

PŘÍPRAVA, VLASTNOSTI A POUŽITÍ INTERMETALICKÝCH SLOUČENIN

PAVEL NOVÁK

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

Klíčová slova: intermetalické sloučeniny, prášková metalurgie, povlaky, vysokoteplotní oxidace, tvarová paměť, uchovávání vodíku

Obsah

1. Úvod
2. Intermetalika pro vysokoteplotní aplikace
3. Slitiny s tvarovou pamětí
4. Intermetalika pro uchovávání vodíku
5. Závěr

1. Úvod

Kovové materiály jsou používány v konstrukčních aplikacích pro své typické vlastnosti, jako je dobrá pevnost a houževnatost při běžných teplotách, kujnost, tažnost, elektrická a tepelná vodivost apod. Kromě tohoto běžného využití jsou po kovech stále častěji požadovány aplikace na hranici jejich použitelnosti, tedy například za vysokých teplot, v silně agresivním korozním prostředí nebo v podmínkách extrémního abrazivního nebo adhezivního namáhání. Vysoké teploty jsou pro běžné kovové materiály velmi problematické z důvodů oxidace a postupné degradace materiálu tečením. Pro vysokoteplotní aplikace se v současné době využívají především slitiny železa, tedy žáruvzdorné a žárovevné oceli, a slitiny niklu. Tyto materiály se však vyznačují poměrně vysokou hustotou (7,8–9 g cm⁻³), což je například pro aplikace v letectví velmi nevýhodné. Naopak tam, kde dochází k výraznému opotřebení otěrem (adhezí nebo abrazí), například u obráběcích nástrojů, jsou používány především nástrojové oceli pro práci za studena nebo rychlořezné oceli. Vysoké odolnosti proti opotřebení se u těchto materiálů dosahuje tepelným zpracováním, a proto je pracovní teplota omezena teplotou popouštění. V limitních aplikacích, kde tradiční slitiny kovů selhávají, nacházejí v rostoucí míře uplatnění materiály na bázi intermetaliálních fází.

Intermetaliální fáze vznikají v mnoha systémech dvou nebo více kovů, resp. kovů s nekovy, pokud je překročena vzájemná rozpustnost ve formě tuhého roztoku. Jsou to chemické sloučeniny, které se svojí krystalovou strukturou odlišují od struktury všech prvků, které je tvoří. V případě,

že obsahují pouze kovy, nazývají se intermetalické fáze nebo též intermetalické sloučeniny či zkráceně intermetalika. Podle vnitřní struktury a podle způsobu vzniku mohou být intermetaliální fáze typické valenční sloučeniny založené na rozdílné elektronegativitě konstituentů, elektronové sloučeniny s charakteristickým poměrem počtu valenčních elektronů k počtu atomů, intersticiální fáze tvořené kovem a malými atomy příměsí (karbidy, nitridy, boridy), Lavesovy fáze nebo σ -fáze tvořené železem a chromem vznikající v korozivzdorných ocelích. Jako intermetalické fáze jsou označovány rovněž fáze tvořené kovem a polokovem – silicidy a dále pak uspořádané tuhé roztoky hliníku v přechodných kovech (FeAl, Fe₃Al) nazývané společně s ostatními binárními fázemi přechodných kovů s hliníkem jako aluminidy.

Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství VŠCHT Praha je jedním z pracovišť v České republice, která se v současné době intenzivně zabývá intermetaliky, a vůbec jediným, kde jsou tyto materiály připravovány technologií práškové metalurgie. Cílem tohoto článku je shrnout dosavadní výsledky na tomto poli dosažené na našem pracovišti a rovněž nastínit možné směry praktického uplatnění těchto výstupů.

