



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ÚSTAV MATERIÁLOVÝCH VĚD A INŽENÝRSTVÍ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

NEMÍSITELNÉ SLITINY ZALOŽENÉ NA SYSTÉMU CU-FE PŘIPRAVENÉ ODLÉVÁNÍM DO MĚDĚNÉ KOKILY

CU-FE-BASED IMMISCIBLE ALLOYS PREPARED BY CASTING IN A COPPER MOLD

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Eva Zabloudilová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Ondřej Adam

BRNO 2023

Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav materiálových věd a inženýrství
Studentka:	Eva Zabloudilová
Studijní program:	Základy strojního inženýrství
Studijní obor:	Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce:	Ing. Ondřej Adam
Akademický rok:	2023/24

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

Nemísitelné slitiny založené na systému Cu–Fe připravené odléváním do měděné kokily

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Nemísitelné slitiny představují unikátní skupinu materiálů, které jsou charakteristické kladnou hodnotou entalpie mísení. Z toho důvodu je mikrostruktura těchto slitin tvořena separovanými fázemi téměř čistých kovů. Vhodnou volbou prvků lze jednotlivé fáze legovat a tím ovládat výslednou mikrostrukturu a vlastnosti materiálu.

Tato bakalářská práce se zaměří na přípravu a charakterizaci ternárních slitin založených na systému Cu–Fe. Příprava těchto slitin bude realizována odléváním do měděné kokily, při kterém by mělo dojít k potlačení separace fází v tavenině. Pro charakterizaci výsledných odlitků bude využito různých metod strukturní a fázové analýzy.

Cíle bakalářské práce:

- prakticky se seznámit s postupy odlévání, metalografie a vybranými metodami strukturní a fázové analýzy
- určit teoretické fázové složení jednotlivých slitin s využitím programu ThermoCalc
- charakterizovat připravené odlitky z hlediska mikrostruktury a fázového složení
- zhodnotit vliv legujících prvků

Seznam doporučené literatury:

MA, E. Alloys created between immiscible elements. Progress in Materials Science. 2005, 50(4), 413-509. ISSN 00796425. Dostupné z: doi:10.1016/j.pmatsci.2004.07.001

MOON, J., J. M. PARK, J. W. BAE, H. S. DO, B. J. LEE and H. S. KIM. A new strategy for designing immiscible medium-entropy alloys with excellent tensile properties. Acta Materialia. 2020, 193, 71-82. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2020.03.050

PORTER, David A.; EASTERLING, Kenneth E. Phase transformations in metals and alloys. CRC press, 2009.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2023/24

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jiří Hlinka, Ph.D.
děkan fakulty

Abstrakt

Nemísitelné slitiny jsou charakteristické kladnou entalpií mísení. Výsledná mikrostruktura těchto slitin je díky tomu tvořena separovanými fázemi. Mikrostrukturu a mechanické vlastnosti materiálu lze ovlivňovat nejen rychlostí ochlazování vzorku při odlití, ale také přidáním legujících prvků. Tato bakalářská práce se věnuje slitinám na bázi Cu-Fe, které se vyznačují přítomností mezery mísitelnosti. Jako legující prvky byly vybrány Ni, Mn, Co a Cr. Slitiny byly připraveny pomocí kalení z taveniny odlitím do měděné kokily a následně byla hodnocena jejich mikrostruktura, chemické složení a tvrdost. Následně byl zhodnocen vliv jednotlivých legur na výsledné vlastnosti slitin.

Klíčová slova

Mezera mísitelnosti, kalení z taveniny, nemísitelné slitiny, ThermoCalc

Abstract

Immiscible alloys are characterized by a positive enthalpy of mixing. The resulting microstructure of these alloys is therefore made up of separated phases. The microstructure and mechanical properties of the material can be influenced not only by the cooling rate of the sample during casting, but also by the addition of alloying elements. This bachelor's thesis is devoted to alloys based on Cu-Fe, which is characterized by the presence of a miscibility gap. Ni, Mn, Co and Cr were selected as alloying elements. The alloys were prepared using Rapid solidification by casting into a copper mold and their microstructure, chemical composition and hardness were subsequently evaluated. Subsequently, the influence of individual elements on the resulting properties of the alloys was evaluated.

Keywords

Miscibility gap, Rapid Solidification, immiscible alloys, ThermoCalc

Bibliografická citace

ZABLOUDILOVÁ, Eva. *Nemísitelné slitiny založené na systému Cu-Fe připravené odléváním do měděné kokily*. Brno, 2024. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/154473>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Ondřej Adam.

Prohlášení

Čestně prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci na téma *Nemísitelné slitiny založené na systému Cu-Fe připravené odléváním do měděné kokily* vypracovala samostatně na základě svých znalostí, konzultací s vedoucím práce a s použitím odborné literatury uvedené v seznamu použité literatury.

V Brně dne 24.5.2024

.....

Zabloudilová Eva

Poděkování

Tímto bych ráda poděkovala Ing. Ondřeji Adamovi, Ph.D. za odborné vedení práce, cenné připomínky a ochotu konzultovat. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Peteru Müllerovi za pomoc s odlitím ingotů, Mgr. Janu Čuperovi, Ph.D. a Ing. Dině Kičmerové Ph.D. za pomoc při pronikání do tajů elektronové mikroskopie a pomoc s vyhodnocováním výsledků. V neposlední řadě také děkuji svým blízkým, kteří při mě stáli po celou dobu studia.

Obsah

Úvod	9
Teoretická část	10
1. Nemísitelné slitiny	10
1.1 Termodynamika	10
1.2 Využití nemísitelných slitin	12
2. Odlévání a jiné metody přípravy	13
2.1 Odlévání	13
2.2 Rapid solidification	14
2.3 Tuhnutí odlitku v kokile a jeho vliv na mikrostrukturu	16
2.4 Prášková metalurgie	18
2.5 Sputtering	18
3. Kovy použité v experimentální části	19
4. ThermoCalc	21
Experimentální část	22
5. Materiály a jejich příprava	22
6. Výsledky	30
6.1 $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{50}$	30
6.2 $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}$	32
6.3 $\text{Cu}_{33}\text{Fe}_{33}\text{Ni}_{33}$	34
6.4 $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{25}$	36
6.5 $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{25}$	39
6.6 $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Cr}_{25}$	41
6.7 Tvrdosti vzorků	41
7. Diskuze	43
7.1 XRD	43
7.2 Mikrostruktura	43
7.3 EDS analýza	45
7.4 Tvrdost	47
Závěr	48
Seznam použité literatury	49

Úvod

Tvorba slitin s vhodnými vlastnostmi je jedním ze základních cílů materiálových vědců po celém světě. Většina průmyslově používaných slitin přitom využívá legování pomocí legujících prvků vedoucí právě k těmto vyžadovaným vlastnostem, kterými jsou například vysoká pevnost, tvrdost a houževnatost. Přimícháním malého množství legujícího prvku vzniká tuhý roztok, existují ovšem prvky, které se vzájemně za určitých koncentrací nemísí. Tato nemísitelnost, případně vzájemná nízká rozpustnost je důsledkem kladné směšovací entalpie. Dochází k separaci jednotlivých fází. Takto vzniklé materiály disponují kombinací vlastností vzájemně nemísitelných fází, tedy například pevností fáze jedné a houževnatostí fáze druhé. Výsledný materiál je tedy jako celek pevný a houževnatý. [1]

Na tomto principu stojí celý potenciál níže zkoumaných slitin na bázi Cu-Fe. Slitina těchto dvou kovů a jejich legur slibuje výborné pevnostní, elektricky a tepelně vodivostní charakteristiky i slibné magnetické vlastnosti. Další výhodou je nízká pořizovací cena a velká dostupnost mědi a železa v porovnání s jinými kovy. Aby měl výsledný materiál požadované vlastnosti, je potřeba zabezpečit minimální separaci jeho složek, a tedy vytvořit mikrostrukturu tvořenou jemnou směsí nemísitelných fází. Toho lze docílit pomocí rychlého ochlazení při krystalizaci z taveniny. Tento postup, kterému se říká kalení z taveniny, byl použit k přípravě odlitků v této bakalářské práci.

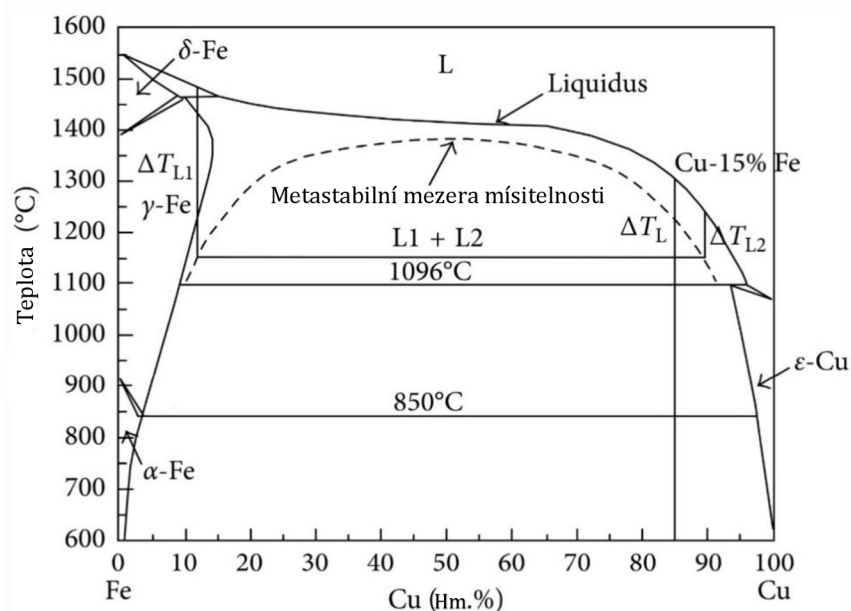
Teoretická část

1. Nemísitelné slitiny

1.1 Termodynamika

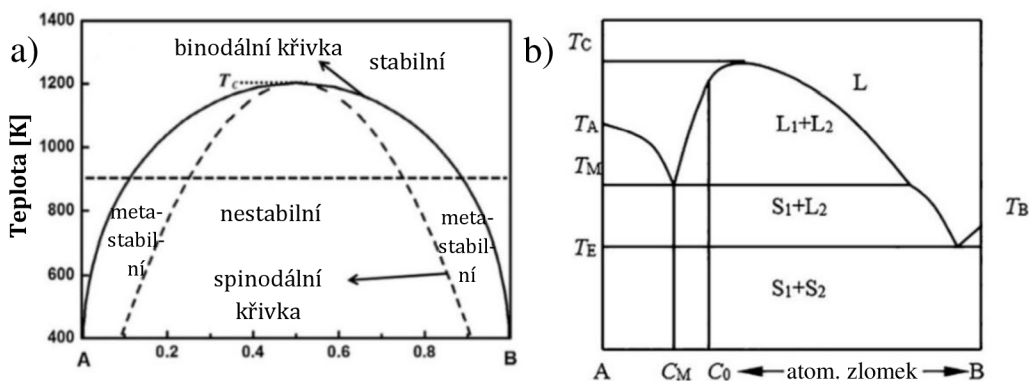
V binárních systémech, tedy systémech skládajících se ze dvou prvků, mohou jednotlivé složky existovat zcela promísené, částečně promísené nebo celistvě oddělené.

Nemísitelné slitiny zkoumané v této bakalářské práci jsou charakterizovány na základě přítomnosti takzvané „miscibility gap“, tedy mezery mísitelnosti v jejich diagramu. Jedná se o oblast diagramu, kde směs existuje v podobě několika rozdílných vzájemně nemísitelných fází. Může docházet k tomu, že homogenní tavenina je chlazená za vzniku vícero nových fází. Mezera mísitelnosti je důsledkem kladné entalpie mísení jednotlivých složek směsi (obr. 1).



Obr. 1: Binární fázový diagram Fe-Cu, mezera mísitelnosti je ohraničena přerušovanou čarou (přejato z [2], upraveno)

Ochlazujeme-li slitinu s mezerou mísitelnosti, dochází k separaci fází, které byly za vyšších teplot promísené. Tento promísený stav L se nachází na obr. 2(a) nad binodální křivkou. Pod binodální křivkou koexistují v rovnováze dvě taveniny, L_1 a L_2 , o rozdílných chemických složeních. Za teploty T_M (obr. 2(b)) dochází k monotektickému rozpadu $L_1 \rightarrow S_1 + L_2$ a na teplotě T_E dochází k eutektické reakci $L_2 \rightarrow S_1 + S_2$. Každá ze vznikajících fází tuhne za jiné teploty. [2]



Obr. 2: (a) Binární fázový diagram znázorňující mezeru mísitelnosti a spinodální křivku, (b) fázový diagram kovů s mezerou mísitelnosti v tekutém stavu (oba obrázky přejaty z [2], upraveny)

Vznik nové fáze v systému se za daného tlaku a teploty odvíjí od velikosti Gibbsovy volné energie, která je definována jako:

$$\Delta G_{slitina} = \Delta H_{mix} - T \cdot \Delta S_{mix} \quad (1)$$

kde $\Delta G_{slitina}$ je Gibbsova volná energie mísení [J], ΔH_{mix} označuje molární entalpii mísení [kJ/mol], a lze ji získat vynásobením molárních hmotností obou složek s konstantou ΔH_0 , která zahrnuje meziatomární interakce. T značí termodynamickou teplotu [K] a ΔS_{mix} značí molární entropii mísení [J/K], kterou lze chápat jako míru neuspořádanosti systému.

V ideálním případě se atomy distribuují objemem systému nahodile a lze tuto entropii dále psát jako:

$$\Delta S_{ideal} = -R_g \cdot [X_A \cdot \ln X_A + X_B \cdot \ln X_B] \quad (2)$$

kde R_g je měrná plynová konstanta [J/kg·K], X_A a X_B jsou molární hmotnosti jednotlivých složek [kg/mol]. S poklesem teploty klesá i velikost celého entropického členu výpočtu pro Gibbsovu energii a převládá člen entalpický. Vlivem kladné entalpie mísení, typické pro nemísitelné systémy, se stává nepromíchaný stav energeticky výhodnějším než promíchaný. Kladnou entalpii tak lze považovat za hnací energii separace. Dochází k dalšímu rozpadu homogenní směsi na jednotlivé fáze. [2]

1.1.1 Spinodální rozpad

K tomuto separačnímu jevu dochází, když teplota poklesne v rámci ochlazování pod kritickou teplotu T_c (obr. 2(a)), což je teplota která již nedokáže kompenzovat kladnou hodnotu entalpie mísení. Tato teplota je při použití modelu regulárního roztoku přiřazena složení $X_A = X_B = 0,5$, a tedy jej nalezneme ve středu binodální křivky (obr. 2(b)). Binodální křivkou rozumíme křivku v binárním fázovém diagramu, která je tangenciální a dělí oblasti v diagramu na stabilní a nestabilní oblast taveniny. Hodnota kritické teploty je poté závislá na interakční konstantě ΔH_0 a to tak, že:

$$T_c = \frac{\Delta H_0}{2 \cdot R_g} \quad (3)$$

Spinodální křivku dělicí dále oblasti na nestabilní a metastabilní poté lze pro nemísitelné slitiny popsat vztahem:

$$T_{SP} = \frac{2 \cdot \Delta H_0}{R_g} \cdot X_A \cdot X_B \quad (4)$$

Taveninu vně mezery mísitelnosti lze popsat jako stabilní a konečná fáze se v této části diagramu očekává homogenní. Jakákoli fluktuace ve složení je doprovázena nárůstem volné energie. Tavenina uvnitř oblasti ohraničené spinodální křivkou je nestabilní. V této oblasti dochází při fluktuanci k tvorbě regionů bohatých na prvek *A* a regionů bohatých na prvek *B*. Zároveň je tento jev doprovázen poklesem volné energie, což se projeví dalším separováním a tvorbou oblastí bohatých na osamocené prvky *A* nebo *B*. Tomuto jevu se říká spinodální rozpad. Oblast mezi binodální a spinodální křivkou je poté metastabilní a mechanismem vzniku nové fáze je nukleace a následný růst, nikoli již spinodální rozpad. [2]

Mezery mísitelnosti se mohou dále dělit na stabilní a metastabilní. Stabilní se nachází například v systémech na bázi Al-Pb, Bi-Zn, či Na-Li, zatímco metastabilní se vyskytují například v systémech Cu-Co, Cu-Fe či Cu-Cr. Stabilními rozumíme mezery mísitelnosti vyskytující se nad křivkou liquidu v binárních diagramech, zatímco metastabilní mezery mísitelnosti se nachází pod křivkou liquidu. [2]

Moon [3] rozděluje nemísitelné slitiny na základě konfigurační entropie na tři podskupiny, takzvané vysokoentropické slitiny označované také jako HEA (High Entropy Alloys), slitiny se střední entropií MEA (Medium Entropy Alloys) a nízkoentropické slitiny LEA (Low Entropy Alloys). Jednotlivé velikosti těchto konfigurační entropií jsou poté následovné:

$$1,5 \cdot R \leq \Delta S_{mix} \quad (\text{HEA})$$

$$1,0 \cdot R \leq \Delta S_{mix} < 1,5 \cdot R \quad (\text{MEA})$$

$$\Delta S_{mix} < 1,0 \cdot R \quad (\text{LEA})$$

kde *R* je molární plynová konstanta a ΔS_{mix} je konfigurační entropie. [4]

Vysokoentropické slitiny (HEA) se skládají z vysokého počtu prvků, a to typicky z pěti a více. Všechny prvky jsou zastoupeny ve slitině v téměř stejných poměrech, což je odlišuje od tradičních slitin, kde jsou legující prvky zastoupeny v podstatně menším množství. MEA obvykle obsahují tři až pět hlavních prvků, které jsou zastoupeny v různých poměrech. Tento fakt vede ke spojení vlastností vysokoentropických slitin a jednodušší přípravy konvenčních slitin, tedy bez přítomnosti výrobních problémů spojených s přítomností velkého množství prvků. Nízkoentropické slitiny (LEA) jsou již dnes široce používané v metalurgických aplikacích. Nemusí vykazovat natolik extrémní vlastnosti jako HEA a mohou se skládat z jednoho nebo dvou primárních prvků s menším množstvím legujících prvků. Do skupiny materiálů HEA lze zařadit i oceli. [5]

1.2 Využití nemísitelných slitin

Velké množství nemísitelných slitin má potenciální uplatnění jako konstrukční materiál, například Cu-Pb, Al-Pb či Al-Bi jsou pokročilými ložiskovými materiály vhodnými pro vysoká zatížení, např. automobilový průmysl. Slitiny Cu-Fe a Cu-Cr dosahují vysokých pevností a dobré elektrické vodivosti. Jedná se zároveň v obou případech o magnetorezistentní materiály. [2]

Jak již bylo výše zmíněno, nemísitelná slitina mědi a železa má vysokou pevnost a dobrou plasticitu. Výhodné je využití mědi a železa také z ekonomického hlediska a dostupnosti těchto kovů. Má velký potenciál jako magneticky měkký materiál. Magneticky měkké materiály, označované také jako dočasné magnety, magnetizují v přítomnosti magnetického pole. Jejich koercivita je malá. Zrušením vnějšího magnetického pole rychle mizí i magnetizace. V případě Cu-Fe bylo zjištěno, že zvyšující obsah železa má nejen vliv na velikost zrn a morfologii dendritů, ale také vede ke zvyšování koercivity, a tedy odolnosti materiálu demagnetizovat. Potenciál mají slitiny postavené na této bázi v oblasti magnetického záznamu informací, optice a senzorce. Slitiny mědi a železa dále vykazují vysokou tepelnou i elektrickou vodivost, jedná se tedy o materiál vhodný také pro výrobu elektrických kontaktů či vodičů. [6], [7], [8]

V posledních desetiletích byly materiály s mezerou mísitelnosti pod drobnohledem vědců a některé metody jejich přípravy, jako například odstředivé lití, se také začaly využívat v průmyslové výrobě. Mezi další zkoumané techniky jejich přípravy se řadí například prášková metalurgie, pásové lití a v neposlední řadě také kalení z taveniny, kterému se věnuje tato bakalářská práce. Aby měl výsledný výrobek požadované vlastnosti, musí mít požadovanou strukturu. A této struktury lze dosáhnout za předpokladu správně zvolené a aplikované metody přípravy. Proto je níže věnován důraz nejdříve všeobecným informacím o odlévání a až poté samotnému kalení z taveniny. [2]

2. Odlévání a jiné metody přípravy

2.1 Odlévání

Odlévání kovů je výrobní technologie, při které se kov zahřívá na teplotu vyšší než je jeho teplota tání. Vzniklá tavenina se následně odlévá do forem požadovaných tvarů. Po ztuhnutí má kov krystalickou strukturu a výsledný polotovár, odlitek, se může dále tepelně zpracovat, a upravovat tak jeho mechanické vlastnosti. Krystalická struktura a vlastnosti odlitků závisí nejen na jejich chemickém složení, ale i na intenzitě ochlazování při tuhnutí. Tuhne-li odlitek rychle, vzniká jemnozrná struktura a odlitek bývá více homogenní v rámci celého jeho objemu. Snižuje se množství výskytu mikrosraženin a ředin, omezuje se vylučování rozpuštěných plynů a vznik plynových bublin. Ve spojitosti s nemísitelnými slitinami je výhodou také fakt, že se snižuje riziko separace jejich tavenin. [9], [10]

Způsoby odlévání můžeme technologicky dělit například dle metody odlévání, typu použitého modelu a typu formy. Formy a modely mohou být dle počtu jejich použití trvalé a netrvalé. Podle způsobu odlévání můžeme rozlišovat kupříkladu lití tlakové, gravitační, nízkotlaké aj.

