot během reaktivní sintrace³⁶. Zhang a spol.³⁸ se ve své práci zabývali možnostmi řízení SHS reakcí v systému Fe-Al během reaktivní sintrace přidáním třetího legujícího prvku. Prezentované výsledky ukazují, že křemík, a předpokládá se, že by takto mohly působit i další prvky, vede ke snížení reakční rychlosti, pravděpodobně zapříčiněnému omezenou interdifuzí Fe-Al v důsledku segregace křemíku v mezifázových vrstvách $\alpha\text{-Fe(Al)}$ a/nebo FeAl_2 . Zároveň bylo po slinování při $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ pozorováno homogenní složení porézního Fe-Al-Si, kdy byl materiál tvořen jedinou fází – FeAl, v níž byl křemík rozpuštěn³⁸.

6. Fázové složení v závislosti na výrobním postupu

V tab. I je ukázáno, že pro materiál $\text{FeAl}_{20}\text{Si}_{20}$ (tzn. 60 hm.% Fe, 20 hm.% Al a 20 hm.% Si) nemá výrobní postup v podstatě vliv na fázové složení, které je ve všech případech tvořeno binární fází FeSi a ternární fází $\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3$. Jedinou odchylku je možné nalézt u materiálu připraveného reaktivní sintrací při $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, viz práce Nováka a spol.³⁵, kdy je fáze Fe_3Si nahrazena fází FeAl. Obě

Tabulka I

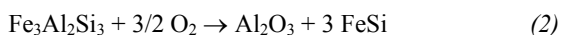
Fázové složení v závislosti na výrobním postupu

Výrobní postup	Fázové složení		
Litý materiál	Fe_3Si	FeSi	$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3$
Mechanické legování + slinování v plazmatu	Fe_3Si	FeSi	$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3$
Reaktivní sintrace	FeAl	FeSi	$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3$

fáze jsou si velice strukturně podobné (struktura gupeitu) a vysoce substituované. V případě obou fází však dochází k částečné substituci Si atomy Al a obráceně. Fe_3Si je křemík nahrazován hliníkem, v případě FeAl dochází k substituci hliníkových atomů těmi křemíkovými. Spolu s možným posunem difrakčních linií během mechanického legování vlivem vysoké deformace krystalové mřížky, je to důvodem, proč jsou obě fáze jen velmi těžko rozlišitelné.

7. Oxidační odolnost Fe-Al-Si

V předchozí práci Nováka a spol.¹⁹ byly studovány materiály o složení $\text{FeAl}(10-35)\text{Si}(5-30)$ (uvedeno v hm.%), jež byly připraveny reaktivní sintrací. Při vysokoteplotní oxidaci ($800\text{ }^\circ\text{C}$) binárního systému Fe-Al vznikal po dlouhodobé expozici v povrchové vrstvě, vedle hlavní složky Al_2O_3 , oxid železitý. V systému Fe-Al-Si výše uvedených složení dochází k oxidaci ternární fáze podle rovnice (2), následně pak vzniká v podpovrchové vrstvě silicidy podle rovnice (3) (cit.¹⁹). Silicidy železa vynikají vysokou oxidační odolností, čímž omezují další průnik kyslíku směrem do materiálu.

