



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

**OVLIVŇOVÁNÍ MIKROSTRUKTURY POLYKOMPONENTNÍ
SLITINY PŘIPRAVENÉ TECHNIKOU SPS**

THE MICROSTRUCTURE OF POLYCOMPONENT ALLOY MANUFACTURED BY SPS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Jaromír Brůža

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Vít Jan, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Student: **Jaromír Brůža**
Studijní program: Strojírenství
Studijní obor: Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce: **doc. Ing. Vít Jan, Ph.D.**
Akademický rok: 2019/20

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:

Ovlivňování mikrostruktury polykomponentní slitiny připravené technikou SPS

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Příprava slitin cestou práškové metalurgie má často za následek výrazně jiné mikrostruktury než jaké vznikají odléváním stejné slitiny. Cílem práce bude popsat vývoj mikrostruktury téměř eutektické polykomponentní slitiny připravené SPS při jejím tepelném zpracování.

Cíle bakalářské práce:

Na základě cílené rešerše pro konkrétní materiálovou skupinu navrhnout a provést modifikaci mikrostruktury materiálu připraveného metodou práškové metalurgie s využitím tepelného zpracování a lokálního natavení materiálu.

Seznam doporučené literatury:

JIN, Xi, Yang Zhou, Lu Zhang, Xingyu Du and Bangsheng Li. 2018. A Novel Fe₂₀Co₂₀Ni₄₁Al₁₉ Eutectic High Entropy Alloy with Excellent Tensile Properties. *Materials Letters* 216 (April). Elsevier B. V.: 144–46. DOI:10.1016/j.matlet.2018.01.017.

GAO, Michael C. et al. (ed.). *High-entropy alloys: fundamentals and applications*. Springer, 2016.

CANTOR, Brian. Multicomponent and High Entropy Alloys. *Entropy*. 2014, 16 (9), 4749-4768. DOI: 10.3390/e16094749. ISSN 1099-4300. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1099-4300/16/9/4749>

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2019/20

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

Bakalářská práce se zaměřuje na mikrostrukturu eutektické vysoce-entropické slitiny FeNiMnAl vyrobenou z prášku použitím metody SPS a její ovlivňování vlivem tepelného zpracování jako přetavením elektronovým paprskem a žíháním. Výsledky jsou porovnány s mikrostrukturou docílenou odléváním.

Klíčová slova

Bakalářská práce, Eutektická slitina, Vysoce-entropická slitina, FeNiMnAl, Prášková metalurgie, Mikrostruktura, SEM, SPS, tvrdost

Abstract

Bachelor thesis is focused on microstructure of eutectic high-entropy alloy FeNiMnAl created from powder using SPS method and modifying it via heat treatment such as melting by electron beam and annealing. Results are compared with microstructure obtained by casting.

Key words

Bachelors thesis, Eutectic alloy, High-Entropy alloy, FeNiMnAl, Powder metallurgy, Microstructure, SEM, SPS, hardness

Bibliografická citace

Citace tištěné práce:

BRŮŽA, Jaromír. Ovlivňování mikrostruktury polykomponentní slitiny připravené technikou SPS. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/125738>.

Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Vít Jan.

Citace elektronického zdroje:

BRŮŽA, Jaromír. Ovlivňování mikrostruktury polykomponentní slitiny připravené technikou SPS [online]. Brno, 2020 [cit. 2020-06-26]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/125738>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Vít Jan.

Rád bych poděkoval svému školiteli doc. Vítu Janovi a Ing. Ondřeji Adamovi za cenné rady a nemalou řadu nových zkušeností v průběhu této bakalářské práce a mého studia. Také bych chtěl poděkovat ostatním pracovníkům VUT FSI a CEITECu za spolupráci.

Prohlášení autora o původnosti

Prohlašuji, že bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně, pod odborným vedením doc. Víta Jana. Současně prohlašuji, že všechny zdroje obrazových a textových informací, ze kterých jsem čerpal, jsou řádně citovány a v seznamu použitých zdrojů.

V Brně dne 29.6.2020

.....
podpis autora
Jaromír Brůža

Obsah

1	Úvod.....	7
2	Literární rešerše.....	8
2.1	Vysoce-entropické slitiny (HEA).....	8
2.1.1	Historie.....	8
2.1.2	Princip stabilizace.....	9
2.1.3	Čtyři základní efekty.....	10
2.1.3.1	High Entropy effect.....	10
2.1.3.2	Sluggish diffusion effect.....	10
2.1.3.3	Severe lattice distortion effect.....	11
2.1.3.4	Cocktail effect.....	12
2.2	Použité metody zpracování a vyhodnocení.....	13
2.2.1	Mechanické legování.....	13
2.2.1.1	Důležité faktory.....	13
2.2.2	Spark Plasma Sintering (SPS).....	14
2.2.2.1	Mechanismy SPS.....	15
2.2.3	DSC.....	16
2.2.4	Žíhání a kalení.....	17
2.2.5	Elektronový paprsek (EB).....	17
2.2.5.1	Přetavování.....	18
2.2.5.2	Elektronová mikroskopie.....	18
2.2.6	Měření tvrdosti.....	19
2.2.6.1	Zkouška Vickers.....	19
3	Experimentální část.....	20
3.1	Zkoumaný materiál.....	20
3.2	Tvorba vzorků.....	20
3.3	Vzorky.....	21
3.3.1	Vzorky č.1 a 2.....	21
3.3.2	Vzorek č.3.....	23
3.3.3	Vzorek č.4.....	24
3.3.4	Vzorek č.5.....	24
4	Výsledky a diskuse.....	25
5	Závěr.....	31
	Použitá literatura.....	32
	Seznam použitých zkratk.....	34

1 Úvod

V nedávné době, se rozmohl vývoj materiálů novým směrem, a to k materiálům s vysokou entropií. Tímto se odemklo mnoho nových kombinací prvků. Materiály s vysokou entropií dokážou dosáhnout překvapivých hodnot vlastností. Na druhou stranu přesné chování této materiálové skupiny se dá velmi těžce předpovídat. Valná většina pokusů v prozkoumávání je vedena skrze odlévání vzorků. V této práci byla slitina $\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{35}\text{Al}_{15}$ vytvořena práškovou metodou a sintrována technikou SPS. Následně žíhána – kalena a natavena elektronovým paprskem v pokusech vyhodnotit formování mikrostruktury.

2 Literární rešerše

2.1 Vysoce-entropické slitiny (HEA)

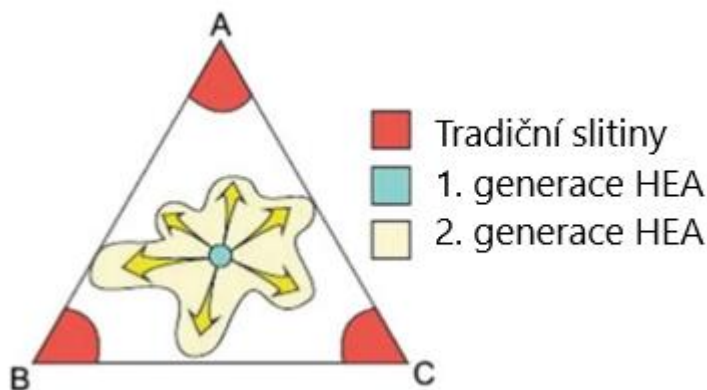
V poslední době se v oblasti vědy materiálního inženýrství rozmohl výzkum ve směru vysoce-entropických slitin. Nejen kvůli jejich unikátním mikrostrukturám, složení a speciálním vlastnostem, ale také z důvodu že binární systémy jsou již prakticky prozkoumány a ternární systémy jsou prozkoumány v oblastech jednoho hlavního prvku, zatímco se zvyšujícím se počtem prvků s různým at. % ve slitině máme velmi málo informací. [2]

2.1.1 Historie

O existenci vysoce-entropických slitin bylo vědomí již před 21. století, avšak experimenty ohledně jejich možném využití začali mnohem později, a to až roku 2004. Na samotném počátku byla pouze myšlenka ohledně podmínek tvorby intermetalik a amorfních slitin. Japonský vědec A. Inoue zmínil 3 podmínky dle vlastních zkušeností. 1. podmínka: Přítomnost alespoň 3 komponenty ve slitině. 2. podmínka: Rozdíl ve velikosti atomů mezi 2 komponenty je minimálně 12 %. 3. podmínka: Negativní mísicí entalpie mezi 2 komponenty. [2,4,5]

Profesor Greer z Univerzity Cambridge navrhl takzvaný princip zmatku. Dle tohoto principu čím více komponentů ve slitině, tím větší chaos čímž by měla s větší jistotou vzniknout amorfní slitina. Profesor Cantor a partneři částečně potvrdili tento princip. Na základě principu profesora Greera, slitiny složené z ekvimolárního množství 20 nebo 16 prvků by měly vytvořit velkoobjemové amorfní slitiny. Avšak výsledky experimentů byli opakem očekávání. Cantor a spol. po vytvoření těchto ekvimolárních slitin našli mikrostrukturu křehké polykrystalické fáze. Zajímavé však bylo, že při studování krystalových struktur obě slitiny byly většinou tvořeny z FCC mřížky, především v oblastech bohatých na 5 prvků, Cr, Mn, Fe, Co, Ni. Cantor a spol. následně vytvořili ekvimolární slitinu z právě těchto 5 prvků a tato slitina vykazovala jednoznačnou jedno-fázovou strukturu.

Tímto způsobem byla definována první generace HEA panem Jien-Wei Yeh: Tuhý roztok o 5 a více hlavních složkách, kde každá složka má minimálně 5 at. % a maximálně 35 at. %. Tato definice implicitně zahrnuje slitiny mající nízké at. procento aditiv a to do 5 at. %. Prvky ve slitině musí být ekvimolární a výsledná mikrostruktura by měla mít pouze jednu fázi. Podobně byla definována i druhá generace s pár zásadními rozdíly. Počet hlavních složek byl snížen na 4 komponenty. Slitina není ekvimolární a struktura je dvou či vícefázová.



Obr. 2.1 Rozdělení druhu slitin ve fázovém diagramu

2.1.2 Princip stabilizace

Druhá definice je již založená na velikosti konfigurační entropie. Definuje vysoce-entropickou slitinu jako slitinu jejíž konfigurační entropie je rovna nebo vyšší než $1,61R$, kde R je plynová konstanta. Vyjádření této definice vypadá takto:

$$\Delta S_{mix} \geq 1,61 R \quad (1.1)$$

Termodynamicky vzato, entropie je funkce a parametr charakterizující chaos. Čím větší je chaos v systému, tím větší je entropie systému. Dle Boltzmannova termodynamického principu entropie systému lze vyjádřit takto:

$$S = k * \ln W \quad (1.2)$$

Kde k je Boltzmannova konstanta a W je termodynamická pravděpodobnost, která reprezentuje celkový počet možných stavů. V případě krystalické mřížky je zde pravděpodobnost v případě 2 prvků zobrazena takto:

$$W_1 = \frac{m!}{m_{1-c}! * m_c!} \quad (1.3)$$

Kde m je celkový počet uzlových bodů mřížky, m_{1-c} je počet atomů prvku A a m_c je počet atomů prvku B. V případě 2 prvků jsou pravděpodobnosti chování i podle druhého prvku. Vyjádřeno proměnnou W_2 . Pokud nebudeme brát teplotu v potaz, tak růst entropie se zvyšujícími se možnými stavy se nazývá konfigurační, nebo mísící entropie. V případě že v systému máme vícero prvků lze ji vyjádřit následovně:

$$S = \sum_{i=1}^n k * \ln W_i \quad (1.4)$$

Tímto jsme se dostali k samotné stabilizaci slitiny. Podmínek pro krystalizaci slitiny je několik, avšak zásadní podmínka je podmínka termodynamiky, také známá jako Gibbsova volná energie. Tato podmínka nám říká, že aby mohla slitina sama od sebe změnit fázi (např.: zkrystalizovat) musí být Gibbsova volná energie záporná neboli systém musí svou změnou snižovat svou energii. V opačném případě k ději nemůže samovolně dojít. Tuto termodynamickou rovnici lze vyjádřit takto:

$$\Delta G = \Delta H - T * \Delta S \quad (1.5)$$

Kde G je Gibbsova volná energie [J], H je entalpie systému [J], T je teplota systému [K] a S je entropie systému [J/K]. V případě klasických slitin s jedním hlavním prvkem vytváříme slitinu tak aby její výsledná entalpie byla co nejnižší, jelikož entropie takové slitiny dle rovnice (1.4) bude velmi nízká. Naopak v případě vysoce-entropických slitin je jejich vnitřní energie (a tím pádem i entalpie) zásadně vyšší, z těchto důvodů se držíme v relativní blízkosti ekvimolárního rozdělení prvků. Tak si zajistíme vysokou entropii pro stabilizaci slitiny.