Gravitační lití patří k nejstarším metodám odlévání a spočívá v tom, že se tekutý kov vlévá vtokovou soustavou do formy, která se jím zaplňuje za působení gravitační síly. Jedná se o metodu vhodnou pro tvarově jednoduché odlitky. Formy bývají obvykle zhotovovány odléváním z litiny s lupínkovým, případně kuličkovým grafitem. Možné jsou ale samozřejmě i jiné materiály formy. [9], [11], [12]

Stejně tak se výrazně liší odlévání v jednotlivých druzích pecí, které se mohou dělit dle způsobu vytápění na plamenné a elektrické. Plamenné pece využívají jako palivo především zemní plyn. Elektrické pece mohou pracovat na principu odporu, oblouku a indukce. Odporové pece mají relativně malý tavicí výkon a málo intenzivně homogenizují taveninu. Ohřev kovu v indukčních pecích probíhá uvnitř kelímku nacházejícím se v induktoru, tedy cívce, kterou

prochází střídavý proud a vytváří se tak okolo něj magnetické pole. Střídavý magnetický tok indukuje v sekundárním okruhu, kterým je vsázka, střídavý proud, který ohřívá vsázku. V peci dochází k intenzivnímu víření a tedy dobrému promíchání taveniny. Indukční pec byla využita i v případě praktické části této bakalářské práce. [9], [10], [11], [12]

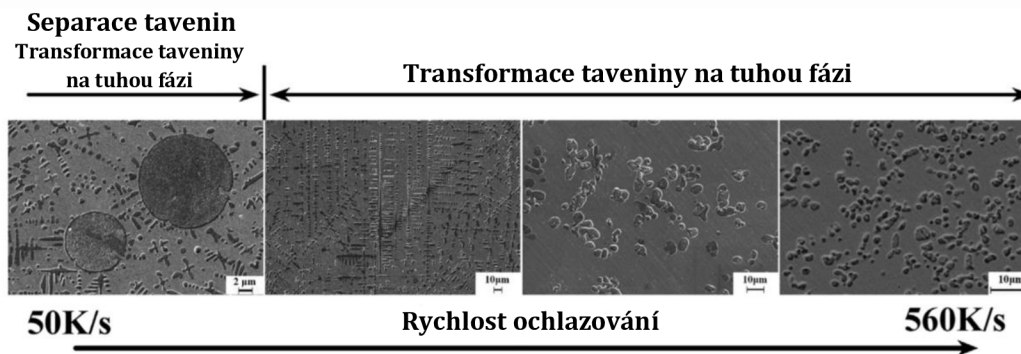
Dle způsobu tavby se pece dělí na kelímkové, komorové, šachtové, vanové a dávkovací. V praktické části této bakalářské práce byla využita pec kelímková. Ta je vhodná pro tavbu menšího množství kovu, a to od několika gramů až do 200 kg hmotnosti slitiny. Obvykle se používají kelímky z SiC či jílografitové a mohou být vyzděny vyzdívkou, obvykle na bázi SiO_2 a Al_2O_3 . [9]

Slévárnictví zahrnuje velikou škálu metod a postupů výroby forem a jader, z nichž každá má svou optimální oblast využití. Cílem volby vhodné metody a postupu je dosažení požadované kvality odlitku při současně nejnižších možných nákladech na výrobu. Jak již bylo výše zmíněno, odlévat můžeme buď do forem trvalých, tedy použitelných vícekrát, nebo do forem netrvalých, které lze využít pouze jednou, neboť se z nich výrobek po odlití vytlouká, přičemž dojde k jejich zničení. Do trvalých forem se odlévají především odlitky středních či menších rozměrů. Z ekonomického hlediska je poté vhodné pro vysokosériovou výrobu, která v závislosti na použitém materiálu formy a odlévaném materiálu může dosahovat až statisícových sérií na jednu formu. Trvalá forma bývá zhotovena nejčastěji z kovu, a to především z mědi, uhlíkové oceli nebo šedé litiny. [9], [11], [12]

2.2 Rapid solidification

Výše popsané metody odlévání by pro materiály na bázi Cu a Fe vedly k separaci jednotlivých fází, které je obecně snaha předcházet. Separaci lze potlačit pomocí rychlého odlévání a následného rychlého ochlazení, což je metoda spadající pod souhrnný název „rapid solidification“. Toto označení zahrnuje různé techniky zpracování, jako jsou atomizace taveniny, tepelné nanášení povlaků, tavení pomocí laseru a následné tuhnutí, zvláknování z taveniny či ošetření povrchů vysokoenergetickým paprskem. Komerčně se používají například techniky pásového lití, zvláknování taveniny a kalení kapek. Všechny tyto techniky mají společné rysy, kterými jsou vysoký stupeň podchlazení, vysoké rychlosti tuhnutí a vysoké rychlosti ochlazování během tuhnutí. Tato rychlost může dosahovat hodnot vyšších než 10^4 K/s. Dochází k řadě fázových změn, jejichž výsledkem je finální mikrostruktura a ovlivnění mechanických a fyzikálních vlastností výsledných výrobků. Odlévání do měděné kokily použité v experimentální části této bakalářské práce lze řadit právě mezi tyto techniky zpracování kovů, a to díky dobré tepelné vodivosti mědi, která napomáhá rychlému tuhnutí výsledného odlitku. [13]

Nejvýznamnější vliv na výslednou mikrostrukturu a její jemnost má rychlost ochlazování během tuhnutí. Zároveň podporují homogenitu výsledného výrobku a minimalizují tendence separace na několik tavenin dle jejich chemického složení. Příklad struktur získaných za různých rychlostí ochlazování lze vidět na obr. 3. [13]



Obr. 3: Struktury v závislosti na rychlosti ochlazování vzorků (přejato z [14], upraveno)

Jednou z důležitých metod spadajících pod označení rapid solidification je atomizace. Rozumíme tím rozstříkávání taveniny, které spočívá v působení tlakovaného plynu, proudu tekutiny nebo odstředivých sil na tekutý kov, a následný vznik jemné disperze kapiček, které následně rychle tuhnou. Tento proces slouží především pro výrobu práškových materiálů určených pro další zpracování pomocí práškové metalurgie. Další metodou je single splat process. Jedná se o pohánění malého množství roztaveného materiálu proti chladnému povrchu, na kterém tavenina rychle přechází do pevného stavu. Umožňuje produkci výrobků či povlaků o přesně daných vlastnostech, velikostech a orientacích zrn, což je možné díky možnosti kontroly výrobních charakteristik, kterými jsou například rychlost částic hnaných proti chladnému povrchu, teplota tohoto povrchu a rychlost chlazení. Využívá se k výrobě tenkých povlaků kupříkladu na implantátech ve zdravotnictví, v elektronice pro výrobu tenkých filmů pro semikonduktory a celkově je tato metoda vhodná pro aplikace vyžadující čistotu a homogenitu. Další technikou spadající do kategorie rapid solidification je nepřetržitý proces využívající malého proudu roztaveného materiálu namířeného proti chladnému povrchu, který se rychle pohybuje. Volně bývá tato technika překládána jako předení taveniny či tavné zvlákňování. Tento proces slouží k výrobě kontinuálních výrobků, jako jsou pásy a tenké filmy. Je vhodný pro nepřetržitou velkovýrobu a využívá se například při výrobě polymerních tavných přízí pro obuvnictví a textilní průmysl. [13]

2.2.1 Self-Quench Process, „kalení z taveniny“

Kalení z taveniny nastává, když materiál prochází rychlým tuhnutím bez přítomnosti externích kalících činidel, jako jsou voda, olej, nebo vzduch. Dochází k rychlému odběru tepla z roztaveného materiálu, což vede k jeho tuhnutí výrazně rychlejším tempem než je obvyklé u konvenčních procesů tuhnutí. Dochází k ochlazování o vysoké rychlosti, odběru tepla z materiálu a k potlačení tepelných gradientů v materiálu. [13]

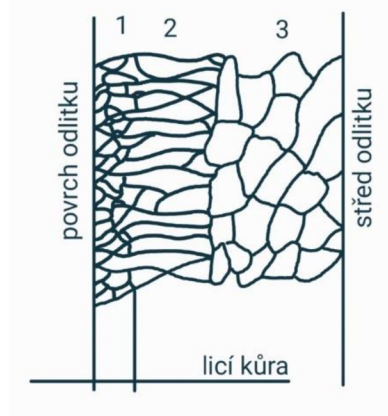
Tvorba nové fáze během fázových přechodů začíná procesem shlukování. To vede k distribuci jader různých velikostí. Jádra dostatečně velká aby odolávala destabilizačním účinkům povrchové energie rostou začleněním dalších molekul. Menší jádra snižují svou volnou energii opětovným rozpuštěním. Aby došlo k nukleaci, je nezbytné dostatečné podchlazení v tavenině. V rámci podchlazení se upřednostňuje rozptýlení latentního tepla uvolněného během tuhnutí do celého objemu materiálu před přenosem tepla do okolí. Při tvorbě stabilních krystalických zárodků v podchlazené tavenině a současném růstu krystalů se stává důležitou stabilita rozhraní pevné látky a taveniny. Mohou se vytvořit morfologické nestability ovlivňující mikrostrukturu výsledného produktu. [13]

Rychlost chlazení může být ovlivněna mnoha aspekty, jako například požadovanou geometrií výsledného produktu, tepelnou vodivostí materiálu produktu i formy, metodou zvolenou pro chlazení výrobku a jinými. Rychlé tuhnutí materiálu vede ke specifickým mikrostrukturám a vlastnostem výrobku. Často se získávají metastabilní přesycené pevné fáze, nastavením správných výrobních podmínek lze ovlivnit nejen fázové rozložení, velikost a orientaci zrn, ale lze dosáhnout i potlačení nežádoucích fázových transformací nebo potlačit segregaci materiálu. Rychlé ochlazování totiž omezuje difuzi atomů a molekul. [13]

2.3 Tuhnutí odlitku v kokile a jeho vliv na mikrostrukturu

Jedním z činitelů ovlivňujících vlastnosti výsledného odlitku je krystalizace, tedy přechod z tekuté fáze do tuhé. Struktura odlitků má totiž veliký vliv na řadu jeho mechanických vlastností. [12]

Většinou lze v příčném řezu odlitkem pozorovat tři oblasti, a to oblast jemných rovnoosých zrn při stěně formy označovanou také jako licí kůra, oblast kolumnárních zrn a středovou oblast rovnoosých zrn. Rozsah oblastí ovlivňuje výsledné vlastnosti odlitku. Je-li požadován izotropní ráz vlastností, je vhodné potlačit růst kolumnárních zrn. Je-li naopak požadavek anizotropních vlastností, například u lopatek spalovacích turbín a magnetů, jsou kolumnární zrna požadována. Výsledná struktura je závislá na rychlosti nukleace a růstu. [12]



Obr. 4: Strukturní oblasti odlitku: 1) licí kůra, 2) oblast kolumnárních zrn, 3) středová oblast rovnoosých zrn (přejato z [12], upraveno)

Licí kůrou rozumíme jemná rovnoosá zrna nukleující na stěnách formy a v její těsné blízkosti. Krystalografická orientace bývá nahodilá. Vznikají heterogenní nukleaci vyvolanou tepelným přechlazením taveniny, která přiléhá ke stěně formy. Kolumnární zrna vznikají především ze zárodků vzniklých v první oblasti. Vyznačují se silnou přednostní krystalografickou orientací, která je totožná s přednostní krystalografickou orientací růstu dendritů. Osy kolumnárních zrn bývají rovnoběžné s vektorem maximálního tepelného toku a vzniká tak tzv. licí textura. Zrna v oblasti rovnoosých zrn bývají orientovány nahodile a bývají rovnoosá. Jejich velikost bývá větší než u zrn licí kůry. Vznikají především heterogenní nukleaci koncentračně přechlazené taveniny, ale mohou mít původ také v dalším růstu ulomených os dendritů z oblasti kolumnárních zrn. To bývá označováno jako multiplikace dendritů. [12]

2.3.1 Smršťování a vady odlitků

Při tuhnutí dochází ke změně tekuté fáze na fázi tuhé. K tuhnutí dochází v intervalu teplot mezi teplotami likvidu a solidu. Krystalická fáze po ztuhnutí bude mít vlivem úbytku volných prostor mezi krystalovými elementy za stejné teploty menší objem než roztavený kov. Důsledkem změny objemu při tuhnutí vznikají dutiny v odlitcích, a to jak vnější, tak vnitřní. Tyto dutiny se nazývají staženiny a jsou jednou z možných vad odlitků. Vlivem smršťování může také docházet k tvorbě vnitřního pnutí v odlitku. Překročí-li toto pnutí mez pevnosti daného materiálu, může dojít až k porušení souvislosti odlitku, tvorbě trhlin a prasklin. Napětí pod mezí pevnosti může vyvolávat deformace odlitků. Přetrvává-li napětí i po zchladnutí odlitku, jedná se o tzv. zbytkové pnutí. [12]

Vněšky jsou nehomogenity odlitku, které jsou způsobené přítomností cizích kovových nebo nekovových částic v objemu odlitku. Může se jednat například o kusy strusky vnesené do odlitku zvenčí z lící pánve, nebo například o produkty chemických reakcí tuhajícího kovu. [11]

Řediny jsou tvořeny nahromaděním malých staženin. To se projevuje na řezu odlitku jako „řídká“ místa. Řediny bývají také spojeny drobnými kanálky s povrchem odlitku a jejich vznik je způsoben objemovým stažením ve spojení s atmosférickým tlakem. Důsledkem ředin je netěsnost odlitků. [11]

Staženiny vznikají vlivem stahování kovu během tuhnutí. Mohou se tvořit jak uvnitř odlitku, tak na jeho povrchu. Vnitřní staženina začíná vznikat ve chvíli, kdy vrstva ztuhlého kovu uzavře určitý objem taveniny. Ta se v rámci tuhnutí smršťuje a vrstva ztuhlého kovu zamezuje dosazování taveniny do smrštěním vzniklých objemových úbytků pod ní. Tento proces je ovlivněn gravitačními silami, neboť objemové úbytky ve spodních částech odlitku jsou doplňovány neztuhlým kovem, zatímco vzniklé dutiny ve vrchních vrstvách, mající vnitřní tlak blízký vakuu, přetrvávají i po plném ztuhnutí kovu. Výskytu staženin lze předcházet, a to změnou konstrukce odlitku, nálitkováním, nebo řízením rychlosti ochlazování. Nálitkem rozumíme zásobník tekutého kovu pro nepřetržité doplňování kovu do smršťující se taveniny v tepelném uzlu, ve kterém by jinak staženiny vznikaly. Tento nálietek musí být dostatečného objemu, aby pokryl tyto objemové ztráty a musí být vhodného tvaru, který má malé tepelné ztráty, aby bylo jisté, že ztuhne až po ztuhnutí odlitku. Rychlost ochlazování lze řídit pomocí chladítek. [11], [12]

Bublinami rozumíme dutiny ve stěně odlitku nebo na jeho povrchu. Ty jsou způsobené uzavřenými plyny. Vnitřní bubliny vznikají zadržením plynů v objemu kovu lící kůrou. V takovém případě se obvykle nachází ve vrchních částech odlitku, nebo bývají zapříčiněny vysokou viskozitou tuhajícího kovu, a tehdy bývají rozptýleny po celém objemu odlitku. Bubliny na povrchu bývají způsobeny nízkou prodyšností formy která neumožňuje unikání plynu z dutiny formy. Případně mohou být na vině plyny vylučující se až po odlití z formovací směsi. V takovém případě nejsou vlivem nízké prodyšnosti odváděny stěnou formy a vtačují se do kovu. [11]

Trhliny vznikají při vysokých teplotách, obvykle blízkých teplotě konce tuhnutí, a rozumíme jimi povrchové, vnitřní, či průchozí porušení stěny odlitku. Probíhají obvykle po hranici zrn nebo podél dendritů a mají křivolaký průběh. Jejich povrch bývá zoxidovaný. [11]

Praskliny vznikají při nižších teplotách nebo až po úplném vychladnutí. Pro železné slitiny se jako kritická uvádí teplota 250 °C. Povrch prasklin bývá čistý, nezoxidovaný a může

být trans i interkrystalického charakteru. Od prasklin zapříčiněných mechanickým nárazem se liší tím, že jsou vždy rozevřené, a to v závislosti na velikosti pnutí, které je zapříčinilo. [11]

2.4 Prášková metalurgie

Příprava nemísitelných slitin pomocí výše popsaných klasických metod odlévání je problematická, neboť v tavenině může snadněji docházet k rozpadu a vytvoření dvou separátních tavenin. Do jisté míry se tomu lze vyvarovat pomocí výše popsané metody rapid solidification, která byla využita v experimentální části této bakalářské práce. Dalšími metodami používanými v souvislosti s nemísitelnými slitinami a jejich přípravou jsou prášková metalurgie a sputtering.

Při výrobě nemísitelných slitin lze využít také práškové metalurgie. Slinování zcela předchází separaci taveniny, neboť vůbec nevyužívá tekutého stavu kovu, nýbrž slinování prášku za zvýšených tlaků. Ze směsi prášků o požadovaném složení se zhutňuje součást o požadovaném tvaru. Při následném slinování se homogenizují jeho mechanické a fyzikální vlastnosti a chemické složení. [10]

Prášky o požadovaném složení se vyrábí za pomoci mlýnů a drtičů mechanickým způsobem, rozprašováním nebo tříštěním kovové taveniny, rozprašováním kapek nebo chemickou cestou. Následuje lisování prášku, který se tak formuje do požadovaného tvaru působením tlaku. Dále probíhá slinování, což je difuzní proces. Dochází k transportu atomů a vlivem vnějšího tlaku vede k zhutňování vylisku a snižování jeho porozity. Výhodou práškové metalurgie je hospodárnost technologie lisování umožňující výrobu dílů o velké přesnosti ve velkých sériích. Metoda je vhodná pro materiály o příliš vysoké teplotě tavení, jako jsou například wolfram, vanad či molybden. Používá se pro materiály o velmi rozdílných měrných hmotnostech, velkých rozdílech v teplotě tavení, nebo také pro slinuté karbidy, u kterých by při teplotě tavení došlo k jejich rozpadu. Dále je vhodná pro komponenty o malé nebo žádné rozpustnosti v tekutém stavu, tedy právě pro nemísitelné slitiny. Je to metoda vhodná pro aplikaci v případech, kdy tavením nejde levně dosáhnout požadované čistoty materiálu a požadovaného chemického složení a pro případy, kdy jsou jiné metody technologicky a ekonomicky nevýhodné. [10]

2.5 Sputtering

Jde o naprašování stejnosměrným proudem. Je to technika vytváření tenkých vrstev fyzikálním nanášením z plynné fáze, kdy je materiál terče vyrobeného z materiálu z něhož chceme vyrobit povlak, bombardován molekulami ionizovaného plynu. To způsobuje, že atomy jsou „rozprašovány“ do plazmy. Tyto odpařené atomy následně kondenzují a ukládají se jako tenký film na substrátu který má být potažen a k němuž jsou atomy urychlovány pomocí elektrického pole. [15]

Celý tento proces probíhá ve vakuované komoře, případně v atmosféře ionizovaného inertního plynu. Vakuum zajišťuje lepší kontrolu nad průběhem procesu a zamezuje kontaminaci. Povlakovaný materiál musí mít dobrou adhezi vzhledem k povlakovému materiálu. Upravováním parametrů rozprašování, jakými jsou například tlak plynu při rozprašování, doba nanášení, úhel dopadu, hmotnost terče a síla rozprašování lze upravovat vlastnosti výsledného povlaku. Lze tak vyrobit povlak o požadované tloušťce, požadovaném složení a struktuře. Tento princip lze využít při tvorbě filmů o vysoké čistotě. V mnohých případech je dnes pomocí této metody dosahováno povrchů překonávajících svými vlastnostmi tlustší filmy získané jinými procesy fyzikálního nanášení z plynné fáze (PVD). Úbytku materiálu katody, který se při naprašování

vyskytuje se může využívat také při čištění vzorků. Sputtering se využívá při tvorbě tvrdých, tenkých povlaků odolných opotřebení, povlaků s nízkými hodnotami tření či povlaků odolných proti korozi.[15], [16]

3. Kovy použité v experimentální části

3.1 Železo Fe

Železo je to druhý nejrozšířenější kov a čtvrtý nejrozšířenější chemický prvek, který je šedobílý, lesklý a středně tvrdý. Jeho teplota tání je v čisté podobě 1538 °C. V zemské kůře se vyskytuje v podobě sloučenin, jako jsou magnetit, hematit, limonit, pyrit, siderit a jiné. Jeho výskyt byl v jisté míře potvrzen také na Slunci a je zastoupeno i v meteoritech.

