



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

PŘÍPRAVA SLITINY NA BÁZI NEMÍSITELNÉHO SYSTÉMU FE-CU

IMMISCIBLE ALLOY BASED ON FE-CU SYSTEM

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Petr Semerák

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Vít Jan, Ph.D.

BRNO 2022

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Student: **Petr Semerák**
Studijní program: Strojírenství
Studijní obor: Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce: **doc. Ing. Vít Jan, Ph.D.**
Akademický rok: 2021/22

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:

Příprava slitiny na bázi nemísitelného systému Fe–Cu

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Slitiny na bázi nemísitelných systémů představují zajímavou skupinu materiálů, které by mohly nabízet velmi užitečné kombinace vlastností, pokud by bylo možné je efektivně vyrábět. Práce se bude zabývat analýzou konkrétní ternární slitiny Fe–Cu–Mn v litém stavu.

Cíle bakalářské práce:

Teoretický popis vlivu nerozpustnosti na tvar fázových diagramů a vznikající mikrostruktury. Přehled reálných aplikací kovových nerozpustných systémů. Experimentální příprava slitiny Fe Cu Mn tavením a analýza vzniklé mikrostruktury.

Seznam doporučené literatury:

ZHAO, Jiu-Zhou, et al. Solidification of immiscible alloys: a review. Acta Metallurgica Sinica (English Letters), 2017, 30.1: 1-28.

MOON, Jongun, et al. A new strategy for designing immiscible medium-entropy alloys with excellent tensile properties. Acta Materialia, 2020, 193: 71-82.

CALLISTER, William D., et al. Fundamentals of materials science and engineering. London: Wiley, 2000.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2021/22

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

Cílem této práce je příprava slitiny FeCuMn v ekvimolárním složení tavením a analýza vzniklé mikrostruktury. V teoretické části se práce zabývá mísitelností a využitím nemísitelných systémů v praktických aplikacích. Dále je zde popsán vliv rychlosti ochlazování a vliv poměru složek nemísitelného systému Fe-Cu na vzniklou mikrostrukturu. Praktická část práce prezentuje mikrostrukturu slitiny FeCuMn, která byla připravena tavením v indukční peci v ochranné atmosféře argonu. Dále se praktická část zabývá chemickým složením a tvarem vzniklých fází. U slitiny FeCuMn je analyzována teplota tavení fází, rovněž je materiál deformován a je vyhodnocena tvrdost deformovaného a nedeformovaného materiálu. V následné diskuzi jsou výsledky z experimentální části uváděny do souvislosti s publikovanými výsledky experimentů jiných autorů.

Abstract

The aim of this work is the preparation of FeCuMn alloy in equimolar composition by melting and the analysis of the resulting microstructure. The theoretical part of the work deals with miscibility and the use of immiscible systems in practical applications. Furthermore, the influence of cooling rate and the effect of the ratio of the components of the immiscible Fe-Cu system on the resulting microstructure are described. The practical part of the work presents the microstructure of FeCuMn alloy, which was prepared by melting in an induction furnace under a protective atmosphere of argon. Furthermore, the practical part deals with the chemical composition of the individual phases and the shape of the resulting phases. For the FeCuMn alloy, the melting temperature of the phases is analysed, the material is also deformed, and the hardness of the deformed and undeformed material is evaluated. In the subsequent discussion, the results from the experimental part are related to published experimental results by other authors.

Klíčová slova

rozpuštnost, mikrostruktura, mezera mísitelnosti, tuhý roztok, fázový diagram

Key words

solubility, microstructure, miscibility gap, solid solution, phase diagram

Bibliografická citace

SEMERÁK, Petr. *Příprava slitiny na bázi nemísitelného systému Fe-Cu* [online]. Brno, 2022 [cit. 2022-05-23]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/142325>.
Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Vít Jan.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma *Příprava slitiny na bázi nemísitelného systému Fe-Cu* vypracoval samostatně na základě svých vědomostí, konzultací s vedoucím práce a s použitím odborné literatury a pramenů, které jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

V Brně dne 20.5. 2022

.....
Petr Semerák

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych rád poděkovat doc. Ing. Vítu Janovi, Ph.D. za odborné vedení práce, cenné rady, věcné připomínky a čas, který se mnou strávil při konzultacích. Dále bych rád poděkoval Mgr. Janu Čuperovi a Ing. Dině Kičmerové Ph.D. za fotografie ze SEM a analýzu EDS. Rovněž děkuji Ing. Romanu Štěpánkovi Ph.D. za pomoc s přípravou metalografických výbrusů a Ing. Peteru Müllerovi za odlití všech ingotů. Nakonec bych rád poděkoval všem ostatním pracovníkům ÚMVI za cenné rady a připomínky.

OBSAH

ÚVOD.....	10
1 TEORETICKÁ ČÁST	17
1.1 Termodynamický mechanismus rozpustnosti	17
1.1.1 Jednosložkový systém.....	17
1.2 Binární systémy.....	18
1.3 Využití nemísitelných systému v technické praxi.....	22
1.4 Systémy s mezerou mísitelnosti (Miscibility gap).....	24
1.5 Binární systém Fe-Cu.....	24
1.5.1 Vliv nerozpustnosti na vzniklou mikrostrukturu	25
1.5.2 Vliv nerozpustnosti na fázový diagram FeCu.....	27
1.6 Slitina FeCuMn	29
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	30
2.1 Návrh experimentu.....	30
2.2 Výpočet vsázky	30
2.3 Příprava vzorků	32
2.4 Příprava metalografických výbrusů	33
2.5 Analýza mikrostruktury.....	34
2.5.1 Vzorek 1	34
2.5.2 Vzorek 2.....	37
2.5.3 Vzorek 3.....	40
2.5.4 Vměstky	42
2.5.5 Klínová kokila.....	43
2.6 DSC analýza.....	45
2.7 Deformační chování	46
3 DISKUZE	51
3.1 Mikrostruktura.....	51
3.2 EDS analýza	52
3.3 DSC analýza.....	54
3.4 Deformační chování mikrostruktury	57
4 ZÁVĚR	58
Seznam použité literatury	59
Seznam obrázků.....	61
Seznam tabulek	62

ÚVOD

Využití čistých kovů v technické praxi je velmi omezené a již od dávné historie je využíváno legování, kdy se do základního materiálu přidá malý obsah sekundárního prvku. I malá koncentrace sekundárního prvku dokáže výrazně ovlivnit mechanické vlastnosti původního materiálu. V historii se tohoto využívalo například při výrobě stříbrných mincí, kdy se do stříbra přidával malý obsah mědi, protože samotné stříbro je pro výrobu mincí příliš měkké. Dalším naprosto typickým představitelem těchto konvenčních slitin je ocel, slitiny hliníku, niklu a další.

Přidáním malého množství legujícího prvku do základní matrice vzniká často tuhý roztok. Pokud jsou prvky míchány ve vyšších koncentracích vznikají intermediární fáze, anebo je systém tvořen vzájemně nemísitelnými fázemi.

V současné době je nemísitelnost studována, protože poskytuje možnost kombinace mechanických a jiných užitých vlastností různých fází, které vlivem nerozpustnosti v mikrostrukturu vznikají. Snahou je například vytvořit materiál s vysokou pevností, který by si zároveň zachoval značnou míru houževnatosti.

Jednou ze slibných kombinací prvků jsou slitiny na bázi Fe-Cu. Tato sloučenina kovů s FCC (Cu) a BCC (Fe) strukturou vykazuje skvělou kombinaci dobrých mechanických vlastností, vysoké elektrické i tepelné vodivosti a také magnetické vlastnosti. To by umožnilo slitinu využít na poli sensoriky, optiky nebo magnetického záznamu a je rovněž vhodná pro elektrické kontaktní materiály nebo vodiče. Při porovnání s jinými kombinacemi FCC a BCC kovů jako je Cu-Nb nebo Cu-Ag, je Fe běžný a dobře dostupný kov, který je využíván v běžných všedních i průmyslových aplikacích. [1]

Využití této nadějně slitiny je však omezeno z důvodu nemísitelnosti prvků, jejich segregaci a oddělování fází v průběhu tuhnutí. Proto byly v posledních letech provedeny výzkumy, které mají za cíl vyřešit problém oddělování fází při tuhnutí taveniny a najít způsob efektivní výroby slitin na bázi Fe-Cu tak, aby byly využitelné v průmyslu. [1]

Cílem této práce v její rešeršní části je popsat nemísitelnost a její vliv na výslednou mikrostrukturu a fázový diagram nemísitelného systému FeCu. Dále se zaměřit na okolnosti, které mají vliv na výslednou mikrostrukturu. Cílem je rovněž analyzovat vlastnosti a možné aplikace slitiny FeCu a dalších nemísitelných systémů v technické praxi.

V praktické části bakalářské práce je cílem připravit slitinu FeCuMn, která je slitinou na bázi systému FeCu. Analyzovat její mikrostrukturu a chemické složení. Popsat děje, které ve slitině probíhají v průběhu ochlazování a ohřívání. Provést deformaci slitiny a popsat deformovanou mikrostrukturu. Následně se zamyslet nad možnou oblastí uplatnění této slitiny.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Termodynamický mechanismus rozpustnosti

Dvě látky jsou označeny za rozpustné, pokud jedna látka v sobě rozpouští ve všech poměrech druhou látku. Pokud existuje koncentrace, při které se dvě látky nemísí, jsou označovány jako nerozpustné. Zda se v dané chvíli dvě látky promíchají nebo zůstanou od sebe vzájemně oddělené, je určeno Gibbsovou volnou energií. [2]

Gibbsova volná energie je definována:

$$G = H - TS \quad (1.1)$$

kde H je entalpie, T je termodynamická teplota a S je entropie.

Entalpii lze popsat jako obsah tepla v systému a je definována:

$$H = E - pV \quad (1.2)$$

kde E je vnitřní energie, p je absolutní tlak a V je objem dané struktury. [3]

Vnitřní energie je dána součtem kinetické a potenciální energie atomů ve struktuře. Kinetická energie se váže na tepelný pohyb atomů, který se v pevných látkách projevuje jako kmitání kolem rovnovážných poloh, a v kapalinách a v plynech jako translační a rotační pohyb atomů a molekul. Potenciální energie systému je dána meziatomárním silovým působením. [3]

Entropii lze chápat jako míru neuspořádanosti systému.

1.1.1 Jednosložkový systém

Jednosložkový systém může existovat v různých fázích – pevné, kapalné nebo plynné. Přechod z jedné fáze do druhé, je iniciován poklesem Gibbsovy energie systému za daných termodynamických podmínek – teploty a tlaku. Pro uzavřený systém bude platit, že se bude nacházet vždy v takovém stavu, aby minimalizoval Gibbsovu volnou energii. [4]

Toto lze pozorovat na příkladu ohřívání ledové kostky za konstantního tlaku. Kostka je v pevné fázi, protože její atomy jsou uspořádány do krystalové mřížky, má tedy nízkou entropii. Zároveň atomy vykonávají tepelný pohyb kmitáním kolem rovnovážných poloh, ovšem pohyb je vlivem nízké teploty pomalý. Kostka má nízkou entalpii i entropii, a tedy i celkovou Gibbsovu energii. Pokud se kostka ohřívá, roste tepelný pohyb atomů a s ním roste entalpie systému, respektive dle rovnice (1.1) roste Gibbsova energie, zároveň se zvyšuje její teplota. Tím dochází ke snižování Gibbsovy energie. Toto pokračuje až do známé teploty 273,15 K, kdy Gibbsova energie naroste natolik, že atomy začnou porušovat vzájemné vazby a krystalová struktura zaniká. Tím se výrazně zvýší entropie systému a celková Gibbsova volná energie poklesne. Látka přejde plynule do stavu s nižší hladinou Gibbsovy energie.

Stejný princip změny fáze probíhá i v systému tvořeném dvěma a více složkami. V těchto systémech jsou ovšem vhodné termodynamické podmínky pro změnu fáze tvořeny nejen teplotou a tlakem, ale také změnou chemického složení obou složek, ke kterému dojde jejich promísením. [4]

Tato práce se zabývá fázovými přeměnami za konstantního tlaku o velikosti 1 atm, a proto se dále věnuje vytvoření vhodných podmínek pro změnu fáze vlivem změny teploty a chemického složení.

1.2 Binární systémy

Pokud se v jednom systému nachází dva prvky, mohou existovat zcela odděleně, částečně promísené, anebo zcela promísené. Prvky jsou schopny tvořit pevné roztoky i intermediární fáze. O vzniku některé fáze rozhoduje pouze velikost Gibbsovy energie při dané teplotě tlaku a chemickém složení. Lze ji vyjádřit jako [4]:

$$G_2 = G_1 + \Delta G_{mix} \quad (1.3)$$

kde G_1 je hodnota Gibbsovy energie před promísením, G_2 je hodnota Gibbsovy energie po promísení a ΔG_{mix} je rozdíl Gibbsovy energie, způsobený promísením prvků.

Poslední člen může být kladný nulový i záporný, a právě ten rozhodne, zda za daných termodynamických podmínek dojde ke změně fáze. [3]

Pro jednotlivé stavy platí [4]:

$$G_1 = H_1 + TS_1 \quad (1.4)$$

$$G_2 = H_2 + TS_2 \quad (1.5)$$

kde veličiny s indexem 1 představují energii ve stavu před smísením a index 2 označuje stav po smísení.

Z rovnice (1.3) plyne [4]:

$$G_{mix} = G_2 - G_1 \quad (1.6)$$

Dosazením do (1.6) z rovnic (1.4) (1.5) lze získat vztah pro změnu Gibbsovy energie při izotermickém mísení [4]:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (1.7)$$

Pokud:	$\Delta G_{mix} > 0$	daná reakce neproběhne, v systému by došlo ke zvýšení Gibbsovy energie
	$\Delta G_{mix} = 0$	daná reakce neproběhne, systém je v rovnováze

$\Delta G_{mix} < 0$ reakce proběhne, v systému dojde ke snížení Gibbsovy energie.

O tom, zda reakce proběhne rychle či pomalu, rozhoduje velikost ΔG_{mix} . Čím zápornější je tento člen, tím větší je hnací síla reakce a tím rychleji reakce proběhne. [3]

Model ideálního roztoku

Přesnou velikost ΔG_{mix} je ovšem velmi obtížné získat a k jejímu stanovení je nutno využít experimentální data a zohlednit velké množství faktorů. K přibližnému určení její hodnoty se využívají různé modely. Jedním a nejjednodušším z nich je model ideálního roztoku.[5]

Model ideálního roztoku předpokládá, že ΔH_{mix} je při reakci rovno nule. Změna Gibbsovy energie je pak dána pouze vztahem [4]:

$$\Delta G_{mix} = -T\Delta S_{mix} \quad (1.8)$$

Při stanovení ΔS_{mix} se vychází ze statistické termodynamiky a je dáno Boltzmannovou rovnicí [4]:

$$S = k \cdot \ln(\omega) \quad (1.9)$$

kde k je Boltzmannova konstanta a ω je míra neuspořádanosti.

Entropie se skládá ze dvou základních složek – konfigurační entropie (S_{config}) a tepelné entropie (S_{th}). Při výpočtu konfigurační entropie představuje ω počet různých uspořádání atomů do krystalové struktury. Při výpočtu tepelné entropie je ω počet různých rozdělení energie mezi atomy.[3,4]

Pokud je ovšem uvažován ideální roztok, při mísení nedochází k výměně tepla soustavy s okolím ani ke změně objemu, a proto je S_{th} rovno nule. Změna entropie je tedy dána pouze změnou konfigurační entropie systému. Na počátku mísení jsou látky oddělené, a proto existuje jen jeden způsob jejich uspořádání ($\omega = 1$). Entropie před smísením je rovna [4]:

$$S_1 = k \cdot \ln 1 = 0 \quad (1.10)$$

Po smísení existuje ω různých způsobů uspořádání atomů ve struktuře.

$$S_2 = k \cdot \ln \omega \quad (1.11)$$

Změna entropie je tedy dána [4]:

$$\Delta S_{mix} = S_2 - S_1 = S_2 \quad (1.12)$$

Počet různých uspořádání ω lze spočítat jako [4]:

$$\omega = \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \quad (1.13)$$

kde N_A je počet atomů prvku A a N_B je počet atomů prvku B.

V praxi je mnohem výhodnější počítat s molárním množstvím prvků, a ne s počtem atomů. Proto je nutné za N_A respektive N_B dosadit [4]:

$$N_A = X_A N_a \quad (1.14)$$

$$N_B = X_B N_a \quad (1.15)$$

kde X_A a X_B je molární množství prvků A, B a N_a je Avogadrova konstanta.

$$\Delta S_{mix} = S_2 = k \cdot \ln \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} \quad (1.16)$$

Vztah lze zjednodušit pomocí Stirlingovy aproximace ($\ln(a!) = a \cdot (\ln(a) - 1)$) a vztahu

$k \cdot N_a = R$ [4]:

$$\Delta S_{mix} = -R(X_A \ln(X_A) + X_B \ln(X_B)) \quad (1.17)$$

Pro změnu Gibbsovy energie v ideálním roztoku pak platí [4]:

$$\Delta G_{mix} = RT(X_A \ln(X_A) + X_B \ln(X_B)) \quad (1.18)$$

Model regulárního roztoku

Model ideálního roztoku poskytuje relativně dobrou představu o velikosti entropie při směšování. Při skutečných reakcích je ale $\Delta H_{mix} = 0$. Místo toho je běžné, že skutečné reakce probíhají endotermicky ($\Delta H_{mix} < 0$) nebo exotermicky ($\Delta H_{mix} > 0$), tedy dochází k pohlcování nebo uvolňování tepla. Proto je pro přesnější stanovení Gibbsovy energie mísení ΔG_{mix} využíván kvazi-chemický přístup, který dokáže zohlednit změnu entalpie v průběhu reakce. [4]

Kvazi-chemický přístup je platný pro případ mísení stejného objem čistých prvků, který se v průběhu reakce nemění. Tento přístup uvažuje, pro stanovení entalpie mísení, vazebnou energii atomů, která tvoří tuhý roztok. V binárním systému prvků A a B vznikají chemické vazby trojího typu. Buď se navzájem vážou atomy stejného prvku a vytváří vazby A-A nebo B-B, nebo se prvky promísí a vytváří vazby A-B. [4]

Dále tento přístup zavádí konvenci, ve které uvažuje, že separované atomy, které netvoří vazbu, mají nulovou energii. Pokud se atomy k sobě přibližují, jejich energie klesá, čím je vazba silnější, tím zápornější je vazebná energie atomů. Výsledná energie roztoku (E) je tedy dána pouze součtem energie všech vazeb v systému. [4]

$$E = P_{AA}\varepsilon_{AA} + P_{BB}\varepsilon_{BB} + P_{AB}\varepsilon_{AB} \quad (1.19)$$

kde P je počet vazeb daného typu a ε je hodnota energie dané vazby.

