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

ANALÝZA BINÁRNÍCH SLITIN V SYSTÉMU FE-CR-TI
THE ANALYSIS OF FE-CR-TI BINARY ALLOYS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE **Lukáš Lauš**
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE **doc. Ing. Vít Jan, Ph.D.**
SUPERVISOR

BRNO 2020

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav materiálových věd a inženýrství
Student:	**Lukáš Lauš**
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:

Analýza binárních slitin v systému Fe–Cr–Ti

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

V současnosti široce studovaná skupina materiálů nazývaná "High Entropy Alloys" se vyznačuje komplexním chemickým složením, přesto se ale v mikrostruktuře těchto materiálů vyskytují binární intermediární fáze typu Lavesových fází nebo sigma fáze. Cílem práce je připravit a analyzovat vzorky binárních slitin s masivním podílem těchto intermediárních fází.

Cíle bakalářské práce:

Připravit vzorky s vysokým podílem intermediárních fází pro analýzu.
Provést analýzu těchto vzorků metodami metalografie a analytické elektronové mikroskopie a mikrotvrdosti.
Dle možnosti provést další mechanické testy.
Zhodnotit potenciální využití těchto fází například jako zpevňujících precipitátů.

Seznam doporučené literatury:

CALLISTER, William. Materials Science and Engineering: An Introduction. 5th ed. New York: John Wiley and Sons, 2000. ISBN 0-471-32013-7.

GAO, Michael, Jien-Wei YEH, Peter LIAW and Yong ZHANG. High-entropy alloys: fundamentals and applications. Switzerland: Springer International Publishing, 2016. ISBN 978-3-319-27011-1.

WANG, Shusen, Kun WANG, Guangyao CHEN, Zhu LI, Ziwei QIN, Xionggang LU and Chonghe LI. Thermodynamic modeling of Ti-Fe-Cr ternary system. Calphad [online]. 2017, 56, 160-168 [cit. 2019-12-19]. DOI: 10.1016/j.calphad.2016.12.007. ISSN 03645916. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S036459161630147X

ZENG, Lijun, Libin LIU, Shuaixiong HUANG and Ligang ZHANG. Experimental investigation of phase equilibria in the Ti-Fe-Cr ternary system. Calphad [online]. 2017, 58, 58-69 [cit. 2019-12-19]. DOI: 10.1016/j.calphad.2017.05.006. ISSN 03645916. Dostupné z: https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S036459161730010X

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

Tato práce řeší přípravu slitin Ti-Fe, Fe-Cr a Ti-Cr o vysokém podílu intermediálních fází. Teoretická část práce obsahuje základní poznatky o fázových rovnovážných diagramech. Zabývá se také fázemi vznikajícími v kovových soustavách a binárními diagramy připravených slitin. Experimentální část řeší analýzu fází v odlitých slitinách a jejich určení dle vypočítaných pseudobinárních diagramů. Přestože byly slitiny připraveny z kovů o vysoké čistotě, nebyly po odlití pouze binární a obsahovaly 0,6–1,4 at. % Si. Intermediální fáze se podařilo připravit ve slitinách Ti-Fe a Ti-Cr. Porovnání mikrostruktury slitin s vypočítanými pseudobinárními diagramy ukázalo, že všechny slitiny byly v nerovnovážném stavu.

Klíčová slova

Fe-Cr-Ti systém, intermediální fáze, fázový diagram

Abstract

The aim of this bachelor thesis is the preparation of high volume ratio of intermediate phases in the microstructure of Ti-Fe, Fe-Cr, Ti-Cr. The bibliographic introduction includes basic information about phase equilibrium diagrams. It also includes phases in metal systems and the binary diagrams of the prepared alloys. The experimental part deals with the analysis of the alloy phases. The experimental part also deals with determination of alloys microstructure parts using calculated pseudobinary diagrams. It has been found, that although prepared from pure stock materials, the produced alloys were not binary and contained 0,6–1,4 at. % Si. Intermediate phases were found in Ti-Fe and Ti-Cr alloys. According to the calculated diagrams comparison, all of the prepared alloys were not in equilibrium.

Keywords

Fe-Cr-Ti system, intermediate phase, Phase diagram

Bibliografická citace

LAUŠ, Lukáš. *Analýza binárních slitin v systému Fe-Cr-Ti* [online]. Brno, 2020. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/125735. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Vít Jan.

Prohlášení

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

--- ---

Datum *Jméno a příjmení*

Poděkování

Rád bych poděkoval svému vedoucímu doc. Ing. Vítu Janovi, Ph.D. za cenné rady, vedení a trpělivost při zpracovávání této bakalářské práce. Dále bych rád poděkoval Ing. Ondřeji Adamovi za vypočítání fázových rovnovážných diagramů a svým blízkým za podporu během studia.

Obsah

1 Úvod ... 11
2 Fázové rovnovážné diagramy ... 12
2.1 Termodynamická soustava ... 12
2.1.1 Vliv změny tlaku a teploty na vícesložkové soustavy ... 12
2.1.2 Složky soustavy ... 12
2.1.3 Fáze soustavy ... 12
2.1.4 Počet stupňů volnosti soustavy ... 12
2.1.5 Termodynamický rovnovážný stav ... 13
2.1.6 Gibbsova energie ... 13
2.1.7 Hnací síla reakce ... 13
2.1.8 Vratný a nevratný děj ... 14
2.1.9 Souvislost fázových rovnovážných diagramů a Gibbsovy energie ... 14
2.2 Interpretace fázových rovnovážných diagramů ... 15
2.2.1 Chemického složení fází v binárních fázových rovnovážných diagramech ... 15
2.2.2 Pákové pravidlo ... 15
3 Fáze v kovových soustavách ... 16
3.1 Druhy tuhých fází v kovových soustavách ... 16
3.2 Čistá látka ... 16
3.3 Tuhý roztok ... 16
3.3.1 Substituční tuhý roztok ... 16
3.3.2 Intersticiální tuhý roztok ... 16
3.4 Intermediální fáze ... 16
3.4.1 Dělení intermediálních fází ... 17
3.4.2 Elektrochemické sloučeniny ... 17
3.4.3 Elektronové sloučeniny ... 17
3.4.4 Sekundární tuhé roztoky ... 17
3.4.5 Sloučeniny určené velikostním faktorem ... 17
3.5 Lavesovy fáze ... 18
3.5.1 Výskyt Lavesových fází v technických slitinách ... 18
3.6 Sigma fáze ... 18
3.6.1 Výskyt sigma fází v technických slitinách ... 19
4 Návrh experimentu ... 20
4.1 Železo ... 20
4.2 Chrom ... 20
4.3 Titan ... 20
4.4 Fázový rovnovážný diagram Ti-Fe ... 21

4.5 Fázový rovnovážný diagram Fe-Cr ... 22
4.6 Fázový rovnovážný diagram Ti-Cr ... 23
5 Experimentální část ... 24
5.1 Experimentální materiál ... 24
5.2 Experimentální techniky ... 24
6 Výsledky a jejich interpretace ... 25
6.1 Slitina Ti-Fe ... 25
6.2 Slitina Fe-Cr ... 29
6.3 Slitina Ti-Cr ... 33
7 Diskuse ... 37
8 Závěr ... 39
9 Literatura ... 40
10 Seznam použitých zkratek a symbolů ... 42
11 Seznam obrázků ... 43

1 Úvod

Bakalářská práce se zaměřuje na systém Fe-Cr-Ti. Konkrétně je v ní řešena příprava vysokého podílu intermediálních fází ve třech binárních slitinách Ti-Fe, Fe-Cr a Ti-Cr.

Intermediální fáze se mohou tvořit ve velkém množství slitin, včetně slitin technicky významných kovů Fe, Cr a Ti. Slitiny, ve kterých se tyto kovy vyskytují, jsou často vícesložkové. Intermediální fáze si i ve vícesložkových slitinách zachovávají stechiometrické poměry, ve kterých se vyskytují v binárních soustavách. To je důvod, proč je důležité analyzovat a pochopit vznik intermediálních fází a jejich vliv na mechanické vlastnosti už v binárních soustavách.

Intermediální fáze jsou ve většině slitin nežádoucí, protože způsobují degradaci vlastností, pro které jsou tyto slitiny využívány. Způsobují zvýšení tvrdosti a zvýšení pevnosti, ale za cenu výrazného snížení plastických vlastností.

Typickými fázemi, které se tvoří ve zmíněných soustavách nebo slitinách s dostatečně vysokým podílem Fe, Cr a Ti, jsou Lavesovy fáze, případně sigma fáze. Často mají nevyhovující morfologii jehlicovitého nebo deskovitého typu, případně mohou tvořit kompaktní objemy po hranicích zrn.

Intermediální fáze se ve zmíněných slitinách mohou objevit již po odlití, po tepelném zpracování, nebo až při provozu součásti. V ocelích se tvoří např. po svařování a způsobují křehkost svarového spoje.

Intermediální fáze se většinou vyskytují v materiálu v malém množství. Naopak snahou této práce je vytvořit ve slitinách neobvykle vysoký obsah intermediálních fází a díky tomu je snadněji pozorovat a analyzovat.

2 Fázové rovnovážné diagramy

2.1 Termodynamická soustava

Termodynamická soustava (dále jen soustava) je určitá vymezená oblast prostoru, která je z vnějšku obklopena okolím a je od něj oddělena hranicemi. Hranice jsou skutečné nebo myšlené plochy a mohou umožňovat výměnu látek nebo energie mezi soustavou a okolím. Soustava tedy obsahuje určité množství látky a energie. Na základě míry propustnosti látky přes hranice mohou být soustavy otevřené nebo uzavřené. Na základě míry propustnosti energie přes hranice mohou být soustavy neizolované nebo izolované [1].

V jednosložkové soustavě jsou proměnnými veličinami tlak a teplota. Ve vícesložkové soustavě jsou proměnnými veličinami teplota, tlak a chemické složení [2].

Pojem soustavy je zde dále použit pro vysvětlení některých pojmů týkajících se fázových rovnovážných diagramů (FRD).

2.1.1 Vliv změny tlaku a teploty na vícesložkové soustavy

Změna tlaku má jen malý vliv na změnu vlastností vícesložkových soustav. To je důvod, proč se vliv tlaku v mnoha případech zanedbává. Naopak změna teploty má významný vliv na změnu vlastností soustavy, a proto se vliv teploty zanedbat nemůže [2].

Ve FRD se za hodnotu tlaku bere tlak atmosférický a tato hodnota se považuje za konstantní [2].

2.1.2 Složky soustavy

Složky jsou chemicky čisté látky. Skládají se z prvků nebo sloučenin. Z jedné nebo více složek jsou tvořeny soustavy a fáze [1].

2.1.3 Fáze soustavy

Fáze jsou homogenní části soustavy. Díky tomu se od sebe mohou rozlišit, protože každá fáze má v celém svém objemu stejné fyzikální a chemické vlastnosti. Fáze mezi sebou odděluje mezifázové rozhraní, na kterém dochází k náhlé změně těchto vlastností. Ke změně nemusí dojít u všech vlastností. Fáze mohou být v pevném, kapalném i plynném skupenství [1, 3].

V rovnovážných diagramech se křivka oddělující kapalnou fázi (taveninu) od směsi pevné a kapalné fáze nazývá likvidus. Křivka oddělující pevnou fázi od směsi pevné a kapalné fáze se nazývá solidus [3].

2.1.4 Počet stupňů volnosti soustavy

Počet stupňů volnosti soustavy se získá výpočtem z Gibbsova zákona fází. Jedná se o vztah:

$$v = k + 1 - f, \tag{2.1}$$

kde v je počet stupňů volnosti soustavy, k je počet složek soustavy, 1 reprezentuje teplotu a f je počet fází soustavy v konkrétním místě soustavy [1].

V binárních rovnovážných diagramech jsou proměnnými parametry teplota a chemické složení. Výpočet v, který se provádí pro konkrétní místo soustavy, slouží ke zjištění počtu těchto proměnných, které se mohou změnit nezávisle na sobě. Podmínkou změny je, že v daném místě

soustavy nezpůsobí změnu počtu koexistujících fází. Ze vztahu (2.1) také vyplývá, že maximální počet fází ve dvousložkové soustavě, které spolu koexistují za dané teploty, je tři [1, 3].

2.1.5 Termodynamický rovnovážný stav

Nemohou-li v soustavě za daných vnějších podmínek probíhat žádné děje spojené s přeměnou hmoty nebo energie, pak se soustava nachází v termodynamickém rovnovážném stavu. Existuje pouze jeden rovnovážný stav. Všechny ostatní stavy soustavy jsou nerovnovážné. Soustavy, které se nacházejí v nerovnovážném stavu, se snaží přesunout do stavu rovnovážného. Přechod z nerovnovážného do rovnovážného stavu je dějem samovolným, a pokud dojde k dosáhnutí vhodných podmínek, nemůže se tomuto přechodu zabránit. Zároveň nemůže dojít k samovolnému přechodu soustavy z rovnovážného stavu do stavu nerovnovážného. Tento přechod je dějem nuceným. Uskutečnění nuceného děje je možné, jen pokud dojde k vnějšímu zásahu (např. zvýšení teploty okolí) [1].

2.1.6 Gibbsova energie

Energie stavu, ve kterém se soustava nachází, se může popsat pomocí Gibbsovy energie. Byla odvozena pro konstantní teplotu a tlaku. Je definována vztahem:

$$G = H - T \cdot S, \tag{2.2}$$

kde G je Gibbsova energie soustavy udávaná v J, H je entalpie soustavy v J, T je teplota soustavy v K a S je entropie soustavy v J K^{-1} [1].

Rovnováha soustavy je ovlivněna teplotou, tlakem a chemickým složením. Pro každou kombinaci těchto podmínek existuje pouze jeden rovnovážný stav. Jejich změna proto může vyvolat přeměnu soustavy z původní fáze na fázi novou, která má nižší hodnoty Gibbsovy energie [3].

2.1.7 Hnací síla reakce

Hnací síla reakce soustavy z počátečního stavu i do konečného stavu f je dána vztahem:

$$\Delta G_{(i \to f)} = G_f - G_i, \tag{2.3}$$

kde $\Delta G_{(i \to f)}$ je hnací síla reakce z počátečního stavu i do konečného stavu f udávaná v J, G_f je Gibbsova energie soustavy v konečném stavu f v J a G_i je Gibbsova energie soustavy v počátečním stavu i v J [1].

Mohou nastat tři situace. Pokud je hodnota $\Delta G_{(i \to f)}$ větší než nula, nemůže dojít k samovolné fázové reakci. Pokud je hodnota $\Delta G_{(i \to f)}$ rovna nule, nová a původní fáze jsou v rovnováze. Stále nedochází k samovolné fázové reakci. K té může dojít, až pokud je hodnota $\Delta G_{(i \to f)}$ menší než nula. To znamená, že musí dojít k přechlazení, respektive přehřátí soustavy. Tím se soustava dočasně dostane do nerovnovážného stavu. Čím vetší bude přechlazení, respektive přehřátí soustavy, tím zápornější bude hodnota $\Delta G_{(i \to f)}$, a tím větší bude i snaha soustavy samovolně přejít do nového rovnovážného stavu [1].