Jedná se o feromagnetický kov jehož slitiny nachází uplatnění ve strojírenství i stavitelství jako nejrozšířenější konstrukční materiál. Za pokojové teploty má BCC krystalickou mřížku, tedy mřížku krychlovou prostorově centrovanou. Výroba surového železa probíhá redukcí železné rudy ve vysoké peci. V případě velmi čistého práškového železa, které je vhodné pro laboratorní účely, se připravuje termickým rozkladem pentakarbylu $\text{Fe}(\text{CO})_5$ nebo oxalátu $(\text{COO})_2\text{Fe}$. Dalším zpracováním a dolegováním v pecích se z něj připravují ocele a litiny. Mezi jeho mechanické vlastnosti spadá tažnost a pevnost, tyto vlastnosti ovšem mohou být dále upraveny pomocí legur. Čisté železo je chemicky velmi reaktivní a rychle koroduje, a to především na vlhkém vzduchu nebo za zvýšených teplot. Má čtyři teplotně závislé formy, kterými jsou modifikace alfa (BCC), beta (BCC mřížka), gama (FCC) a delta (BCC). [17], [18], [19], [20]

3.2 Měď Cu

Měď je načervenalý kov, který je měkký, tvárný a houževnatý. Po železe a hliníku se jedná o třetí nejpoužívanější kov. Teplota jeho tavení je 1083 °C. Krystalická mřížka čisté mědi je krychlová plošně středěná (FCC) a hlavním principem zpevnování je plastická deformace. Cu vyniká vysokou tepelnou i elektrickou vodivostí a ve velkém se používá pro výrobu vodičů elektrického proudu či na výrobu trubek do tepelných výměníků. Slouží k výrobě bronzů a mosazí. Mezi další vlastnosti mědi patří kujnost a tažnost. Měď je dobře obrobitelná a svařitelná, horší je ovšem její slévateľnost.

V přírodě se vyskytuje i měď v čisté formě, častěji ale ve formě sloučenin. Těmi jsou například kuprit, malachit, chalkopyrit či azurit, v rámci sloučenin se často váže se sírou či kyslíkem. Na vzduchu se Cu po delším setrvání pokrývá červeným oxidem měďným chránícím tento kov před další oxidací. Při setrvání na mokřém vzduchu se pokrývá vrstvou nazelenalých zásaditých uhličitánů. [7], [21]

3.3 Nikl Ni

Nikl je stříbrnobílý, lesklý, kujný a tažný kov s feromagnetickými vlastnostmi (do teploty 357 °C). Zůstává stálý i za vyšších teplot a je odolný proti korozi. Jeho teplota tání je 1453 °C a má FCC mřížku. V přírodě se vyskytuje v rudách, tak i jako ryzí kov. Bývá často doprovázen kobaltem. Vyniká nejen svojí stálostí na vzduchu za zvýšených teplot, ale disponuje také vysokou houževnatostí za nízkých teplot.

Nikl se používá k výrobě součástí namáhaných za vyšších teplot, dále v chemickém či potravinářském průmyslu. V elektrotechnice se z čistého niklu vytváří součásti s různými magnetickými vlastnostmi, jako jsou průchodky sklem a anody do akumulátorových baterií. Mezi nejznámější slitiny patří konstantan (CuNi_{45}) a nikelin (CuNi_{30}), které mají relativně vysoké elektrické odpory $0,5 \mu\Omega\text{m}$ a $0,4 \mu\Omega\text{m}$. Vinou se z nich odpory a vyrábějí potenciometry a regulátory proudu pro teploty do 500°C . Další slitinou je chromnikl ($\text{Ni}_{80}\text{Cr}_{20}$) a používá se do 1150°C na topné spirály a regulační odpory. Na termočlánky se využívá chromel-alumelu, a to do 1100°C , a nebo železo-konstantanu do 750°C . Slitiny na elektrody zapalovacích svíček spalovacích motorů obsahují kromě niklu ještě maximálně 5 % manganu a malé množství hliníku pro zvýšení žáruvzdornosti. Další využití nachází například v raketovém průmyslu, letectví a při povlakování. [7], [22], [23]

3.4 Mangan Mn

Mangan je stříbřitě bílý, lesklý kov, který má teplotu tavení 1244°C . Je znám ve třech modifikacích, alfa (CBCC), beta (jednoduchá krychlová mřížka tj. SC) a gamma (FCC) a za pokojové teploty má krystalovou mřížku CBCC, což je speciální typ mřížky manganu. První dvě zmíněné modifikace vznikají při metalurgické výrobě, jsou tvrdé a křehké. Gamma mangan poté vzniká elektrolyticky a za pokojové teploty je měkký, kujný a tažný.

V přírodě se mangan vyskytuje často jako doprovodný prvek železa, dále v podobě rud, jako například burel, braunit, či manganit, vyskytuje se ale i jako ryzí kov. Mangan má z běžných kovů nejnižší tepelnou vodivost. Zhruba 85 % světové produkce manganu je využíváno ježto legura ocelí, jejichž mechanické vlastnosti razantně ovlivňuje. Zvyšuje jejich pevnost v tahu, houževnatost. Také je využíván při výrobě potravinářských obalů k legování hliníku. [7], [24], [25]

3.5 Kobalt Co

Kobalt je lesklý, šedý polymorfní kov s teplotou tání 1493°C . Do 449°C má HCP mřížku, nad touto teplotou poté mřížkou FCC. Je velmi pevný a tvrdý, jeho slitiny s chromem, niklem, molybdenem a wolframem bývají odolné vůči opotřebení, žáruvzdorné a korozivzdorné. Do 1121°C je feromagnetický, při vyšších teplotách je paramagnetický.

V přírodě se kobalt vyskytuje vždy v přítomnosti niklu a je součástí rud, jako například rudy smaltin, kobaltin, heterogenit či erytrit. Důležitým zdrojem pro výrobu kobaltu jsou také odpadní produkty elektrolytické rafinace niklu. Používá se jako legura pro zlepšování vlastností v metalurgii, ve slinutých karbidech a cementech bývá pojivem karbidů W, Ti či Nb. Je tedy součástí řady řezných a brusných materiálů. Jeho slitiny s železem jsou využívány jako permanentní magnety, které jsou až 25krát silnější než magnety ocelové. Využití nachází i lékařství při tvorbě kloubních náhrad a řada jeho sloučenin nachází uplatnění také jako analytická činidla a katalyzátory některých chemických reakcí, například při výrobě vodíku konverzí vodního plynu nebo parciální oxidací. [26], [27]

3.6 Chrom Cr

Chrom je bílý lesklý, křehký a tvrdý kov s vysokou teplotou tání, která činí 1863 °C. Má BCC mřížku a je dobře odolný korozi, jeho elektrická vodivost dosahuje až 85 % vodivosti mědi a za pokojových teplot je stálý a chemicky odolný. Za zvýšených teplot reaguje s halogeny a sírou, načež tvoří řadu halogenidů a sulfidů. V přírodě se vyskytuje nejčastěji v rudách chromitu a krokoitu.

Jeho korozivzdornosti využívá galvanické pochromování, tedy metoda povlakování. Je součástí korozivzdorných a žáruvzdorných ocelí a slitin niklu. Oxid chromitý se používá jako zelené barvivo pro tisk bankovek či jako katalyzátor chemických reakcí například při syntéze metylalkoholu. Přidává se také jako žáruvzdorný materiál do slévárenských forem. [7], [28], [29]

4. ThermoCalc

ThermoCalc je software využíváný pro termodynamické výpočty. Dále umožňuje například zjišťování molárního objemu, difuzivity, viskozity či elektrického odporu. Je užitečný pro tvorbu fázových diagramů materiálu, nebo výpočet množství jednotlivých fází vyskytujících se ve vzorku o daném složení. Je také využíván pro návrh nových slitin a optimalizaci technologie jejich zpracování. Veškeré materiálové vlastnosti které je možné pomocí tohoto softwaru vypočítat jsou přehledně shrnuty v [30].

ThermoCalc funguje na základě metody CALPHAD, pomocí níž jsou vytvořeny jednotlivé databáze. Ty jsou následně využité pro jednotlivé výpočty v ThermoCalcu. Vlastnosti jednotlivých fází jsou modelovány jako funkce složení, teploty a případně i tlaku. To zapříčiňuje, že z dat dostupných pouze pro unární, binární a ternární systémy lze předpovídat vlastnosti i vícesložkových systémů. [30]

Experimentální část

5. Materiály a jejich příprava

5.1 Výběr materiálů

Železo má za pokojové teploty kubickou prostorově centrovanou krystalickou mřížku (BCC), zatímco měď má mřížku kubickou plošně centrovanou (FCC). Dojde-li k zahřátí nad 911 °C a pod 1394 °C, železo transformuje na mřížku FCC. Měď si své uspořádání krystalové mřížky ponechává až do svého roztavení při teplotě 1083 °C. Uspořádání atomů v krystalické mřížce má velký vliv na vzájemnou mísitelnost kovů, což vede k tomu, že systém Cu-Fe ve výše zmíněném páse hodnot je snáze mísitelný než za nižších teplot, kdy obě složky mají jinou mřížkovou konfiguraci. Jak lze vidět na obr. 1, je binární diagram Cu-Fe charakteristický tím, že nad křivkou solidu, která je přímkou, nedochází k úplnému mísení, nýbrž se zde při ochlazování nachází oblast dvou nemísitelných tavenin, jedné na bázi Cu a druhé na bázi Fe. To je spojováno s relativně vysokou entalpií mísení mědi se železem, která činí 13 kJ/mol. Tato entalpie mísení vede k tomu, že je v binárním diagramu přítomna mezera mísitelnosti. Kombinace koncentrace prvků a rychlosti ochlazování poté ovlivňuje dojde-li k oddělování fází a tvorbě heterogenní mikrostruktury, respektive ovlivňuje jestli budou vznikat a k jak rozsáhlé separaci fází dojde. [14]

Dle článku [31] jsou entalpie mísení ΔH_{mix} dvojic prvků s železem či mědí v ekvimolárním složení následné:

Tab. 1: Entalpie mísení dvojic kovů dle [31]

	kJ/mol		kJ/mol
Cu-Fe	13	Cu-Mn	4
Cu-Co	6	Fe-Mn	0
Fe-Co	-1	Cu-Cr	12
Cu-Ni	4	Fe-Cr	-1
Fe-Ni	-2		

Kombinace kovů, které mají zápornou entalpii mísení jsou vzájemně mísitelné, zatímco kombinace kovů s kladnou entalpií mísení jsou mísitelností závislé na výsledné velikosti Gibbsovy energie, která je ovlivněna velikostí entalpického členu. Dvojice kovů jejichž entalpie mísení se blíží nule se vzájemně mísí jen omezeně. Kobalt je dle tabulky 1 mísitelný s železem, neboť mají zápornou hodnotu entalpie mísení. V systémech Cu-Co, Cu-Fe a Cu-Cr se nachází metastabilní mezery mísitelnosti, tedy mezery mísitelnosti pod křivkou liquidu. To znamená, že v tavenině budou mísitelné, zatímco při ochlazování pod křivku liquidu může docházet k separaci fází. [2], [31]

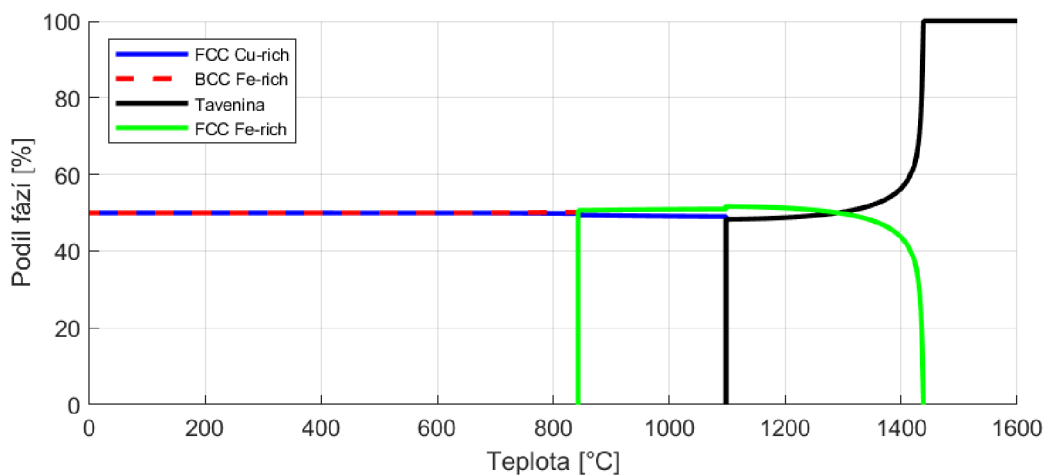
Když je část železa s výrazně kladnou entalpií mísení s Cu nahrazena prvkem, který má s Cu nižší entalpii mísení, dochází k poklesu celkové entalpie mísení dané slitiny. U slitiny mědi, železa a kobaltu lze očekávat, že dojde k promísení kobaltu se železem, zatímco promísení kobaltu s mědí lze očekávat minimální. Mikrostruktura by se poté měla skládat ze dvou fází. Slitina mědi, železa a niklu by měla obsahovat fázi z železa a niklu, zatímco k mísení niklu s mědí by mělo docházet minimálně. Entalpie mísení by v tomto případě měla být ještě o něco nižší než v případě kobaltu, tedy by separace jednotlivých fází měla být mírnější vlivem nižších hodnot výsledné Gibbsovy energie. Mangan je prvek, u kterého se očekává možná rozpustnost v mědi i v

železe. Očekává se, že bude stabilizovat FCC strukturu fáze bohaté na železo. U niklu se očekává, že nebude docházet k jeho mísení s mědí, nebo bude docházet k částečnému mísení. Chrom v kombinaci s mědí nabývá vysokých hodnot entalpie mísení, je očekáváno, že u tohoto vzorku bude celková entalpie mísení největší z ternárních slitin v této bakalářské práci. To by mělo vést k výraznému separování jednotlivých fází.

5.2 Výpočty v ThermoCalcu

K výpočtu rovnovážného množství fází v závislosti na teplotě byl využit software ThermoCalc (verze 2023a) implementující metodiku CALPHAD. Využita byla databáze TCHEA6: High Entropy Alloy v6.1. Výsledné diagramy jsou zobrazeny na obrázcích 5 až 10. Diagramy jsou níže popisovány z důvodů zjednodušení popisu zleva doprava, tedy od nižších po vyšší teploty. Nutno ale brát v potaz, že v rámci odlévání ingotů probíhají veškeré děje spojené s ochlazováním ingotů opačným směrem, tedy z vyšších teplot k nižším. Do diagramů získaných pomocí ThermoCalcu se nepromítanou metastabilní oblasti separace tavenin, a to proto, že výpočty v něm jsou prováděné na základě absolutní rovnováhy systému.

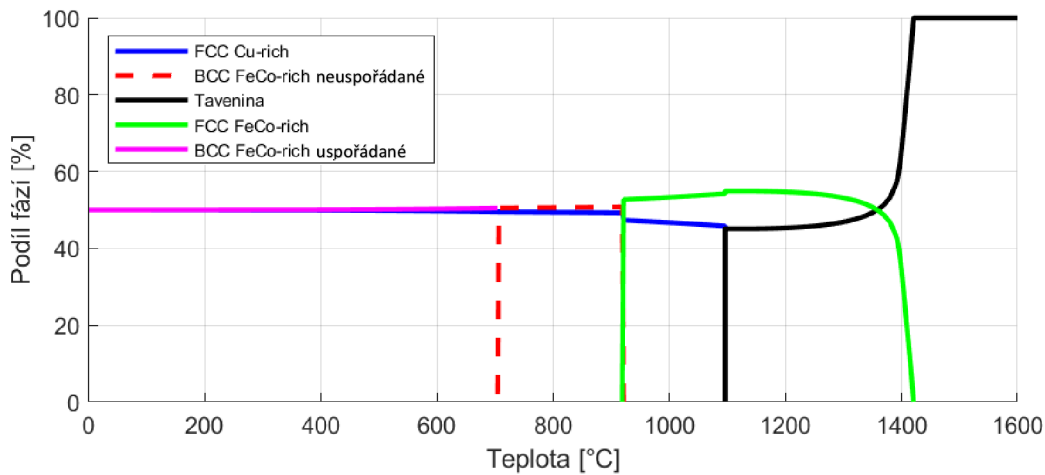
Na obr. 5 je zobrazeno rovnovážné množství fází v závislosti na teplotě pro chemické složení, které odpovídá slitině $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{50}$. Za pokojové teploty se v něm za podmínky pomalého ochlazování z taveniny nachází struktura složená ze dvou fází, což je zapříčiněno kladnou hodnotou entalpie mísení mědi s železem. Tato dvoufázová struktura je tvořena tuhým roztokem bohatým na Fe (Fe-rich) a tuhým roztokem bohatým na Cu (Cu-rich). Fe-rich tuhý roztok má BCC krystalickou mřížku až do teploty $843\text{ }^{\circ}\text{C}$, nad kterou dochází k fázové transformaci a změně krystalické mřížky na FCC. Tuhý roztok bohatý na měď, Cu-rich, má až do teploty $1098\text{ }^{\circ}\text{C}$ krystalovou mřížku FCC. Nad touto teplotou se Cu-rich tuhý roztok taví a v diagramu se objevuje tavenina. Do té se postupně rozpouští také Fe-rich tuhý roztok. V tekutém stavu je měď se železem plně mísitelná a tavení končí při teplotě $1439\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Obr. 5: Rovnovážné množství fází v závislosti na teplotě pro $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{50}$

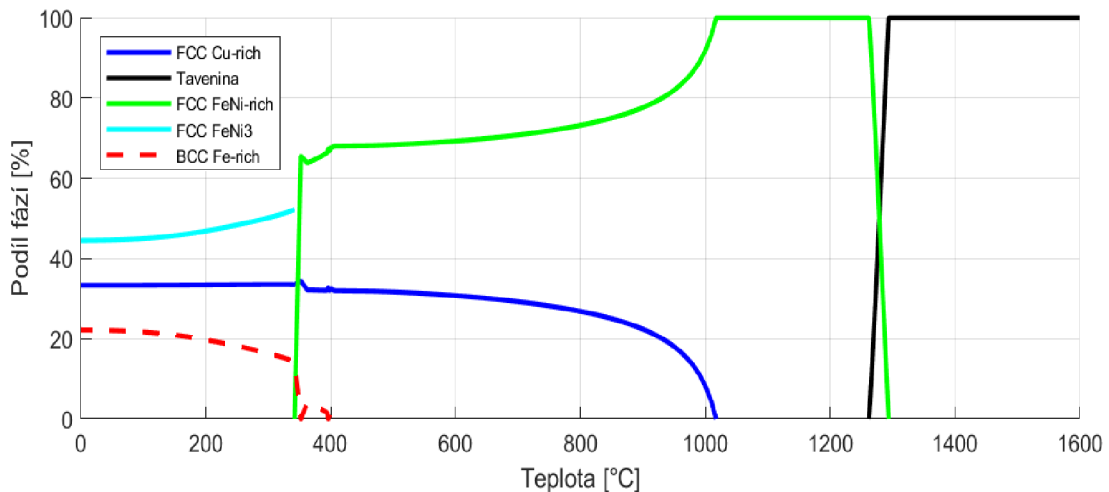
Na obr. 6 je zobrazeno rovnovážné množství fází v závislosti na teplotě pro chemické složení, které odpovídá slitině $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}$. Za pokojové teploty vzniká struktura složená ze dvou fází, což je zapříčiněno kladnou hodnotou entalpie mísení mědi s železem, kladnou entalpií mísení mědi s kobaltem a zápornou hodnotou entalpie mísení železa s kobaltem. Tato dvoufázová struktura je tvořena fází obsahující Fe-Co a čistou Cu. S nárůstem teploty se prvky částečně mísí a vznikají tuhé roztoky, jeden označovaný jako FeCo-rich a druhý s převahou

mědi, označovaný jako Cu-rich. FeCo-rich tuhý roztok má uspořádanou BCC krystalovou mřížku až do teploty 704 °C, kdy dojde k změně uspořádanosti na neuspořádanou BCC. Ta je stabilní až do teploty 920 °C. Za této teploty dochází k přeměně na mřížku FCC. Tuhý roztok bohatý na měď Cu-rich, má až do teploty 1096 °C krystalovou mřížku FCC, poté se Cu-rich tuhý roztok začíná tavit a vzniká tavenina. Do té se postupně rozpouští také FeCo-rich tuhý roztok. V tekutém stavu je měď se železem a kobaltem plně mísitelná a tavení končí při teplotě 1421 °C.



