



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

**VYSOCE ENTROPICKÉ SLITINY CANTOROVA TYPU
ZPEVNĚNÉ DISPERZÍ NITRIDŮ**

NITRIDE DISPERSION STRENGTHENED CANTOR'S HIGH ENTROPY ALLOYS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Štěpán-Adam Havlíček

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Hynek Hadraba, Ph.D.

BRNO 2020

Zadaní diplomové práce

Ústav:	Ústav materiálových věd a inženýrství
Student:	Bc. Štěpán-Adam Havlíček
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Materiálové inženýrství
Vedoucí práce:	Ing. Hynek Hadraba, Ph.D.
Akademický rok:	2020/21

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 diplomové práce:

Vysoce entropické slitiny Cantorova typu zpevněné disperzí nitridů

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Vysoce–entropické slitiny jsou novou skupinou kovových materiálů založených na mísení prvků ve stejných nebo podobných poměrech. Vysoce–entropickou slitinu lze připravit mechano–chemickou syntézou v tuhém stavu, kterou realizujeme mechanickým legováním (mletím) směsi atomárních prášků ve vysoce–energetickém mlýnu. Mechanické legování umožňuje vložit do kompozice slitiny vhodnou disperzi, která zlepšuje vysoko–teplotní vlastnosti slitiny.

Cílem této práce je připravit vysoce entropické slitiny Cantorova typu (CoCrFeMnNi a CoCrNi) zpevněné nitridickou disperzí a posoudit vliv zpevňující fáze na mechanické vlastnosti slitin. Mechanické legování bude provedeno v kulovém vysoce–energetickém planetovém mlýnu za použití mlecích misek a mlecích koulí různého chemického složení. Nitridická disperze bude do slitiny vnesena buď přímým přidáním vhodných nitridů, nebo budou nitridy vytvořeny metodou in–situ přidáním vhodných výchozích prvků.

Cíle diplomové práce:

Literární rešerše z oblasti přípravy prášků vysoce–entropických slitin a jejich slinování.

Příprava prášků vysoce entropických slitin Cantorova typu a jejich variant mechanickým legováním.

Analýza velikosti částic a chemického složení připravených prášků.

Vysokoteplotní zhutňování a slinování prášků.

Provedení základních mechanických zkoušek připravených hutných slitin.

Formulace závěrů práce shrnující možnosti přípravy slitin zpevněných nitridickou disperzí.

Seznam doporučené literatury:

MURTY, B. S. High-Entropy Alloys. Butterworth-Heinemann, London 2014, 204 s. ISBN 9780128002513.

SURYANARAYANA, C. Mechanical Alloying and Milling. Marcel Dekker, New York 2004, 466 s. ISBN 082474103X.

CANTOR, B., I. T. H. CHANG, P. KNIGHT and A. J. B. VINCENT. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. Materials Science and Engineering: A [online]. 2004, 375-377, 213-218 [cit. 2019-11-06]. DOI: 10.1016/j.msea.2003.10.257. ISSN 09215093. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509303009936>

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2020/21

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

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

ABSTRAKT

Vysoce-entropické slitiny (HEA – High Entropy Alloy) představují třídu konstrukčních materiálů založených na mísení pěti a více prvků v přibližně ekvi-atomárních poměrech. I přes nejasnost jejich budoucího použití, představují HEA výrazně novou skupinu konstrukčních materiálů, kterým je v současné době věnována velká pozornost. Jednofázové HEA pevnostně selhávají při použití za zvýšených teplot. Zlepšení jejich vysokoteplotní odolnosti bylo dosaženo vnesením disperze oxidů Al_2O_3 a Y_2O_3 . Pro generalizaci pozitivního vlivu disperzí na mechanické vlastnosti za zvýšených teplot byly zvoleny částice podobného charakteru. Jednalo se o disperzní částice nitridů: tvrdostně nekompatibilních AlN a tvrdostně kompatibilních BN . Částice byly rovnoměrně distribuovány uvnitř slitin pomocí mechanického legování a ztuhněny metodou SPS (Spark Plasma Sintering). Nová konstrukční slitina dosáhla hustoty vyšší jak 96,5 % a přinesla přírůstek meze kluzu za laboratorní teploty až o 67 % a o 40 % za zvýšené teploty, při zachování homogenní distribuce vstupních prášku.

Klíčová slova

Vysoce-entropická slitina, CoCrFeMnNi , středně-entropická slitina, CoCrNi , nitridická disperze, AlN , BN , zpevnění pomocí částic, mechanické legování, Spark Plasma Sintering.

ABSTRACT

High Entropy Alloy (HEA) is a class of construction steels based on the mixing of five or more elements in approximately equimolar ratios. Despite the ambiguity of their future use, HEAs represent a significantly new group of construction materials that are currently receiving a great deal of attention. Single-phase HEAs fail when used at elevated temperatures. The improvement of their high-temperature resistance was achieved by introducing a dispersion of oxides Al_2O_3 and Y_2O_3 . To generalize the positive effect of dispersions on the mechanical properties at elevated temperatures, particles of a similar nature were chosen. These were dispersed particles of nitrides: hardness-incompatible AlN and hardness-compatible BN . The particles were evenly distributed inside the alloys by mechanical alloying and compacted by SPS (Spark Plasma Sintering). The new structural alloy reached a density higher than 96.5 % and brought an increase in yield strength at room temperature of up to 67 % and 40 % at elevated temperatures, while maintaining a homogeneous distribution of input powders.

Key words

High entropy alloy, CoCrFeMnNi , Medium entropy alloy, CoCrNi , nitride dispersion, dispersion strengthening, AlN , BN , particle hardening, Mechanical alloying, Spark Plasma Sintering.

Bibliografická citace

HAVLÍČEK, Štěpán-Adam. *Vysoce entropické slitiny Cantorova typu zpevněné disperzí nitridů* [online]. Brno, 2020 [cit. 2020-09-11]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/129504>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Hynek Hadraba.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma *Vysoce-entropické slitiny Cantorova typu zpevněné disperzí nitridů* vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, které jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

V Brně dne 11.9.2020

Bc. Štěpán-Adam Havlíček

Poděkování

Tímto děkuji panu Ing. Hynek Hadraba, Ph.D., za cenné připomínky a důležité rady týkající se zpracování diplomové práce. Dále bych chtěl poděkovat zaměstnancům Ústavu fyziky materiálů AV ČR, v. v. i., zejména vědeckým pracovníkům skupiny Křehkého lomu.

Obsah

ÚVOD.....	6
CÍLE PRÁCE.....	7
1 TEORETICKÁ ČÁST.....	8
1.1 VYSOCE-ENTROPICKÉ SLITINY	8
<i>Historie</i>	8
<i>Definice</i>	9
<i>Obecné vlastnosti HEA</i>	9
<i>Perspektivy</i>	10
<i>Efekt vysoké entropie</i>	11
<i>Efekt výrazného porušení krystalové mřížky</i>	13
<i>Efekt zpomalené difuze</i>	14
<i>Koktejlový efekt</i>	15
1.2 CANTOROVA PĚTIPRVKOVÁ SLITINA CoCrFeMnNi.....	16
<i>Mikrostruktura</i>	16
<i>Mechanické vlastnosti</i>	18
1.3 STŘEDNĚ ENTROPICKÁ SLITINA CoCrNi.....	19
<i>Mikrostruktura</i>	19
<i>Mechanické vlastnosti</i>	21
1.4 DISPERZNÍ ČÁSTICE	22
<i>Nitrid hlinitý AlN</i>	23
<i>Nitrid boru BN</i>	23
1.5 ZÁKLADNÍ PRINCIPY APLIKOVANÝCH EXPERIMENTÁLNÍCH METOD	24
<i>Mechanické legování</i>	24
<i>Spark Plasma Sintering – SPS</i>	28
2 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	31
2.1 POUŽITÉ VSTUPNÍ PRÁŠKY	31
2.2 PARAMETRY PŘI ZPRACOVÁNÍ EXPERIMENTÁLNÍMI METODAMI.....	31
<i>Mechanické legování</i>	31
<i>Zhutnění prášků</i>	32
<i>Analytické metody</i>	32
2.3 VÝSLEDKY A DISKUSE.....	33
<i>Mechanické legování prášků</i>	33
<i>Tvrdość</i>	34
<i>Mikrostruktura prachových částic</i>	35
<i>Fázové složení připravených slitin</i>	39
<i>Mikrostruktura slinutých těles</i>	41
<i>Hustota a tvrdost slinutých těles</i>	45
<i>Tahové zkoušky</i>	48
<i>Fraktografie</i>	50
3 ZÁVĚR.....	54
4 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	55
5 SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	60
6 SEZNAM OBRÁZKŮ.....	61
7 SEZNAM TABULEK	63
8 PŘÍLOHA	64
8.1 SEZNAM PŘÍLOH	64

Úvod

Tradiční metalurgie využívá prvky se vzájemnou vysokou afinitou jako základ slitin a následně poté přidává malé množství legujících prvků pro zajištění nebo zlepšení výchozích vlastností. Tento postup vývoje materiálu se používá po staletí. Jedná se tedy o metodu, která je velice efektivní. Oblastí, na niž je tradičně soustředěn vývoj nových slitin se nachází na okrajích vícesložkových fázových diagramů. Střed fázového diagramu zůstával mimo zájem materiálového výzkumu po dlouhou dobu.

V této oblasti se nachází vysoce entropické slitiny (HEA). Jedná se o slitiny charakteristické tím, že jsou tvořeny pěti a více prvky v ekvatomárním, nebo téměř ekvatomárním poměru. Počet prvků, který může slitiny tvořit není omezen. Procentuální zastoupení hlavních prvků, tvořících slitinu, se pak pohybuje mezi 5 % a 35 %, v závislosti na tom, kolika prvky je slitina tvořena. Pokud slitina obsahuje další přídavné prvky je třeba zajistit, aby jejich obsah nebyl větší než 5 % [1], tak aby nebyl překročen obsah hlavních stavebních prvků. Tento způsob tvorby slitin vytváří téměř nekonečné kombinace prvků, které vytváří slitiny rozmanitých vlastností. Příkladem může být vývoj slitiny CoCrFeMnNi. Brian Cantor smísil 20 čistých prvků (Ag, Al, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ge, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, W a Zn) v různých kombinacích. Zjistil, že ve slitině dochází ke vzniku fáze složené ze stejných dílů Co, Cr, Fe, Mn a Ni. Vysoce entropickou slitinu tvořenou stejnými díly CoCrFeMnNi pak Brian Cantor poprvé popsal v roce 2004. Souběžně s ním Jien-Wei Yeh vyvinul obdobnou slitinu na bázi AlCoCrCuFeNi a definoval základní principy popisující tento typ materiálů. Tyto dvě práce vedly ke vzniku celé skupiny materiálů, které dnes nazýváme vysoce entropickými slitinami.

O několik let dříve (1978, John S. Benjamin) byla nalezena strategie přípravy slitin zpevněných oxidickou disperzí. Tato technika je založená na metodách práškové metalurgie, kdy slitina je připravena mechanickým legováním z atomárních nebo předlegovaných prášků a prášek je následně zhutněn lisováním a slinováním.

Spojením těchto dvou principů byly vytvořeny nové typy vysoce-entropických slitin CoCrFeMnNi zpevněných oxidickou disperzí na bázi Y_2O_3 .

Přítomnost oxidické disperze vedla k výraznému zjemnění zrna slitiny, což se následně projevilo růstem tvrdosti slitiny, meze kluzu a meze pevnosti slitiny jak za pokojové teploty, tak i za teploty 800 °C. Oxidické částice navíc výrazně zvýšily napětí potřebné ke creepové deformaci mikrostruktury za vysoké teploty [2].

Myšlenka vnesení nitridické disperze jako zpevňující fáze byla vyvinuta a je používána pro zpevnění feritických a feriticko-martenzitických ocelí (RAFM - Reduced Activation Ferritic Martensitic). Zásadní motivací pro aplikaci nitridu do slitiny je využití odolnosti nitridů vůči vysokým teplotám a radiačnímu namáhání při zachování nižších nákladů na produkci. Huang Liqing přidal pomocí mechanického legování 3 hm.% nitridických částic YN menších jak 50 nm do feritických ocelí typu Fe₁₃Cr₃W. Po přidání nitridů dosáhla mez kluzu hodnoty 1652 MPa a za teploty 500 °C poklesla jen na 1350 MPa.

Tato práce má za cíl využít tak přístupy naznačené výše a připravit nové typy vysoce- a středně- entropických slitin zpevněných nitridickou disperzí. Jako studijní materiál byly zvoleny široce studované slitiny CoCrFeMnNi a CoCrNi. Jako nitridická disperze byl zvolen nitrid tvrdostně nekompatibilní AlN (tvrdost nitridu je několikanásobně vyšší než tvrdost matrice) a tvrdostně kompatibilní BN (tvrdost nitridu je srovnatelná s tvrdostí matrice). Kompozitní prášky budou připraveny metodou mechanického legování a následně budou zhutněny technologií SPS jenž umožňuje omezit segregaci v průběhu slinování způsobnou rozdílnými hustotami kompozitu. Na slinutých tělesech budou provedeny experimenty s cílem popsat vliv nitridické disperze na konečné vlastnosti slitin.

Cíle práce

Cílem této diplomové práce byla literární rešerše z oblasti přípravy prášků vysoce-entropických slitin a jejich slinování. Příprava prášků vysoce-entropických slitin Cantorova typu a jejich variant pomocí mechanického legování. Analýza velikosti částic a chemického složení připravených prášků. Vysokoteplotní zhutňování a slinování prášků. Provedení základních mechanických zkoušek připravených hutných slitin. Formulace závěrů práce shrnující možnosti přípravy slitin zpevněných nitridickou disperzí.

1 Teoretická část

1.1 Vysoce-entropické slitiny

Historie

Už v průběhu 18. století německý vědec Karl Franz Achard studoval multikomponentní slitinu, tvořenou pěti až sedmi komponentami obsaženými ve slitině ve stejných hmotnostních poměrech [3]. V roce 1788 publikoval práci „Reserches sur les Propriétés des alliages Métallique“ shrnující údaje o 900 slitinách, které vytvořil pomocí 11 prvků: Fe, Cu, Sn, Pb, Zn, Bi, Sb, As, Ag, Co a Pt. Vizuální sumarizace studovaných prvků K. F. Achardem a dalšími autory je uvedena na Obr. 1.1. Po roce 2000 navázali na tyto experimenty Brian Cantor a Jien-Wei Yeh. Na základě získaných výsledku, roku 2004 publikovali Cantor [4] a Yeh [5] nezávisle na sobě články o slitině tvořené několika prvky ve stejných (atomových) poměrech. Cantorovou snahou bylo, smísením sousedních prvků jedné periody, Co, Cr, Fe, Mn a Ni (viz Obr. 1.1), připravit nový typ žáruvzdorné slitiny. Jím připravená slitina byla tvořena jednou FCC fází a je dnes jednou z nejstudovanějších slitin této skupiny materiálů. Yeh byl motivován podobnou snahou, připravit slitinu, kombinující dobrou oxidační odolnost a odolnost vůči otěru, pro nástřiky ochranných vrstev. Navrhl ekvi-atomární slitinu AlSiTiCrFe(Co)NiMo obsahující dendrity tvořené BCC fází a mezidendritickou FCC fází. Stejně jako v případě Cantorovy slitiny obsahovala Yehova slitina Co, Cr, Fe, Mn a Ni, a proto jsou Cantor a Yeh považováni za zakladatele oboru vysoce-entropických slitin.

Brian Cantor měl mnoho následovníků z řad svých studentů, kteří prohlubovali jeho objev. Zkoušeli upravit tuto pětiprvkovou slitinu pomocí dalších prvků jako jsou Cu, Ti, Nb, V, W, Mo, Ta a Ge, až do slitin obsahujících 16 až 20 prvků [4]. Jednalo se o křehké slitiny s mnoha fázemi. Zajímavostí byl fakt, že ve větší míře v litém stavu převažovala primární fáze FCC.

Periodic Table of the Elements

1 IA 1A	2 IIA 2A	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 IIIA 3A	14 IVA 4A	15 VA 5A	16 VIA 6A	17 VIIA 7A	18 VIIIA 8A												
1 H Hydrogen 1.008	2 He Helium 4.003	3 Li Lithium 6.941	4 Be Beryllium 9.012	5 B Boron 10.811	6 C Carbon 12.011	7 N Nitrogen 14.007	8 O Oxygen 15.999	9 F Fluorine 18.998	10 Ne Neon 20.180	11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnesium 24.305	13 Al Aluminum 26.982	14 Si Silicon 28.086	15 P Phosphorus 30.974	16 S Sulfur 32.065	17 Cl Chlorine 35.453	18 Ar Argon 39.948												
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titanium 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chromium 51.996	25 Mn Manganese 54.938	26 Fe Iron 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Copper 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.631	33 As Arsenic 74.922	34 Se Selenium 78.971	35 Br Bromine 79.904	36 Kr Krypton 83.798												
37 Rb Rubidium 85.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molybdenum 95.94	43 Tc Technetium 98.906	44 Ru Ruthenium 101.07	45 Rh Rhodium 102.906	46 Pd Palladium 106.42	47 Ag Silver 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Tin 118.710	51 Sb Antimony 121.757	52 Te Tellurium 127.6	53 I Iodine 126.905	54 Xe Xenon 131.29												
55 Cs Cesium 132.905	56 Ba Barium 137.327	57-71 Lanthanide Series	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantalum 180.948	74 W Tungsten 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.222	78 Pt Platinum 195.084	79 Au Gold 196.967	80 Hg Mercury 200.592	81 Tl Thallium 204.383	82 Pb Lead 207.2	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium (209)	85 At Astatine (209)	86 Rn Radon (222)												
87 Fr Francium (223)	88 Ra Radium (226)	89-103 Actinide Series	104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (262)	106 Sg Seaborgium (266)	107 Bh Bohrium (264)	108 Hs Hassium (265)	109 Mt Meitnerium (268)	110 Ds Darmstadtium (271)	111 Rg Roentgenium (272)	112 Cn Copernicium (285)	113 Nh Nihonium (286)	114 Fl Flerovium (289)	115 Mc Moscovium (288)	116 Lv Livermorium (293)	117 Ts Tennessine (294)	118 Og Oganesson (294)												
57 La Lanthanum 138.905	58 Ce Cerium 140.12	59 Pr Praseodymium 140.908	60 Nd Neodymium 144.242	61 Pm Promethium 144.913	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.054	71 Lu Lutetium 174.967	89 Ac Actinium 227.028	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Neptunium 237.048	94 Pu Plutonium 244.064	95 Am Americium 243.061	96 Cm Curium 247.070	97 Bk Berkelium 247.070	98 Cf Californium 251.080	99 Es Einsteinium (254)	100 Fm Fermium 257.095	101 Md Mendelevium 258.1	102 No Nobelium 259.101	103 Lr Lawrencium (262)

Obr. 1.1 Prvky, které použil pro výrobu slitin K. F. Achard (červeně), B. Cantor (zeleně) a J.-W. Yeh (oranžově).

Definice

Z výše uvedených prací postupně „vykrytalizovala“ nová třída slitin – vysoce-entropické slitiny (HEA – High Entropy Alloy). Vysoce-entropická slitina je slitina tvořená pěti a více prvky v ekvatomárním, nebo téměř ekvatomárním poměru. Počet prvků není omezen. Procentuální zastoupení hlavních prvků, tvořících slitinu, se pohybuje mezi 5 % a 35 %, v závislosti na tom, kolika prvky je slitina tvořena. Pokud slitina obsahuje nějaké další přídavné prvky, jejich obsah ve slitině se pohybuje do 5 %.

[1]

Obecné vlastnosti HEA

Vzhledem ke komplexnosti těchto slitin se u nich dá předpokládat vznik rozmanitých fází a struktur. Některé, jako je dendritická struktura, je možné pozorovat optickou mikroskopií, zatímco jiné, jako jsou intermetalické fáze, precipitáty nebo řádkovitost na malou vzdálenost, je těžké odhalit jinak, než transmisí elektronovou mikroskopií. Vysoce-entropické slitiny nebyly dosud podrobeny podrobnějšímu studiu vývoje mikrostruktury [6]. Napříč celým spektrem HEA vznikají slitiny s FCC, BCC, FCC+BCC a FCC+HCP fázemi [7].