Samovolná reakce soustavy z původního do nového stavu tedy může nastat, pokud je hodnota $\Delta G_{(i \to f)}$ menší než nula. Jestli reakce skutečně proběhne a jakou rychlostí, záleží na kinetice této reakce [1].

2.1.8 Vratný a nevratný děj

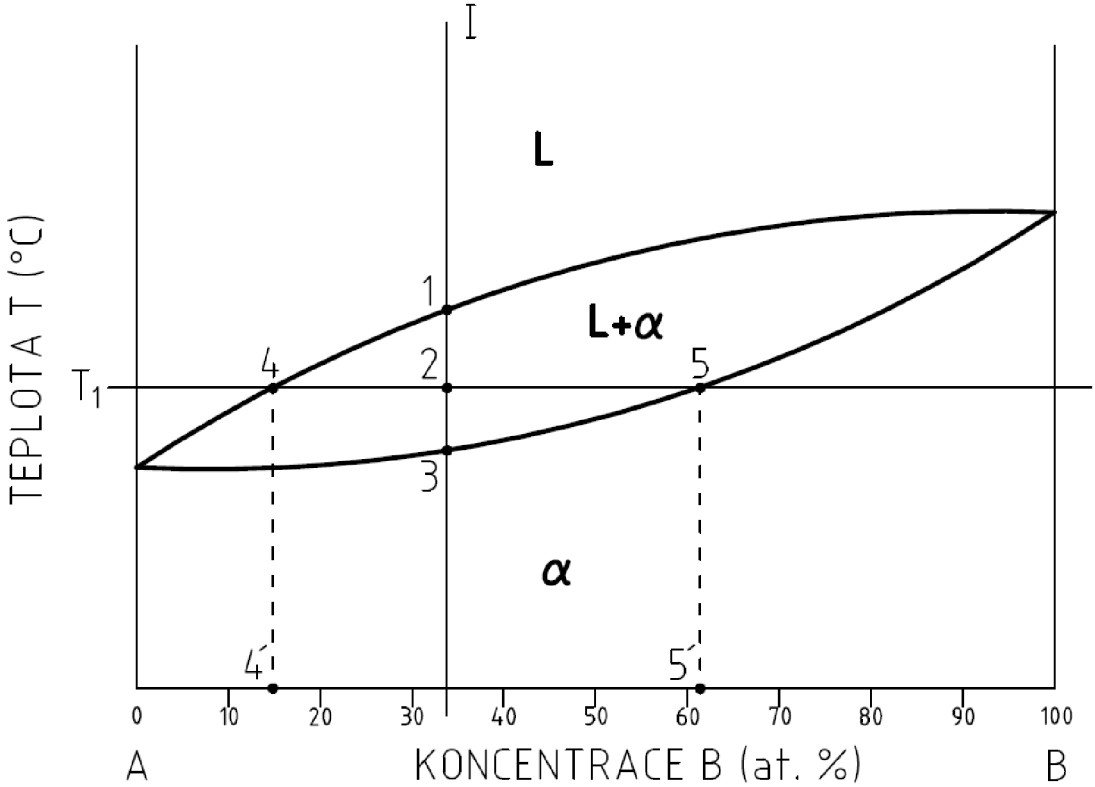
Při vratném ději je soustava tak blízko rovnovážnému stavu, že i nepatrná změna podmínek může obrátit směr jeho průběhu. Hodnota hnací síly reakce i rychlost vratného děje je nekonečně malá. Naopak je tomu u nevratného děje. Velikost hnací síly reakce je tak velká, že nepatrná změna podmínek nemá prakticky žádný vliv na směr jeho průběhu. Vratný i nevratný děj se snaží dosáhnout rovnovážného stavu [1].

Fázové rovnovážné diagramy jsou založeny na vratných dějích. Provádí se zanedbatelně malé změny podmínek soustavy, a tím dochází k jejímu vychylování z rovnovážného stavu. Doba mezi změnami je dostatečně dlouhá na to, aby došlo k ustálení soustavy v novém rovnovážném stavu, který je nekonečně blízko původnímu rovnovážnému stavu. Tímto způsobem se soustava přemístí z počátečního do konečného stavu a projde pouze přes rovnovážné stavy. Pokud by se soustava vracela z konečného do původního stavu, prošla by přes stejné rovnovážné stavy v opačném pořadí [1].

2.1.9 Souvislost fázových rovnovážných diagramů a Gibbsovy energie

Soustava se za daných podmínek vyskytuje ve fázi, ve které má nejmenší možnou hodnotu Gibbsovy energie. Na Obr. 2-1 je ukázáno, že fáze α a L jsou ve FRD znázorněny určitou oblastí. Sousední fáze jsou od sebe odděleny hranicemi. Na těchto hranicích mají všechny sousední fáze stejnou minimální hodnotu Gibbsovy energie [4].

V binárních FRD jsou ale i oblasti, ve kterých se vyskytují směsi sousedních fází, jako např. oblast L + α na Obr. 2-1. Důvod existence směsi fází je ten, že za daných podmínek dosahují menší hodnoty Gibbsovy energie, než jaké by mohly dosáhnout jednotlivé fáze samostatně [4].



Obr. 2-1 Fázový rovnovážný diagram (převzato a upraveno z [1]).

2.2 Interpretace fázových rovnovážných diagramů

2.2.1 Chemického složení fází v binárních fázových rovnovážných diagramech

Při určování chemického složení fází se do diagramu vynese chemické složení slitiny a teplota, pro kterou se chce složení fází určit. Pokud se jejich průsečík nachází v oblasti jedné fáze, chemické složení této fáze odpovídá chemickému složení slitiny [3].

Pokud se jejich průsečík nachází ve dvoufázové oblasti, k určení chemického složení fází se musí použít jiný způsob. Hledanou teplotou se protne křivka solidu a likvidu, jak je zobrazeno pro slitinu I a teplotu T_1 na Obr. 2-1. Na křivce solidu tím vznikne bod 5 a na křivce likvidu bod 4. Vynesením bodů 4 a 5 na osu koncentrace vzniknou body 4´ a 5´. Bod 4´ udává složení taveniny L a bod 5´ udává složení tuhého roztoku α [1, 3].

2.2.2 Pákové pravidlo

Pákové pravidlo slouží k určení okamžitého množství fází, které spolu koexistují při dané teplotě. Používá se v binárních diagramech pro oblasti, kde spolu koexistují dvě fáze. Princip bude ukázán pomocí Obr. 2-1 [1, 3].

V bodě 1 je slitina I tvořena pouze taveninou L. Slitina I je dále ochlazována a dochází ke krystalizaci tuhého roztoku α. Při teplotě T_1 představuje velikost úsečky mezi body 4 a 2 tuhý roztok α, velikost úsečky mezi body 2 a 5 představuje taveninu L a velikost úsečky mezi body 4 a 5 představuje součet obou fází. Z následujících vztahů se pro teplotu T_1 výpočtem získá množství tuhého roztoku α a množství taveniny L ve slitině I:

$$x_a = \frac{\overline{4,2}}{\overline{4,5}} \cdot 100, \tag{2.4}$$

$$x_L = \frac{\overline{2,5}}{\overline{4,5}} \cdot 100, \tag{2.5}$$

kde x_α je množství tuhého roztoku α udávané v at. %, x_L je množství taveniny L v at. %, $\overline{4,2}$ je velikost úsečky mezi body 4 a 2 v at. %, $\overline{4,5}$ je velikost úsečky mezi body 4 a 5 v at. % a $\overline{2,5}$ je velikost úsečky mezi body 2 a 5 v at. %. Velikosti úseček se získají odečtem z horizontální osy. Podmínkou je lineární měřítko horizontální osy. V bodě 3 je slitina I tvořena pouze tuhým roztokem α [1].

3 Fáze v kovových soustavách

3.1 Druhy tuhých fází v kovových soustavách

V tekutém stavu jsou složky tvořící soustavu rozpuštěny v jednofázové tavenině. Naopak v tuhém stavu často dochází k poklesu mísitelnosti. Proto se soustavy v tuhém stavu mohou skládat z těchto fází [1]:

- čistá látka
- tuhý roztok
- intermediální fáze

3.2 Čistá látka

Složky tvořící soustavu jsou vzájemně nemísitelné. Fáze v podobě čistých látek se vyskytují např. v soustavách s úplnou vzájemnou nerozpustností složek nebo v soustavách s úplnou vzájemnou nerozpustností složek a eutektickou reakcí [1].

3.3 Tuhý roztok

Tuhé roztoky se skládají z krystalové mřížky základního kovu, v níž atomy přídavné složky obsazují substituční nebo intersticiální polohy. Tím dochází k deformaci krystalové mřížky základního kovu, která způsobí zvýšení tvrdosti a pevnosti slitiny [5].

3.3.1 Substituční tuhý roztok

Atomy přídavné složky nahrazují atomy základního kovu v jeho krystalové mřížce. Podmínky vzájemné rozpustnosti formuloval Hume-Rothery. U tohoto druhu tuhého roztoku může dojít až k neomezené rozpustnosti přídavné složky. Substituční tuhý roztok může mít uspořádanou i neuspořádanou krystalovou strukturu [1, 5].

3.3.2 Intersticiální tuhý roztok

Atomy přídavné složky obsazují intersticiální polohy v krystalové mřížce základního kovu. Tvoří se, když velikostní faktor nepřesáhne hodnotu 0,59, a pokud mají atomy podobné elektrochemické vlastnosti. Rozpustnost přídavné složky je vždy omezená. Intersticiální atomy většinou způsobují větší deformaci krystalové mřížky než substituční atomy. Mezi intersticiální atomy patří uhlík, dusík, bor a vodík [1, 5].

3.4 Intermediální fáze

Intermediální fáze se v binárních diagramech tvoří v celém rozsahu osy koncentrace, tj. v diagramu se mohou nacházet v kterémkoliv místě mezi základními složkami. Od tuhého roztoku se odlišují tím, že krystalová struktura intermediální fáze je odlišná od krystalových struktur prvků, které ji tvoří. Mohou mít neproměnné i proměnné chemické složení. Pro intermediální fáze složené z kovů se používá označení intermetalické sloučeniny. Intermetalické sloučeniny mají často přesné stechiometrické složení a případně omezenou rozpustnost [5].

3.4.1 Dělení intermediálních fází

Intermediální fáze se rozdělují na [1]:

- elektrochemické sloučeniny
- elektronové sloučeniny
- sekundární tuhé roztoky
- sloučeniny určené velikostním faktorem

3.4.2 Elektrochemické sloučeniny

Elektrochemické sloučeniny vznikají při spojení prvků, které se značně liší svojí elektronegativitou. Rozdělují se na elektrochemické sloučeniny s převážně iontovou nebo s převážně kovalentní vazbou [1].

Typické vlastnosti těchto sloučenin jsou dány typem vazby. Patří mezi ně např. křehkost a špatná elektrická vodivost. Iontové sloučeniny jsou např. Mg_2Si, Mg_3P_2 a MgS. Příkladem kovalentních sloučenin jsou pak Fe_3Sn nebo Mn_2Sn [1, 5].

3.4.3 Elektronové sloučeniny

Elektronové sloučeniny jsou charakteristické poměrem celkového počtu valenčních elektronů k celkovému počtu atomů ve sloučenině. Hume-Rothery určil tři základní poměry [1, 5, 6]:

- poměr 3/2 je charakteristický pro fázi β (bcc), např. AgCd, AgMg, Ag_3Al
- poměr 21/13 je charakteristický pro fází γ (fcc), např. Ag_5Cd_8, $Cu_{31}Si_8$
- poměr 7/4 je charakteristický pro fázi ε (hcp), např. $AgCd_3$, $AuZn_3$, Cu_3Sn

Typickými vlastnostmi jsou vysoká tvrdost, nízká teplota tání a nízká tvárnost [1].

3.4.4 Sekundární tuhé roztoky

Stechiometrický poměr ve složení elektronových sloučenin nemusí být vždy zcela přesně zachován. V takovém případě se pak daná fáze vyskytuje v jistém rozmezí vzájemných poměrů prvků, které ji tvoří. Elektronové sloučeniny s tímto chováním se také někdy nazývají sekundární tuhé roztoky.

3.4.5 Sloučeniny určené velikostním faktorem

Sloučeniny určené velikostním faktorem vznikají při velkých rozdílech poloměrů atomů. Rozdělují se na intersticiální a substituční sloučeniny [1].

Intersticiální sloučeniny vznikají mezi přechodovými kovy a uhlíkem, dusíkem, borem, vodíkem, někdy i kyslíkem, sírou, křemíkem a fosforem. Atomy těchto prvků obsazují intersticiální polohy. Při překročení rozpustnosti intersticiálních atomů v tuhém roztoku dochází k jejich shlukování a k tvorbě precipitátů (např. karbidů, hydridů). Precipitáty mají krystalovou strukturu odlišnou od krystalové struktury tuhého roztoku [1, 5].

Intersticiální sloučeniny se vyznačují vysokou tvrdostí a vysokou teplotu tání. Patří mezi ně např. Fe_3C, CrN a TiH [1, 5].

Nejdůležitějším zástupcem substitučních sloučenin jsou Lavesovy fáze [1].

3.5 Lavesovy fáze

Lavesovy fáze se řadí mezi sloučeniny určené velikostním faktorem a jsou nejpočetnější skupinou intermetalických sloučenin. Přestože se jedná o skupinu sloučenin určených velikostním faktorem, vznik těchto typů krystalových struktur je ovlivněn nejen velikostí, ale i elektronegativitou a počtem valenčních elektronů základních atomů [1, 7].

Lavesovy fáze tvoří sloučeniny s obecným vzorcem AB_2, kde A je větší a B menší atom. Tyto sloučeniny mají stechiometrické složení s omezeným rozsahem rozpustnosti A a B atomů. Nejoptimálnější hodnota velikostního faktoru pro dosažení nejtěsnějšího uspořádání atomů ve sloučenině je $1{,}5^{1/2}$. Lavesovy fáze se mohou vyskytovat v kubickém $MgCu_2$ (C15), hexagonálním $MgZn_2$ (C14) a hexagonálním $MgNi_2$ (C36) typu krystalové struktury. Za pokojové teploty jsou tvrdé a křehké [1, 7].

3.5.1 Výskyt Lavesových fází v technických slitinách

Lavesovy fáze se vyznačují svojí tvrdostí a křehkostí. V materiálu způsobují zvýšení pevnosti, ale zhoršují plastické vlastnosti. Dalším nežádoucím účinkem může být jejich vliv na předčasný pokles creepové pevnosti u některých slitin, které jsou dlouhodobě vystavené stálému zatížení a vysokým teplotám. Tak je tomu např. u vysoce chromových feritických ocelí. Když precipitáty Lavesovy fáze na hranicích zrn dosáhnou určité velikosti, začnou se na jejich rozhraní tvořit creepové kavity, které vedou ke křehkému porušení materiálu. Křehké porušení materiálu je příčinou zmíněného předčasného poklesu creepové pevnosti. Nežádoucí je vznik Lavesových fází také u niklových a kobaltových superslitin, rovněž při jejich dlouhodobém vystavení vysokým teplotám [5, 8].