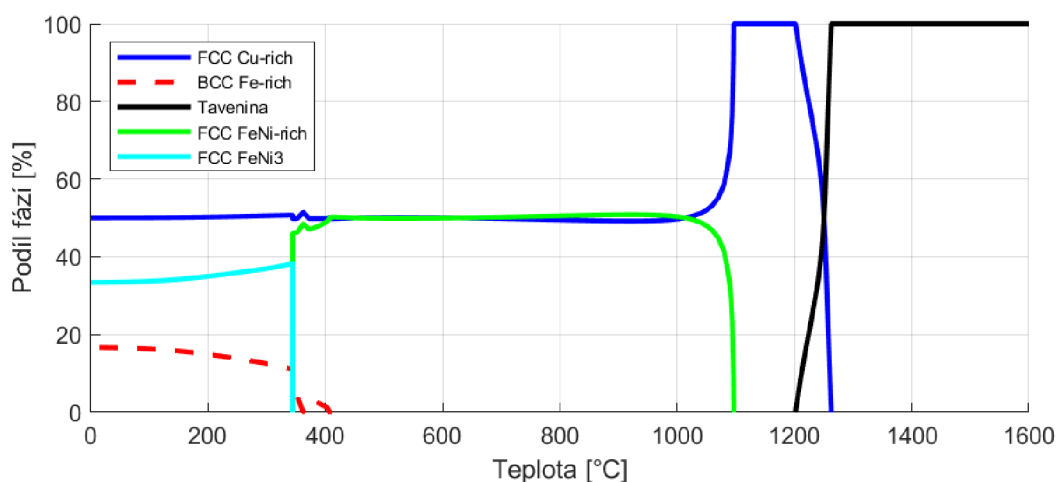
Obr. 6: Rovnovážné množství fází v závislosti na teplotě pro $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}$

Na obr. 7 je zobrazeno rovnovážné množství fází v závislosti na teplotě pro chemické složení, které odpovídá slitině $\text{Cu}_{33}\text{Fe}_{33}\text{Ni}_{33}$. Za pokojové teploty se v něm nachází struktura složená ze tří fází, což je zapříčiněno kladnou hodnotou entalpie mísení mědi s železem, kladnou entalpií mísení mědi s niklem a zápornou hodnotou entalpie mísení niklu s železem. S nárůstem teploty se prvky částečně mísí a vznikají tuhé roztoky, jeden označovaný jako Fe-rich, druhý s převahou mědi, označovaný jako Cu-rich a třetí vzniká intermediární fáze s převahou niklu, označovaná jako FeNi₃. Fe-rich tuhý roztok má BCC krystalickou mřížku zhruba až do teploty 340 °C. Do těchto teplot je přítomna také intermediární fáze Ni-rich, který má FCC krystalovou mřížku. Následně dojde za teploty 342 °C k mísení Fe-rich fáze a FeNi₃ fáze za vzniku FCC fáze bohaté na železo a nikl, tedy FeNi-rich. Za teplot jen o pár desítek vyšších, 398 °C, dochází k částečné zpětné separaci Fe z tuhého roztoku FeNi-rich a za dalšího zvýšení teploty k transformaci Fe-rich tuhého roztoku. Ten se následně mísí s FeNi-rich tuhým roztokem. Cu-rich tuhý roztok má až do 1010 °C FCC krystalickou mřížku, poté se plně mísí s FeNi-rich tuhým roztokem. Tento výsledný tuhý roztok o krystalické mřížce FCC se taví a vzniká tavenina, která od teploty 1294 °C tvoří 100% celkového objemu.



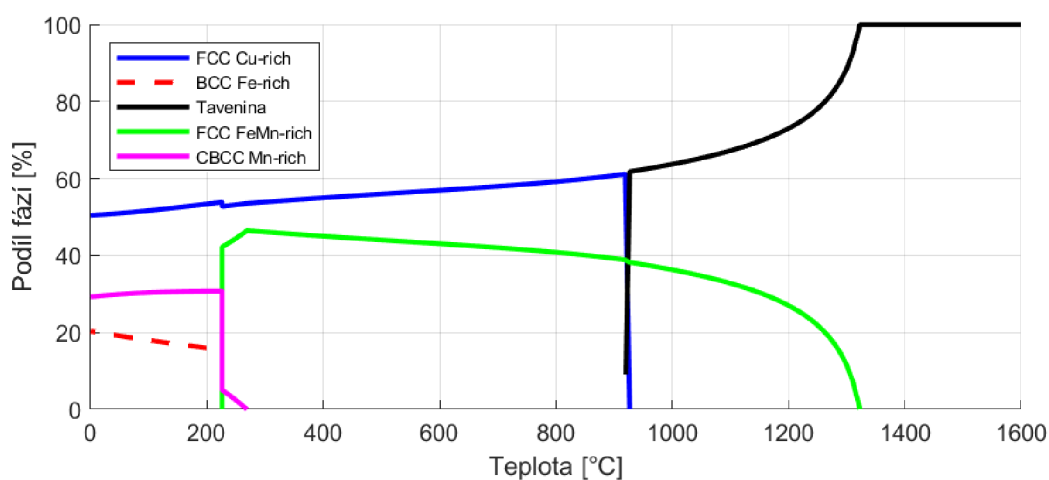
Obr. 7: Rovnovážné množství fází v závislosti na teplotě pro $Cu_{33}Fe_{33}Ni_{33}$

Na obr. 8 je zobrazeno rovnovážné množství fází v závislosti na teplotě pro chemické složení, které odpovídá slitině $Cu_{50}Fe_{25}Ni_{25}$. Za pokojové teploty vzniká struktura složená ze tří fází, což je zapříčiněno kladnou hodnotou entalpie mísení mědi s železem, kladnou entalpií mísení mědi s niklem a zápornou hodnotou entalpie mísení niklu s železem. Prvky se částečně mísí a vznikají tuhé roztoky, jeden označovaný jako Fe-rich, druhý s převahou mědi, označovaný jako Cu-rich a třetí vzniká intermediární fáze s převahou niklu, označovaná jako FeNi3. Fe-rich tuhý roztok má BCC krystalickou mřížku zhruba až do teploty 362 °C. Zhruba do teploty 344 °C je přítomen také intermediární fáze FeNi3, která má FCC krystalovou mřížku. Následně dojde mísení Fe-rich a FeNi3 za vzniku FCC fáze bohaté na železo a nikl, tedy FeNi-rich. Za teplot jen o pár desítek stupňů vyšších, 372 °C, dochází k částečnému zpětnému vyčlenění Fe z tuhého roztoku FeNi-rich a za dalšího zvýšení teploty k tvorbě nového BCC tuhého roztoku. Ten se následně mísí s FeNi-rich tuhým roztokem. Cu-rich tuhý roztok má FCC krystalickou mřížku a do teploty okolo 1070 °C tvoří 50% objemu. Poté se plně mísí s FeNi-rich tuhým roztokem. Tento výsledný tuhý roztok o krystalické mřížce FCC tvoří od teploty 1097 °C 100% objemu. Nad teplotou 1210 °C se taví a vzniká tavenina, která od teploty 1263 °C tvoří 100% celkového objemu zkoumaného materiálu.



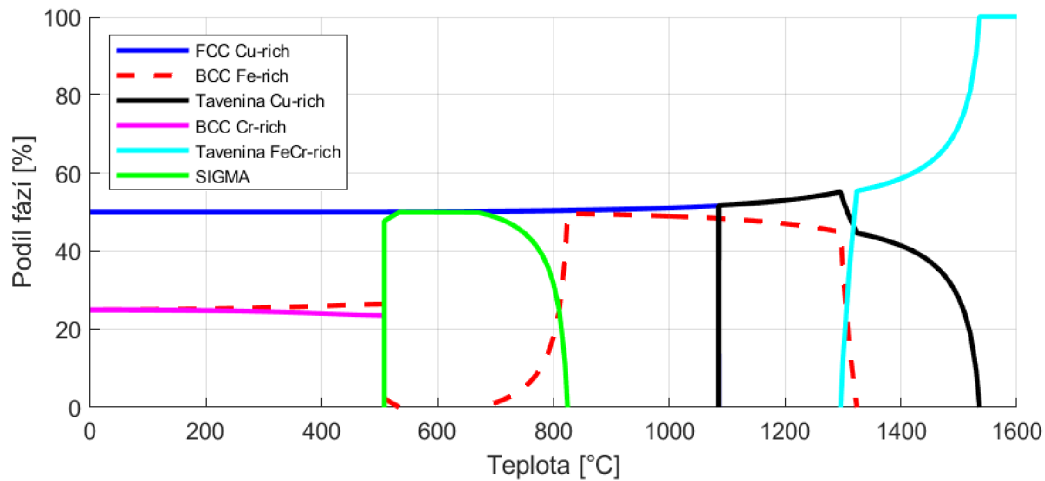
Obr. 8: Rovnovážné množství fází v závislosti na teplotě pro $Cu_{50}Fe_{25}Ni_{25}$

Na obr. 9 je zobrazeno rovnovážné množství fází v závislosti na teplotě pro chemické složení, které odpovídá slitině $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{25}$. Za pokojové teploty vzniká struktura složená ze tří fází, což je zapříčiněno kladnou hodnotou entalpie mísení mědi s železem, kladnou entalpií mísení mědi s manganem a nulovou hodnotou entalpie mísení manganu s železem. Přítomné prvky se částečně mísí a vznikají tuhé roztoky, jeden označovaný jako Fe-rich, druhý s převahou mědi, označovaný jako Cu-rich a třetí s převahou manganu, označovaný jako Mn-rich. Fe-rich tuhý roztok má BCC krystalickou mřížku zhruba až do teploty 226 °C. Následně dochází k mísení Fe-rich a Mn-rich fází za vzniku FCC fáze bohaté na železo a mangan, tedy FeMn-rich, která je přítomná do teploty 1320 °C. Tuhý roztok Mn-rich, který má CBCC krystalovou mřížku je přítomen do teploty 260 °C. Cu-rich tuhý roztok má FCC krystalickou mřížku až do teploty 920 °C, kdy se taví za vzniku taveniny. Do té doby jeho objem mírně roste vlivem částečného mísení s Fe a Mn z jejich tuhého roztoku FeMn-rich, jehož objem s rostoucí teplotou klesá. V tavenině vzniklé z Cu-rich fáze poté probíhá mísení taveniny s FeMn-rich fází až do plného promísení a roztavení 100% objemu, ke kterému dojde při teplotě 1323 °C.



Obr 9.: Rovnovážné množství fází v závislosti na teplotě pro $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{25}$

Na obr. 10 je zobrazeno rovnovážné množství fází v závislosti na teplotě pro chemické složení, které odpovídá slitině $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Cr}_{25}$. Za pokojové teploty vzniká struktura složená ze tří fází, což je zapříčiněno kladnou hodnotou entalpie mísení mědi s železem, kladnou entalpií mísení mědi s chromem a zápornou hodnotou entalpie mísení chromu s železem. Prvky se částečně mísí a vznikají tuhé roztoky, jeden označovaný jako Fe-rich, druhý s převahou mědi, označovaný jako Cu-rich a třetí s převahou chromu, označovaný jako Cr-rich. Fe-rich tuhý roztok má BCC krystalickou mřížku zhruba až do teploty 534 °C. Do teploty 508 °C je přítomen také tuhý roztok Cr-rich, který má BCC krystalovou mřížku. Oba tyto tuhé roztoky následně transformují za vzniku sigma intermediární fáze. Intermediární sigma fáze bývá velmi tvrdá a křehká. V rozmezí teplot 670 °C až 824 °C zaniká za vzniku tuhého roztoku bohatého na železo a chrom, tedy Fe-rich, který má BCC krystalovou mřížku. Tento tuhý roztok se v rozmezí teplot 1295 °C až 1324 °C taví za vzniku taveniny označené v diagramu jako tavenina FeCr-rich. Cu-rich tuhý roztok má FCC krystalovou mřížku až do teploty 1085 °C, kdy se taví na taveninu označenou v diagramu jako tavenina Cu-rich. Obě taveniny se následně mísí a od teploty 1536 °C je přítomna již jen jedna tavenina v celém objemu. Jedná se o jediný případ v této práci, kdy se v diagramu nachází rovnovážná oblast existence dvou separovaných fází.



Obr. 10: Rovnovážné množství fází v závislosti na teplotě pro $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Cr}_{25}$

5.3 Navážka

Pro každou ze zvolených slitin byla nachystána vsázka o přibližné hmotnosti 65 g a požadovaném složení. Pro výpočet hmotností bylo využito převodu zadaných atomárních procent na procenta hmotnostní dle vzorce (6):

$$\%(X) = \frac{A_r(X)}{M_r(X)} \cdot 100 \quad (5)$$

$\%(X)$ značí hmotnostní procenta daného prvku X ve sloučenině, $A_r(X)$ značí relativní atomovou hmotnost prvku X a $M_r(X)$ je relativní molekulová hmotnost sloučeniny, kterou je možno vypočítat jako součet jednotlivých relativních atomárních hmotností násobených počtem molekul daného prvku ve sloučenině. Jednotlivé vstupní hodnoty do výpočtů se nachází v tab. 2.

Následně byly zjištěny hmotnosti navážky pro jednotlivé vzorky. Reálné hmotnosti se od těchto vypočtených hodnot liší pro železo v desetinách gramu, pro zbylé kovy v řádech setinných míst hmotnosti, což je z pohledu experimentálních slitin zanedbatelná chyba.

Tab. 2: Navážka

		Atom. složení [%]	Mol. složení [-]	Hmot. složení [%]	Napočtená hmotnost [g]	Reálná hmotnost [g]	Odchylka [g]	Celková hmotnost [g]
Cu ₅₀ Fe ₅₀	Fe	50,0	55,847	46,8	30,4	30,9	0,5	65,5
	Cu	50,0	63,546	53,2	34,6	34,6	0,0	
Cu ₅₀ Fe ₂₅ Co ₂₅	Fe	25,0	55,847	23,1	15,0	15,4	0,4	65,5
	Cu	50,0	63,546	52,5	34,2	34,2	0,0	
	Co	25,0	58,933	24,4	15,8	15,8	0,0	
Cu ₃₃ Fe ₃₃ Ni ₃₃	Fe	33,0	55,847	31,4	20,4	21,0	0,6	65,7
	Cu	33,0	63,546	35,7	23,2	23,2	0,0	
	Ni	33,0	58,693	33,0	21,4	21,5	0,1	
Cu ₅₀ Fe ₂₅ Ni ₂₅	Fe	25,0	55,847	23,1	15,0	15,2	0,2	65,3
	Cu	50,0	63,546	52,6	34,2	34,2	0,0	
	Ni	25,0	58,693	24,3	15,8	15,8	0,0	
Cu ₅₀ Fe ₂₅ Mn ₂₅	Fe	25,0	55,847	23,5	15,3	15,3	0,0	65,2
	Cu	50,0	63,546	53,4	34,7	34,7	0,0	
	Mn	25,0	54,938	23,1	15,0	15,2	0,2	
Cu ₅₀ Fe ₂₅ Cr ₂₅	Fe	25,0	55,847	23,8	15,5	15,8	0,3	66,1
	Cu	50,0	63,546	54,1	35,2	35,2	0,0	
	Cr	25,0	51,996	22,1	15,1	15,1	0,0	

5.4 Odlévání

Veškerý experimentální materiál byl připraven metodou kalení z taveniny. Odlévání proběhlo ve spolupráci s Odborem slévárenství Ústavu strojírenské technologie FSI VUT Brno na indukční peci Indutherm MC15 (obr. 11). Z důvodu minimalizování oxidace výsledných odlitků při samotném procesu odlévání probíhala tavba ve vakuu a odlévání následně v argonové atmosféře. Kokila byla zhotovena z mědi, která je dobrým tepelným vodičem, a tedy zajistila rychlé ochlazení odlitků. Jednalo se o gravitační lití.



Obr. 11: Vakuová indukční pec Indutherm MC15

5.5 Příprava vzorků v metalografické laboratoři

K prvotnímu dělení vzorků byly využity pily Struers Discotom-2 a ATM BRILLANT 220. Vzorky byly rozříznuty podélně zhruba v jejich ose. Následovalo zalití do vodivé pryskyřice pomocí ATW Opal X-press (obr. 12) a následně broušení pomocí Struers Pedemin-2 na SiC brusných papírech o zrnitostech #800 až #4000. Pomocí stejného přístroje se poté vzorky také leštily na 3 μm a 1 μm diamantové pastě. Z důvodů oxidace vzorků, ke které docházelo v případě přípravy vzorků pomocí suspenze OP-U, bylo nakonec od tohoto kroku úpravy povrchu vzorků upuštěno. Výsledné struktury jsou tedy pozorovány na vzorcích po mechanickém leštění. Z tohoto důvodu jsou na snímcích získaných pomocí elektronového mikroskopu viditelné jemné vlasové rýhy, které vznikly v průběhu leštění.



Obr. 12: ATW Opal X-press

5.6 Vyhodnocování a jeho metody

Fázové složení vzorků bylo získáno pomocí rentgenová difrakce (XRD), která byla měřena na zařízení Philips X'Pert Pro. Snímky mikrostruktury byly pořízeny na skenovacím elektronovém mikroskopu (SEM) Tescan Vega a ZEISS Ultra Plus. Celkové chemické složení experimentálních slitin i jednotlivých fází bylo měřeno pomocí energiově disperzní spektrometrie (EDS), kterou je vybaven SEM ZEISS Ultra Plus. Tvrdost dle Vickerse byla naměřena pomocí tvrdoměru Qness Q10A a měření probíhalo podle normy ČSN EN ISO 6507, tedy diamantovým indentorem tvaru pravidelného čtyřbokého jehlanu o čtvercové základně a s vrcholovým úhlem 136°.

6. Výsledky

6.1 Cu₅₀Fe₅₀

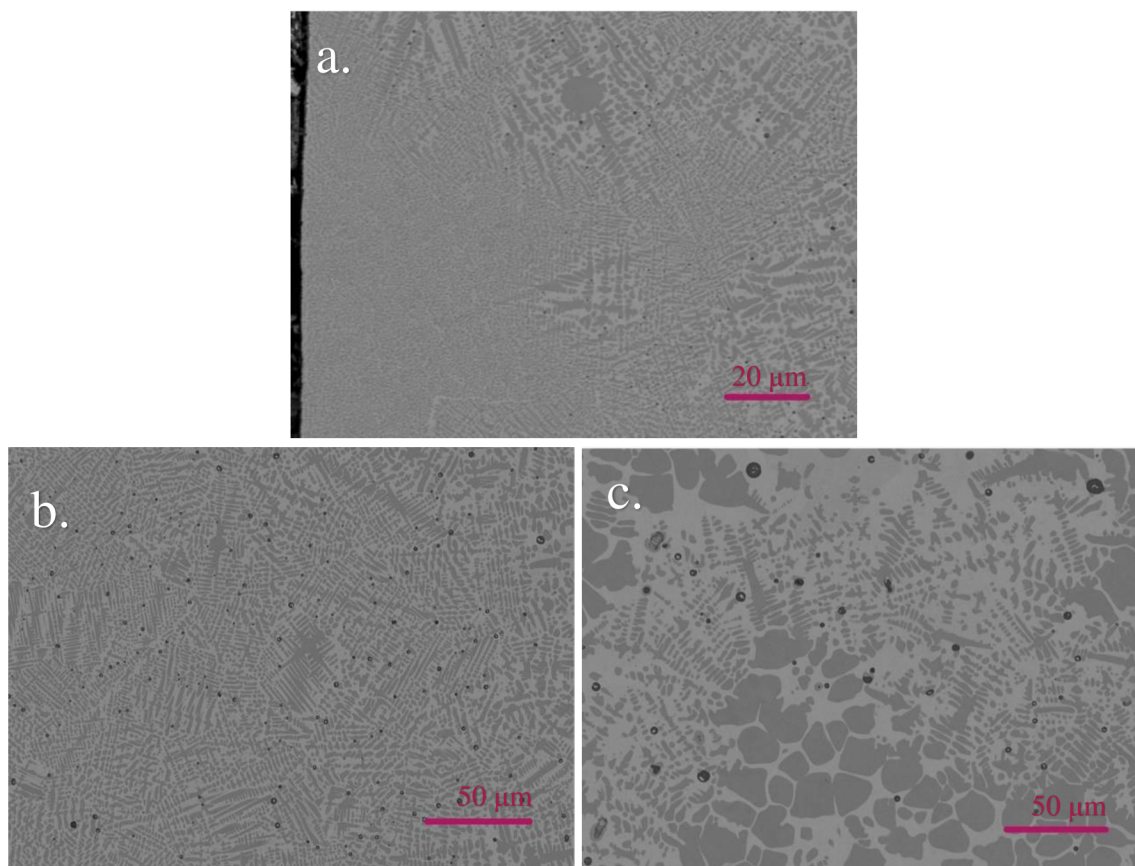
Výsledky XRD analýzy ukázaly, že zkoumaná část odlitku Cu₅₀Fe₅₀ je tvořena z 43,9 hm. % fází s FCC krystalovou mřížkou a z 56,1 hm. % fází s BCC krystalickou mřížkou.

Na obr.13(a) se nachází snímek pořízený blízko kraje ingotu Cu₅₀Fe₅₀. Strukturu tvoří dvě fáze, které jsou navzájem separované. Tmavá fáze na snímku dosahuje vyšších obsahů železa ve své mikrostruktuře, zatímco světlejší z fází je utvořena na bázi Cu. Vlivem podchlazení a nerovností povrchů kokily docházelo k iniciaci nukleace tuhého roztoku Fe-rich, tedy s vyšším obsahem železa. Teplota tavení tohoto tuhého roztoku je vyšší než tuhého roztoku na bázi mědi, proto také tuhla dříve. Tento tuhý roztok Fe-rich utvořil dendritickou strukturu, kdy hlavní osa dendritů má směr teplotního gradientu. Prostor mezi dendrity je poté vyplněn tuhým roztokem na bázi mědi, který má nižší teplotu tavení.

Levá část snímku zachycuje část bezprostředně pod povrchem odlitku. Na povrchu odlitku je zřetelná četná iniciace růstu nových dendritů, které jsou velmi jemné. Různé natočení primárních os dendritů je zapříčiněno prudkostí krystalizace, která byla iniciována na velkém množství míst a dále se šířila od stěny kokily v energeticky výhodných směrech. V této oblasti pozorujeme převážně sekundární osy dendritů, které rostly ve směru kolmém k řezné rovině a jejich rozměry jsou velmi malé, cca 1 μm.