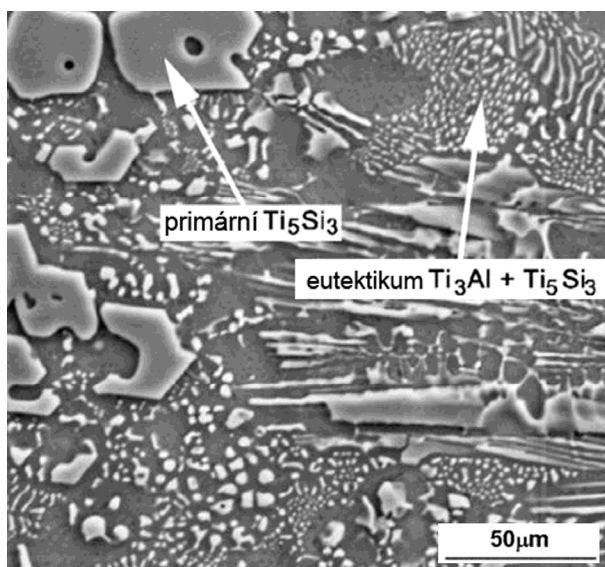
2. Intermetalika pro vysokoteplotní aplikace

Tak jako struktura a způsob vzniku těchto fází, jsou rozmanité i jejich vlastnosti. Mnoho intermetalik se vyznačuje vysokými teplotami tání, například silicid titanu Ti₅Si₃ taje při teplotě převyšující 2130 °C (cit.¹). Díky tomu se jako prvořadá aplikace jeví použití za vysokých teplot. Typickými intermetaliky pro vysoké teploty jsou silicidy (např. MoSi₂) pro topné články elektrických odporových pecí, a dále pak aluminidy niklu využívané zejména ve formě ochranných povrchových vrstev. Kromě těchto materiálů je rozsáhlý vývoj již řadu let soustředěn na intermetalické fáze v systému Ti-Al, především Ti₃Al a TiAl, a na uspořádané tuhé roztoky železa s hliníkem (Fe₃Al a FeAl).

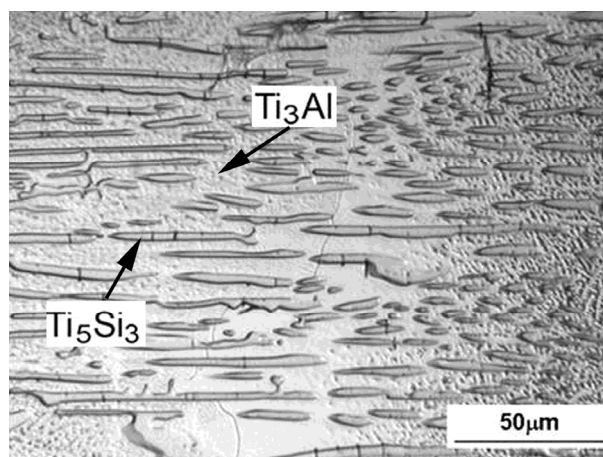
Začátkem systematického výzkumu na VŠCHT Praha na poli vysokoteplotních materiálů na bázi intermetalik byla práce², ve které je popsán vliv hliníku a křemíku na oxidační odolnost slitin titanu tvořených intermetalickou fází TiAl, směsí Ti₃Al + Ti₅Si₃ a částicemi Ti₅Si₃ v α -Ti. Cyklické oxidační zkoušky prokázaly, že přidavek hliníku i křemíku snižuje rychlost oxidace titanu přibližně do teploty 850 °C, přičemž vliv křemíku je podstatně vyšší. Důvodem je jednak vznik oxidu křemičitého v oxidové vrstvě, ve kterém kyslík difunduje pomaleji než v rutilu (TiO₂) na čistém titanu, a rovněž vznik nitridu titanu pod oxidovou vrstvou. Nitrid titanu je důsledkem přítomnosti křemíku v materiálu, ve slitině Ti-Al bez křemíku nebyl pozorováno.

ván. Důvodem jeho vzniku je to, že křemík snižuje rozpustnost a difúzní rychlost dusíku v titanu. Důsledkem je vznik nitridu titanu na rozhraní mezi základním materiálem a oxidovou vrstvou, tedy na místech, kde dochází k další oxidaci materiálu. Díky tomu klesá rychlost oxidace. Obdobně byl zjištěn velmi pozitivní vliv křemíku na oxidační odolnost slitin Fe-Al, kde přídavek křemíku rovněž vede ke zlepšení ochranného účinku oxidové vrstvy a také ke vzniku silicidů železa a jiných oxidačně odolných fází bohatých na křemík v materiálu pod oxidovou vrstvou. Díky těmto poznatkům byl další výzkum zaměřen na slitiny Ti-Al-Si a Fe-Al-Si.