Lavesovy fáze se také mohou tvořit ve vysoce entropických slitinách. Např. ve vysoce entropické slitině CoCrFeNi dochází s rostoucí koncentrací velkých atomů jako je Nb k růstu precipitovaného množství Lavesovi fáze. Lavesova fáze pak v této slitině významně zvyšuje mez pružnosti a pevnosti, ale snižuje tažnost. [9]

Ve vyvíjených slitinách se Lavesova fáze uplatňuje např. jako složka nanokompozitu, ve kterém jsou lamely Lavesovy fáze střídány lamelami plastické středně entropické slitiny s fcc krystalovou strukturou. Tímto se překonává křehkost Lavesovy fáze a využívá se její pevnosti. Tento materiál má vysokou pevnost a vynikající kujnost za normálních teplot [10].

3.6 Sigma fáze

V rámci intermediálních fází se sigma fáze často zařazují mezi sloučeniny určené velikostním faktorem, ale v některých případech splňují i podmínky pro zařazení mezi elektronové sloučeniny. Stejně jako Lavesovy fáze se sigma fáze řadí do skupiny intermetalických sloučenin [11].

Složení sigma fází není stechiometrické a jako homogenní fáze se mohou v soustavě vyskytovat v poměrně velkém rozsahu koncentrací. Vznikají ve slitinách, které jsou tvořeny tranzitivními kovy. Krystalizují v tetragonální krystalové struktuře. Mají vysokou tvrdost a jsou křehké [11].

Sigma fáze se ve slitině vyskytují už přímo po odlití, nebo dojde k jejich precipitaci při tepelném zpracování, popřípadě až při provozu součásti. Můžou také tvořit matrici, jako je tomu např. u vysoce entropické slitiny $Al_{0,3}CrFe_{1,5}MnNi_{0,5}$ [11, 12].

3.6.1 Výskyt sigma fází v technických slitinách

Sigma fáze jsou tvrdé a křehké. Precipitace sigma fází v konstrukčních materiálech způsobuje zhoršení vlastností, pro které jsou tyto materiály s výhodou používány. Tak je tomu např. u niklových a kobaltových superslitin. Dále se pak sigma fáze mohou tvořit v korozivzdorných ocelích. V těchto ocelích způsobují např. zhoršení svařitelnosti nebo snížení odolnosti proti korozi [11, 13].

Další významnou oblastí, ve které se vyskytují sigma fáze, jsou vysoce entropické slitiny. Pokud se v těchto slitinách vytvoří sigma fáze, dojde k zvýšení tvrdosti, zvýšení meze pevnosti a snížení tažnosti [14, 15].

Přestože je u vysoce entropických slitin snaha vyhnout se tvorbě intermetalických sloučenin, včetně sigma fází, v některých případech je jejich přítomnost výhodná. Příkladem může být cílená tvorba tenké vrstvy sigma fáze na povrchu součásti, která má vysokou tvrdost a otěruvzdornost. Dalším možným uplatněním některých těchto slitin je jejich použití jako materiálů pro vysokoteplotní aplikace, protože vykazují velmi dobrou odolnost proti poklesu tvrdosti a pevnosti při vystavení vysokým teplotám. Sigma fáze se ale mohou uplatnit i za kryogenních teplot, kde zvyšují pevnost při zachování dobré tažnosti materiálu [16–20].

4 Návrh experimentu

Soustavy, ve kterých se vyskytují Lavesovy fáze, jsou např. binární systémy Ti-Fe a Ti-Cr. Sigma fáze se pak nachází např. v binárním systému Fe-Cr.

Kovy vyskytující se v těchto binárních systémech jsou technicky velmi významné. Vždy když se tyto kovy nacházejí spolu ve slitině, je nutné zvažovat možnost výskytu intermediálních fází. V takovém případě se ale často jedná o malé precipitáty. Ačkoliv se mohou shlukovat po hranicích zrn, kde je jejich populace potom vyšší, běžně se v praxi nesetkáváme s materiály, kde by se tyto intermediální fáze tvořily v masivnějších kusech.

Předmětem experimentální části této práce je příprava binárních slitin Ti-Fe, Fe-Cr a Ti-Cr s takovým složením, aby ve výsledné mikrostruktuře po odlití byla významně zastoupena Lavesova, případně sigma fáze.

4.1 Železo

Železo má teplotu tání 1539 °C a měrnou hmotnost 7874 $kg \cdot m^{-3}$. Tvoří dvě alotropické modifikace. Podle rozsahu teplot se modifikace s krystalovou mřížkou bcc označují α, β a δ. Modifikace s krystalovou mřížkou fcc se označuje γ [21].

Spolu s uhlíkem a dalšími prvky se používá k výrobě ocelí a litin. Různým chemickým složením a tepelným zpracováním lze u těchto slitin dosáhnout velkého množství požadovaných vlastností. Oceli se používají jako konstrukční materiály, materiály na výrobu nástrojů nebo v menší míře také na odlitky. Litiny se používají na výrobu odlitků [21].

4.2 Chrom

Chrom má teplotu tání 1875 °C a měrnou hmotnost 7190 $kg \cdot m^{-3}$. Patří mezi kovy s vysokou teplotou tání. Krystalizuje v bcc krystalové mřížce [21].

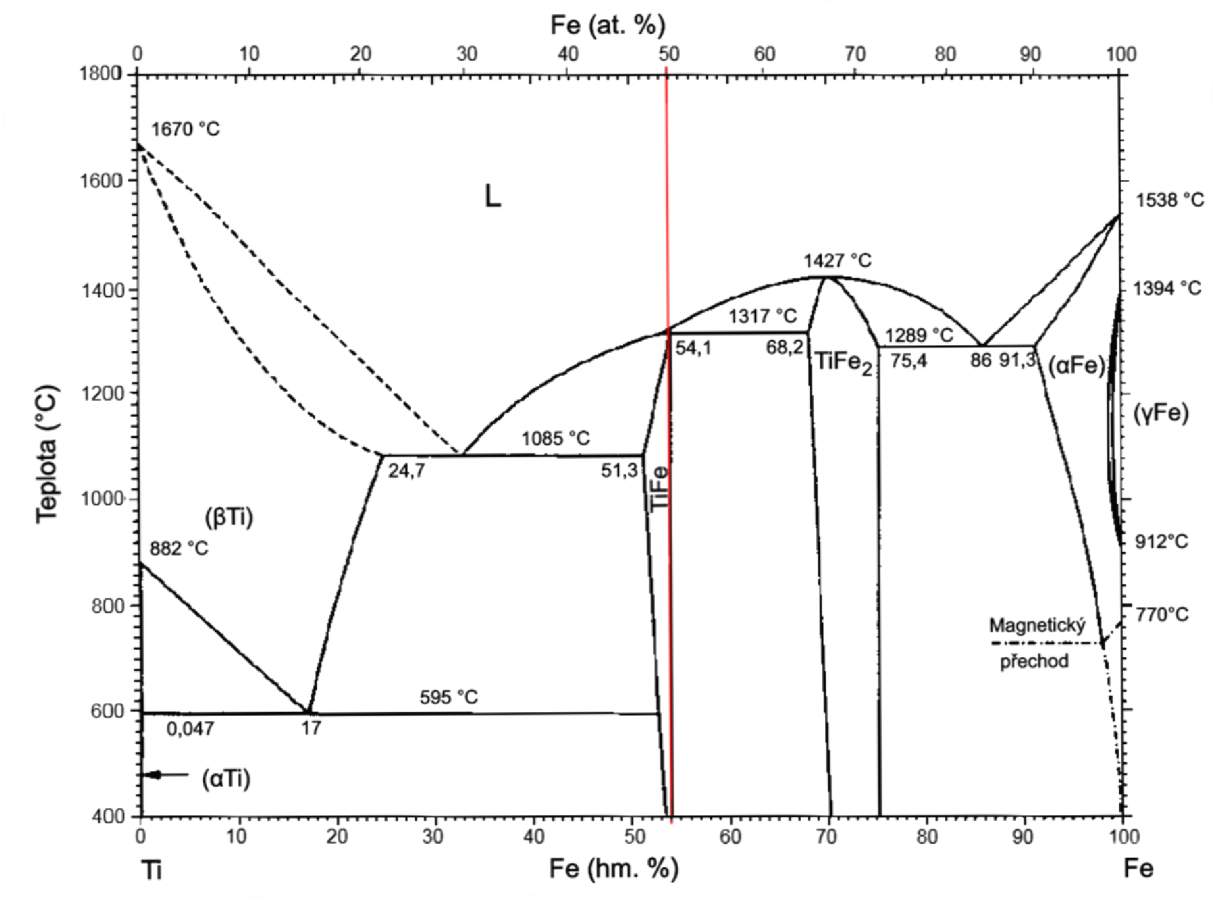
Mezi vlastnosti chromu patří např. dobrá odolnost proti korozi. Používá se jako legující prvek v ocelích. Je součástí žárovzdorných a žáropevných slitin niklu nebo žáropevných slitin kobaltu [21].

4.3 Titan

Titan má teplotu tání 1660 °C a měrnou hmotnost 4510 $kg \cdot m^{-3}$. Tvoří dvě alotropické modifikace α (hcp) a β (bcc). Řadí se do skupiny lehkých kovů [21].

Titan a jeho slitiny mají nízkou měrnou hmotnost, vysokou měrnou pevnost, vysokou odolnost vůči korozi a možnost použití pod bodem mrazu. Mezi nevýhody patří obtížná výroba a zpracování, vysoká reaktivita titanu při teplotách nad 700 °C. Technicky čistý titan se používá např. v letectví, raketové technice, potravinářském a chemickém průmyslu. Používá se také jako legující prvek do ocelí, kde zpomaluje růst austenitického zrna za vyšších teplot [21].

4.4 Fázový rovnovážný diagram Ti-Fe

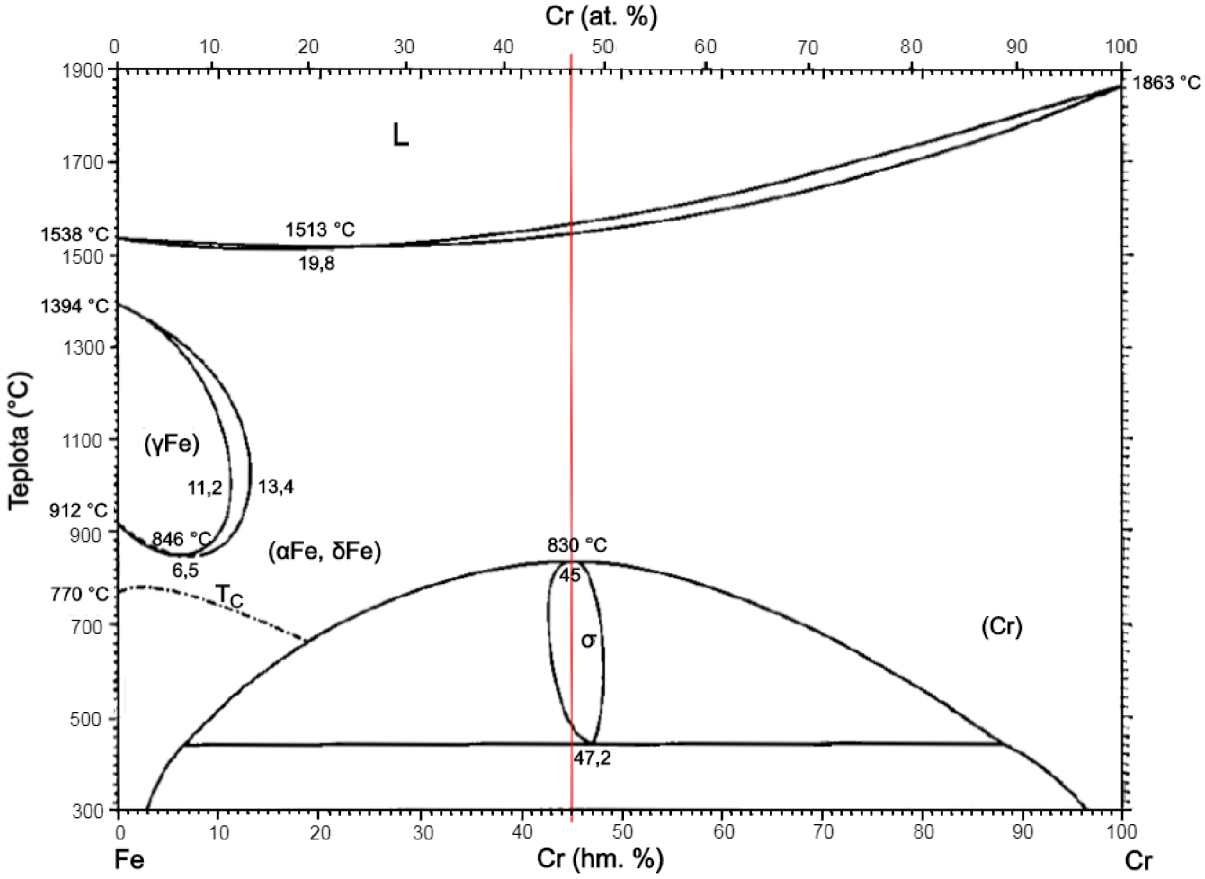


Obr. 4-1 Fázový rovnovážný diagram Ti-Fe (převzato a upraveno z [22]).

Na Obr. 4-1 je zobrazen FRD Ti-Fe. V části diagramu bohaté na Ti se vyskytují dva jeho tuhé roztoky. Jedním z nich je vysokoteplotní (βTi) s mřížkou bcc a druhým je nízkoteplotní (αTi) s mřížkou hcp. V části diagramu bohaté na Fe se pak nachází tuhé roztoky (αFe) s mřížkou bcc a (γFe) s mřížkou fcc. Zhruba ve středu atomární osy koncentrace se nachází intermetalická sloučenina TiFe s kubickým typem krystalové struktury. V oblasti kolem 70 at. % Fe se v diagramu nachází Lavesova fáze $TiFe_2$ (C14) [22, 23].

V tomto diagramu jsou dvě eutektické reakce (1085 °C a 1289 °C), jedna peritektická reakce (1317 °C) a jedna eutektoidní reakce (595 °C). Červená čára označuje chemické složení experimentální slitiny při zachování poměru mezi Fe a Ti z Tab. 6-1. Očekávané fázové složení experimentální slitiny při rovnovážném ochlazování je: intermetalická sloučenina TiFe.