Před smísením prvků se v nich nachází pouze vazby A-A a B-B, po smísení se v roztoku mohou objevit vazby A-B. Proto platí [4]:

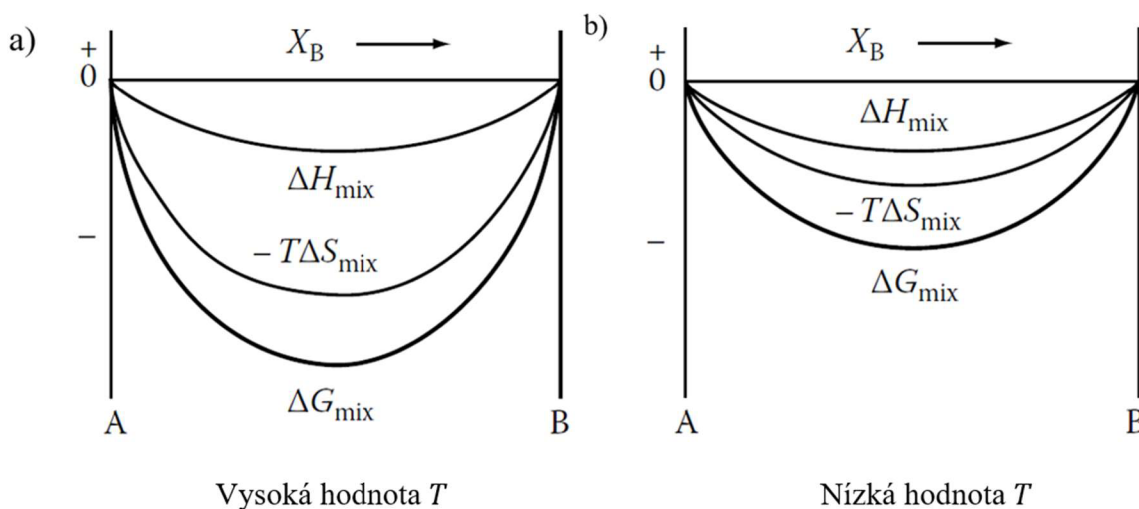
$$\Delta H_{mix} = P_{AB}\varepsilon \quad (1.20)$$

kde ε je rozdíl mezi energií vazby A-B a průměrné energií vazeb A-A a B-B. Za předpokladu, že obou prvků je stejné množství, lze rozdíl energií ε zapsat jako [4]:

$$\varepsilon = \varepsilon_{AB} - \frac{1}{2}(\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) \quad (1.21)$$

V případě, že vazba A-A je stejně silná jako průměr síly vazeb A-A a B-B, je rozdíl energií mezi vazbami ε roven nule a ΔH_{mix} je rovněž rovno nule. Pokud je vazba A-B silnější, respektive slabší, je rozdíl energií vazeb kladný, respektive záporný a entalpie mísení ΔH_{mix} je kladná, respektive záporná. Pokud je entalpie mísení záporná, dle rovnice (1.3) a (1.7) dojde v průběhu reakce ke snížení Gibbsovy volné energie a prvky se promísí. V opačném případě se prvky samovolně nepromísí. K jejich promísení je zapotřebí dodat energii (teplo). Pokud dojde po dodání tepla k promísení, tuhý roztok se nachází v metastabilní rovnováze. Po odebrání zdroje energie by došlo k samovolnému rozpadu tuhého roztoku na jeho složky. [3]

Gibbsova energie mísení G_{mix} není dána jen entalpií jednotlivých složek, nýbrž rozdílem entalpie a entropie mísení (1.7). Z rovnice (1.9) vyplývá, že entropie tuhého roztoku je vždy vyšší, než entropie jednotlivých složek a je kladná. Entropický člen je podpořen také teplotou, a pokud převáží případný kladný entalpický člen, je možné promístit prvky s kladnou entalpií mísení. [4]

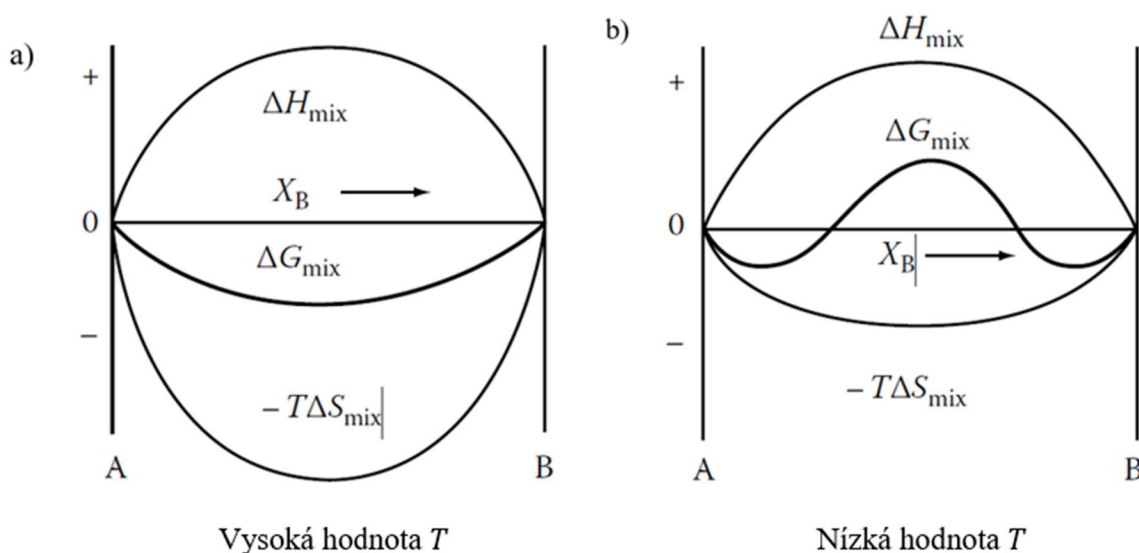


Obr. 1.1 Průběh Gibbsovy energie mísení u prvků se zápornou entalpií mísení [4]

Prvky, které mají zápornou entalpii mísení, tvoří intermediární fáze nebo uspořádané fáze, jako jsou karbidy nebo nitridy. Prvky, které nemají tak výrazně zápornou entalpii mísení, vytváří neuspořádané tuhé roztoky. Pro oba případy platí, že prvky jsou mísitelné, průběh ΔG_{mix} v závislosti na koncentraci prvků je konvexní a pro všechny koncentrace záporný. Vliv chladnutí taveniny a pokles teploty zde způsobí zvýšení Gibbsovy volné energie, která ovšem zůstává stále záporná a celý systém je stabilní. [6]

V případě, že složky mají kladnou entalpii mísení, může nastat několik případů. Pokud je entalpie mísení tak vysoká, že ji entropie mísení nedokáže kompenzovat ani při vysokých teplotách, prvky mohou být nemísitelné až do oblasti taveniny, případně po roztavení tvoří dvě nemísitelné taveniny. V tomto případě lze hovořit o nerozpustnosti v tekutém stavu.

Druhým možným scénářem je, že za vysoké teploty entropický člen převáží kladnou entalpii mísení složek, ovšem při chladnutí vlivem poklesu teploty velikost entropického členu klesá a již nedokáže kompenzovat kladnou entalpii mísení. Při ochlazování směsi pak dochází k rozpadu roztoku v kapalnou nebo v pevnou fázi. [3,4,6]



Obr. 1.2 Průběh Gibbsovy energie mísení u prvků s kladnou entalpií mísení [4]

1.3 Využití nemísitelných systému v technické praxi

Ačkoliv je nemísitelnost dobře známa a popsána, ve většině materiálů, které se v současné době využívají, je nežádoucí. Existují různé přístupy, jak potlačit nemísitelnost složek a vytvořit, pokud možno, jednofázový systém. Příkladem mohou být středně a vysoce entropické slitiny (MEA, HEA).

Aplikace, které využívají nemísitelnost fází ve struktuře jsou ojedinělé a zatím spíše laboratorní. Jedním z nemísitelných systémů, který v současné době přitahuje pozornost vědců, je nemísitelný systém ušlechtilého a neušlechtilého kovu. Je to například PtCo, PtNi, PdCu a AuCu.

V těchto systémech tvoří ušlechtilý a neušlechtilý kov za určitých podmínek nanočástice, ve kterých dochází k přenosu elektrického náboje. Slitiny s těmito vlastnostmi by mohly být aplikovatelné v oblasti biotechnologie optiky a sensoriky. Například u slitiny CuIr dochází v nanočásticích k přenosu náboje z Cu na Ir. Legování Ir prostřednictvím Cu zlepšilo katalytické vlastnosti vývinu i redukce kyslíku. [7]

Studie ukázaly, že různým poměrem ušlechtilého a neušlechtilého kovů ve slitině lze dosáhnout změny v elektronické struktuře, a tím slitinu vyladit. Vývoj v této oblasti je komplikován velmi vysokým počtem kombinací prvků. O bimetalické nanočástice je zájem, protože vykazují obecně lepší vlastnosti než materiály s monokovovými částicemi, které jsou nyní využívány. [7]

Další oblastí, která zkoumá nemísitelné systémy, je oblast vývoje nových baterií. S příchodem elektromobility vzniká velký tlak na vývoj kvalitní baterie, která by dokázala uchovat vysoké množství energie. Tradiční grafitové elektrody se zdají být nedostačující, protože mají nízkou energetickou hustotu a při jejich užití hrozí nebezpečí poškození v důsledku depozice lithia [8,9]

Materiálem, který by mohl nahradit grafitové anody, je cín, který má o 440 % vyšší teoretickou specifickou kapacitu. Překážkou pro aplikaci cínových elektrod je ovšem jejich schopnost velmi vysoké depozice lithiových iontů. To by mohlo vést k rozprašování, a tedy ke snížení životnosti článků a velkým objemovým změnám. Tento problém by mohl být řešen porézní trojrozměrné anody. [9]

Existuje již řada metod, jak vytvořit porézní cínovou anodu, žádná z nich však není obecně přijata, a proto je vyvíjen jiný jednodušší způsob výroby. [10,11] Takovým způsobem by mohl být dealloying, což je proces, při kterém se méně ušlechtilá složka rozpouští v elektrolytu a ušlechtilejší prvek difunduje a vytváří tak trojrozměrnou strukturu v řádech mikro nebo nanometrů. Nemísitelné slitiny jsou v oblasti dealloingu rovněž aplikovány. [10]

Nemísitelné systémy by se mohly uplatnit i na poli akumulátorů tepelné energie, které využívají latentní teplo. Skladování energie chemickými, elektrochemickými nebo mechanickými prostředky je zatíženo ztrátami při přeměně energie v cyklu skladování a při obnově energie. K tomu se přidávají ztráty spojené s využitím energie. Ovšem v případě tepelných zdrojů energie lze energii akumulovat a vydávat téměř beze ztrát. [12]

Akumulátor, který by toto umožnil je tvořen nemísitelným binárním systémem s mezerou mísitelnosti. V matici jedné fáze je uzavřena druhá fáze. Obě fáze mají rozdílnou teplotu tavení a při zahřívání tohoto článku dochází z tavení nízkoteplotní fáze, která je uzamčená v matici vysokoteplotní fáze. Nízkoteplotní fáze v průběhu tavení pohltí latentní teplo, které je při opětovném tuhnutí schopna vydat. [13]

Články jsou vhodné pro akumulaci odpadního tepla, tepla z obnovitelných zdrojů nebo například jako ochrana proti přílišné tepelné zátěži v elektronice. [14] V různých aplikacích je vhodné skladovat tepelnou energii za jiné teploty. Článek je tedy vždy navrhován na určitý rozsah teplot, při kterých bude pracovat. Toho je dosahováno vhodnou kombinací nemísitelných prvků, které mají patřičnou teplotu tavení nízkoteplotní fáze. [13]

Nemísitelné systémy nejsou v technické praxi v současné době zatím hojně využívány, jsou ovšem studovány a nabízí možná řešení různých technických problémů v širokém spektru aplikací.

1.4 Systémy s mezerou mísitelnosti (Miscibility gap)

Mezera mísitelnost, nebo anglicky „*Miscibility Gap*“, je oblast fázového diagramu, ve které směs existuje jako několik různých fází, které jsou navzájem nemísitelné. Tato oblast vzniká v důsledku kladné entalpie mísení složek směsi. [4]

Na Obr. 1.2b jsou znázorněny křivky volné energie pro systém, který je přibližně ideální v kapalném stavu, ale v tuhém roztoku vykazuje kladnou entalpii mísení. Při nízkých teplotách je tedy křivka Gibbsovy volné energie konkávní. Entropický člen nestačí na kompenzaci kladné entalpie mísení složek a systém je stabilní jako směs dvou či více tuhých roztoků. [4]

Při ochlazování slitiny v oblasti mezery mísitelnosti dochází k separaci jednotlivých fází, které byly za vyšších teplot promísené. Poklesem teploty ovšem klesá entropie mísení a vlivem kladné entalpie se stává nepromíchaný stav energeticky výhodnějším. Toto se stává termodynamickou hnací silou rozpadu homogenní směsi na jednotlivé fáze.

Separace fází tedy nastává tehdy, když teplota poklesne pod kritickou hodnotu a již nedokáže kompenzovat kladnou entalpii mísení. Oddělování fází tedy může nastávat v pevné i kapalně fázi sloučeniny.

Kladná entalpie má také vliv na teplotu tavení a je obvyklé, že teplota tavení směsi dvou navzájem nemísitelných složek je nižší než teplota tavení jednotlivých složek samostatně. Atomy nemísitelných prvků na sebe navzájem působí odpudivými silami, které napomáhají rozrušení chemických vazeb a umožní jejich dřívější uvolnění.

1.5 Binární systém Fe-Cu

Slitina Fe-Cu je typickou metastabilní nemísitelnou sloučeninou vykazující velký potenciál pro využití v elektrotechnice, neboť se jedná o magneticky měkký materiál. Nemísitelné slitiny na bázi mědi dokážou efektivně kombinovat své mechanické vlastnosti. Pevnost materiálu zajišťují železné precipitáty, které neovlivňují vodivost mědi, naopak měděná matrice dodává materiálu tažnost a houževnatost. Tato slitina nese jak vlastnosti železa (pevnost), tak vlastnosti mědi (tažnost).

Její měkké magnetické vlastnosti jsou odvozeny z heterogenní směsi na železo bohatých magnetických dendritů, které jsou obklopeny nemagnetickou měděnou maticí. Zároveň se tato slitina vyznačuje vysokou elektrickou vodivostí a poměrně nízkou cenou, neboť použité prvky se běžně hojně vyskytují a oba jsou již v průmyslu využívány. Toto byl důvod, proč na základě slitiny Fe-Cu byla vyvinuta zcela nová skupina materiálů, označovaných jako (MEA – *Medium entropy alloys*) a jejich studiu je v poslední dekádě věnována velká pozornost. Právě měkké magnetické materiály jsou nezbytné pro efektivní fungování budoucích systémů výkonové elektrotechniky, motorů i strojů a robotů. [15,16]

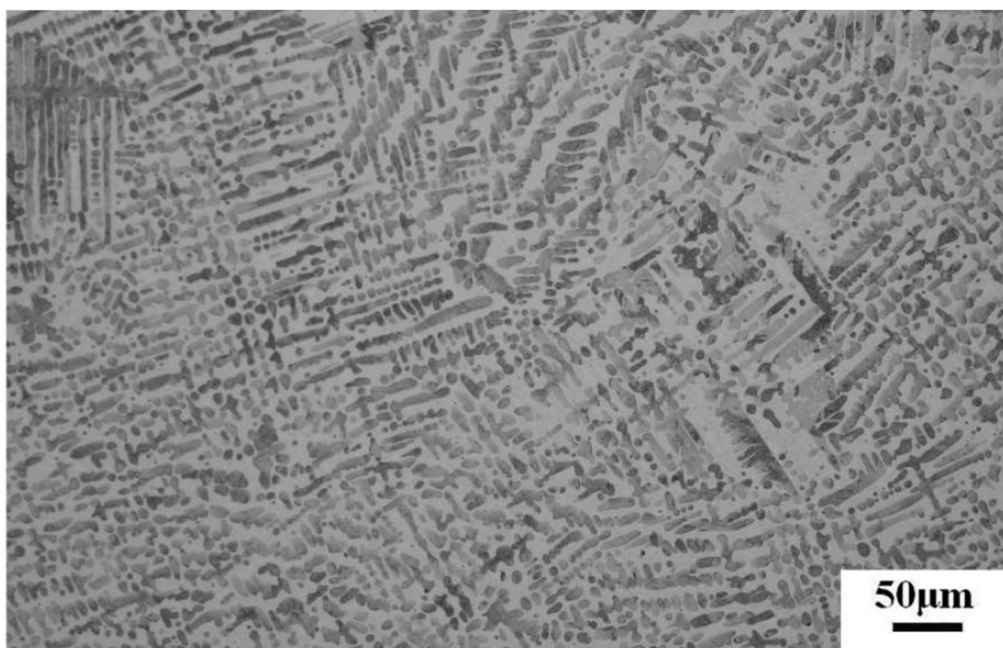
Navzdory lákavým mechanickým a elektrotechnickým vlastnostem vykazuje tato slitina ve velkém rozsahu koncentrací mezeru mísitelnosti v kapalném stavu. Tato skutečnost výrazně komplikuje průmyslovou výrobu slitiny v požadované mikrostrukturu. Existuje několik způsobů, jak připravit tuto slitinu s rovnoměrnou mikrostrukturou a tyto způsoby již byly i prakticky úspěšně provedeny. Jedná se například o přípravu atomizací plynem, mechanické slévání a spalovací syntézu. [16]

1.5.1 Vliv nerozpustnosti na vzniklou mikrostrukturu

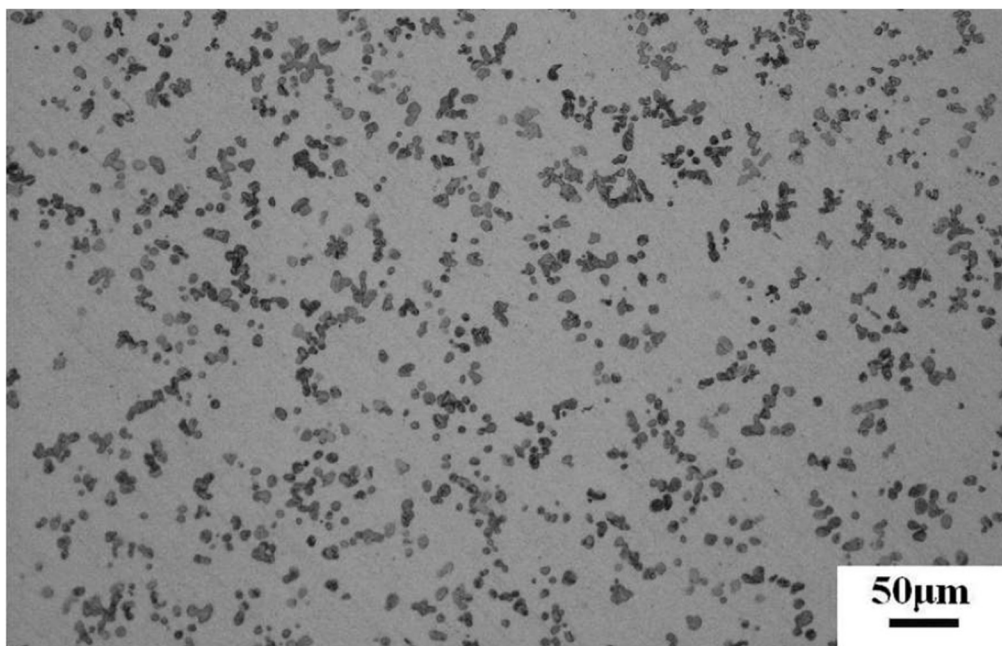
Nemísitelnost ve slitinách nevyhnutelně zapříčiňuje oddělování fází kapalina-kapalina a kapalina-tuhá fáze v procesu tuhnutí, což podněcuje vznik několika fází, které se od sebe separují. Tento jev může být vnímán negativně, protože znemožňuje vytvoření homogenního materiálu v celém objemu. V této době je ovšem nemísitelnost studována právě pro oddělování jednotlivých fází ve struktuře, protože poskytuje možnost kombinovat užité vlastnosti velmi odlišných materiálů. Jednu skupinu nemísitelných slitin, které jsou intenzivně studovány, tvoří právě výše popsané slitiny mědi. [15]

Běžným způsobem přípravy slitin v průmyslu je odlévání a přímé chlazení slitiny. Na Obr. 1.3 je fotografie lité struktury $Fe_{40}Cu_{60}$. Nemísitelnost Fe a Cu způsobila vznik typické dvoufázové dendritické mikrostruktury. Při ochlazování došlo k oddělení fáze bohaté na Fe, která má díky vysokému obsahu Fe vyšší teplotu tání a tuhne jako první. Vytváří charakteristické tmavé dendrity, které jsou obklopeny světlejší měděnou fází, která tuhne za nižších teplot. Primární hrubé dendrity železné fáze rostou s preferovanou krystalografickou orientací. [15]

Na Obr. 1.4 lze pozorovat tutéž slitinu ovšem s jiným poměrem prvků ($Fe_{10}Cu_{90}$). Je evidentní, že zde znovu došlo separaci fází při chladnutí. Tmavá fáze je bohatá na železo, ovšem v tomto případě netvoří charakteristické dendrity, nýbrž globulární útvary, které mají tendenci ke srážení a koalescenci. To by mohlo nasvědčovat tomu, že se železná fáze oddělila v tekutém stavu. Okolí dendritů vyplňuje tuhý roztok na bázi Cu. [15]



Obr. 1.3 Litá mikrostruktura slitiny $Fe_{40}Cu_{60}$ [16]



Obr. 1.4 Litá mikrostruktura slitiny $Fe_{10}Cu_{90}$ [16]

Aby bylo možné rozhodnout o tom, zda je tato mikrostruktura pro technické využití vhodná, je zapotřebí pochopit, jak mikrostruktura ovlivňuje mechanické a elektromagnetické chování slitiny. Na základě studií, které provedl Sumiyama, C. L. Chien a S. F. Abbas bylo prokázáno, že magnetické nasycení této slitiny roste s rostoucím obsahem železných precipitátů ve struktuře a zároveň magnetické nasycení klesá s rostoucí velikostí železných precipitátů. Množství železa v mikrostruktuře také výrazně ovlivňuje morfologii dendritů. [15,16]

Měď je velmi dobrý elektrický vodič a má i dobré mechanické vlastnosti, je tažná. Při kombinaci mědi s železem či jiným vhodným prvkem (Cr, Nb, Mo, Ta) lze dosáhnout úplné separace čistých prvků ve slitině. Snahou tedy je dosáhnout úplné separace prvků a následně vytvořit homogenní husté pole nano precipitátů. V případě železa jsou tyto precipitáty odpovědné za magnetické chování této slitiny, které je velmi žádoucí. [15,16]

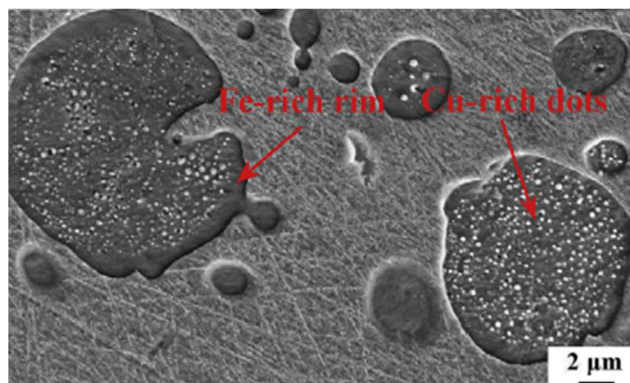
Jednou z možností, jak lze dosáhnout zjemnění mikrostruktury, je řídit rychlost ochlazování taveniny po odlití. Rozpustnost mědi v železe je při pokojové teplotě téměř nulová a s rostoucí teplotou se zvyšuje přibližně na 4 hm. % Cu v Fe a 8 hm. % Fe v Cu. Tyto hodnoty představují maximální hodnotu vzájemných rozpustností obou prvků v tuhém roztoku, této koncentrace lze dosáhnout za teploty přibližně 1100°C. [17]

Za pokojové teploty je vzájemná rozpustnost prvků téměř nulová, je tedy patrné, že v průběhu ochlazování klesá vzájemná rozpustnost prvků a nabízí se tedy řídit ochlazování tak, aby se od sebe fáze v průběhu ochlazování účinně oddělily například mechanismem precipitace. Tak se vytvoří měděná matrice s hustým polem železných precipitátů.