Slitiny Ti-Al-Si a Fe-Al-Si připravené nejběžnějšími technologiemi – tavením a odléváním – obsahují ve struktuře velmi rozměrné, náhodně orientované částice fází bohatých na křemík (obr. 1). V případě slitin Ti-Al-Si to je silicid Ti_5Si_3 , zatímco ve slitinách Fe-Al-Si se nacházejí v závislosti na obsahu křemíku silicidy FeSi, Fe_3Si nebo ternární fáze Fe-Al-Si (např. Al_2FeSi , $Al_2Fe_3Si_3$ nebo Al_2FeSi_3). Tato intermetalika jsou velmi oxidačně odolná a tvrdá, ale zároveň křehká, což ve výsledku vede k nežádoucím mechanickým vlastnostem. Proto byly hledány postupy, jak pozměnit morfologii těchto fází tak, aby se tyto negativní vlivy eliminovaly. Prvním přístupem byly pokusy o usměrnění růstu částic Ti_5Si_3 , čímž by byl vytvořen *in-situ* kompozit tvořený podlouhlými částicemi (vlákny) Ti_5Si_3 v houževnatější matrici tvořené fází Ti_3Al nebo TiAl. Experimenty směrové krystalizace byly realizovány v optické peci ve spolupráci s Fyzikálním ústavem AV ČR. V případě usměrněné struktury však byly v silicidových vláknech pozorovány trhliny kolmé na směr tuhnutí (obr. 2). Důvodem tohoto jevu je rozdílný koeficient tepelné roztažnosti v různých krystalových směrech silicidu Ti_5Si_3 , díky čemuž dochází ke vzniku tahových pnutí vedoucích k iniciaci trhlin. To značně omezuje použitelnost slitin Ti-Al-Si připravených směrovou krystalizací³.