4.5 Fázový rovnovážný diagram Fe-Cr

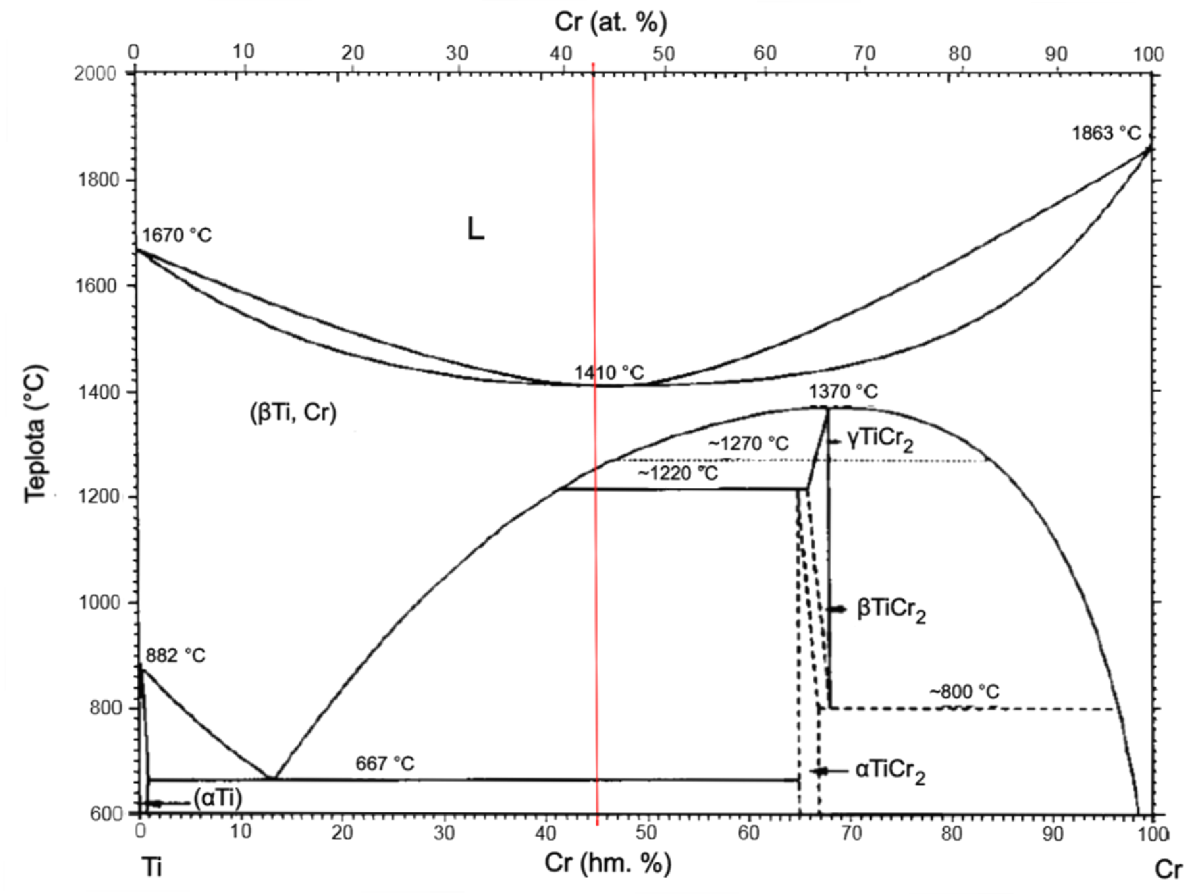


Obr. 4-2 Fázový rovnovážný diagram Fe-Cr (převzato a upraveno z [22]).

Na Obr. 4-2 je zobrazen FRD Fe-Cr. Oblast diagramu bohatá na Fe obsahuje uzavřenou oblast vysokoteplotního tuhého roztoku (γFe) s mřížkou fcc. V celém rozsahu osy koncentrace se vyskytuje tuhý roztok s mřížkou bcc. Je označen (αFe, δFe) nebo (Cr) podle toho, který kov je ve slitině více zastoupen. Kolem 50 at. % Cr se pak nachází sigma fáze, která vzniká z tuhého roztoku (αFe, δFe) nebo (Cr). Sigma fáze má tetragonální typ krystalové struktury [22].

Červená čára označuje chemické složení experimentální slitiny při zachování poměru mezi Fe a Cr z Tab. 6-5. Očekávané fázové složení experimentální slitiny při rovnovážném ochlazování je: tuhý roztok (αFe, δFe), tuhý roztok (Cr).

4.6 Fázový rovnovážný diagram Ti-Cr



Obr. 4-3 Fázový rovnovážný diagram Ti-Cr (převzato a upraveno z [22]).

Obr. 4-3 zobrazuje FRD Ti-Cr. V oblasti taveniny má diagram minimum na teplotě 1410 °C. V celém rozsahu osy koncentrace krystalizuje z taveniny tuhý roztok (βTi, Cr) s mřížkou bcc. V části diagramu bohaté na Ti se vyskytuje tuhý roztok (αTi) s mřížkou hcp. V oblasti přibližně mezi 63 a 66 at. % Cr se nachází tři Lavesovy fáze. Jedná se o fáze $\gamma TiCr_2$ (C14), $\beta TiCr_2$ (C36) a $\alpha TiCr_2$ (C15) [22, 23].

V tomto diagramu je jedna eutektoidní reakce (667 °C) a dvě reakce peritektoidního typu (1220 °C a 800 °C). Červená čára označuje chemické složení experimentální slitiny při zachování poměru mezi Ti a Cr z Tab. 6-9. Očekávané fázové složení experimentální slitiny při rovnovážném ochlazování je: Lavesova fáze $\alpha TiCr_2$, tuhý roztok (αTi).

5 Experimentální část

5.1 Experimentální materiál

Pro každou binární slitinu byla připravena směs dvou kovů s poměrem atomů 1:1. Použité kovy byly ve formě zlomků o čistotě 99,5 %. Dodavatelem byla společnost CAMEX.

5.2 Experimentální techniky

Směsi kovů byly v keramickém kelímku vsazeny do indukční pece INDUTHERM MC 15. Prostor pece byl evakuován a zaplaven Ar. Po natavení byly slitiny odlity do měděné kokily. Ochlazování probíhalo na vzduchu za okolní teploty.

Z každého takto získaného ingotu byly odříznuty dva vzorky. Řezání probíhalo za stálého chlazení vodou na metalografické rozbrušovací pile BRILLANT 200.

První série odebraných vzorků byla použita k provedení diferenční skenovací kalorimetrie (DSC). DSC analýza proběhla na termálním analyzátoru SETSYS Evolution. Rychlost ohřevu i ochlazování byla 20 K/min. Vzorky byly následně zality za studena epoxidovou pryskyřicí. Z takto upravených vzorků se připravily metalografické výbrusy. Výbrusy byly vytvořeny mokrým broušením a následným leštěním. Poslední leštění proběhlo na diamantové pastě o zrnitosti D0,7 μm.

Druhá série odebraných vzorků byla zatavena za tepla a následně použita k výrobě metalografických výbrusů. Výbrusy byly připraveny stejným způsobem jako výbrusy z první série vzorků.

Všechny připravené metalografické výbrusy byly pozorovány na světelném mikroskopu (SM) Olympus GX51. Fotografie z tohoto mikroskopu byly vytvořeny připojenou kamerou Nikon DS-Fi1. Výbrusy byly dále pozorovány rastrovacím elektronovým mikroskopem (SEM) ZEISS Ultra Plus. Pomocí tohoto mikroskopu, vybaveného energiově disperzním spektroskopem, bylo zjištěno také chemické složení zkoumaných slitin.

Měření tvrdosti proběhlo dle Vickerse na tvrdoměru LECO LV700. Velikost zkušební zatěžovací síly byla 98,07 N – HV 10.

Fázové rovnovážné diagramy uvedené v kapitole 6 byly spočítány pomocí softwaru Thermo-Calc (verze 2020a) s využitím termodynamické databáze TCHEA3 v3.1.

6 Výsledky a jejich interpretace

6.1 Slitina Ti-Fe

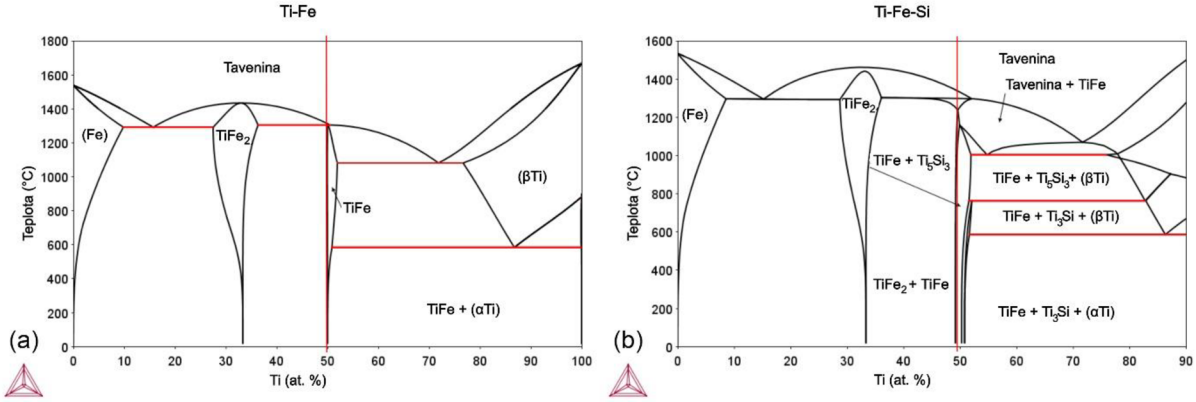
Chemické složení slitiny Ti-Fe je zobrazeno v Tab. 6-1. Jak je patrné, výsledná slitina není čistě binární, ale je kontaminovaná Si. Poměr Ti a Fe, který byl 1:1, je zachován s dobrou přesností.

Tab. 6-1 Chemické složení slitiny Ti-Fe.

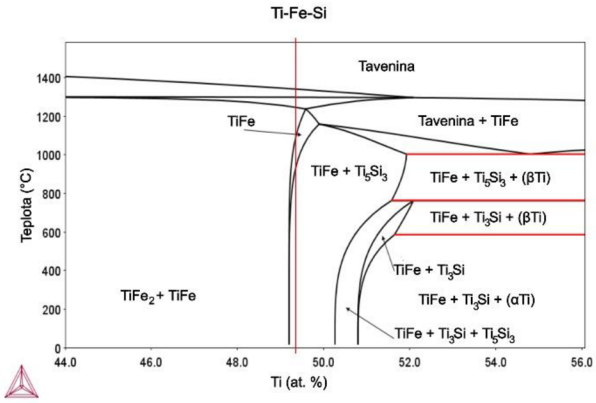
Prvek	Zastoupení prvku ve slitině at. %
Fe	49,8
Ti	49,4
Si	0,8

Na Obr. 6-1 jsou zobrazeny vypočítané FRD. Jedná se o: (a) binární FRD Ti-Fe; (b) pseudobinární FRD Ti-Fe-Si, vypočítaný pro 0,8 at. % Si. Na Obr. 6-2 je zobrazen detail pseudobinárního FRD Ti-Fe-Si. Vypočítaný binární FRD odpovídá binárnímu FRD na Obr. 4-1.

Červená svislá čára označuje ve vypočítaných FRD chemické složení slitiny při zachování poměru mezi Fe a Ti z Tab. 6-1. Dle binárního FRD odpovídá poměr Ti a Fe požadované intermediální fázi s uspořádanou strukturou TiFe. Vzhledem ke kontaminaci Si je ale nutné určit očekávané fázové složení z pseudobinárního FRD, ve kterém je patrné, že rovnováha by měla být tvořena fázemi TiFe a silicidem Ti_5Si_3.

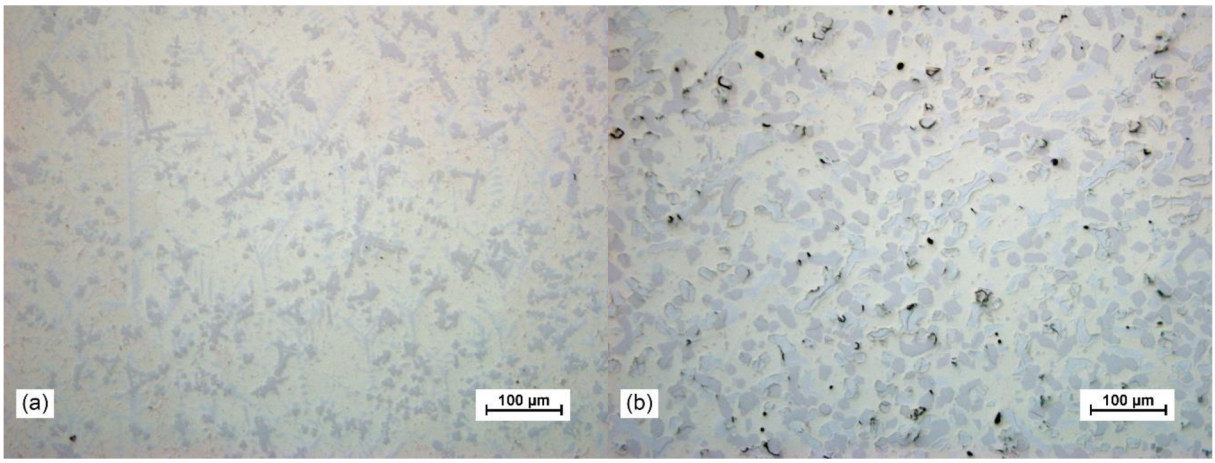


Obr. 6-1 (a) binární FRD Ti-Fe; (b) pseudobinární FRD Ti-Fe-Si, vypočítaný pro 0,8 at. % Si.

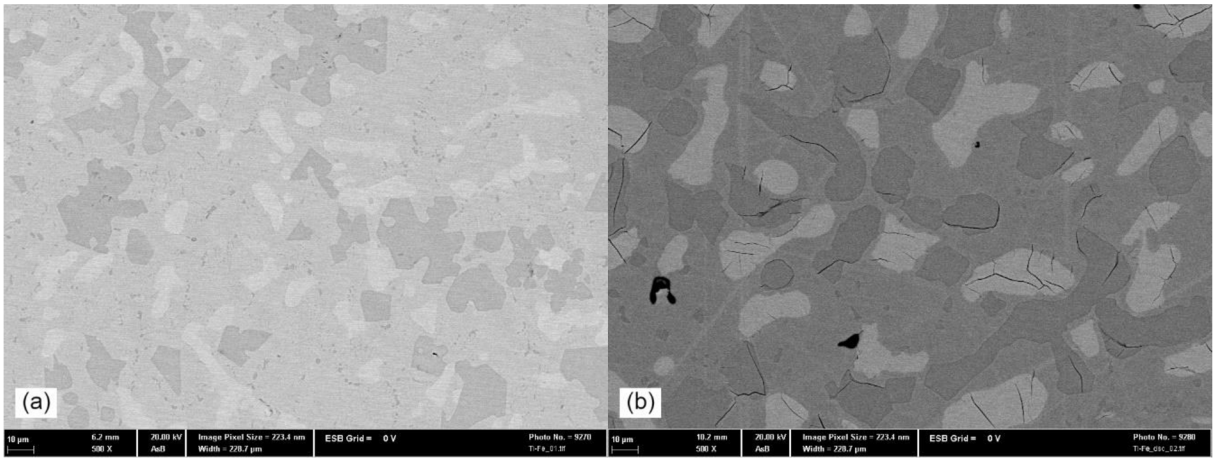


Obr. 6-2 Detail pseudobinárního FRD Ti-Fe-Si, vypočítaného pro 0,8 at. % Si.

Na Obr. 6-3 a Obr. 6-4 je zobrazena struktura slitiny Ti-Fe pro: (a) vzorek odlitý do měděné kokily, která měla teplotu okolí, ochlazovaný vyšší rychlostí, (b) vzorek po DSC, ochlazovaný rychlostí 20 K/min.