Nejhlouběji prozkoumanou skupinou vysoce-entropických slitin jsou jednofázové slitiny s FCC mřížkou. Obecně jsou jejich mechanické vlastnosti srovnatelné s Ni slitinami (DIN 2.4819) nebo austenitickými slitinami (DIN 1.4401), avšak nižší ve srovnání s pokročilými vysoko-pevnostními oceli (AHSS – Advanced High-Strength Steel). Gludovatz [8] uvádí, že CoCrNi MEA (Medium Entropy Alloy) má mez pevnosti 890 MPa a prodloužení do lomu 73 % s tvorbou deformačních dvojčat tak, jako druhá generace AHSS, která prosperuje z užitku plasticity iniciované dvojčatením. Seol [9] přidal 10 ppm bóru do slitiny CoCrFeMnNi, který při tuhnutí slitiny segregoval na hranice zrn, což vedlo ke zmenšení velikosti zrna a zpevnění na rozhraních zrn. Dále dopoval stejnou slitinu uhlíkem, čímž značně vylepšil mez pevnosti a dosáhl hodnoty 810 MPa a prodloužení do lomu 66 % [10]. Při zobecnění výsledků je možné určit u slitin s FCC fázemi, že dochází k intersticiálnímu zpevnění tuhého roztoku a zvýšení energie vrstevné chyby. Tyto zpevňující mechanismy jsou typické pro austenitické oceli (u těchto ocelí zmíněné efekty způsobuje uhlík v intersticiálních pozicích).

Jednofázové slitiny BCC se ve velké míře skládají ze žáruvzdorných prvků jako jsou Nb, Mo, Ta, W, Re a dále prvků, které splňují širší definici žáruvzdorných prvků. Juan [11] experimentoval se slitinou HfNbTaTiZr, jež vykazuje mez pevnosti v tahu 974 MPa při zachování 20 % tažnosti při laboratorní teplotě. Při pokusu zvýšit mez pevnosti pomocí kalení nedošlo z důvodu teplotního ovlivnění a následného prudkého zchlazení ke změnám, které byly očekávány. Finální mez pevnosti poklesla na 958 MPa. Toto je zásadní rozdíl v porovnání s TRIP (Transformation-Induced Plasticity) nebo duplexními oceli a je způsoben menším množstvím zpevňujících mechanismů v jednofázové BCC [11]. Další slitinou, která spadá do této kategorie je HfNbTiZr dopovaná kyslíkem. Vznik mohutných uspořádaných kyslíkových celků vedl k propagaci dislokací Frank & Readovým zdrojem, čímž dosáhla meze pevnosti 1300 MPa a prodloužení do lomu 30 % [12].

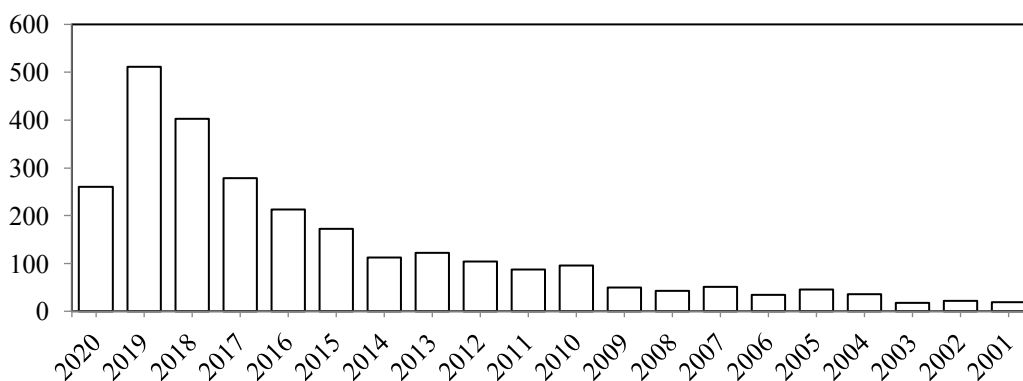
Dvoufázové slitiny **FCC+BCC** svými vlastnostmi téměř nepřekračují vlastnosti TRIP a duplexních ocelí, avšak existují výjimky jako je slitina AlCoCrFeNi_{2,1} zpracovaná válcováním za studena. Tažnost dosahuje 6 % při mezi pevnosti 1800 MPa – tyto hodnoty jsou srovnatelné se standardní martenzitickou ocelí a třetí generací AHSS. Zlepšení mechanických vlastností HEA je přisuzováno vzniklé nano-lamelární mikrostruktuře [13].

Dvoufázové slitiny **FCC+HCP** vykazují široké rozpětí mechanických vlastností. Dle vlivu intermetalických fází se dají rozdělit do dvou skupin. Jedna způsobuje křehkost a snižuje její tažnost. Příkladem tohoto chování je Al₁₀Co₂₅Cr₈Fe₁₅Ni₃₆Ti₆ zpracovaná žíháním při výdrži 5 h na 700 °C, jejíž mez pevnosti je 365 MPa a prodloužení 0,9 % při laboratorní teplotě. Zdrojem poklesu mechanických vlastností je vznik intermetalické fáze na hranicích zrn [14]. Druhá skupina dosahuje abnormálního prodloužení s dvojnásobnou mezí kluzu v porovnání s první skupinou. Jako příklad můžeme uvést slitinu Fe₅₀Mn₃₀Co₁₀Cr₁₀, u které prodloužení dosahuje 73 % a mez pevnosti je 851 MPa. Zpevnění je způsobeno deformační transformací FCC fáze na martenzit [15].

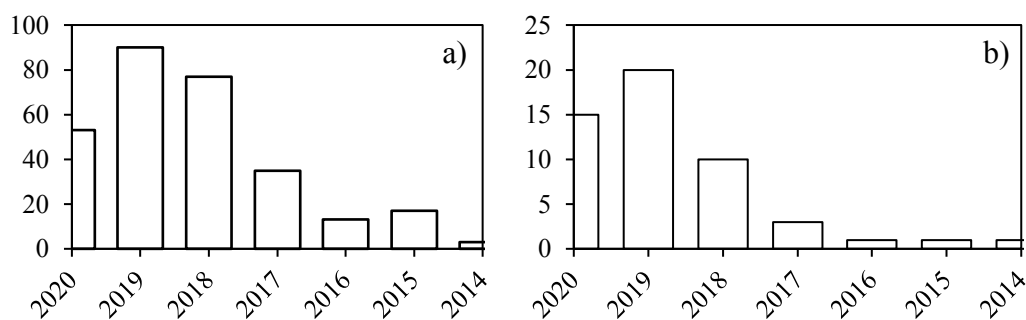
Vysoce-entropické slitiny mají široké rozpětí mechanických vlastností. Díky možnosti kombinovat nekovové částice s kovovými částicemi a prvky, jež nejsou s klasickou metalurgií kompatibilní, se otevírá prostor pro novou specializovanou metalurgii, která umožňuje navrhování slitiny přímo pro danou aplikaci, s možností přímo definovat typ a množství deformačních mechanismů.

Perspektivy

I přes nejasnost budoucího použití, představují vysoce-entropické slitiny výrazně novou skupinu konstrukčních materiálů, kterým je v současné době věnována velká pozornost. Stále roste počet publikací zabývajících se přípravou a vlastnostmi vysoce-entropických slitin. Na Obr. 1.2 je uveden počet publikací zabývajících se vysoce-entropickými slitinami za posledních dvacet let. Obr. 1.3. a) a b) pak ukazuje počty publikací zabývajících se středně a vysoce-entropickými slitinami Cantrova typu, konkrétně CoCrFeMnNi a CoCrNi, od roku 2014 do současnosti. Tyto dvě slitiny jsou také tématem této práce.



Obr. 1.2 Počet publikací zabývajících se vysoce-entropickými slitinami za roky 2001-2020 [16].



Obr. 1.3 Počet publikací zabývajících se vysoce-entropickými slitinami typu CoCrFeMnNi (a) [17] a slitinami typu CoCrNi (b) [18] za roky 2014-2020.

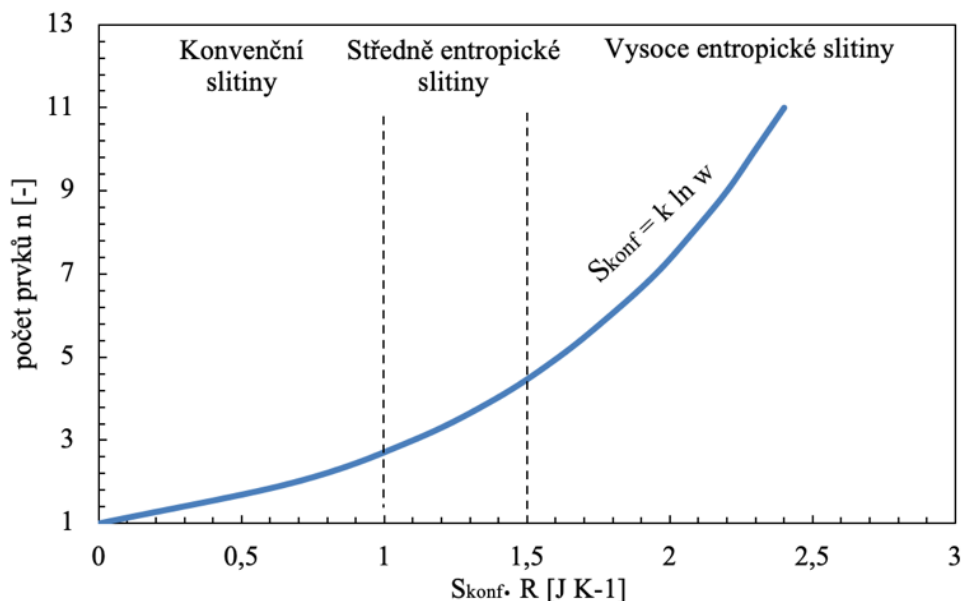
Efekt vysoké entropie

Entropie S je veličina udávající míru spontánnosti dějů a též míru neuspořádanosti. Základním principem vysoce-entropické slitiny je značně vysoká směšovací entropie fází pevných roztoků, aby byla jejich stabilita vyšší než stabilita intermetalických fází. Klasická metalurgie při obsahu velkého množství složek produkuje mikrostrukturu s velkým množstvím intermetalických fází, což může mít za následek pokles mechanických vlastností.

Název HEA byl vybrán podle výpočtu statistické termodynamiky pomocí Boltzmannovy rovnice (1):

$$\Delta S_{konf} = k \cdot \ln w, \quad (1)$$

kde k představuje Boltzmannovu konstantu [$J \cdot K^{-1}$] a w je termodynamická pravděpodobnost a vyjadřuje možný počet kvantových stavů systému [-]. Z Boltzmannovy rovnice lze vypočítat konfigurační entropii pro slitiny obsahující různý počet prvků a závislost na počtu molů prvku. Tradiční slitiny mají entropii S nižší než $< R$ (plynová konstanta), do této skupiny patří nízkolegovaná ocel, korozivzdorná ocel, Mg slitiny a Al slitiny. Středně entropické slitiny mají entropii S v rozmezí $R \leq x < 1,5R$, do této skupiny patří super slitiny na bázi Ni. Slitiny dosahující vyšší hodnoty než $\geq 1,5R$ se nazývají slitiny s vysokou entropií (viz tabulka 1.1). Více prvků ve slitině znamená vyšší konfigurační energii, čímž se zvyšuje stabilita tuhého roztoku při vysokých teplotách.



Obr. 1.4 Hodnoty konfigurační entropie podle počtu prvků [19].

Při tuhnutí slitiny mohou vzniknout tři základní typy fází: čistý kov, intermetalická fáze a tuhý roztok. Při zachování konstantní teploty a entalpie ΔH je velikost výsledné Gibbsovy energie závislá na počtu prvků vložených do systému. Stabilní stav nastává, pokud je dosažena nejnižší hodnota ΔG . Gibbsovu energii popisuje rovnice (2):

$$\Delta G_{sluč} = \Delta H_{sluč} - TS_{konf}. \quad (2)$$

kde $\Delta G_{sluč}$ změna Gibbsovy slučovací [J], $\Delta H_{sluč}$ změna slučovací entalpie [J], T teplota [K], S_{konf} konfigurační entropie [J].

Obecně se dá říci, že fáze čistého kovu mají nízkou negativní slučovací entalpii $H_{sluč}$ a nízkou konfigurační entropii S_{konf} , viz Obr. 1.4. Tato fáze vzniká, pokud dojde k smísení nemísitelných prvků. Zatímco intermetalické fáze mají vysokou negativní slučovací entalpii $H_{sluč}$ a nízkou konfigurační entropii S_{konf} . Tuhý roztok má středně velkou negativní slučovací entalpii $H_{sluč}$ a vysokou konfigurační entropii S_{konf} . Čím více negativní Gibbsova slučovací energie je, tím pravděpodobnější je vznik dané fáze.

Podle Gibbsova zákona fází tvoří slitina při náhodném smíchání prvků určitý počet fází f , viz rovnice (3):

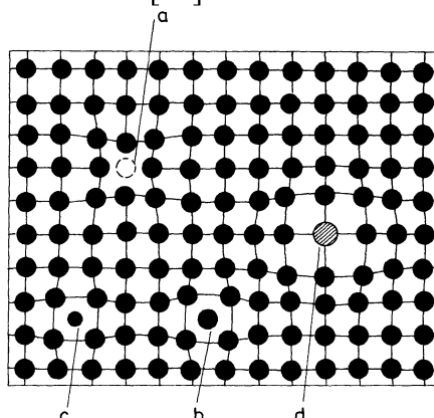
$$f = s - v + 2, \quad (3)$$

kde v je počet stupňů volnosti, s je počet samostatných složek a f je počet fází, hodnoty jsou bez jednotek.

Základní předpoklad upravené rovnice (3) je, že při dosažení jednoho stupně volnosti, může ze sedmi samostatných složek vzniknout slitina o osmi fázích. Cantor ve své publikaci [4] uvádí že při smíchání 20 prvků má výsledná slitina mnohem menší počet fází než je povolen Gibbsovým zákonem fází pro rovněžné tuhnutí.

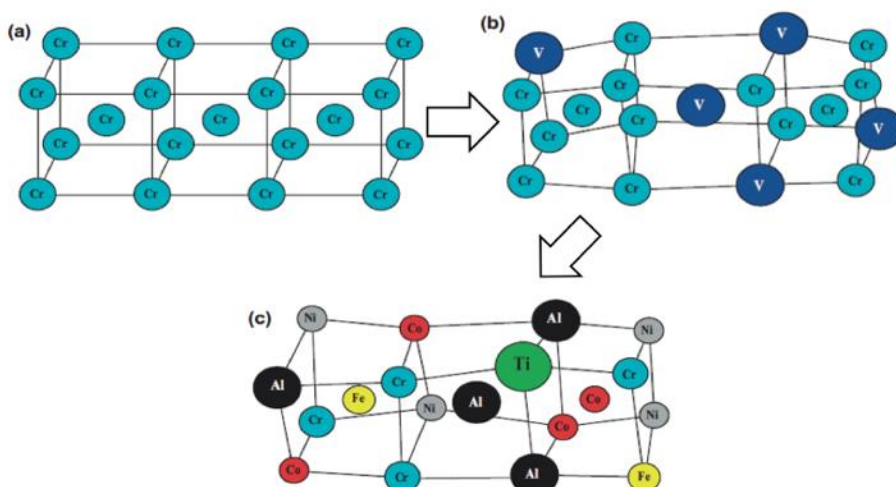
Efekt výrazného porušení krystalové mřížky

Krystalová mřížka konvenčních slitin je složena ze základního kovu tvořícího danou slitinu a příměsového, legujícího prvku. Tyto příměsové prvky se nachází buď v uzlových bodech nebo též v intersticiální poloze. Záměna atomů v uzlovém bodě nemá takový vliv na deformaci mřížky, viz Obr. 1.5 d), avšak atomy vyskytující se v intersticiálních polohách mají zásadní vliv na mřížkové parametry. Protože mohou zvětšit vzdálenost mezi jednotlivými atomy v uzlových bodech, a tím zvětšit mřížkový parametr a lokálně deformovat pravidelnost krystalové mřížky základního kovu. Tento efekt je možné vidět na Obr. 1.5 při porovnání bodu c) (malý atomární poloměr) a b) (velký atomární poloměr). Dalšími možnostmi, jak deformovat pravidelnost mřížky jsou vakance, viz Obr. 1.5 a). Jedná se o pozici, která by měla být obsazena atomem, ale z nějakého důvodu není, také se však podílí na deformaci [20].



Obr. 1.5 Deformace krystalové mřížky: a) vakance, b) intersticiální atom velkého průměru, c) intersticiální atom malého průměru, d) substituční atom (čerchovaně), který nahrazuje atom základní slitiny (černě) [20].

U vysoce-entropické slitiny je systém stejný, jen s tím rozdílem, že krystalická mřížka není tvořena jedním základním kovem. Tato slitina je zásadně ovlivněna deformací krystalové mřížky, a to díky různorodosti prvků tvořících slitinu. Úroveň deformace je zřejmá na Obr. 1.6, který ukazuje deformaci krystalové mřížky vysoce-entropických slitin.



Obr. 1.6 Změna krystalové mřížky v závislosti na různorodosti prvkového složení: a) čistý kov – dokonalá mřížka, b) čistý kov obohacen příměsovými prvky – částečná deformace mřížky, c) vysoce-entropická slitina složená z 6 prvků – značně deformovaná krystalová mřížka [21].

Prvky o větším poloměru vytlačují okolní atomy do větší vzdálenosti, tím pádem je vzdálenost mezi těmito atomy větší. Naopak atomy s menším poloměrem, než okolní sousedé mají tendenci zkracovat mřížkový parametr. Díky tomu bude krystalová mřížka deformována podobným způsobem, tak jako je znázorněno na Obr. 1.5 c). Vychýlení atomů z jejich uzlových poloh a změnu mřížkového parametru lze vyjádřit pomocí míry deformace krystalové mřížky δr . Pro výpočet je nejprve nutné zjistit celkovou sumu součinu poloměrů atomů r_i a atomárních koncentrací prvku x_i v systému:

$$r = \sum_{i=1}^n x_i r_i. \quad (5)$$

Následně je úhrn součinů poloměrů a koncentrací r dosazen do vzorce pro zjištění deformace krystalové mřížky:

$$\delta r = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n r_i \left(1 - \frac{r_i}{r}\right)^2}, \quad (6)$$

kde r_i je poloměr atomu a r je dáno vzorcem (5). Výsledná hodnota δr určí, zda je vychýlení z ideálních pozic přijatelné pro krystalové mřížky nebo se bude jednat o vychýlení takové, že výsledná struktura bude mít amorfni uspořádání. Za amorfni strukturu se považuje struktura, která má rozdíl atomárních poloměrů $\delta r > 6,6 \%$. Pokud je rozdíl atomárních poloměrů $\delta r \leq 6,6 \%$ považujeme ji za krystalickou [22].

Druh krystalové mřížky, která bude tvořit vzniklou fázi se dá předpovědět díky výpočtu koncentrace valenčních elektronů VEC (Valence Electron Concentration) pomocí rovnice (7):

$$VEC = \sum_{i=1}^n x_i \times VEC_i, \quad (7)$$

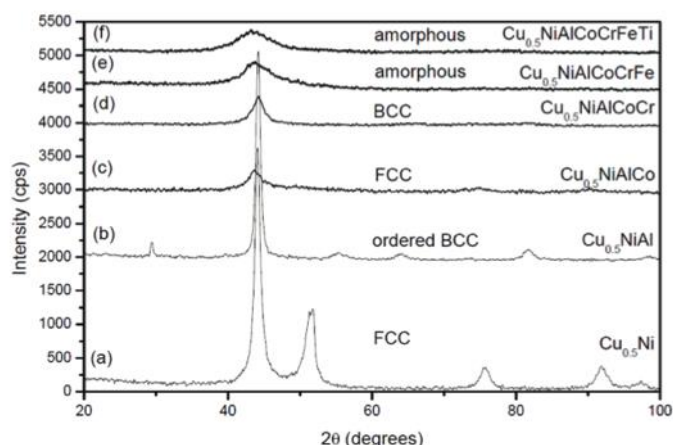
kde x_i je atomární koncentrace prvku i (hm. %) a VEC_i je koncentrace valenčních elektronů i -tého prvku. Při dosažení $8 \leq VEC$ se dá předpokládat, že výsledná krystalová struktura bude mít FCC uspořádání. Při velikosti $VEC < 6,97$ bude mít výsledná krystalová struktura BCC uspořádání. Pokud se hodnota VEC bude nacházet mezi těmito hodnotami, dojde k vytvoření směsi krystalových struktur FCC+BCC [22], [23]. Je důležité zmínit, že existuje velké množství výjimek z tohoto pravidla. A to různé složité a zatím ne příliš prozkoumané směsi. U vícerozložkových směsí jejíž atomy mají malý rozdíl atomárních poloměrů došlo v posledních letech ke zpřesnění hraničních hodnot určujících výslednou strukturu [22].