Směrem ke středu odlitku poté dendritická struktura hrubne a nabývá až zakulacených tvarů. V těchto oblastech je hranice vzniklého krystalu a taveniny rovnoměrná a není očekávaný záporný teplotní gradient, který je stěžejní pro směřování tvorby dendritů. V této oblasti již podchlazení nebylo tak intenzivní, jednotlivé fáze mají vyšší tendenci separovat a výsledné struktury jsou tedy i větších rozměrů. Na místech střetů os dendritů lze pozorovat hranice zrn. Zhruba ve středu v horní polovině fotky se poté nachází velká oblast Fe-rich fáze, která má kulovitý tvar a sbíhají se k ní další osy dendritů. Průměr této kulovité oblasti činí zhruba 10 μm. Okolo se poté nachází oblast Cu-rich fáze. Lze uvažovat, že v této části probíhalo ochlazování vzorku nižší rychlostí.

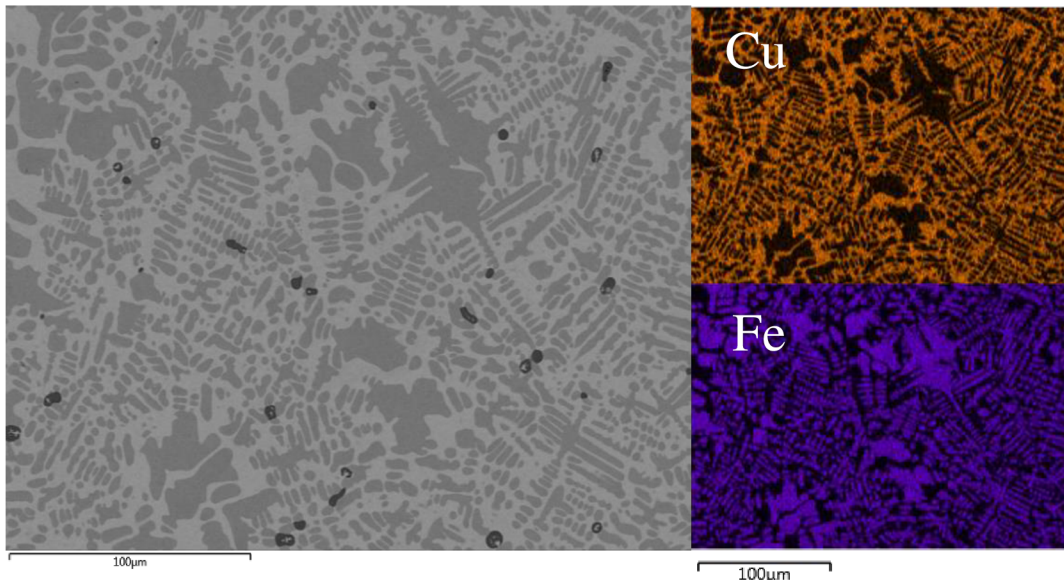
Na obr. 13(b) se nachází snímek pořízený zhruba v jedné čtvrtině průměru ingotu. I zde jsou jasně vidět tmavá dendritická uskupení na železo bohaté fáze obklopená fází bohatou na měď. Tyto dendrity nabývají v celém snímku vzájemně podobných rozměrů a průměr jejich primárních os nabývá rozměrů do 10 μm. To je dobře pozorovatelné například v oblasti uprostřed snímku na primární ose dendritu rostoucí směrem kolmo k povrchu vzorku. Dle směřování jednotlivých dendritických os lze uvažovat také hranice jednotlivých zrn, protože primární směr růstu se individuálně liší pro každé ze sousedních zrn. V celém zorném poli snímku můžeme pozorovat kulovité vměstky, které jsou nahodile rozprostřené.



Obr. 13: Vzorek $Cu_{50}Fe_{50}$ (a) na kraji, (b) blíže ke středu, (c) středová oblast vzorku

Na obr. 13(c) se nachází snímek pořízený zhruba ve středu ingotu. I zde jsou pozorovatelná dendritická uskupení, vzájemné vzdálenosti mezi osami jednotlivých dendritů jsou ovšem větší než u předchozích snímků. Velkou část fotografie tvoří plochy zaoblených útvarů tvořených z Fe-rich fáze, kterou obklopuje Cu-rich. Jedná se pravděpodobně o separaci tavenin. Tento jev je v souladu s teorií nemisitelnosti slitin výše popsanou v teoretické části této práce. S největší pravděpodobností je zapříčiněn nedostatečným podchlazením této části objemu ingotu. Jedná se totiž o středovou část, která je nejvíce vzdálena od povrchu ingotu a tedy od povrchu, kterým bylo odváděno teplo. Vměstky v této části nabývají také větších rozměrů, a to až k 10 μm .

Pomocí energiově disperzní spektrometrie (EDS) bylo zjištěno chemické složení tohoto vzorku. Železo tvoří atomárně 49,87 % z celkové zkoumané plochy, měď poté zbylých 50,13 at. %. Chemické složení tmavší z fází je tvořeno z 87,83 at. % železem, zbylých 12,17 at. % tvoří měď. Světlejší z fází je železem tvořena pouze z 6,42 at. %, měď činí 93,58 at. %. Na obr. 14 je zobrazena mapa chemického složení. Vměstky jsou poté tvořeny oxidy železa a mědi, byl zjištěn také výskyt P a Si.



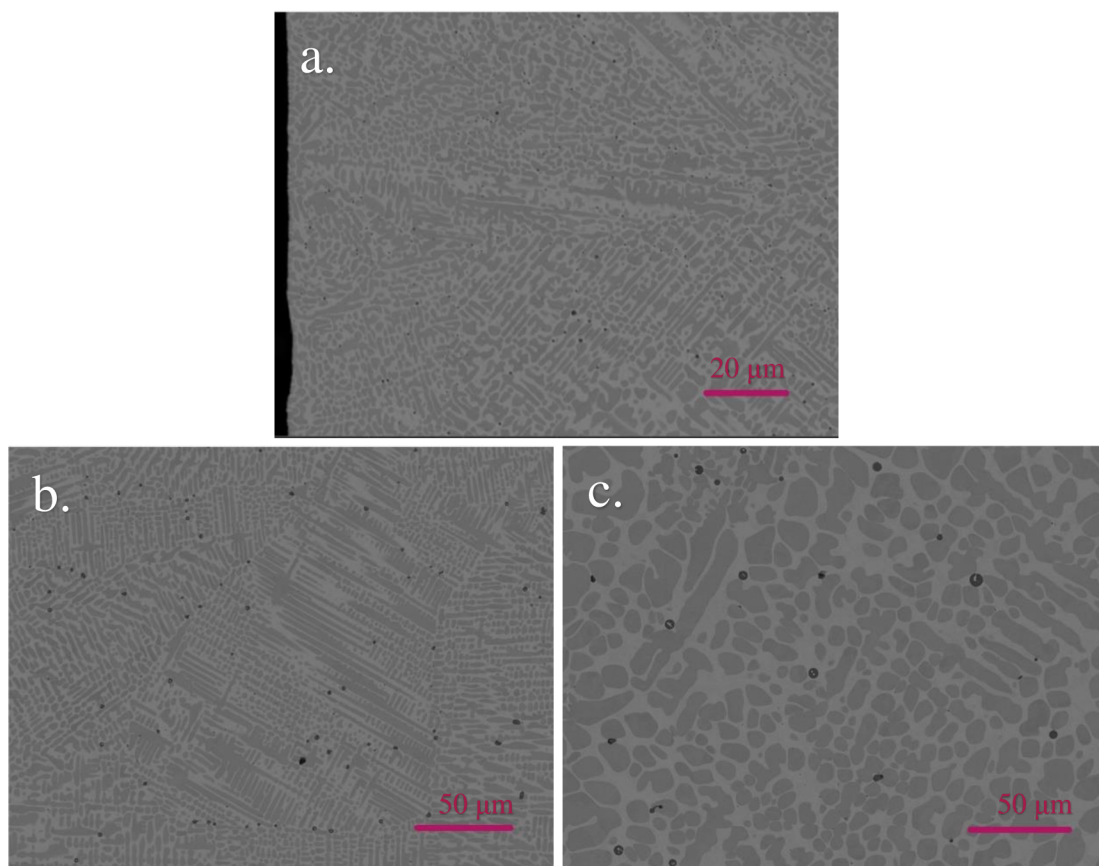
Obr. 14: Mapa chemického složení $Cu_{50}Fe_{50}$

6.2 $Cu_{50}Fe_{25}Co_{25}$

Výsledky XRD analýzy ukázaly, že zkoumaná část odlitku $Cu_{50}Fe_{25}Co_{25}$ je tvořena z 47,2 hm. % fázi s FCC krystalovou mřížkou a z 52,8 hm. % fázi s BCC krystalickou mřížkou.

Na obr. 15(a) se nachází snímek pořízený blízko kraje ingotu $Cu_{50}Fe_{25}Co_{25}$. Strukturu tvoří dvě fáze, které jsou navzájem jasně rozlišitelné. Tmavá fáze na snímku dosahuje vyšších obsahů železa a kobaltu ve své mikrostrukturu, zatímco světlejší z fází je utvořena na bázi Cu. Poměr těchto fází je opticky vyrovnaný, což koresponduje s výsledky získanými pomocí XRD a vede k myšlence, že většina kobaltu se nachází právě ve tmavší fázi. Podchlazení a nerovnosti povrchu kokily zapříčinili iniciaci nukleace tuhého roztoku s vyšším obsahem železa a kobaltu. Ten tvořil dendrity směřující ve směru teplotního gradientu. Prostor mezi dendrity a prostor mezi separovanými částmi tmavé fáze je poté vyplněn tuhým roztokem na bázi mědi, který má nižší teplotu tavení.

Levá část snímku zachycuje povrch odlitku a oblast těsně pod povrchem. Na povrchu odlitku je zřetelná iniciace růstu nových dendritů, jejichž směr růstu se jeví nahodile, nicméně při bližším ohledání jeví známky směřování od povrchu ingotu do jeho středu. Zhruba ve dvou třetinách výšky snímku pozorujeme náznak primární osy dendritu, další můžeme pozorovat v pravém horním rohu. Další primární osy zde nejsou příliš viditelné, pozorujeme převážně sekundární osy dendritů, které rostly ve směru kolmém k řezné rovině a jejichž uspořádání dává tušit směr dendritického růstu. Jejich rozměry jsou malé, průměr primárních os dendritů činí cca 2 μm . Toto číslo je ovšem pouze odhadem, nenachází se zde žádný dendrit rostoucí směrem kolmým k řezné rovině. Dále zde pozorujeme jemnou disperzi vměstků o rozměrech do 1 μm .

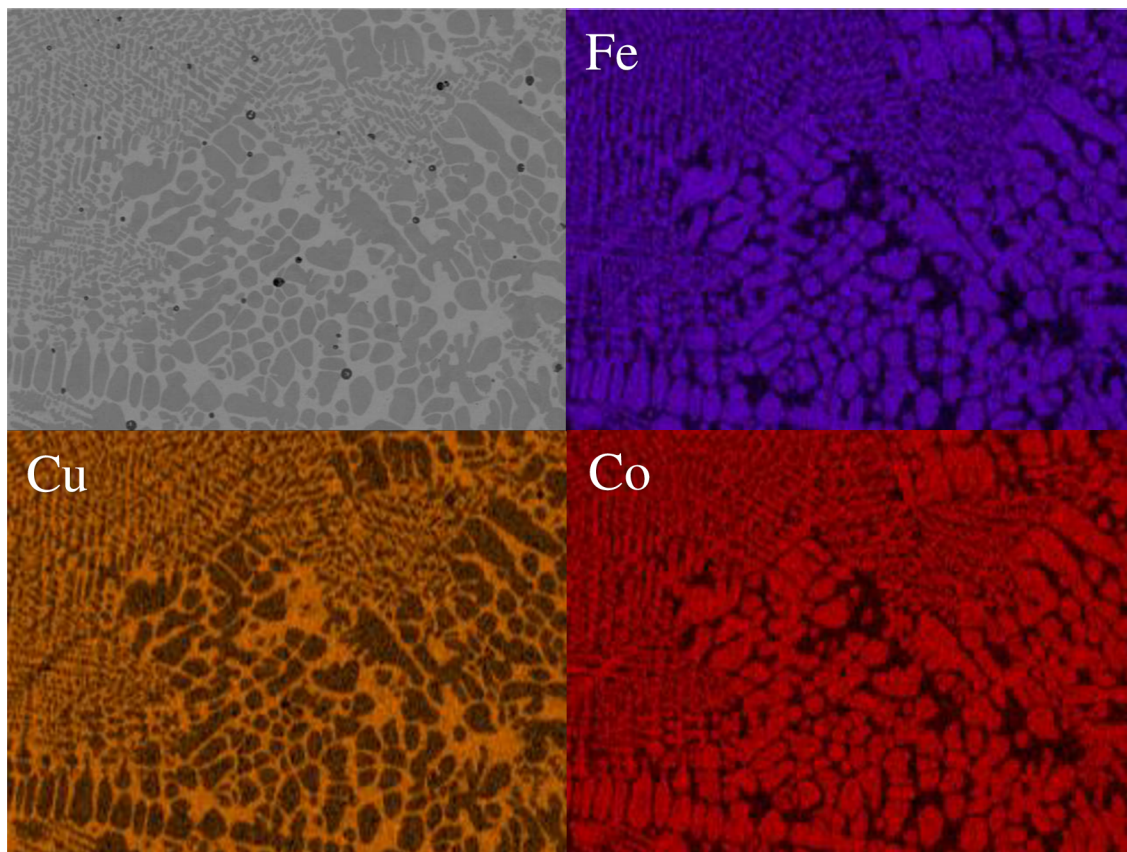


Obr. 15: Vzorek $Cu_{50}Fe_{25}Co_{25}$ (a) na kraji, (b) bliže ke středu, (c) středová oblast vzorku

Na obr. 15(b) se nachází snímek pořízený zhruba v jedné čtvrtině průměru ingotu. Jsou zde zřetelně viditelné hranice zrn, a to především hranice zrna nacházejícího se přímo uprostřed snímku. Hranice se vyznačují tím, že se na nich výrazně mění směr růstu dendritů. Po těchto hranicích je také rozmístěna převážná většina vměstků, které dosahují nejvýše 5 μm v jejich průměru. Dendritická struktura je zde velice dobře viditelná, v krajových oblastech můžeme pozorovat sekundární osy rostoucí kolmo k ploše řezu a ve středové oblasti jsou dobře znatelné osy rostoucí v krystalografické rovině vodorovné s rovinou řezu, nebo v rovině skloněné oproti řezu jen o velice malý úhel. Ačkoli byla tato fotografie pořízena dále od kraje, nabývají dendrity obdobných rozměrů jako na snímku pořízeném u povrchu ingotu. Dle toho lze usuzovat, že se jednalo o části objemu, které byly ochlazovány obdobnou rychlostí.

Na obr. 15(c) se nachází snímek pořízený zhruba ve středu ingotu. I zde jsou viditelné sekundární osy dendritů, které nabírají zaoblených tvarů a tvoří řadově uspořádaná seskupení. Nachází se zde ale především velké oblasti tmavší fáze, které nabírají nepravidelných, ovšem oblých, tvarů. Tyto útvary jsou relativně pravidelně uspořádané a není jisté, zda se jedná o separaci tavenin nebo o sekundární osy dendritů rostoucích kolmo k ploše výbrusu. Dle rozměrů jednotlivých oblastí tuhé fáze bohaté na železo a kobalt a rozměrů oblastí s převahou tuhé fáze bohaté na měď lze usuzovat, že zde již ochlazování neprobíhalo tak rychle jako v předchozích případech bližších povrchu ingotu. Velikosti těchto oblastí zde totiž nabývají až dvojnásobných rozměrů, stejně tak vměstky dosahují větších průměrů, a to až 10 μm .

Pomocí EDS analýzy bylo zjištěno, že železo tvoří 27,27 at. % z celkové zkoumané plochy, měď poté 46,04 at. % a kobalt 26,68 at. %. Chemické složení tmavší z fází je tvořeno z 43,94 at. % železem, 13,69 at. % tvoří měď a 42,38 at. % kobalt. Světlejší z fází je poté tvořena z 3,00 at. % železem, 93,39 at. % mědi a 3,61 at. % kobaltem. Na obr. 16 je zobrazena mapa chemického složení. Vměstky jsou tvořeny oxidy železa a hliníku.

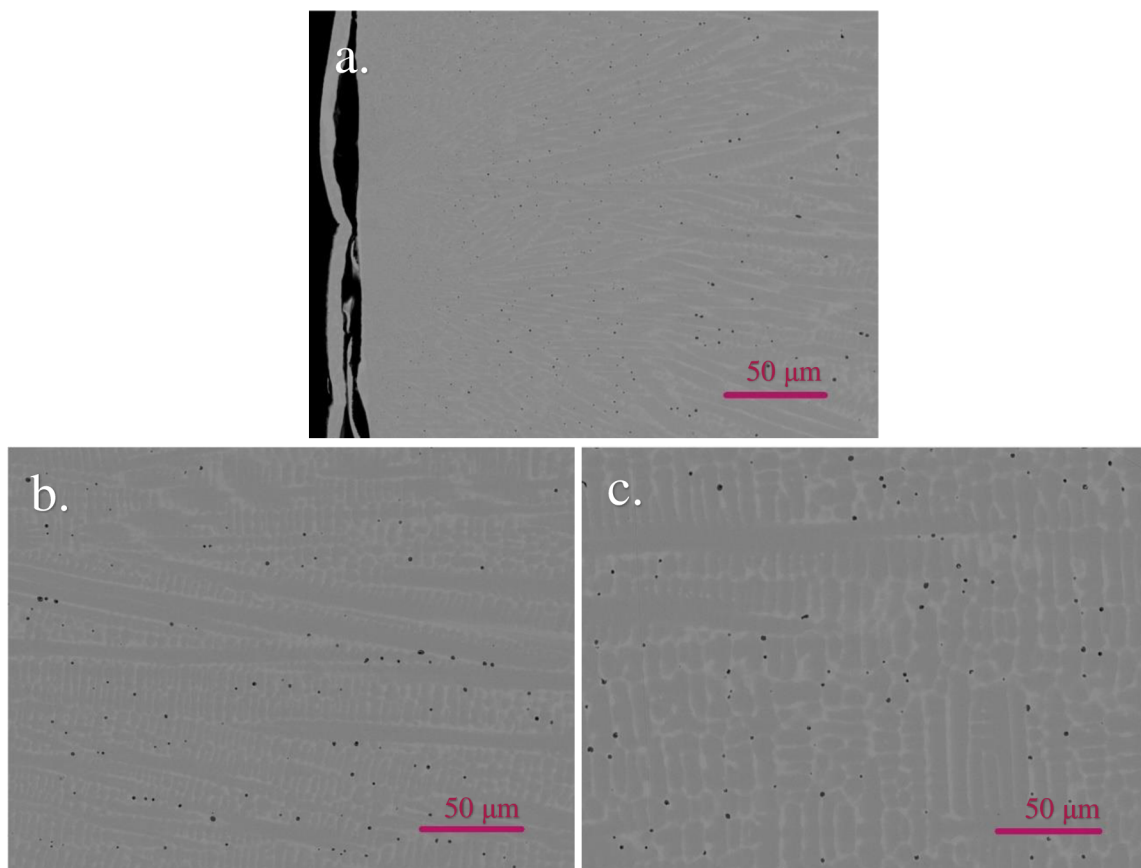


Obr. 16: Mapa chemického složení $Cu_{50}Fe_{25}Co_{25}$

6.3 $Cu_{33}Fe_{33}Ni_{33}$

Výsledky XRD analýzy ukázaly, že zkoumaná část odlitku $Cu_{33}Fe_{33}Ni_{33}$ je tvořena zcela z fází s FCC krystalovou mřížkou. S ohledem na mikrostrukturu je ovšem zřejmá přítomnost dvou fází. V difraktoqramu došlo k překrytí peaků vlivem podobných mřížkových parametrů.

Na obr. 17(a) se nachází snímek pořízený blízko u kraje ingotu. Na tomto snímku je vidět velké množství povrchových míst iniciace tvorby dendritů, které rostou z těchto míst směrem ke středu vzorku ve směru teplotního gradientu. Mikrostruktura blízko u povrchu ingotu je velice jemná, zhruba ve vzdálenosti 50 μm od povrchu výrazně hrubne. Velikost vměstků roste společně s hrubnoucí mikrostrukturou, u povrchu jsou jen těžko zřetelné ve většině případů se nachází obklopeny světlejší z přítomných fází. To je zapříčiněno postupným růstem dendritů tvořených tmavější z fází, které jsou bohaté na železo a nikl a tuhly dříve než světlejší z fází, která je bohatá na měď. Vměstky tedy v tomto případě nebyly místem iniciace růstu dendritů.