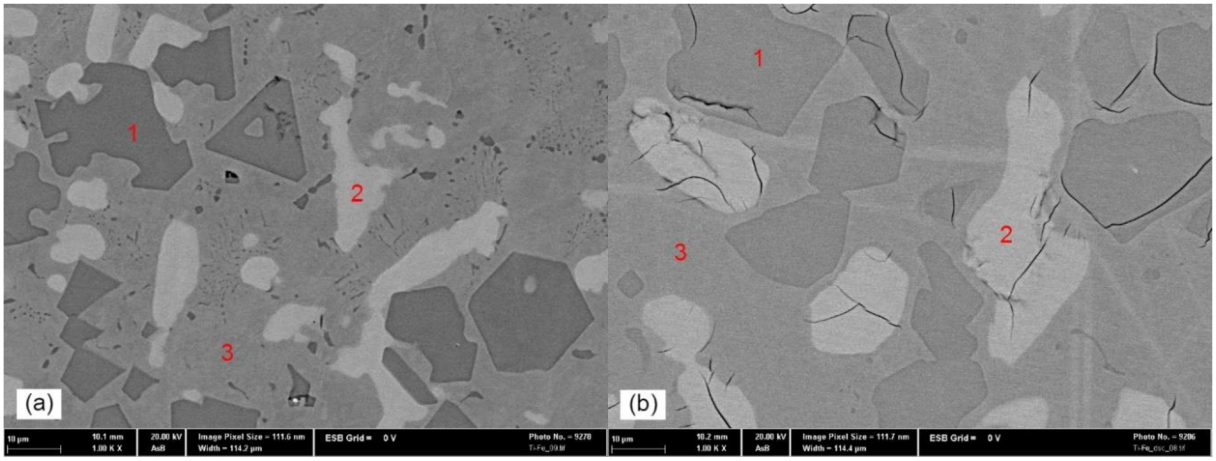


Obr. 6-3 Struktura slitiny Ti-Fe, SM; (a) vzorek po odlití, zvětšení 200x; (b) vzorek po DSC, zvětšení 200x.



Obr. 6-4 Struktura slitiny Ti-Fe, SEM; (a) vzorek po odlití; (b) vzorek po DSC.

V obou vzorcích (a) i (b) jsou patrné tři různé fáze. Fáze jsou na Obr. 6-5 (a), (b) označeny čísly 1–3. Jejich chemické složení a označení dle pseudobinárního FRD je zobrazeno pro vzorek (a) v Tab. 6-2 a pro vzorek (b) v Tab. 6-3.



Obr. 6-5 Fáze ve struktuře slitiny Ti-Fe, SEM; (a) vzorek po odlití; (b) vzorek po DSC.

Tab. 6-2 Chemické složení fází a jejich označení dle pseudobinárního FRD pro vzorek (a) slitiny Ti-Fe.

Fáze	Označení fáze dle pseudobinárního FRD	Zastoupení prvku ve fázi		
		Fe	Ti	Si
		at. %	at. %	at. %
1	neodpovídá žádné fázi	48,0	51,3	0,7
2	neodpovídá žádné fázi	55,8	42,7	1,5
3	TiFe	49,7	50,3	0,0

Tab. 6-3 Chemické složení fází a jejich označení dle pseudobinárního FRD pro vzorek (b) slitiny Ti-Fe.

Fáze	Označení fáze dle pseudobinárního FRD	Zastoupení prvku ve fázi		
		Fe	Ti	Si
		at. %	at. %	at. %
1	neodpovídá žádné fázi	41,5	57,5	1,0
2	neodpovídá žádné fázi	59,3	39,1	1,6
3	TiFe	49,8	49,9	0,3

Fáze označená číslem 1 svým chemickým složením neodpovídá žádné fázi v pseudobinárním FRD. Tato fáze tvoří ve vzorku (a) dendrity a útvary s převážně ostrými hranami. Velikost dendritů je do 100 μm a velikost útvarů je do 40 μm. Dále zde fáze 1 tvoří v zrnech fáze 3 shluky velkého počtu drobných většinou oválných útvarů. Velikost těchto drobných částic je do 5 μm. Ve vzorku (b) se fáze 1 nevyskytuje v podobě dendritů, ale tvoří útvary oválného tvaru, v menší míře pak tvoří útvary protáhlého tvaru. Velikost těchto útvarů je do 60 μm. Fáze 1 ve vzorku (b) obsahuje v porovnání s fází 1 ve vzorku (a) méně at. % Fe a více at. % Ti a Si.

Fáze označená číslem 2 svým chemickým složením neodpovídá žádné fázi v pseudobinárním FRD. Fáze 2 tvoří ve vzorku (a) velké množství dendritů, dále pak útvary protáhlého tvaru a v malém množství útvary oválného tvaru. Dendrity mají velikost do 120 μm a velikost útvarů je do 40 μm. Ve vzorku (b) se nevyskytují dendrity. Vzniklé útvary mají stejné tvary jako ve vzorku (a). Rozdílná je znovu velikost útvarů mezi vzorky (a) a (b). Ve vzorku (b) dosahují útvary velikosti až 70 μm. Obsah Si je v obou vzorcích přibližně stejný. Fáze 2 obsahuje ve vzorku (b) více at. % Fe a méně at. % Ti než ve vzorku (a).

Fáze označená číslem 3 svým chemickým složením odpovídá v pseudobinárním FRD intermetalické sloučenině TiFe. Fáze TiFe tvoří ve vzorku (a) i ve vzorku (b) matrici. V obou vzorcích je její chemické složení přibližně stejné.

Podle vypočítaného pseudobinárního FRD by vzorky měly obsahovat také fázi silicidu Ti_5Si_3, tato fáze však nebyla zjištěna.

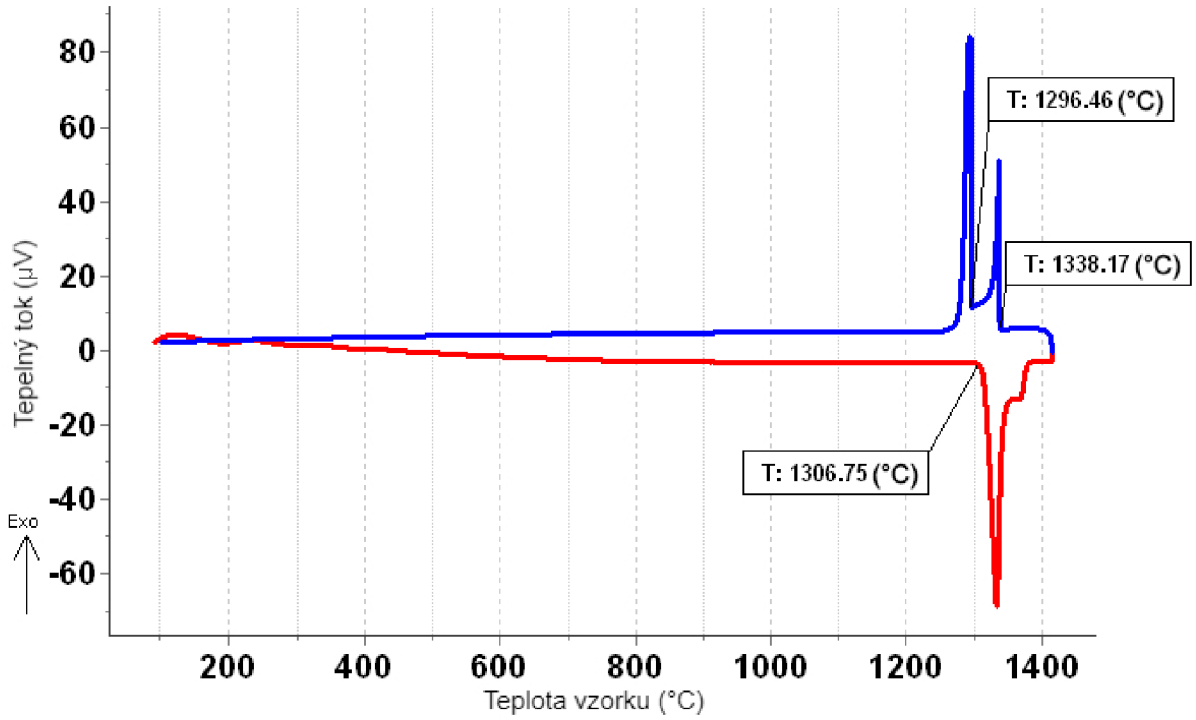
Tvrdost obou vzorků je zobrazena v Tab. 6-4. Vzorek (b) je o 115 HV10 tvrdší než vzorek (a). Skutečnost, že vzorek (b) má vyšší tvrdost než vzorek (a), potvrzuje i jeho popraskání.

Tab. 6-4 Tvrdost vzorků slitiny Ti-Fe.

Vzorek	**Tvrdost** HV10
(a) po odlití	516
(b) po DSC	631

Měření analýzy DSC na Obr. 6-6 proběhlo při ohřevu do teploty cca 1420 °C. Dle vypočítaného pseudobinárního FRD tedy došlo k natavení slitiny. Z křivky ohřevu je patrné překrývání tavení fází, kdy začátek tavení je na 1306,8 °C a pokračuje dalším tavením až do cca 1380 °C. Při ochlazování jsou patrné dvě krystalizační reakce na 1338,2 °C a 1296,5 °C. Vyšší teplota odpovídá vzniku primárních krystalů, nižší pak pravděpodobně peritektické reakci nebo krystalizaci přímo matrice TiFe.

Vyrobená slitina je tedy složena z intermetalické sloučeniny typu TiFe, která tvoří matrici. Dále se vyrobená slitina skládá ze dvou typů krystalů. Tyto krystaly svým chemickým složením neodpovídají žádné fázi v pseudobinárním FRD.



Obr. 6-6 DSC analýza pro slitinu Ti-Fe.

6.2 Slitina Fe-Cr

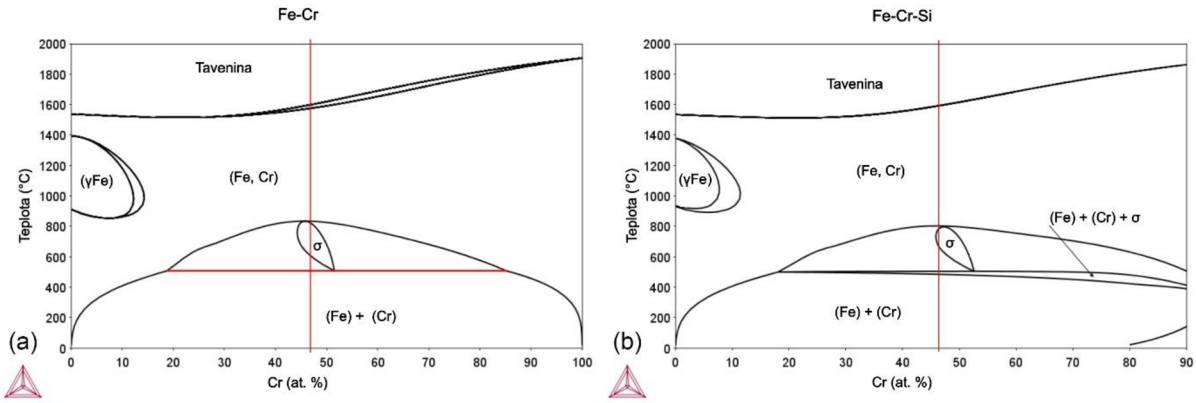
Chemické složení slitiny Fe-Cr je zobrazeno v Tab. 6-5. Došlo k mírnému odchýlení od žádoucího poměru Fe a Cr, který byl 1:1, ve prospěch Fe. Vzorek je také kontaminovaný Si.

Tab. 6-5 Chemické složení slitiny Fe-Cr.

Prvek	Zastoupení prvku ve slitině at. %
Fe	52,8
Cr	46,6
Si	0,6

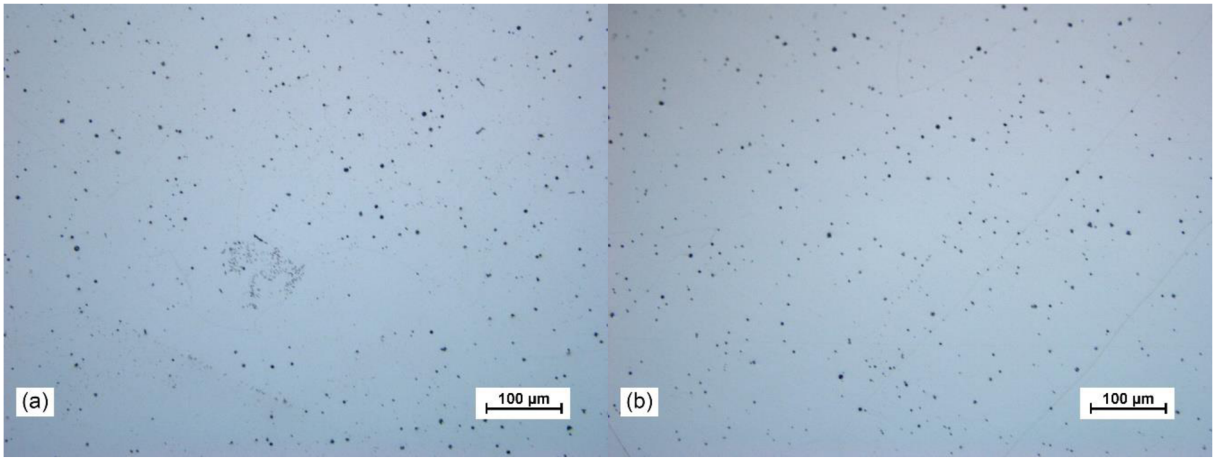
Na Obr. 6-7 jsou zobrazeny vypočítané FRD. Jedná se o: (a) binární FRD Fe-Cr; (b) pseudobinární FRD Fe-Cr-Si, vypočítaný pro 0,6 at. % Si. Vypočítaný binární FRD se opět dobře shoduje s binárním FRD na Obr. 4-2.

Červená svislá čára označuje ve vypočítaných FRD chemické složení slitiny při zachování poměru mezi Fe a Cr z Tab. 6-5. Z binárního FRD je patrné, že i přes nepřesnost poměru hlavních komponent by ve struktuře binárního materiálu měla být vytvořena sigma fáze. Vzhledem ke kontaminaci Si je nutné použít pseudobinární FRD, kde ale nejsou patrné zásadní rozdíly s výjimkou přítomnosti třífázové oblasti, ve které má docházet k rovnovážnému rozpadu sigma fáze.