Efekt zpomalené difuze

Slitiny kovů mají krystalickou mřížku, která má určitou orientaci a mřížkový parametr. Pokud se slitina z taveniny prudce ochladí vznikne nekystalická fáze tzv. amorfni fáze. Tato fáze se pak vyznačuje zpomalenou difuzí, která je způsobena vznikem nanosraženin, které nejsou nijak uspořádány a mají rozdílné koncentrace prvků. Něco podobného lze předpokládat u vysoce-entropických slitin. Atomy, které jsou equiatomárně obsažené ve slitině se díky stejným obsahům uspořádají naprosto libovolně do krystalové mřížky. Díky tomu je dodržena podmínka pro určení krystalické struktury, ale zároveň jsou atomy

náhodně rozprostřeny v uzlových či v intersticiálních polohách. Díky rozdílným atomárním hmotnostem a atomárním průměrům jsou mřížkové parametry jednotlivých sousedů deformovány [24].

U konvenční slitiny má difuze s rostoucí teplotou tendenci zvyšovat svoji rychlost a přesouvat atomy z oblasti o vysoké koncentraci do oblastí s nízkou koncentrací, tak aby se jejich koncentrace vyrovnaly. Neuspořádanost atomů je základní charakteristikou vysoce-entropické slitiny. Proto se nedá očekávat tvorba přesycených fázových oblastí, jež by iniciovaly difuzní tok slitinou za účelem vyrovnání svého obsahového rozložení ve slitině. Pro porovnání konvenční slitiny a HEA je na Obr. 1.7 ukázán vývoj fází zaznamenaných pomocí XRD při zvyšování množství prvků v konvenční slitině $\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}$. S rostoucím počtem prvků klesá šířka vrcholů, charakterizující jednotlivé fáze lišící se krystalovým uspořádáním atomů. Amorfni směs prvků f) obsahuje pouze jednu fázi, tudíž se jedná o jednofázovou slitinu. Dalším aspektem vlivu HEA na pohyb atomů je rozdílná velikost atomů a s tím související deformace mřížky, která vytváří nestálé energické bariéry a tím umožňuje pohyb jen určité velikosti atomu při daném teplotním přírůstku. Z toho důvodu je pro zajištění rovnoměrného pohybu atomu zapotřebí vyššího teplotního přírůstku. To vede k ještě více neuspořádanému pohybu difundujících atomů krystalovou mřížkou [25].



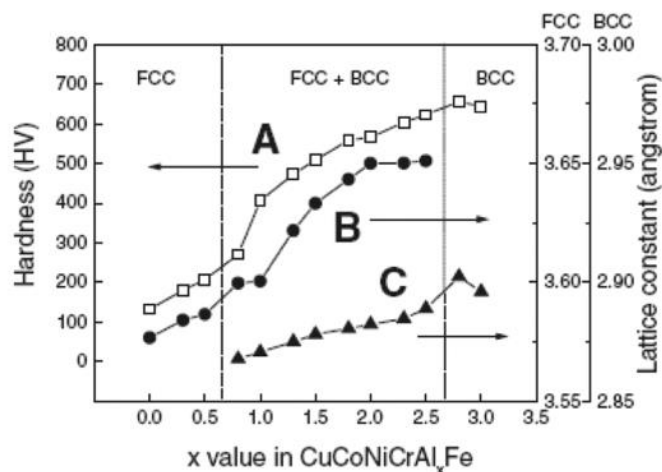
Obr. 1.7 XRD analýza ukazující strukturní změnu v závislosti na množství prvků ve slitině [25].

Koktejlový efekt

U konvenčních slitin jsou do mikrostruktury slitiny přidány prvky, které mají za úkol potlačit známé negativní vlastnosti slitiny. Při deformaci slitiny pak dochází například k aktivaci deformačního systému, jenž se nejlépe vyrovná s namáháním, jemuž je těleso vystaveno.

Podobného principu je využito při tvorbě vysoce-entropické slitiny s tím rozdílem, že ve směsi není přítomen prvek, jež by měl majoritní zastoupení a výsledná konfigurační entropie musí být vždy $S_{konf} > 1,61R$. Příkladem je $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$. Hliník má dobře známé mechanické vlastnosti, má nízkou teplotu tání, je to tažný, měkký materiál nekompatibilní s konvenční ocelí, ale v kombinaci s Co, Cr, Fe a Ni při aplikaci zhutňovací technologie SPS vytváří materiál o maximální tvrdosti 650 HV s BCC krystalovou mřížkou. Al je prvek ovlivňující zásadním způsobem mechanické

vlastnosti v závislosti na svém obsahu ve slitině [23], [26]. Multikomponentní slitina přijímá vlastnosti, které by nebylo možné získat pouze z jednoho základního prvku. Při malé změně obsahu hliníku dochází ke změně krystalové struktury a také ke změně tvrdosti, jak je uvedeno na Obr. 1.8, kde na ose x je znázorněna zmíněná změna obsahu hliníku v % a na ose y je uvedena tvrdost slitiny. Zároveň je možné si všimnout změny krystalové mřížky napříč změnou koncentrace [24].



Obr. 1.8 Vliv změny obsahu hliníku ve slitině Al_xCoCuCrFeNi na tvrdost (A) a mřížkový parametr FCC a BCC fáze [24].

1.2 Cantorova pětiprvková slitina CoCrFeMnNi

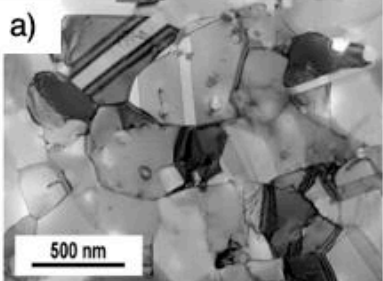
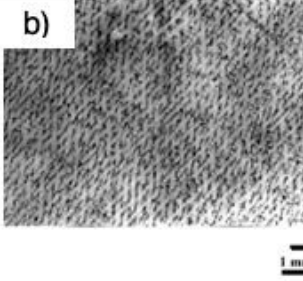
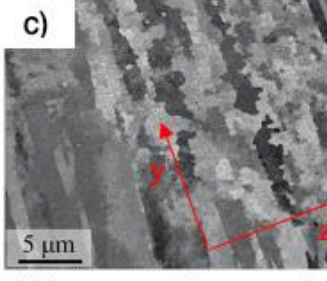
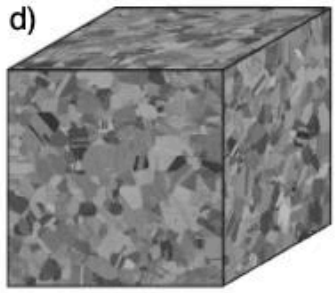
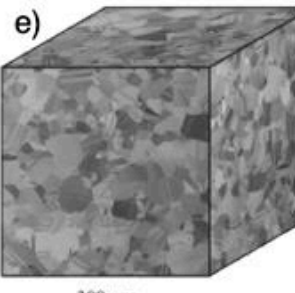
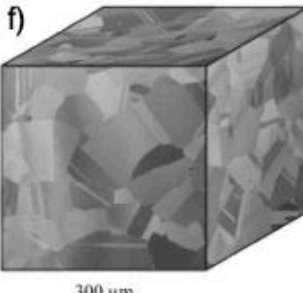
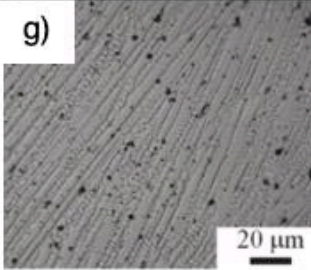
S. Ranganathan [27] prezentoval možnost vytvoření multikomponentní slitiny tvořené stejnými hmotnostními díly prvků. Na základě této publikace vytvořil Cantor 20 prvkovou equiatomární slitinu, skládající se z Ag, Al, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ge, Mg, Mn, Nb, Ni, Pb, Sb, Si, Sn, Ti, W a Zn a 16 prvkovou equiatomární slitinu, skládající se ze stejných prvků vyjma polokovů Bi, Ge, Sb a Si. Předpokládaný počet fází byl 21 (dle Gibbsova zákona fází, viz rovnice (3)), to však neodpovídalo výslednému počtu fází v experimentu. Vzniklé několikafázové slitiny byly velmi křehké z důvodu vzniklých intermetalických fází. Avšak převážné fázové zastoupení v obou slitinách měla FCC fáze s chemickým složením CoCrFeMnNi. Znalosti o této jednofázové vysoce-entropické slitině Cantor dále prohluboval a zaměřil se na úpravu a důsledky přidáním šestého prvku (Cu, Ge, Nb, Ti, V) na její mikrostrukturu [4].

Mikrostruktura

Litý stav jednofázové slitiny CoCrFeMnNi má dendritickou mikrostrukturu s velikostí dendritu na hlavní ose 15 μm [4]. Dendrity jsou primárně tvořeny pětiprvkovým základem s příměsí Nb, Ti a V. Dendritická struktura díky segregaci přidaných prvků, konkrétně nejvíce zastoupeného Ge a Cu v mezidendritických polohách, mechanické vlastnosti značně snižuje. Z toho důvodu je třeba ji odstranit nebo se tvorbě této struktury vyvarovat. Nejběžnější technologií pro odstranění dendritické struktury je obecně tepelné zpracování a tváření [26], [28]. Další možností je volba odlišné technologie. Díky vsázce tvořené z práškových směsí je možné tuto slitinu zpracovat pomocí SPS (Spark Plasma Sintering), SLM (Selective Laser Melting), LAAM (Laser Aided Additive Manufacturing) [2], [29], [30].

V tabulce 1.1 na obrázcích a), b) a c) je uvedena struktura zpracovaná žháním po dobu 1 h při teplotách 800 °C, 1000 °C a 1150 °C. Velikost zrna s rostoucí teplotou vzrostla o 340 % [28]. Tváření válcováním za studena s následným rekrystalizačním žháním vytvořilo strukturu o velikosti zrn v rozmezí od 1 μm do 3,7 μm. Výsledná velikost zrn závisela na rekrystalizační teplotě, ta se pohybovala od 650 °C do 1000 °C [26].

Tabulka 1.1 velikost zrna CoCrFeMnNi v závislosti na použité technologii.

<p>a)</p>  <p>Struktura zrn zpracovaná pomocí SPS</p> <p>$d = 0,8 \mu\text{m}$ [2]</p>	<p>b)</p>  <p>Výsledná mikrostruktura po gravitačním lití</p> <p>$d = 15 \mu\text{m}$ [4]</p>	<p>c)</p>  <p>Slitina zpracována pomocí SLM</p> <p>$d_x = 15,66 \mu\text{m}$ $d_y = 12,93 \mu\text{m}$ $d_z = 5,98 \mu\text{m}$ [29]</p>
<p>d)</p>  <p>Litý stav zpracován válcováním za studena a následně žhán 1 h při teplotě 800 °C</p> <p>$d = 4,4 \mu\text{m}$ [28]</p>	<p>e)</p>  <p>Litý stav zpracován válcováním za studena a následně žhán 1 h při teplotě 1000 °C</p> <p>$d = 80 \mu\text{m}$ [28]</p>	<p>f)</p>  <p>Litý stav zpracován válcováním za studena a následně žhán 1 h při teplotě 1150 °C</p> <p>$d = 150 \mu\text{m}$ [28]</p>
<p>g)</p>  <p>LAAM vznik dendritické struktury</p> <p>$d = 40 \mu\text{m}$ [30].</p>		

Při zhutnění práškové směsi pomocí SPS při teplotě 1150 °C, tlaku 50 MPa a výdrž 5 min, vzniká jemnozrná mikrostruktura o velikosti zrna 0,8 μm [2]. Aditivní zpracování práškové směsi vyžaduje pouze určitou velikost prášků. To limituje způsob přípravy prášku, avšak při aplikaci SLM vznikne zrno rozdílné velikosti závislé na směru nanášení. Ve směru podélném $d_x = 15,66 \mu\text{m}$, příčném $d_y = 12,98 \mu\text{m}$ a v nanášeném směru $d_z = 5,98 \mu\text{m}$ [29]. I přes fakt, že LAAM je další aditivní technologií, vytváří tato technologie dendritickou strukturu o velikosti primární osy 40 μm a hrubosti dendritu 3,6 μm [30]. Na finální mikrostrukturu je možné pozorovat jednotlivé průchody laseru.

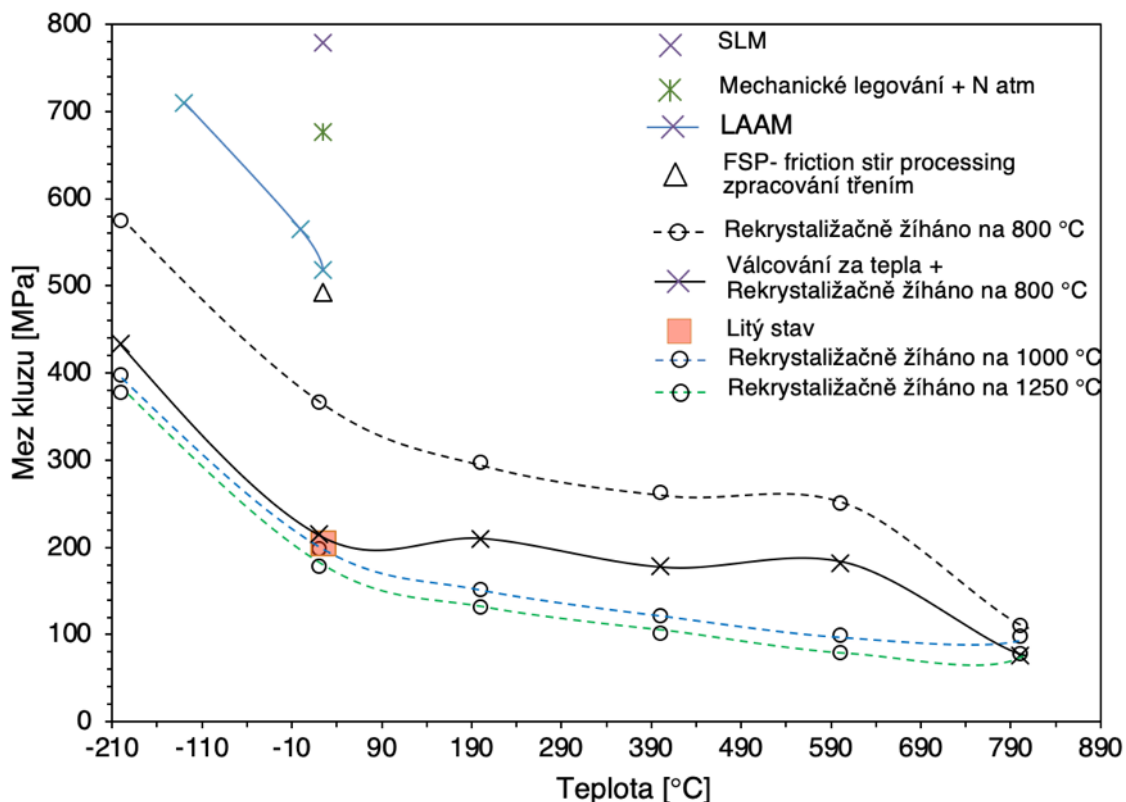
Mechanické vlastnosti

Slitina v litém stavu má při laboratorní teplotě nejnižší mez kluzu [4]. Následné žíhání při teplotě 800 °C umožňuje nárůst o 233 MPa, avšak aplikace vyšších žíhacích teplot nepřináší změnu vůči litému stavu [28]. Při použití jiných přípravných technologií FSP (Friction Stir Processing), LAAM, mechanického legování a SLM lze docílit až dvojnásobné meze kluzu litého stavu [29]–[33]. Mez kluzu tahových těles za jiných teplot než za laboratorní teploty, byla publikovaná pro zpracování materiálu pomocí žíhání (za různých teplot) a válcování za tepla.

Slitina v litém stavu při laboratorní teplotě dosahuje meze kluzu 200 MPa, a to díky dendritické struktuře, která v okolí os dendritů segreguje nečistoty. Rekrystalizačním žíháním se tyto dendritické shluky rozruší, viz tabulka 1.1. a s rostoucí teplotou žíhání dochází k růstu zrna. Rozdíl žíhání na 800 °C a 1250 °C na mezi kluzu tvoří necelých 200 MPa. S tím že žíhání na 800 °C dosahuje vyšší meze kluzu. Dále Otto uvádí, že při aplikaci tepelného zpracování dojde ke zlepšení mechanických vlastností při -200 °C, a to až trojnásobně ve srovnání s litým stavem při laboratorní teplotě [28]. Prodloužení do lomu ukazuje stejnou tendenci, byť by se dalo předpokládat, že s rostoucí mezí kluzu dojde i k nárůstu pevnosti a zmenšení tažnosti. Při aplikaci válcování za tepla a následném rekrystalizačním žíhání na teplotu 800 °C dojde ke zjemnění struktury na 4,4 μm a k následně nepatrné změně velikosti meze kluzu. S rostoucí teplotou dochází k fluktuaci v rozmezí 20 MPa a poklesu vlastností slitiny. Avšak s klesající teplotou má slitina tendenci zlepšit své mechanické vlastnosti.

Dle závislostí uvedených na Obr. 1.9 dosáhla metoda SLM nejlepší meze kluzu s hodnotou 778 MPa, a to díky své jemné struktuře a nanášení nových vrstev posunutých o 45 ° vůči ose zatěžování [29]. Směrnice přímky nárůstu meze kluzu v závislosti na poklesu teploty u slitiny zpracované pomocí LAAM a rekrystalizačního žíhání je stejná s tím rozdílem, že při zpracování pomocí LAAM dochází k nárůstu meze kluzu o 200 MPa, ale z mnohem vyšší meze kluzu za laboratorní teploty, a to přesto, že slitina má jemnou dendritickou strukturu.

Obecně se dá říci, že díky své jemnozrné struktuře je pro získání nejlepších možných vlastností při nízké a laboratorní teplotě nejvhodnější aplikovat LAAM, SLM, SPS.



Obr. 1.9 Závislost meze kluzu na teplotě pro slitinu CoCrFeMnNi v litém stavu [4] a zpracovanou pomocí: rekrytalizačního žihání při teplotách 800 °C, 1000 °C, 1250 °C [28], válcování za tepla a následném rekrytalizačním žihání na 800 °C [31], frikčního tření [32], LAAM [30], mechanického legování v nitridické atmosféře [33] a SLM [29].

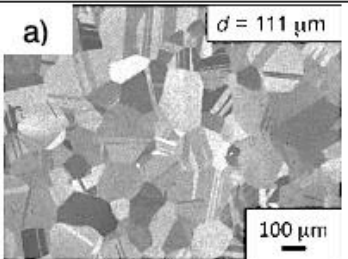
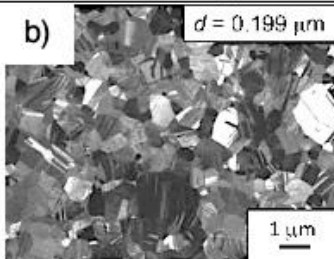
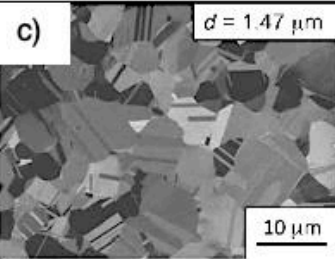
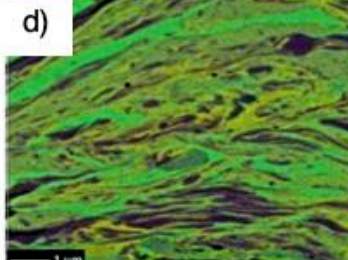
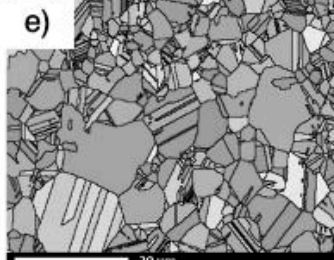
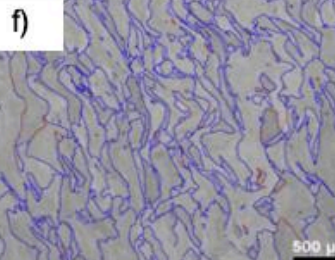
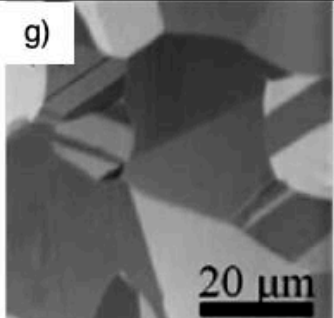
1.3 Středně entropická slitina CoCrNi

Yeh [19] poprvé definoval standardy entropických slitin. Cantor ve stejných letech představil několik slitin splňujících tyto standardy a jednou z těchto slitin je CoCrNi. Slitina patří do skupiny slitin se střední entropií (MEA), jejíž konfigurační entropie se nachází v rozmezí 0,5R a 1,5R, dle rozdělení z roku 2007. V teoretické rovině Yeh [19] předpokládal, že s rostoucím počtem prvků ve slitině poroste i velikost entropie, a tím bude mít materiál vyšší mez kluzu. Experimenty však ukázaly, že slitina o třech prvcích CoCrNi vykazovala vyšší hodnoty meze kluzu [34]. Při experimentování s výrobními procesy se ukázalo, že nejlepších vlastností této slitiny se dá docílit mechanickým legováním a následným zhuštěním prášku pomocí SPS nebo LAAM. Další možností je kombinace tváření, tepelného zpracování a následným HPT (High Pressure Torsion) zpracováním [35].