Obr. 1. Mikrostruktura lité slitiny $TiAl_{23}Si_7$

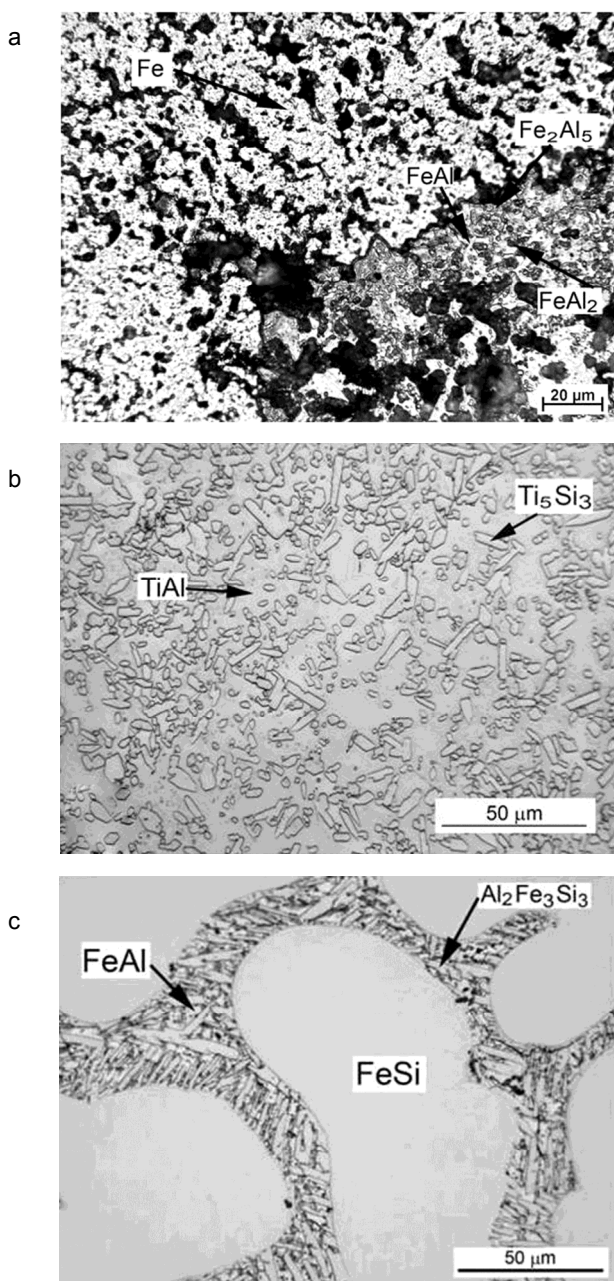


Obr. 2. Mikrostruktura slitiny $TiAl_{23}Si_7$ připravené směrovou krystalizací

Proto byl následný výzkum zaměřen na zjemnění fází s křemíkem aplikací práškové metalurgie. Postupy práškové metalurgie využívané při výrobě materiálů tvořených intermetalickými sloučeninami je možné rozdělit do dvou hlavních skupin. První představují procesy využívající legovaných prášků, tedy požadovaných intermetalik. Legované prášky je možné získat mletím kompaktních materiálů získaných odléváním, atomizací taveniny nebo mechanickým legováním. Tyto procesy, zejména pak poslední dva zmiňované, jsou však značně energeticky náročné. Další komplikací této technologie je problematické zhutňování prášků intermetalik. Prášky intermetalik se vyznačují obtížnou lisovatelností a sintrovatelností, takže se namísto běžného lisování a následného slinování (sinterace) musejí využívat pokročilé techniky kompaktizace jako např. izostatické lisování za tepla (HIP) nebo „Spark Plasma Sintering“ (SPS). Technologie SPS je moderní postup využívající lisování za současného průchodu elektrického proudu. To vede k rychlému ohřevu materiálu, takže se v podstatě jedná o lisování za tepla. Navíc dochází k elektrickým výbojům mezi částicemi, které vyvolávají vznik lokálních svarů⁴.

Druhou skupinou technologií práškové metalurgie při výrobě intermetalik jsou postupy využívající chemických reakcí mezi prášky čistých kovů nebo slitin. Při těchto postupech, nazývaných reaktivní sinterace, vznikají intermetalika tepelně aktivovanými chemickými reakcemi mezi kovovými prášky. K iniciaci těchto reakcí dochází při teplotách podstatně nižších, než je teplota tání připravené sloučeniny. Protože jsou tyto reakce obvykle silně exotermické, není po iniciaci již nutné dále dodávat teplo a reakce se šíří pomocí vlastní uvolněné energie. Proto se tato technologie často v anglicky psané literatuře označuje jako SHS – Self-sustainable High-temperature Synthesis („samodržovací“ vysokoteplotní syntéza)⁵. Zvláště výhodné jsou systémy, kde je před iniciací reakcí některá ze složek (např. hliník) natavena. Ta následně vyplní póry prostřednictvím kapilárních sil a sníží tak pórovitost pro-

duktu. Přesto však je u intermetalik systémů Fe-Al a Ti-Al dosahováno pórovitosti přes 25 obj.% (cit.^{5,6}, obr. 3a). Jev souvisí především se značně rozdílnou difúzní rychlostí hliníku a železa, popř. titanu, kdy je jednosměrná difúze kompenzována difúzí vakancí, a rovněž s přechodným vznikem fází se zcela odlišnou strukturou (např. Fe_2Al_5). Výzkum prováděný na našem pracovišti ukázal, že ternární slitiny s křemíkem již tímto problémem netrpí. Důvody