Při vyšších rychlostech ochlazování (350-560 K/s) vytváří železná fáze charakteristickou dendritickou mikrostrukturu Obr. 1.3 a Obr. 1.4. [18]

Pokud je tavenina Fe-Cu ochlazována pomaleji (50-100 K/s) dochází mezi křivkou likvidu a solidu k oddělování k separaci dvou tavenin. Mikrostruktura vzniklá pomalým ochlazováním je na Obr. 1.5. [18]

Vlivem pomalejšího ochlazování (50-100 K/s) dochází k separaci železné fáze od měděné ještě v kapalném stavu. Oddělování tavenin je příčinou vzniku globulárních útvarů fáze bohaté na Fe, která je v sobě schopna rozpouštět větší obsah mědi. V průběhu dalšího ochlazování se tedy tato fáze dále rozpadá a vytváří drobné měděné precipitáty uvnitř železné fáze. Vzniklou mikrostrukturu lze pozorovat na Obr. 1.5. Podobně vytváří železná fáze precipitáty v měděné matici, toto ovšem není na Obr. 1.5 pozorovatelné. Separace kapalných fází značně oslabuje mikrostrukturní vlastnosti slitiny Cu-Fe a omezuje její použití. [1,18]



Obr. 1.5 Líká mikrostruktura slitiny $Fe_{20}Cu_{80}$ – separace fází v tekutém stavu [14]

Za pokojové teploty by měla být slitina tvořena BCC železnou fází a FCC měděnou fází. Obě fáze přejímají krystalografické uspořádání dle jejich základních prvků železa a mědi. Pokud ve slitině dojde ke spinodálnímu rozpadu (oddělení tavenin o různém chemickém složení vlivem vysoké rychlosti ochlazování), lze následně v mikrostruktuře pozorovat fáze bohaté na Fe, které mají FCC strukturu, a naopak fáze bohaté na Cu, které jsou uspořádány do BCC mřížky.

Tento jev nastává při precipitaci, kdy si precipitát ponechává krystalovou strukturu z původního uspořádání, ačkoliv by pro něho byla přirozená jiná krystalická mřížka. Podobný jev lze pozorovat u řady deformačně vytvrzitelných slitin, proto je možné, že lze mechanicky vytvrdit i nemísitelné slitiny na bázi Fe-Cu. [19]

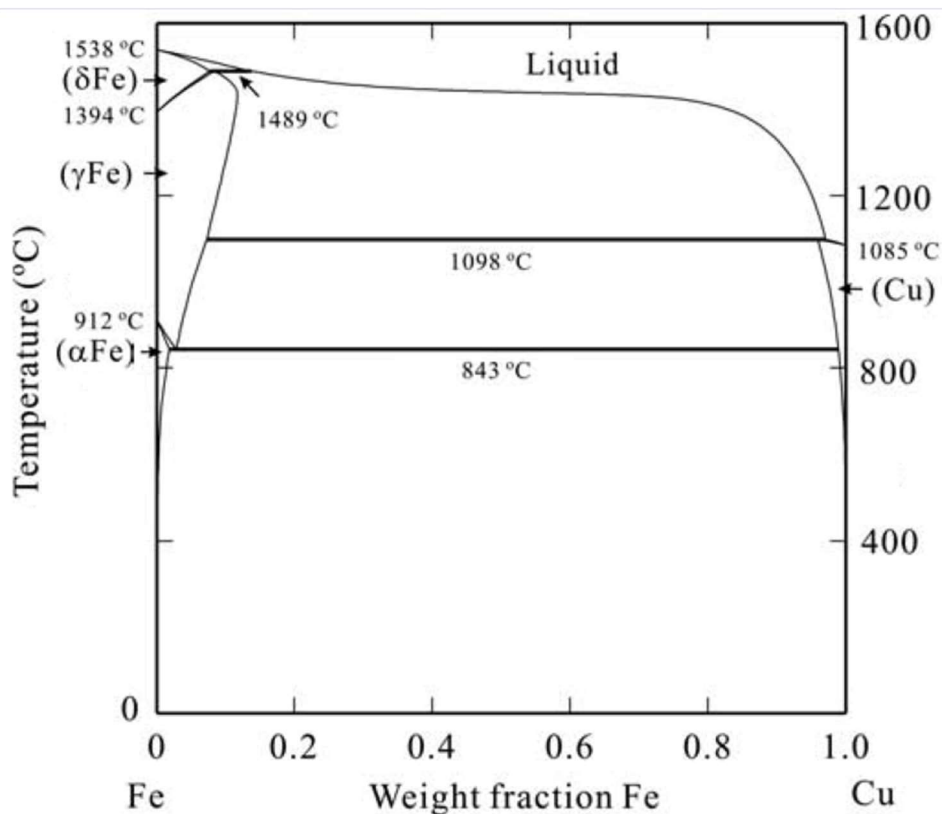
1.5.2 Vliv nerozpustnosti na fázový diagram FeCu

Vzájemné chování železa a mědi při různých změnách tlaku a teploty zachycuje fázový diagram na Obr. 1.6. Tento diagram je příkladem binárního systému, kdy při vysokých teplotách dochází k promísení prvků Fe a Cu a při ochlazování vlivem snížení entropického členu dochází k rozpadu roztoku.

Železo má prostorově centrovanou krystalickou mřížku (BCC) od pokojové teploty až do 911 °C, kdy dochází k transformaci krystalické mřížky na plošně centrovanou (FCC) strukturu, ve které jsou atomy železa uspořádány do teploty 1394°C. Měď je FCC kov v celém pásmu teplot.

Právě uspořádání atomů v krystalické mřížce velmi silně ovlivňuje vzájemnou mísitelnost kovů. Nemísitelnost Fe a Cu za nižších teplot je zapříčiněna mimo jiné také rozdílností krystalických mřížek. Tato rozdílnost ovšem mizí, pokud je železo zahřáto nad 911 °C a tím způsobena transformace jeho mřížky z BCC na FCC. Nad touto teplotou se již oba kovy nachází ve shodné konfiguraci FCC a jejich promísení je mnohem snazší. Mimo krystalografického uspořádání má na vzájemnou entalpii vliv i mnoho dalších jevů jako je např. velikost atomů. [15,18]

Fázový diagram Fe-Cu je charakteristický vodorovnou čarou solidu. Nad touto teplotou se ovšem nenachází oblast úplné mísitelnosti, nýbrž zde existují dvě nemísitelné fáze, jedna na bázi Fe a druhá na bázi Cu. To je způsobeno relativně vysokou entalpií mísení obou prvků, která činí 13kJ/mol. K promísení fází dochází až nad křivkou likvidu, která je mezi teplotami 1400 °C až 1450 °C pro koncentrace 20 % až 80 % mědi v železe (Obr. 1.6). Mezi křivkami solidu a likvidu z důvodu vysoké entalpie mísení vzniká v binárním systému Fe-Cu oblast „mezery v mísitelnosti“, běžně označována jako *Miscibility Gap*. Právě při ochlazování slitiny touto oblastí dochází k oddělování fází a tvorbě heterogenní mikrostruktury. Typ vznikající mikrostruktury ovlivňuje tedy vzájemná koncentrace prvků i rychlost ochlazování. [1,20]



Obr. 1.6 Binární fázový diagram Fe-Cu [21]

1.6 Slitina FeCuMn

Experimentální slitina FeCuMn je vytvořena na bázi nemísitelného systému Fe-Cu a je navržena tak, aby dosahovala vysoké pevnosti a tažnosti. Vysoké pevnosti je dosahováno mechanismem heterodeformačně indukovaného zpevnování (HDI). Tento mechanismus předpokládá přítomnost dvou fází, které mají velmi odlišné mechanické vlastnosti a reakci na plastickou deformaci. Efekt HDI vzniká na rozhraní měkké a tvrdé fáze vlivem deformační neslučitelnosti a je výrazně podpořen vysokým množstvím rozhraní ve výsledné mikrostruktúře.

Slitina je postavena na nemísitelném systému Fe-Cu, který přislíbujie přítomnost dvou nemísitelných fází bohatých na Fe a Cu, které jsou způsobeny velice omezenou vzájemnou rozpustností prvků. Tyto fáze splňují podmínku odlišných mechanických a deformačních vlastností. Slitina je navržena ekvimolárně, což podle teorie HEA zajistí nejvyšší možné množství různých fází a rozhraní mezi fázemi.

Mangan je do mikrostruktury přidán jako prvek, který by měl stabilizovat FCC krystalickou strukturu fáze bohaté na železo a zároveň je tento prvek rozpustný v Fe i v Cu. Předpokládaná mikrostruktura FeCuMn je tedy dvoufázová. Jedna fáze by měla být kombinací Fe a Mn s malým obsahem Cu, a druhá fáze pak směs Cu a Mn s nízkým obsahem Fe.

2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Návrh experimentu

V praktické části bakalářské práce budou vytvořeny tři shodné vzorky materiálu FeCuMn v ekvimolárním složení jednotlivých prvků. Metodou přípravy je tavení v indukční peci v ochranné atmosféře argonu, aby nedocházelo k oxidaci kovů, a následné lití do válcové měděné kokily.

Z takto připravených ingotů budou standardním postupem broušení a leštění na diamantové pastě o hrubosti $3\ \mu\text{m}$ a $1\ \mu\text{m}$ připraveny tři metalografické výbrusy. Tyto budou dále leptány suspenzí OPU a pozorovány na světelném mikroskopu ve světlém poli a na elektronovém mikroskopu. Snímky mikrostruktury budou pořízeny s využitím sekundárních elektronů (SE) a zpětně odražených elektronů (BSE). Chemické složení a jeho homogenita bude kontrolována pomocí charakteristického rentgenova záření (RTG) pomocí detektoru EDS, jak plošně, tak bodově v různých místech vzorků.

Materiál bude dále podroben DSC analýze pro zjištění teploty tání a detekci dalších reakcí v průběhu ohřívání a ochlazování. Dále budou vytvořeny vzorky pro válcování, na kterých bude po deformaci pozorována mikrostruktura a naměřena tvrdost, která bude porovnána s tvrdostí nedeformovaného materiálu.

Výstupem experimentu je popis mikrostruktury a základních vlastností slitiny FeCuMn.

2.2 Výpočet vsázky

Před odléváním byla stanovena hmotnost jednotlivých prvků. Nejprve měly být vzorky odlévány do kolidy o objemu 6,65 ml. Tomu odpovídá přibližně 50 g surového kovu.

Prvek	Hustota ρ [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]
Fe	7,874
Cu	8,96
Mn	7,21

Tab. 2.1 Hustoty prvků ve vsázce

Slitina je navržena ekvimolárně dle teorie MEA, bylo tedy nutné přepočítat atomární procenta na hmotnostní procenta jednotlivých složek. K přepočtu bylo využito následujícího vztahu:

$$w_i = \frac{n_i \cdot M_i}{\sum_{j=1}^n n_j \cdot M_j} \cdot 100 \% \quad (2.1)$$

kde n_i – atomární složení daného prvku

M_i – molární hmotnost daného prvku

w_i – hmotnostní složení daného prvku

Vstupní data do výpočtu jsou zapsána v následující tabulce. Vypočtené hodnoty hmotnostního složení jsou v pravém sloupci.

Prvek	Atomární složení	Molární hmotnost	Hmotnostní složení
Fe	33,3 %	55,845 u	32,034 %
Cu	33,3 %	63,546 u	36,452 %
Mn	33,3 %	54,938 u	31,514 %

Tab. 2.2 Vstupy do výpočtu a hmotnostní složení vsázky

Při stanovení hmotnosti složek vsázky byla uvažována i využitelnost jednotlivých prvků. Železo a měď mají využitelnost 100 % a proto není nutné přepočítávat jejich procentuální zastoupení. Mangan má využitelnost 97 %. Aby mohlo být dosaženo ekvimolárního složení, bylo zapotřebí přepočítat procentuální zastoupení manganu ve vsázce.

$$w_{Mn} = 31,514 \% \cdot \frac{97 \%}{100 \%}$$

$$w_{Mn} = x \% \cdot \frac{100 \%}{97}$$

$$w_{Mn} = \frac{100}{97} \cdot 31,514 \% = 32,489 \%$$

Vsázka byla napočítána na celkové množství 50 g kovu. Hmotnosti jednotlivých složek jsou v následující tabulce.

Prvek	Hmotnostní procenta	Hmotnost
Fe	32,034 %	16,017 g
Cu	36,452 %	18,226 g
Mn	31,514 %	16,245 g

Tab. 2.3 Množství složek vsázky



Obr. 2.1 Připravená vsázka

2.3 Příprava vzorků

Byly připraveny tři vsázky, které byly následně taveny v indukční peci s ochrannou atmosférou Ar. Množství jednotlivých prvků a specifikace daného liti je uvedena v tabulce níže.

	Fe	Cu	Mn	Technika tavení
Vzorek 1	17,16 g	19,53 g	17,41 g	Studená kokila, Fe, Cu, Mn taveny najednou, nenarušení atmosféry Ar
Vzorek 2	16,82 g	19,14 g	17,06 g	Předehřátá kokila na 80 °C; Mn, Cu po natavení Fe, porušena ochranná atmosféra Ar
Vzorek 3	17,17 g	19,54 g	17,42 g	Předehřátá kokila na 50 °C, Mn, Cu po natavení Fe, porušena ochranná atmosféra Ar

Tab. 2.4 Charakteristika jednotlivých vzorků

Při přípravě vsázky byly použity broky velmi čisté mědi, které měly hmotnost mezi 19 g a 20 g. Protože se tato hmotnost příliš neliší od požadované hmotnosti, byly tyto broky využity celé a hmotnost ostatních prvků navýšena úměrně tomu. Následně bylo odléváno do větší kokily.

Kov je v indukční peci taven působením vířivých proudů, které vznikají v kovu jako reakce na proměnlivé magnetické pole vznikající kolem tavicího kelímku jako důsledek protékání střídavého proudu cívkou v tavicí peci. Pro dobré roztavení kovu je zapotřebí, aby byl tavený kus kovu dostatečně velký a zároveň kladl přiměřený odpor průchodu elektrického proudu. Takový kus kovu je následně relativně rychle odporovým teplem roztaven. Protože mangan je ve vsázce obsažen v malých kouskách a měď je výborný elektrický vodič, který klade nižší odpor průchodu elektrického proudu než železo, je železo prvkem, který se bude nejintenzivněji zahřívat a nejdříve tavit, přestože má nejvyšší teplotu tavení z použitých prvků.

Rozžhavené železo následně pomáhá tavit další dva prvky. Protože je železo ve větším kuse, je nezbytné, aby tavenina zůstala po nějakou dobu v tekutém stavu, aby vlivem přirozené konvence v tavenině mohlo dojít k promísení všech prvků a vytvoření co nejhomogennějšího chemického složení v celém objemu taveniny.

Vzorek 1

Při tavení vzorku 1 byly umístěny všechny tři prvky do tavicího kelímku najednou. Ochranná atmosféra argonu v tomto případě porušena nebyla. Vzorek byl odlit do nepřehřáté měděné kokily válcového tvaru. Při odlévání zůstalo na dně kelímku 5,2 g kovu. Jde pravděpodobně převážně o železo, které se nestihlo rozpustit do taveniny.

Vzorek 2

Při tavení vzorku 2 bylo do tavicího kelímku nejprve umístěno železo, po jeho natavení byla pec otevřena a do kelímku byla přidána měď předehřátá přibližně na 200 °C a mangan. Prvky byly předehřáté, aby nedošlo vlivem velké změny teploty v tavicím kelímku k tuhnutí roztaveného železa. Vzhledem k tomu, že byla pec otevřena v průběhu tavby, byla narušena ochranná atmosféra tvořená argonem a mohly v tuto chvíli vznikat v tavicím se kovu oxidy.

V železné lázni došlo k rozpuštění obou prvků a následně byla slitina odlita do válcové měděné kokily předehřáté na přibližně 80 °C. Předehřátí kokily mělo za cíl zpomalit teplotu tuhnutí. Všechny prvky se v průběhu tavby rozpustily do taveniny. Při odlévání nezůstala žádná tavenina v kelímku

Vzorek 3

Tavba vzorku 3 probíhala obdobně jako tavení vzorku 2. Po roztavení železa v tavicím kelímku byla pec otevřena a do kelímku dovsazena měď přehřátá přibližně na 200 °C a mangan. Při odlévání do válcové měděné kokily přehřáté na 50 °C zůstalo na stěně tavicího kelímku 5,8 g nedokonale rozpuštěného kašovitého kovu.



Obr. 2.2 Odlité ingoty

2.4 Příprava metalografických výbrusů

Ingoty byly rozříznuty podélně přibližně v jejich ose, zalisovány do puků a standardně broušeny a leštěny. Při leptání suspenzí OPU docházelo u všech vzorků k výrazné korozi železných dendritů. Proto bylo nakonec upuštěno od finálního procesu naleptání povrchu roztokem OPU a vzorky byly dokončeny pouze leštěním na diamantové brusné pastě hrubosti 1 μm . Následkem toho nebyla mikrostruktura dobře pozorovatelná na světelném mikroskopu, a proto zde nebyly pořízeny žádné fotografie.

Snímky mikrostruktury byly pořízeny elektronovým mikroskopem. Vzhledem k tomu, že výbrusy nebyly dokončeny na suspenzi OPU, obsahují některé snímky jemné vlasové rýhy způsobené leštěním.