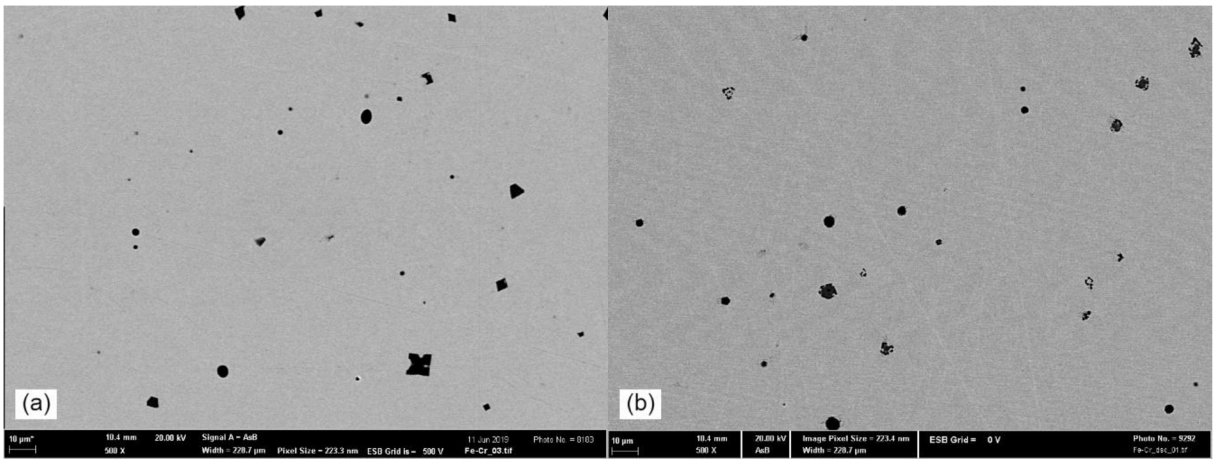


Obr. 6-7 (a) binární FRD Fe-Cr; (b) pseudobinární FRD Fe-Cr-Si, vypočítaný pro 0,6 at. % Si.

Na Obr. 6-8 a Obr. 6-9 je zobrazena struktura slitiny Fe-Cr pro: (a) vzorek odlitý do měděné kokily, která měla teplotu okolí, ochlazovaný vyšší rychlostí, (b) vzorek z DSC, ochlazovaný rychlostí 20 K/min.

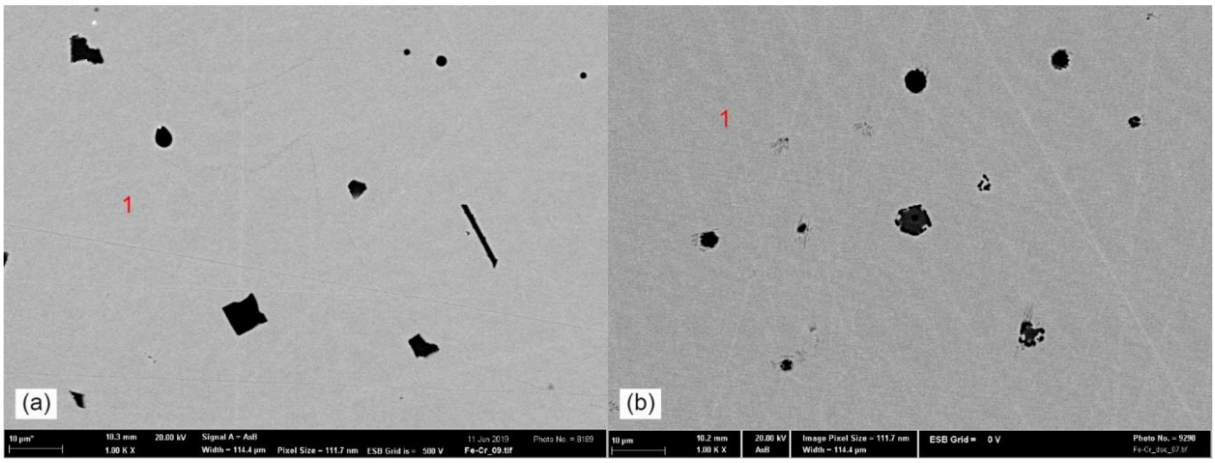


Obr. 6-8 Struktura slitiny Fe-Cr, SM; (a) vzorek po odlití, zvětšení 200x; (b) vzorek po DSC, zvětšení 200x.



Obr. 6-9 Struktura slitiny Fe-Cr, SEM; (a) vzorek po odlití; (b) vzorek po DSC.

V obou vzorcích (a) i (b) je patrná jedna fáze. Fáze je na Obr. 6-10 (a), (b) označena číslem 1. Její chemické složení a označení dle pseudobinárního FRD je zobrazeno pro vzorek (a) v Tab. 6-5 a pro vzorek (b) v Tab. 6-6.



Obr. 6-10 Fáze ve struktuře slitiny Fe-Cr, SEM; (a) vzorek po odlití; (b) vzorek po DSC.

Tab. 6-6 Chemické složení fází a jejich označení dle pseudobinárního FRD pro vzorek (a) slitiny Fe-Cr.

Fáze	Označení fáze dle pseudobinárního FRD	Zastoupení prvku ve fázi		
		Fe	Cr	Si
		at. %	at. %	at. %
1	(Fe, Cr)	53,3	46,2	0,5

Tab. 6-7 Chemické složení fází a jejich označení dle pseudobinárního FRD pro vzorek (b) slitiny Fe-Cr.

Fáze	Označení fáze dle pseudobinárního FRD	Zastoupení prvku ve fázi		
		Fe	Cr	Si
		at. %	at. %	at. %
1	(Fe, Cr)	52,8	46,6	0,6

Částice ve vzorcích (a) i (b) jsou oxidy. Jejich velikost je do 10 μm. Chemické složení fáze 1 je ve vzorku (a) i ve vzorku (b) téměř stejné.

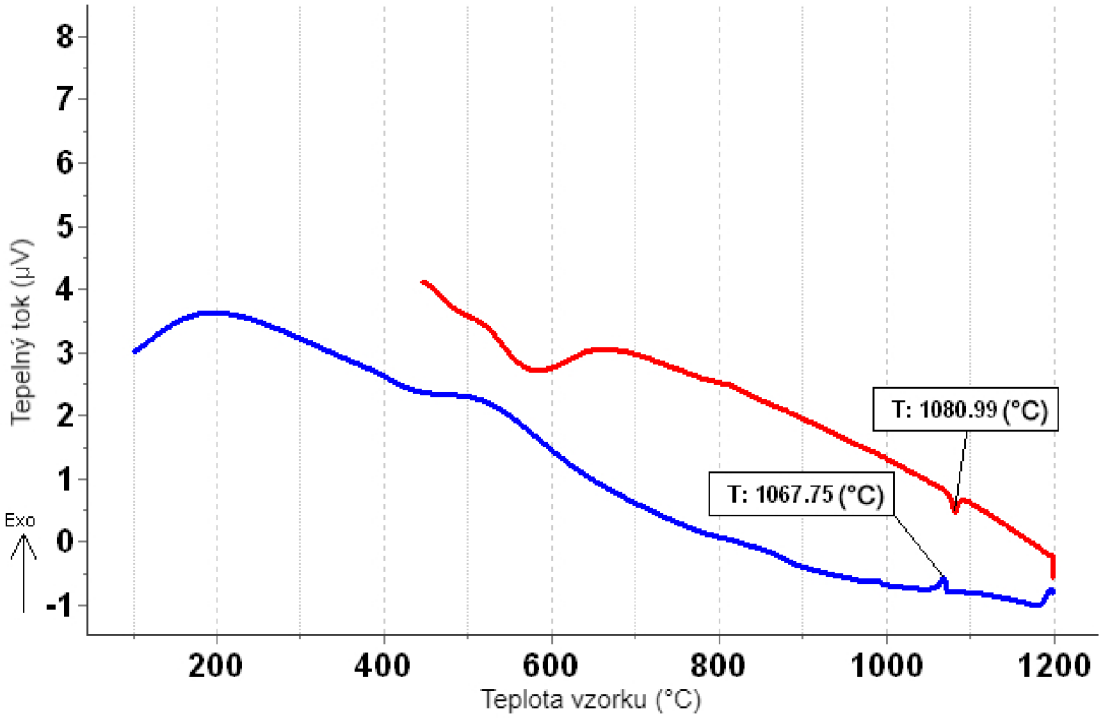
Podle vypočítavého pseudobinárního FRD by ve vzorcích měly vzniknout dva tuhé roztoky. Jedná se o tuhý roztok (Fe) a tuhý roztok (Cr). Tyto roztoky nebyly v analyzovaných vzorcích nalezeny.

Tvrdost obou vzorků je zobrazena v Tab. 6-8. Tvrdost vzorku (b) je o 27 HV 10 nižší než tvrdost vzorku (a).

Tab. 6-8 Tvrdost vzorků slitiny Fe-Cr.

Vzorek	Tvrdost
	HV10
(a) po odlití	284
(b) po DSC	257

Měření analýzy DSC na Obr. 6-11 proběhlo při ohřevu do teploty cca 1200 °C. Dle vypočítaného pseudobinárního FRD tedy nedošlo k natavení slitiny. Na křivce ohřevu jsou vidět dvě endotermické reakce. Začátky reakcí jsou na teplotách cca 500 °C a 1070 °C. Na křivce ochlazování jsou patrné tři exotermické reakce. První reakce je stejně jako na křivce ohřevu velmi malá a začíná také na cca 1070 °C. Ve vypočítaném pseudobinárním FRD se ale žádná reakce na této teplotě nevyskytuje. Druhá reakce začíná na teplotě cca 900 °C. Tato teplota také neodpovídá žádné reakci ve vypočítaném pseudobinárním FRD. Při třetí reakci, která začíná na teplotě cca 600 °C, by podle vypočítaného pseudobinárního FRD mělo docházet k rozpadu sigma fáze a vzniku dvou tuhých roztoků. Vyrobená slitina je však složena pouze z homogenního tuhého roztoku (Fe, Cr).



Obr. 6-11 DSC analýza pro slitinu Fe-Cr.

6.3 Slitina Ti-Cr

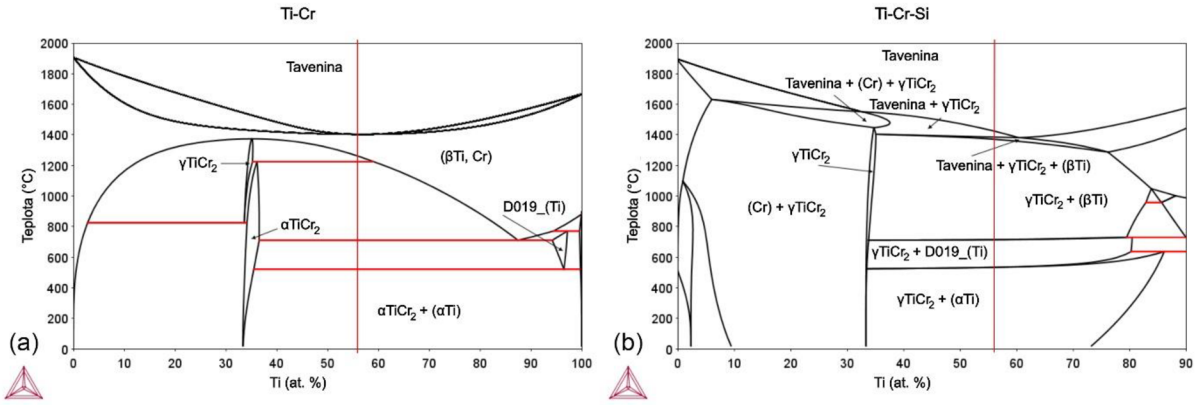
Chemické složení slitiny Ti-Cr je zobrazeno v Tab. 6-9. V této slitině došlo k největšímu odchýlení poměru základních kovů od žádoucího poměru 1:1. Došlo také k největší kontaminaci Si v porovnání s předcházejícími slitinami.

Tab. 6-9 Chemické složení slitiny Ti-Cr.

Prvek	Zastoupení prvku ve slitině at. %
Ti	56,0
Cr	42,6
Si	1,4

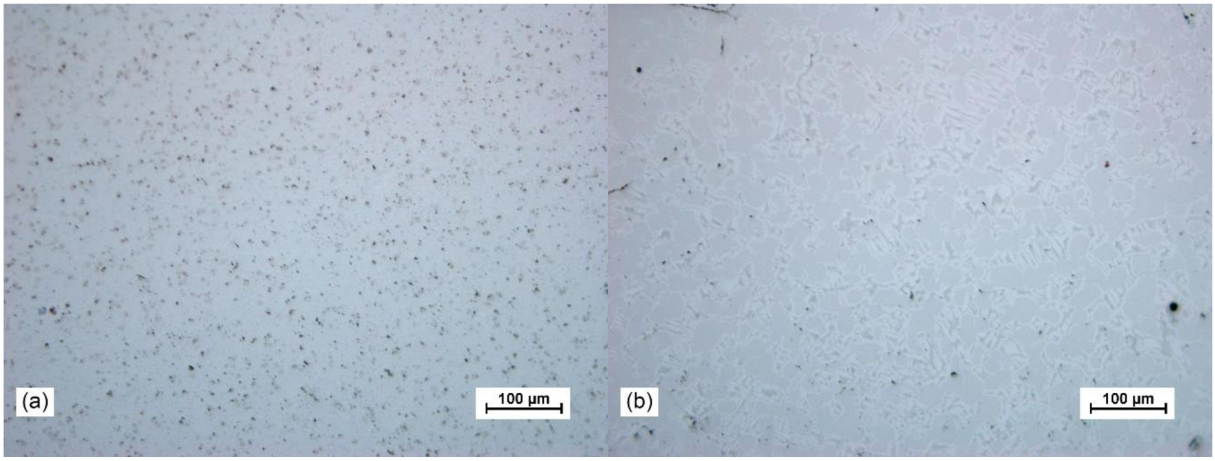
Na Obr. 6-12 jsou zobrazeny vypočítané FRD. Jedná se o: (a) binární FRD Ti-Cr; (b) pseudobinární FRD Ti-Cr-Si, vypočítaný pro 1,4 at. % Si. V těchto vypočítaných FRD se vyskytuje fáze D019_(Ti). Tato fáze se ale nevyskytovala v binárním FRD na Obr. 4-3 ani v žádném jiném dohledaném FRD slitiny Ti-Cr. V další analýze slitiny Ti-Cr proto nebude její vznik uvažován.

Červená svislá čára označuje ve vypočítaných FRD chemické složení slitiny při zachování poměru mezi Ti a Cr z Tab. 6-9. Dle vypočítaného binárního FRD a poměru Ti:Cr by ve slitině měly vzniknout fáze $\alpha TiCr_2$ a (αTi). V pseudobinárním FRD stabilizuje Si Lavesovu fázi $\gamma TiCr_2$ až do pokojové teploty a dále výrazně zmenšuje jednofázovou oblast vysokoteplotního tuhého roztoku (βTi, Cr). Podle tohoto FRD by se ve slitině měly za pokojové teploty vyskytovat pouze fáze $\gamma TiCr_2$ a (αTi).