Mikrostruktura

Mikrostrukturu CoCrNi MEA lze ovlivnit mnoha způsoby, například legováním W, Ge, Nb atd., nebo aplikací tepelného zpracování, případně tváření. Přidané legury mohou způsobit aktivaci jiných deformačních systémů, nebo ovlivnit závislost meze kluzu na teplotě [36]–[38]. Z tohoto důvodu je v této kapitole sumarizován souhrn mikrostrukturních charakteristik slitiny CoCrNi zpracované různými technologiemi bez přídavku legur.

Tabulka 1.2 Velikost zrna CoCrNi v závislosti na použité technologii.

<p>a)  $d = 111 \mu\text{m}$ 12 h žiháno na 1200 °C $d = 111 \mu\text{m}$ [39]</p>	<p>b)  $d = 0.199 \mu\text{m}$ Žiháno na 700 °C, pak HPT $d = 0,199 \mu\text{m}$ [39]</p>	<p>c)  $d = 1.47 \mu\text{m}$ Žiháno na 900 °C, pak HPT $d = 1,47 \mu\text{m}$ [39]</p>
<p>d)  $d = -$ Mechanicky legováno $d = -$ [40]</p>	<p>e)  $d = 4,1 \mu\text{m}$ SPS $d = 4,1 \mu\text{m}$ [40]</p>	<p>f)  $d = 23 \mu\text{m}$ LAAM $d = 23 \mu\text{m}$ [41]</p>
<p>g)  $d = 22 \mu\text{m}$ Tavba v obloukové peci, válcováno za tepla a žiháno na 900 °C $d = 22 \mu\text{m}$ [38]</p>		

Pro upravení litého stavu slitiny produkované pomocí obloukové pece, jejíž chování není zcela zdokumentováno, je dobré se nejprve pokusit o zpracování pomocí metod, které jsou dobře známé, jako je třeba válcování za studena, za tepla nebo tepelné zpracování. Proto Slone aplikoval tavbu v obloukové peci s následným rekrytalizačním žiháním. Výsledná mikrostruktura byla tvořena zrnky o velikosti 875 nm [10]. Yoshida využil pro rozrušení lité struktury získané z obloukové pece válcování za studena s následným rekrytalizačním žiháním na 1200 °C po dobu 12 h. Došlo ke zhrubnutí zrna až na velikost 111 μm (viz tabulka 1.3 a). Následně tuto slitinu zpracoval pomocí HPT za teploty 900 °C. Získaná mikrostruktura měla velikost zrna 199 nm (viz tabulka 1.2 a), b) a c) [39]. Mechanické legování zajistilo nárůst tvrdosti směsi prášku a homogenní rozprostření prvků. Výsledná struktura po mletí má vzhled „zvířené vody“ - viz

tabulka 1.2 d). Vzniklá struktura je složena ze tří fází. Nejvíce zastoupenou fází je FCC s mřížkovým parametrem $a = 3533 \text{ \AA}$. Jako druhá nejvíce zastoupená fáze je BCC tvořena Cr s $a = 2884 \text{ \AA}$, třetí je fáze HCP tvořena prvkem Co s $a = 2487 \text{ \AA}$ a $c = 4,132 \text{ \AA}$. Objemový podíl těchto tří fází byl 51,2 % (FCC), 29 % (BCC) a 19,6 % (HCP). Při aplikaci metody SPS dochází ke zhutnění a snížení počtu fází na dvě. Hlavní fází je pak FCC, jež je zastoupena 94,4 % a objemově menší fází pak BCC s 5,6 %. Parametr mřížky zhutnělé fáze FCC je $a = 3565 \text{ \AA}$ a u fáze BCC činí $a = 2895 \text{ \AA}$. Zhutnělá mikrostruktura je uvedena v tabulce 1.2 e) [40]. Velikost zrna v tomto stavu není možné určit. Práškový stav slitiny je vhodný pro pokročilé technologie aditivní výroby součástí pomocí SLM nebo LAAM, tabulka 1.2 f). Velikost zrna, morfologie i celková plocha hranic zrn se značně liší od konvenční přípravy pomocí obloukové pece a následného žíhání, tabulka 1.2 g). Technologie pokročilé aditivní výroby však vyžadují stálost velikosti prachových částic, proto se používá technologie atomizace z tuhých těles slitiny [37].

Mechanické vlastnosti

Obecně lze říci, že tato slitina podobně jako CoCrFeMnNi má tendenci nárůstu mechanických vlastností s klesající teplotou při zachování tažnosti až 75 %, viz tabulka 1.3. Vzhledem k sofistikovaným úpravám samotné slitiny v litém stavu, nelze nalézt v literatuře údaje o mechanických vlastnostech nezpracované slitiny.

Z prací [34], [37], [38], [40], [41] pojednávajících o rozdílných metodách zpracování slitiny vykazovala kombinace rekrystalizace a HPT nejvyšší mez pevnosti s mezí kluzu, a to 2170 MPa a 652 MPa . Nárůst mechanických vlastností do této míry se dá vysvětlit zjemněním struktury na $d = 0,05 \text{ \mu m}$. Avšak díky takovému nárůstu meze kluzu došlo k poklesu tažnosti na 9 %.

Při zpracování práškové směsi pomocí mechanického legování byl použit BPR (Ball to Powder Ratio) 10:1 s nitridickou atmosférou. Mletí probíhalo po dobu 30 h při 25 ot/min. Zhutnění prášku, jak bylo provedeno technologií SPS při teplotě $1180 \text{ }^\circ\text{C}$, po dobu 10 min a při tlaku 30 MPa ve vakuu. Vzniklá jemnozrnná struktura dosahovala 652 MPa meze kluzu a 1024 MPa meze pevnosti, s tažností 25 % [42].

Z tabulky 1.3 ukazující aplikaci homogenizačního žíhání na $1200 \text{ }^\circ\text{C}/24 \text{ h}$ s následným kalením do vody a s následným válcováním za studena a rekrystalizačním žíháním při teplotě $1173 \text{ }^\circ\text{C}/1 \text{ h}$ zajistili, aby velikost meze kluzu při $-200 \text{ }^\circ\text{C}$ dosahovala vyšší hodnoty než za laboratorní teploty [34]. Chang při aplikaci rekrystalizačního žíhání na $800 \text{ }^\circ\text{C}$ dosáhl této meze kluzu již za laboratorní teploty [38]. Což je o něco vyšší mez kluzu než Wu [34]. Rozdíl mezi pevnostmi těchto dvou slitin vyrobených jinými technologickými postupy tkví ve vztahu Hall-Petche. Tento vztah dává do korelace velikost zrna a mez kluzu. Vyšší mez kluzu dosahuje slitina s jemnější strukturou. Tudiž technologický postup při rekrystalizačním žíhání na $600 \text{ }^\circ\text{C}$ zajišťuje vznik jemnější struktury.

Tabulka 1.3 Vliv technologie výroby tělesa na mez kluzu CoCrNi

zpracování slitiny	Teplota [°C]	Mez kluzu [MPa]	odkaz
obloukové tavení + homogenizováno při 1200 °C 24 h + kaleno do vody + válcování za studena 90 % redukce tloušťky + rekrytalizační žihání 1173 °C 1 h	-200 -70 25 200 400	510 390 300 232 228	[34]
Obloukové tavení + válcování za tepla + žihání na teploty: ○ 800 °C ○ 900 °C ○ 1000 °C	25 25 25	422 365 326	[38]
částečná rekrytalizace	25	1100	[10]
rekrytalizace 600 °C	25	380	[39]
rekrytalizace 600 °C + HPT	25	1880	[39]
mechanické legování + SPS	25	652	[42]
mechanické legování + LAAM	25	620	[41]

1.4 Disperzní částice

Díky rozvoji technologie SPS patentované v roce 1966 [43], jež umožňuje rychlé zhutnění prášku, je možné omezit pohyb oxidů v tavenině a limitovat jejich shlukování tak, jak je běžné při konvenční metalurgii. To otevírá možnost zpevňování připravovaných slitin pomocí vnesení různorodých kontrolovaných disperzí.

Na základě vývoje možnosti zpevnění slitin pomocí oxidických disperzí bylo zjištěno, že v případě přidání oxidů je třeba ověřit kompatibilitu tvrdosti oceli s přídatnými složkami při aplikaci mechanického legování. Pokud jsou přidávány oxidické částice tvrdší, není možné erodovat částice tak, aby došlo k disperzi jemných oxidů uvnitř kovu (Y_2O_3 nebo Al_2O_3). Proto byla prozkoumána druhá možnost, jak tyto částice vytvořit, a to pomocí vnitřní oxidace oxidovatelných prvků (Al nebo Y). To vede k přípravě slitiny se stejnými mechanickými vlastnostmi jako při přímém přidání oxidů s tím rozdílem, že není třeba ověřovat případnou kompatibilitu tvrdosti slitiny přídatnými složkami a oxidy [44]. Takto vnesené disperzní částice kladně ovlivňují teplotní i mechanickou odolnost slitiny. Při aplikaci na jednofázovou slitinu HEA CoCrFeMnNi dojde

ke zpevnění pomocí zjemnění zrnitosti a tvorbou dislokační bariéry. Nárůst meze kluzu nastal o 30 % při laboratorní teplotě a při 800 °C o 70% [2]. Creepové zkoušky potvrzují zpevňující efekt disperzí oxidů [45]. Al₂O₃ poskytuje větší zpevňující efekt než Y₂O₃ při rostoucí teplotě, díky snižování napětí v okolí částice způsobené velkým rozdílem mezi Youngovými moduly Al₂O₃ a feritickou maticí. Tato oblast se sníženým napěťovým polem zachycuje dislokace pohybující se v okolí částic. Na základě toho při teplotě 600 °C je částice Al₂O₃ schopna zpevnit své okolí na rozdíl od Y₂O₃, které ztratí účinek vlivem nekonzervativního pohybu dislokace [46].

Pro vytvoření komplexní znalosti zpevňujících mechanismů je třeba zjistit vlivy dalších typů zpevňujících částic. Proto byl pro tuto studii zvolen nitrid hlinitý jako reprezentant tvrdostně nekompatibilní částice s maticí a jako tvrdostně kompatibilní byla zvolena částice hexagonálního nitridu boru, jež je díky svým mechanickým vlastnostem využíván především jako mazivo.

Nitrid hlinitý AlN

Nitrid hlinitý AlN má hexagonální krystalovou strukturu s kovalentními vazbami mezi prvky. Pevnost v tahu při laboratorní teplotě je 270 MPa a tvrdost 1151 HV_{0,1}. Modul pružnosti je 310 GPa a bod tání se nachází při teplotě 2750 °C. Jedná se o materiál, který je stabilní do velmi vysokých teplot v inertní atmosféře, avšak na vzduchu dochází k oxidaci povrchu při 700 °C a k tvorbě oxidické vrstvy chránící zbylý materiál. Při překročení teploty 1370 °C dochází k překonání této vrstvy a dochází k oxidaci celého materiálu. Tato keramika se vyznačuje malým koeficientem roztažnosti, dobrými dielektrickými vlastnostmi a vysokou teplotní vodivostí. Chemickou odolnost představuje vůči chloridům, solím a taveninám kovů slitin Cu, Al a dalším [47].

Nitrid boru BN

Nitrid boru existuje v několika možných krystalových uspořádáních včetně amorfní formy. Za nejstabilnější strukturu je považováno hexagonální uspořádání, jako druhé nejstabilnější je krychlové uspořádání a jako nejméně stabilní uměle vytvořená Wurtzitova forma BN. Mez pevnosti se pohybuje od 27 do 83 MPa. Tvrdosti jsou zaznamenány v tabulce 1.4. Teplota tavení je v rozmezí 2877 °C a 3123 °C [48].

Amorfní typ se díky teplotní a elektrické vodivosti aplikuje pro polovodiče.

Hexagonální a kubická forma nitridu boru je teplotně stabilní na vzduchu až do 1000 °C, ve vakuu do 1400 °C a v inertní atmosféře do 2800 °C. Hexagonální BN je nejrozšířenější. Jedná se o dobré mazivo při nízkých i vysokých teplotách. Jeho zásadní výhodou při použití jako mazivo je, že nevyžaduje molekuly kapaliny nebo plynu zachycené mezi vrstvami. Je chemicky inertní a taveniny kovu jej nesmáčí. Při vysokoteplotním stlačení se dá vzniklý výlisek obrábět konvenčními technologiemi obrábění.

Kubický bor je díky své tvrdosti (viz tabulka 1.4) používán jako brusivo pro slitiny na bázi železa a niklu a pro slitiny jim podobné, a to z důvodu své nerozpustnosti. Při kontaktu s kovy se dobře váže díky tvorbě kovových boridů na mezivrstvách [49].

Tabulka 1.4 Srovnání jednotlivých fází nitridu boru [49].

Typ BN	Hustota [kg/m ³]	Tvrdost [GPa]
Amorfní	2280	10
Hexagonální	2100	-
Kubický	3450	45
Wurzite	3490	34

1.5 Základní principy aplikovaných experimentálních metod

Mechanické legování

Proces samotný je založen na pohybu mlecího média v mlecí misce. Při pohybu mlecího média (např. mlecích kuliček) dochází k současné silné deformaci vloženého prášku/prášků. Dochází k opakovanému zplošťování prachových částic, jejich svařování za studena, rozmělnění a opětovnému svaření. Po určité době aplikace tohoto postupu obsahuje mlecí miska prachové částice totožného chemického složení tvořené mechanickou směsí vložených prášků.

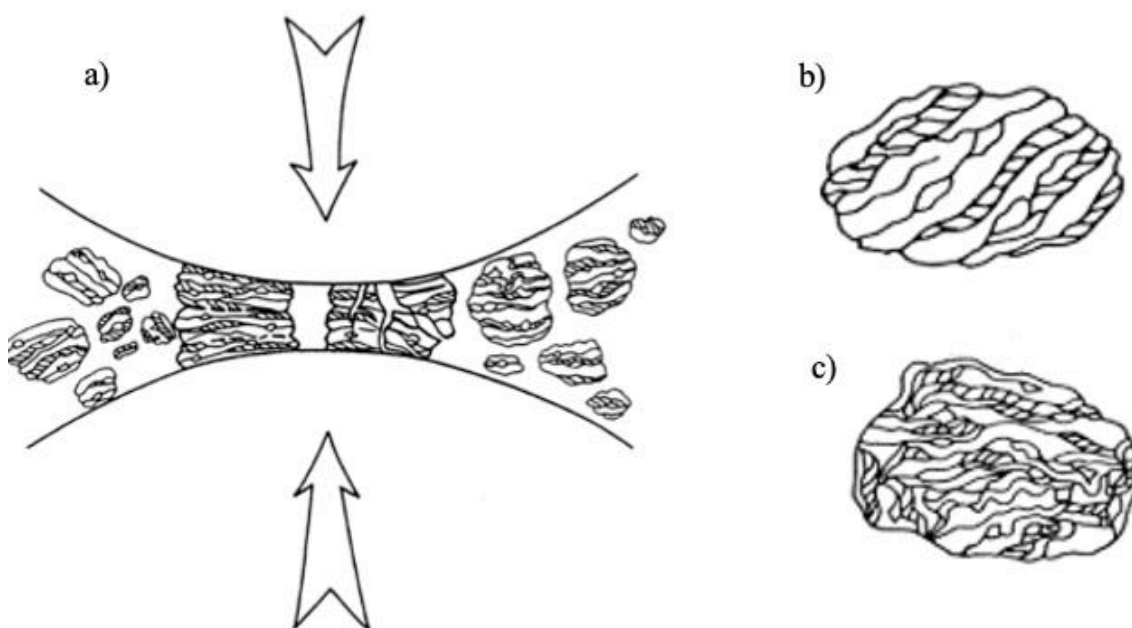
Metoda byla vyvinuta firmou INCO (Internacional Nickel Company) v roce 1960 pro přípravu niklových super slitin zpevněných oxidickou disperzí. Tým, jenž vyvinul tuto technologii vedl J. S. Benjamin. [23], [50], [51]. Tato technologie umožňuje přípravu slitin, jež by konvenčními metodami odlévání nebylo možné vyrobit, nebo přípravu kompozitních materiálů různých druhů.

Celý mlecí proces a jeho výsledné rozložení prášků se dá ovlivnit deformačními charakteristikami výchozích prášků. Morfologie výsledných prášku může být modifikována dvěma různými způsoby. Záleží pouze na výchozích částicích, zda jsou houževnaté nebo křehké. Pokud jsou výchozí prášky houževnaté částice, sloučené vrstvy se překrývají a vytvářejí studené svary. Vznikají vrstvené práškové částice, tvořené mikrostrukturou lamelárního tvaru. Křehké částice mají sklon být obaleny tvárnými složkami. Tím se vytváří kompozit složený z měkkých a křehkých částic. Problematickým dějem spojeným s mechanickým legováním je znečištění připravovaného prášku. Pokud nejsou povrchy mlecí nádoby a mlecích těles potaženy vrstvou pro prevenci kontaminace mletého prášku nečistotami, dochází k zanášení částic obroušených ze stěn mlecí misky a mlecích těles do finální směsi.

Samotný proces mechanického legování lze popsat pomocí tří stádií. V počátečních stádiích zpracování je každá částice prášku měkkého kovu zploštěna, vzniká lamelární struktura. Velikost těchto částic se může lišit o stovky mikrometrů. Zpočátku nedochází ke zploštění všech částic směsi stejnou měrou, a to díky rozdílným deformačním charakteristikám částic různých velikostí. To zapříčiňuje rozprostření disperze podél lamelárních hranic, Obr. 1.10 b). Chemické složení napříč lamelární strukturou se bude lišit. S pokračováním mechanického legování dochází k opakovanému svařování za studena a lomu tvrdých či deformačně zpevněných částic. To způsobuje homogenizování struktury. V této fázi se částice skládají ze spletých lamel, Obr. 1.10 c). Částice mají velký obsah krystalických defektů – dislokací, vakancí a poruch hranic zrn. Srážky a tření

koulí a srážky a tření prášku o stěny mlecí misky způsobuje zvýšení teploty celého systému, což vede k urychlení difuze mezi spojovanými částicemi. Tvorba slitiny (buď stabilní nebo metastabilní fáze) nastává v důsledku kombinovaného účinku všech těchto faktorů. Zpracování a disperze oxidu se stává rovnoměrnější. Ve finální fázi jsou lamely nejjemnější. Složení jednotlivých částic prášku se blíží celkovému složení výchozí směsi. Mikrotvrdość částic dosahuje saturační úrovně díky akumulaci deformační energie. Po dokončení procesu již nejsou lamely rozeznatelné optickým mikroskopem. Nastává ustálený stav, kdy už další mechanické zpracování nemá význam.