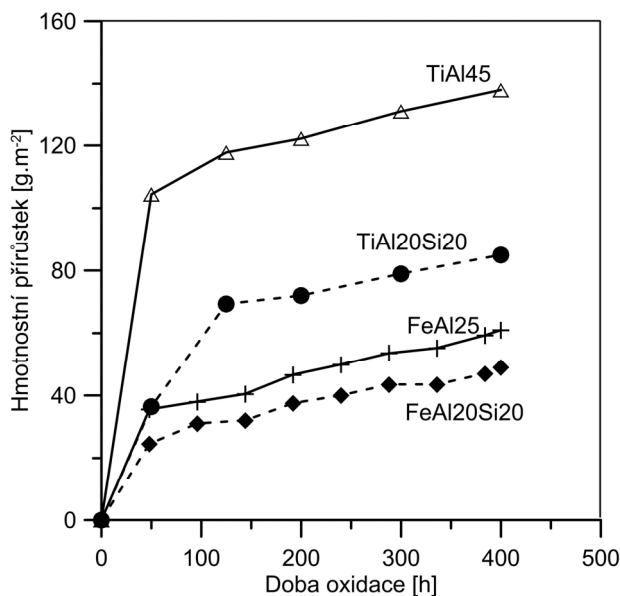


Obr. 3. Mikrostruktura slitin a) FeAl25, b) TiAl15Si15, c) FeAl20Si20 připravených reaktivní sinterací

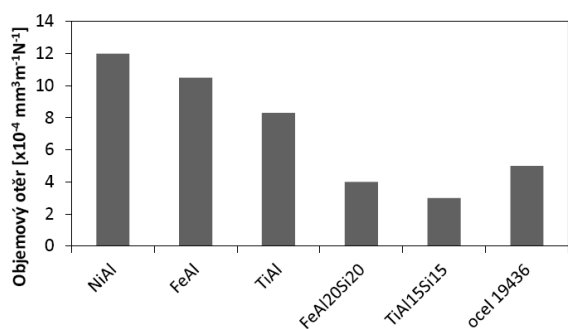
spočívají v odlišném mechanismu reakcí a rovněž v tom, že v přítomnosti křemíku jsou reakce silněji tepelně zabarvené, takže způsobují lokální natahování reakční směsi^{8,9}. Po optimalizaci podmínek bylo u slitin Ti-Al-Si dosaženo pórovitosti produktu méně než 7 obj.% (cit.¹⁰, obr. 3b) a u Fe-Al-Si dokonce pod 4 obj.% (cit.¹¹, obr. 3c). Při použití zvýšeného tlaku při reaktivní sinteraci by byly hodnoty pórovitosti ještě mnohem nižší. Produkty této technologie jsou navíc ve srovnání s běžnými litými materiály velmi jemnozrnné. Částice silicidů a ternárních fází dosahují na rozdíl od litých slitin oblých tvarů (obr. 3b,c), což se pozitivně projevuje na mechanických i tribologických vlastnostech⁸.

Systematické testování vlivu dalších legujících prvků na vlastnosti těchto materiálů vedlo k vývoji slitiny Fe-Ni-Al-Si, která se vyznačuje nižší hustotou než běžné kovové vysokoteplotní materiály (cca 6 g cm^{-3}), vynikající oxidační odolností (obr. 4), tepelnou stabilitou a rovněž odolností proti mechanickému opotřebení¹² (obr. 5). Tyto vlastnosti předurčují slitinu Fe-Ni-Al-Si nejen k použití pro náročné vysokoteplotní aplikace, ale rovněž pravděpodobně např. na nástroje pro vysokorychlostní obrábění, kde je požadována výborná ořezavost spolu s tepelnou stabilitou.

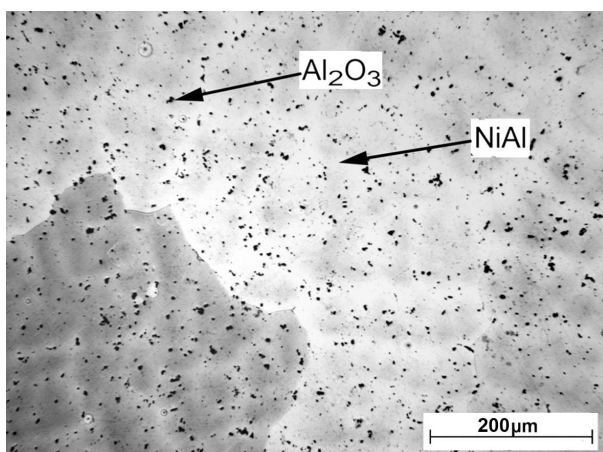
Postupy práškové metalurgie jsou také prakticky jedinámi metodami přípravy kompozitních materiálů s maticí tvořenou intermetalikou. Příkladem tohoto typu materiálů jsou kompozity s maticí NiAl vyztuženou částicemi nebo krátkými vlákny Al_2O_3 (obr. 6). Na ÚKMKI byl tento kompozit úspěšně připraven dvěma metodami – reaktivní sinterací směsi prášků niklu a hliníku s částicemi nebo krátkými vlákny Al_2O_3 a rovněž aluminotermickou reakcí mezi oxidem nikelnatým a hliníkem¹³.