Obr. 2.3 Metalografické výbrusy vzorků

2.5 Analýza mikrostruktury

2.5.1 Vzorek 1

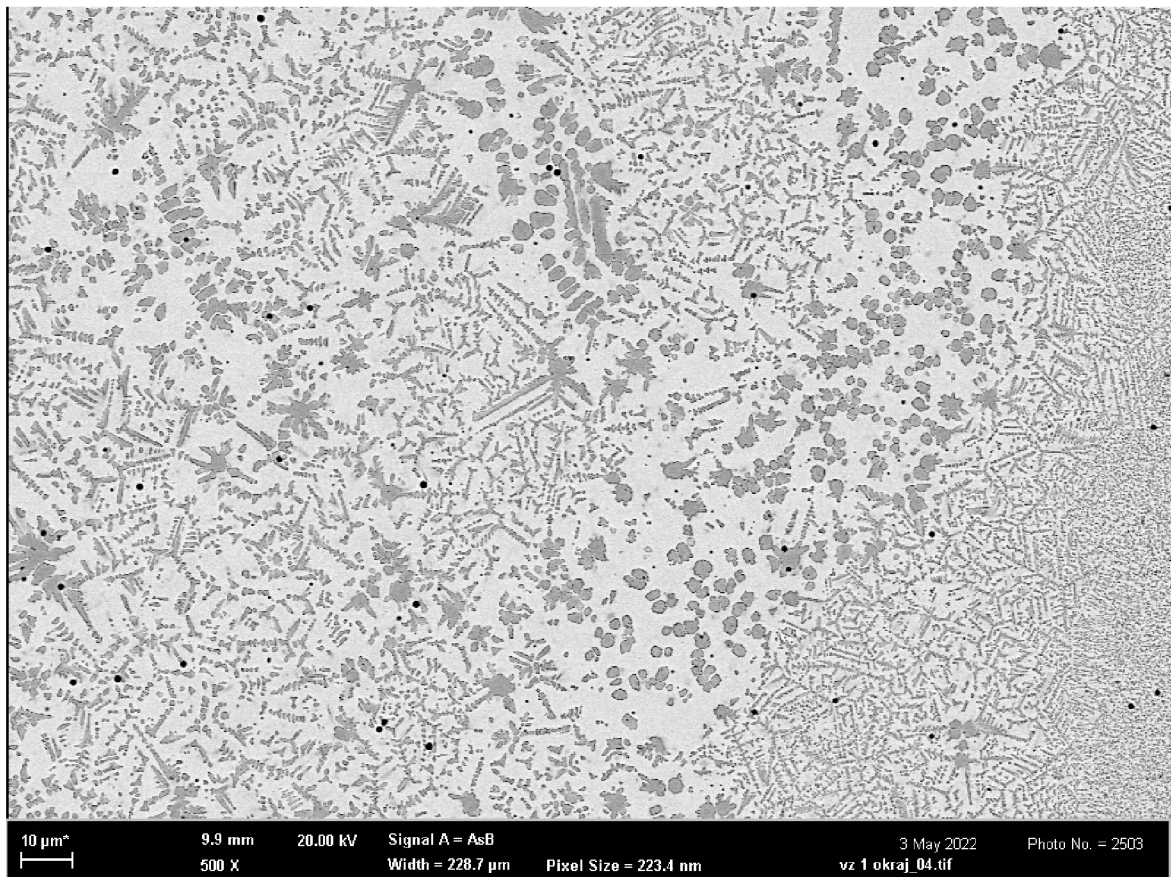
Na Obr. 2.4 je snímek z oblasti okraje ingotu 1. Mikrostruktura je tvořena dvěma navzájem separovanými fázemi. Tmavá fáze obsahuje vyšší podíl železa ve své mikrostruktuře. Protože železo má z použitých prvků nejvyšší teplotu tavení, je tato fáze vysokoteplotní, a má tedy vyšší teplotu tavení než nízkoteplotní fáze bohatá na měď.

Vlivem nerovnosti povrchu kokily a vlivem velkého podchlazení, které vzniká při lití tekutého kovu do formy, iniciuje tavenina heterogenní nukleaci tuhého roztoku na bázi železa. Vlivem teplotního gradientu směřujícímu do taveniny a koncentračního podchlazení taveniny tvoří tuhá fáze dendrity. Mezidendritický prostor je vyplněn tuhým roztokem na bázi mědi, který má nižší teplotu tavení.

Pravá část snímku zachycuje oblast, která je nejbližší stěny kokily. Lze pozorovat zřetelnou bouřlivou iniciaci růstu dendritů vysokoteplotní fáze ve směru od stěny kokily do jejího středu. Vniklá struktura je dendritická, což nasvědčuje tomu, že při tuhnutí se na rozhraní krystalu a tekuté fáze vytvořil záporný teplotní gradient. Sekundární osy svírají s primární osou dendritu pravý úhel. Různé natočení hlavních os dendritů je způsobeno tím, že krystalizace byla iniciována velmi bouřlivě a z velkého množství míst, následně se šířila v energeticky výhodném směru od stěny kokily. Lze pozorovat hranice zrn tam, kde dochází k výraznému střetávání os dendritů z různých směrů.

Přibližně v jedné čtvrtině snímku napravo se nachází přechodová oblast, za kterou již ochlazování není tak intenzivní. Vysokoteplotní fáze v levé části snímku tuhne také v dendritické mikrostruktuře, některé dendrity si zachovávají svůj stromečkovitý charakter, jiné jsou velmi zaoblené. Při krystalizaci zaoblených dendritů je hranice mezi krystalem a taveninou rovnoměrná a nejspíše se zde nevytváří záporný teplotní gradient. Skupenské teplo tuhnutí je pohlcováno a odváděno krystalem.

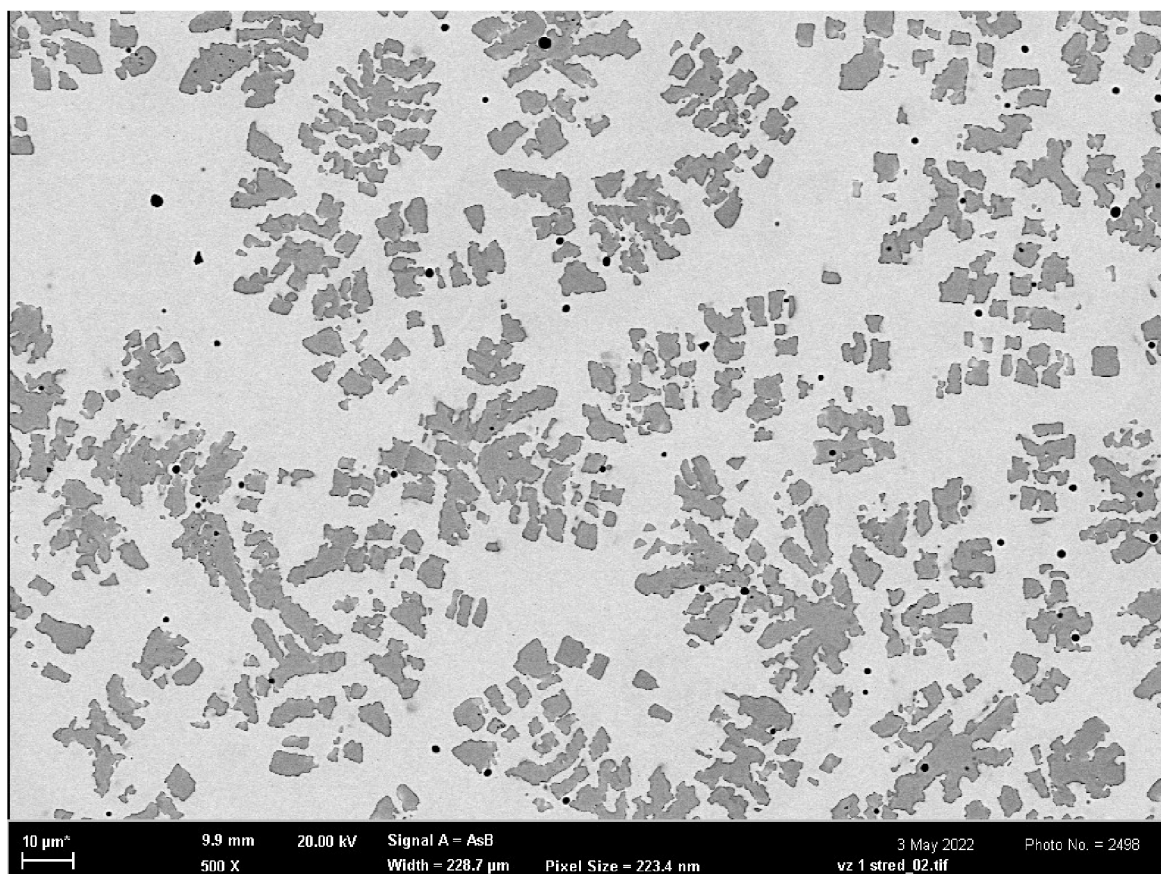
V levé části snímku byla teplota ochlazování nejspíše vhodná jak pro vznik dendritů, tak pro krystalizaci s rovnoměrnou frontou tuhnutí. Většina dendritů krystalizovala ve směru zprava doleva. To lze usoudit z nasměrování jejich primárních os, to je také směr, kde byl očekáván nejvyšší teplotní gradient.



Obr. 2.4 Vzorek 1 okraj

Na Obr. 2.5 je snímek z oblasti osy ingotu při zvětšení 500x. Dendrity mají ostrý hranatý tvar a ve výbrusu jsou otočeny různými krystalografickými rovinami. Jejich rozložení je přibližně rovnoměrné, nicméně v levé části snímku lze identifikovat místo, kde výrazně převládá obsah nízkoteplotní fáze. Dendrity dosahují velikosti $5 \mu\text{m}$ až $100 \mu\text{m}$. Ve větších dendritech lze identifikovat světlé skvrny, pravděpodobně nízkoteplotní fázi na bázi mědi, která se separovala z dendritu vlivem změny rozpustnosti v tuhém stavu.

Dendrity nemají zřetelnou orientaci, což odpovídá jejich poloze uprostřed vzorku. Zde bylo pravděpodobně dosaženo nejnižší rychlosti ochlazování a tavenina zde tuhla ze všech míst vzorku nejpozději. Tomu také odpovídá velikost dendritů, které jsou v porovnání s dendrity vznikajícími na kraji vzorku násobně větší.



Obr. 2.5 Vzorek 1 střed

Pro zjištění průměrného chemického složení vzorku a také chemického složení dendritů a mezidendritické fáze byl vzorek podroben EDS analýze. Tato analýza využívá charakteristické RTG záření jednotlivých prvků, které následně vyhodnocuje. Naměřené hodnoty chemického složení v jednotlivých oblastech mikrostruktury jsou zaznamenány v následující tabulce.

Dendrity na okraji		Mezidendritický prostor na okraji	Dendrity uprostřed	Mezidendritický prostor uprostřed
Fe	50,0 at. %	5,4 at. %	53,4 at. %	1,5 at. %
Cu	7,7 at. %	54,4 at. %	6,7 at. %	59,7 at. %
Mn	42,3 at. %	40,2 at. %	39,9 at. %	38,8 at. %
Průměrné plošné složení		Průměrné plošné složení na okraji	Průměrné plošné složení uprostřed	
Fe	15,0 at. %	11,6 at. %	14,9 at. %	
Cu	42,5 at. %	47,5 at. %	44,2 at. %	
Mn	42,5 at. %	40,9 at. %	40,9 at. %	

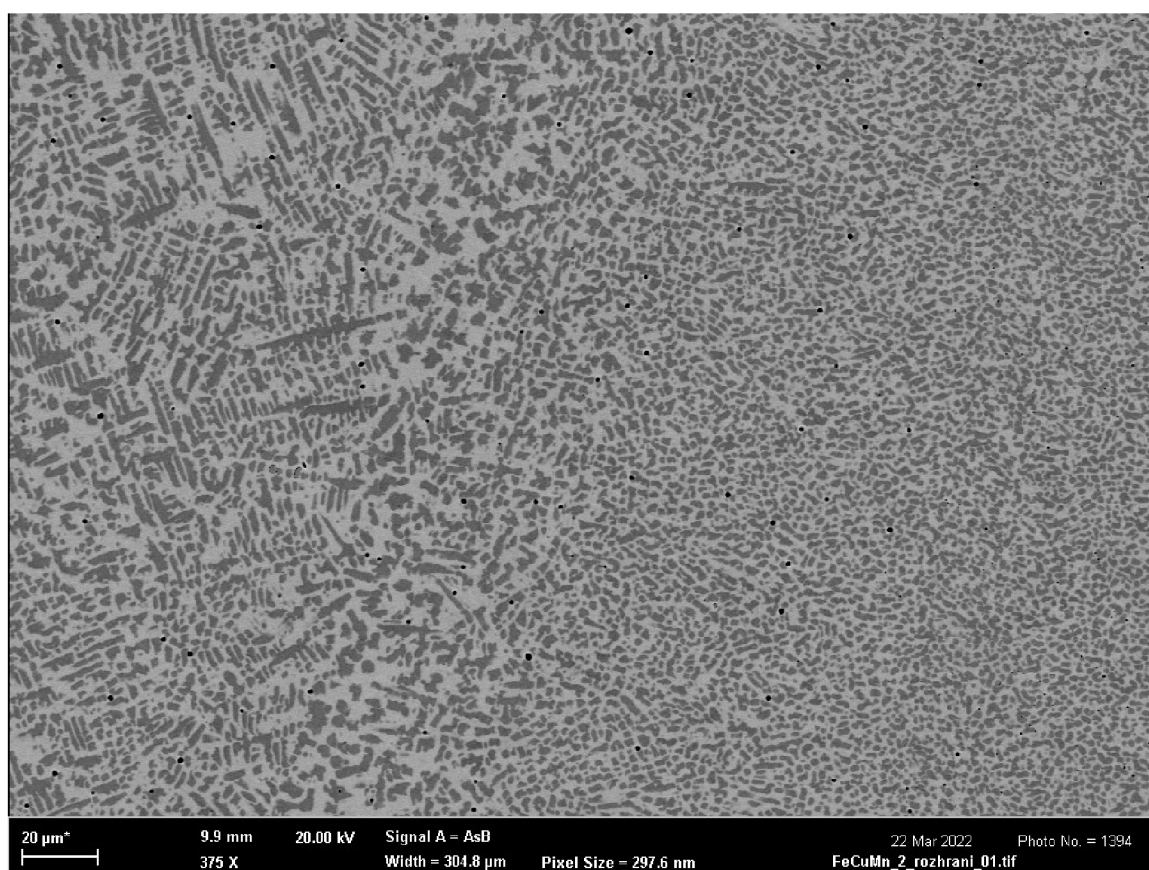
Tab. 2.5 Výsledky EDS analýzy vzorku 1

2.5.2 Vzorek 2

Mikrostruktura druhého vzorku je opět složena ze dvou vzájemně nemísitelných fází. Při ochlazování došlo k oddělení fáze bohaté na měď od fáze bohaté na železo, která má vyšší teplotu tavení. Železná fáze vytvořila dendritickou mikrostrukturu charakteristickou pro technologii lití. Mezidendritický prostor je tvořen fází bohatou na měď.

Dendrity rostou vždy z místa iniciace ve směru energeticky výhodného krystalografického směru a ve směru teplotního gradientu. Na velikost a tvar dendritů má vliv rychlost ochlazování. To lze pozorovat na Obr. 2.6. V pravé části snímku jsou dendrity velmi malé, dosahují velikostí přibližně 2–10 μm a mají zaoblený tvar. U některých dendritů nelze rozpoznat jejich osu, u jiných je osa velmi krátká, dendrity nejsou dále rozvětvené.

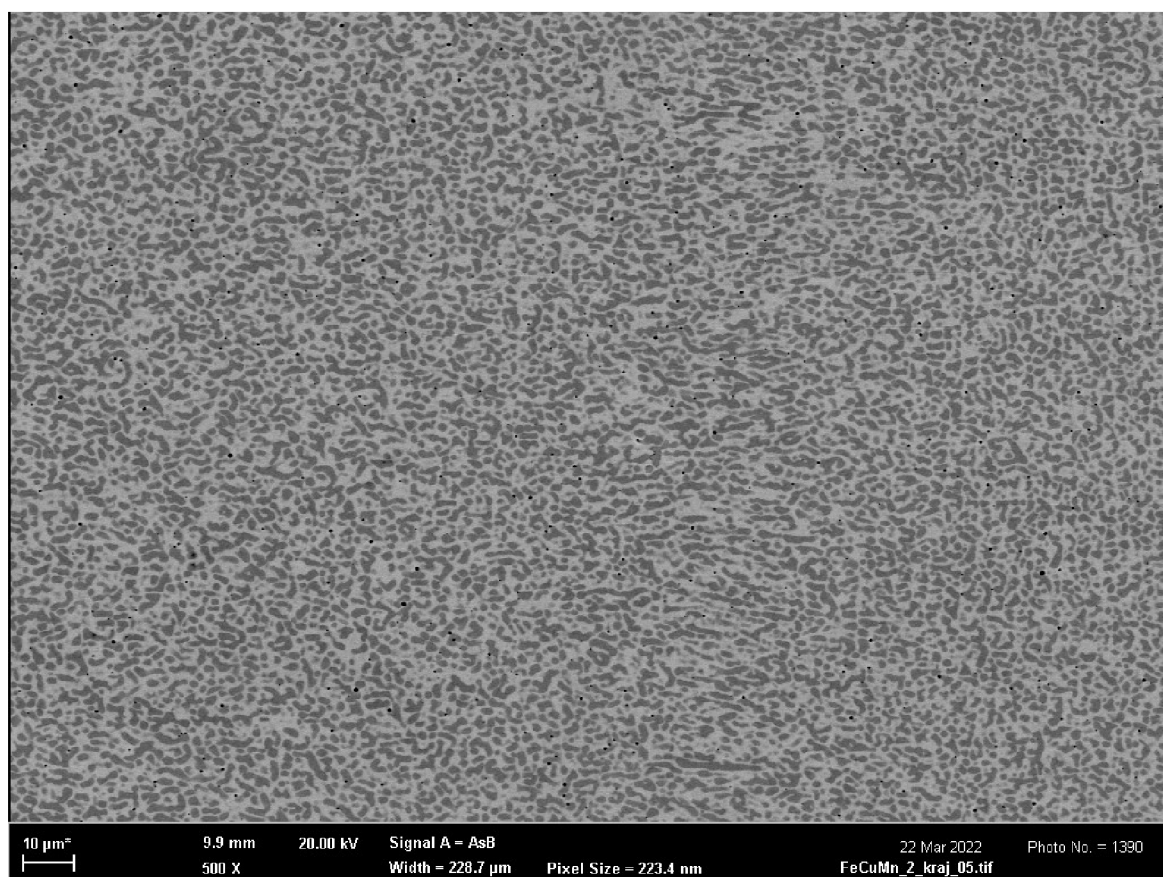
Směrem ke střední části snímku se dendrity postupně zvětšují a protahují. Zhruba uprostřed snímku se nachází přechodná oblast, kde se mění charakter dendritů. V levé části snímku mají dendrity charakteristickou stromečkovitou strukturu se zřetelnou hlavní osou dendritu, ze které vybíhají vedlejší osy, které se případně dále větví.



Obr. 2.6 Vzorek 2 přechodná oblast

Na Obr. 2.7 je zachycena mikrostruktura okraje vzorku. Tato část mikrostruktury byla velmi blízko stěně kokily a byla ochlazována intenzivněji než jiné části vzorku. V levé části snímku jsou dendrity velmi malé a mají zaoblený tvar. Velikost dendritů se pohybuje mezi 0,5 μm a 10 μm . Jejich růst iniciuje z velkého množství míst a tvoří jemnou mikrostrukturu. Postupně k levému okraji asi v jedné třetině snímku lze pozorovat určité struktury tuhnutí taveniny. Dendrity jsou protáhlejší a uspořádány téměř přímkově zprava doleva. V levé části snímku lze

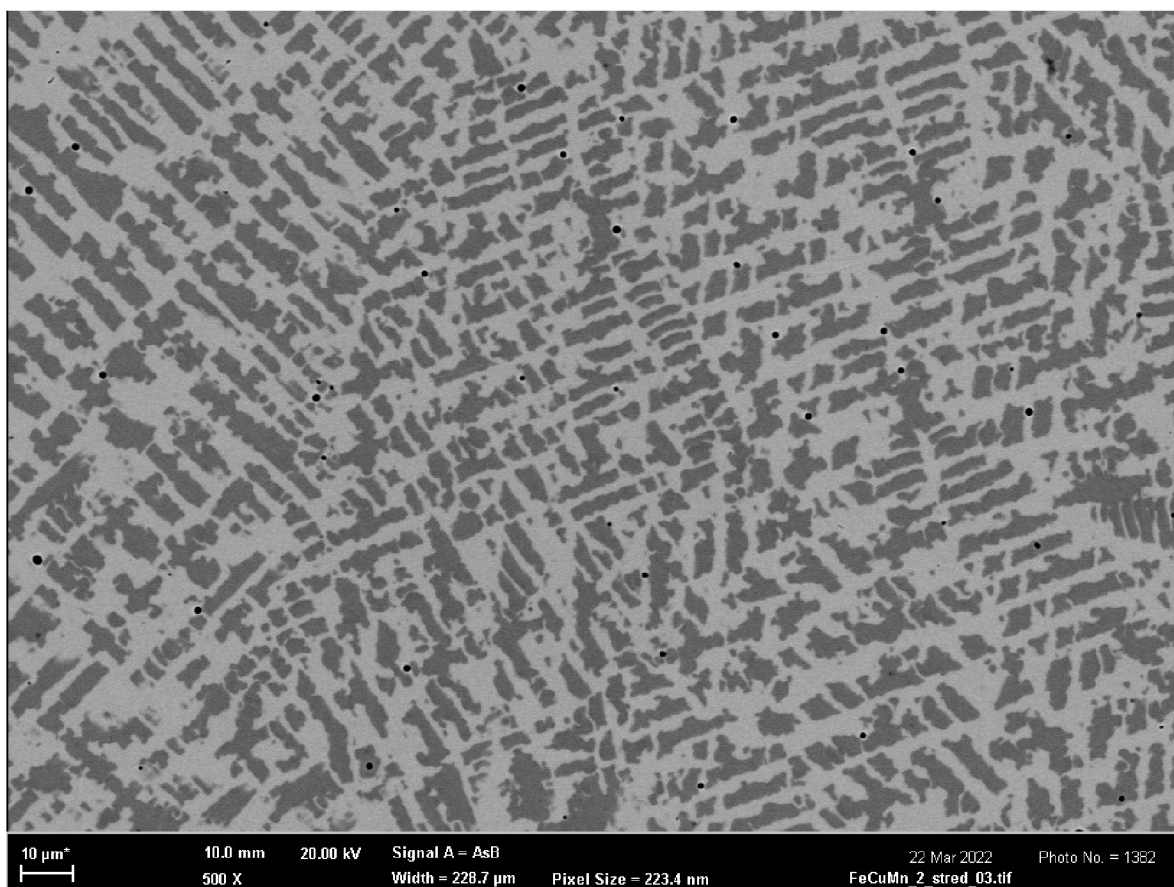
pozorovat stejný trend směru růstu dendritů, jejich uspořádání zde již není přímkové, ale tvoří esovitě zahnuté křivky, které směřují k levému okraji snímku.