2.1.3 Čtyři základní efekty

Jako další znaky jsou známé takzvané “core effects“ (česky základní efekty). Jedná se o 4 rozdíly v porovnání s konvenční (nízko-entropickou) slitinou. První je termodynamický efekt známý jako “High Entropy effect“. Druhý je kinetický efekt známý jako “Sluggish diffusion. Třetí je strukturní efekt známý jako “Severe lattice distortion. Čtvrtý je vlastnostní efekt známý jako “Cocktail effect“. [1,2,3,5]

2.1.3.1 High Entropy effect

Tento efekt funguje jako stabilizátor slitin. Jedním z důkazů funkčnosti je Gibbsovo fázové pravidlo používané u konvenčních slitin pro určení celkového počtu fází ve slitině. Matematicky se toto pravidlo dá zapsat takto:

$$P = C + 1 - F \quad (1.6)$$

Kde P je počet fází v rovnováze, ve slitině za konstantního tlaku, C je počet komponentů a F je maximální počet termodynamických stupňů volnosti. Za tohoto předpokladu by pěti-komponentová vysoce-entropická slitina měla mít maximálně 6 rovnovážných fází, ale vysoce-entropické slitiny ve většině případů tvoří jednoduché fáze jako BCC a FCC. Mnoho experimentů také ukazuje, že počet fází ve slitinách je značně menší, než co nám napovídá Gibbsovo fázové pravidlo [6,7].

2.1.3.2 Sluggish diffusion effect

Tento efekt je čistě porovnávací vůči konvenčním slitinám. Jien-Wei Yeh zkoumal formování vakancí ve vysoce-entropických slitinách a porovnal difuzní koeficienty pro čisté kovy, nástrojové oceli a vysoce-entropické slitiny [6]. Jeho zjištění o rychlostech difuze je následovné:

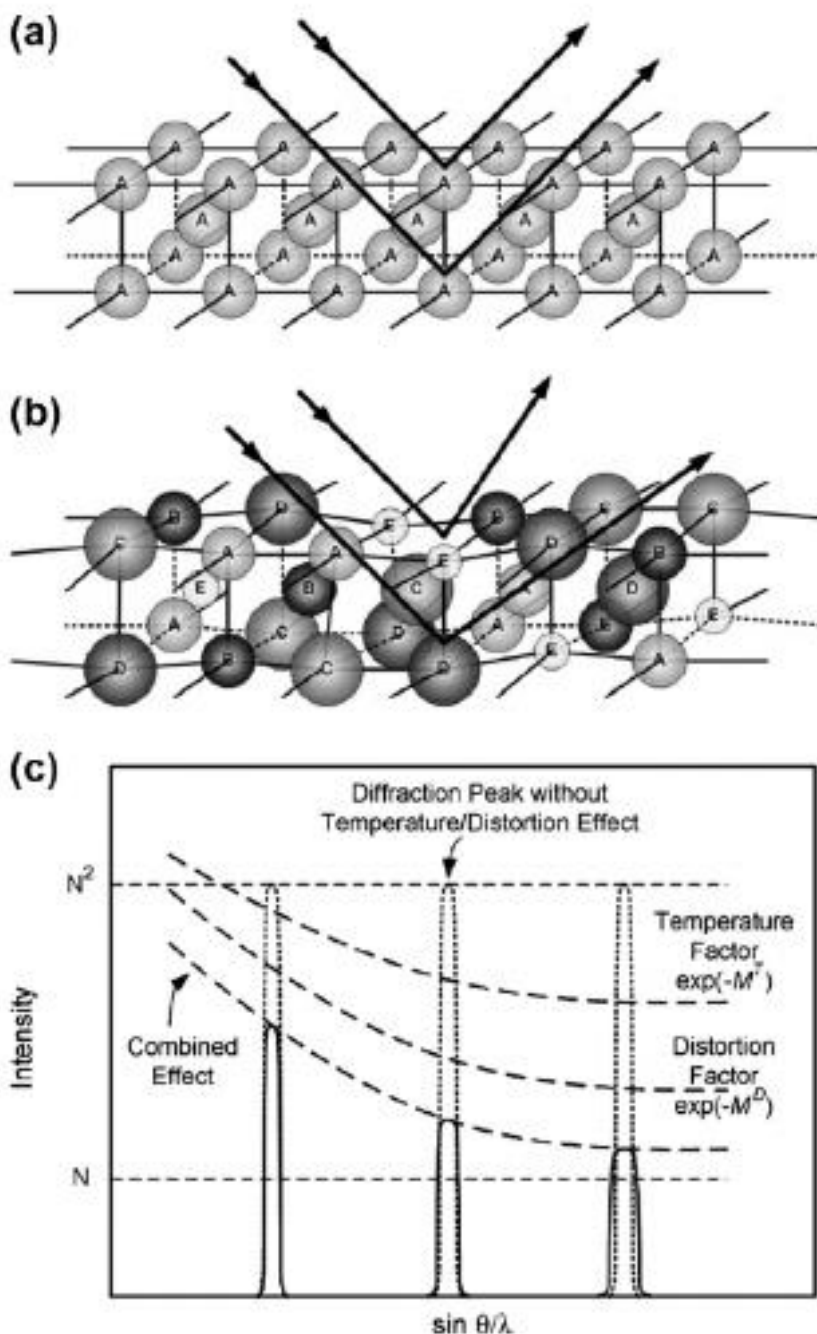
HEA <nástrojové oceli <čisté kovy

Vysoce-Entropické materiály difundují především vakančně. Hlavní problém takové difuze poté závisí na různorodosti mřížky, co se prvků týče. Což znamená, že v některých bodech mřížky se může atom dostat do pasti, jelikož okolní atomy na něj působí různými vazebnými silami [5]. Takový atom poté potřebuje značně větší množství energie k opětovnému uvedení do pohybu.

Dalším výsledkem tohoto efektu je tvorba nanoprecipitátů. Důvodem je komplexnost struktury HEA, která dovoluje precipitátům velmi rychle nukleovat, avšak zásadně zpomaluje jejich růst. Jako vysvětlení této nízké rychlosti difuze se používá další z efektů a tím je vážné zakřivení mřížky.

2.1.3.3 Severe lattice distortion effect

Krystalická mřížka vysoce-entropických slitin je tvořena mnoha prvky, které mají různou velikost atomů. To má za následek deformaci mřížky mnohonásobně větší než u slitin s jedním dominantním prvkem. Důkaz o tomto efektu získal Jien-Wei Yeh [8] pomocí rentgenového záření viz. obr. 2.2. Jeho výzkum zahrnoval řadu vzorků od čistého kovu až do vysoce-entropické slitiny CuNiAlCoCrFeSi. Z počátku rentgenová difrakce připomínala vliv teplotních efektů. S pokračujícím přidáváním prvků snižování intenzity pokračovalo hluboko pod teplotní vlivy vlivem přibývající rozmanitosti velikostí atomů v mřížce.



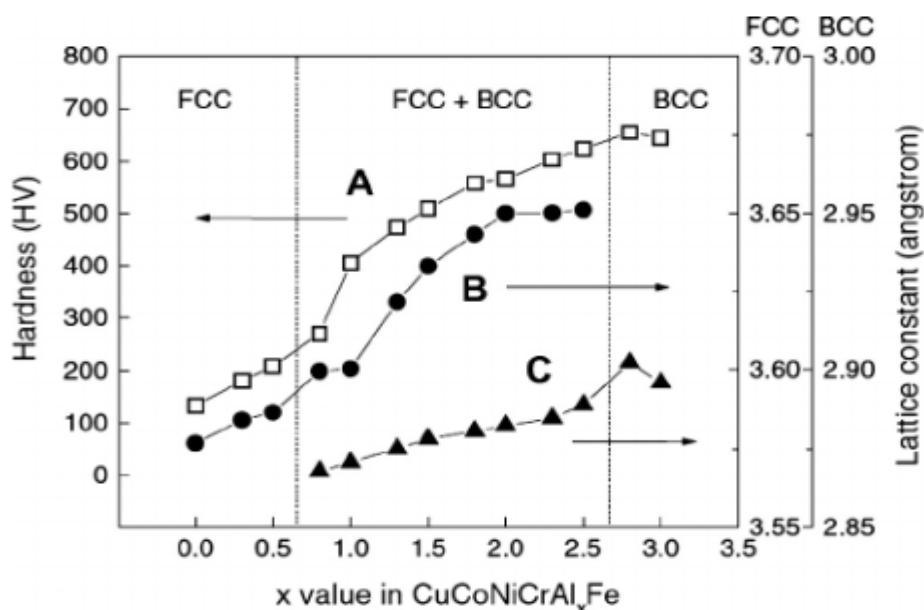
Obr. 2.2 Efekt zakřivení mřížky (a) krystalická mřížka čistého kovu, (b) vážně pokřivená krystalická mřížka vysoce-entropické slitiny, (c) tepelný a distorzní efekt na rentgenové záření [8]

Vysoce zakřivená mřížka se také používá jako vysvětlení vysokých pevností, obzvláště u vysoce-entropických slitin s BCC mřížkou. Tento efekt má také spojitost s pomalou difuzí a tahovou křehkostí. Avšak byla zjištěna velmi nízká pevnost u jednofázových FCC vysoce-entropických ocelí.

2.1.3.4 Cocktail effect

Jedná se o termín převzatý z oboru akustiky, který popisuje schopnost posluchače zaměřit svou pozornost na jednoho mluvčího v přítomnosti směsice mnoha konverzací a zvuků. Pro slitiny tento termín popisuje jev, díky kterému lze docílit výjimečným vlastnostem slitiny smícháním mnoha prvků, než co by dokázali jednotlivé prvky samostatně. Díky tomuto efektu lze upravovat vysoce-entropickou slitinu dle požadavků velmi jednoduše buď změnou poměru prvků, přidáním malého množství intersticiálních prvků, ale také způsobem přípravy.

Jako názorný příklad může posloužit změna at.% hliníku ve slitinách FeNiMnAl a CuCoNiCrAlFe. První slitina je eutektická tvořená FCC a uspořádanou BCC mřížkou (B2) o šířce lamel 500nm s mezí kluzu v tahu 740MPa. Po přidání 6 at.% hliníku se lamely zmenšily 10x a mez kluzu se zvětšila na 1180MPa [9]. V případě druhé slitiny nám poslouží Obr. 2.3, na kterém je vidět vliv příměsi hliníku na změně tvrdosti a mřížkového parametru.

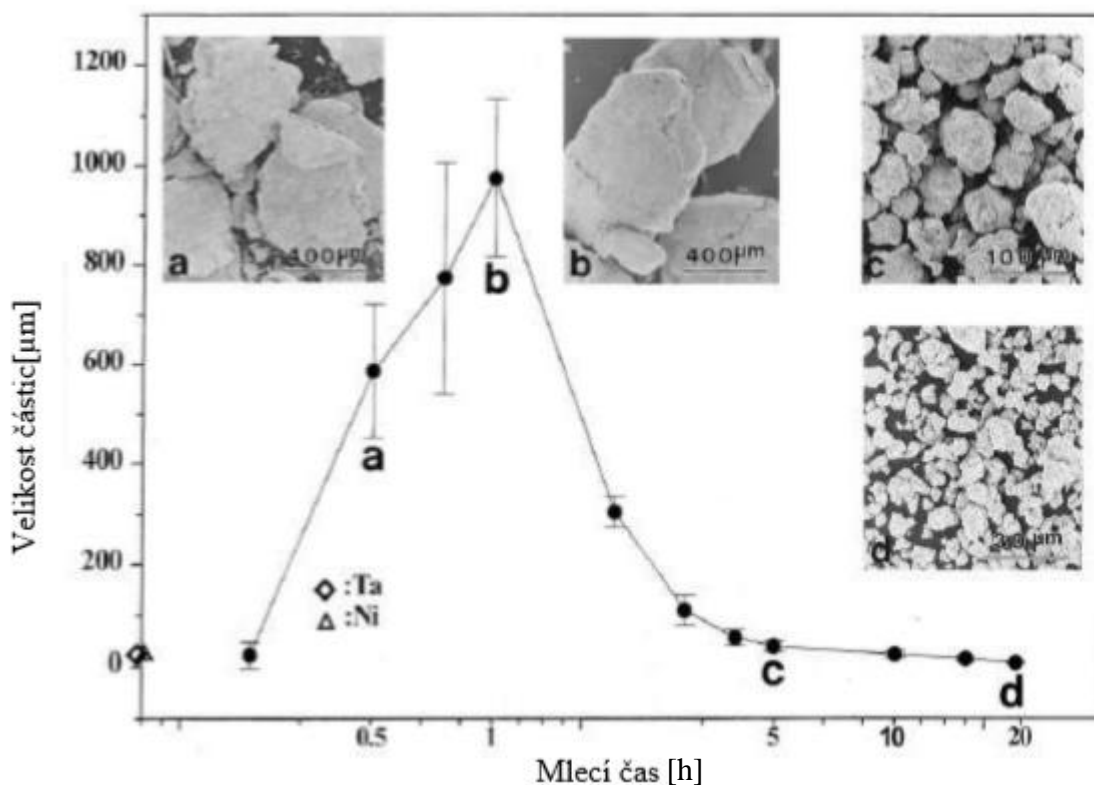


Obr. 2.3 Tvrdost a parametry mřížek slitin CuCoNiCrAl_xFe s proměnným at.% hliníku: (A) tvrdost slitin CuCoNiCrAl_xFe, (B) mřížkový parametr FCC fáze, (C) mřížkový parametr BCC fáze [10].