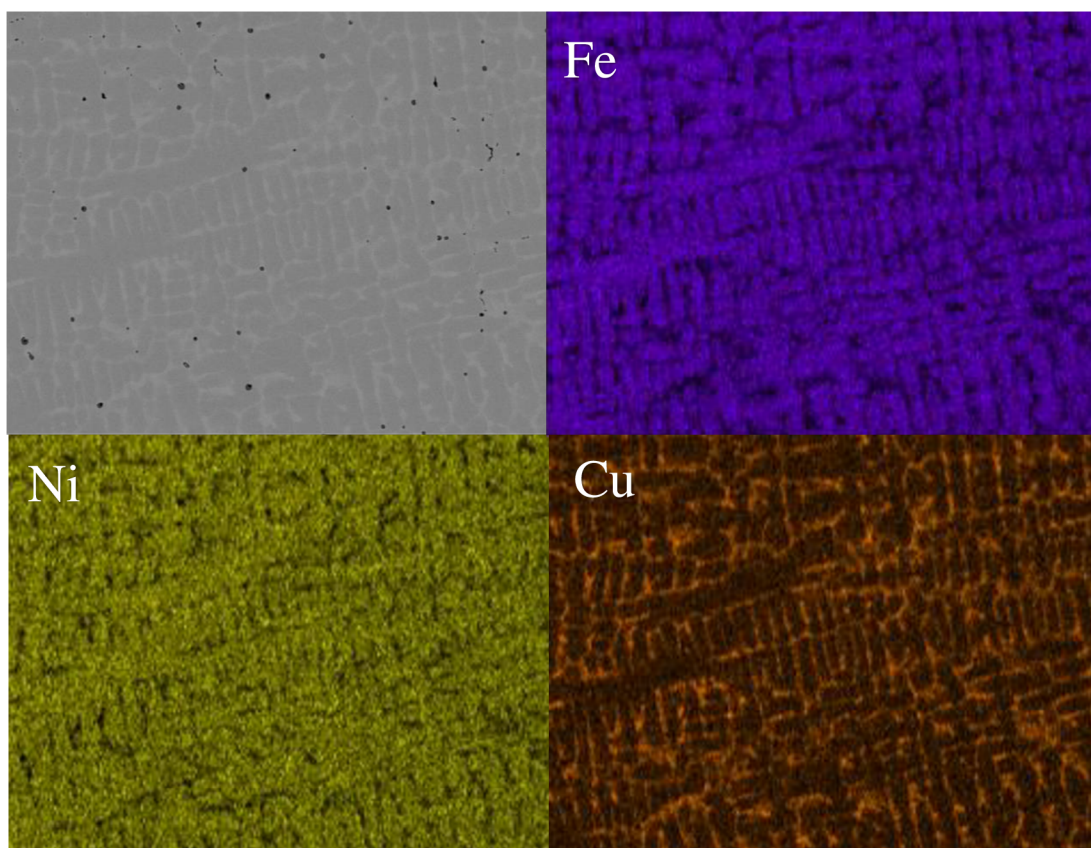


Obr. 17: Vzorek $\text{Cu}_{33}\text{Fe}_{33}\text{Ni}_{33}$ (a) na kraji, (b) blíže ke středu, (c) středová oblast vzorku

Na obr. 17(b) se nachází snímek pořízený zhruba v jedné čtvrtině průměru ingotu. V celé ploše této fotografie jsou jasně zřetelné dendrity rostoucí ve vodorovném směru, (tj. kolmo k povrchu vzorku). Jejich primární osy jsou silné, dosahují průměru zhruba 5 až 10 μm . Jednotlivé hlavní osy jsou vzájemně velmi blízko, sekundární osy jsou proto velmi krátké. Prostor mezi dendrity je vyplněn světlejší fází bohatou na měď a v tomto mezidendritickém prostoru se vyskytují i vměstky kulovitých tvarů, dosahující rozměrů maximálně do 5 μm .

Na obr. 17(c) se nachází snímek pořízený zhruba ve středu ingotu. Oproti snímku pořízenému zhruba v jedné třetině je mikrostruktura hrubší. I zde jsou jasně viditelné dendrity tmavější fáze rostoucí ve vodorovném směru. Jejich primární osy ovšem nabývají rozměrů až 15 μm v průměru a sekundární osy jsou delší než v předchozím případě, a to až 75 μm . Mezidendritické prostory tvořené světlejší fází bohatou na měď jsou vlivem četnosti sekundárních os dendritů jen malé a je zde jasně viditelná převaha tmavější z fází. I zde se vyskytují vměstky pouze v mezidendritických prostorech obklopené Cu fází.

Pomocí EDS analýzy bylo zjištěno, že železo tvoří 35,47 at. % z celkové zkoumané plochy, měď poté 31,18 at. % a nikl 33,36 at. %. Chemické složení tmavší z fází je poté tvořeno z 41,63 at. % železem, 21,39 at. % tvoří měď a 36,99 at. % nikl. Světlejší z fází je poté železem tvořena pouze z 8,08 at. %, měď činí 81,86 at. % a nikl 10,06 at. %. Na obr. 18 je zobrazena mapa chemického složení. Vměstky jsou tvořeny oxidy železa, mědi a hliníku.



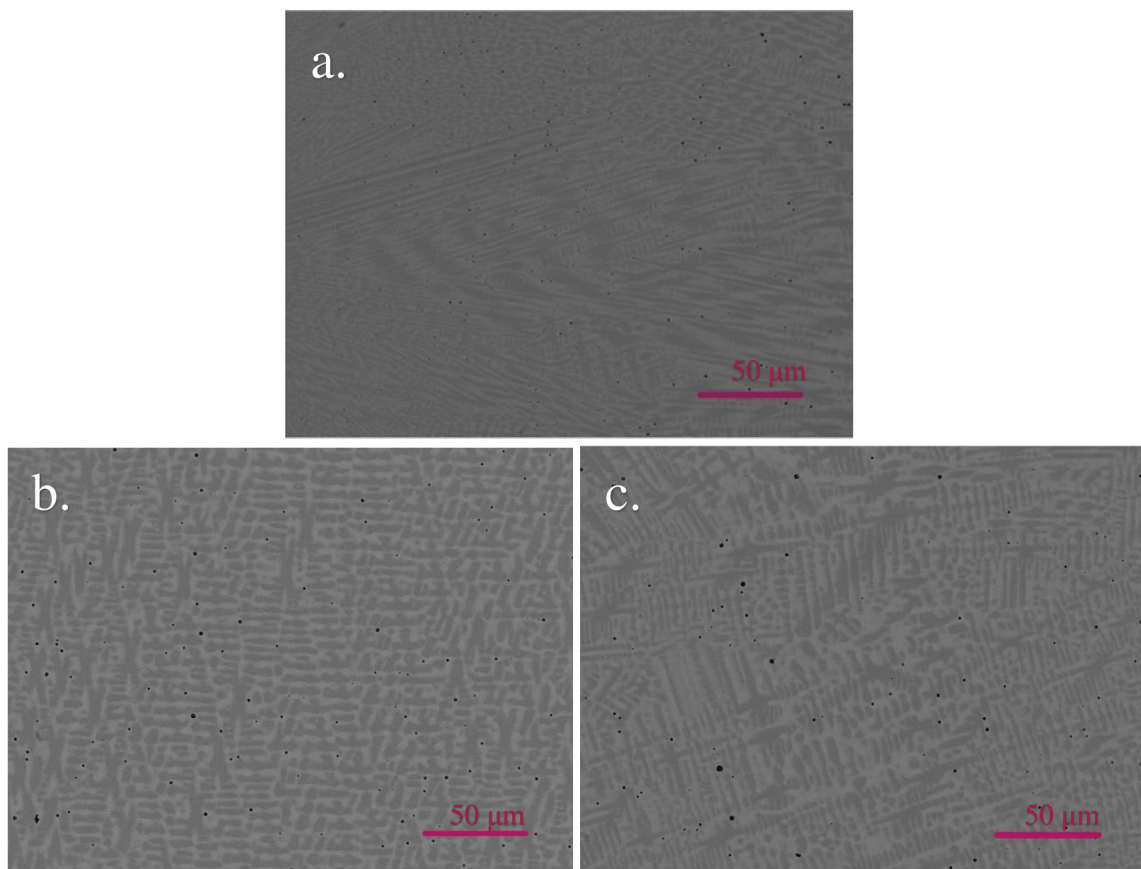
Obr. 18: Mapa chemického složení $Cu_{33}Fe_{33}Ni_{33}$

6.4 $Cu_{50}Fe_{25}Ni_{25}$

Výsledky XRD analýzy ukázaly, že zkoumaná část odlitku $Cu_{50}Fe_{25}Ni_{25}$ je tvořena zcela z fázi s FCC krystalovou mřížkou. S ohledem na mikrostrukturu je ovšem zřejmá přítomnost dvou fází. V difraktogramu došlo k překrytí peaků vlivem podobných mřížkových parametrů.

Na obr. 19(a) se nachází snímek pořízený blízko u kraje ingotu, kdy kraj se nachází na levé straně. Strukturu tvoří dvě fáze, které jsou navzájem separované. Tmavá fáze na snímku dosahuje vyšších obsahů železa a niklu, zatímco světlejší z fázi je utvořena na bázi Cu. Vlivem podchlazení a nerovností povrchů kokily docházelo k iniciaci nukleace tuhého roztoku s vyšším obsahem železa, který utvořil dendritickou strukturu. Hlavní osa dendritů má směr teplotního gradientu a směřuje tedy od povrchu do středu vzorku, a to kolmo k povrchu odlitku. Nerovnosti povrchu ingotu mají poté za následek, že primární osy těchto dendritů nejsou rovnoběžné, ale jsou natočené pod úhlem. Prostor mezi dendrity byl vyplněn tuhým roztokem na bázi mědi, který má nižší teplotu tavení a na snímcích nabývá světlejších odstínů. Tento snímek zachycuje několik zrn, na jejichž hranicích dochází k razantní změně směru růstu dendritů. Hlavní osy těchto dendritů vůči řezné rovině pod úhlem, což vede k tomu, že jsou vidět průměty vícero dendritů do této řezné roviny. Dendrity se jeví uspořádaně v celé ploše snímku. Primární a sekundární osy dendritů ve středové oblasti svírají mezi sebou pravé úhly. Ve spodní oblasti snímku jsou viditelné pouze kulovité útvary bez viditelných os, nicméně jejich pravidelné uspořádání dává tušit, že se jedná o dendrity rostoucí v jiné krystalografické rovině. Velikost dendritů i mezidendritických prostor se se vzdáleností od okraje, který se nachází v levé části snímku, zvětšuje.

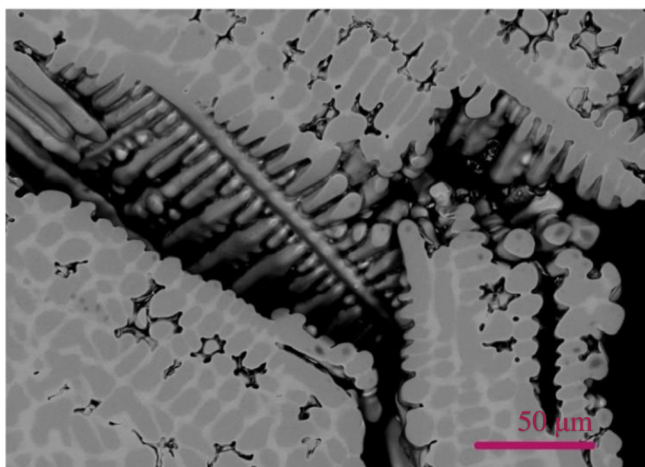
Vměstky jsou přítomny převážně v mezidendritických prostorech vyplněných fází bohatou na Cu a přecházejí z jemné disperze v povrchových vrstvách odlitku až do kulovitých částic o průměru až 5 μm směrem ke středu vzorku.



Obr. 19: Vzorek $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{25}$ (a) na kraji, (b) blíže ke středu, (c) středová oblast vzorku

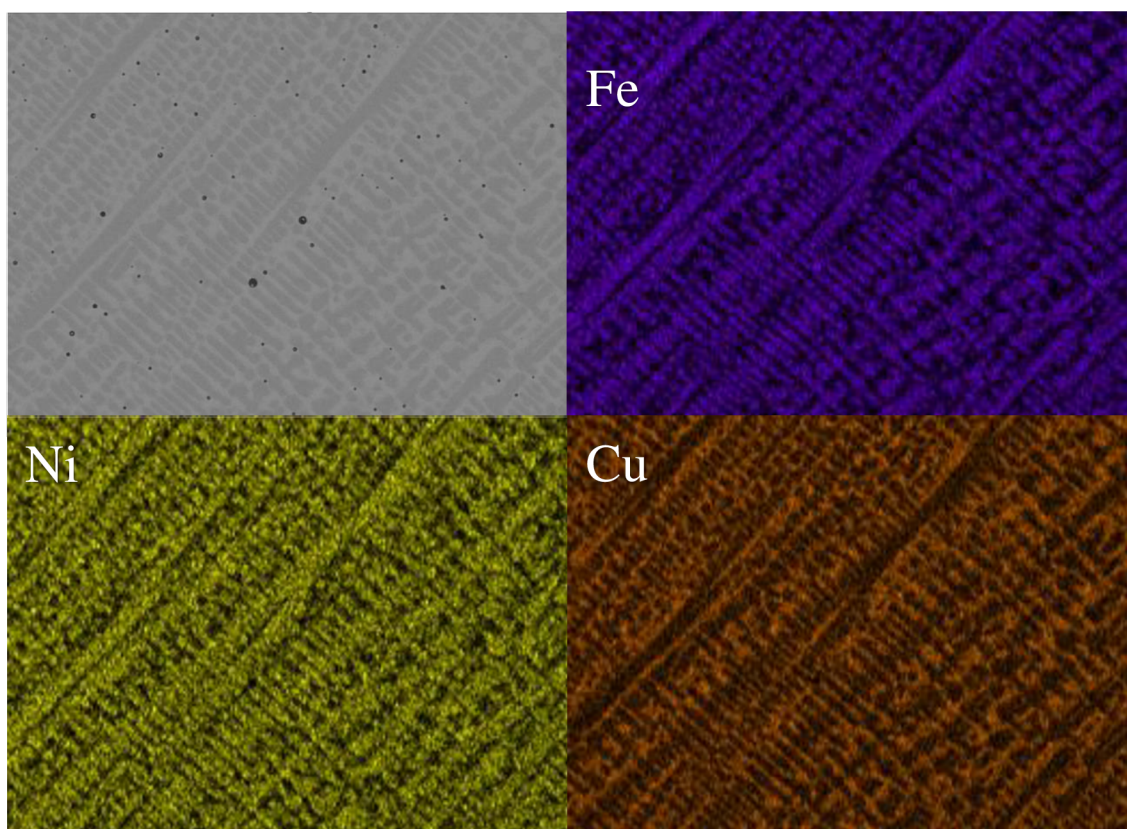
Na obr. 19(c) se nachází snímek pořízený zhruba ve středu ingotu. Oblast se co do rozměrů dendritů, mezidendritických prostor i vměstků neliší od toho, co bylo nafoceno v jedné třetině průměru tohoto ingotu obr. 19(b). Separace do velkých oblastí jedné fáze je v tomto vzorku zcela potlačena, v celém jeho objemu je mikrostruktura jednotná, tvořená z dendritů tmavé fáze bohaté na železo a nikl. Prostory mezi nimi jsou vyplněné fází bohatou na měď.

Obr. 20 poté zobrazuje růst dendritu v oblasti staženiny, která se nacházela pod vtokem odlitku. Hlavní osa tohoto dendritu směřuje z levého horního rohu po diagonále a kolmo k ní vidíme osy sekundární. Tento dendrit je tvořený tuhým roztokem bohatým na železo a nikl, který tuhl dříve než tuhý roztok bohatý na měď. Došlo tedy k utvoření dendritu a následně vlivem uzavření v objemu taveniny ke smršťování kovu při přechodu z kapalné do pevné fáze. To zapříčinilo, že v jisté části objemu, kde by za neustálého přísunu taveniny vznikla mezidendritická oblast fáze bohaté na měď, vznikla staženina. Na výše zmíněném dendritu je jasně patrné, že jeho sekundární osy rostou pravouhle od primární, zatímco vzájemně mezi sebou svírají různé nepravé úhly. To následně při řezu rovinou, která neprochází primární osou zapříčiňuje, že dendrity se jeví jako do řady uspořádané kulovité až oválovité útvary.



Obr. 20: Růst dendritu v oblasti staženiny

Pomocí EDS analýzy bylo zjištěno, že železo tvoří 25,97 at. % z celkové zkoumané plochy, měď poté 48,46 at. % a nikl 25,57 at. %. Chemické složení tmavší z fázi je poté tvořeno z 37,85 at. % železem, 28,68 at. % tvoří měď a 33,47 at. % nikl. Světlejší z fázi je poté železem tvořena pouze z 9,01 at. %, měď činí 79,87 at. % a nikl 11,11 at. %. Na obr. 21 je zobrazena mapa chemického složení. Vměstky jsou tvořeny oxidy železa a mědi, vyskytoval se v nich ale také křemík, mangan a nikl.

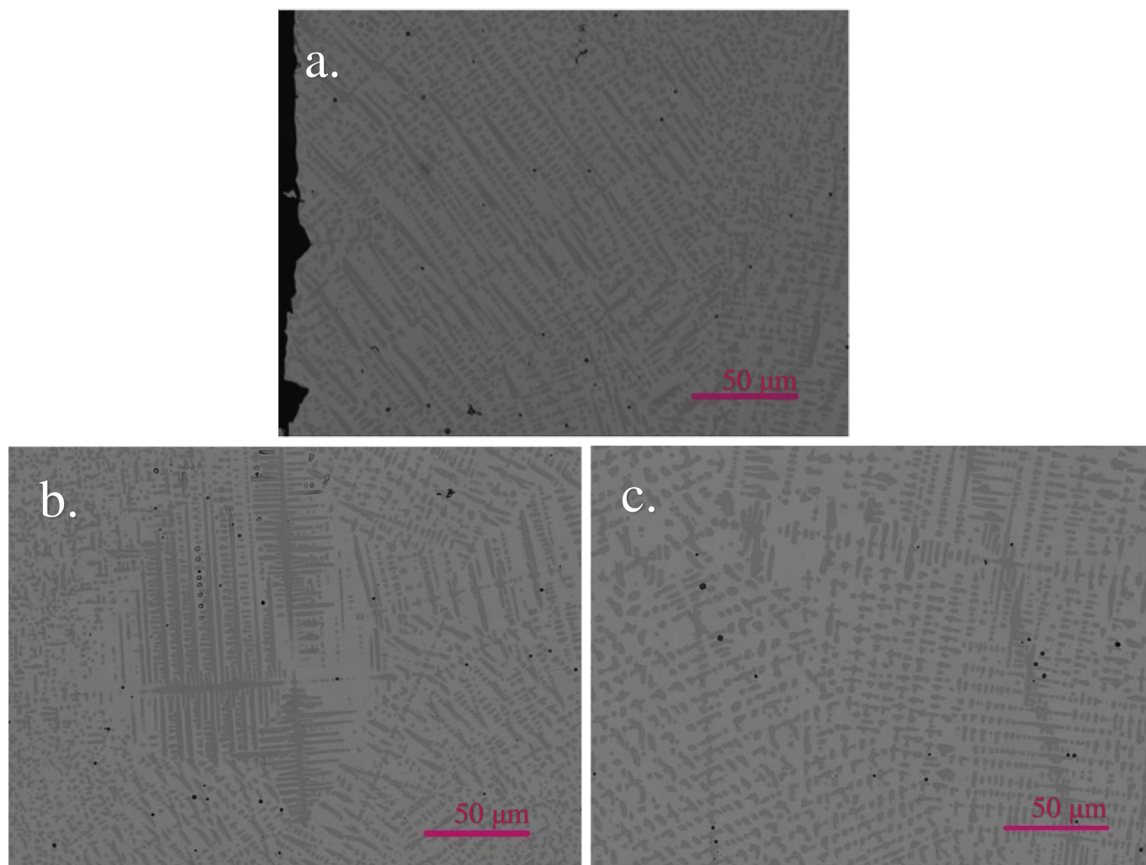


Obr. 21: Mapa chemického složení $Cu_{50}Fe_{25}Ni_{25}$

6.5 $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{25}$

Výsledky XRD analýzy ukázaly, že zkoumaná část odlitku $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{25}$ je tvořena z 32,4 hm. % fází se základem na bázi železa s FCC krystalovou mřížkou a z 67,6 hm. % fází se základem na bázi mědi s FCC krystalickou mřížkou.

Na obr. 22(a) se nachází snímek pořízený blízko okraje ingotu. Na povrchu jsou viditelné nerovnosti, ze kterých se inicioval růst dendritů tmavší z fází, která je bohatá na železo a mangan. Tyto dendrity rostly směrem od povrchu ke středu ingotu. Na tomto snímku vidíme opět několik zrn lišících se směrem růstu dendritů. V mezidendritických prostorech poté nalezneme světlejší fází, která je bohatá na měď a zároveň i na mangan. Opticky je množství světlejší z fází větší než poloviční, což je způsobeno právě přítomností manganu v obou fázích. Entalpie mísení manganu a železa je rovna nule a entalpie mísení mědi a manganu je sice kladná, ale nabývá nízké hodnoty (4 kJ/mol). Mědi je atomárně dvojnásobek než železa a manganu. Mísí-li se poté mangan s oběma těmito prvky, nachází se v obou vzniklých fázích a zapříčiňuje tak, že je světlé fáze bohaté na Cu poměrově více. Rozměry dendritů jsou již u povrchu obdobné jako v celém zbytku objemu ingotu.