Obr. 2.7 Vzorek 2 okraj

Na Obr. 2.8 je zachycen střed vzorku při stejném zvětšení jako okraj. Dendrity jsou velmi velké s dobře patrnou hlavní osou. To je způsobeno menší rychlostí ochlazování. Hlavní osy dendritů nejsou spojitě, ale z obrázku je jasně patrný charakter uspořádání celé struktury. V levé části snímku navazují vedlejší větve dendritu na hlavní osu kolmo, zatímco v pravé části snímku svírají vedlejší a hlavní větve jiný úhel. Dendrity tedy nejspíše rostou v různých krystalografických směrech. Směr růstu dendritů je v zásadě od spodní části snímku k jeho horní části.

Asi v jedné třetině od levého okraje je vidět jasný přechod tvaru dendritů, střetávají se zde dvě struktury, kde každá tuhne v jiném směru a jinou krystalografickou orientací. Dendrity jsou velmi pravidelně uspořádány.



Obr. 2.8 Vzorek 2 střed

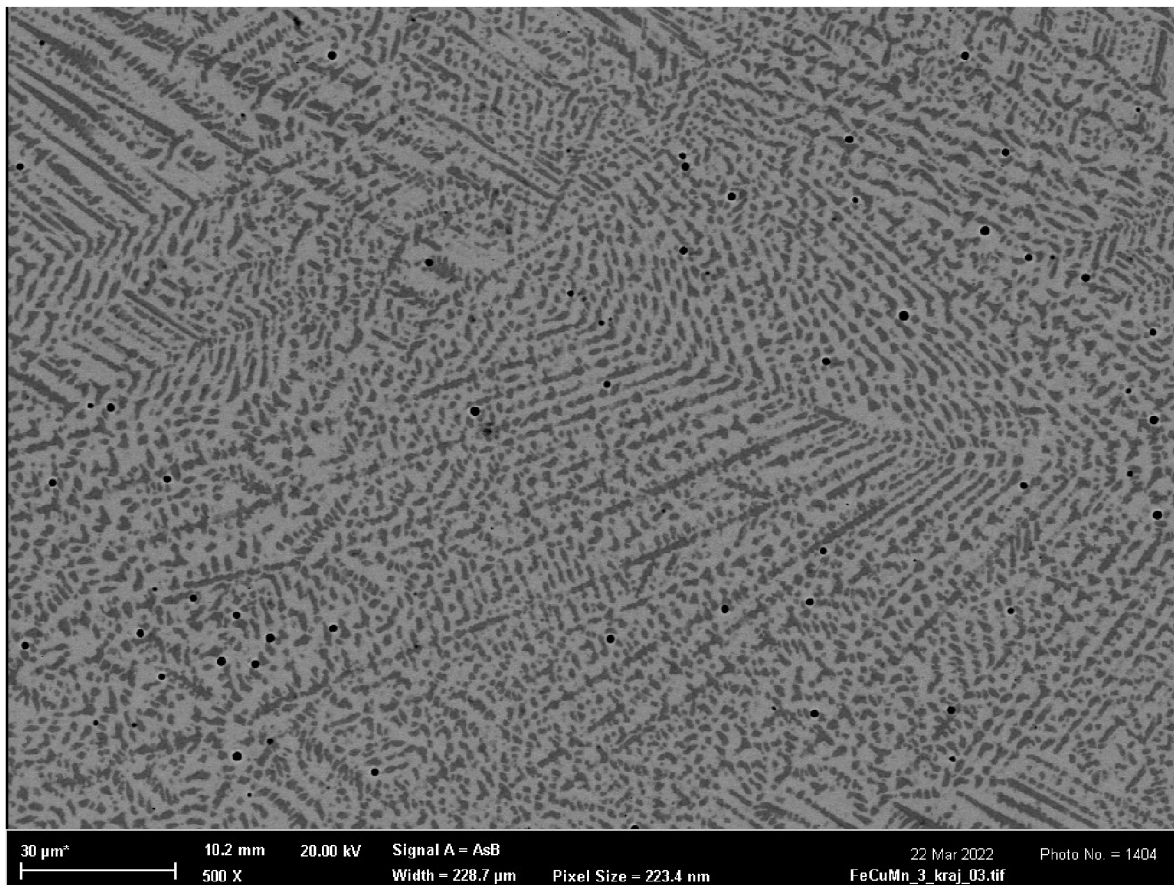
Pro určení chemického složení bylo opět využito EDS analýzy charakteristického RTG záření. Výsledné koncentrace prvků v různých částech mikrostruktury jsou shrnuty v následující tabulce.

Dendrity na okraji		Mezidendritický prostor na okraji	Dendrity uprostřed	Mezidendritický prostor uprostřed
Fe	58,7 at. %	10,0 at. %	63,9 at. %	4,4 at. %
Cu	7,3 at. %	55,4 at. %	6,6 at. %	60,2 at. %
Mn	34,0 at. %	34,6 at. %	29,5 at. %	35,4 at. %
Průměrné plošné složení		Průměrné plošné složení na okraji	Průměrné plošné složení uprostřed	
Fe	27,8 at. %	28,6 at. %	29,1 at. %	
Cu	36,9 at. %	35,6 at. %	35,5 at. %	
Mn	35,3 at. %	35,8 at. %	35,4 at. %	

Tab. 2.6 Výsledky EDS analýzy vzorku 2

2.5.3 Vzorek 3

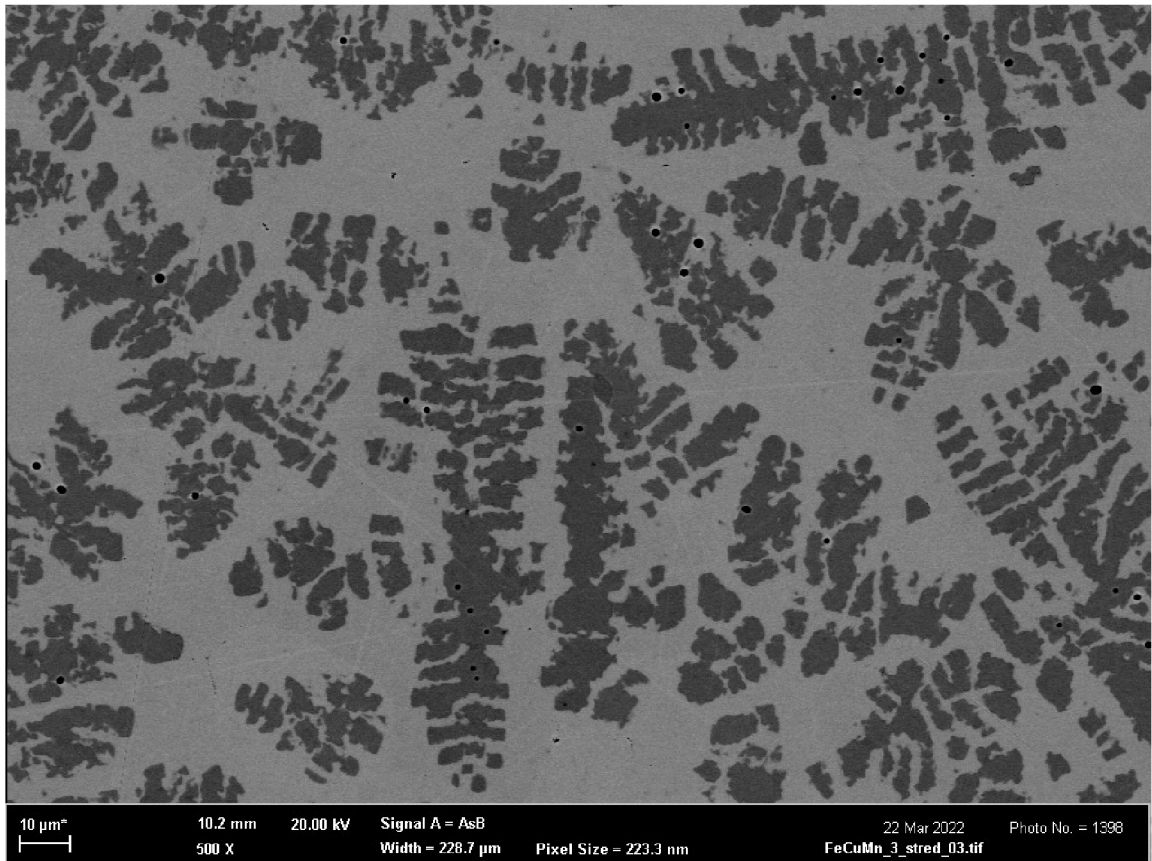
Vzorek je opět tvořen dvěma separovanými fázemi. Na Obr. 2.9 je snímek pořízen z okraje vzorku, který je blíže ke stěně ingotu a byl intenzivněji ochlazován. Dendrity jsou v těchto místech velmi jemné a mají zaoblený tvar. Na snímku jsou zřetelná místa, kde dendrity rostou jedním směrem. Dále jsou na tomto snímku ze všech snímků nejvíce patrné hranice jednotlivých zrn, na kterých se náhle mění směr růstu dendritů.



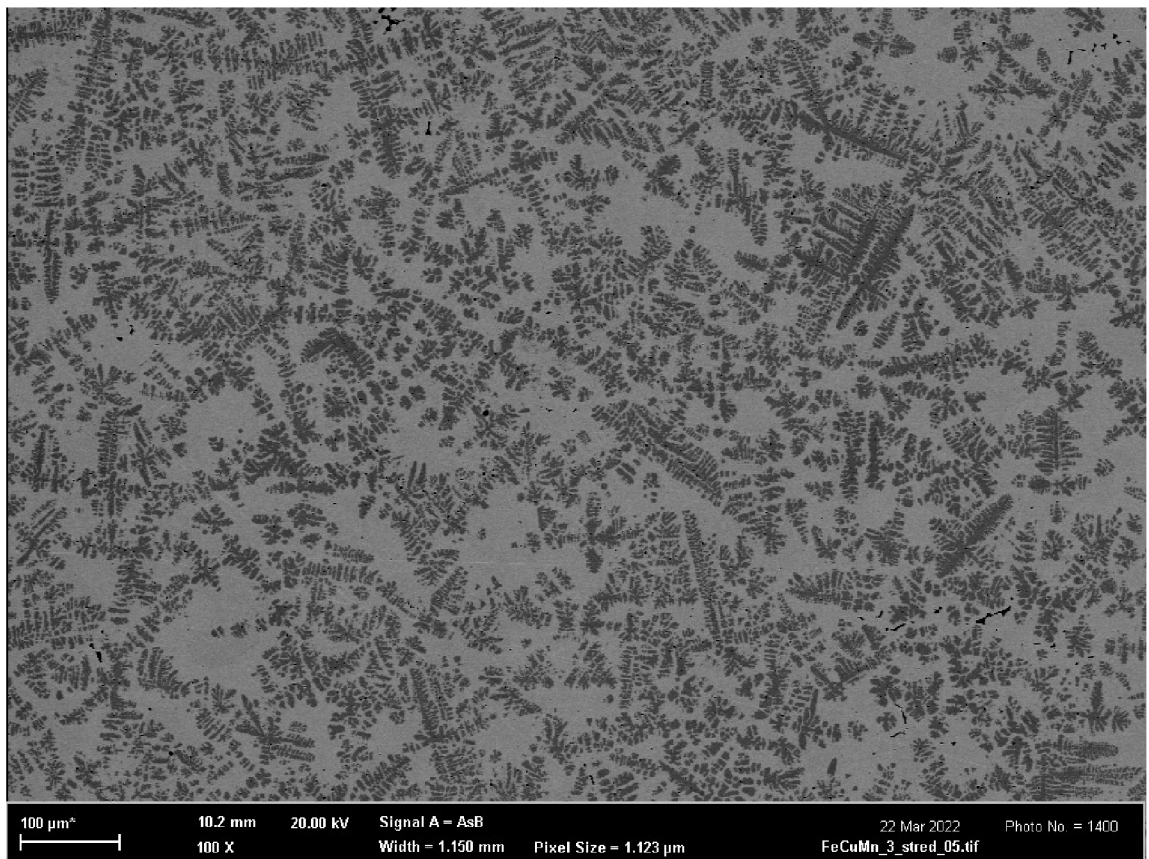
Obr. 2.9 Vzorek 3 okraj

Na Obr. 2.10 je fotografie ze středu vzorku. Zde se nachází velmi mohutné dendrity, které jsou do výbrusu otočeny v různých krystalografických rovinách. Mikrostruktura je velmi hrubá. Uvnitř některých dendritů je patrná druhá fáze, která vyplňuje dendritický prostor. Vyloučila se pravděpodobně z železné fáze v průběhu ochlazování vlivem změny rozpustnosti.

Snímek, pořízený při zvětšení 500x, poskytuje dobré srovnání velikosti a tvaru mikrostruktury na okraji a uprostřed vzorku. Dendrity, které vznikaly pomalejším ochlazováním v ose ingotu, jsou řádově desetkrát větší než dendrity na jeho okraji. Změna charakteru mikrostruktury je ovšem lépe patrná z přehledového snímku z oblasti osy ingotu pořízené pouze při zvětšení 100x, který je na Obr. 2.11. Je zde vidět i částečná nehomogenita rozložení dendritů, kdy v některých částech mikrostruktury jsou dendrity zhuštěné a v jiných chybí.



Obr. 2.10 Vzorek 3 střed, zvětšení 500x



Obr. 2.11 Vzorek 3 střed, zvětšení 100x

Výsledky EDS analýzy chemického složení vzorku jsou shrnuty v následující tabulce.

Dendrity na okraji		Mezidendritický prostor na okraji	Dendrity uprostřed	Mezidendritický prostor uprostřed
Fe	51,1 at. %	6,5 at. %	59,8 at. %	1,7 at. %
Cu	9,3 at. %	56,1 at. %	6,0 at. %	61,1 at. %
Mn	39,6 at. %	37,4 at. %	34,2 at. %	37,2 at. %
Průměrné plošné složení		Průměrné plošné složení na okraji	Průměrné plošné složení uprostřed	
Fe	19,8 at. %	19,6 at. %	20,6 at. %	
Cu	41,2 at. %	40,2 at. %	39,4 at. %	
Mn	39,0 at. %	40,2 at. %	40,0 at. %	

Tab. 2.7 Výsledky EDS analýzy vzorku 3

2.5.4 Vměstky

Na fotografiích všech mikrostruktur se nachází černé kulaté skvrny velikosti 1–2 μm . Tyto skvrny se nachází napříč všemi vzorky a všemi oblastmi. Byla provedena EDS analýza pro bližší specifikaci této složky mikrostruktury. Výsledky jsou shrnuty v tabulce níže.

Dle hodnot a prvků, které byly EDS analýzou vyhodnoceny, se jedná o směs oxidů (SiO_2 , Al_2O_3 , FeS_2) a jiných nečistot v materiálu. Vyšší podíl Fe, Cu a Mn může být způsobený nepřesností měření. EDS analýza dokáže měřit oblasti do velikosti 1 μm . Velikosti těchto vměstků jsou tedy na hranici rozlišovací schopnosti metody, a proto mohla být do výsledků zahrnuta i koncentrace prvků z oblastí v okolí nečistot.

Složka	Podíl [at %]
O	31,2
Al	0,2
Si	8,1
S	1,7
Mn	36,4
Fe	8,8
Cu	13
Se	0,8

Tab. 2.8 Výsledky EDS analýzy vměstků

2.5.5 Klínová kokila

V průběhu zkoumání mikrostruktury byla pozorována velmi výrazná změna mikrostruktury v závislosti na rychlosti chladnutí taveniny. Z tohoto důvodu byla provedena opakovaná tavba ekvimolární slitiny FeCuMn, tentokrát do klínové kokily, která zajišťuje plynulou změnu rychlosti ochlazování v ose ingotu po jeho délce. Hotový odlitek je na Obr. 2.12.

Klín byl rozříznut přibližně v polovině a následně byl standardním způsobem připraven metalografický výbrus. Na výbrusu bylo opět metodou EDS analyzováno chemické složení. Výsledek analýzy je v následující tabulce.

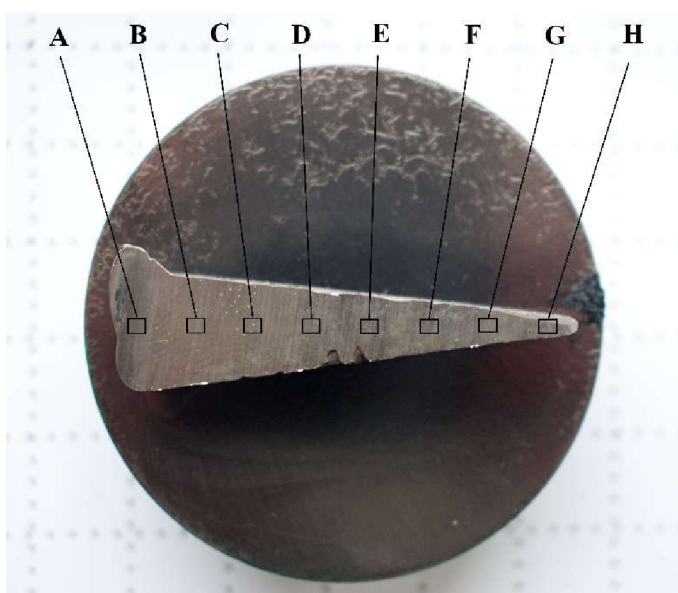
Klínový ingot			
	Široká část	Střední část	Úzká část
Fe	32,2 at.%	33,1 at.%	32,5 at.%
Cu	34,9 at.%	34,1 at.%	34,5 at.%
Mn	33,0 at.%	32,8 at.%	33,0 at.%

Tab. 2.9 Chemické složení v klínovém ingotu

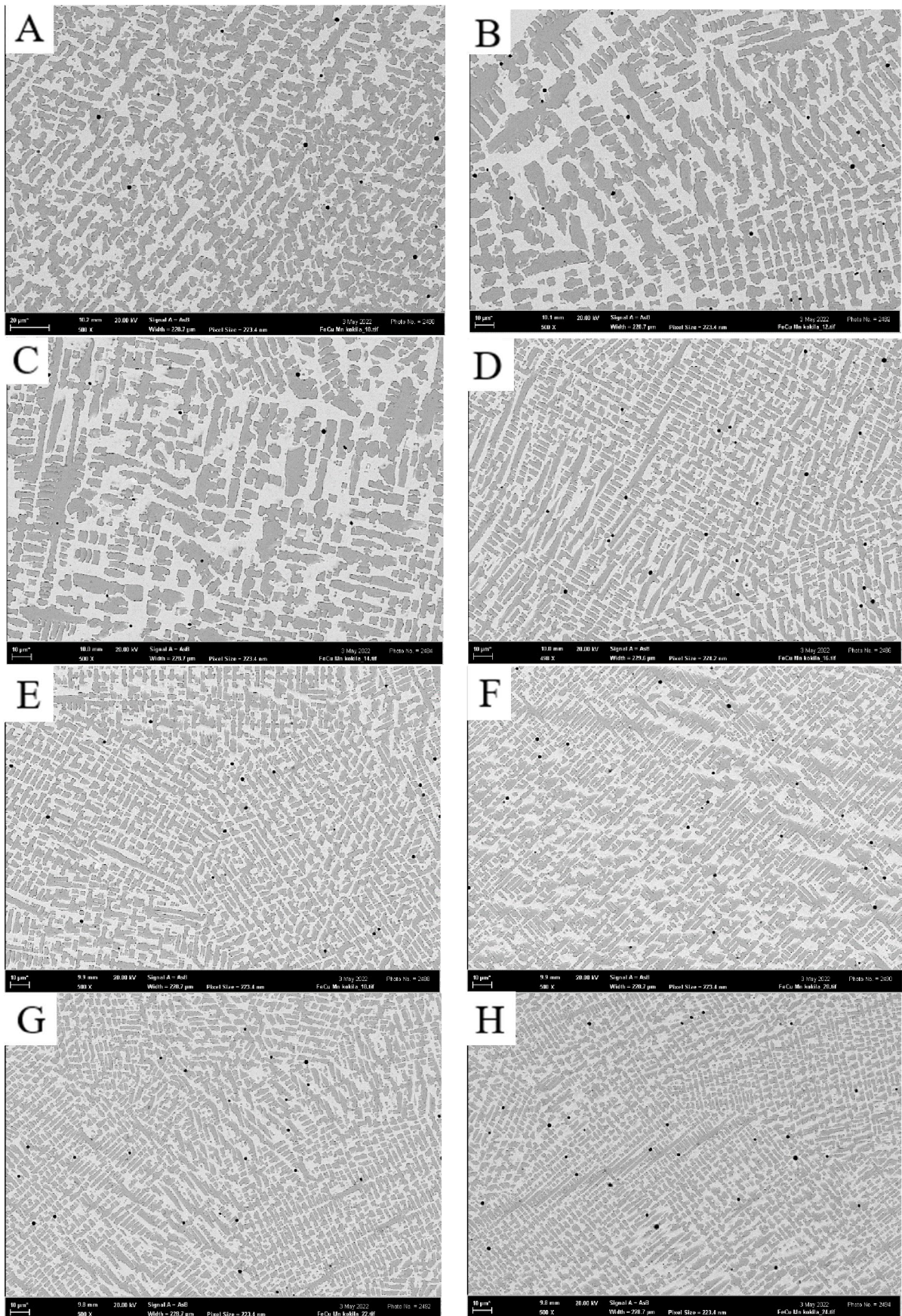
Z tabulky je patrné, že bylo dosaženo téměř ekvimolárního složení prvků, odchylky v chemickém složení nejsou příliš velké. Zároveň lze říci, že chemické složení je v celém objemu ingotu přibližně stejné.