2.2 Použité metody zpracování a vyhodnocení

2.2.1 Mechanické legování

Jedná se o proces, kterým z práškových materiálů (většinou téměř čistých prvků) se za pomoci mlecího zařízení vytvoří metastabilní směs. [11] Principem je tvorba studených svarů v důsledku nárazu pohybujících se mlecích těles o vysoké energii do shluku částic a následně stejným způsobem rozdrčením těchto svarů. Z počátku jsou částice prášku dosti tvárné, aby se jejich velikost roztla, čímž dosáhne tvorby kompozitního materiálu s lamelární strukturou. Postupem nárazů však částice zpevňují vlivem deformací natolik, že se později rozpadají vlivem únavy materiálu. Později se jen struktura částic zjemňuje bez významné změny velikosti.



Obr. 2.4 Závislost velikosti částic na době mletí [11]

2.2.1.1 Důležité faktory

2.2.1.1.1 Rychlost a doba mletí

Čas je nejdůležitější parametr, jelikož jeho nedostatek může mít za následek příliš velké a hrubé částice. Na druhé straně jeho nadbytek může být důvodem kontaminace a nežádoucích fází. Rychlost ovlivňuje účinnost mletí a v případě překročení kritické hodnoty celý proces skončí a tělíska pouze obíhají po obvodě nádoby.

2.2.1.1.2 BPR

BPR neboli ball powder ratio (česky: poměr mezi kuličkami a práškem) je velmi podstatný faktor. Jedná se o poměr váhy mezi mlecími tělisky a mletého prášku. Tato hodnota se normálně pohybuje mezi 10:1 až 220:1. Tento poměr je snadno regulovatelný počtem velikostí a materiálem tělísek. Logicky a fyzikálně platí, že s rostoucím BPR klesá potřebný čas pro mletí a dá se dosáhnout jemnějších struktur [11].

2.2.1.1.3 Atmosféra

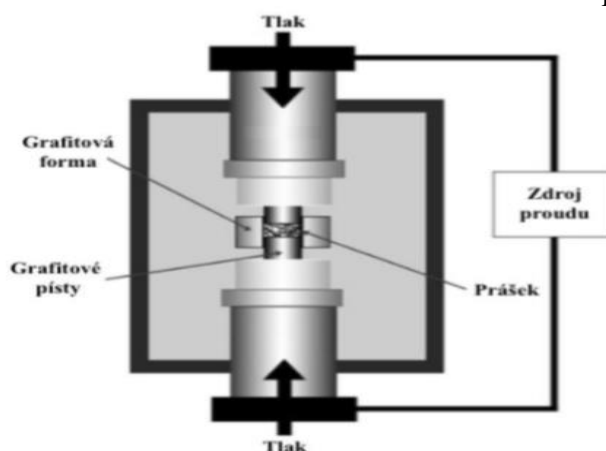
Jedním z hlavních možných zdrojů kontaminace je právě nesprávné zvolení atmosféry. V případě zanechání vzduchu jakožto mlecí atmosféry dojde k vytvoření a následnému smíchání oxidů se směsí. Použil by se dusík mohou vzniknout v mikrostruktuře nitridy. Nejčastěji se jako atmosféra používají inertní plyny, aby nebyla směs nijak ovlivněna [11].

2.2.1.1.4 Materiál mlecí nádoby a média

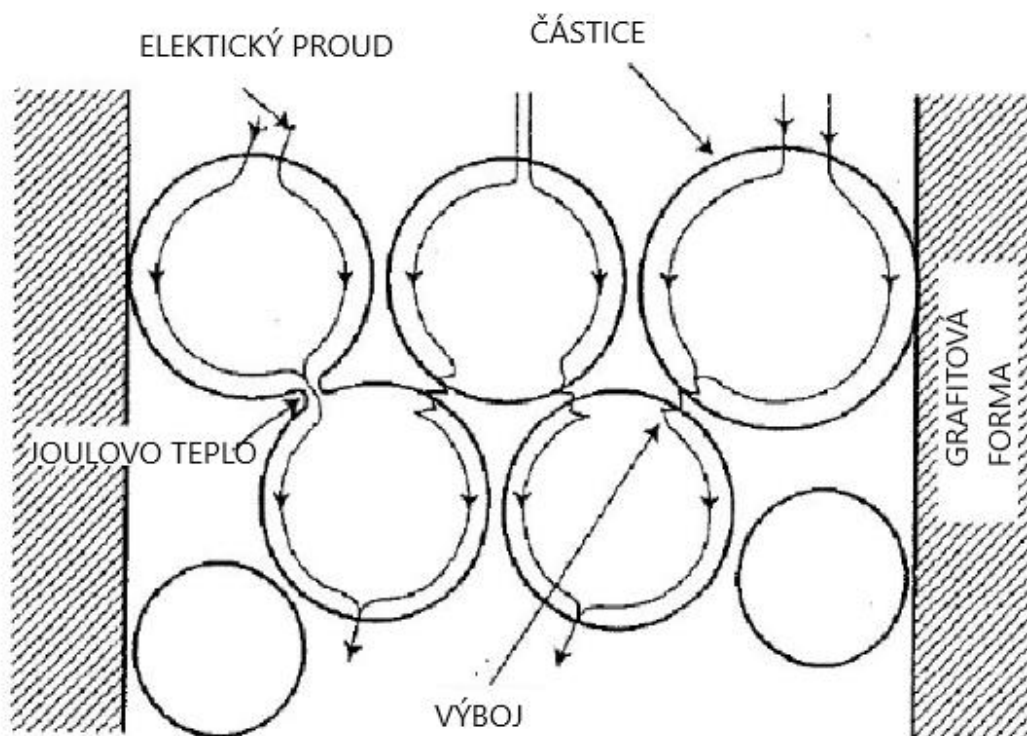
Materiál je velice důležitý, jelikož pokud by nebyl schopný odolávat abrazi, popřípadě chemickému vlivu mleté směsi, došlo by ke kontaminaci. Z těchto důvodů se volí materiály mechanicky a chemicky vysoce odolné jako třeba korozivzdorné a nástrojové ocele [11].

2.2.2 Spark Plasma Sintering (SPS)

Jedná se o jednu z mnoha slinovacích technologií. Jejíž princip a zjednodušené schéma je zobrazen na obr. 2.5 a 2.6. Před zapnutím stroje se nasype směs do grafitové formy, následně je celá komora uvnitř stroje vakuována. Po dokončení vakuování se do okruhu zapojí pulzující stejnosměrný proud, který skrze písty a formu dorazí k prášku a začne jím proudit. Pomocí proudu zahříváme prášek rychlostí až 1000 °C/min do maximální teploty 2500 °C. Později je přiveden pomocí pístů vysoký tlak až 100 MPa [13]. Výhody této metody jsou (1) velmi rychlé oproti ostatním metodám právě díky možnosti velmi rychlého ohřevu čímž práce, která by jinou metodou trvala několik hodin, může metodou SPS trvat v řádech minut, (2) téměř teoretická hustota materiálů (platí především u vodivých materiálů), (3) zachování původní mikrostruktury. Hlavní problém však je podmínka vodivosti spékaného materiálu. Není-li materiál vodivý může dojít k nerovnoměrnému rozložení teploty, což by mělo za následek heterogenní mikrostrukturu a následně i různé mechanické vlastnosti napříč objemem [13].



Obr. 2.5 Schéma spark plasma sintering [14]



Obr. 2.6 Princip spark plasma sintering

2.2.2.1 Mechanismy SPS

2.2.2.1.1 Plazmový výboj

Jedná se o jiskry a výboje generované pulsní charakteristikou elektrického proudu. Až do roku 2014 se však jednalo pouze o teorii. O její dokázání se postaral vědecký tým Zhang et al. Později byl dodatečně zjištěn příznivý vedlejší efekt. Vlivem extrémních teplot vyvinutých technikou SPS, jejím použitím se snižovala koncentrace oxidů přítomných na povrchu částic prášku [13].

2.2.2.1.2 Joulovo teplo

Při přechodu elektrického proudu z jedné částice do druhé dojde ke vzniku Joulovo tepla. Intenzita Joulovo tepla pomáhá se svařováním částic při dodaném externím tlaku. [13] Kombinací externího tlaku a Joulovo tepla dochází ke zplastizování částic, díky čemu se rychleji a lépe zmenšuje pórovitost struktury.

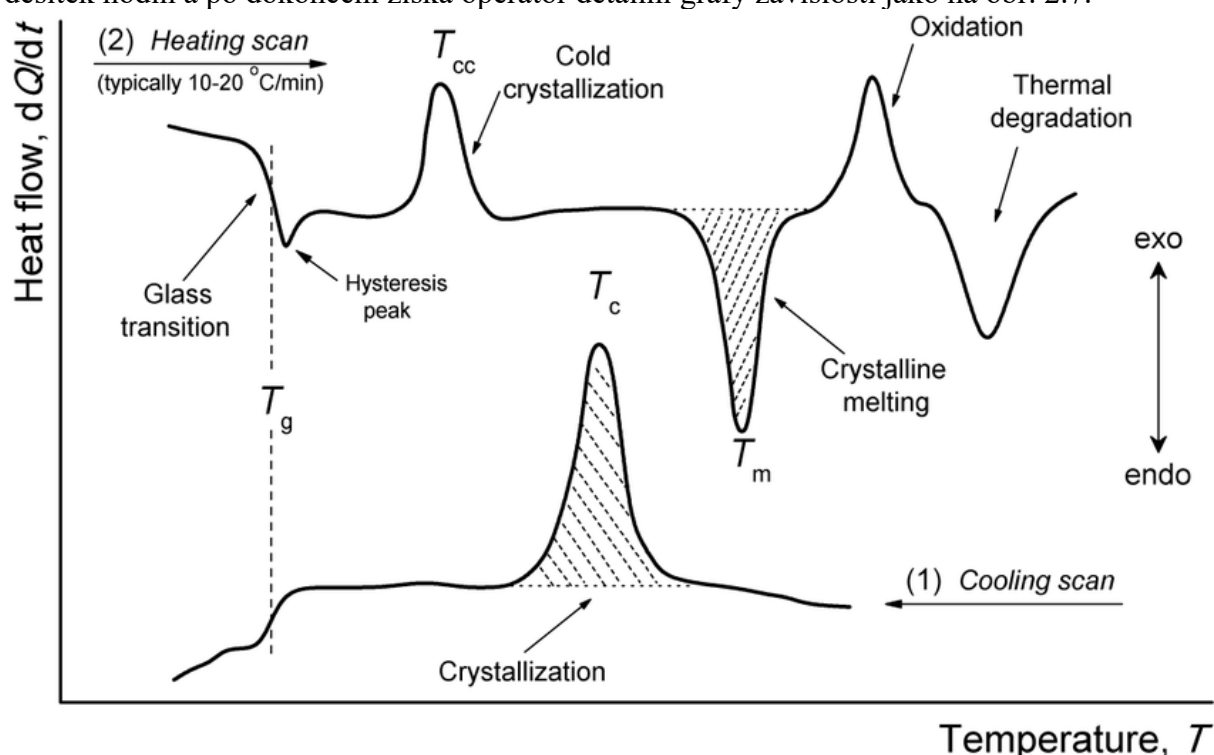
2.2.2.1.3 Elektroplastický efekt

Dle pozorování bylo zjištěno, že kovové prášky mají za vlivu elektrického pole značně sníženou mez kluzu. Proces spékání je tímto efektem usnadněn. Tahovou zkouškou byla zjištěna vyšší hustota pohyblivých dislokací v elektrickém poli narozdíl od normalizované zkoušky [13].

2.2.3 DSC

Diferenční skenovací kalorimetrie neboli DSC je technologie pro termální analýzu, při které tepelný tok do a od materiálu je měřen jako funkce teploty, popřípadě času, zatímco je vystaven kontrolovanému teplotnímu programu. Touto technikou lze vyhodnotit vlastnosti materiálu jako třeba tání, krystalizaci, tepelnou kapacitu, teplotu skelného přechodu a mnoho dalších.