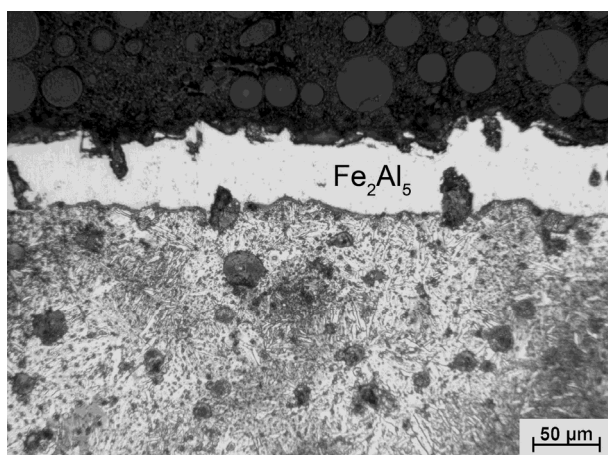
Obr. 4. Oxidační odolnost slitin Fe-Al-Si a Ti-Al-Si na vzduchu při 800 °C



Obr. 5. Odolnost intermetalik (připravena reaktivní sintrací) proti abrazivnímu opotřebení ve srovnání s nástrojovou ocelí



Obr. 6. Mikrostruktura kompozitního materiálu NiAl- Al_2O_3 vyrobeného reaktivní sintrací¹³



Obr. 7. Mikrostruktura povrchové vrstvy intermetalik Fe-Al na tvárné litině

Výhodné vlastnosti slitin na bázi aluminidů vyniknou rovněž při použití na povlaky pro vysokoteplotní aplikace. V současnosti se tyto povlaky využívají na slitinách niklu v leteckém průmyslu a rovněž v energetice. Nově jsou rovněž aluminidy na našem pracovišti testovány jako možné tepelně stabilní a zároveň oteruvzdorné ochranné vrstvy na vysoce namáhané součásti automobilových motorů, například pístní kroužky (obr. 7).

3. Slitiny s tvarovou pamětí

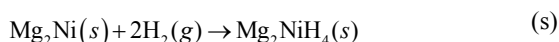
Některé intermetalické sloučeniny, mezi nimiž vyniká fáze NiTi, se vyznačují jevem tvarové paměti. To znamená, že za studena zdeformovaný předmět se po ohřátí opět vrací do původního tvaru. V případě NiTi tento jev souvisí s fázovou přeměnou mezi vysokoteplotní modifikací – austenitem – a nízkoteplotním martenzitem. Slitina NiTi, nazývaná nitinol, se kromě jevu tvarové paměti a s tím souvisejících zajímavých mechanických vlastností podle literatury vyznačuje dostatečnou biokompatibilitou. Slitina NiTi však obsahuje přibližně 50 atomárních procent niklu, s jehož uvolňováním souvisí možné negativní působení na lidský organismus¹⁴. V současné době probíhají práce zaměřené na optimalizaci zpracování povrchu NiTi, aby bylo dosaženo maximální korozní odolnosti v prostředí lidského organismu a s tím související biokompatibilitou.