V ose klínu byla nafocena sekvence fotografií při stejném zvětšení 500x vzdálených od sebe vždy 4,5 mm. Snímky jsou seřazeny tak, že snímek A je z nejširšího a snímek H je z nejužšího místa ingotu. Umístění snímků je zřetelné z Obr. 2.12. Dle očekávání je mikrostruktura ve spodní, rychle chladnoucí části odlitku velmi jemná, a s klesající rychlostí ochlazování hrubne.

Na snímku A, který je z nejširšího místa kokily, by měly dendrity dosahovat největších rozměrů, nicméně je patrné, že na snímcích B a C, které jsou v užším místě, jsou dendrity větší. Oblast snímku A byla intenzivně ochlazována z povrchu taveniny, což urychlilo ochlazování v tomto místě a změnilo mikrostrukturu.



Obr. 2.12 Klínový ingot s označením pozic snímků



Obr. 2.13 Mikrostruktúra v ose klinového ingotu

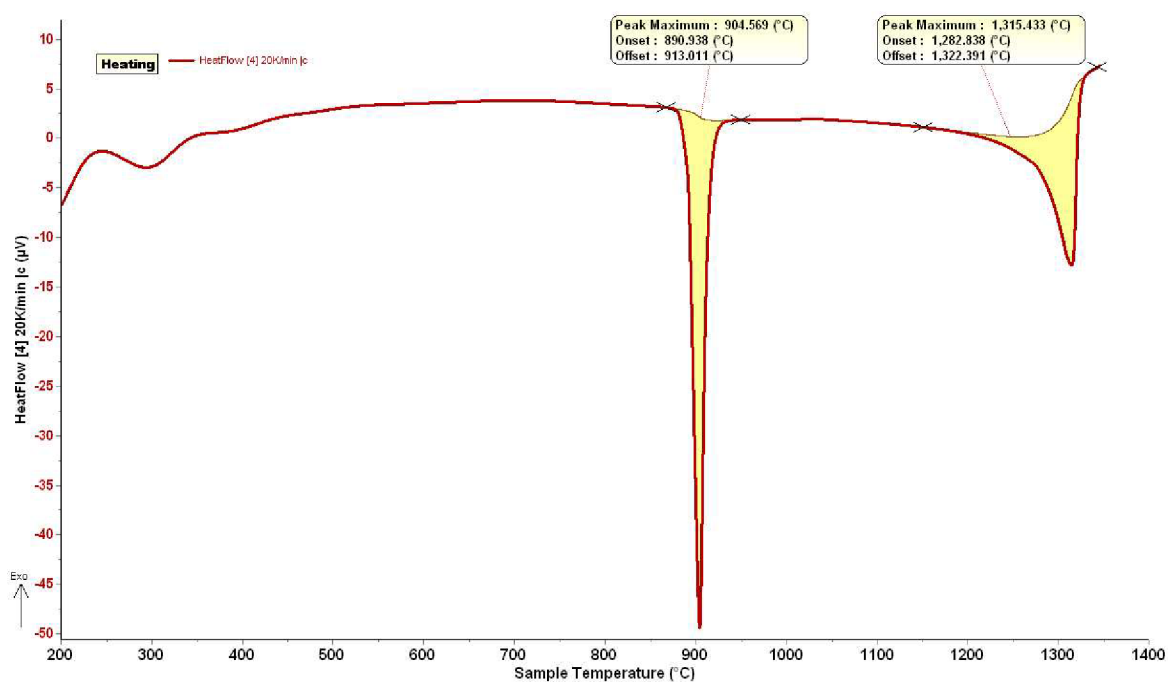
2.6 DSC analýza

Differential scanning calorimetry – DSC analýza byla provedena na vzorku 2. Tento vzorek je dle EDS analýzy chemického složení nejbližší ekvimolárnímu poměru prvků. Cílem této analýzy je stanovit teplotu tavení slitiny FeCuMn a identifikovat další reakce a fázové přeměny, které probíhají v mikrostruktuře v průběhu ohřívání, respektive ochlazování.

Výstupem z této analýzy je křivka závislosti tepelného toku, který byl pohlcován vzorkem materiálu v závislosti na teplotě materiálu. Analýza byla provedena dvakrát. Poprvé byl vzorek ohříván rychlostí 10 K/s, při druhém průběhu analýzy byla rychlost ohřívání zvýšena na 20 K/s.

Vzhledem k tomu, že byl vzorek pro DSC analýzu připraven z odlitého ingotu, který nebyl předem nijak tepelně upraven, první křivka naměřená při rychlosti ohřevu 10 K/s zahrnuje nepřesnosti způsobené homogenizací mikrostrukтуры a dalšími difúzními procesy v mikrostruktuře. Proto není vhodné vycházet z této křivky a je mnohem přesnější vyjít z druhé křivky naměřené na stejném vzorku při rychlosti ohřevu 20 K/s.

I přes imperfekce v prvním měření vyšla dvojice křivek natolik podobně, že nebylo zapotřebí provádět třetí ohřev vzorku. Je velmi vysoká pravděpodobnost, že by byla naměřena třetí prakticky totožná křivka.



Obr. 2.14 Křivka ohřevu při rychlosti ohřívání 20 K/s

Z křivky závislosti tepelného toku na teplotě při ohřívání vzorku (Obr. 2.14) lze vyčíst dvě endotermické reakce. První reakce probíhá okolo teploty 904,5 °C, druhá reakce se odehrává až při teplotě 1315,4 °C. Zavlňení křivky na jejím počátku je způsobeno regulací tepelného toku, tak, aby byl vzorek ohříván požadovanou rychlostí.

Při pozornějším prozkoumání průběhu děje na teplotě okolo 900 °C se křivka jeví jako lomená. To by naznačovalo, že zde probíhají dvě reakce v těsné blízkosti. Vzhledem k teplotě, při které

reakce probíhá se může jednat o překryštalizační reakci nebo tavení nízkoteplotní fáze. Vzhledem k velikosti píku je pravděpodobnější spíše tavení nízkoteplotní fáze.

Druhá reakce začíná na teplotě přibližně 1200°C. Jedná se pravděpodobně o tavení vysokoteplotní fáze. Křivka je opět lomená a naznačuje přítomnost několika reakcí. Začátek druhé reakce je pozvolnější oproti velmi náhlému začátku reakce při 900 °C.

Obě reakce jsou od sebe oddělené relativně dlouhým rovným úsekem, při kterém neprobíhá žádná reakce. Pokud tedy za teploty 904 °C dochází k tavení nízkoteplotní fáze, musí být následně tavenina nízkoteplotní fáze v rovnováze s tuhým roztokem vysokoteplotní fáze, nedochází mezi nimi k žádné reakci, vysokoteplotní fáze se v nízkoteplotní fázi až do teploty 1200 °C nerozpouští.

2.7 Deformační chování

Slitina FeCuMn je tvořena dvěma nemísitelnými tuhými roztoky, z nichž každý má jinou teplotu tavení a jiné mechanické vlastnosti. V rešeršní části této práce je slitina FeCuMn popsána jako materiál, který by mohl využít mechanické heterogenity fází a který by mohl být schopen heterodeformačního zpevnění. To vzniká v důsledku nahromadění dislokací na fázovém rozhraní. Díky tomu by materiál měl vykazovat dobrou pevnost při zachování slušné míry tažnosti.

Pro ověření těchto vlastností byly z ingotu 2 po jeho délce vytvořeny tři vzorky, které byly následně válcovány za studena. Vzorky pro válcování byly tvaru kvádrů 3,5x3,5 mm a 21,5 mm dlouhé.

První vzorek byl válcován rovnoměrně ze všech stran do tenké tyče, druhý vzorek byl válcován pouze ze dvou stran do tlustého plechu. Poslední vzorek byl deformován postupně tak, aby v každé jeho části byla dosažena jiná míra přetvoření. Na vzorcích byla následně naměřena tvrdost. Při deformaci pravděpodobně nebyla zcela vyčerpána plasticita materiálu. Deformované vzorky jsou na obr. Obr. 2.15.



Obr. 2.15 Deformované vzorky

Rozměry vzorků před a po deformaci jsou uvedeny v následující tabulce.

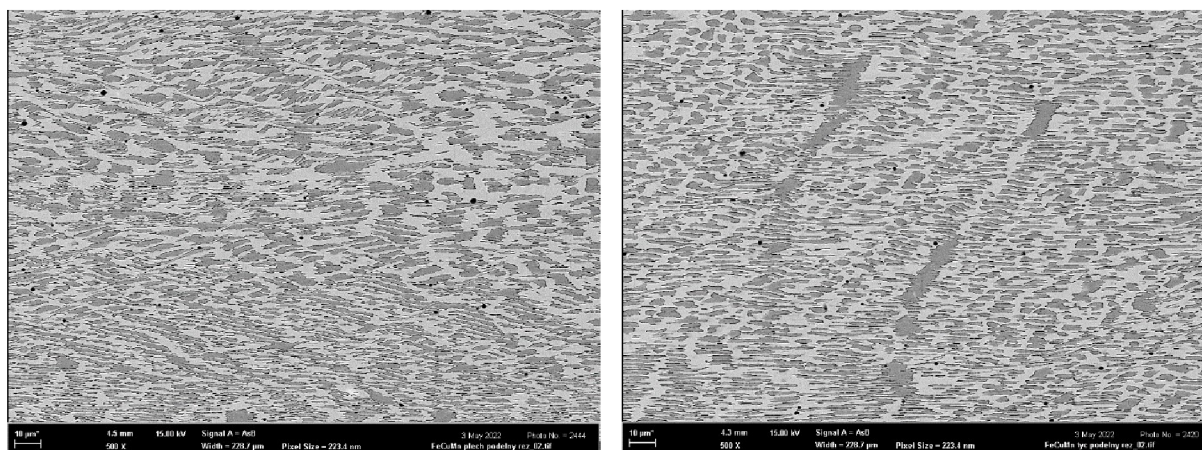
		Tyč	Plech	Špice
Původní délka vzorku	l_0 [mm]	21,5	21,5	21,5
Délka po deformaci	l [mm]	64	48,4	32,8
Původní příčný průřez	S_0 [mm ²]	12,3	12,3	12,3
Příčný průřez po deformaci	$S =$ [mm ²]	4,2	5,4	–
Relativní prodloužení	$A = \frac{l-l_0}{l_0} \cdot 100$ [%]	198	125	–
Relativní redukce průřezu	$u = \frac{S_0-S}{S_0} \cdot 100$ [%]	66	56	–

Tab. 2.10 Relativní prodloužení a redukce profilu vzorků

Na obr. Obr. 2.16 jsou fotografie deformované mikrostruktury slitiny FeCuMn po válcování za studena. Vzhledem k tomu, že před válcováním neproběhlo normalizační žhání, zůstala mikrostruktura relativně hrubá. I přesto bylo dosaženo dobrého relativního prodloužení a relativní redukce profilu vzorků. Nebyl pozorován vznik mikrotrhlin na rozhraní fází, obě fáze se deformují společně.

Spodní část snímku je oblast, která je neblíže povrchu vzorku. V této části jsou dendrity nejvíce deformované. Směrem od okraje vzorku (na snímku směr svisle nahoru) se nacházejí oblasti, kde není deformace tak výrazná, nicméně je stále velmi patrná. Dendrity se deformují podélně ve směru válcování materiálu.

Na obr. Obr. 2.16 vlevo (plech) je na spodní části snímku jednoznačně patrné uspořádání dendritů pod úhlem 45°. Tento úhel odpovídá úhlu roviny, ve které působí maximální smykové napětí.



Obr. 2.16 Mikrostruktura po deformaci – vlevo plech, vpravo tyč

Na výbrusu byla následně naměřena tvrdost pro vytvoření základní představy o tom, jak se mění tvrdost materiálu v závislosti na jeho plastické deformaci. Měření tvrdosti proběhlo dle Vickerse. Indentor byl do vzorku vtačován silou odpovídající 1 kg. (HV1) Naměřené hodnoty tvrdosti jsou zaznamenány v následující tabulce.

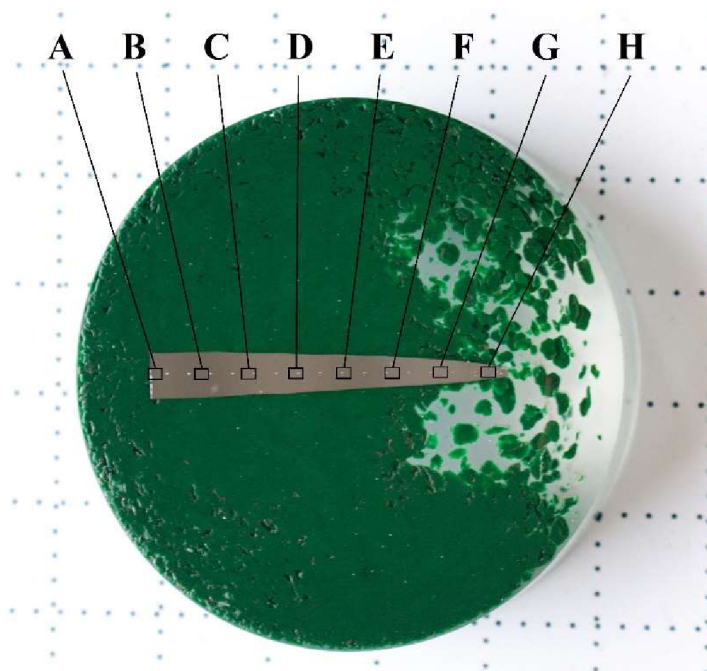
Nedeformovaný materiál	Tyč	Plech
167 HV	287 HV	281 HV

Tab. 2.11 Tvrdost deformovaného a nedeformovaného materiálu

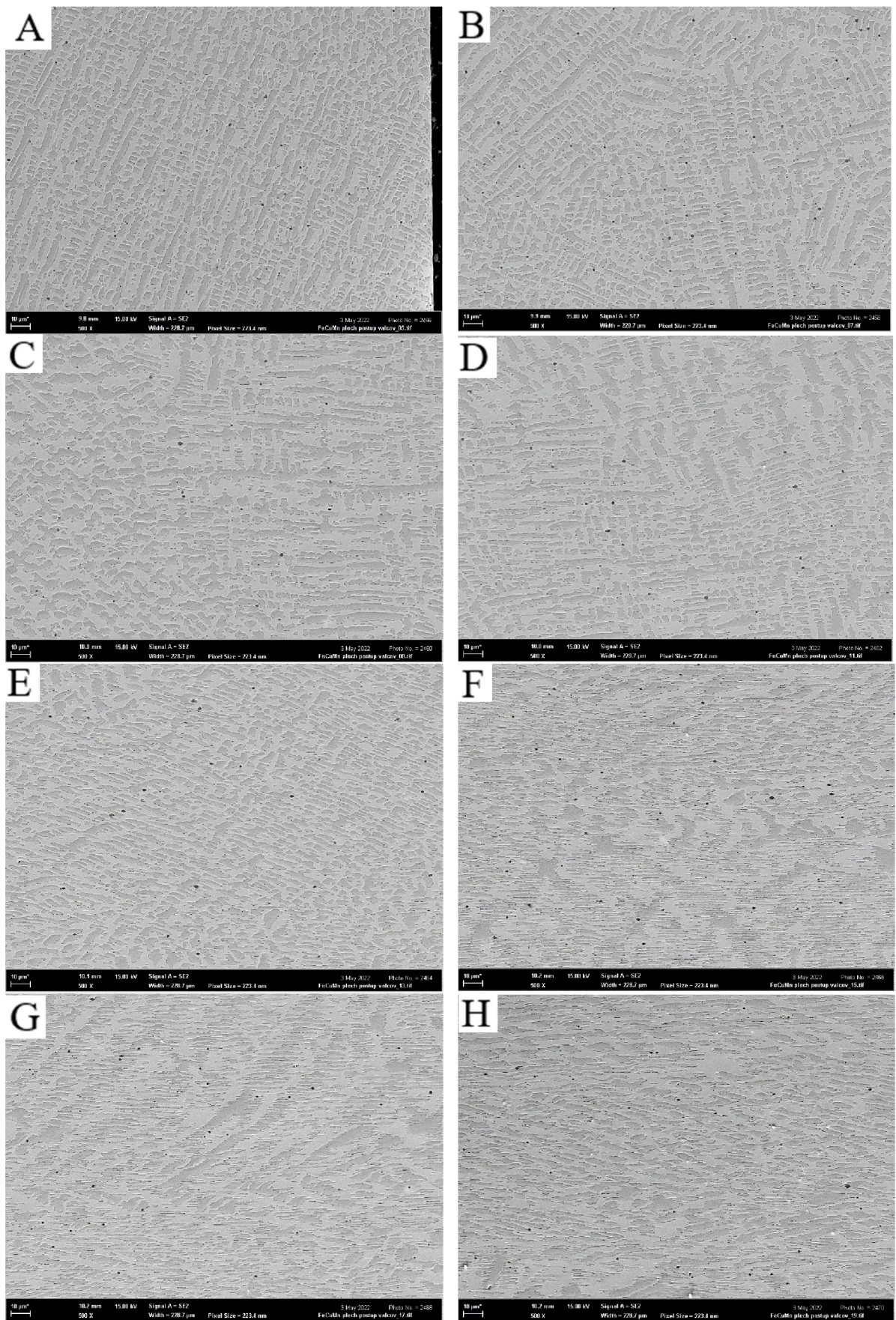
Z měření je patrné, že slitina po deformaci vykazuje vyšší tvrdost a to o 68,26 % v případě tyče a 71,85 % v případě plechu.

Třetí deformovaný vzorek byl válcován do špičky a byl vytvořen pro lepší ilustraci toho, jak probíhá deformace mikrostruktury. Vzorek byl po válcování sbroušen přibližně na svoji osu. Následně byl připraven metalografický výbrus. V ose vzorku byla vytvořena série fotografií po 4,5 mm. Umístění fotografií je naznačeno na Obr. 2.17.

Na snímcích mikrostruktury na Obr. 2.18 je dobře patrná postupná deformace mikrostruktury. Snímek A je z místa nejmenších plastických deformací, snímek H je z místa, kde bylo dosaženo maximální deformace vzorku.