Tato technologie má mnoho proměnných a je možné vhodně ovlivnit mnoho aspektů celého procesu mechanického legování. Volbou typu mlýna lze urychlit či naopak zpomalit průběh legování. Lze kontrolovat teplotu mlecí nádoby a tím potlačit, anebo naopak urychlit difuzní procesy probíhající v mletém prášku. Teplotou lze také kontrolovat mechanické vlastnosti prášku. Průběh mechanického legování lze také kontrolovat velikostí použitých mlecích těles, a tím sledovat velikost energie srážky těles, a tudíž množství energie předané mletému prášku. Podmínek ovlivňujících mechanické legování je mnoho, a ne všechny se dají zcela kontrolovat. Níže jsou uvedeny základní podmínky.



Obr. 1.10 Částice při mechanickém legování. Znázornění mlecího efektu při dopadu koule na kouli, kdy se v meziprostoru nachází mletý prášek a), počáteční stav mletých částic b), středně pokročilý stav mletých částic c) [52]

Druhy mlecích mlýnů

Mechanické legování je založeno na využívání síly vzniklé při kontaktu výchozího prášku a mlecího média uvnitř mlecích zařízení. V následujících odstavcích budou uvedeny příklady z jednotlivých skupin mlýnů:

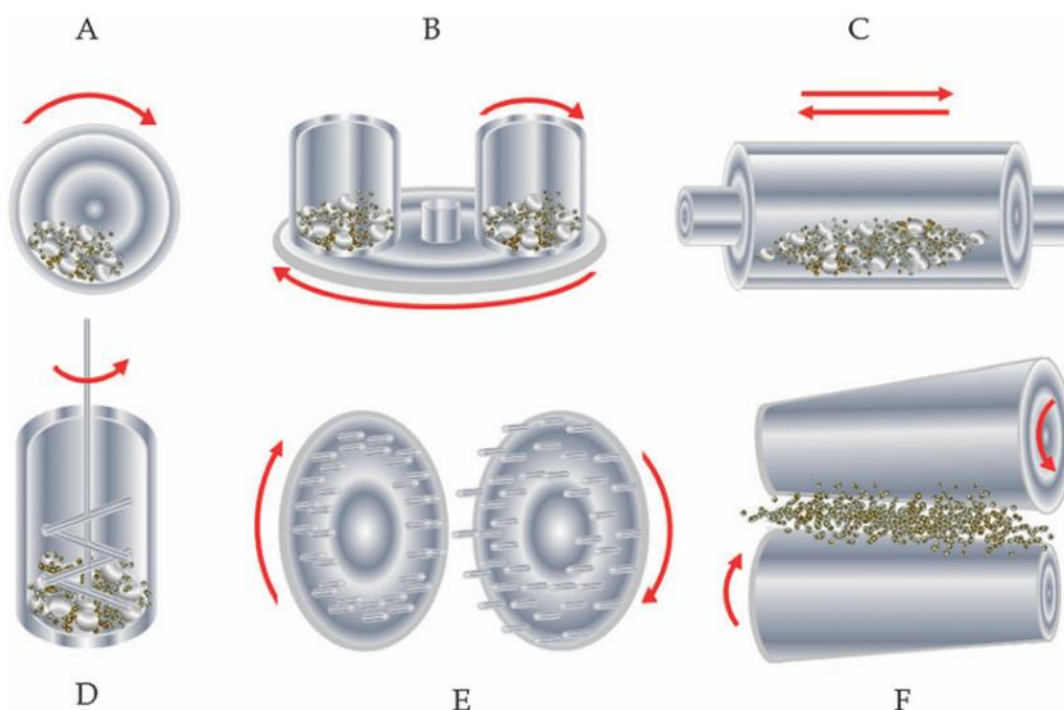
- Bubnový mlýn umožňuje zpracovávat velké množství materiálu až v řádu tun. Pohyb bubnového mlýnu je okolo horizontální osy s přidáním mlecího média v podobě ocelových kuliček vyplňující buben do ½ svého objemu, Obr 1.10 A. Pro dosažení úspěšnějšího mletí je možné využít kritické rychlosti otáčení, kdy kuličky v prostoru

bubnu mají dostatek energie pro dosažení maximální výšky s následným oddělením od stěny bubnu a volným pádem na dno mlecího prostoru [53].

- Planetové mlýny mají kapacitu mezi desítkami až stovkami gramů. Mlecí nádoba je upevněna na hlavní otáčející se disk, mlecí nádoba se otáčí okolo své osy proti směru pohybu hlavního disku. Tento pohyb se nazývá planetární, odtud tedy pramení i název pro tento typ mlýna, Obr 1.10 B. Při mletí materiálu dochází ke tření a nárazu. Tření se uplatňuje při odvalování koule po stěnách misky a při změně orientace dostředivých sil dochází k oddělení koule od stěny mlecí misky a dochází k nárazu. Tato technologie umožňuje mletí několika vsázek zároveň. Další možností je výroba mlecí misky z různých materiálů [53].

- Attritor umožňuje mletí 0,5 až 40 g vsázky najednou. Na Obr 1.10 D je zobrazeno konstrukční schéma a naznačen směr pohybu mlýna. Ten je složen z vertikálního bubnu, ve kterém se otáčí hřídel, na kterou jsou napojena ramena svírající pravý úhel s osou otáčení. Samotná mlecí nádoba se nepohybuje. Tudíž je energie potřebná pro mletí dodávána skrze tento hřídel. Rychlost mletí je nižší nežli u planetárního mlýna, ale 10krát vyšší nežli u bubnového mlýna.

Další typy užívaných mlýnů, jako např. vibrační mlýn, válcovací mlýn a další jsou zobrazeny na Obr 1.10 [53].



Obr. 1.10 Ukázka různých druhů mlecích mlýnů A – Bubnový mlýn, B – Planetární mlýn, C – Vibrační mlýn, D – Attritor, E – Výstupkový mlýn (Pin Mill), F – Válcovací mlýn [54]

Typ mlecího média

Používají se mlecí koule rozmanitých velikostí, tyčinky různých délek a průměrů.

Výrobní materiál mlecího média

Díky značnému otěru dochází k uvolňování materiálu z mlecího média do směsi samotné. Tento vliv se dá limitovat použitím tvrdokovového mlecího média nebo snížením teploty mletí.

Doba mletí

Doba mletí by neměla být zbytečně prodlužována, dochází totiž k otěru mlecího média do směsi a s rostoucím časem roste i množství, které se obrousí. Tento jev způsobuje změnu chemického složení mleté směsi. Doba by měla být stanovena tak, že finální produkt má homogenní rozprostření vsázkových prášků v prachových částicích [51], [53], [55].

Mlecí prostředí

Mletí může probíhat v plynné atmosféře nebo v kapalném skupenství. Plynná atmosféra je zvolena, pokud jsou prvky obsažené v atmosféře mlecí misky požadovány ve finální slitině. Obvykle se používá atmosféra s kyslíkem, dále lze použít dusík, argon, vodík nebo jiné plyny. Argon a vodík jsou prvky, které nejsou ve finální směsi stabilní. Přidání kapalně složky do mlecí nádoby slouží především k ochraně nově vzniklých povrchů při rozlomení mletých částic a zabránění jejich dalšímu spojování. Díky tomu vzniká prášek o menší velikosti částic. Jako kapalně médium se používá voda, aceton nebo etanol. Možností je také mletí ve vakuu, kdy se naopak snažíme zabránit jakékoli kontaminaci prášku mlecím prostředím.

BPR – Ball to powder ratio

Jeden z důležitých parametrů, který udává, jaký je váhový poměr mezi mlecími koulemi a práškem je BPR. Za předpokladu neměnného poloměru misky se při zvětšujícím váhovém poměru mlecích koulí ku mletému prášku snižuje volná cesta pohybu koulí a dochází ke zvýšení počtu srážek. Obecně používaný poměr je v intervalu mezi 5:1 a 30:1. Pro vědecké práce se používá váhový poměr 10:1 [56]–[58] a dále se objevují práce používající 5:1 [59] nebo i 20:1 [60]. Dopadová energie je ovlivněna velikostí mlecích koulí, poloměrem misky, BPR a rychlostí otáčení.

Velikost mlecích koulí

Velikosti se pohybují od 10 mm do 150 mm. Volba velikosti koulí se odvíjí od požadované dopadové energie. Tato energie je závislá na více faktorech, proto bude shrnuta pod jednotlivými podmínkami.

Průměr mlecí misky

Za předpokladu, že jsou otáčky a velikost mlecího média konstantní bude poskytovat miska s větším poloměrem vyšší kinetickou energii mlecím koulím. Díky možnosti urazit větší dráhu. Zatímco miska s menším poloměrem bude mít nižší dopadovou energii mlecího média. Díky menšímu pro získání této energie. Tím pádem se bude mlecí médium většinu času smýkat po stěně misky.

Výška mlecí misky

Vzhledem k rozmanitosti trhu je možné zakoupit různé rozměry. Výška misky má však vliv na uspořádání mlecího media uvnitř mlecí misky.

Velikost otáček

Pohyb mlecích koulí může být ovlivněn velikostí otáček. Je možné dosáhnout toho, že koule se kutálí na stěně nádoby (teplota roste rychleji), nebo při menších otáčkách lze dosáhnout účinku, kdy se koule uvolní ze stěny a poté dopadají na prášek, který se pohybuje na stěně mlecí misky. Podobný efekt jako je na Obr 1.11.

Teplota mletí

Při mletí se používají prvky měkčí s prvky tvrdšími. Benjamin zkombinoval Ni (638 HV) s tvrdším Cr (1060 HV). Tyto tvrdší prvky se rozlamují a vnikají do Ni. Při zvýšení teploty by mohlo dojít k takové plastifikaci vložených prvků, že by se začali zachytávat na stěnách misky nebo na mlecích koulích. Proto se při této metodě nedoporučuje zvyšovat teplotu. Zvýšení teploty je způsobeno samovolně skrze tření.

Spark Plasma Sintering – SPS

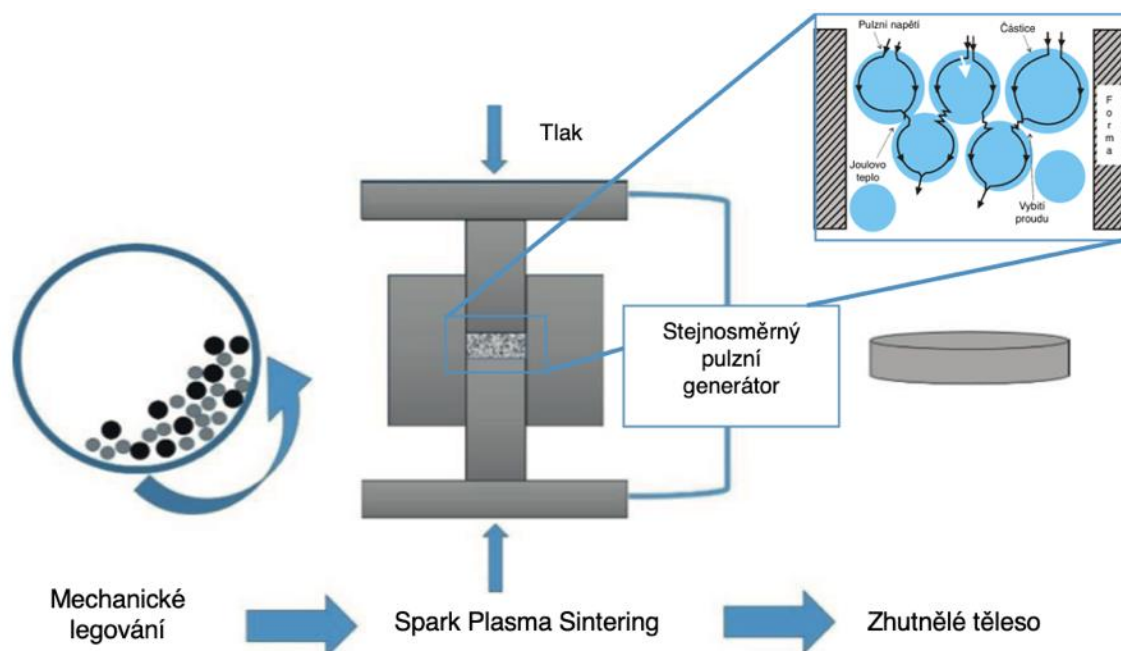
Spark plasma sintering je metoda založená na zhutňování prášků ve vysokém impulsním stejnosměrném proudu spolu s vysokým tlakem používaným pro vodivé nebo nevodivé materiály. Tuto metodu lze popsat mnoha teoriemi, ale hlavní z nich je založena na teorému nazývaném mikro jiskrová plazma (Spark Plasma Sintering). Jedná se o jiskřící proud s vysokou energií, kdy mikro napětí stejnosměrného proudu vytváří plazmu kondenzovanou v malém prostoru.

Pracovní teploty se pohybují mezi 200 °C až 2400 °C. Konvenční technologie pracují při teplotách od 200 °C do 500 °C a více. Díky tomu SPS spadá do kategorie nízkoteplotních metod zpracování. Celý proces trvá 5–25 min. Tento čas neumožňuje nekontrolovaný růst zrna a změnu mikrostruktury. Zjednodušený náčrt základního principu je ukázán na Obr. 1.12 .

Technologie byla patentována v roce 1933. Rozmach nastal poté, co vypršela patentová ochrana a započala produkce přístrojů s touto metodikou v mnoha firmách. I přes stáří této technologie se jedná o technologii v rané fázi rozvoje. Zdá se, že způsoby zpracování práškovou metalurgií pro výrobu materiálů na bázi HEA mají oproti lící cestě rozumné výhody. Zpracované slitiny mají tendenci poskytovat materiál s vynikajícími mechanickými vlastnostmi ve srovnání s litym stavem. Avšak slinování jednotlivých kovů za vzniku vysoce-entropické slitiny není tak jednoduché. Aby bylo možné získat homogenní strukturu je třeba před slinováním aplikovat mechanické legování nebo částečné natavení směsi, a to obzvlášť pokud se používají kovy s rozdílnými teplotami tavení a difuzní rychlostí. Další možností, kterou tato technologie umožňuje, je přidání keramických či dalších přísad, jež by se při použití konvenční metalurgie shromažďovaly v jedné části taveniny. U tohoto typu zpracování tyto přídavné složky mohou snížit poróznost finálního tělesa [61].

Proces slinování je prováděn ve čtyřech krocích. Prvním krokem je odstranění plynu z oblasti slinovací formy a tím vytvoření vakua. Po aplikaci tlaku v druhém kroku následuje třetí krok s odporovým zahříváním, poté pokračuje čtvrtý krok – ochlazení, viz

Obr. 1.13. Pokud se jiskra generuje do prázdných prostorů nebo kontaktních bodů práškových částic, místní teplo generované v prostoru grafitové formy vede k dočasnému zvýšení teploty na více než 1000 °C. Tato teplota vede k odpařování a tání částic prášku na povrchu a k odpařování nečistot. Při sepnutí prochází proud elektronů skrze částice, částice jsou nataveny a následně dochází k vytvoření krčků mezi jednotlivými částicemi. Následuje pozice, kdy se znovu vytváří vakuum (vypnuto). Popis tohoto mechanismu je zobrazen v Obr. 1.11. Na tento obrázek dále plynule přechází schéma jednotlivých kroků v Obr. 1.13. Při opakování celého procesu dojde ke spojení prachových částí pomocí vysokorychlostní difuze [61].

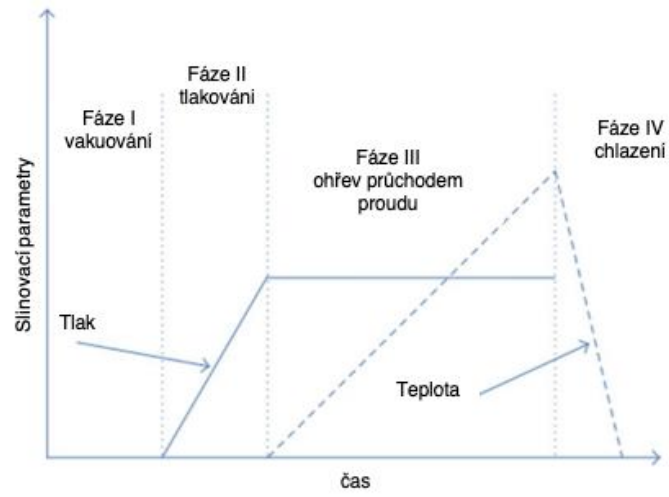


Obr. 1.12 Schematický diagram SPS [62].

Díky použití grafitové formy se jedná o termicky efektivní metodu. Kdy dochází k využití téměř ideálních teplotních i elektrických vodivostních parametrů grafitu. To umožňuje skvělé podmínky pro homogenizaci a vysokou kvalitu slinování, čistotu povrchu, aktivaci povrchů a lepší disperzi jisker. Je důležité však počítat s difuzí uhlíku na rozhraní mezi grafitovou formou a zhutňovaným práškem.

SPS je způsob vhodný pro všechny práškové materiály. Obzvláště je vhodný pro výrobu nanokrystalické struktury. To umožňuje výrobu materiálů s nanokrystalickou strukturou obsahující mnohem větší plochu hranice zrn na jednotkový objem. Konvenční metody musí aplikovat tepelné zpracování pro získání takové jemnozrnné struktury. Další možností tohoto materiálu je aplikace pro vysokoteplotní nástroje, oblasti vyžadující vysokou poptávku po skvělých mechanických vlastnostech s nejnižší možnou hmotností.

Dalším pokrokem v této metodě je slinování prášků bez pojiv. Pojiva degradují rychleji kvůli jejich chemickému opotřebení, snižují hodnoty tvrdosti, houževnatosti a oxidaci, která urychluje vše předešlé. To umožňuje mnoho aplikací v oblastech, kde by pojiva byla problémem [37], [62].



Obr. 1.13 Čtyři hlavní kroky slinování technologií SPS (přeloženo do češtiny) [63].

2 Experimentální část

Cílem práce bylo připravit a charakterizovat vysoce- (CoCrFeMnNi) a středně entropické slitiny (CoCrNi) na bázi Cantorovy slitiny zpevněné nitridy Al a B. Slitiny byly připraveny mechanickým legováním z atomárních (jednosložkových) prášků a přidáním čistých nitridů Al a B v průběhu mechanického legování. Takto připravené kompozitní prášky byly zhutněny metodou spark-plasma-sintering. Z takto zhutněných prášků byly vyrobeny zkušební tělesa pro mechanické zkoušky, které umožnily posoudit účinnost mechanického legování pro přípravu nitridické disperze a její vliv na vlastnosti studovaných slitin.

2.1 Použité vstupní prášky

K přípravě slitin byly použity prášky vysoké čistoty (>99 %) a kontrolované velikosti částic ($45 \div 150 \mu\text{m}$), aby výsledná chemická homogenita připravovaných prášků byla co nejvyšší. Použité prášky jsou shrnuty v tabulce 2.1.

Tabulka 2.1 Prášky použité pro přípravu experimentálních slitin.

Prvek	Výrobce	Číslo šarže	Čistota*	Velikost částic*
Co	Sigma-Aldrich	266647	>99.9 %	<150 μm
Cr	Sigma-Aldrich	266299	>99 %	<45 μm
Fe	Sigma-Aldrich	12310	>99 %	<60 μm
Mn	Sigma-Aldrich	266132	>99 %	<45 μm
Ni	Sigma-Aldrich	266981	99,7 %	<50 μm
AlN	Sigma-Aldrich	593044	>99.9 %	<100 nm
BN	Sigma-Aldrich	790532	>99.9 %	<150 nm

* hodnoty převzaté z technických listů použitých prášků

2.2 Parametry při zpracování experimentálními metodami

Mechanické legování

Mechanické legování bylo realizováno pomocí planetového kulového mlýnu. Tato technologie je zavedena na pracovišti ÚFM AVČR a její účinnost byla ověřena na celé škále již dříve připravených disperzně zpevněných materiálů [2], [40], [44], [45], [64]–[68].

Dle ekvi-atomárního poměru byly naváženy vstupní prášky, které byly následně vloženy do mlecí misky o odpovídajících hmotnostech – viz Tabulka 2.2. Mechanické legování bylo realizováno v planetovém kulovém mlýnu Pulverisette 6 (Fritsch, Německo) v ocelové mlecí misce vyrobené z nástrojové oceli 19 452 a za použití 21 ks ocelových mlecích koulí o průměru 25,4 mm (1 palec) z ložiskové oceli 14 109. Hmotnostní poměr mlecích koulí a mletého prášku (BPR – ball to powder ratio) byl pro každé mletí stejný a to 14,12. Mletí prášku probíhalo v prostředí s nízkým tlakem atmosféry cca $1,33 \times 10^{-11}$ Pa. Atmosféra byla z mlecí misky odsáta pomocí rotační vývěvy model VE215N (Value, Čína). Mletí probíhalo celkem po dobu 24 hodin, a to první tři hodiny při otáčkách 250 ot.min⁻¹ a následně po dobu 21 hodin při otáčkách 350 ot.min⁻¹ (míněny jsou otáčky hlavního unášecího disku mlýna, otáčky samotné mlecí misky jsou u

použitého mlýna nastaveny pevně v poměru 1: -1,82 vůči otáčkám hlavního unášecího disku).