Princip této technologie závisí na 2 keramických kelímkách. Do prvního se vloží zkoumaný materiál, zatímco druhý se do komory vloží prázdný. Důvodem je, že termální snímače posílají data z obou kelímků a následně mezi sebou porovnávají (odtud se bere název Diferenční skenovací kalorimetrie). Následně se naprogramuje plán analýzy. Plánem se rozumí: kolikrát má dojít k ohřátí a ochlazení vzorku, jakou rychlostí se má měnit teplota, v jaké atmosféře má probíhat analýza (např. Argon, Helium či dusík atd.). Analýza trvá v rámci desítek hodin a po dokončení získá operátor detailní grafy závislosti jako na obr. 2.7.



Obr. 2.7 Schéma křivek chlazení (1), ohřívání (2) a reakcí technikou DSC vykazující reakce typického polymeru [17]

Začne-li křivka ohřevu prudce klesat, znamená to, že dochází k tavení (a zanikání fázi) až do opětovného narovnání křivky. V případě ochlazování platí totéž s krystalizací pouze křivka začne prudce stoupat. Jelikož se jedná o tavení a krystalizaci stejného vzorku měly by se plochy pod čarou (při ochlazování) a nad čarou (při tavení) rovnat, jelikož značí množství energie, kterou potřebuje materiál na změnu fáze. Pokud křivka ohřevu zlehka klesne a už se nevrací zpět znamená to, že jsme překročili teplotu skelného přechodu. Rychlost stoupaní teploty většinou závisí na výškách teplot tavení, ale typicky se používá 10-20 °C/min.

2.2.4 Žihání a kalení

Žihání je tepelné zpracování materiálu za účelem zlepšení či obnovení vlastností. Jedním z hlavních využití žihání je pro návrat plasticity materiálu, u které byla, vlivem tváření, plně využita. Jedním z vedlejších (mnohdy nežádoucích) účinků žihání je hrubnutí zrn vlivem difuze urychlené výrazně zvýšenou teplotou. Hrubnutí zrn se dá ovlivnit aditivou ve slitině. Základním rozdělením žihání je žihání s překrystalizací a žihání bez překrystalizace. Jak již název napovídá rozdíl mezi nimi je, zdali materiál překročí teplotu překrystalizace a změní krystalickou mřížku či nikoliv. Žihání s překrystalizací se často používá ve spojení s dalším tepelném zpracování a tím je kalení, ale lze ho použít u obou druhů žihání.

Kalením se nazývá metoda tepelného zpracování jejíž princip leží v rychlém ochlazení materiálu za účelem zvýšení tvrdosti. Míra zvýšení tvrdosti předně závisí na množství intersticiálního prvku a jeho přesycenosti ve slitině po ochlazení. V případě zakalení slitiny s výrazným poklesem rozpustnosti prvku se postupem času budou z přesyceného tuhého roztoku postupně uvolňovat precipitáty vlivem pomalé difuze za nízkých teplot. Tento jev se dá uspěchat uměle, a to zvýšením teploty s tím, že výsledné zvýšení tvrdosti nebude tak vysoké.

Jedním z dalších jevů, které se mohou objevit při kalení je v případě, že přesycený kalený tuhý roztok je polykrystalický. Tím nám mohou vzniknout 2 situace. První možnost je, že naše rychlost chlazení je tak rychlá, aby se na přeměně krystalické mřížky podílela jak difuze, tak i smyk vyvinutý značným vnitřním pnutím od přesyceného tuhého roztoku. Při takto rychlém chlazení je pohyb substitučních atomů téměř nemožný. Druhá možnost je, že rychlost našeho chlazení bude natolik vysoká, aby podíl difuze na změně mřížky byl takřka zanedbatelný a dojde ke změně mřížky čistě smykem rychlostí zvuku. Zde je teplota a vnitřní pnutí tak vysoké, že i pohyb intersticiálních atomů je prakticky nemožný.

2.2.5 Elektronový paprsek (EB)

Definován je jako usměrněný svazek elektronů, který se pohybuje přibližně stejnou rychlostí a směrem. Využití v technických aplikacích je mnoho. Od obrazovek, přes obráběcí a svařovací stroje, po mikroskopy.

Základy pro technologii EB pochází z 19. století, od experimentů Johanna Hittorfa a Williama Crookese s katodovými paprsky ve zředěných plynech. Všimli si, že záření svou interakcí s pevnou látkou předává svou kinetickou energii ve formě tepla a o 10 let později tímto objevem tavily kov. S katodovým zářením následně experimentovali W. C. Röntgen, S.P.Thompson a R. A. Millikan. Tito lidé přišli s domněnkou, že záření je tvořeno rychle se pohybujícími elektrony, čímž vznikl název elektronový paprsek. [15] [18]

Energie lokálně dodaná materiálu elektronovým paprskem se dále šíří do celého objemu formou postupných srážek mřížkových fononů. Důsledkem je postupný nárůst teploty ozařované látky. [15]

Převod kinetické energie elektronového svazku na tepelnou energii není absolutní. Ztráty vycházejí z dalších interakcí dopadajících primárních elektronů (PE). Buď se část záření odrazí zpět pružnými srážkami, nebo mohou být emitovány:

Zpětné rozptýlené elektrony (BSE) – primární elektrony, které pomocí pružných srážek opět vrátili na povrch.

Sekundární elektrony (SE) – Elektrony matričního materiálu, které se srazili s primárními elektrony, čímž byli uvolněni a vyzáření z materiálu.

Augerovy elektrony – Vznikají Augerovým jevem. Po vyražení elektronu z vnitřní hladiny atomu. Na jeho místo přeskočí elektron z bohatší hladiny za současné emise energetického přebytku. Tuto energii může pohltit jiný elektron, a pokud tím získá dostatek na uvolnění ze své polohy dojde k jeho vyzáření.

Rentgenové záření – Uvolněním sekundárního elektronu vznikne díra v obalu. Ta má nižší energii než obsazená část obalu. Z tohoto důvodu dojde k přeskoku elektronu na nižší energetickou hladinu a přebytek své energie vyzáří. Rentgenové záření má vlnovou délku 10^{-9} až 10^{-12} m.

Záření s odlišnými vlnovými délkami – Vznik je totožný jako u rentgenového záření odlišují se pouze vlnovou délkou neboli velikostí vyzářené energie. Jedná se například o světelné nebo tepelné záření. [15]

2.2.5.1 Přetavování

Jednou z aplikací elektronového paprsku je přetavování. Jedná se o základní technologii povrchového zpracování materiálů v kapalné fázi. Již v prvotní fázi vývoje technologie elektronového svazku si M. Pirani nechal tuto metodu patentovat. Práce ve vakuu velmi usnadňuje přetavování reaktivních slitin a díky vysokoenergetickému zdroji není problém přetavit obtížně tavitelné slitiny. Vysoké rychlosti ohřevu a ochlazení zapříčiní vznik jemnozrnné struktury v ovlivněné oblasti. Takové vrstvy lepší korozní odolnost a zvýšenou tvrdost. Avšak vytvrzeným slitinám může tvrdost poklesnout. [15] [18]

Tato technologie má dobré uplatnění i u porézních materiálů (např. slinutých materiálů, hliníkových slitin atd.). Jelikož výsledné přetavené mikrostruktury jsou téměř neporézní díky rychlému termickému cyklu.

2.2.5.2 Elektronová mikroskopie

Jedná se o metodu pro zkoumání mikrostruktur pomocí elektronového svazku. Svazek vzniká emisí elektronů z katody a jsou urychlovány směrem k anodě. Pro dosažení potřebného zvětšení musíme fokusovat svazem vhodným magnetickým a elektrickým polem. Dle interakce vzorku a elektronového svazku je vytvářen obraz. Elektronová mikroskopie se dělí na transmisní elektronovou mikroskopii (TEM) a skenovací elektronovou mikroskopii (SEM) podle tvorby odrazu.

2.2.5.2.1 Skenovací elektronová mikroskopie

Pro vytvoření obrazu SEM se používají SE a BSE detektory. Tyto elektrony jsou pomocí kladného potenciálu přitahovány k detektorům. Tam jsou zpracovány v zobrazovacím systému. Svazek skenuje povrch vzorku, kde v každém bodě je zaznamenána intenzita signálu a následně převedena na digitální informaci. Tato informace se na obrazovce projeví jako odstín šedi. Odstín šedi nám tedy neprozrazuje pouze texturu povrchu, ale také prvkovém složení. Atomy s vyšším prvkovým číslem se na fotografii zobrazí jako světlejší odstín šedi.

Další analytické metody, které nám SEM poskytuje jsou např. EBSD a EDS. EBSD nám dovoluje na vyznačené části vzorku zjistit typ krystalické mřížky. Pomocí EDS lze na vyznačené ploše vzorku provést analýzu chemického složení.

2.2.6 Měření tvrdosti

Tvrdost je vlastnost materiálu odolávat vniknutí cizího tělesa. Vliv na její výsledky má velké množství faktorů. Především pružné vlastnosti (modul pružnosti v tahu E a smyku G) a plastické vlastnosti vzorku (deformační zpevnění). Tyto vlastnosti jsou ovšem taky ovlivňovány různými faktory např.:

- mikrostruktura – definovaná velikostí zrna, homogenitou x heterogenitou, příměsemi.
 - substruktura – definovaná typem krystalické mřížky, vazby mezi atomy a poruchami mřížky (vakance, dislokace, plošné či prostorové poruchy)
 - drsnost povrchu – na drsnosti opravdu záleží, jelikož na měření například mikro a nanotvrdosti je potřeba leštěný povrch. Nemluvě o obtížích správného určení vtisku jehlanového indentoru není-li povrch leštěný.
 - teplota vzorku – různé teploty vzorku znamenají různé elastické x plastické vlastnosti. Také se může změnit fáze či struktura, což by mělo za následek značně rozdílné vlasti. [21]
- Metod měření tvrdosti je velké množství. Základní rozdělení jsou dle rychlosti zatěžování: Statické x Dynamické a dle vlivu na vzorek: Vrypové x Vnikací x Odrazové.

V této práci se zaměřím na zkoušku Vickerse, jelikož ji používám v experimentální části práce.

2.2.6.1 Zkouška Vickers

Jedná se o statickou vnikací zkoušku tvrdosti. Princip leží ve vnikání indentoru do testovaného vzorku a následné zjišťování míry deformace. Indentorem je diamantový čtyřboký jehlan s vrcholovým úhlem 136°. Měřítkem tvrdosti jsou délky uhlopříček otisku ve vzorku. Označení této zkoušky je HV a má univerzální využití (měkké i tvrdé materiály). Výhodou je nezávislost výsledné tvrdosti na zatěžovací síle, avšak vzorek by měl být homogenní s leštěným povrchem. V případě testování povlaků nesmí hloubka vtisku přesáhnout 1/10 tloušťky povlaku. Vyjádření tvrdosti Vickerse je následující:

$$HV = \frac{0,102 * F}{A_p}$$

Kde F je zatěžující síla [N] a A_p je plocha vtisku [mm^2]. Plocha vtisku se stanoví takto:

$$A_p = \frac{d^2}{2 * \cos(22^\circ)} = \frac{d^2}{2 * \sin(68^\circ)} = \frac{d^2}{1,8544}$$

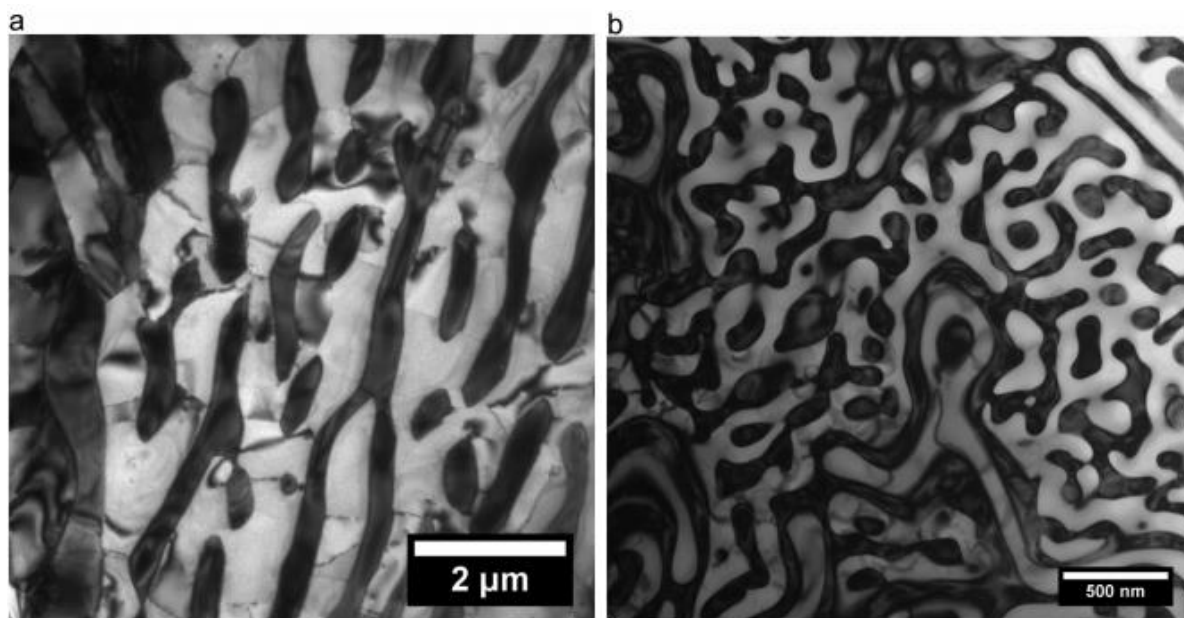
Kde d je střední hodnota uhlopříčky vtisku [mm]