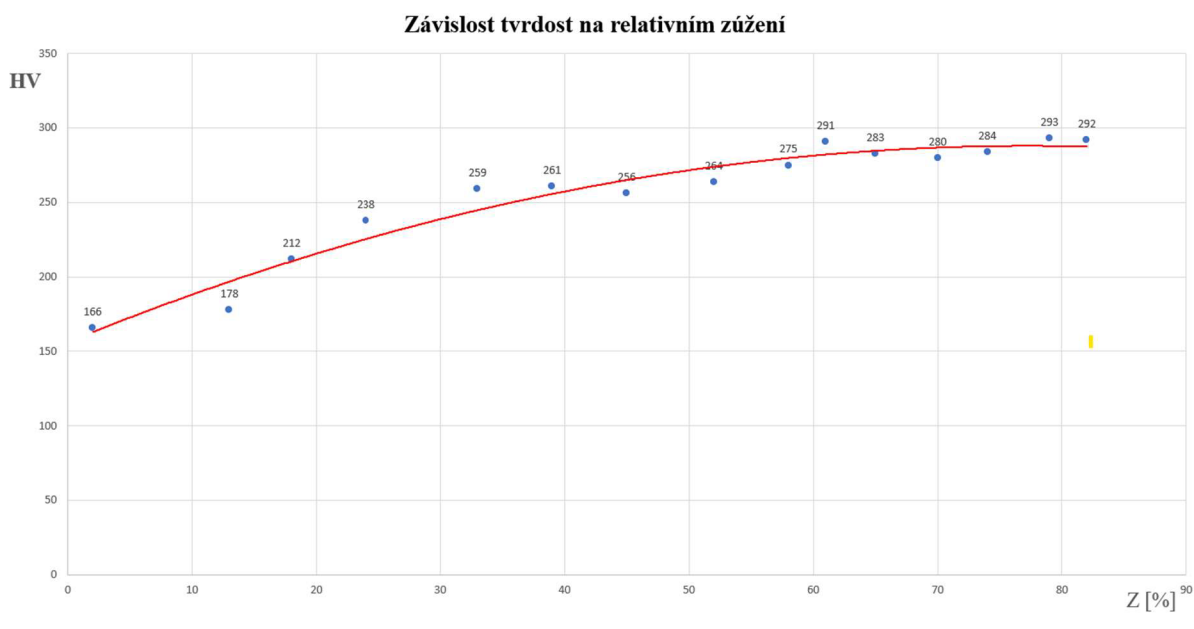


Obr. 2.17 Postupně vyválnovaný vzorek s vyznačením pozice snímků



Obr. 2.18 Postupně deformovaná mikrostruktura

Podél osy deformovaného vzorku byla naměřena tvrdost dle Vickerce (HV1). V místech měření tvrdosti byla změřena šířka vzorku a vypočítáno relativní zúžení. Na Obr. 2.19 je graf závislosti tvrdosti mikrostruktury na příčném přetvoření. Zpočátku roste tvrdost s rostoucí deformací rychleji, následně se tvrdost ustavuje na hodnotě přibližně 293 HV. Při další deformaci by tvrdost mohla ještě mírně vzrůst, není však již očekáván prudký nárůst tvrdosti.



Obr. 2.19 Graf závislosti tvrdosti na relativním zúžení postupně válcovaného vzorku

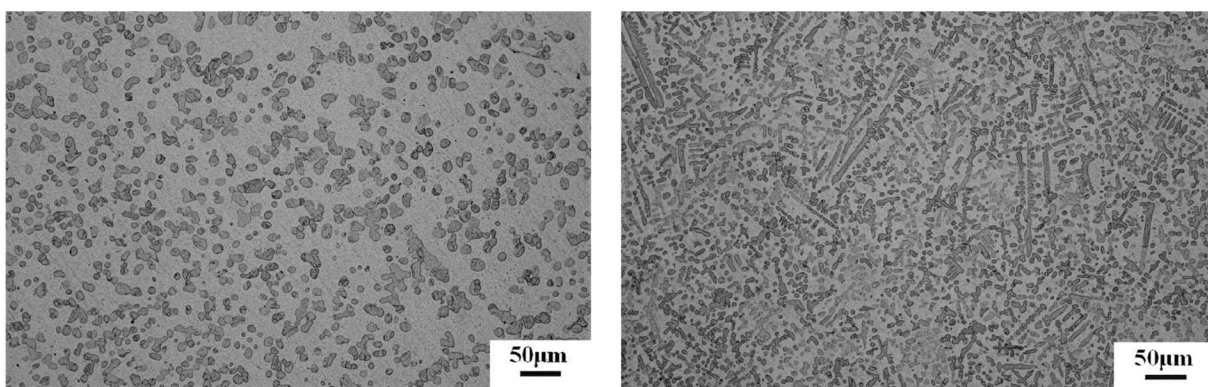
3 DISKUZE

3.1 Mikrostruktura

Vzniklá mikrostruktura je u všech třech ingotů i u klínového odlitku velmi podobná. Dendrity vysokoteplotní fáze bohaté na železo jsou ve všech případech rovnoměrně rozprostřené a jejich chemické složení se napříč mikrostrukturou výrazně neliší.

V případě vzorku 1 se v mikrostruktuře nachází dendrity, které jsou zaoblené a tímto se mikrostruktura odlišuje od mikrostruktury ostatních odlitků. Tvar dendritů souvisí jednoznačně s rychlostí ochlazování. Je zde ovšem možnost, že se tvar dendritů liší také vlivem poměru železa a mědi ve slitině.

V článku [18] se autor zabývá vznikem mikrostruktury slitiny FeCu při různých poměrech obou prvků. Na následujícím snímku (Obr. 3.1) vlevo je mikrostruktura slitiny $Fe_{20}Cu_{80}$ a vpravo $Fe_{30}Cu_{70}$, Dendrity ve slitině s nižším obsahem Fe jsou všechny zaoblené, zatímco na snímku vpravo, v mikrostruktuře s 30 at. % Fe, lze pozorovat že se v mikrostruktuře objevuje směs stromečkovitě ostrých dendritů a zaoblených dendritů vysokoteplotní fáze.

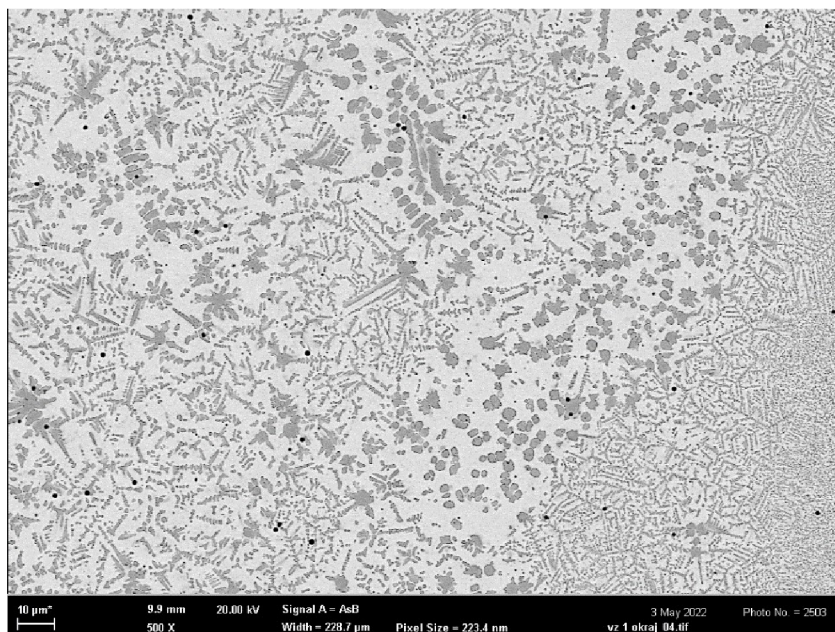


Obr. 3.1 Vlevo mikrostruktura $Fe_{20}Cu_{80}$; vpravo $Fe_{30}Cu_{70}$ [18]

Vzorek 1 vytvořený v experimentální části, jehož mikrostruktura je pro srovnání na Obr. 3.2, obsahuje 14 at. % Fe a 42 at. % Cu. Tyto prvky jsou v poměru 1:3, tedy pokud by nebyl uvažován mangan, slitina by se označila $Fe_{25}Cu_{75}$. Tento poměr prvků spadá přesně mezi koncentrace, které popisuje autor ve svém článku. Při porovnání tvaru mikrostruktury ve vzorku 1 s mikrostrukturou vzorků autora článku lze usoudit, že za podobného poměru železa a mědi bylo dosaženo podobného tvaru mikrostruktury. Je tedy možné vyvodit, že zaoblené dendrity se ve vzorku 1 vyskytují z důvodu nízkého obsahu železa, který ze všech analyzovaných vzorků nejnižší. Zaoblené dendrity jsou pro tento poměr železa a mědi obvyklé.

To potvrzuje i snímky klínového ingotu (Obr. 2.13), kde se při žádné rychlosti ochlazování neobjevují zaoblené dendrity. Lze tvrdit, že při rychlostech ochlazování, kterých bylo při odlévání dosahováno, je velikost dendritu ovlivněna rychlostí ochlazování a jejich tvar souvisí se vzájemným poměrem Fe a Cu ve slitině. Je ovšem nutné dodat, že toto platí pouze při vyšších rychlostech ochlazování, kdy nedochází k oddělování fází v kapalném skupenství.

Z předchozího rovněž vyplývá, že mangan nemá vliv na tvar mikrostruktury, protože mikrostruktura slitiny FeCuMn se nápadně podobá mikrostruktuře slitiny FeCu jak je vidět na Obr. 3.1 a Obr. 3.2.



Obr. 3.2 Vzorek 1 FeCuMn

3.2 EDS analýza

Z provedené EDS analýzy chemického složení bylo zjištěno, že ani u jednoho ingotu litého do válcové kokily nebylo dosaženo přesného ekvimolárního složení. Ve vzorku 1 a 3 chybí v mikrostruktuře významná část Fe, které zůstalo pravděpodobně při odlévání na dně nebo na stěně tavicího kelímku.

Nebližší koncentrace prvků navrhovanému složení byla naměřena u vzorku 2. Při porovnání koncentrace Fe v dendritech na okraji a uprostřed ingotů lze říci, že dendrity vznikající na okraji ingotu mají nižší obsah Fe,

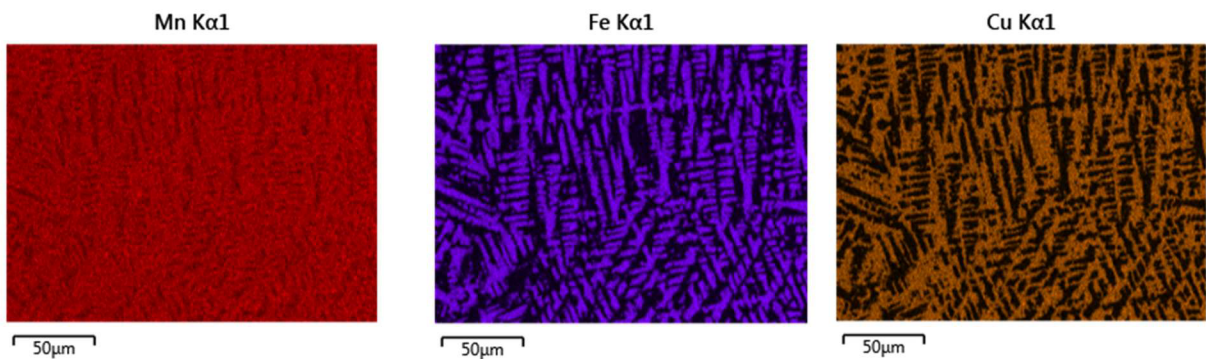
V mezidendritickém prostoru, tedy v oblasti nízkoteplotní fáze je situace podobná. U okraje ingotu je ve fázi bohaté na měď vyšší podíl Fe, než je tomu v oblastech blízkých středu ingotu.

Jedním z možných vysvětlení je vzájemná nerozpustnost železa a mědi spolu s nedostatkem času na separování fází v průběhu tuhnutí. Při krystalizaci tuhé fáze se zásadně mění rozpustnost a v případě vysokoteplotní fáze odchází z její struktury měď. V oblasti okraje ingotu, kde je rychlost ochlazování vyšší, není dostatek času na ustavení dokonalé koncentrační rovnováhy mezi prvky a určitá část mědi nestihne uniknout z tuhého roztoku. Vytvoří se tak mírně přesycený tuhý roztok.

Situace v nízkoteplotní fázi je podobná. Oblasti na okraji vzorků jsou bohatější na železo ve srovnání s oblastmi uprostřed vzorku. železo pravděpodobně nestihlo při tuhnutí odejít z nízkoteplotní fáze, a tak i nízkoteplotní fáze tvoří mírně přesycený roztok.

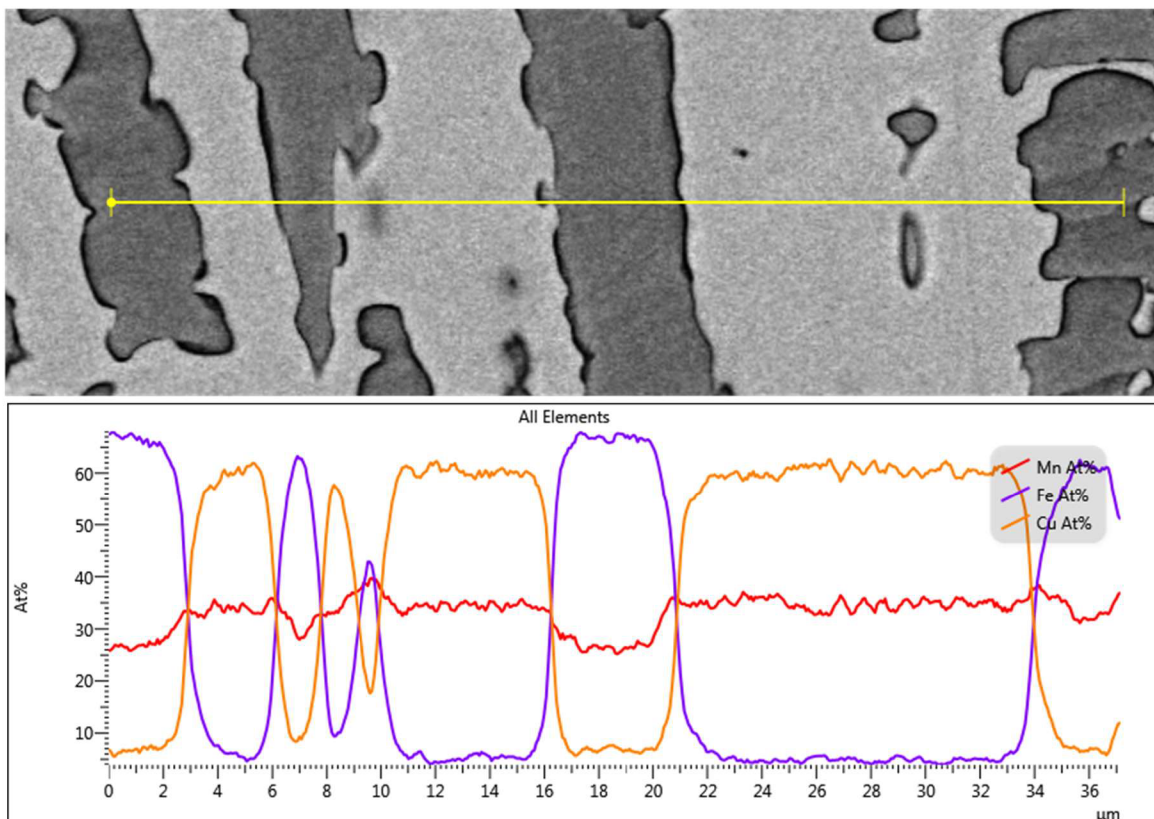
Rozdíly v různých oblastech jsou ovšem velice minimální, protože vytvořené vzorky jsou malé a rychlost ochlazování je poměrně vysoká v celém objemu.

Z tabulky je dále patrné, že rozpustnost manganu v nízkoteplotní i vysokoteplotní fázi je přibližně stejná. Mangan je tedy v mikrostruktuře rozprostřen velmi rovnoměrně. Rozložení jednotlivých prvků napříč mikrostrukturou ilustruje mapa chemického složení na Obr. 3.3.



Obr. 3.3 Mapa chemického složení mikrostruktury

Podobný výsledek ukazuje i Obr. 3.4, kde je analýza chemického složení po přímce napříč mikrostrukturou. Křivky koncentrací ukazují, jak se mění chemické složení v dendritech a mezidendritickém prostoru. Zatímco koncentrace železa a mědi se na hranicích dendritů dramaticky mění, koncentrace manganu je napříč mikrostrukturou přibližně konstantní.



Obr. 3.4 EDS analýza mikrostruktury

3.3 DSC analýza

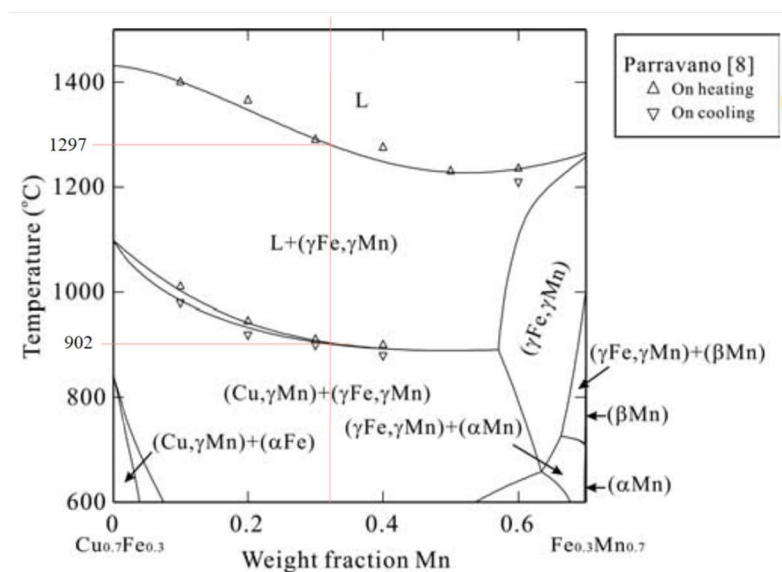
Při DSC analýze materiálu byly odhaleny dvě reakce nacházející se přibližně kolem teploty 900 °C a 1135 °C. Obě reakce se zdají být složené z několika dílčích reakcí. Pro bližší určení dějů, které probíhají za těchto teplot, byla naměřená data porovnána s daty a diagramy uvedenými v článku [21]. V tomto článku autoři publikují pseudobinární diagramy pro různá chemická složení slitiny FeCuMn.

Publikované diagramy jsou v hmotnostních zlomcích jednotlivých složek, proto je nezbytné pro porovnání přepočítat chemické složení vytvořené slitiny rovněž na hmotnostní zlomky.

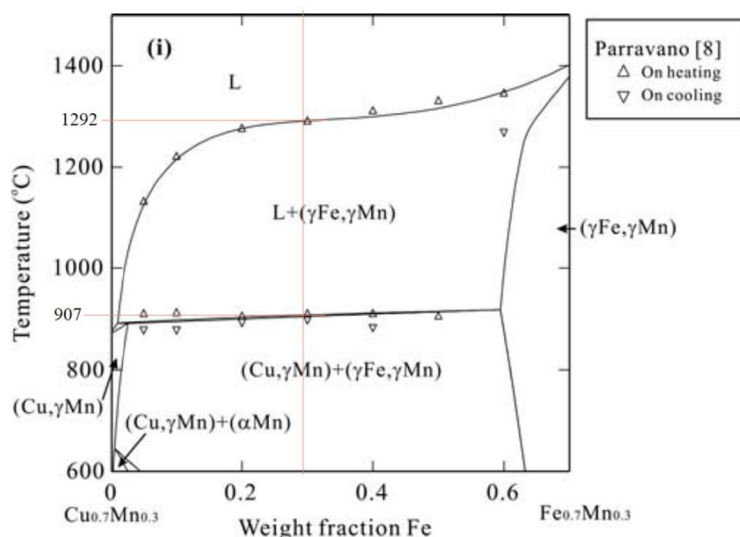
Vzorek pro DSC analýzu	
w_{Fe}	0,28
w_{Cu}	0,39
w_{Mn}	0,33

Tab. 3.1 Hmotnostní zlomky složek vzorku analyzovaného DSC

Dle chemického složení slitiny z experimentální části byly z publikovaných diagramů vybrány ty, které jsou chemickým složením nejbližší studované slitině. Do těchto pseudobinárních diagramů byla vyznačena poloha analyzovaného materiálu.



Obr. 3.5 Pseudobinární diagram s pevným hmotnostním zlomkem $w_{Fe} = 0,3$ [21]



Obr. 3.6 Pseudobinární diagram s pevným hmotnostním zlomkem $w_{Mn} = 0,3$ [21]

Dle publikovaných diagramů při teplotě 902 °C, respektive 907 °C, nastává tavení nízkoteplotní měděné fáze. Pseudobinární diagramy na Obr. 3.5 a Obr. 3.6 ukazují shodu s naměřenou teplotou reakce a lze tvrdit, že za této teploty dochází skutečně k tavení nízkoteplotní fáze.

Slitina této koncentrace za dané teploty protíná dvě křivky fázového diagramu, dochází tedy k postupnému natavení tuhého roztoku na bázi mědi. Výstupem této reakce je rovnovážná soustava tvořená taveninou nízkoteplotní a tuhým roztokem vysokoteplotní fáze. Při dalším zvyšování teploty nedochází k porušení této rovnováhy a tuhá fáze se v tavenině nerozpouští, což je patrné z průběhu křivky z DSC.

Za teploty 1297 °C, respektive 1292 °C se dle diagramů na Obr. 3.5 a Obr. 3.6 nachází křivka definitivního likvidu. Při této teplotě dochází k rozpouštění tuhého roztoku na bázi železa do taveniny druhé fáze. Zvýšením teploty se také mění rozpustnost jednotlivých fází, které nad teplotou definitivního likvidu tvoří jednu společnou taveninu.