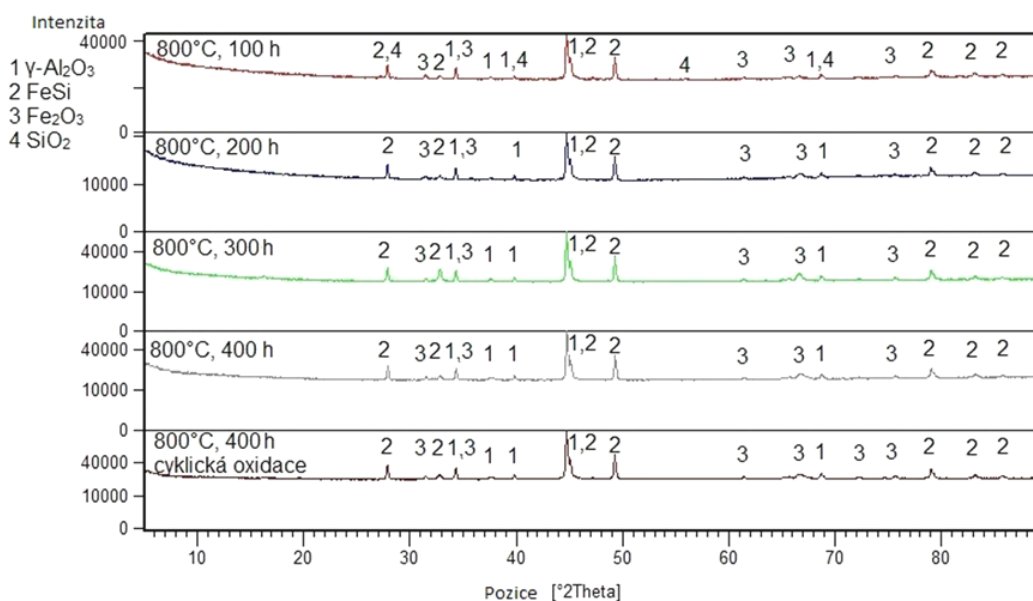


Druhým produktem rovnice (2) je Al_2O_3 , který funguje na povrchu materiálu jako bariéra. Stejný trend byl potvrzen u materiálu o stejném složení, avšak připraveného metodou mechanického legování a následnou kompaktizací pomocí slinování v plazmatu, kdy byl opět hlavní složkou oxidové vrstvy oxid hlinitý. RTG difrakční analýzou byly identifikovány přítomné oxidy jako Fe_2O_3 a SiO_2 (viz

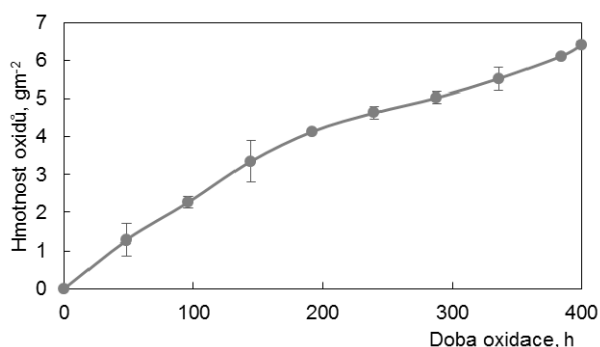
obr. 3), jejich obsah je však v porovnání s Al_2O_3 nižší, což je vysvětlitelné na základě srovnání standardních slučovacíh Gibbsových energií. Ta v případě zmíněných oxidů klesá podle Ellinghamova diagramu v pořadí $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3$.

Důležitým poznatkem je však rozdílná rychlost, jakou vysokoteplotní oxidace v obou systémech probíhá. Pokud porovnáme výsledky oxidačních zkoušek při $800\text{ }^\circ\text{C}$, a to konkrétně z práce¹⁹ týkající se materiálu $\text{FeAl}_{20}\text{Si}_{20}$ připraveného reaktivní sintrací a materiálu stejného složení připraveného mechanickým legováním s následnou kompaktizací slinování v plazmatu, vidíme, že hmotnostní přírůstek materiálu při prvním výrobním postupu byl po 100 h asi 38 g m^{-2} , po 400 h již kolem 70 g m^{-2} . U druhého materiálu jsou hmotnostní přírůstky téměř desetkrát nižší a po 100 h odpovídají $2,3\text{ g m}^{-2}$, resp. po 400 h odpovídají $6,4\text{ g m}^{-2}$, viz obr. 4. Rychlost oxidace při zvolené teplotě je tedy v případě materiálu připraveného kombinací mechanického legování a kompaktizací slinování v plazmatu výrazně pomalejší.