Tabulka 2.2 Přehled směsí použitých pro přípravu experimentálních slitin.

slitina	Co [g]	Cr [g]	Fe [g]	Mn [g]	Ni [g]	AlN [g]	BN [g]
CoCrFeMnNi	21,02	18,54	19,92	19,59	20,93	-	-
CoCrFeMnNi+AlN	21,02	18,54	19,92	19,59	20,93	0,50	-
CoCrFeMnNi+BN	21,02	18,54	19,92	19,59	20,93	-	0,50
CoCrNi	34,74	30,65	-	-	34,60	-	-
CoCrNi+AlN	34,74	30,65	-	-	34,60	0,50	-
CoCrNi+BN	34,74	30,65	-	-	34,60	-	0,50

Zhutnění prášků

Zhutnění mechanicky legovaných prášků bylo provedeno na Ústavu fyziky plazmatu AVČR v Praze slinováním metodou spark-plasma-sintering zařízením HP D10-SD (FCT System GmbH, Německo). Slinování směsi práškového materiálu probíhalo při výdrži 5 minut na teplotě 1150 °C a při tlaku 50 MPa. Výsledný výlisek měl průměr 30 mm a tloušťku 6 mm. Po slinování nebylo na tělesa aplikováno žádné tepelné zpracování a zhutněné materiály byly dále studovány ve stavu po slinování.

Analytické metody

Chemické složení hutných slitin bylo studováno pomocí energicky disperzní spektroskopie (EDS – Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) za použití rastrovacího elektronového mikroskopu Lyra 3 XMH FEG/SEM (Tescan, Česká republika) a EDS detektoru X-Max80 (Oxford Instruments, Velká Británie) s řídicím systémem Aztec (Oxford Instruments, Velká Británie). Totožný mikroskop byl použit i pro sledování mikrostruktury slinutých slitin pomocí difrakce zpětně odražených elektronů (EBSD – Electron BackScatter Diffraction) za použití EBSD detektoru (Oxford Instruments, Velká Británie).

Fázové složení prášků a hutných slitin bylo studováno pomocí difrakce rentgenových paprsků přístrojem X'Pert PRO (PanAnalytical, Velká Británie) s uspořádáním Bragg-Brentano, Co K-alfa zářením. Ze získaných difrakčních záznamů byl odhadnut mřížkový parametr prášků a slitin pomocí porovnávací metody.

Tvrdość prášků a hutných slitin byla studována pomocí instrumentovaného tvrdoměru Zwick/Roell Z2.5 s tvrdoměrnou hlavou ZHU0.2 (Zwick/Roell, Německo) zatížením 0,1 kg a pomocí Zwick/Roell ZHN Vickers indentorem. Ze záznamu instrumentované zkoušky tvrdosti byl vyhodnocen také indentační modul pružnosti metodou Oliver-Pharr ([ČSN EN ISO 6507-1], Kan *et al.*, 2013).

Hustota zhutnělých těles byla určena Archimedovou metodou porovnáním hmotnosti vzorku na vzduchu a vzorku ponořeného ve vodě. Hmotnosti byly určeny pomocí váhy SI-234 (Denver Instrument, USA) vybavené příslušenstvím pro měření hustoty.

Vzorky pro pozorování mikrostruktury a měření tvrdosti byly připraveny standardními metalografickými metodami. Práškový, nebo hutný vzorek byl zalisován do pryskyřice PolyFast (Struers, Dánsko) a následně upraven broušením standardními metalografickými metodami a povrch vzorku byl dokončen leštěním diamantovou pastou o hrubosti 1/4 μm . Povrch vzorků použitých pro EBSD analýzu byl upraven mechanicko-chemickým leštěním za použití suspenze koloidního křemíku OPS (OPS – oxide polishing suspension).

Zkouška tahem byla realizována dle ČSN EN 10002-1 na plochých tělesech o nominálním měrném průřezu $3 \times 1 \text{ mm}^2$ a měrné délce 14 mm. Ploché tahové vzorky byly ze ztuhnutých těles vyrobeny pomocí elektrojiskrového obrábění a jejich povrch byl upraven broušením a leštěním diamantovou pastou o hrubosti 1 μm . Tahové zkoušky probíhající za laboratorní teploty byly realizovány na elektromechanickém zkušebním stroji Zwick/Roell Z50 (Zwick/Roell, Německo) s kontaktním snímačem deformace Multisens (Zwick/Roell, Německo). Tahové zkoušky probíhající za teploty 800 °C byly realizovány na elektromechanickém zkušebním stroji Zwick/Roell Kappa (Zwick/Roell, Německo) v argonové ochranné atmosféře.

2.3 Výsledky a diskuse

Mechanické legování prášků

Na základě Tabulky 2.2 byly mechanickým legováním připraveny směsné prášky vysoce a středně entropických slitin CoCrFeMnNi a CoCrNi a jejich varianty obsahující AlN a BN.

V průběhu mechanického legování došlo k homogenizaci vložených práškových směsí a vzniku směsných prášků připravovaných slitin. V Tabulce 2.3 jsou uvedeny výsledky EDS chemických analýz částic prášku. Z uvedených výsledků je patrné, že prášek po mechanickém legování obsahoval zvýšené množství Fe, menší množství Si a nečistot, jako je Y nebo Ti, které byly do prvkové směsi zaneseny na povrchu mlecích koulí. Zvýšená přítomnost prvků Fe a Si v mechanicky legovaných prášcích byla způsobena otěrem mlecí misky a mlecích koulí v průběhu mechanického legování. Otěr je inherentní vlastností této metody přípravy prášku a jeho eliminace je v podstatě nemožná, včetně eliminace kontaminace mletého materiálu materiálem z předchozího mletí. V případě průmyslové produkce dané slitiny je možné vyrobit mlecí nádobu a mlecí tělesa z materiálu podobného chemického složení a případný otěr těchto částí pak není na závadu. V případě laboratorní přípravy experimentálních slitin je však tento postup nerealizovatelný. Prvky s atomárním číslem menším jak 11 je třeba vyhodnocovat za sníženého urychlovacího napětí. Při použití tohoto napětí je získána vyšší přesnost měření. Při použití vysokého napětí dochází k překryvu energických vrcholů a je velice těžké odlišit jednotlivé vrcholy od sebe a přiřadit jim správné prvky [70]. EDS mapa byla sestavena při urychlovacím napětí 18 keV, které neumožňuje snímat přesné hodnoty prvků obsažených ve slitině a při kterém dochází ke zmiňovanému překryvu. Proto byla detekce těchto prvků neúspěšná. Avšak přítomnost hliníku byla ověřena, tudíž se dá empiricky předpokládat, že se jedná o Al.

Tabulka 2.3 Výsledky měření chemického složení mechanicky legovaného prášku.

slitina	obsah chemického prvku [hm. %]										
	Co	Cr	Fe	Mn	Ni	Si	Al	B	N	Y	Ti
CoCrFeMnNi	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CoCrFeMnNi+AlN	20,6	18,6	20,6	19,5	20,2	0,1*	0,4	-	-	-	-
CoCrFeMnNi+BN	20	18,2	21,2	19	19,6	0,2*	-	-	-	-	0,2*
CoCrNi	32,6	29,4	5,7*	-	32,1	0,2*	-	-	-	-	-
CoCrNi+AlN	33	29,7	4,6*	-	32	0,2*	0,5	-	-	-	-
CoCrNi+BN	32,1	29,5	4,6*	-	32,2	-	0,8	-	-	0,8*	-

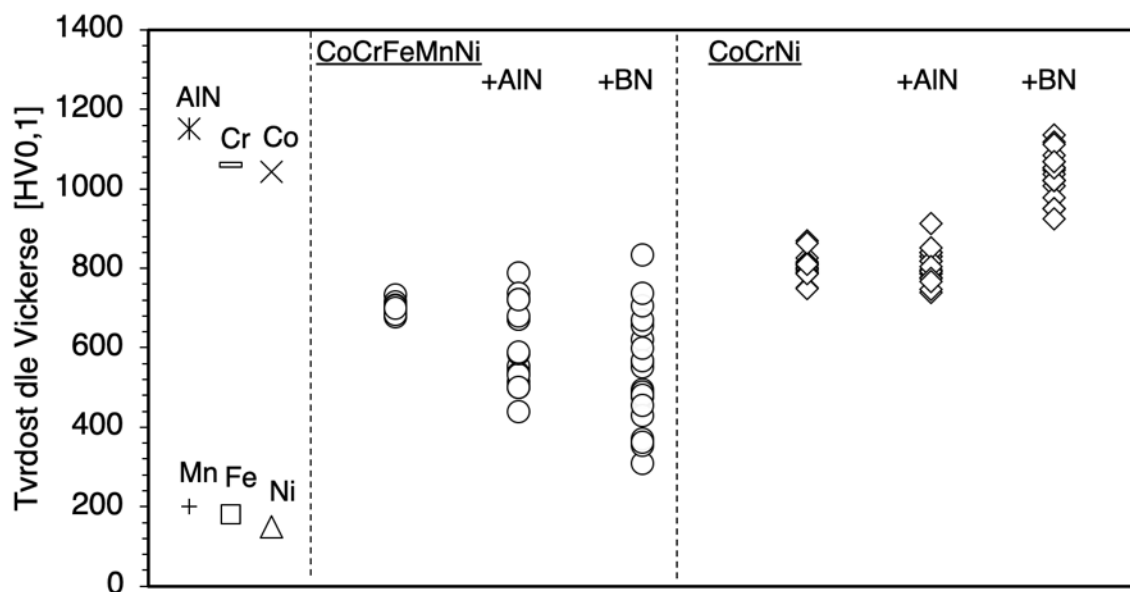
Chemická analýza EDS provedena z plochy o rozměru cca 83x63 μm .

* kontaminace vlivem otěru mlecích kouli

Tvrdoost

V průběhu mechanického legování dochází k postupnému promísení legovaných složek mechanismem popsaným v teoretické části práce – opakující se proces spojování částic, jejich rozpad a následné další spojování. Tento děj je spojen s postupným vyčerpáváním plasticity mletého materiálu a projevem toho je růst tvrdosti prášku. Na Obr. 2.1 je uvedena tvrdost použitých vstupních prášků a tvrdost připravených prášků po ukončení mechanického legování. Rozdíl tvrdostí mezi samostatnými prášky Mn, Fe, Ni a AlN, Cr, Co činil 908 HV_{0,1}. Po mechanickém legování se tvrdosti ustálily na jednotné tvrdosti. Avšak CoCrFeMnNi bez disperze dosahovala pouze hodnoty 700 HV_{0,1}. Výsledky měření jednotlivých tvrdostí částic dosahovaly téměř srovnatelných hodnot. CoCrFeMnNi + AlN měla výsledky naměřených tvrdostí v rozptylu 400 HV_{0,1}. CoCrFeMnNi + BN měla tento rozptyl ještě větší, viz Obr. 2.1. Prášek HEA CoCrFeMnNi+BN byl tak tvořen směsí prachových částic s velmi rozdílnou tvrdostí. Tyto rozdíly mohou být ve výsledku výhodné z hlediska lisovatelnosti prášku, kdy tvárnější a měkčí částice mohou napomoci vyššímu zhutnění prášku.

Opačný efekt byl zřejmý u prášků CoCrNi, CoCrNi+BN a CoCrNi+AlN, viz Obr. 2.1. I přes podobný trend zvětšování rozptylu výsledných hodnot tvrdostí prachových částic, se jednalo o zvyšování rozptylu výsledných hodnot směrem k vyšším tvrdostem, a to do takové míry, že došlo až k zařazení tvrdších prvků jako jsou AlN, Cr, Co do intervalu výsledných tvrdostí. Čistý stav slitiny vykazoval o 100 HV_{0,1} vyšší tvrdost než CoCrFeMnNi prachové částice. Následným přidáním AlN do CoCrNi došlo k navýšení tvrdosti o 1 %. Avšak po přidání měkkého nitridu BN nastalo navýšení tvrdosti o 28,7 %. Výsledky měření tvrdosti prášků připravených mechanickým legováním není možné srovnat s dostupnou literaturou, protože taková měření nejsou většinou prezentována a publikace prezentující tvrdosti zpracovaných slitin prezentují tvrdost až po finálním zhutnění [40], [67].

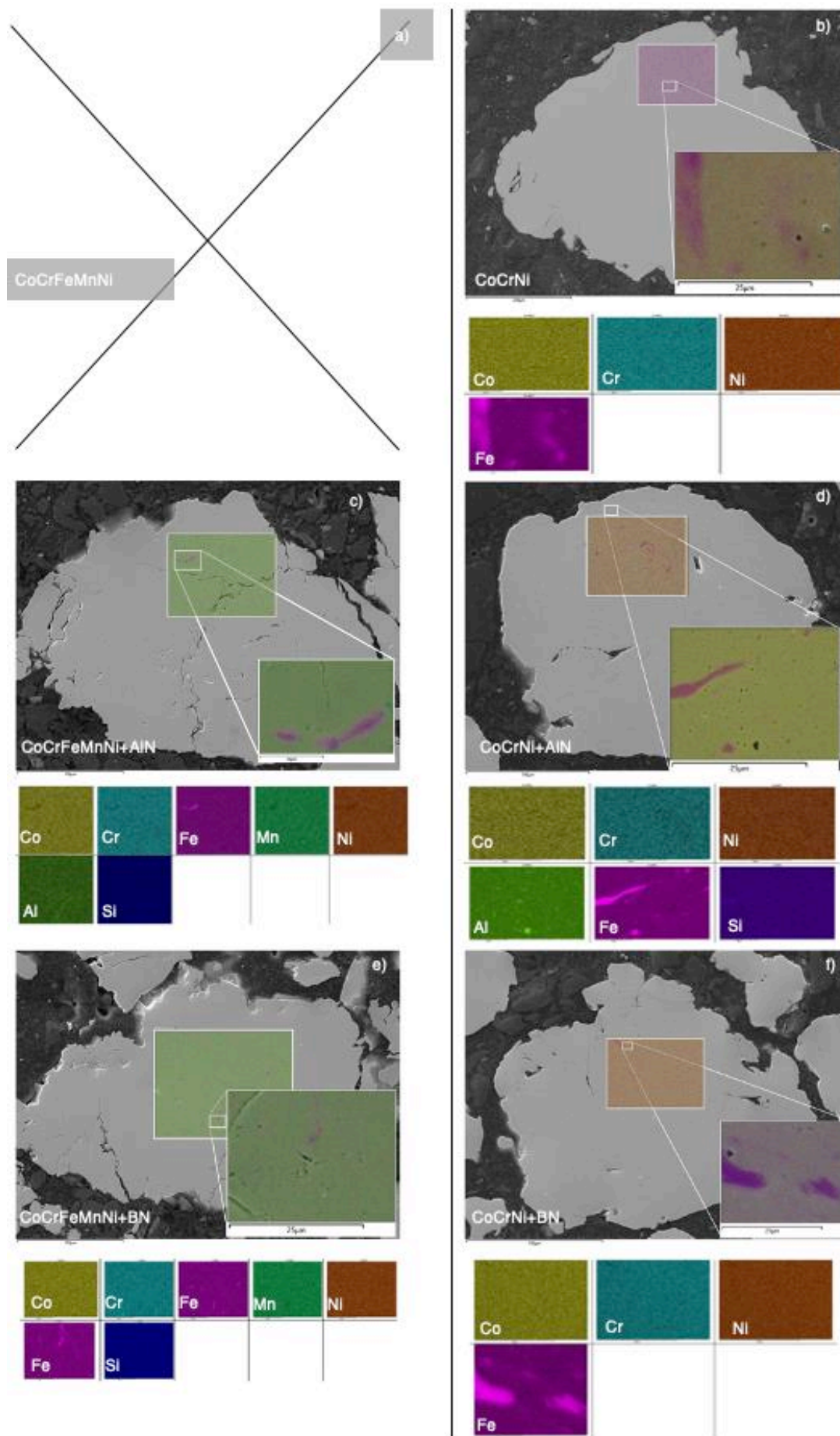


Obr. 2.1. Graficky znázorněná závislost tvrdosti prachových částic CoCrFeMnNi a CoCrNi zpevněné nitridickou disperzí, zpracovaných pomocí mechanického legování. HV0,1 – tvrdost měřená podle Vickerse se zatížením 0,1 kg.

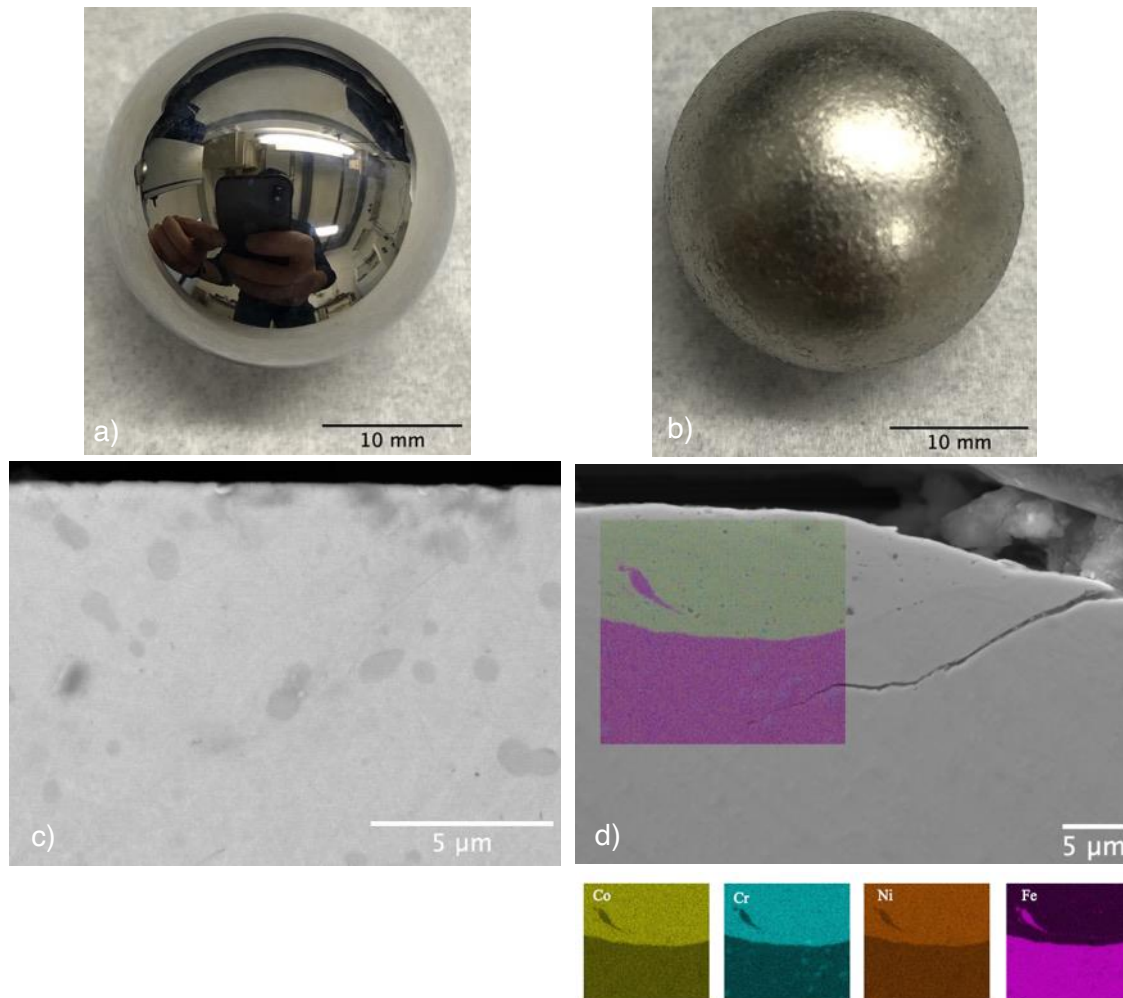
Mikrostruktura prachových částic

Na Obr. 2.2 jsou fotografie připravených prachových částic spolu s výsledky EDS chemických prvkových analýz. Mapa rozložení sledovaných chemických prvků byla pořízena z plochy cca 10 000 μm^2 při zorném poli 362,5 μm . Už z této hrubé analýzy bylo zřejmé, že rozložení chemických prvků v prachové částici nebylo homogenní. Detailní analýzy z plochy cca 100 μm^2 ukázaly, že prachové částice obsahují oblasti s lokálně zvýšenou koncentrací Fe – viz mapy rozložení prvků ve spodní části obrázků uvedených na Obr. 2.2. Na základě podrobnější chemické analýzy bylo zjištěno, že se jedná o ocel 1.3505, která se používá pro výrobu mlecích koulí. Proto byly dále zkoumány mlecí koule.