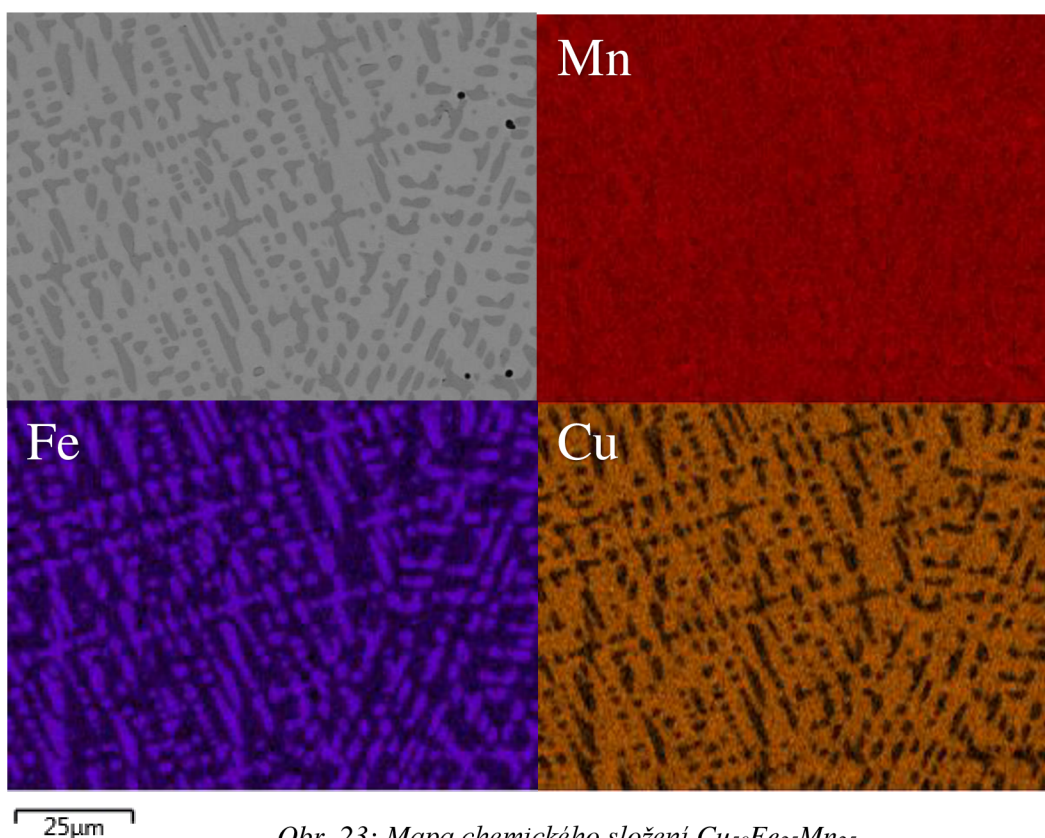
Obr.22: Vzorek $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{25}$ (a) na kraji, (b) bliže ke středu, (c) středová oblast vzorku

Na obr. 22(b) se nachází snímek pořízený blíže ke středu ingotu. Zhruba uprostřed snímku se nachází hlavní osa dendritu, ze které vyrůstají osy sekundární, které se dále větví. Průměry všech těchto os činí zhruba 5 μm . Na obvodu některých větví jsou viditelné načernalé linie, ty nejsou spojeny se strukturou jako takovou, ale vznikly v průběhu leštění vzorku. Světlejší měděná fáze je měkčí a tedy je v průběhu metalografické přípravy vzorku obrušována více, než fáze tmavá. Stejně tak je v průběhu leštění zatlačována směrem do objemu vzorku. Tím vzniká zkoumaný povrch vzorku, kde tvrdší fáze je oproti měkčí světlé vystouplá. V průběhu leštění se

poté mohou tvořit zdánlivé lemy na přelomu těchto fází vlivem schnutí ethanolu. Po pravé straně od středu poté vidíme místo, kde se schází několik zm, z nichž dvě mají stejný směr růstu dendritů. Na fotografii tak vidíme zdánlivě jednu osu jdoucí odshora až po spodní okraj, která je ovšem zhruba v jedné třetině odshora přerušena osou dendritu jiného směru. Dalším možným vysvětlením by také mohlo být, že se opravdu jedná o jednu osu, která probíhá o něco níže než osa zmíněného dendritu, který ji na snímku přerušuje. Tento jev se poté vyskytuje ještě například u osy dendritu, která zdánlivě jde od levého spodního rohu směrem do jedné třetiny pod pravý horní roh a ve svém průběhu je přerušena u středu snímku jinou dendritickou osou.

Struktura vzorku byla v celém rozsahu plochy řezu obdobná, což dokládá také obr. 22(c) pořízený zhruba ve středu ingotu, u něhož jsou rozměry dendritů podobné, jako v případě (b). Mikrostruktura je stejně tak složená z dendritů tmavší fáze a světlejší fáze v prostorech mezi dendrity. Případné vměstky jsou pozorovatelné v mezidendritických prostorech a nabývají zaoblených tvarů. Tmavé útvary nekulovitého tvaru jsou poté s největší pravděpodobností miniaturní staženiny.

Pomocí EDS analýzy bylo zjištěno, že železo tvoří 25,34 at. % z celkové zkoumané plochy, měď poté 50,27 at. % a mangan 24,39 at. %. Chemické složení tmavší z fází je tvořeno 74,25 at. % železem, 8,14 at. % tvoří měď a 17,61 at. % mangan. Světlejší z fází je tvořena ze 70,64 at. % mědi, 4,91 at. % železem a 24,45 at. % manganem. Na obr. 23 je zobrazena mapa chemického složení. Vměstky jsou tvořeny převážně oxidy manganu, vyskytuje se v nich ale také křemík, železo a měď.



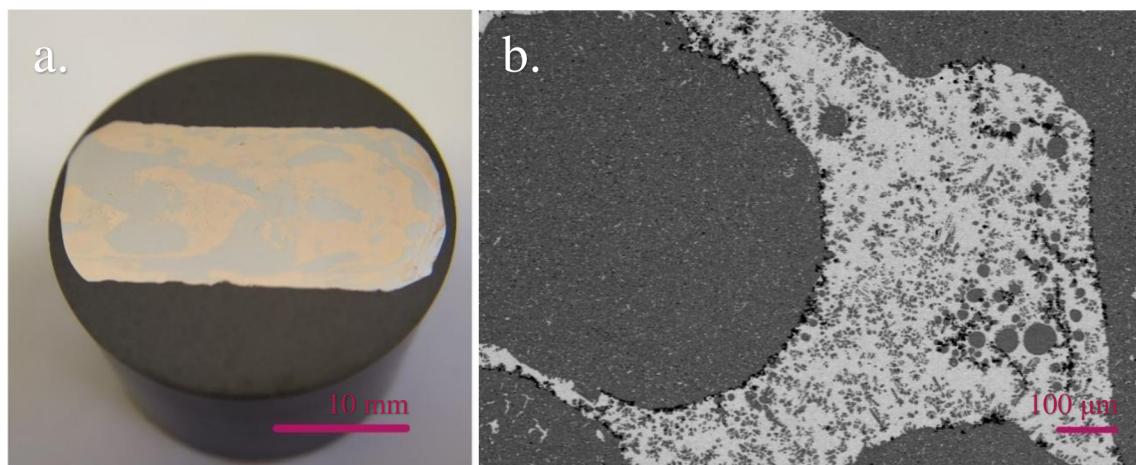
Obr. 23: Mapa chemického složení $Cu_{50}Fe_{25}Mn_{25}$

6.6 Cu₅₀Fe₂₅Cr₂₅

Výsledky XRD analýzy ukázaly, že mikrostruktura odlitku Cu₅₀Fe₂₅Cr₂₅ je tvořena z 67,9 hm. % fází s FCC krystalovou mřížkou a z 32,1 hm. % fází s BCC krystalovou mřížkou.

Na obr. 24(a) se nachází fotografie vzorku Cu₅₀Fe₂₅Cr₂₅ zalitého do vodivé pryskyřice. Z tohoto metalografického výbrusu je i pouhým lidským okem dobře zřetelné, že jednotlivé fáze tvořící odlitek jsou separované do dvou chemicky odlišných fází. Je tedy zřejmé, že u tohoto vzorku došlo k separaci tavenin, které následně individuálně tuhly podle svých teplot tuhnutí.

Obr. 24(b) poté zachycuje detailní snímek z elektronového mikroskopu, kde separovaná tmavší fáze je tvořena tuhým roztokem železa a chromu, zatímco světlá fáze je bohatá na měď a tuhla až po ztuhnutí tmavší z fází. Na hranici těchto separovaných fází jsou viditelné shluky vměstků, a to v dosti četném množství. V oblasti tmavé fáze jsou viditelné drobné disperze měděného tuhého roztoku a v oblasti světlejšího z tuhých roztoků jsou naopak viditelné shluky tmavší z fází, které se často nacházejí v blízkosti vměstků, případně jsou zde viditelné snahy o tvorbu dendritů tmavé fáze. Tyto snahy jsou viditelné i na místech přítomnosti vměstků na rozhraní fází.



Obr. 24: Vzorek Cu₅₀Fe₂₅Cr₂₅ (a) metalografický výbrus, (b) snímek struktury pořízený pomocí SEM

Pomocí EDS analýzy bylo zjištěno, že tmavší z fází je tvořena z 44,27 at. % železem, 13,03 at. % mědi a 41,96 at. % chromem. Zaznamenána byla také přítomnost křemíku, a to v množství 0,74 at. %. Světlejší z fází je poté železem tvořena pouze z 1,94 at. %, měď činí 96,79 at. % a chrom 1,27 at. %. Mapa chemického složení pro tento vzorek nebyla vyhotovena. Vměstky jsou tvořeny oxidy chromu (27,8 at. %), křemíku (15,4 at. %), železa (7,9 at. %) a mědi (1,7 at. %).

6.7 Tvrdosti vzorků

Výsledné tvrdosti HV 1 uvedené v tab. 8 jsou výsledkem aritmetického průměru vždy alespoň deseti naměřených hodnot dle vzorce, kde n je počet naměřených hodnot tvrdosti (7).

$$HV = \frac{1}{n} \times (HV_1 + \dots + HV_n) \quad (6)$$

Uvedené odchylky od aritmetického průměru jsou vypočteny dle (8).

$$\pm 2 \times \sqrt{HV} \quad (7)$$

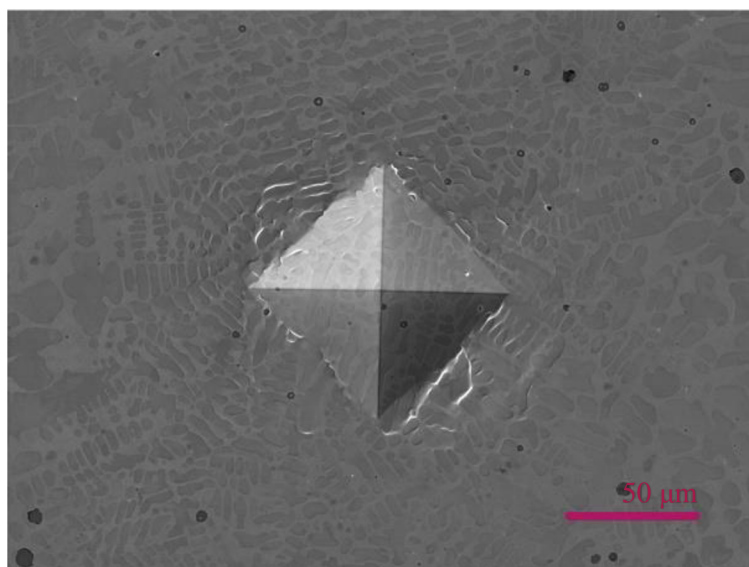
Tab. 8: Tvrlosti zkoumaných materiálů

Vzorek	Průměrná tvrdost HV 1	Odchylka ±
Cu ₅₀ Fe ₅₀	193,08	27,79
Cu ₃₃ Fe ₃₃ Ni ₃₃	154,92	24,89
Cu ₅₀ Fe ₂₅ Ni ₂₅	165,17	25,70
Cu ₅₀ Fe ₂₅ Mn ₂₅	141,75	23,81
Cu ₅₀ Fe ₂₅ Co ₂₅	196,08	28,01

U vzorku Cu₅₀Fe₂₅Cr₂₅, které vyšly výpočtem dle vzorců (6) a (7) jsou ovšem pouze statistické, o vzorku jako celku příliš nevyovídají. Jednotlivé fáze se separovaly natolik, že hranice mezi nimi je vidět i lidským okem bez potřeby využití mikroskopie (obr. 22a). Rozdíly tvrdostí mezi těmito fázemi jsou natolik znatelné, že dosahují až stovky HV 1 a hodnotami průměrné tvrdosti tedy nedisponuje žádná z převažujících fází. Reálné rozložení hodnot tvrdosti Cu₅₀Fe₂₅Cr₂₅ nalezneme v tab. 9 níže. Průměrná tvrdost byla naměřena jako průměr výsledků naměřených pro jednotlivé fáze zvlášť. Detailní pohled na vtisk HV 1 kterým byla měřena tvrdost pořízený na SEM je poté na obr. 23.

Tab. 9: Tvrdest Cu₅₀Fe₂₅Cr₂₅ s reálnou odchylkou naměřených hodnot

Vzorek	Průměrná tvrdost HV 1	Tvrdest Cu-rich	Tvrdest FeCr-rich
Cu ₅₀ Fe ₂₅ Cr ₂₅	163,93	94	261



Obr. 25: Vtisk indentoru pro HV 1 do Cu₅₀Fe₂₅Co₂₅ zachycený pomocí SE, tj. sekundárních elektronů

7. Diskuze

7.1 XRD

Výsledky XRD analýzy ukázaly, že vzorky $\text{Cu}_{33}\text{Fe}_{33}\text{Ni}_{33}$ a $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{25}$ jsou plně tvořeny FCC krystalovou mřížkou. To je zapříčiněno přítomností niklu ve fázi bohaté na železo. Nikl je totiž austenitotvorný prvek, který otevírá oblast austenitu v binárním diagramu Fe-Ni, což vede k existenci austenitické, tj. FCC, fáze i za pokojových teplot. Stejný účinek měl na Fe i mangan ve vzorku $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{25}$, mangan je totiž dle [3] stabilizátorem FCC mřížky v železe a zároveň snižuje velikost entalpie mísení. Společně s rychlostí ochlazování jde nejspíše o příčinu existence FCC Fe-rich fáze místo ThermoCalcem vypočtené BCC Fe-rich fáze. Naměřené hodnoty pro $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{50}$ korespondují s výsledky výpočtů v ThermoCalcu a potvrdily přítomnost dvou fází, jedné BCC bohaté na železo a druhé FCC bohaté na měď. Stejně tak byla u vzorku $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}$ potvrzena přítomnost dvou fází, z nichž jedna odpovídá FCC Cu-rich fázi a tvoří 47,2 hm. % zkoumané plochy vzorku a druhá odpovídá uspořádané BCC FeCo-rich fázi. Ve vzorku $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Cr}_{25}$ je FCC krystalová mřížka zastoupena 67,9 hm. % oproti vypočtenému očekávanému množství zhruba 50 hm. % Cu-rich FCC fáze získané výpočtem v ThermoCalcu.

Naměřené podíly fází ve vzorcích $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{25}$ a $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Cr}_{25}$ lze porovnat s materiálem o stejném složení připraveným práškovou metalurgií, a to díky [32]. $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{25}$ připravené odléváním je plně tvořeno fázemi FCC, zatímco práškovou metalurgií připravený vzorek obsahoval 97,1 hm. % FCC fáze a 2,9 hm. % BCC. V případě $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Cr}_{25}$ byl vzorek připravený práškovou metalurgií složený ze 70,6 hm. % z FCC a 29,4 hm. % z BCC, zatímco odléváním bylo v této bakalářské práci docíleno struktury složené z 67,9 hm. % FCC a z 32,1 hm. % BCC krystalovou mřížkou.

7.2 Mikrostruktura

Dle mikrostruktury lze rozdělit zkoumané vzorky do několika skupin dle podobných strukturních charakterů. První pomyslnou skupinu tvoří $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{50}$ a $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}$. Ty se vyznačovaly jemnou dendritickou strukturou blízko pod povrchem odlévaného ingotu, která se vzdáleností od povrchu hrubla. Struktura pod povrchem je jemnější u vzorku $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{50}$, se vzdáleností od povrchu se rozdíly velikosti dendritů v jednotlivých vzorcích navzájem zmenšují. V obou těchto vzorcích se také vyskytovaly oblasti vyznačující se separací tavenin. V povrchové kůře a oblastech blízko u povrchu docházelo k rychlému odvodu tepla a rychlému tuhnutí taveniny. Blíže ke středu ingotu k odvodu tepla docházelo pomalu, což vedlo k separaci tavenin. Pro dosažení strukturní jednotnosti v objemu celého ingotu u těchto kombinací kovů by bylo zapotřebí zajistit rychlejší ochlazování ve středových oblastech ingotu a tedy lepší odvod tepla z těchto oblastí. Další možností by bylo zmenšení průměru ingotu potažmo odlitku. To je možné pro experimentální odlévání, nikoli však pro praktickou výrobu, kdy jsou požadované rozměrově větší odlitky. Dostatečného odvodu tepla by v praxi šlo docílit například přidáním chladítek do kritických míst.

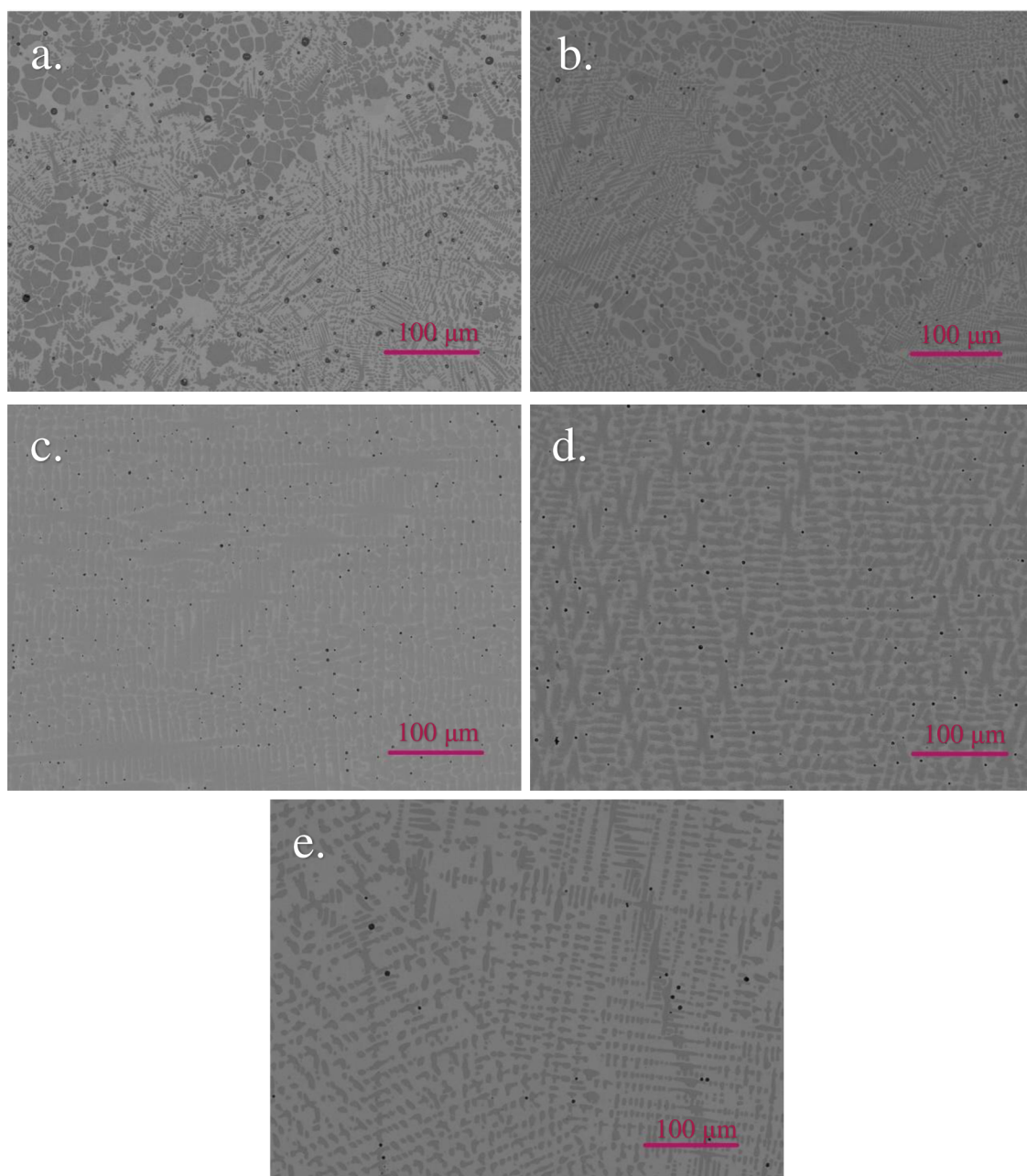
Další strukturně podobnou skupinu tvoří vzorky $\text{Cu}_{33}\text{Fe}_{33}\text{Ni}_{33}$, $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{25}$ a $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{25}$. Mikrostruktura je v celém řezu těchto vzorků relativně jednotná a dendrity jsou blízko u povrchu i ve středu podobných rozměrů. Mezidendritické prostory u $\text{Cu}_{33}\text{Fe}_{33}\text{Ni}_{33}$ jsou velmi malé, což je zapříčiněno poměrem fází v tomto vzorku. Kůra tohoto vzorku má velice jemnou strukturu, která ovšem do 50 μm od povrchu ingotu hrubne a dále je již v celé ploše co do rozměrů dendritů jednotná. Obdobný růst rozměrů struktury je pozorovatelný i u povrchu vzorku

$\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{25}$. Fázové složení tohoto vzorku zapříčiňuje, že mezidendritické prostory jsou větší než u $\text{Cu}_{33}\text{Fe}_{33}\text{Ni}_{33}$ a velmi podobné vzorku $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{25}$. Separaci tavenin na zkoumané ploše těchto vzorků nepozorujeme. Jedná se zřejmě tedy o prvky, které potlačují separaci tavenin a tedy k separaci nedochází, ačkoli bylo dosaženo stejných rychlostí odvodu tepla jako u ostatních zkoumaných vzorků. Struktura $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{25}$ a následně také EDS potvrzují tvrzení z [3], že mangan je mísitelný s mědí i železem a tvoří s nimi fáze bohatou na Fe a Mn a fázi bohatou na Cu a Mn.