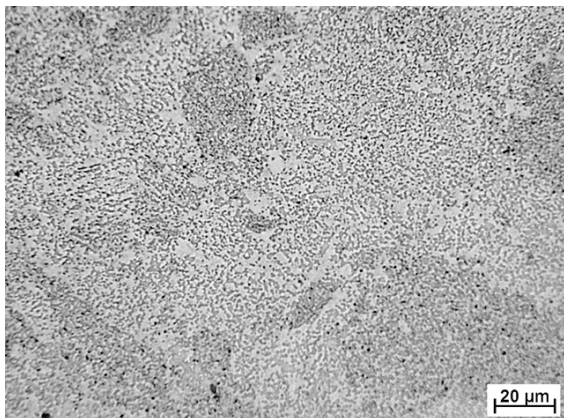
Vysvětlení různé rychlosti oxidace mezi oběma systémy se nabízí pomocí rozdílného fázového složení. Výše však bylo vysvětleno, že fáze Fe_3Si a FeAl mají stejnou strukturu a při vysokých obsazích legujících prvků se mohou zastupovat, důležitější tak bude celková mikrostruktura vzorku. Zatímco procesem reaktivní sintrace byl připraven vzorek lehce porézní s hrubší strukturou, metoda mechanického legování + slinování v plazmatu dokáže tyto charakteristiky eliminovat a výsledkem je téměř bezporézní materiál (plošná porozita odpovídá pouze $0,06 \pm 0,02\%$) s ultrajemnozrnnou mikrostrukturou (obr. 5). Jemnozrnný charakter mikrostruktury mohl být příčinou tvorby jemnější a kompaktnější ochranné vrstvy (viz



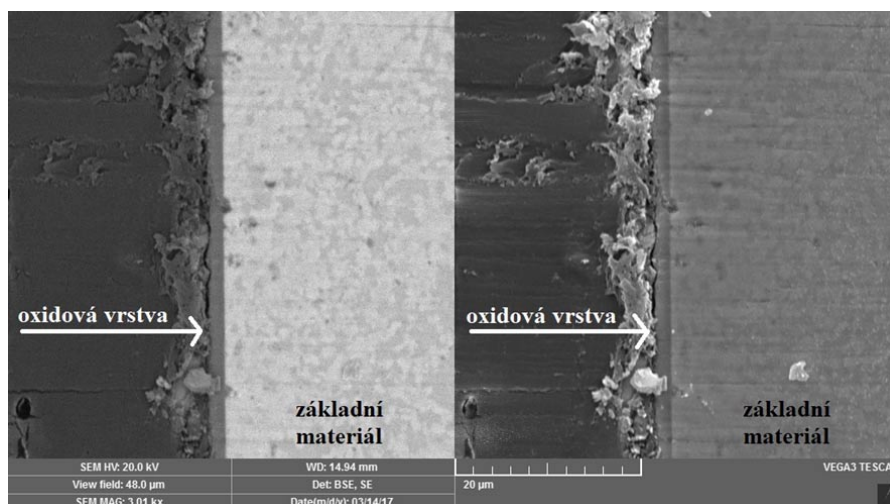
Obr. 3. RTG difraktogramy oxidových vrstev vzniklých během žitání při teplotě $800\text{ }^\circ\text{C}$ po různých dlouhých dobach expozice



Obr. 4. Závislost hmotnostního přírůstku oxidů na době oxidace při teplotě 800 °C pro slitinu FeAl₂₀Si₂₀ připravenou mechanickým legováním a slinováním v plazmatu; ●—cyklická oxidace



Obr. 5. Mikrostruktura ultrajemné struktury slitiny FeAl₂₀Si₂₀ připravené mechanickým legováním a slinováním v plazmatu s plošnou porozitou pouze setiny procenta



Obr. 6. Mikrostruktura oxidové vrstvy na slitině FeAl₂₀Si₂₀, po cyklické oxidační zkoušce prováděné při 800 °C po dobu 400 h zobrazení; vlevo zobrazení zpětně odraženými elektrony a vpravo sekundárními elektrony

obr. 6) s nižší delaminací během cyklické oxidační zkoušky, než v případě druhého výrobního postupu.