Makroskopický pohled prozradil rozdíl mezi použitou koulí a nepoužitou, viz Obr. 2.3 a) a b). Rozdíl byl v drsnosti povrchu mlecí koule. Obě mlecí koule byly následně přepůleny a připraveny pro SEM, kde bylo provedeno mapování chemického složení pomocí EDS. Z pozorování hrany a povrchů výbrusu byl zřejmý rozdíl v jeho celistvosti. Nepoužitá mlecí koule (Obr 2.3 c) má celistvý povrch bez větších výstupků či prohlubní. Vnitřní mikrostruktura je tvořena chromovými karbidy, jež vznikly při tepelném zpracování aplikovaném při výrobě samotné koule.



Obr. 2.2. Snímky ze SEM s mapami EDS a) CoCrFeMnNi , c) CoCrFeMnNi+AlN, e) CoCrFeMnNi+BN a b) CoCrNi, d) CoCrNi+AlN, f) CoCrNi+BN.



Obr. 2.3 Ocelová koule 1.3505 a) nová, b) opakovaně použitá při mechanickém legování, c) pohled v řezu na povrch nepoužité mlecí koule, d) pohled v řezu na povrch použité mlecí koule s mapou EDS.

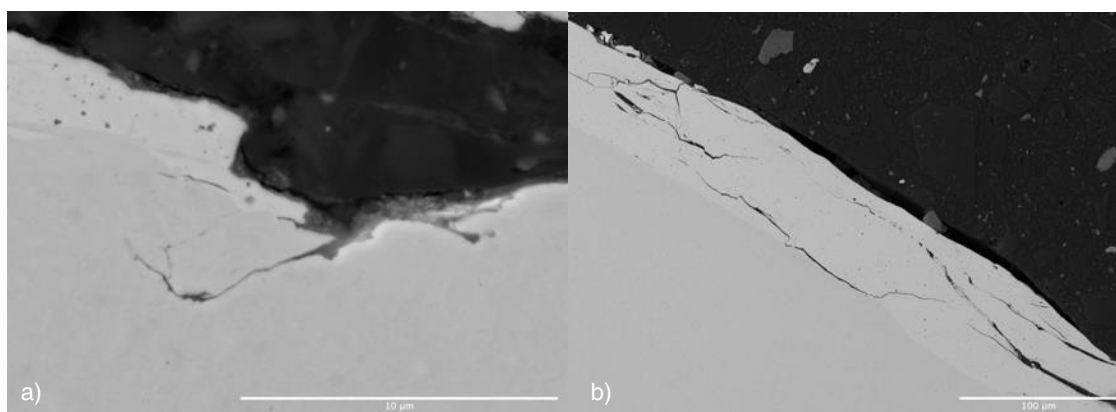
U mlecí koule, jež byla používána při přípravě práškových směsí byl povrch značně porušen. Při pozorování hrany mlecí koule byly zaznamenány důlky dosahující hloubky až 15 μm. V těchto důlcích byl ve většině případů zachycen mletý materiál. Dle EDS chemické analýzy Obr. 2.3 d) bylo ověřeno, že se jedná o nános připravované MEA CoCrNi. Uvnitř tohoto nánosů je zřetelný odštěpek části mlecí koule (růžová barva). Souvislost povrchu mlecí koule je porušena a na Obr. 2.3 d) je vidět šířící se trhlinka směřující dále do mlecí koule pod nánosem CoCrNi. Tímto způsobem vznikají důlky v povrchu, ve kterých se koncentruje mletý materiál, dokud nedojde k vyčerpání jeho plasticity, tak jak je ukázáno na Obr. 2.4 a) i b). Následně dochází k dekohezi nanášeného materiálu, uvnitř kterého jsou zapracované úlomky z povrchu mlecí koule. Tyto úlomky jsou dále zapracovány do mletého materiálu. Tento trend vnášení částí z povrchu mlecí koule do mletého prášku je běžný a trvá po celou dobu mletí. Na Obr. 2.4. b) je zachycen způsob postupného oddělování nanášeného mletého materiálu z povrchu mlecí koule. Zpracování pomocí mechanického legování je založeno na opakovaném nalepování a odlepování mletého materiálu. Díky tomu se po celou dobu do materiálu mohou dostávat odštěpky mlecí koule. Mikrostruktura pod povrchem použité a nepoužité mlecí koule byla srovnatelná. Rozdílnost v mlecích koulích byla zjištěna až při měření tvrdosti. V celém objemu nepoužité mlecí koule dosahovala tvrdost 860 HV.

Tabulka 2.4 Výsledky měření tvrdosti mlecích koulí.

	Tvrđost na okraji [HV]	Tvrđost ve středě [HV]
Nová koule	870	870
Použitá koule	980	850

Pozn. Tvrđosti byly měřeny vždy ve stejných vzdálenostech od kraje.

Zatímco tvrđost použité mlecí koule se měnila v závislosti na vzdálenosti od středě přímou měrou, svrchní vrstva o tloušťce 20 μm dosahovala tvrđosti 980 HV, viz Tabulka 2.4. Pod touto vrstvou začala tvrđost rapidně klesat. Hodnota tvrđosti se poté ustálila na 850 HV, což odpovídá výchozí tvrđosti mlecí koule. Dá se tedy předpokládat, že povrch mlecí koule byl vlivem opakovaného rázového namáhání vytvrzován. Při vyčerpání plastické deformace na povrchové vrstvě dojde k šíření praskliny. Z pozorování povrchové vrstvy bylo odhaleno, že praskliny se vždy nacházely pod naneseným mletým materiálem na povrchu koule. Nárazy mlecích koulí způsobují opakované cyklické namáhání povrchu mlecích koulí, následný rozvoj únavového porušení materiálu a konečné odloučení části povrchu koule.

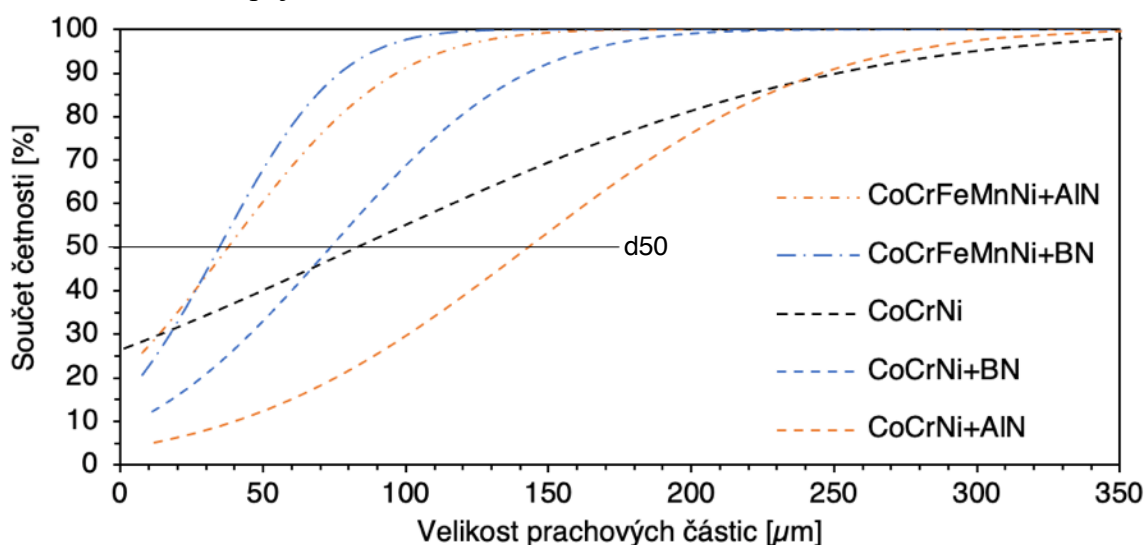


Obr. 2.4 snímek ze SEM rozříznuté mlecí koule z oceli 1.3505 která byla použita na mletí MEA a) snímek o zorném poli 18 μm zachytil šířící se trhlinu pod naneseným mletým materiálem, b) zorné pole o velikosti 453 μm prezentuje postupně se oddělující mletý materiál (světle šedá) a povrch mlecí koule.

Z Obr. 2.2 je patrné, že prachové částice $\text{CoCrFeMnNi} + \text{AlN}$ a $\text{CoCrFeMnNi} + \text{BN}$ měly podobnou morfologii, s četnými prasklinami na povrchu. Čistý stav HEA nebyl zaznamenán pomocí SEM, protože při přípravě slinutých těles došlo k využití celého objemu mechanicky legovaného prášku. Provedené chemické mapy potvrzují homogenní rozprostření vsázkových prášků, avšak odhalují oblasti zvýšené koncentrace železa a křemíku. Z toho důvodu byly provedeny další měření chemického složení při menším zorném poli o velikosti 35 μm pro zvýšení rozlišitelnosti jednotlivých chemických oblastí. Tyto analýzy potvrdily výsledky získané měřením z většího zorného pole.

MEA prachové částice vykazují mnohem celistvější charakter. Ve všech třech případech prachových částic se jedná o celistvý povrch neprojevující žádné známky nepromísení či jiných problémů nastávajících při mechanickém legování. Tvar prachových částic MEA se po přidání nitridických legur nijak zásadně neměnil. Po celém obvodu okraje prachové částice byly patrné malé odštěpky či prohlubně. Průřez skrze částici odhaluje konzistentní střed.

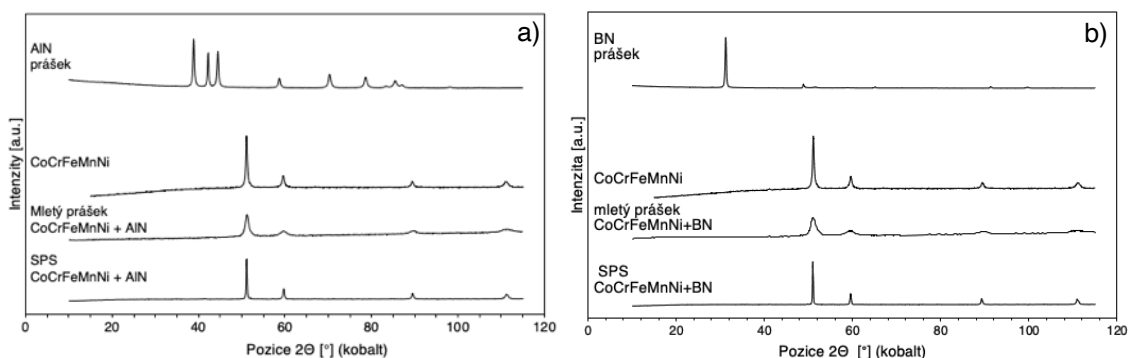
Na Obr. 2.5 jsou uvedeny křivky distribuce velikosti prachových částic připravených prášků získaných ze SEM snímků řezů prachových částic. Plochy částic ze SEM snímků byly převedeny na ekvivalentní průměr a takto získané hodnoty následně seříděny podle četnosti jejich výskytu. Dle Obr. 2.5 je rozdíl střední velikosti prachových částic CoCrFeMnNi + AlN a CoCrFeMnNi + BN zanedbatelný. CoCrNi + BN má střední velikost částic téměř srovnatelnou jako čistý stav CoCrNi. Zatímco prachové částice s AlN vykazuje zvětšení střední velikosti prachových částic téměř o dvojnásobek, viz Obr. 2.5. Tyto rozdíly distribuce velikosti částic zřejmě souvisí s tvrdostmi prachových částic uvedenými na Obr. 2.1. Tvrdost CoCrNi + BN, která byla o cca 200 HV vyšší, než v případě prášku CoCrNi + AlN, zřejmě způsobila, že tento prášek v průběhu mechanického legování vyčerpával dříve svoji plasticitu, čímž docházelo spíše k jeho rozdělování nežli spojování.



Obr. 2.5. Kumulativní křivky velikosti prachových částic po aplikaci mechanického legování, d50 – označuje střední velikost částic.

Fázové složení připravených slitin

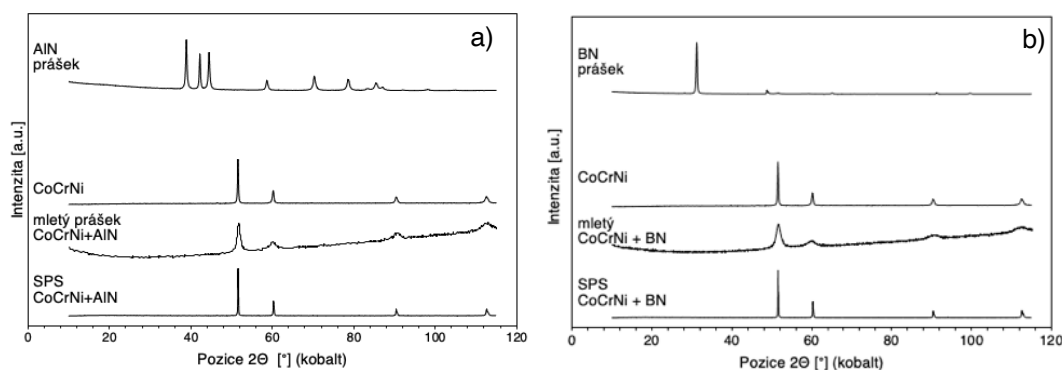
Vysoko-entropická slitina CoCrFeMnNi je tvořena jednou fází s FCC mřížkou [37]. Na Obr. 2.6 jsou uvedeny výsledky rentgenové difrakční analýzy prášků a slinutých těles slitiny CoCrFeMnNi. Po smísení CoCrFeMnNi + AlN a CoCrFeMnNi + BN a aplikaci mechanického legování došlo k rozptýlení nitridických částic uvnitř práškové směsi do takové míry, že není rozdíl mezi spektrem CoCrFeMnNi + AlN a čistou CoCrFeMnNi. Po aplikaci mechanického legování na prvkové směsi v planetárním mlýnu je na spektru viditelné rozšíření vrcholů a zvýšení okolního šumu (viz Obr. 2.1). Tento jev je způsoben nakumulovanými dislokacemi vytvořenými v průběhu mletí. Dislokace vytváří překážku rentgenovému paprsku, který se při dopadu na vzorek rozptýlí. Při zhutnění tělesa pomocí SPS dojde k odstranění dislokací díky prudkému zvýšení teploty. To má za následek opětovné zúžení kořene vrcholu a jejich prodloužení. Vzniklé tuhé těleso po SPS tvoří jednofázovou slitinu s krystalovou strukturou FCC, jejíž krystalová mřížka má rozměr $a = 3,58 \text{ \AA}$. Vznik stejných fází potvrzují publikace hodnotící slitinu v litém stavu a ve stavu po zpracování pomocí SLM [26], [29]. Rozdíl mezi vzniklými fázemi u CoCrFeMnNi + AlN a CoCrFeMnNi + BN nebyl pozorován, výsledky pro CoCrFeMnNi + BN jsou zobrazeny na Obr. 2.6 b). Rozdíl mřížkového parametru CoCrFeMnNi + AlN a CoCrFeMnNi + BN činí $0,01 \text{ \AA}$, viz Tabulka 2.5.



Obr 2.6 XRD spektrum a) AlN, slitiny CoCrFeMnNi HEA, mechanicky legovaného prášku HEA + AlN a zhutnělého prášku HEA + AlN (SPS), b) BN, slitiny CoCrFeMnNi HEA, mechanicky legovaného prášku HEA + BN a zhutnělého prášku HEA + BN (SPS).

Prášky MEA byly smíchány, mechanickým legováním a zhutněny pomocí SPS za stejných podmínek jako HEA, výsledná spektra jsou uvedena na Obr. 2.7. Tak jako u CoCrFeMnNi + AlN a CoCrFeMnNi + BN došlo k dokonalé disperzi nitridických částic po aplikaci mechanického legování i u CoCrNi + BN a CoCrNi + AlN bylo dosaženo stejného efektu. Důkazem je rozptýlení vrcholů AlN a BN v mletém stavu, viz Obr. 2.7. Tak jako u HEA, tak i u MEA byla vložena v průběhu mechanického legování do prachových částic stejná míra deformace (množství krystalových poruch), které vytvářejí odrazové plochy monochromatického rentgenového záření. Tyto odrazy jsou následně vyhodnoceny a ukázány ve výsledném spektru. Avšak jejich intenzita nedosahuje tak vysokých hodnot, proto byla zřetelná přítomnost malých vrcholů v celé délce spektra. Tyto vrcholy se označují jako okolní šum. Dále došlo k rozšíření vrcholů, které je způsobené deformací jednotlivých fází. Ty jsou poté hůře rozeznatelné a nedosahují takové intenzity. Tento jev byl odstraněn v průběhu slinování technologií SPS.

Nitridické částice přidané do připravovaných slitin byly rovnoměrně dispergovány. Po přidání nitridických disperzí, aplikaci mechanického legování a následném zhutnění došlo k lehkým změnám mřížkového parametru v řádu setin Å, viz tabulka 2.5.



Obr 2.7 XRD spektrum a) AlN, CoCrNi MEA a mechanicky logovaného prášku CoCrNi + AlN a zhutnělé CoCrNi + AlN pomocí technologie SPS, b) BN, CoCrNi MEA a mechanicky legovaného prášku CoCrNi + BN a zhutnělé CoCrNi + BN technologií SPS.

Tabulka 2.5 Mřížkový parametr prášku mletého a zpracovaného pomocí SPS.

	Mřížkový parametr	
	prášek [Å]	slinutý prášek [Å]
CoCrFeMnNi	3,6001	3,6016
CoCrFeMnNi + AlN	3,6072	3,5967
CoCrFeMnNi + BN	3,6207	3,6020
CoCrNi	3,5835	3,5682
CoCrNi + AlN	3,5775	3,5652
CoCrNi + BN	3,5773	3,5653

Mikrostruktura slinutých těles

V tabulce 2.6 jsou uvedeny výsledky EDS chemických analýz složení slinutých prášků. Z výsledků je zřejmé, že chemické složení hutných těles bylo totožné jako chemické složení připravených prášků. Množství nečistot zanesených do slitiny v průběhu mletí bylo po aplikaci SPS podobné. Dále byly detekovány prvky jako B, N, které jsou při analýze EDS chemického složení obtížné analyzovatelné. Pro detekci prvků s atomárním číslem menším jak 11 je velice obtížné dosáhnout přesné detekce. Je třeba využít nízkého urychlovacího napětí pro přesnou detekci. Při použití nízkého urychlovacího napětí dochází k vysoké absorpci nízko-energetických fotonů do vzorku nebo v samotném detektoru. Nízko-energetické vrcholy označující jednotlivé energetické hladiny pro určení prvků se nachází v blízkosti elektrického šumu detekčního systému (zřetelný při 0 keV) Další nevýhodou vyhodnocování těchto prvků je, že při překryvu vrcholů není možné identifikovat prvek pomocí alternativního vrcholku v získaném spektru tak, jak to umožňuje detekce prvků s vyšším atomovým číslem. Měření se dají zpřesnit díky vložení etanového vzorku, který obsahuje známe množství daného prvku a podle síly signálu přiřadit této hodnotě množství detekovaného prvku, které se zobrazí ve výsledném spektru [70].

V průběhu experimentu bylo využito vysokého urychlovacího napětí pro zjištění map chemického složení pomocí EDS. Protože cílem nebylo měřit množství B uvnitř slitin, nýbrž zjistit přítomnost těchto prvků. U konkrétního případu CoCrFeMnNi + BN se dá říci, že byl získán silný signál, který byl v tabulce 2.6 převedený na hmotnostní procenta. Tudíž byla potvrzena přítomnost disperze BN uvnitř slinutého tělesa.

Tabulka 2.6 Výsledky měření chemické složení hutných těles.