Intermetalikum NiTi je v lidském organismu nejčastěji používáno v podobě drátů. Z nich jsou vyrobena např. rovnátka nebo tzv. stenty pro zprůchodňování tělních trubíc. V případě tenkého drátu je pro mechanické vlastnosti velkým nebezpečím přítomnost vměstků. Ty se do nitinolu dostávají nejčastěji při tavení díky vysoké reaktivitě titanu a jeho slitin s atmosférou nebo s materiály tavicích kelímků. Pro minimalizaci tohoto negativního jevu se používají speciální kelímky z Y_2O_3 nebo ZrO_2 , případně běžné korundové kelímky s povlakem Y_2O_3 nebo CaO. Jako alternativa k tavným procesům je i zde vyvíjena technologie výroby z prášků niklu a titanu reaktivní sintrací¹⁵. Touto metodou je u nitinolu možné získat vysoce čisté polotovary pro výrobu implantátů a rovněž připravit materiály s řízenou pórovitostí.

4. Intermetalika pro uchovávání vodíku

Hořčík se jeví jako perspektivní materiál pro uchovávání vodíku při použití v dopravních prostředcích. Reakci hořčíku s vodíkem vzniká hydrid hořečnatý, který obsahuje přibližně 7,7 hm.% vodíku. To znamená, že kdyby se veškerý vodík obsažený v 1 kg MgH_2 uvolnil, představovalo by to za normálního tlaku objem téměř 900 dm^3 . Reálná použitelnost hořčíku jako materiálu pro reverzibilní uchovávání vodíku je však výrazně nižší. Důvody spočívají v absorpci i desorpci vodíku z tohoto materiálu. Při sycení vodíkem zpravidla dojde ke vzniku hydridu pouze v povrchové vrstvě, čímž klesá úložná kapacita. Druhým problémem je vysoká termodynamická

stabilita hydridu hořečnatého. Pro uvolnění vodíku z této fáze je potřeba teplota převyšující 400 °C, což značně omezuje praktickou použitelnost. Z toho důvodu jsou vyvíjeny alternativní materiály s obdobnou úložnou kapacitou, která by byla prakticky lépe využitelná. Většina těchto materiálů je na bázi intermetalických fází. Příkladem intermetalik pro vratné uchování vodíku je fáze LaNi₅, využívaná v NiMH akumulátorech. Pro budoucí aplikace v dopravě a v mobilní elektronice je však nepříznivá vysoká hustota této fáze a rovněž vysoká cena. Lehkou a méně nákladnou alternativou by mohly být intermetalické fáze hořčíku s přechodnými kovy. Jako perspektivní se jeví intermetalikum s niklem (Mg₂Ni). Intermetalická fáze Mg₂Ni tvoří hydridy s obsahem 3,6 hm.% vodíku podle reakce¹⁶:



Kromě naznačeného sycení vodíkem z plynné fáze je možné využít proces obdobný dějům v NiMH akumulátorech – elektrochemické sycení. Při tomto postupu je slitina zapojena jako katoda a ponořena do vhodného roztoku, zpravidla vodného roztoku hydroxidu¹⁷. Tato metoda je úspěšně testována na ÚKMKI VŠCHT Praha a v praxi by umožnila ukládání energie do vodíkových zdrojů v době malého odběru elektrické energie a rovněž například „dobíjení“ vodíkových automobilů a mobilní elektroniky z elektrické sítě.

5. Závěr

Cílem tohoto článku bylo shrnout dosavadní výsledky výzkumu a vývoje v oblasti intermetalik na našem pracovišti. Vzhledem k tomu, že VŠCHT Praha nepatřila mezi dlouhodobé a tradiční „hráče“ na tomto poli, jedná se o poměrně krátkou periodu, začínající v plné šíři v roce 2006. I přesto toto období přineslo zajímavé a přínosné poznatky v dané oblasti. Náš ústav se stal jediným českým pracovištěm, zabývajícím se přípravou intermetalik práškovou metalurgií, a jedním ze dvou týmů, které řeší problematiku uchování vodíku v materiálech na bázi slitin a intermetalických fází hořčíku. V tomto článku byly shrnuty základní poznatky dosažené v rámci tohoto pracoviště a naznačeny možné směry praktického uplatnění.

Tato práce vznikla za finanční podpory projektu Grantové agentury České republiky P108/12/G043 a projektu Grantové agentury AV ČR KAN300100801.