8. Závěr

Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství na VŠCHT v Praze se již řadu let věnuje vývoji intermetalických materiálů na bázi Ti-Al-Si, ale i Fe-Al-Si. Byly zkoumány různé výrobní postupy s následnou snahou o jejich optimalizaci k získání požadovaných vlastností materiálu. V tomto článku bylo ukázáno, že přestože fázové složení u všech výrobních postupů je téměř srovnatelné, jejich mikrostruktura je rozdílná, a tedy právě ona je klíčem k lepším mechanickým a oxidačním vlastnostem. Bylo dokázáno, že použitím mechanického legování a zhutnění metodou slinování v plazmatu je možné připravit intermetalické kompaktní slitiny Fe-Al-Si s velmi nízkou porozitou ($0,056 \pm 0,015$ %) a hustotou blízkou teoretické hustotě, které se vyznačují výbornou odolností proti vysokoteplotní oxidaci. Na povrchu materiálu vzniká dobře přilnavá a kompaktní ochranná vrstva, jež je tvořena zejména Al₂O₃, který zabraňuje dalšímu přístupu kyslíku k samotnému materiálu. Dále dochází k vytvoření podpovrchové oblasti obohacené o křemík a ochuzené o hliník, který v průběhu oxidace difunduje do oxidové vrstvy.

Tato práce vznikla za finanční podpory projektu GAČR 17-07559S.

LITERATURA

1. https://ec.europa.eu/growth/sectors/raw-materials/specific-interest/critical_fr, staženo 23. 6. 2018.
2. Novák P., Jaworska L., Cabibbo M.: IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 329, 012013 (2018).