3 Experimentální část

3.1 Zkoumaný materiál

$\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{35}\text{Al}_{15}$:

Vysoce-Entropická slitina, kterou roku 2008 vytvořili Liao a Baker. Způsob její výroby byl odléváním. Hustota odlévané slitiny byla $7020 \text{ [kg}\cdot\text{m}^{-3}]$, což je menší než u ocelí. Pomocí rentgenové difrakce bylo zjištěno složení z FCC a B2 fází. V případě volného chladnutí vzorku na vzduchu elektronová mikroskopie odhalila eutektoidní strukturu s alternujícími FCC a B2 lamelami, kde FCC byly široké 500nm a B2 byly široké 200nm. V případě, že ihned po roztavení byl vzorek prudce ochlazen ve vodě, tak se velikosti jednotlivých fází zmenšili na 100 nm a vzájemně se přerušují a uzavírají (viz. obr.3.1.a, obr.3.1.b). [12] Mez kluzu za pokojové teploty byla naměřena 740 MPa a tvrdost HV310. Roztažnost při napětí v tahu byla kolem 8 %.



Obr. 3.1.a Struktura FeNiMnAl volně ochlazovaná
B2 (tmavá) fáze – 200 nm FCC (světlá) fáze – 500 nm

Obr.3.1.b Struktura FeNiMnAl prudce ochlazena ve vodě
Šířka obou fází 100 nm, vzájemně se uzavírající

3.2 Tvorba vzorků

Nejprve byl smíchán prášek odpovídající složení zadané slitiny. Tento prášek byl následně mletý v planetovém mlýnu za následujících podmínek: Rychlost mletí byla 260 otáček za minutu, poměr váhy mezi práškem a tělísky byl 1:10. Celé mletí probíhalo v argonové atmosféře. Po dobu 30 hodin čistého mlecího času na sucho se po každé hodině mletí pozastavilo mletí na 30 minut. Následně byl prášek mletý po dobu 15 minut v ethanolu. Finální směs byla sušena v peci po dobu 1 hodiny za teploty 60°C .

Po vysušení byl prášek poslán na zpracování do CEITECu, kde podstoupil metodu SPS. Po vložení směsi do zápusťky se komora stroje vyvakovala. Následně došlo k postupnému zvyšování teploty rychlostí $100^\circ\text{C}/\text{min}$ na 860°C . V této teplotě se aplikovalo zatížení 50 MPa. Po výdrži 5 min na této teplotě se stroj vypnul a směs se nechala volně zchladnout. Tímto způsobem byl vytvořen materiál na vzorky ve tvaru válečku o průměru 20 mm a výšce 7 mm.

3.3 Vzorky

3.3.1 Vzorky č.1 a 2

Vzorek č.1

Jakožto vzorek č.1 byl použit odřezek z válečku, stvořeného technikou Spark Plasma Sintering, pro technologii DSC. Důvodem bylo zjištění teploty tavení, díky které se dala určit teplota žíhání v peci. Dle výsledného grafu byla teplota tavení určena na ≈ 1170 °C (viz. obr. 3.1).

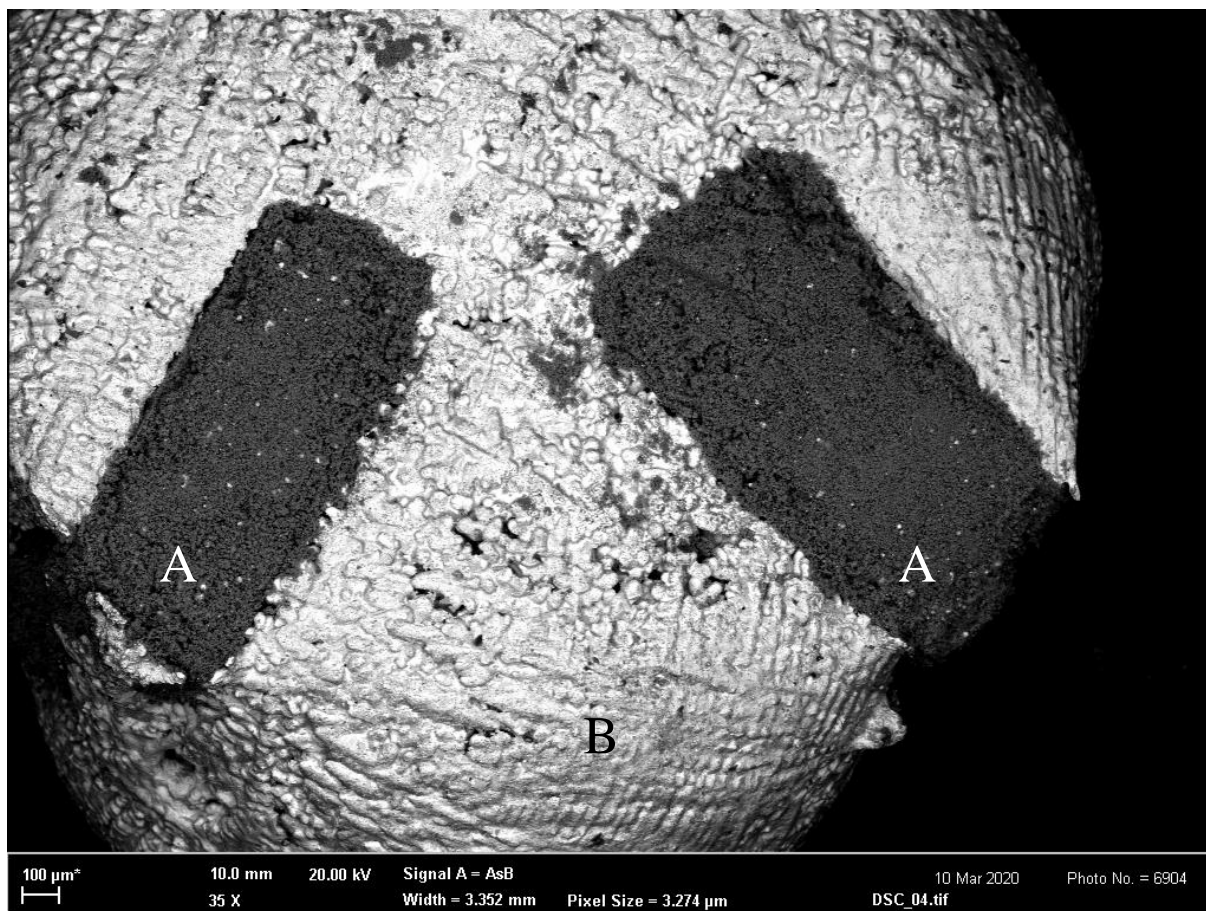


Obr. 3.1 Graf závislosti tepelného toku na měnící se teplotě metodou DSC

Po vytažení vzorku z DSC bylo zpozorováno, co se zprvu jeví jako anomálie. Při pokusu oddělit vzorek č.1 z kalíšku byla proražena velmi tenká krusta slitiny (zhruba 1 mm), kde byla nalezena dutina čtvercového průřezu zcela vyplněná velice jemným práškem. Prášek byl nauhličen a analyzován.

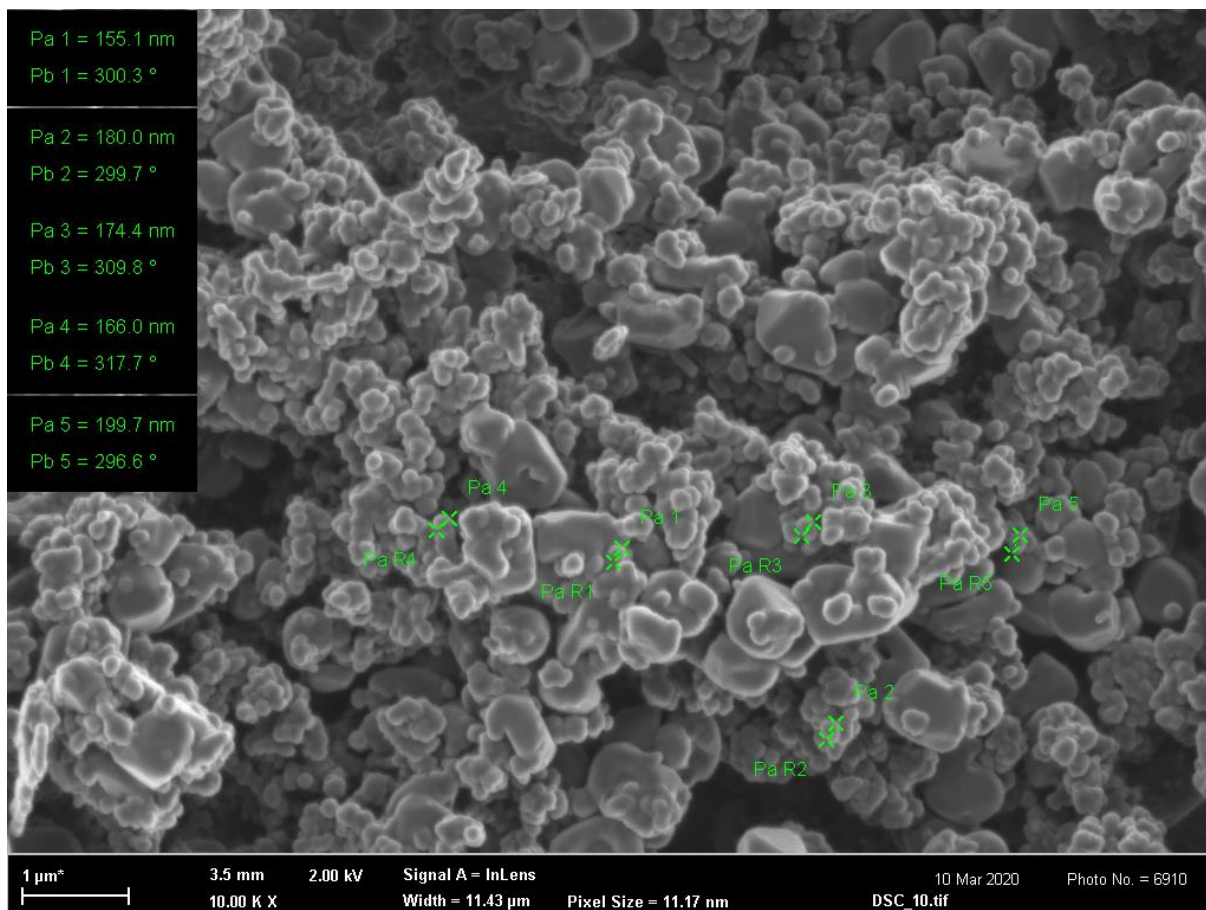
Vzorek č.2

Tento vzorek sloužil pro ověření výsledků grafu pořízený z DSC a tvorby prášku ve struktuře. Byl brán zvýšený ohled na čistotu vzorku, vakuování a následné plnění komory argonem. Po absolvování DSC byl vzorek nahličen a analyzován na SEM. Totožný prášek, který byl nalezen uvnitř vzorku č.1 se vytvořil na povrchu vzorku č.2 (viz. obr. 3.2).



Obr. 3.3 SEM – vzorek č.2 (A) nánosy prášku obdélníkového tvaru, (B) slitina FeNiMnAl

Po větším přiblížení bylo zjištěna velikost částic prášku (viz. obr. 3.3), která se pohybovala kolem 170 nm v průměru.



Obr. 3.4 SEM – vzorek č.2 Detail prášku oxidu hlinitého

3.3.2 Vzorek č.3

Vzorek č.3 je odřezek SPS, který sloužil jakožto porovnávací se vzorkem č. 4, později byl podroben Vickersově zkoušce tvrdosti. Vzorek byl leštěný za použití diamantové leštící pasty o zrnitosti 0,7 mikronů. Následně byl třikrát opláchnut ethanolem a usušen. Naměřené hodnoty tvrdosti lze vidět na tab. 3.1. Hodnoty byly naměřeny na stroji Qness s označením Q10A od firmy QATM.