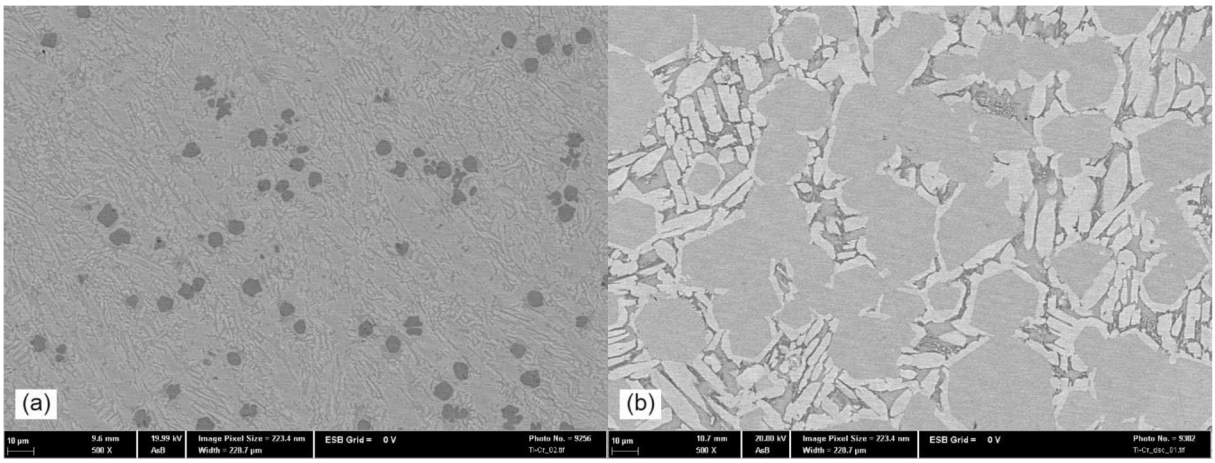


Obr. 6-12 (a) binární FRD Ti-Cr; (b) pseudobinární FRD Ti-Cr-Si, vypočítaný pro 1,4 at. % Si.

Na Obr. 6-13 a Obr. 6-14 je zobrazena struktura slitiny Ti-Cr pro: (a) vzorek odlitý do měděné kokily, která měla teplotu okolí, ochlazovaný vyšší rychlostí, (b) vzorek z DSC, ochlazovaný rychlostí 20 K/min.

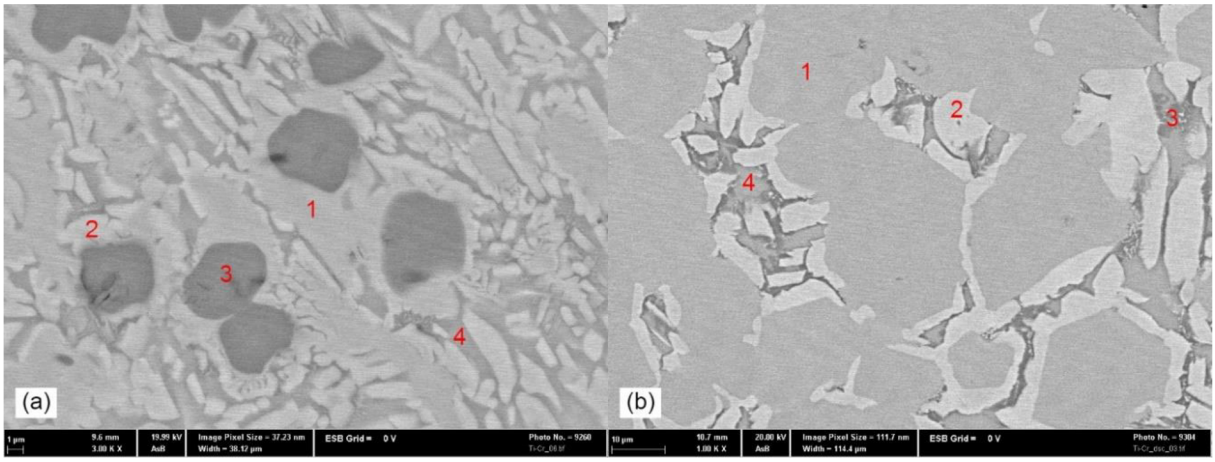


Obr. 6-13 Struktura slitiny Ti-Cr, SM; (a) vzorek po odlití, zvětšení 200x; (b) vzorek po DSC, zvětšení 200x.



Obr. 6-14 Struktura slitiny Ti-Cr, SEM; (a) vzorek po odlití; (b) vzorek po DSC.

Ve vzorku (a) i ve vzorku (b) jsou patrné čtyři různé fáze. Fáze jsou na Obr. 6-15 (a), (b) označeny čísly 1–4. Jejich chemické složení a označení dle pseudobinárního FRD je zobrazeno pro vzorek (a) v Tab. 6-10 a pro vzorek (b) v Tab. 6-11.



Obr. 6-15 Fáze ve struktuře slitiny Ti-Cr, SEM; (a) vzorek po odlití; (b) vzorek po DSC.

Tab. 6-10 Chemické složení fází a jejich označení dle pseudobinárního FRD pro vzorek (a) slitiny Ti-Cr.

Fáze	Označení fáze dle pseudobinárního FRD	Zastoupení prvku ve fázi		
		Cr	Ti	Si
		at. %	at. %	at. %
1	(βTi, Cr)	44,4	51,2	4,4
2	$\gamma TiCr_2$	58,0	38,3	3,7
3	(αTi)	2,2	97,8	0,0
4	neodpovídá žádné fázi	32,2	67,1	0,7

Tab. 6-11 Chemické složení fází a jejich označení dle pseudobinárního FRD pro vzorek (b) slitiny Ti-Cr.

Fáze	Označení fáze dle pseudobinárního FRD	Zastoupení prvku ve fázi		
		Cr	Ti	Si
		at. %	at. %	at. %
1	(βTi, Cr)	38,0	59,4	2,6
2	$\gamma TiCr_2$	61,6	37,3	1,1
3	(αTi)	8,1	91,7	0,2
4	neodpovídá žádné fázi	24,1	75,5	0,4

Fáze označená číslem 1 svým chemickým složením odpovídá v pseudobinárním FRD tuhému roztoku (βTi, Cr). Tuhý roztok (βTi, Cr) tvoří ve vzorku (a) i ve vzorku (b) matrici. Matrice ve vzorku (a) obsahuje v porovnání s matricí ve vzorku (b) méně at. % Ti a více at. % Cr a Si.

Fáze označená číslem 2 svým chemickým složením odpovídá v pseudobinárním FRD Lavesově fázi $\gamma TiCr_2$ (C14). Lavesova fáze $\gamma TiCr_2$ tvoří ve vzorku (a) i ve vzorku (b) obal kolem fází 3 a 4. Lavesova fáze $\gamma TiCr_2$ ve vzorku (a) obsahuje v porovnání s Lavesovou fází $\gamma TiCr_2$ ve vzorku (b) méně at. % Cr a více at. % Ti a Si.

Fáze označená číslem 3 svým chemickým složením odpovídá v pseudobinárním FRD tuhému roztoku (αTi). Tuhý roztok (αTi) tvoří ve vzorku (a) globulární útvary velikosti do 5 μm. Ve vzorku (b) je tuhý roztok (αTi) spolu s fází číslo 4 součástí neuspořádané sítě útvarů, které mají převážně tenký a protáhlý tvar. Tuhý roztok (αTi) ve vzorku (a) obsahuje v porovnání s tuhým roztokem (αTi) ve vzorku (b) více at. % Ti a méně at. % Cr a Si.

Fáze označená číslem 4 svým chemickým složením neodpovídá žádné fázi v pseudobinárním FRD. Fáze 4 se vyskytuje v obou vzorcích (a) i (b). Spolu s tuhým roztokem (αTi) tvoří neuspořádané sítě útvarů, které mají převážně tenký a protáhlý tvar.

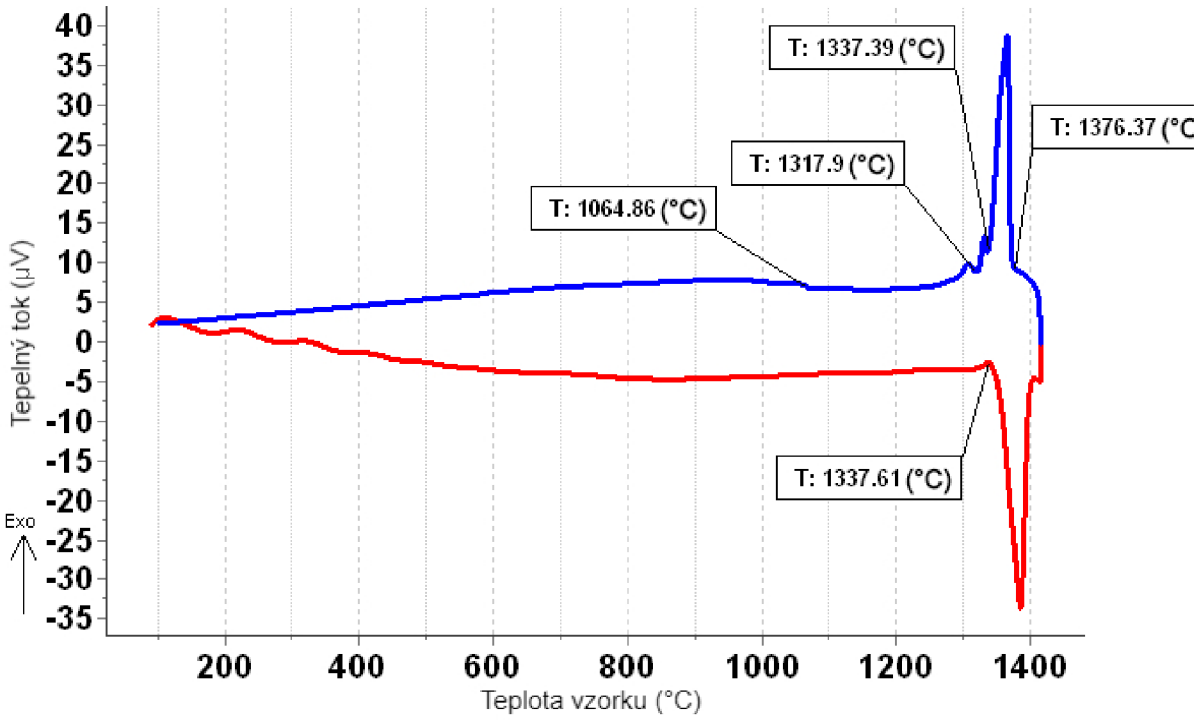
Z pozorovaných fází patří do rovnováhy při pokojové teplotě pouze tuhý roztok (αTi) a Lavesova fáze $\gamma TiCr_2$. Tuhý roztok (βTi, Cr) je stabilní za vyšších teplot a fáze 4 neodpovídá svým chemickým složením žádné fázi v pseudobinárním FRD. Z těchto informací lze tedy usuzovat, že vzorek není v rovnováze.

Tvrdost obou vzorků je zobrazena v Tab. 6-12. Tvrdost vzorku (b) je o 29 HV 10 vyšší než tvrdost vzorku (a).

Tab. 6-12 Tvrdost vzorků slitiny Ti-Cr.

Vzorek	Tvrdost HV10
po odlití	767
po DSC	796

Měření analýzy DSC na Obr. 6-16 proběhlo při ohřevu do cca 1450 °C. Dle vypočteného pseudobinárního FRD je teplota tání této slitiny právě v oblasti 1450 °C, je tedy možné, že DSC analýza proběhla až do plného natavení vzorku. Je patrná masivní endotermická reakce odpovídající tavení v oblasti cca 1340–1450 °C, ovšem nemáme informaci, zda při této reakci nezůstaly částice některé z fází nerozpuštěny. Ochlazovací křivka potom vykazuje jeden velký exotermický pík a dva drobné exotermické píky na nižších teplotách. Ani v ohřevové ani v ochlazovací části nebyla při nižších teplotách zaznamenána eutektoidní reakce.



Obr. 6-16 DSC analýza pro slitinu Ti-Cr.

7 Diskuse

Na připravených binárních slitinách bylo možno pozorovat řadu fenoménů. Některé jsou v dobrém souladu s předpoklady plynoucími z FRD, jiné pak s FRD nesouhlasí.

Ve dvou slitinách byly zjištěny fáze, jejichž přítomnost odpovídá nízkoteplotní rovnováze. Ve všech slitinách byly zjištěny fáze, které za pokojové teploty nejsou stabilní, případně chyběly fáze, které se vyskytovat měly.

Případy, kdy v mikrostruktuře jsou fáze vysokoteplotní:

- tento případ nalezneme u vzorků slitiny Fe-Cr, ve kterém jsou oba vzorky tvořeny homogenním tuhým roztokem (Fe, Cr)
- také ve vzorcích slitiny Ti-Cr se nachází vysokoteplotní tuhý roztok (βTi, Cr), který je ve vzorcích zastoupen ve velkém množství

Případy, kdy chybí fáze, které by za pokojové teploty měly v materiálu být:

- u vzorků slitiny Ti-Fe se jedná o fázi Ti_5Si_3
- ve vzorcích slitiny Fe-Cr byl identifikován pouze homogenní tuhý roztok (Fe, Cr), který byl bez známek tvorby sigma fáze, nebo rozpadu na dva tuhé roztoky (Fe) a (Cr)

Případy, kdy vzniklé fáze neodpovídají žádné fázi v pseudobinárním FRD:

- ve vzorcích slitiny Ti-Fe se jedná o fáze 1 a 2
- ve vzorcích slitiny Ti-Cr se jedná o fázi 4

Všechny případy jsou pravděpodobně způsobeny příliš rychlým ochlazením vzorků. Rychlé ochlazení způsobilo, že termodynamická podmínka reakce byla splněna, kinetická však nikoli. Aktivační entalpie difuze proto klesala příliš rychle na to, aby při dosažení pokojové teploty zůstaly ve vzorcích pouze fáze, které jsou za této teploty v rovnováze. Difuze byla také ztížena poměrně značnou velikostí atomů základních kovů.

Pro slitinu Ti-Fe byla rychlost ochlazování dokonce tak vysoká, že už krystalizace taveniny neprobíhala podle vypočítaného pseudobinárního FRD. To vedlo ke vzniku fází 1 a 2, které svým chemickým složením neodpovídají žádné fázi ve vypočítaných FRD.

Od každé slitiny byly připraveny dva vzorky s různou teplotní historií. První vzorek byl připraven přímo z odlitého ingotu, který byl ochlazovaný v měděné kokile. Pro druhý vzorek byl také použit materiál z odlitého ingotu, ale tento vzorek byl přetaven a ochlazován v DSC. Rychlost ochlazování a ohřevu byla 20 K/min. Toto je poměrně vysoká rychlost pro DSC analýzy, nicméně jde o výrazně pomalejší rychlost ohřevu i ochlazení ve srovnání s rychlostí ochlazování v měděné kokile. Výsledkem jsou tedy mikrostruktury, které reflektují tento rozdíl v podmínkách tuhnutí.

U vzorků slitin Ti-Cr a Ti-Fe můžeme pozorovat vždy jemnější mikrostrukturu ve vzorcích z měděné kokily. To je způsobeno rychlým ochlazením vzorků. Tím došlo k potlačení difuze na velké vzdálenosti a ke vzniku velkého množství zárodků.

Mezi vzorky z DSC analýzy a vzorky připravenými přímo z měděné kokily byly také zjištěny rozdíly v tvrdostech.

U vzorků Ti-Cr a Ti-Fe z DSC dochází k vzniku multifázové mikrostruktury, která obsahuje typicky tvrdé fáze typu Lavesovy fáze, nebo jiné intermediální fáze. Důvod pro vyšší tvrdost při pomalejším ochlazování by bylo možno spatřovat ve vytvoření tvrdých precipitátů těchto fází. Vzniklé precipitáty mají velmi malé rozměry a na rozlišovací úrovni použité při analýze vzorků nejsou viditelné.