Stručné odborné životopisy autorů:

Doc. Ing. Pavel Novák, PhD. (http://www.vscht.cz/homepage/met/index/Lide/Pavel_Novak)
narozen: 1978; vědní obor: kovové materiály – prášková metalurgie, povrchové úpravy, intermetalika, nanokrystalické materiály; Web of Science: publikace 55, H index 7, citace 130, bez autocitací 63.

LITERATURA

1. Massalski T. B.: *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM International, Materials Park 1990.
2. Vojtěch D., Morťaniková M., Novák P.: *Defect Diffus. Forum* 263, 123 (2007).
3. Vojtěch D., Novák M., Novák P., Lejček P., Kopeček J.: *Mater. Sci. Eng., A* 489, 1 (2008).
4. Skiba T., Haušild P., Karlík M., Vanmeensel K., Vleugels J.: *Intermetallics* 18, 1410 (2010).
5. Novák P., Michalcová A., Šerák J., Vojtěch D., Fabián T., Randáková S., Průša F., Knotek V., Novák M.: *J. Alloy. Compd.* 470, 123 (2009).
6. Novák P., Knotek V., Šerák J., Michalcová A., Vojtěch D.: *Powder Metall.* 54, 167 (2011).
7. Novák P., Michalcová A., Marek I., Mudrová M., Saksl K., Bednarčík J., Zikmund P.: *Intermetallics*, v recenzním řízení.
8. Novák P., Knotek V., Voděrová M., Kubásek J., Šerák J., Michalcová A., Vojtěch D.: *J. Alloy. Compd.* 497, 90 (2010).
9. Michalcová A., Novák P., Marek I., Mudrová M., Saksl K., Bednarčík J.: *Konference Metal 2012, Brno, 23.–25.5.2012, Sborník* (CD, nestránkováno), Tanger, Ostrava 2012. Název příspěvku: Description of reaction mechanism during reactive sintering of Al-Fe-Si-Ni alloy.
10. Novák P., Popela T., Kubásek J., Šerák J., Vojtěch D., Michalcová A.: *Powder Metall.* 54, 50 (2011).
11. Novák P., Michalcová A., Voděrová M., Šíma M., Šerák J., Vojtěch D., Wienerová K.: *J. Alloy. Compd.* 493, 81 (2010).
12. Novák P.: Užitný vzor CZ 21900 U1.
13. Novák P., Šotka D., Novák M., Michalcová A., Šerák J., Vojtěch D.: *Powder Metall.* 54, 308 (2011).
14. Vojtěch D., Fojt J., Joska L., Novák P.: *Surf. Coat. Technol.* 204, 3895 (2010).
15. Čapek J., Vojtěch D., Novák P.: *Konference Metal 2012, Brno, 23.–25.5.2012, Sborník* (CD, nestránkováno), Tanger, Ostrava 2012. Název příspěvku: Preparation of the NiTi alloy by a powder metallurgy technique.
16. Novák P., Vojtěch D., Průša F., Šerák J., Fabián T.: *Mater. Sci. Forum* 217, 567 (2008).
17. Novák P., Vojtěch D., Knotek V., Šerák J., Fabián T.: *Solid State Phenom.* 138, 63 (2008).

P. Novák (*Department of Metals and Corrosion Engineering, Institute of Chemical Technology, Prague*):
Intermetallic Compounds – Preparation, Properties and Applications

This review summarizes recent research of intermetallics in the Department. The research is focused on high-temperature materials, shape memory alloys and hydrogen storage materials. In the case of high-temperature intermetallics, the development of TiAl-Ti₅Si₃ and NiAl-Al₂O₃ composites and Fe-Al-Si alloys is described. Powder metallurgy using reactive sintering has been established as an innovative and promising method for easy preparation of the materials. This method is currently tested and optimized for NiTi shape memory alloys. In the case of NiTi alloys for medicinal implants, surface treatment was developed to improve their corrosion resistance in body fluids and biocompatibility. Another important property of intermetallics (such as LaNi₅ or Mg₂Ni) is their ability to reversibly store hydrogen. In hydrogen storage, hydrides (e.g. Mg₂NiH₄) are formed. Hydrogen can be released from the materials by heating. The current aim is to develop an easy and efficient method of hydrogen storage and to lower the hydrogen release temperature.