Dle pseudobinárních diagramů se zdá, že za teploty okolo 1300 °C dochází pouze k jedné reakci. Na křivce z DSC jsou však patrné zlomy, které poukazují na různé reakce. Z přístupných dat se nabízí dvojí vysvětlení této skutečnosti. Prvním vysvětlení může být vliv mikrostruktury. Mikrostruktura není zcela homogenní, nýbrž se v ní nachází různě velké kusy vysokoteplotní fáze, která je za dané teploty rozptýlena v tavenině nízkoteplotní fáze. Po dosažení kritické teploty se menší kusy tuhé fáze začínají tavit, zatímco větší kusy zůstávají stále ještě v pevném skupenství. Větší kusy mají vyšší teplotu tavení a do reakce se přidávají později.

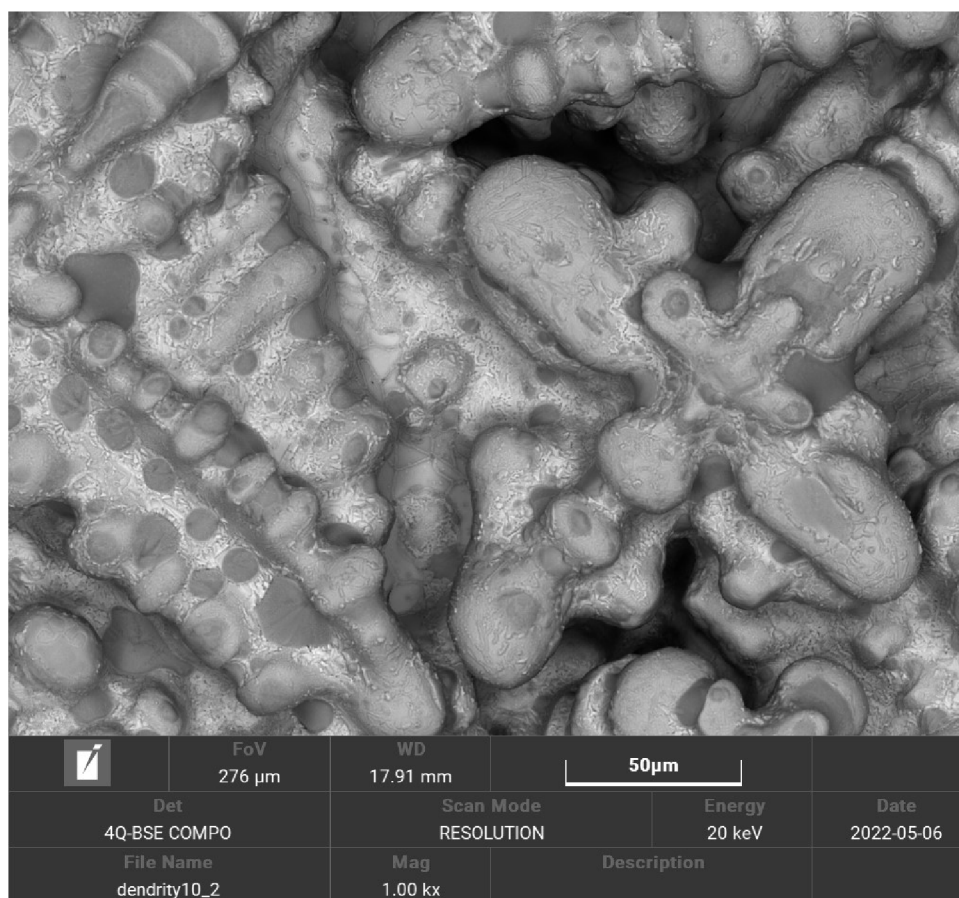
Druhým vysvětlení změny křivosti křivky DSC by mohlo být, že po dosažení kritické teploty se vysokoteplotní fáze začne pomalu rozpouštět do roztavené nízkoteplotní fáze. Při dalším zvyšování teploty směsi se vysokoteplotní fáze začne sama tavit. Dochází tedy nejprve k rozpouštění okrajů tuhé fáze a později i k samostatnému tavení tuhé fáze.

DSC analýza poskytuje důležitá data o chování fází za různých teplot. Nízkoteplotní fáze taje při cca 900 °C a k fázové přeměně spotřebovává latentní teplo. Vzhledem k tomu, že následně relativně dlouhý teplotní interval (900–1100 °C) je tavenina nízkoteplotní fáze v rovnováze s vysokoteplotní tuhou fází.

Zatím sice nejsou známa data o povrchovém napětí mezi fázemi. Na Obr. 3.7 je snímek je slitiny FeCuMn, která byla řízeně pomalu ochlazována. V mezidendritickém prostoru se nachází měděná fáze, která dle obrázku pravděpodobně smáčí vysokoteplotní dendritickou fází.

Pokud by se podařilo vytvořit dostatečně jemnou mikrostrukturu, mohla by být nízkoteplotní fáze ve stavu taveniny uzamčena ve struktuře tuhé vysokoteplotní fáze vlivem kapilárního tlaku. V tomto případě by se dalo uvažovat o aplikaci slitiny FeCuMn na poli tepelných akumulátorů.

Při ohřívání tavenina nízkoteplotní fáze pohlcuje okolní teplo jako latentní teplo, které při následném ochlazování uvolňuje. Díky rovnováze mezi fázemi, která trvá po roztavení nízkoteplotní fáze ještě 200 °C by mohl být článek využívám v rozmezí 900 °C až 1100 °C.



Obr. 3.7 Detail dendritů a mezidendritického prostoru po pomalé krystalizaci

3.4 Deformační chování mikrostruktury

Dle fázového diagramu na Obr. 3.5 a Obr. 3.6 jsou obě fáze tvořeny FCC krystalickou strukturou. Dá se tedy od materiálu očekávat vysoká tažnost a houževnatost, které by měly být zachovány až do kryogenních teplot, jako tomu je u jiných FCC materiálů.

Plastická deformace může probíhat v zásadě dvěma mechanismy. Šířením čárových poruch – dislokací, nebo dvojčatěním. První zmíněný mechanismus je běžnější, neboť u většiny materiálů je méně energeticky náročný. Slitina FeCuMn obsahuje FCC železo, které je stabilizované manganem, lze se domnívat, že by se tento materiál mohl deformovat dvojčatěním, jako tomu je například u Hadfieldovy oceli, která rovněž obsahuje FCC železo stabilizované manganem.

Na vzorku, který byl válcován do tvaru plechu se vyskytují na okraji trhliny a póry. Tyto trhliny a póry jsou patrné i na vzorku vyválcovaném do tvaru tyče, jsou ovšem daleko menších rozměrů. Trhliny jsou nejspíše způsobené tím, že byla válcována relativně hrubá mikrostruktura. Zároveň byly vzorky připraveny z materiálu po celé délce ingotu. V materiálu se tedy mohly vyskytovat staženiny a jiné vady způsobené přípravou slitiny.

Při mechanickém válcování za studena se obě fáze deformují současně a nedochází k oddělování jednotlivých fází a tím k tvorbě mikrotrhlin uvnitř materiálu. Tato skutečnost společně s faktem, že materiál lze relativně jednoduše připravit v jemné homogenní mikrostrukturu i ve větším množství, představuje slušný základ pro další vývoj slitiny FeCuMn.

Zkouška tvrdosti, která byla provedena na deformovaném i nedeformovaném materiálu potvrdila, že materiál v průběhu deformace zpevňuje, hodnoty zpevnění nejsou ovšem nijak zásadní a celková tvrdost materiálu je spíše nízká. Zkouška potvrzuje, že se jedná o měkký a velmi tvárný materiál.

Křivka závislosti tvrdosti na přetvoření, která byla stanovena na jednom z válcovaných vzorků ukazuje, že k největšímu nárůstu tvrdosti dochází zpočátku. Nejvyšší dosažená tvrdost se pohybuje okolo hodnoty 293 HV. Této tvrdosti bylo dosaženo již při přetvoření 60 %, Při větším přetvoření e již tvrdost nemění.

Křivka závislosti tvrdosti na deformaci byla naměřena pouze na jednom vzorku a i přesto, že hodnoty tvrdosti a přetvoření odpovídají naměřeným datům ze vzorku tvaru plech a tyč, nelze tuto křivku chápat exaktně. Křivka má spíše informativní a ilustrativní charakter.

4 ZÁVĚR

V rešeršní části práce byla popsána nemísitelnost a její vliv na mikrostrukturu systému FeCu. Zároveň zde byly zmíněny další faktory, které ovlivňují výslednou mikrostrukturu této slitiny. Těmi jsou vzájemný poměr mědi a železa a rychlost ochlazování. Dále tato část bakalářské práce popisuje základní vlastnosti slitiny FeCu a její možné aplikace v technické praxi. Jsou uvažovány i aplikace dalších nemísitelných systémů.

V praktické části bakalářské práce bylo cílem vytvořit slitinu FeCuMn metodou tavení. Slitina byla nejprve vytvořena ve třech identických vzorcích o hmotnosti přibližně 54 g, ze kterých byly následně připraveny metalografické výbrusy. Vzorky byly podrobeny analýze mikrostruktury a chemického složení. Ukázalo se, že u dvou vzorků se chemické složení výrazně liší od navrženého ekvimolárního složení. Byla také pozorována odlišnost ve tvaru dendritů u vzorku 1, v jehož chemickém složení byl nízký obsah železa. Výsledná mikrostruktura byla uvedena do souvislosti s mikrostrukturou slitiny FeCu, které dosáhl Shichao Liu a publikoval ji ve svém článku.

Ve všech vzorcích měla vysokoteplotní i nízkoteplotní fáze přibližně stejné chemické složení. Obsah manganu v obou fázích byl přibližně stejný, mangan nepreferoval rozpustnost v jedné nebo druhé fázi. Výsledky rovněž ukazují, že mangan neovlivňuje tvar mikrostruktury systému FeCu.

Následně byla provedena tavba do klínové kokily, která zajistila různé teploty ochlazování taveniny. Na tomto vzorku byl pozorován vliv rychlosti ochlazování na velikost a tvar dendritů. Při rychlostech ochlazování, kterých bylo dosaženo při experimentu neovlivnila rychlost ochlazování tvar fází v mikrostruktuře, nýbrž pouze jejich velikost.

Materiál druhého ingotu, který měl chemické složení nejbližší ekvimolárnímu poměru prvků, byl podroben DSC analýze. Tímto způsobem byly zjištěny dvě reakce v průběhu ohřívání a ochlazování vzorku. Po porovnání naměřených dat z DSC s výsledky práce L. Zhnag byly reakce identifikovány jako tavení nízkoteplotní a vysokoteplotní fáze. Nízkoteplotní fáze bohatá na měď má teplotu tavení na 913 °C, vysokoteplotní fáze bohatá na železo se taví při teplotě 1315 °C. Tato teplota rovněž odpovídá teplotě definitivního likvidu.

Předmětem další práce bylo deformování mikrostruktury. Ze druhého ingotu byly připraveny tři identické vzorky pro válcování za studena. Každý vzorek byl válcován do jiného tvaru. Bylo zjištěno, že tento materiál je velmi dobře plasticky deformovatelný, obě fáze se deformují společně a nedohází k jejich oddělování.

Na deformovaném vzorku i na nedeformovaném materiálu byla naměřena tvrdost dle Vickerse (HV 1). Materiál před deformací vykazoval tvrdost 167 HV. Po vyvácování na plech tvrdost vzrostla na 281 HV, v případě tyče dosáhla tvrdost hodnoty 287 HV. Tvrdost deformací tedy vzrostla o 71,85 %.

Jeden z válcovaných vzorků byl deformován postupně tak, že bylo v každém jeho místě dosaženo jiné míry přetvoření. Na tomto vzorku byla pořízena série fotografií dokumentující postupnou deformaci mikrostruktury. V místě osy vzorku byla rovněž naměřena tvrdost. Výsledkem tohoto experimentu bylo stanovení závislosti tvrdosti vzorku na jeho přetvoření.

Slitinu FeCuMn je tedy možné vytvořit v homogenní jemné mikrostruktuře metodou tavení. Slitina vykazuje dobré deformační chování a může být dále legována. Využití by mohla najít například v oblasti tepelných akumulátorů nebo v některých mechanických aplikacích.

Seznam použité literatury

- [1] X. Sun, W. Hao, G. Geng, T. Ma, Y. Li, Solidification Microstructure Evolution of Undercooled Cu-15 wt.% Fe Alloy Melt, (2018). <https://doi.org/10.1155/2018/6304518>.
- [2] T. STEPHEN, Henry; STEPHEN, Solubilities of Inorganic and Organic Substances, Elsevier, 1920. <https://doi.org/10.1038/106434a0>.
- [3] C. F.C, Title Page, in: Phase Diagrams - Underst. Basics, ASM International, 2012.
- [4] D.A. Porter, K.E. Easterling, M.Y. Sherif, Phase transformations in metals and alloys, third edition, 2009.
- [5] R. DEHOFF, Thermodynamics in materials science, 2., CRC Press, 2006.
- [6] E. Ma, Alloys created between immiscible elements, Prog. Mater. Sci. 50 (2005) 413–509. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2004.07.001>.
- [7] F. Wang, K. Kusada, D. Wu, T. omokazu Yamamoto, T. akaaki Toriyama, S. Matsumura, Y. Nanba, M. Koyama, H. Kitagawa, D.W. ang, H. Kitagawa, T. Yamamoto, P.S. rof Matsumura, T.T. oriyama, S. Matsumura, D. Nanba, M. Koyama, Solid-Solution AlloyN anoparticles of the Immiscible Iridium-Copper System with aWide Composition Range for Enhanced Electrocatalytic Applications, Angew.C Hem. Int.E D. 57 (2018) 505–4509. <https://doi.org/10.1002/ange.201800650>.
- [8] A. Manthiram, C. Tsang, Electrode materials for rechargeable lithium batteries, An. Des La Asoc. Quim. Argentina. 84 (1996) 265–270.
- [9] H.-C. Shin, M. Liu, Three-Dimensional Porous Copper-Tin Alloy Electrodes for Rechargeable Lithium Batteries, Wiley-VCH. (2005) 314–331. <http://repository.ias.ac.in/81789/1/81789.pdf>.
- [10] T. Song, M. Yan, M. Qian, A dealloying approach to synthesizing micro-sized porous tin (Sn) from immiscible alloy systems for potential lithium-ion battery anode applications, (n.d.). <https://doi.org/10.1007/s10934-015-9944-6>.
- [11] W.J. Zhang, A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries, J. Power Sources. 196 (2011) 13–24. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.07.020>.
- [12] R.W. Bradshaw, D.B. Dawson, W. De la Rosa, R. Gilbert, S.H. Goods, M.J. Hale, P. Jacobs, S. a. Jones, G.J. Kolb, J.E. Pacheco, M.R. Prairie, H.E. Reilly, S.K. Showalter, L.L. Vant-Hull, Final Test and Evaluation Results from the Solar Two Project, Contract. (2002) 294. <https://doi.org/10.2172/793226>.
- [13] H. Sugo, E. Kisi, D. Cuskelly, Miscibility gap alloys with inverse microstructures and high thermal conductivity for high energy density thermal storage applications, (2012). <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2012.11.029>.
- [14] B. en Zalba, J.M. Mar 1 in, L.F. Cabeza, H. Mehling, Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications, n.d. www.elsevier.com/locate/apthermeng.
- [15] R. Lei, M. Wang, H. Wang, S. Xu, New insights on the formation of supersaturated Cu-Nb solid solution prepared by mechanical alloying, Mater. Charact. 118 (2016) 324–331. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.06.013>.
- [16] S. Liu, J. Jie, Z. Guo, S. Yue, T. Li, A comprehensive investigation on microstructure and

- magnetic properties of immiscible Cu-Fe alloys with variation of Fe content, *Mater. Chem. Phys.* 238 (2019) 121909. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121909>.
- [17] O. KUBASCHEWSKI, *Binary phase diagrams*, Springer-Verlag. Berlin Heidelberg GmbH, 1982. <https://doi.org/10.1021/ed046p594.1>.
- [18] S. Liu, J. Jie, Z. Guo, G. Yin, T. Wang, T. Li, Solidification microstructure evolution and its corresponding mechanism of metastable immiscible Cu₈₀Fe₂₀ alloy with different cooling conditions, *J. Alloys Compd.* 742 (2018) 99–106. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.306>.
- [19] J. Zhu, T. Zhang, Y. Yang, C.T. Liu, Phase field study of the copper precipitation in Fe-Cu alloy, *Acta Mater.* 166 (2019) 560–571. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.01.009>.
- [20] W.D. Callister, D.G. Rethwisch, *Fundamentals of materials science and engineering*, 4th ed, John Wiley & Sons, Hoboken, N.J, 2012.
- [21] L. Zhang, Y. Du, Q. Chen, H. Xu, F. Zheng, C. Tang, H. Chen, Thermodynamic description of the Cu-Fe-Mn system with key experiments and its practical applications, *Zeitschrift Fuer Met. Res. Adv. Tech.* 99 (2008) 1306–1318. <https://doi.org/10.3139/146.101773>.

Seznam obrázků

Obr. 1.1 Průběh Gibbsovy energie mísení u prvků se zápornou entalpií mísení [4]	21
Obr. 1.2 Průběh Gibbsovy energie mísení u prvků s kladnou entalpií mísení [4]	22
Obr. 1.3 Litá mikrostruktura slitiny Fe ₄₀ Cu ₆₀ [16]	25
Obr. 1.4 Litá mikrostruktura slitiny Fe ₁₀ Cu ₉₀ [16]	26
Obr. 1.5 Litá mikrostruktura slitiny Fe ₂₀ Cu ₈₀ – separace fází v tekutém stavu [14]	27
Obr. 1.6 Binární fázový diagram Fe-Cu [21]	28
Obr. 2.1 Připravená vsázka	31
Obr. 2.2 Odlité ingoty	33
Obr. 2.3 Metalografické výbrusy vzorků	33
Obr. 2.4 Vzorek 1 okraj	35
Obr. 2.5 Vzorek 1 střed	36
Obr. 2.6 Vzorek 2 přechodná oblast	37
Obr. 2.7 Vzorek 2 okraj	38
Obr. 2.8 Vzorek 2 střed	39
Obr. 2.9 Vzorek 3 okraj	40
Obr. 2.10 Vzorek 3 střed, zvětšení 500x	41
Obr. 2.11 Vzorek 3 střed, zvětšení 100x	41
Obr. 2.12 Klínový ingot s označením pozic snímků	43
Obr. 2.13 Mikrostruktura v ose klínového ingotu	44
Obr. 2.14 Křivka ohřevu při rychlosti ohřívání 20 K/s	45
Obr. 2.15 Deformované vzorky	46
Obr. 2.16 Mikrostruktura po deformaci – vlevo plech, vpravo tyč	47
Obr. 2.17 Postupně vyválnovaný vzorek s vyznačením pozice snímků	48
Obr. 2.18 Postupně deformovaná mikrostruktura	49
Obr. 2.19 Graf závislosti tvrdosti na relativním zúžení postupně válcovaného vzorku	50
Obr. 3.1 Vlevo mikrostruktura Fe ₂₀ Cu ₈₀ ; vpravo Fe ₃₀ Cu ₇₀ [18]	51
Obr. 3.2 Vzorek 1 FeCuMn	52
Obr. 3.3 Mapa chemického složení mikrostruktury	53
Obr. 3.4 EDS analýza mikrostruktury	53
Obr. 3.5 Pseudobinární diagram s pevným hmotnostním zlomkem $wFe = 0,3$ [21]	54
Obr. 3.6 Pseudobinární diagram s pevným hmotnostním zlomkem $wMn = 0,3$ [21]	55
Obr. 3.7 Detail dendritů a mezidendritického prostoru po pomalé krystalizaci	56

Seznam tabulek

Tab. 2.1 Hustoty prvků ve vsázce.....	30
Tab. 2.2 Vstupy do výpočtu a hmotnostní složení vsázky.....	31
Tab. 2.3 Množství složek vsázky.....	31
Tab. 2.4 Charakteristika jednotlivých vzorků.....	32
Tab. 2.5 Výsledky EDS analýzy vzorku 1.....	36
Tab. 2.6 Výsledky EDS analýzy vzorku 2.....	39
Tab. 2.7 Výsledky EDS analýzy vzorku 3.....	42
Tab. 2.8 Výsledky EDS analýzy vměstků.....	42
Tab. 2.9 Chemické složení v klínovém ingotu.....	43
Tab. 2.10 Relativní prodloužení a redukce profilu vzorků.....	47
Tab. 2.11 Tvrdost deformovaného a nedeformovaného materiálu.....	47
Tab. 3.1 Hmotnostní zlomky složek vzorku analyzovaného DSC.....	54