3. Mancini L., Benini L., Sala S.: *Int. J. Life Cycle Assess.* **23**, 726 (2018).
4. Jozwik, P., Polkowski W., Bojar Z.: *Materials* **8**, 2537 (2015).
5. Kim S. H., Kim H., Kim N. J.: *Nature* **518**, 77 (2015).
6. Mitra R., Wanhill R. J. H., v knize: *Aerospace Materials and Material Technologies* (Prasad N. E., Wanhill R. J. H.), kap. 1. Indian Institute of Metals Series, Springer 2017.
7. Kuc D., Niewielski G., Bednarczyk I.: *Mater. Charact.* **60**, 1185 (2009).
8. Zhu X.-L., Yao Z.-J., Gu X.-D., Cong W., Zhang P.-Z.: *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **19**, 143 (2009).
9. Jiang Y., He Y., Liu C. T.: *Intermetallics* **93**, 217 (2018).
10. Novák P.: *Chem. Listy* **106**, 884 (2012).
11. Páleníková L.: *Bakalářská práce*. Vysoké učení technické v Brně, Brno 2013.
12. Vodičková V., Hanus P., Vlasák T., Švec M.: *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **329**, 012007 (2018).
13. ČSN 42 2484: *Žáruvzdorná litina 42 2484 hliníková* (únor 1994).
14. Kratochvíl P.: *Intermetallics* **16**, 587 (2008).
15. Schindler I., Kratochvíl P., Prokopčáková P., Kozelský P.: *Intermetallics* **18**, 745 (2010).
16. Mitra R.: *Structural Intermetallics and Intermetallic Matrix Composites* (IIT Kharagpur Research Monograph Series Book 6), CRC Press, Boca Raton 2015.
17. Hadeř F.: *J. Magn. Magn. Mater.* **419**, 105 (2016).
18. Novák P., Lejček P.: *Fyzika kovů*. Skriptum. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2008.
19. Novák P., Zelinková M., Šerák J., Michalcová A., Novák M., Vojtěch D.: *Intermetallics* **19**, 1306 (2011).
20. Novák P., Kříž J., Michalcová A., Vojtěch D.: *Mater. Sci. Forum* **782**, 353 (2014).
21. Suryanarayana C.: *Prog. Mater. Sci.* **46**, 1 (2001).
22. Průša F., Vojtěch D., Kučera V., Bernatíková A.: *Chem. Listy* **111**, 314 (2017).
23. Zuo B., Saraswati N., Sritharan T., Hng H. H.: *Mater. Sci. Eng., A* **371**, 210 (2004).
24. Krasnowski M., Grabias A., Kulik T.: *J. Alloys Compd.* **424**, 119 (2006).
25. Haghighi S. E., Janghorban K., Izadi S.: *J. Alloys Compd.* **495**, 260 (2010).
26. Aghamiri S. M. S., Oono N., Ukai S., Kasada R., Noto H., Hishinuma Y., Muroga T.: *Nuclear Materials and Energy* **15**, 17 (2018).
27. Zhenhua Y., Weihao X., Bin H., Qingqing Y., Jiang J.: *J. Nucl. Mater.* **461**, 95 (2015).
28. Zhang Z.-H., Liu Z.-F., Lu J.-F., Shen X.-B., Wang F.-C. Wang Y.-D.: *Scr. Mater.* **81**, 56 (2014).
29. Munir Z. A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M.: *J. Mater. Sci.* **41**, 763 (2006).
30. Omori M.: *Mater. Sci. Eng., A* **287**, 183 (2000).
31. Shen Z., Johnsson M., Zhao Z., Nygren M.: *J. Am. Ceram. Soc.* **85**, 1921 (2002).
32. Rudinsky S., Aguirre J. M., Sweet G., Milligan J., Bishop D. P., Brochu M.: *Mater. Sci. Eng., A* **621**, 18 (2015).
33. Průša F., Vojtěch D., Bláhová M., Michalcová A., Kubatík T. F., Čížek J.: *Mater. Des.* **75**, 65 (2015).
34. http://www.fct-systeme.de/en/content/Spark_Plasma_Sintertechnologie/~nm.20~nc.40, staženo 5. 2. 2019.
35. Novák P., Knotek V., Voděrová M., Kubásek J., Šerák J., Michalcová A., Vojtěch D.: *J. Alloys Compd.* **497**, 90 (2010).
36. Alman D. E.: *Intermetallics* **13**, 572 (2005).
37. Novák P., Vojtěch D., Šerák J., Kubásek J., Průša F., Knotek V., Michalcová A., Novák M.: *Chem. Listy* **103**, 1022 (2009).
38. Zhang H., Xie W., Gao H., Shen W., He Y.: *J. Alloys Compd.* **735**, 1435 (2018).
39. Michna Š., v knize: *Encyklopedie hliníku*, str. 176. Adin, Prešov 2005.

K. Nová, F. Průša, and P. Novák (*Department of Metals and Corrosion Engineering, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Preparation of Fe-Al-Si Alloys by Advanced Powder Metallurgy Techniques**

In this paper, recent research focused on the high-temperature intermetallics based on Fe-Al-Si is summarized. These materials were derived in 2006 from Fe-Al materials which had been tested already since 1894. Silicon was found to improve the oxidation behaviour, hardness and wear resistance. In this work, the innovative production route including ultra-high energy mechanical alloying and compactization by Spark plasma sintering (SPS) is compared with previously tested reactive sintering route. It has been shown that the manufacturing process has no effect on the phase composition. On the other hand, the microstructure of the material prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering is significantly finer. Therefore, it represents a key to better mechanical properties and, due to lower porosity, also to minimized high-temperature oxidation rate.

Keywords: intermetallics, mechanical alloying, spark plasma sintering, Fe-Al-Si

Acknowledgements
This work was supported by grant from the Czech Science Foundation (GACR) (Grant number: 17-07559S).