Tab. 3.1 Vickersova zkouška vzorku č.3

No.	Value	Method	X pos. [mm]	Y pos. [mm]	d1 [mm]	d2 [mm]	Description
1,00	517	HV 5	-1,014	-1,797	0,13483	0,13295	
2,00	518	HV 5	-1,019	1,455	0,13485	0,13270	
3,00	513	HV 5	4,002	-0,613	0,13499	0,13380	
4,00	502	HV 5	6,888	1,041	0,13717	0,13464	
5,00	507	HV 5	6,499	3,083	0,13691	0,13357	
6,00	523	HV 5	3,879	1,925	0,13521	0,13099	

Statistics:

Mean value	Range	Hardness min.	Hardness max.	Standard dev.	Results OK
513,33	21,00	502,00	523,00	7,71	6,00

3.3.3 Vzorek č.4

Vzorek č.4 je odřezek SPS, který byl následně podroben žíhání v peci při 900 °C po dobu 7 hodin. Vzorek byl poté broušený a leštěný za použití diamantové leštící pasty o zrnitosti 0,7 mikronů. Následně byl třikrát opláchnut ethanolem a usušen. Byly vytvořeny fotografie na porovnání struktury se vzorkem č.3. Naměřené hodnoty tvrdosti lze vidět na tab. 3.2. Hodnoty byly naměřeny na stroji Qness s označením Q10A od firmy QATM.

Tab. 3.1 Vickersova zkouška vzorku č.4

No.	Value	Method	X pos. [mm]	Y pos. [mm]	d1 [mm]	d2 [mm]	Description
1,00	501	HV 5	2,207	-1,455	0,13458	0,13758	
2,00	531	HV 5	2,666	0,506	0,13144	0,13282	
3,00	541	HV 5	0,795	0,603	0,13179	0,13016	
4,00	519	HV 5	0,625	2,364	0,13460	0,13279	
5,00	531	HV 5	3,216	2,953	0,13204	0,13224	
6,00	508	HV 5	-0,876	1,367	0,13389	0,13633	

Statistics:

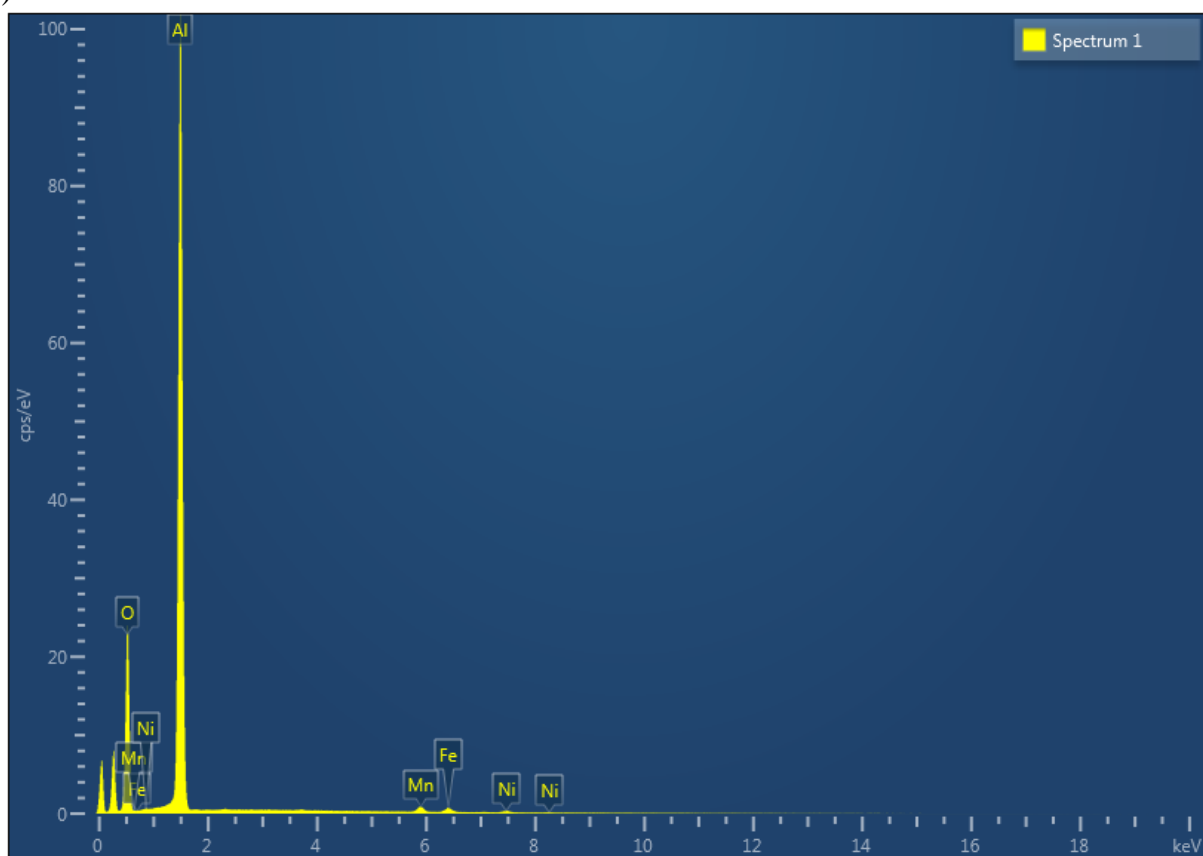
Mean value	Range	Hardness min.	Hardness max.	Standard dev.	Results OK
521,83	40,00	501,00	541,00	15,29	6,00

3.3.4 Vzorek č.5

Vzorek č. 5 je odřezek SPS a přetavený elektronovým paprskem. Za účelem zjednodušení nalezení jednotlivých fází byla pro finální leštění, namísto diamantové leštící pasty, použita suspenze koloidního křemíku (OP-S). Jedná se o suspenzi na bázi vody. Z tohoto důvodu byl vzorek ihned po finálním leštění vložen na 10 minut do ultrazvuku s ethanolem a následně několikrát ethanolem opláchnut a usušen, aby byl vzorek s jistotou zbaven vody a nezačal korodovat. Následně byli pořízeny fotografie pomocí SEM.

4 Výsledky a diskuse

Neznámý prášek byl za pomoci EDS identifikován jako oxid hlinitý. (Viz. obr. 4.1 a tab. 4.1)



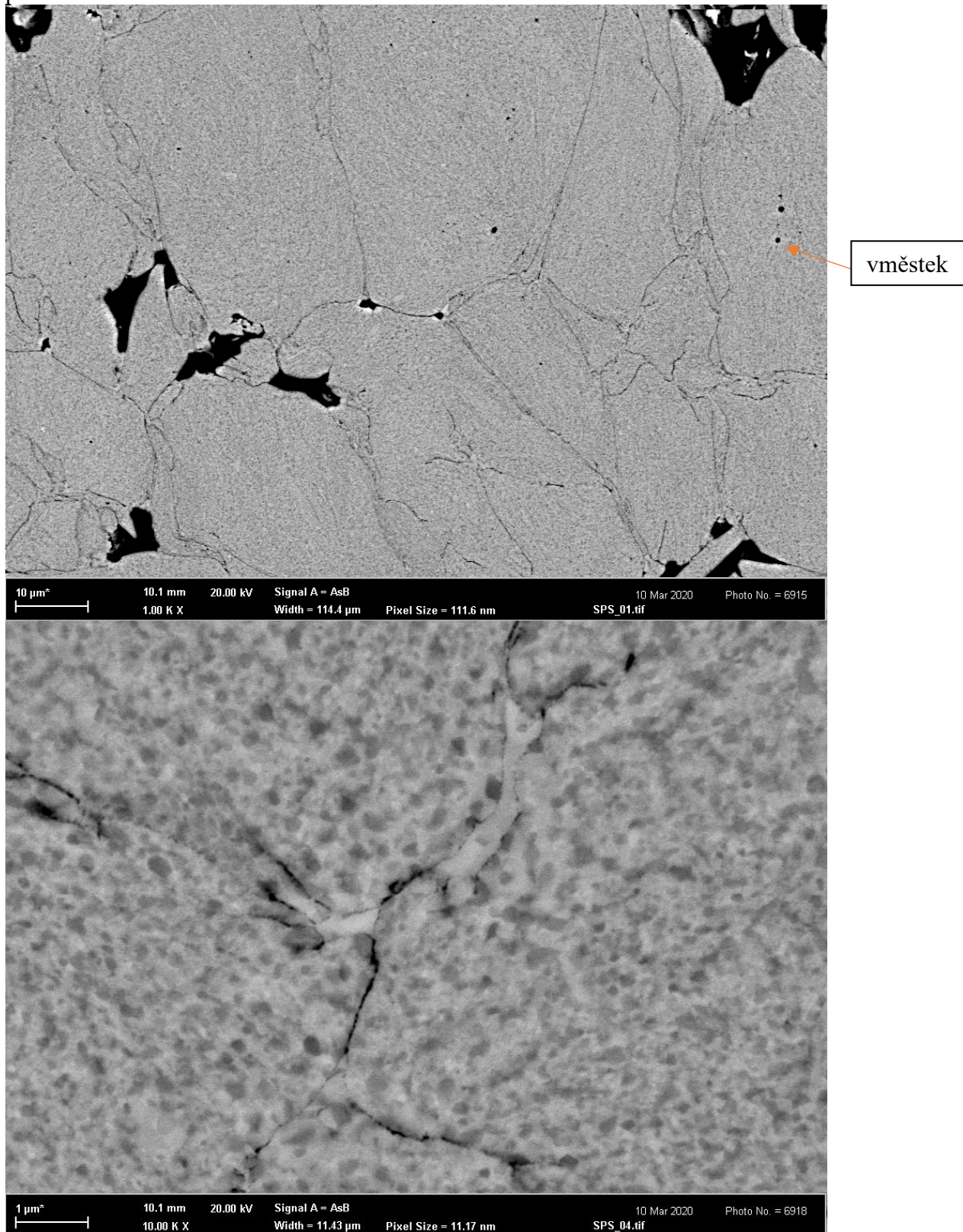
Obr. 4.1 EDS nánosu prášku

Tab. 4.1

Element	Line Type	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Atomic %	Standard Label
O	K series	26,34	0,08865	25,45	0,12	52,2	SiO2
Al	K series	38,08	0,27347	38,01	0,07	46,23	Al2O3
Mn	K series	0,94	0,00945	1,14	0,03	0,68	Mn
Fe	K series	0,82	0,00822	0,97	0,03	0,57	Fe
Ni	K series	0,48	0,00479	0,56	0,04	0,31	Ni