Nejradikálnější separaci tavenin lze pozorovat na $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Cr}_{25}$, kde je toto rozdělení viditelné i lidským okem. Tato separace je zapříčiněna vysokou entalpií mísení mědi s chromem, a mědi s železem. Výsledky z analýzy EDS potvrdily přítomnost dvou chemicky rozdílných fází, a tedy bylo potvrzeno, že došlo k promíchání železa s chromem a jejich separaci od fáze bohaté na měď. Pro potlačení separace by bylo nejspíše potřeba pro tento vzorek dosáhnout vyšších rychlostí ochlazování. Z diagramů získaných pomocí ThermoCalcu také vyplývá, že pro tuto soustavu prvků jsou za poměrně vysokých teplot v rovnováze dvě taveniny o rozdílných složeních. V rámci tavby tedy pravděpodobně nebylo dosaženo teploty vyšší než $1536\text{ }^{\circ}\text{C}$, za které by dle ThermoCalcu byla přítomna již jen jedna homogenní tavenina.

Pod vtokovou oblastí byly pozorovány drobné staženiny, největší staženinu lze pozorovat na snímku ingotu $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{25}$ (obr. 20). V ploše celého výbrusu u všech vzorků byly přítomny cizí částice. V případě těchto přítomných vměstků se jedná převážně o oxidy železa a mědi. Tyto částice nabývají kulovitých tvarů a dosahují rozměrů až $10\text{ }\mu\text{m}$. Ve většině případů se nachází v mezidendritických prostorech. Především u $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{50}$ bylo pozorováno jejich rozdělení do dvou sfér, kdy vnější sféra vměstku obsahovala vyšší množství železa a méně mědi než vnitřní sféra. Ve vnější vrstvě vměstků byla zjištěna také přítomnost malého množství fosforu a křemíku.

$\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{33}\text{Ni}_{33}$, $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{25}$ a $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{25}$ ingoty v celé zkoumané ploše obsahovaly dendrity fáze bohaté na železo. Mikrostruktura $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{50}$ a $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}$ obsahuje dendritickou strukturu také, v jejich případě se ovšem ve středové oblasti ingotů vyskytují také oblasti separace tavenin, kdy tavenina Fe-rich tvoří zaoblené útvary obklopené fází Cu-rich. V případě $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Cr}_{25}$ došlo k výrazné separaci Cu-rich fáze a FeCr-rich fáze, která je pozorovatelná i lidským okem. Mikrostrukturou jsou tedy nejvýhodnější $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{33}\text{Ni}_{33}$, $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{25}$ a $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{25}$, z nichž nejstálejší rozměry dendritů v celém průřezu vzorku má $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{25}$, u kterého jsou rozměry dendritů ve středové oblasti obdobné jako přímo u povrchu ingotu. Snímky středových oblastí jednotlivých ingotů jsou na obr. 26.



Obr. 26: Snímky středových oblastí ingotů (a) $Cu_{50}Fe_{50}$, (b) $Cu_{50}Fe_{25}Co_{25}$, (c) $Cu_{50}Fe_{33}Ni_{33}$, (d) $Cu_{50}Fe_{25}Ni_{25}$, (e) $Cu_{50}Fe_{25}Mn_{25}$

7.3 EDS analýza

Výsledky získané pomocí EDS ukázaly, že i přes kladnou entalpii mísení docházelo vždy alespoň k částečnému mísení prvků. Výsledky analýzy jsou přehledně shrnuty v následující tabulce (tab. 10). Z ní je viditelné porovnání s požadovaným složením vzorků. Měřenými plochami rozumíme chemické složení náhodně vybraného místa na výbrusu. Tyto naměřené hodnoty jsou velice blízké požadovaným, největší odchylka byla zaznamenána pro množství Cu v $Cu_{50}Fe_{25}Co_{25}$ vzorku. Tato odchylka činila 4 at. %.

EDS dále potvrdila, že fáze zobrazená na snímcích z elektronového mikroskopu jako tmavší má ve všech ingotech základ na bázi Fe, zatímco světlejší fáze je z převážné části

složena z Cu. Kobalt se dle získaných výsledků mísil převážně s železem a jen v minimálním množství s mědí. To odpovídá jeho entalpii mísení s těmito prvky, která je dle [31] pro Cu-Co kladná a pro Fe-Co záporná, a tedy dochází k jejich mísení. Dle naměřených výsledků se přidáním kobaltu množství mědi v tmavé fázi příliš nezměnilo, zatímco množství Fe ve světlejší fázi kleslo na polovinu (3,0 at. % oproti 6,4 at. % pro $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{50}$). S entalpiemi uvedenými v tomto zdroji a shrnutými výše v tabulce 1 koresponduje také nemísitelnost Cu-Ni, kdy docházelo jen k částečnému velmi omezenému mísení těchto prvků, které je spojeno s relativně nízkou hodnotou jejich entalpie mísení (4 kJ/mol). Ve vzorcích legovaných niklem je pozorováno velké množství Cu v Fe-rich fázi (31,2 at. % pro $\text{Cu}_{33}\text{Fe}_{33}\text{Ni}_{33}$ a 28,7 at. % pro $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{25}$), což je hodnota dvojnásobná oproti obsahu mědi v Fe-rich fázi $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{50}$.

Stejnou hodnotou entalpie mísení disponuje také dvojice Cu-Mn, kdy námi provedené EDS potvrdilo, že dochází k jejich částečnému mísení, kdy téměř 25 at. % světlejší fáze na bázi mědi je tvořeno manganem. Mangan je v mikrostruktuře ingotu rozložen rovnoměrně mezi oběma fázemi, což je z části nejspíše ovlivněno entalpií mísení Fe-Mn, která je rovna nule, zatímco v případě Fe-Ni je entalpie mísení rovna -2 kJ/mol. Ve vzorku legovaném manganem je pozorováno množství Cu v Fe-rich fázi mírně menší než u $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{50}$ (8,1 at. % oproti 12,2 at. % pro $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{50}$). Chrom je v Cu-rich fázi zastoupen jen v minimálním množství a dle očekávání došlo k výrazné separaci tmavší fáze bohaté na Fe a Cr od světlejší fáze, která je tvořena téměř výhradně mědí (96,79 at. %).

Tab. 10: Porovnání požadovaného složení a chemického složení získáno analýzou EDS

		Chemické složení [at.%]			
		Složení požadované	Průměrné hodnoty	Tmavější fáze	Světlejší fáze
$\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{50}$	Fe	50,0	49,9	87,8	6,4
	Cu	50,0	50,1	12,2	93,6
$\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}$	Fe	25,0	27,3	43,9	3,0
	Cu	50,0	46,0	13,7	93,4
	Co	25,0	26,7	42,4	3,6
$\text{Cu}_{33}\text{Fe}_{33}\text{Ni}_{33}$	Fe	33,0	35,5	41,6	8,1
	Cu	33,0	31,2	31,4	81,9
	Ni	33,0	33,4	37,0	10,1
$\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{25}$	Fe	25,0	26,0	37,9	9,0
	Cu	50,0	48,5	28,7	79,9
	Ni	25,0	25,6	33,5	11,1
$\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{25}$	Fe	25,0	25,3	74,3	4,9
	Cu	50,0	50,3	8,1	70,6
	Mn	25,0	24,4	17,6	24,5
$\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Cr}_{25}$	Fe	25,0	-	44,3	1,9
	Cu	50,0	-	13,0	96,8
	Cr	25,0	-	42,0	1,3

7.4 Tvrdost

Nejvyšší tvrdosti dle Vickerse bylo dosaženo v případě $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}$, a to 196 HV 1. Druhé nejvyšší tvrdosti dosáhl ingot $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{50}$ (193 HV 1). Tvrdosti $\text{Cu}_{33}\text{Fe}_{33}\text{Ni}_{33}$ a $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{25}$ vykazují velice podobné hodnoty tvrdosti (154,9 HV 1, respektive 165,2 HV 1). Nejnížší tvrdosti bylo dosaženo v případě $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{25}$ (141 HV 1). Tyto tvrdosti odpovídají výsledkům ze [3], ačkoli mají mírně rozdílné chemické složení, zmíněný článek zkoumal $\text{Cu}_{33}\text{Fe}_{33}\text{Mn}_{33}$, a tedy se jedná o obdobný případ jako u výše zmíněných vzorků $\text{Cu}_{33}\text{Fe}_{33}\text{Ni}_{33}$ a $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{25}$. Hodnoty naměřené pro $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Cr}_{25}$ byly velmi rozdílné pro obě z přítomných fází. Cu-rich bohatá světlejší fáze vykazovala tvrdosti podobné tvrdosti čisté mědi (naměřené hodnoty se pohybují v rozmezí 94 až 99 HV 1), zatímco tmavší fáze bohatá na Fe a Cr vykazovala tvrdosti dosahující až 261 HV 1.

Tvrdost HV 1 umožňuje porovnání s [33], kde proběhlo měření tvrdosti $\text{Cu}_{33}\text{Fe}_{33}\text{Mn}_{33}$. Bylo dosaženo tvrdosti 167 HV 1, tedy vyšší, než v měření provedeném v této bakalářské práci pro $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{25}$. To je s největší pravděpodobností zapříčiněno odléváním do kokily o tvaru klínu. Výsledná mikrostruktura byla jemnější. V [32] byla zjištěna tvrdost práškově připravených a slinovaných vzorků a výsledné hodnoty byly pro $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{25}$ 268,2 HV 0,2 a pro $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Cr}_{25}$ 279,3 HV 0,2. Uvažujeme-li, že měření tvrdosti HV 0,2 je provedeno menším zatížením než HV 1, výsledky tohoto měření by měly dosahovat vyšších hodnot než v případě měření tvrdosti HV 1. To umožňuje alespoň částečné porovnání s v [32] uvedenými hodnotami. Lze tedy říci, že tvrdosti v této bakalářské práci odlitých vzorků jsou nižší, než v případě vzorků připravených práškovou metalurgií. K této úvaze bylo přihlédnuto u tvorby níže uvedené tabulky vzorků seřazených od nejvyšší po nejnížší tvrdost (tab. 11). V této tabulce není zohledněn $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Cr}_{25}$.

Tab. 11: Vzorky seřazené od nejvyšší po nejnížší tvrdost v porovnání s [32] a [33]

Pořadí dle průměrné tvrdosti	Vzorek	Tvrdost
1.	$\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Cr}_{25}$ prášek [32]	279,3 HV 0,2
2.	$\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{25}$ prášek [32]	268,2 HV 0,2
3.	$\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}$	196,08 HV 1
4.	$\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{50}$	193,08 HV 1
5.	$\text{Cu}_{33}\text{Fe}_{33}\text{Mn}_{33}$ klín [33]	167 HV 1
6.	$\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{25}$	165,17 HV 1
7.	$\text{Cu}_{33}\text{Fe}_{33}\text{Ni}_{33}$	154,92 HV 1
8.	$\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{25}$	141,75 HV 1

Nejvhodnější mikstrukturou disponují vzorky $\text{Cu}_{33}\text{Fe}_{33}\text{Ni}_{33}$, $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{25}$ a $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{25}$. Nejvyšších tvrdostních hodnot dosahují $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}$, $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{50}$ a $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{25}$, případně dále $\text{Cu}_{33}\text{Fe}_{33}\text{Ni}_{33}$. Nejvhodnější kombinaci výše zkoumaných vlastností má tedy vzorek $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{25}$.

Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo určit teoretické fázové složení jednotlivých slitin za použití programu ThermoCalc, charakterizovat mikrostrukturu a fázové složení připravených vzorků a zhodnotit vliv legujících prvků.

V experimentální části bakalářské práce byly odlity ingoty $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{50}$, $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{33}\text{Ni}_{33}$, $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{25}$, $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{25}$, $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}$ a $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Cr}_{25}$, z nichž byly následně v metalografické laboratoři připraveny vzorky, na kterých byla pomocí SEM, EDS a XRD provedena fázová a strukturální analýza. Také byla naměřena tvrdost jednotlivých vzorků dle Vickerse. Rovnovážné fázové diagramy byly počítané v programu ThermoCalc. Z výsledků experimentální části lze vyvodit závěry:

- $\text{Cu}_{33}\text{Fe}_{33}\text{Ni}_{33}$ a $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{25}$ jsou plně tvořeny FCC krystalickou mřížkou, a to dvěma fázemi, jejichž peaky se v difraktogramu překrývaly. V $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{25}$ byla zjištěna přítomnost dvou FCC fází, u vzorku $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}$ byla potvrzena přítomnost FCC Cu-rich fáze BCC FeCo-rich fáze. Ve vzorku $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Cr}_{25}$ je přítomna FCC Cu-rich fáze a BCC FeCr-rich fáze.
- $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{33}\text{Ni}_{33}$, $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{25}$, $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{25}$ ingoty v celé zkoumané ploše jeví dendritický charakter struktury, $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{50}$ a $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}$ obsahuje dendritickou strukturu stejně jako oblasti separace fází a v případě $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Cr}_{25}$ došlo k výrazné separaci Cu-rich fáze a fáze FeCr-rich.
- Kobalt a nikl se dle očekávání mísily převážně s železem a jen v minimálním množství s mědí. Mangan byl rozložen rovnoměrně mezi oběma fázemi ve vzorku.
- Nejvyšší průměrné tvrdosti dosáhl vzorek $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Co}_{25}$ (196 HV 1). $\text{Cu}_{33}\text{Fe}_{33}\text{Ni}_{33}$ a $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{25}$ vykazují vzájemně velice podobné hodnoty tvrdosti (154,9 HV 1, resp. 165,2 HV 1) a nejnižší tvrdosti bylo dosaženo v případě $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Mn}_{25}$ (141 HV 1).
- Vzhledem k případné budoucí konstrukční aplikaci zkoumaných slitin vykazují nejlepší mikrostrukturu a vlastnosti vzorky legované niklem a manganem, a to především $\text{Cu}_{50}\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{25}$. Tyto vzorky vykazují v celém objemu odlitku mikrostrukturu o stálém rázu a dosahují relativně vysokých hodnot tvrdostí. Vzorek legovaný kobaltem má oproti nim vyšší tvrdost, nachází se v něm ovšem velké množství oblastí s hrubou strukturou a možnou separací fází. Přísada Cr je v připraveném stavu pro konstrukční aplikace nepoužitelná.

Seznam použité literatury

- [1] MA, E. Alloys created between immiscible elements. *Progress in materials science*, 2005, 50.4: 413-509.
- [2] ZHAO, Jiu-Zhou, et al. Solidification of immiscible alloys: a review. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2017, 30: 1-28.
- [3] MOON, Jongun, et al. A new strategy for designing immiscible medium-entropy alloys with excellent tensile properties. *Acta Materialia*, 2020, 193: 71-82.
- [4] YEH, Jien-Wei. Overview of high-entropy alloys. *High-entropy alloys: fundamentals and applications*, 2016, 1-19.
- [5] VAIDYA, M., et al. Grain growth kinetics in CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys processed by spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 791: 1114-1121.
- [6] LIU, Shichao, et al. A comprehensive investigation on microstructure and magnetic properties of immiscible Cu-Fe alloys with variation of Fe content. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 238: 121909.
- [7] SILBERNAGEL, Arnošt, Vojtěch, HRUBÝ, Miroslav, GREGER a Jiří, NĚMEC, 2011: Struktura, vlastnosti, zkoušení a použití kovů. 1. vyd. Ostrava: Kovosil. 284 s. ISBN 978-80-903694-6-7.
- [8] SUN, Xiaosi, et al. Solidification microstructure evolution of undercooled Cu-15 wt.% Fe alloy melt. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018, 2018.
- [9] ROUČKA, Jaromír. *Metalurgie neželezných slitin*. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2004. ISBN 80-214-2790-6.
- [10] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu II. 2.*, opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002. ISBN 80-7204-248-3.
- [11] ROUČKA, Jaromír. *Slévárenská technologie II*. Brno: Ediční středisko VUT Brno, 1986.
- [12] DVOŘÁK, Milan. *Technologie II*. Vyd. 3., doplněné. Brno: Akademické nakladatelství CERM, 2004. ISBN 80-214-2683-7.
- [13] LAVERNIA, Enrique J.; SRIVATSAN, Tirumalai S. The rapid solidification processing of materials: science, principles, technology, advances, and applications. *Journal of Materials Science*, 2010, 45: 287-325.
- [14] LIU, Shichao, et al. Solidification microstructure evolution and its corresponding mechanism of metastable immiscible Cu₈₀Fe₂₀ alloy with different cooling conditions. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 742: 99-106.
- [15] SMENTKOWSKI, Vincent S. Trends in sputtering. *Progress in Surface Science*, 2000, 64.1-2: 1-58.
- [16] KELLY, Peter J.; ARNELL, R. Derek. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications. *Vacuum*, 2000, 56.3: 159-172.
- [17] PÍŠEK, František; JENÍČEK, Ladislav; RYŠ, Přemysl; CENEK, Mojmír; MAZANEC, Karel et al. *Nauka o materiálu I: nauka o kovech. 4. svazek, Železo a jeho slitiny*. Druhé rozšířené a zcela přepracované vydání. Praha: Academia, nakladatelství Československé akademie věd, 1975.
- [18] BARTHELMY, David. Mineral Species containing Iron. In: Mineralogy Database [online]. 2010 [cit. 04.03.2024]. Dostupné z: <http://webmineral.com/>
- [19] HUSTED, Robert; et al. Iron. In: LANS Los Alamos National Lab [online]. 2011 [cit. 04.03.2024]. Dostupné z: <http://periodic.lanl.gov/>

- [20] Železo, chemický prvek Fe, popis a vlastnosti. Periodická soustava prvků [online]. Copyright © 2009 [cit. 04.03.2024]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/26.html>
- [21] BARTHELMY, David. Mineral Species containing Copper. In: Mineralogy database [online]. 2010 [cit. 04.03.2024]. Dostupné z: <http://webmineral.com/>
- [22] BARTHELMY, David. Mineral Species containing Nickel. In: Mineralogy database [online]. 2010 [cit. 04.03.2024]. Dostupné z: <http://webmineral.com/>
- [23] Nikl, chemický prvek Ni, popis a vlastnosti. Periodická soustava prvků [online]. Copyright © 2009 [cit. 04.03.2024]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/28.html>
- [24] BARTHELMY, David. Mineral Species containing Manganese. In: Mineralogy database [online]. 2010 [cit. 04.03.2024]. Dostupné z: <http://webmineral.com/>
- [25] Mangan, chemický prvek Mn, popis a vlastnosti. Periodická soustava prvků [online]. Copyright © 2009 [cit. 04.03.2024]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/25.html>
- [26] BARTHELMY, David. Mineral Species containing Cobalt. In: Mineralogy database [online]. 2010 [cit. 04.03.2024]. Dostupné z: <http://webmineral.com/>
- [27] Kobalt, chemický prvek Co, popis a vlastnosti. Periodická soustava prvků [online]. Copyright © 2009 [cit. 28.03.2024]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/27.html>
- [28] BARTHELMY, David. Mineral Species containing Chromium. In: Mineralogy database [online]. 2010 [cit. 04.03.2024]. Dostupné z: <http://webmineral.com/>
- [29] Chrom, chemický prvek Cr, popis a vlastnosti. Periodická soustava prvků [online]. Copyright © 2009 [cit. 28.03.2024]. Dostupné z: <http://www.prvky.com/24.html>
- [30] KROUPA, Ales. Modelling of phase diagrams and thermodynamic properties using Calphad method–Development of thermodynamic databases. *Computational Materials Science*, 2013, 66: 3-13.
- [31] TAKEUCHI, Akira; INOUE, Akihisa. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element. *Materials transactions*, 2005, 46.12: 2817-2829.
- [32] LACOVÁ, Anna. *Nemisitelné slitiny založené na systému Cu-Fe připravené metodami práškové metalurgie*. Online, Bakalářská práce, vedoucí Ondřej Adam. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. Ústav materiálových věd a inženýrství, 2022. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/205335>. [cit. 2024-05-17].
- [33] SEMERÁK, Petr. *Příprava slitiny na bázi nemisitelného systému Fe-Cu*. Online, Bakalářská práce, vedoucí Vít Jan. Brno: Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství. Ústav materiálových věd a inženýrství, 2022. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/205379>. [cit. 2024-05-17].