Vzorek Fe-Cr je tvořen homogenním tuhým roztokem, jehož tvrdost je při pomalém ochlazování nižší, než při tuhnutí za rychlého ochlazování. Toto pravděpodobně souvisí se vznikem většího množství poruch krystalické mřížky při rychlém ochlazování v kokile než při ochlazování v DSC. Vzniklé poruchy krystalické mřížky poté ve větší míře bránily pohybu dislokací při měření tvrdosti vzorků.

V Tab. 7-1 je zobrazena tvrdost všech tří slitin. Slitiny Ti-Fe a Ti-Cr mají heterogenní mikrostrukturu a dosahují mnohem vyšších tvrdostí než slitina Fe-Cr, která má homogenní mikrostrukturu. Tato skutečnost podporuje tvrzení, že slitina Fe-Cr je tvořena pouze homogenním tuhým roztokem.

Tab. 7-1 Přehled tvrdostí všech slitin.

	Tvrdost	
Slitina	**Po odlití**	**Po DSC**
	HV10	HV10
Ti-Fe	516	631
Fe-Cr	284	257
Ti-Cr	767	796

Všechny slitiny obsahují Si v množství, které přesahuje povolené znečištění čistých kovů použitých k výrobě slitin. Z tohoto důvodu je nejpravděpodobnějším zdrojem Si ve slitinách keramický kelímek, ve kterém byly slitiny taveny. K prokázání tohoto tvrzení by však musel být proveden chemický rozbor kelímku.

U slitiny Fe-Cr a Ti-Cr neodpovídá poměr atomů základních kovů žádoucímu poměru 1:1. Odchylka je nejpravděpodobněji způsobena chybou ve výpočtu při přípravě těchto slitin.

8 Závěr

Byly připraveny tři slitiny Ti-Fe, Fe-Cr, a Ti-Cr metodou tavení v indukční peci. Tyto slitiny se nepodařilo připravit pouze jako binární, každá obsahovala 0,6–1,4 at. % Si. Z provedených analýz vyplývá, že ve všech případech nebyla dosažena rovnovážná mikrostruktura po ochlazení v kokile ani po ochlazení v DSC rychlostí 20 K/min. Jednotlivé odchylky od rovnovážného fázového složení jsou diskutovány podobně jako i rozdíly v morfologii a tvrdosti výsledných mikrostruktur.

Intermediální fáze se podařilo vytvořit ve slitinách Ti-Fe a Ti-Cr. V obou slitinách byly intermediální fáze zastoupeny ve značném množství, což mělo za následek poměrně vysokou tvrdost a křehkost těchto slitin. Křehkost se projevila praskáním rohů vtisků při měření tvrdosti.

Intermediální fáze tvořili ve slitině Ti-Fe matrici a ve slitině Ti-Cr sítě kompaktních útvarů. Intermediální fáze jsou tvrdé a křehké. Vznik takto tvrdých a křehkých fází v podobě matrice nebo sítě kompaktních útvarů způsobuje velké oslabení materiálu. Z tohoto důvodu je ve zkoumaných slitinách jejich použití jako zpevňujících fází nevhodné. Na druhou stranu, pokud by tyto fáze byly rozmístěny v houževnaté matrici a měly vhodnou velikost a morfologii, mohly by působit jako zpevňující precipitáty.

Vzhledem k omezenému rozsahu experimentálních prací pro bakalářskou práci nebylo možné přímo identifikovat některé příčiny pozorovaných rozdílů nebo přítomnosti fází a tyto rozdíly byly vysvětleny na základě znalosti fyzikálně chemických principů.

V dalším studiu těchto slitin by bylo vhodné připravit z ingotů nové dvě série vzorků. První sérii vystavit dlouhodobému tepelnému zpracování, za účelem dosažení rovnovážného stavu. Druhou sérii vzorků natavit a ochladit ještě vyšší rychlostí, než kterou byly ochlazeny v měděné kokile. Provést podrobnější analýzu mikrostruktur jako např. určení krystalových mřížek jednotlivých fází. Případně by bylo vhodné provést další mechanické testy.

9 Literatura

[1] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu. I.* 2. opr. a. rozš. vyd. Brno: CERM, 2003. ISBN 80-7204-283-1.

[2] FREDRIKSSON, Hasse a Ulla ÅKERLIND. *Solidification and Crystallization Processing in Metals and Alloys*. Chichester: Wiley, 2012. ISBN 978-1-119-99305-6.

[3] CALLISTER, William. *Materials science and engineering: an introduction*. 5th ed. New York: Wiley, 2000. ISBN 0-471-32013-7.

[4] SCHMID-FETZER, Rainer. Phase Diagrams: The Beginning of Wisdom. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* [online]. 2014, **35**(6), 735–760 [vid. 2020-02-29]. ISSN 1547-7037. Dostupné z: doi:10.1007/s11669-014-0343-5

[5] CAMPBELL, F.C. *Phase Diagrams: Understanding the Basics*. Materials Park (Ohio): ASM International, 2012. ISBN 978-1-61503-835-0.

[6] LAVAMAKUR, A. The theory of alloys. In: *Concepts in Physical Metallurgy: Concise lecture notes* [online]. San Rafael: Morgan & Claypool, 2017, s. 6-1–6-6. ISBN 978-1-6817-4473-5. Dostupné z: doi:10.1088/978-1-6817-4473-5

[7] STEIN, F., M. PALM a G. SAUTHOFF. Structure and stability of Laves phases. Part I. Critical assessment of factors controlling Laves phase stability. *Intermetallics* [online]. 2004, **12**(7–9), 713–720 [vid. 2020-03-01]. ISSN 09669795. Dostupné z: doi:10.1016/j.intermet.2004.02.010

[8] LEE, Jae Seung, Hassan Ghassemi ARMAKI, Kouichi MARUYAMA, Taro MURAKI a Hitoshi ASAHI. Causes of breakdown of creep strength in 9Cr–1.8W–0.5Mo–VNb steel. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2006, **428**(1–2), 270–275 [vid. 2020-02-25]. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2006.05.010

[9] LIU, W. H., J. Y. HE, H. L. HUANG, H. WANG, Z. P. LU a C. T. LIU. Effects of Nb additions on the microstructure and mechanical property of CoCrFeNi high-entropy alloys. *Intermetallics* [online]. 2015, **60**, 1–8 [vid. 2020-03-08]. ISSN 09669795. Dostupné z: doi:10.1016/j.intermet.2015.01.004

[10] DING, Z.Y., Q.F. HE, Q. WANG a Y. YANG. Superb strength and high plasticity in laves phase rich eutectic medium-entropy-alloy nanocomposites. *International Journal of Plasticity* [online]. 2018, **106**, 57–72 [vid. 2020-02-25]. ISSN 07496419. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijplas.2018.03.001

[11] JOUBERT, J. M. Crystal chemistry and Calphad modeling of the σ phase. *Progress in Materials Science* [online]. 2008, **53**(3), 528–583 [vid. 2020-03-01]. ISSN 00796425. Dostupné z: doi:10.1016/j.pmatsci.2007.04.001

[12] TSAI, Ming-Hung, Hao YUAN, Guangming CHENG, Weizong XU, Weiwei W. JIAN, Ming-Hao CHUANG, Chien-Chang JUAN, An-Chou YEH, Su-Jien LIN a Yuntian ZHU. Significant hardening due to the formation of a sigma phase matrix in a high entropy alloy. *Intermetallics* [online]. 2013, **33**, 81–86 [vid. 2020-03-02]. ISSN 09669795. Dostupné z: doi:10.1016/j.intermet.2012.09.022

[13] HSIEH, Chih-Chun a Weite WU. Overview of Intermetallic Sigma (σ) Phase Precipitation in Stainless Steels. *ISRN Metallurgy* [online]. 2012, **2012**, 1–16. [vid. 2020-03-09] ISSN 2090-8717. Dostupné z: doi:10.5402/2012/732471

[14] ZHU, Z.G., K.H. MA, X. YANG a C.H. SHEK. Annealing effect on the phase stability

and mechanical properties of $(FeNiCrMn)_{(100-x)}Co_x$ high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2017, **695**, 2945–2950 [vid. 2020-03-03]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2016.11.376

[15] STEPANOV, N.D., D.G. SHAYSULTANOV, G.A. SALISHCHEV, M.A. TIKHONOVSKY, E.E. OLEYNIK, A.S. TORTIKA a O.N. SENKOV. Effect of V content on microstructure and mechanical properties of the $CoCrFeMnNiV_x$ high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2015, **628**, 170–185 [vid. 2020-03-03]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2014.12.157

[16] GAO, Michael C., Peter K. LIAW, Jien Wei YEH a Yong ZHANG. *High-entropy alloys: fundamentals and applications*. Switzerland: Springer, 2016. ISBN 978-3-319-27011-1.

[17] CHUANG, Ming-Hao, Ming-Hung TSAI, Che-Wei TSAI, Nai-Hao YANG, Shou-Yi CHANG, Jien-Wei YEH, Swe-Kai CHEN a Su-Jien LIN. Intrinsic surface hardening and precipitation kinetics of $Al_{0.3}CrFe_{1.5}MnNi_{0.5}$ multi-component alloy. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2013, **551**, 12–18 [vid. 2020-03-05]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2012.09.133

[18] HSU, Chin-You, Chien-Chang JUAN, Woei-Ren WANG, Tsing-Shien SHEU, Jien-Wei YEH a Swe-Kai CHEN. On the superior hot hardness and softening resistance of $AlCoCr_xFeMo_{0.5}Ni$ high-entropy alloys. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2011, **528**(10–11), 3581–3588 [vid. 2020-02-25]. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2011.01.072

[19] JO, Yong Hee, Won-Mi CHOI, Seok Su SOHN, Hyoung Seop KIM, Byeong-Joo LEE a Sunghak LEE. Role of brittle sigma phase in cryogenic-temperature-strength improvement of non-equi-atomic Fe-rich VCrMnFeCoNi high entropy alloys. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2018, **724**, 403–410 [vid. 2020-03-07]. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2018.03.115

[20] TSAI, Ming-Hung, Keng-Che CHANG, Jian-Hong LI, Ruei-Chi TSAI a An-Hung CHENG. A second criterion for sigma phase formation in high-entropy alloys. *Materials Research Letters* [online]. 2016, **4**(2), 90–95 [vid. 2020-02-24]. ISSN 2166-3831. Dostupné z: doi:10.1080/21663831.2015.1121168

[21] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu II.* 2. opr. a. rozš. vyd. Brno: CERM, 2002. ISBN 80-7204-248-3.

[22] BAKER, Hugh, ed. *ASM Handbook Volume 3: Alloy Phase Diagrams*. Materials Park (Ohio): ASM International, 1992. ISBN 0-87170-381-5.

[23] STEIN, F., M. PALM a G. SAUTHOFF. Structure and stability of Laves phases part II—structure type variations in binary and ternary systems. *Intermetallics* [online]. 2005, **13**(10), 1056–1074 [vid. 2020-02-25]. ISSN 09669795. Dostupné z: doi:10.1016/j.intermet.2004.11.001

10 Seznam použitých zkratek a symbolů

Zkratky

α	tuhý roztok
at. %	atomová procenta
bcc	kubická prostorově centrovaná krystalová mřížka
C14	Lavesova fáze s hexagonálním $MgZn_2$ typem krystalové struktury
C15	Lavesova fáze s kubickým $MgCu_2$ typem krystalové struktury
C36	Lavesova fáze s hexagonálním $MgNi_2$ typem krystalové struktury
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie
f	konečný stav soustavy
fcc	kubická plošně centrovaná krystalová mřížka
FRD	fázový rovnovážný diagram
hcp	hexagonální těsně uspořádaná krystalová mřížka
HV	tvrdost dle Vickerse
i	počáteční stav soustavy
L	tavenina
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
SM	světelná mikroskopie

Symboly

$\Delta G_{(i\rightarrow f)}$	hnací síla reakce z počátečního stavu *i* do konečného stavu *f*	(J)
f	počet fází soustavy	(-)
G	Gibbsova energie soustavy	(J)
G_f	Gibbsova energie soustavy v konečném stavu *f*	(J)
G_i	Gibbsova energie soustavy v počátečním stavu stavu *i*	(J)
H	entalpie soustavy	(J)
k	počet složek soustavy	(-)
S	entropie soustavy	(J K^{-1})
T	teplota soustavy	(K)
v	počet stupňů volnosti soustavy	(-)
x_α	množství tuhého roztoku α ve slitině při určité teplotě	(at. %)
x_L	množství taveniny L ve slitině při určité teplotě	(at. %)

11 Seznam obrázků

Obr. 2-1 Fázový rovnovážný diagram (převzato a upraveno z [1]). 14

Obr. 4-1 Fázový rovnovážný diagram Ti-Fe (převzato a upraveno z [22]). 21

Obr. 4-2 Fázový rovnovážný diagram Fe-Cr (převzato a upraveno z [22]). 22

Obr. 4-3 Fázový rovnovážný diagram Ti-Cr (převzato a upraveno z [22]). 23

Obr. 6-1 (a) binární FRD Ti-Fe; (b) pseudobinární FRD Ti-Fe-Si, vypočítaný pro 0,8 at. % Si. 25

Obr. 6-2 Detail pseudobinárního FRD Ti-Fe-Si, vypočítaného pro 0,8 at. % Si. 26

Obr. 6-3 Struktura slitiny Ti-Fe, SM; (a) vzorek po odlití, zvětšení 200x; (b) vzorek po DSC, zvětšení 200x. 26

Obr. 6-4 Struktura slitiny Ti-Fe, SEM; (a) vzorek po odlití; (b) vzorek po DSC. 26

Obr. 6-5 Fáze ve struktuře slitiny Ti-Fe, SEM; (a) vzorek po odlití; (b) vzorek po DSC. 27

Obr. 6-6 DSC analýza pro slitinu Ti-Fe. 28

Obr. 6-7 (a) binární FRD Fe-Cr; (b) pseudobinární FRD Fe-Cr-Si, vypočítaný pro 0,6 at. % Si. 29

Obr. 6-8 Struktura slitiny Fe-Cr, SM; (a) vzorek po odlití, zvětšení 200x; (b) vzorek po DSC, zvětšení 200x. 30

Obr. 6-9 Struktura slitiny Fe-Cr, SEM; (a) vzorek po odlití; (b) vzorek po DSC. 30

Obr. 6-10 Fáze ve struktuře slitiny Fe-Cr, SEM; (a) vzorek po odlití; (b) vzorek po DSC. 30

Obr. 6-11 DSC analýza pro slitinu Fe-Cr. 32

Obr. 6-12 (a) binární FRD Ti-Cr; (b) pseudobinární FRD Ti-Cr-Si, vypočítaný pro 1,4 at. % Si. 33

Obr. 6-13 Struktura slitiny Ti-Cr, SM; (a) vzorek po odlití, zvětšení 200x; (b) vzorek po DSC, zvětšení 200x. 34

Obr. 6-14 Struktura slitiny Ti-Cr, SEM; (a) vzorek po odlití; (b) vzorek po DSC. 34

Obr. 6-15 Fáze ve struktuře slitiny Ti-Cr, SEM; (a) vzorek po odlití; (b) vzorek po DSC. 34

Obr. 6-16 DSC analýza pro slitinu Ti-Cr. 36