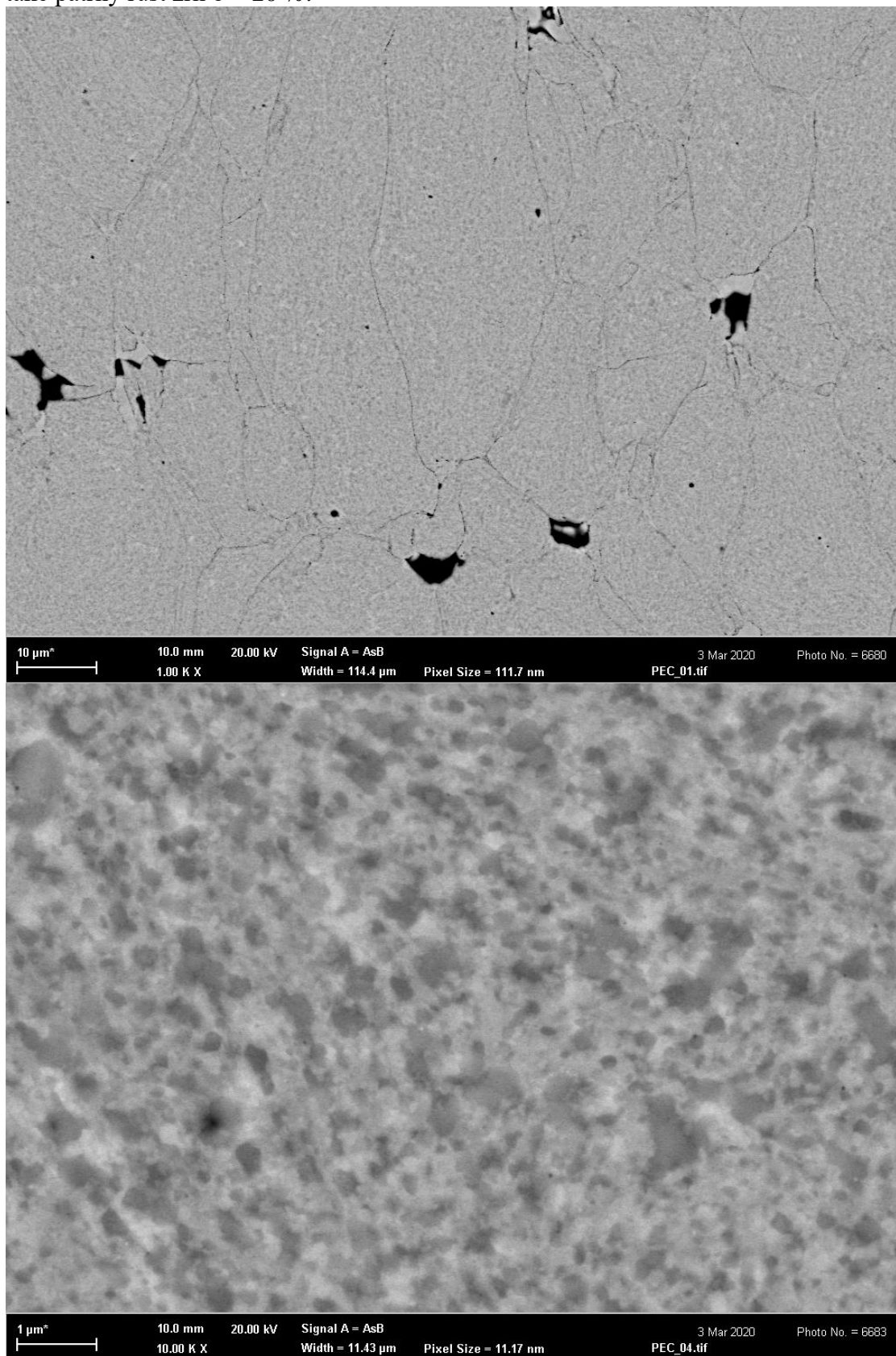
Příčinou tvorby takto jemného prášku, nalezeného uvnitř vzorku č.1 a na vzorku č.2, je pravděpodobně zpomalená difuze HEA s pomocí oxidů, které se mohli dostat do slitiny již při tvorbě prášku, či z rezidua vzduchu v argonové atmosféře komory DSC. Avšak důvod tvorby dutiny takto neobvyklého tvaru ve vzorku č.1 a obdélníkových tvarů u vzorku č.2 dosud není objasněn.

Na fotkách mikrostruktury vzorku č.3 jde zpozorovat jemná mikrostruktura metastabilní fáze se relativně velkou porozitou a přítomností vměstků. Dle odstínů zrn se dá uvažovat o podstatné odlišnosti chemického složení.



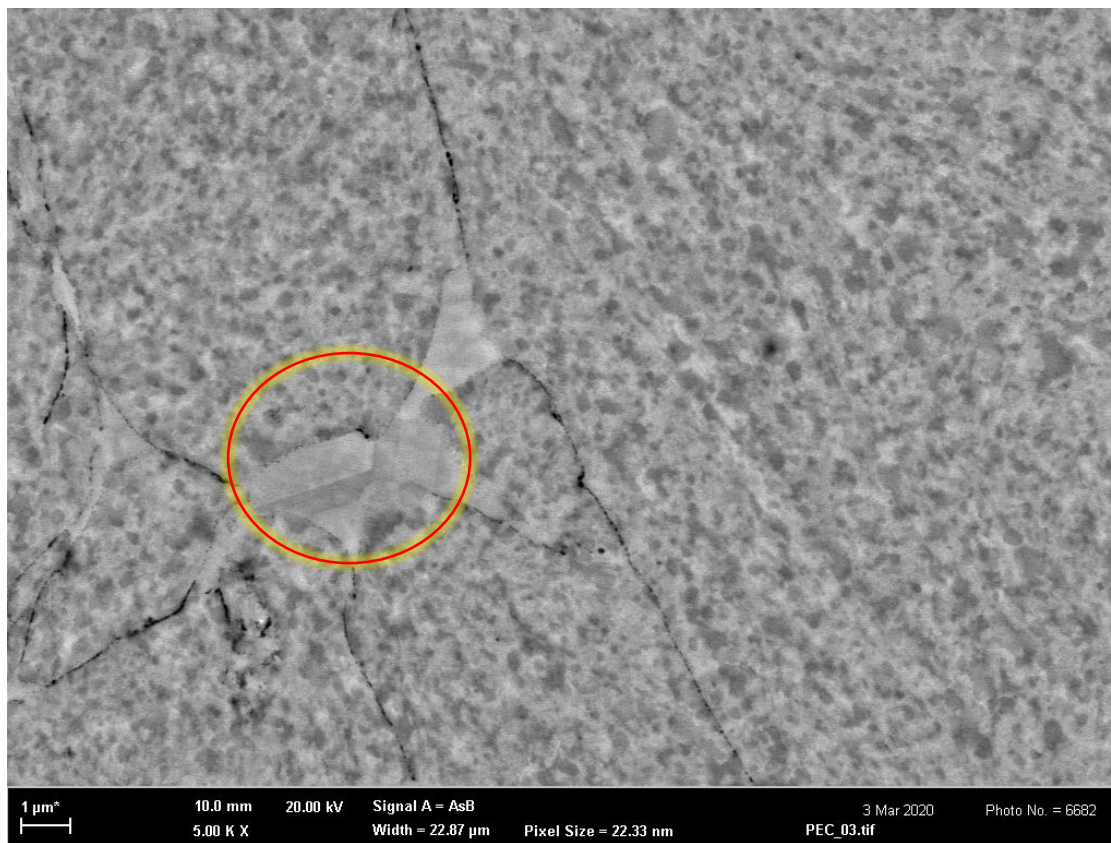
Obr. 4.2 Mikrostruktura vzorku SPS

Při porovnání s fotkami žíhaného SPS, lze si povšimnout zredukované porozity. Dle odstínů šedi došlo žíháním k lehkému vyrovnávání chemického složení (viz obr. 4.3). Je zde také patrný růst zrn o $\approx 20\%$.



Obr. 4.3 Mikrostruktura žíhaného SPS

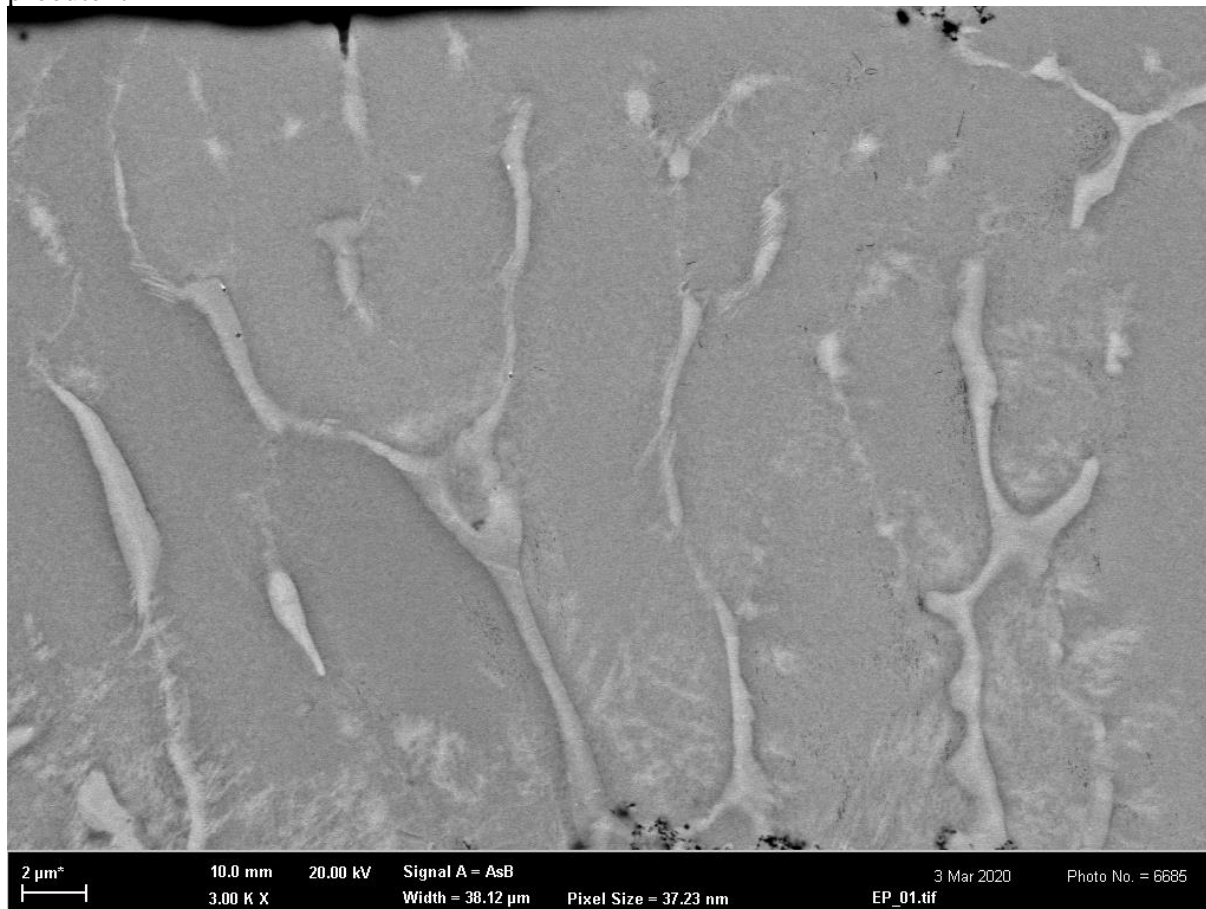
Na obr. 4.4 je viditelné zrno s FCC mřížkou s viditelným dvojčatěním.



Obr. 4.4 Mikrostruktura žíhaného SPS – FCC zrno s dvojčatěním (v červeném kruhu)

Z porovnání tvrdosti slitiny FeNiMnAl tvořené odléváním (310 HV) a práškově metodou SPS (513 HV) bylo potvrzeno pravidlo o markantně vyšších tvrdostech práškově tvořených slitin. Prášková slitina měla tvrdost větší o více zhruba 65 %. Na druhou stranu zarážející byla skutečnost, že žíhaný vzorek měl totožnou tvrdost (521 HV). Jelikož se při žíhání se zrna zvětšila, což by mělo indikovat poklesnutí tvrdosti, musely ve slitině vyprecipitovat tvrdé fáze. Dalším dějem, který napomáhal ve zvýšení tvrdosti, bylo snížení porozity.

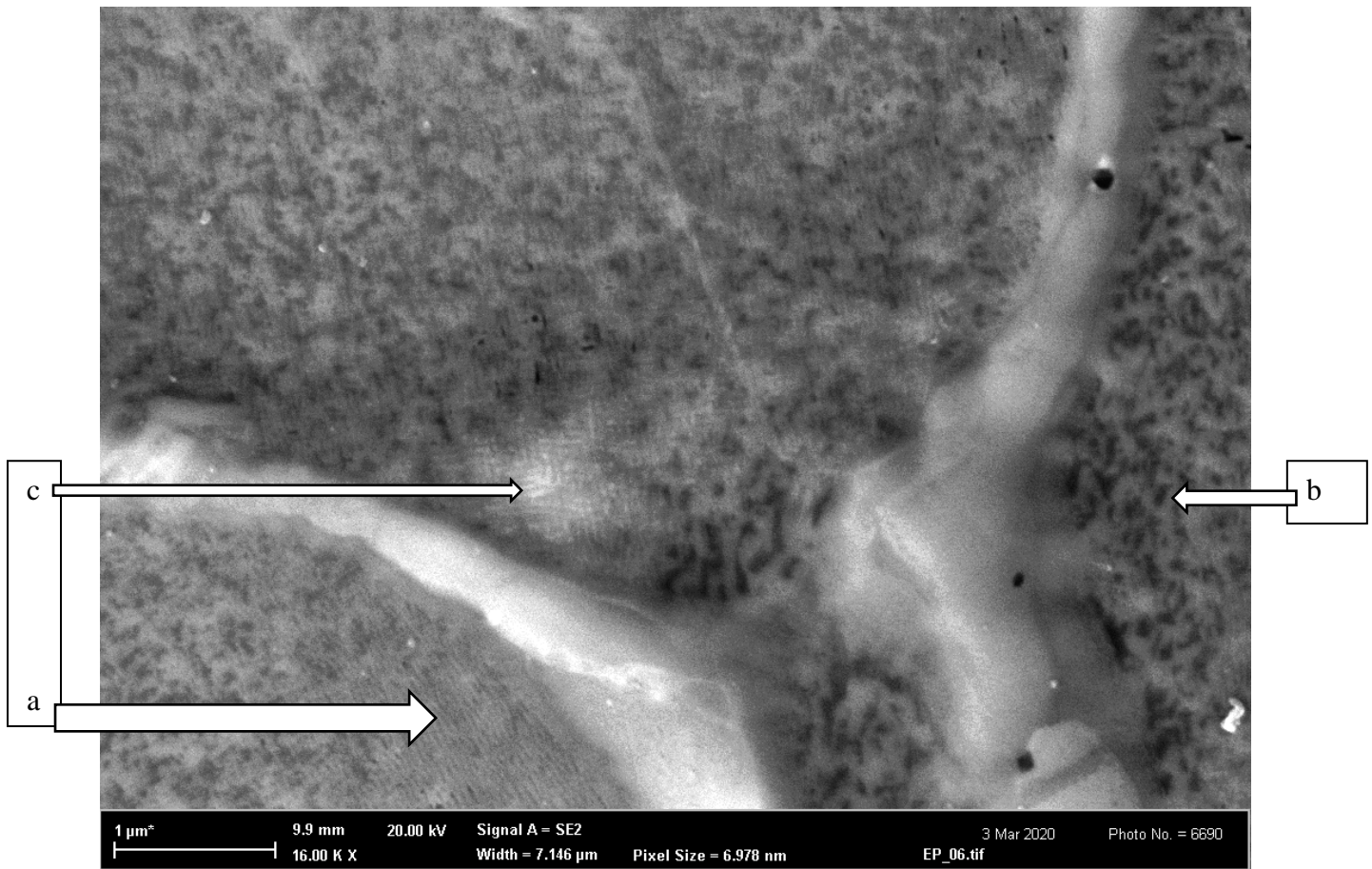
Při pozorování mikrostruktury vzorku přetaveného elektronovým paprskem (obr. 4.5) jsou na první pohled vidět dendrity vytvořené tuhnutím slitiny. Lze také všimnout důkazu, že při výrobě byla vytvořena téměř eutektická slitina. Jelikož na okrajích dendritů se vyloučila proeutektická fáze.



Obr. 4.5 Přetavená oblast vzorku č.5

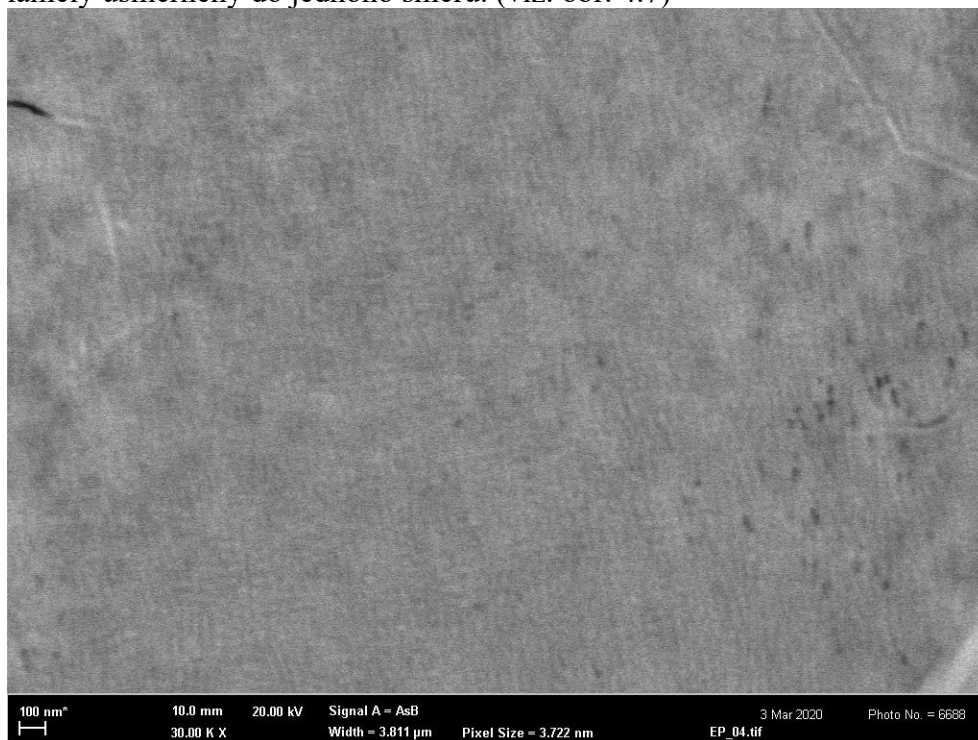
S větším přiblížením byly na Obr. 4.6 vidět 3 zdánlivé mikrostruktury (a), (b), (c).

- (a) – zdánlivě lamelární extrémně jemná struktura. Avšak je zde vysoká pravděpodobnost, že se jedná pouze o oblast vyrytou křemíkovými kuličkami obsažených v OP-S. Pro lepší vyhodnocení by bylo třeba mnohem vyšších přesností, než nám dovoluje metoda SEM.
- (b) – velmi jemná lamelární sebeuzavírající struktura připomínající strukturu odlité, prudce ochlazené FeNiMnAl s jedním podstatným rozdílem. Namísto velikosti lamel 100 nm jsou zde lamely obou fází veliké 50 nm.
- (c) – struktura, která je velmi podobná $Fe_{30}Ni_{20}Mn_{30}Al_{20}$. Se stejným rozdílem jako u struktury (b). Velikost těchto lamel je kolem 35nm. Vzhledem k velmi blízkému složení jako u naší zkoumané slitiny a nemožnosti ji nalézt kdekoli jinde v přetavené oblasti, je velká pravděpodobnost, že tato oblast byla lehce bohatší na hliník, čímž se vytvořila tato struktura.



Obr. 4.6 Mikrostruktura přetaveného vzorku č.5

V oblastech blíže u středu zrn byla struktura stejná jako v obr. 4.6 (a). Avšak již nemá případné lamely usměrněny do jednoho směru. (viz. obr. 4.7)



5 Závěr

Metodou práškové metalurgie a SPS byl připraven materiál odpovídající svým složením publikované eutektické vysoce-entropické slitině. Výsledná mikrostruktura se skládá z velmi jemné směsi skládající se z chemicky odlišných oblastí. Tento fakt byl identifikován pouze na základě kontrastu BSE signálu v elektronovém mikroskopu. Žihání mělo za následek mírné zvýšení tvrdosti a pozorovatelné zhrubnutí mikrostrukturní směsi.

Přetavení elektronovým svazkem vytvořilo v materiálu zrna dekorovaná oblastmi s patrně odlišným chemickým složením. Z přítomnosti dvojčatění lze usuzovat, že tyto segregované oblasti mají FCC krystalickou strukturu. Mikrostruktura zrna v přetavené oblasti je velmi jemná, patrně tvořena dvoufázovou směsí. Dále byl nalezen extrémně jemný motiv, který nebylo možné zcela bezpečně identifikovat jako příslušející vlastní mikrostruktuře.

Výsledky dosažené v rámci bakalářské práce poukazují na možnost vytvořit velmi jemnou mikrostrukturu cestou práškové metalurgie při využití chemického složení odpovídajícího eutektické vysoce-entropické slitině. Použité experimentální techniky vysokoenergetického mletí, SPS, světelná a elektronová mikroskopie tento fakt umožnily prověřit.

Jelikož se jedná o velmi jemné mikrostruktury, nebylo možné dostupnými technikami přesně analyzovat jednotlivé složky, respektive jakými fázemi je tvořena mikrostruktura po SPS, jaké fáze vznikají na hranici zrn po přetavení, případně potvrzení existence extrémně jemné struktury. Pro nalezení odpovědí na tyto otázky by bylo nutné využít technik transmisní elektronové mikroskopie, aby bylo možné analyzovat jednotlivé částice pozorované mikrostruktury.

Použitá literatura

- [1] Zhang Y., et al Microstructures and properties of high-entropy alloys, *Progress in Materials Science* 61 (2014) 1–93
- [2] Zhang, Yong. (2019). History of High-Entropy Materials. 10.1007/978-981-13-8526-1_1.
- [3] CANTOR, Brian. Multicomponent and High Entropy Alloys. *Entropy*. 2014, 16 (9), 4749-4768. DOI: 10.3390/e16094749. ISSN 1099-4300. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1099-4300/16/9/4749>
- [4] Inoue A. (2001) Bulk Amorphous Alloys. In: Inoue A., Hashimoto K. (eds) *Amorphous and Nanocrystalline Materials. Advances in Materials Research*, vol 3. Springer, Berlin, Heidelberg
- [5] Zhang, Yong. (2019). High-Entropy Materials: A Brief Introduction. 10.1007/978-981-13-8526-1.
- [6] Yeh JW. Recent progress in high-entropy alloys. Presentation at Changsha meeting; 2011
- [7] Zhang Y, Zhou YJ, Hui XD, Wang ML, Chen GL. Minor alloying behavior in bulk metallic glasses and high-entropy alloys. *Sci China, Ser G* 2008;51(4):427–37.
- [8] Yeh JW, Chang SY, Hong YD, Chen SK, Lin SJ. Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of CuNiAlCoCrFeSi alloy systems with multi-principal elements. *Mater Chem Phys* 2007; 103:41–6.
- [9] BAKER, Ian, Margaret WU a Zhangwei WANG. Eutectic/eutectoid multi-principle component alloys: A review. *Materials Characterization* [online]. Elsevier, 2019, 147, 545-557 [cit. 2020-06-22]. DOI: 10.1016/j.matchar.2018.07.030. ISSN 1044-5803.
- [10] Yeh JW, Chen SK, Lin SJ, Gan JY, Chin TS, Shun TT, et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Adv Eng Mater* 2004;6(5):299–303
- [11] INTRATER, Jim. Mechanical Alloying and Milling, C. Suryanarayana. *Materials and Manufacturing Processes* [online]. Taylor & Francis Group, 2007, 22(6), 790-791 [cit. 2020-06-23]. DOI: 10.1080/10426910701416344. ISSN 1042-6914. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10426910701416344>
- [12] LIAO, Yifeng a Ian BAKER. Microstructure and room-temperature mechanical properties of Fe 30Ni 20Mn 35Al 15. *Materials Characterization* [online]. Elsevier, 2008, 59(11), 1546-1549 [cit. 2020-06-23]. DOI: 10.1016/j.matchar.2008.01.017. ISSN 1044-5803
- [13] Suárez M, et al. Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology a New Generation of Materials, Intech (2013)

- [14] POCZKLÁN, L. Modifikace kvazikrystalických kompakťů SPS pomocí technologie elektronového paprsku. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. 58 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jan Čížek, Ph.D.
- [15] MATLÁK, J. Povrchové zpracování vybraných ocelí pomocí elektronového svazku. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. 61 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Miloslav Kouřil, CSc.
- [16] Differential Scanning Calorimetry (DSC) Analysis. Intertek Group [online]. [cit. 2020-06-25]. Dostupné z: <https://www.intertek.com/analysis/dsc/>
- [17] KALOGERAS, Ioannis. Schematic heating and cooling DSC curves and reactions of a typical polymer. In: Www.researchgate.net [online]. ResearchGate, 2016 [cit. 2020-06-26]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/Schematic-cooling-1-and-heating-2-DSC-curves-showing-a-range-of-different_fig7_303857738
- [18] ZOBAČ, M. Řízení a diagnostika elektronového svazku pro pokročilé technologie. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. s. 158. Vedoucí disertační práce prof. RNDr. Bohumila Lencová, CSc.
- [19] LENG, Yang. Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods. B.m.: John Wiley & Sons, 2013. ISBN 978-3-52767079-6.
- [20] BELL, David C. a Natasha ERDMAN. Low Voltage Electron Microscopy: Principles and Applications. B.m.: John Wiley & Sons, 2012. ISBN 978-1-11849848-4.
- [21] LUDVÍK, J., K. BÍLEK a Š. LUDVÍK. Zkoušky tvrdosti. Přehled základních zkušebních metod pro uživatele tvrdoměrů Qness [online]. 2010, 4. vyd. [cit. 2015-03-15]. Dostupné z: http://www.metrotest.cz/files/zkousky_tvrdomeri.pdf

Seznam použitých zkratk

At. %	Atomární procenta
B2	Usměrněná BCC mřížka
BCC	Prostorově centrovaná
BPR	Hmotnostní poměr kuliček k prášku
BSE	Zpětně odražené elektrony
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie
EB	Elektronový paprsek
EBSD	Difrakce zpětně odražených elektronů
EDS	Energeticky disperzní rentgenová spektroskopie
FCC	Plošně centrovaná
HEA	Vysoce-Entropická slitina
OP-S	Suspenze koloidního křemíku
SE	Sekundární elektrony
SEM	Skenovací elektronový mikroskop
SPS	Spark plasma sintering
TEM	Transmisní elektronový mikroskop
Wt%	Hmotnostní procenta