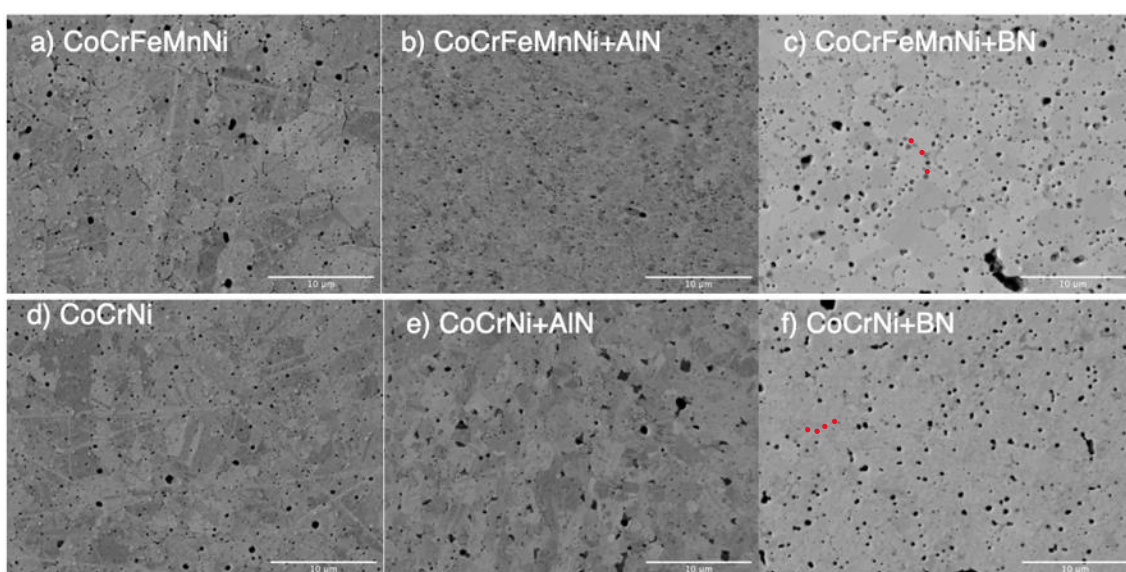
slitina	obsah chemického prvku [hm. %]								
	Co	Cr	Fe	Mn	Ni	Si	Al	B	N
CoCrFeMnNi	21,0	16,6	23,1	17,7	20,4	-	-	-	-
CoCrFeMnNi+AlN	19,1	19,8	20,3	19,6	18,9	0,1*	0,8	-	-
CoCrFeMnNi+BN	19,2	19,7	20,4	19,4	19,0	0,2*	-	0,6	0,8
CoCrNi	33,0	27,1	4*	-	35,9	-	-	-	-
CoCrNi+AlN	33,1	29,4	4,2*	-	32,6	0,1*	0,2	-	0,4
CoCrNi+BN	33,5	28,6	4,8*	-	33,0	0,1*	-	-	-

Chemická analýza proveden z plochy o rozměrech cca 150x100 μm.

** kontaminace vlivem otěru mlecích koulí*

Na Obr. 2.8, Obr. 2.9 a na Obr. 2.10 jsou fotografie mikrostruktury slinutých prášků, respektive výsledky map a bodových chemických analýz EDS a EBSD. Tyto analýzy mikrostruktury umožňující identifikaci chemického složení jednotlivých oblastí a zrnové struktury slinutých těles.

Charakter slinovací technologie SPS neumožnil úplné uvolnění nakumulovaných dislokací [2], [66], ale umožnil difuzní rozprostření odštěpků mlecí koule do slitiny tak, že při aplikaci EDS mapování nebyly odhaleny žádné oblasti s vyšší koncentrací Fe, nežli v okolí. Také došlo k rovnoměrnému rozprostření křemíku zaneseného do prachových částic z mlecích koulí a stěn mlecí misky. Při vyhodnocování velikosti zrna nebylo možné využít softwarovou metodu měření velikosti zrna, a to z důvodu velkého množství dvojčat vytvořených při zpracovávání pomocí mechanického legování. Tato metoda se vyznačuje vysokou rychlostí deformace, což podporuje výskyt dvojčat ve slitině.

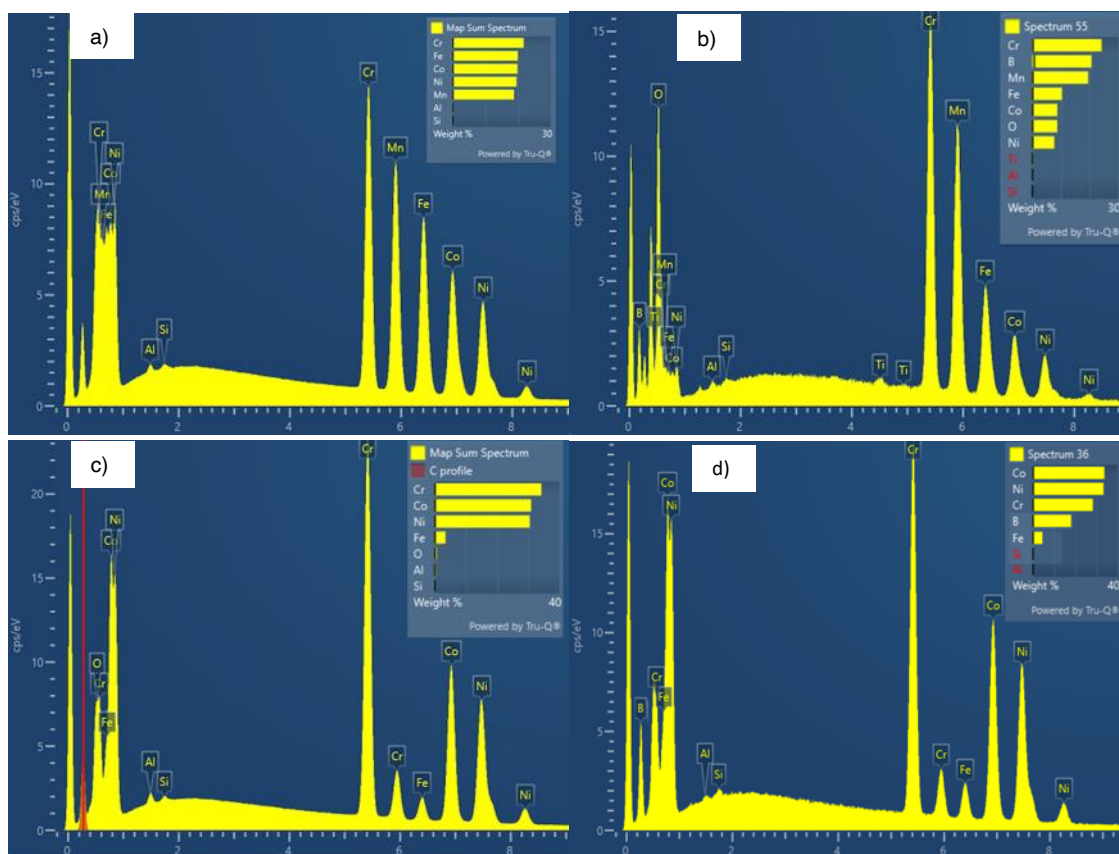


Obr 2.8 Mikrostruktura slitiny při zorném poli 35,6 µm ze SEM a) CoCrFeMnNi, b) CoCrFeMnNi + AlN, c) CoCrFeMnNi + BN, d) CoCrNi, e) CoCrNi + AlN, f) CoCrNi + BN.

Červeně jsou označeny body kde byla provedena bodová analýza pomocí EDS.

Čistý stav po zpracování pomocí SPS při teplotě 1050 °C a 50 MPa po dobu 5 min s kontaminací způsobenou planetárním mlýnem, vykazoval nejméně porézní mikrostrukturu ze slitin HEA s příměsí nitridů, viz Obr. 2.7 a). Tato slitina bez příměsí vykazuje o řád jemnější zrno než litý stav slitiny, ale zároveň je hrubší o 55 % než čistá CoCrFeMnNi připravovaná Hadrabou a Chlupem, viz kapitola 1.2 [2], [4]. Nejvyšší porozita byla zaznamenána na Obr. 2.7 f), jedná se o slitinu CoCrFeMnNi+BN. Následným mapováním chemického složení vzorků HEA pomocí EDS byly zaznamenány oblasti s vyšší koncentrací chromu, které byly následně potvrzeny při bodovém EDS. Další vsázkové prvky zachovaly rovnoměrné rozprostření získané v průběhu mechanického legování, příloha Obr 9.1 a), b) a c). Vložené dispergované částice AlN byly detekované pouze jako Al. Částice AlN byly napříč celým materiálem rovnoměrně rozprostřeny. Nevýhodou však bylo, že se jedná o částici, která má vysokou tvrdost. Tudíž některé částice byly rozmělněny, ale některé zachovaly svou velikost. Tento jev je patrný u snímku a) na Obr. 2.8. Na obrázku Obr. 2.9 a) je prezentováno

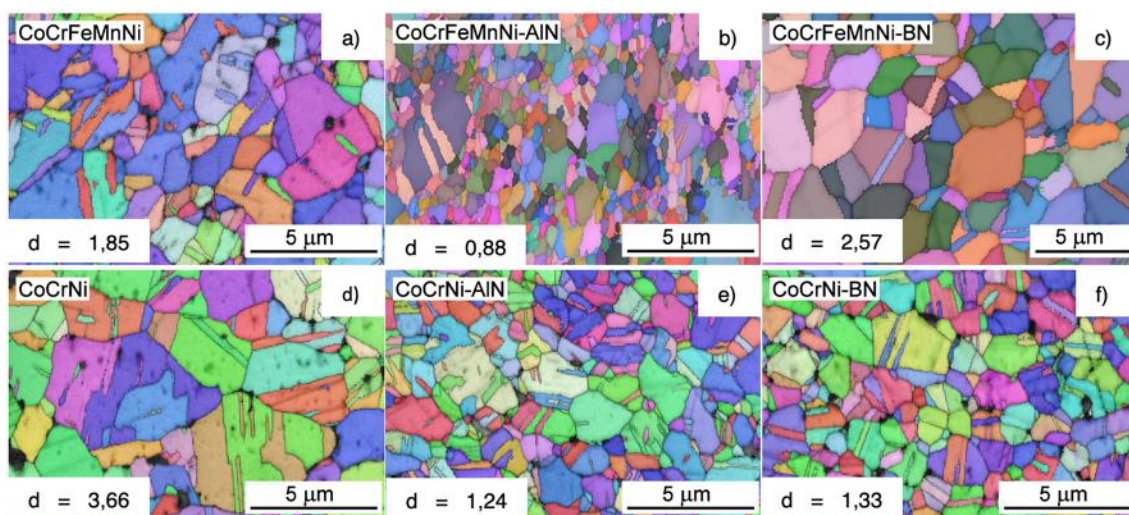
výsledné spektrum. Na druhou stranu částice BN nebylo touto metodou možné zobrazit, a to z důvodu použití vysokého urychlovacího napětí. Proto bylo využito bodové analýzy chemického složení Obr. 2.9 b) a bylo zjištěno, že částice BN se segregovaly na hranicích jednotlivých zrn, viz Obr. 2.8 c). Z Obr. 2.10 byla vyhodnocována velikost zrn. Pro větší rozlišitelnost jednotlivých zrn byla aplikována metoda EBSD. Z Obr. 2.8 byla nesnadná rozlišovací schopnost hranic jednotlivých zrn. Nejmenší zrna je viditelné u slitiny s disperzí AlN o velikosti 0,88 μm , viz Obr. 2.10 b). Největší velikosti zrna dosahuje slitina se zpevňující disperzí BN, viz Obr. 2.10 c). Všechny tři vysoce entropické slitiny vykazují velké množství residuálních dvojčat, jež byly vytvořeny v průběhu mechanického legování. A nebyly plně odstraněny při SPS. Po pozorování velikostí zrna slitin zpracovaných v této diplomové práci a slitin vytvořených jinými technologiemi prezentovanými v teoretické části, bylo zjištěno, že touto metodou lze získat jemnou mikrostrukturu s velkým počtem residuálních dvojčat, jež nebyly odstraněny při slinování [2], [4], [26], [28]–[30]. Dále tato technologie umožňuje získat jemnou strukturu při relativně malém počtu procesních kroků.



Obr. 2.9 Spektrum chemického složení částic v mikrostruktuře slitiny HEA a MEA a) EDS mapa slitiny CoCrFeMnNi + AlN, b) spektrum bodové analýzy CoCrFeMnNi + BN, c) EDS mapa slitiny CoCrNi + AlN, d) spektrum bodové analýzy CoCrNi + BN.

Při pohledu na Obr. 2.7 d) je CoCrNi méně porézní než slitiny s příměsí nitridů. Nejvíce porézní podle snímku je slitina s BN Obr. 2.7 f). Pomocí EDS bylo odhaleno, že dochází k segregaci oblastí o vysokém obsahu Cr. Dále také potvrzuje přítomnost Al v podobě částic o maximální velikosti cca 5 μm . Ty mohly být zachovány nedokonalým zapracováním prachových částic AlN v průběhu mletí, viz Obr. 2.9 b) a příloha Obr. 9.17.

Jedná se o podobný princip, který byl prezentován u HEA slitin, a který byl uveden v teoretické části. Jedná se o nevýhodu aplikace mechanického legování, protože při mísení tvrdých a houževnatých částic dochází k pouhému zapracování těchto částic, mnohdy dojde k rozmělnění, ale většinou se pouze tyto tvrdé částice obalí houževnatým obalem. Za předpokladu, že by tyto částice měly být rovnoměrně dispergované s jednotnou velikostí částic, bylo by zapotřebí postupně přidávat do mlecí misky prášky dle tvrdosti, od nejtvrďšího po nejměkčí. Díky tomu by mohlo být docíleno vytvoření jednotnější velikosti částí. Při vyhodnocování chemické analýzy CoCrNi+BN byl odhalen výskyt Al. Ten může být přítomen vlivem nedokonalého očištění mlecích koulí a mlecí misky. Díky mechanismu, který byl popsán v kapitole Mikrostruktura prachových částic. Výskyt oblastí s vyšší koncentrací chromu byl podobný jako u HEA slitin, viz příloha Obr. 9.1. Přítomnost nitridických disperzních částic byl potvrzen pomocí bodové analýzy výsledného spektra, viz Obr. 2.10 d). Podobně jako u slitin HEA měly i v tomto případě nitridické částice BN tendenci segregovat na hranicích zrn. Je však důležité zmínit, že se díky vlastní velikosti dotýkaly mnoha zrn. Proto se dá předpokládat, že efekt na ovlivnění velikosti zrna nebyl tak zásadní jako v případě AlN částic, které se nacházely uvnitř samotných zrn. Středně entropická slitiny bez disperzí má velikost zrna 3,66 μm , Obr. 2.8 f). Při přidání AlN došlo ke zjemnění o 64 %, a k nárůstu množství dvojčat, Obr. 2.8 e). Disperze BN vykazuje zjemnění velikosti zrna vůči původnímu čistému stavu, ale s tím rozdílem, že slitina má o 7 % větší velikost než slitina s disperzí AlN, ukázáno na Obr. 2.8. Z vlastností prezentovaných v teoretické části je zřejmé, že se jedná o slitinu s jemnější mikrostrukturou, tedy lepšími mechanickými vlastnostmi. A umožňující snížení četnosti zpracovávacích kroků uplatněných pro získání takové slitiny. Yoshida dokonce prezentoval slitinu s jemnějším zrnem, kdy pro získání takové struktury aplikoval dvojnásobné množství zpracovávacích technologií [39].



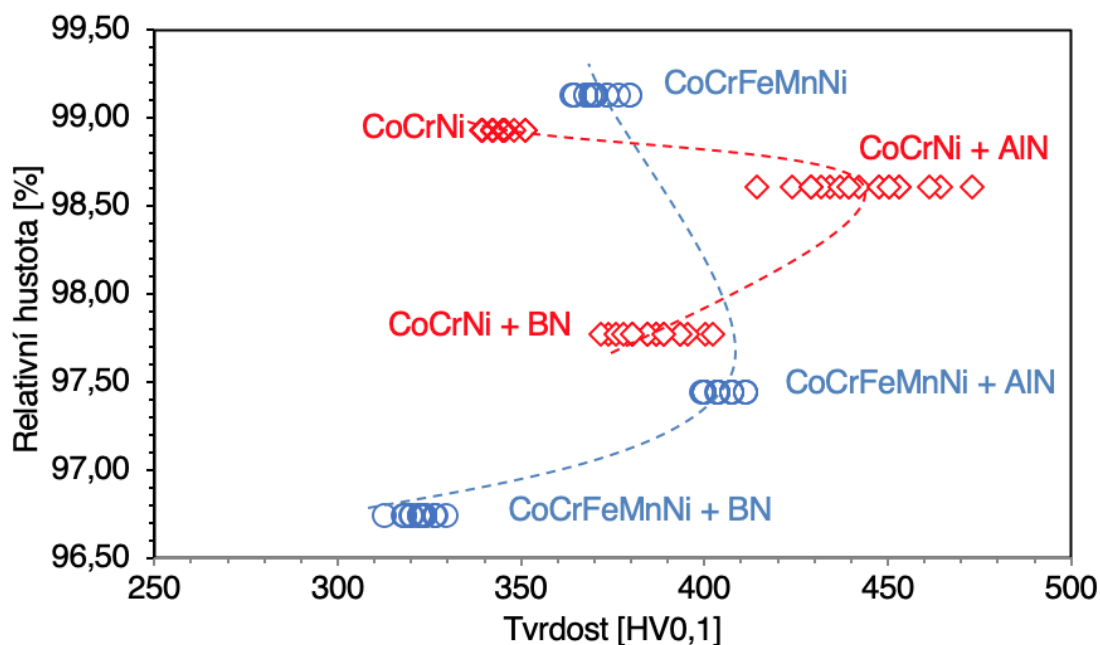
Obr. 2.10 Snímek mikrostruktur zachycující mapu EBSD s vyhodnocenou velikostí zrn jednotlivých slitin.

Čistý stav CoCrFeMnNi a CoCrNi dosahoval nejmenší porozity. U každé slitiny byla chemickou analýzou odhalena oblast s vysokou koncentrací Cr. Po přidání nitridických disperzí do těchto slitin došlo k získání nejjemnější mikrostruktury v porovnání s rozmanitými technologiemi zpracování [2], [4], [28]–[30], [38]–[41]. Největší zjemnění

nastalo při aplikaci disperze AlN do obou typů slitin HEA i MEA. Jemná struktura udržela velké množství reziduálních dvojčat pocházejících z mechanického legování.

Hustota a tvrdost slinutých těles

Čistý stav **CoCrFeMnNi** po slinování dosáhl téměř teoretické hustoty, která činila 7,96 [g.cm⁻³]s uvolněním vložené deformace, která způsobila pokles tvrdosti slitiny o 47 % na hodnotu 370 HV_{0,1}. Mechanismus uvolnění deformace byl prezentován v předchozí kapitole. Při přidání nitridické disperze nastal pokles hustoty, viz Obr. 2.11. I přes tento pokles hustoty o 2 % se tvrdost slitiny zvýšila o 34 HV_{0,1}. Ale vůči mechanicky legovaným prachovým částicím nastal srovnatelně velký pokles tvrdosti jako u čisté slitiny CoCrFeMnNi. Následky přidání nitridů zanesly do homogenizované směsi větší rozptyl hodnot. Rozptyl tvrdostí mezi jednotlivými prvky se zvětšoval směrem k měkčím prvků jako jsou Mn, Fe, Ni, (výčet prvků udává pořadí jejich tvrdosti od nejtvrdsích po nejměkčí). Při přidání příměsi BN se hustota snížila o 3 % a tvrdost o 48 HV_{0,1}. Jedná se o nejnižší hodnoty naměřené při experimentu. Tento pokles tvrdosti a hustoty souvisí s charakterem hexagonálního nitridu boru. Nejen, že má oproti čistému AlN nižší mechanické vlastnosti, ale má i tendenci segregovat na hranicích zrn. To prokázal Seol v publikaci v roce 2018, kdy CoCrFeMnNi dopoval 30 ppm B čímž ovlivnil tvrdost a růst zrn při teplotním namáhání, dále uvádí že došlo k segregaci bóru na hranicích zrn a tím snížení vlivu vměstku vzniklých v průběhu mechanického legování [9], [52]. U všech tří typu vysoce entropické slitiny nastal pokles tvrdosti při aplikaci zhutňující technologie více jako 40 %. Závislost tvrdosti na velikosti zrna má lineární charakter, Obr. 2.12. Nejvyšší tvrdosti dosahuje CoCrFeMnNi+AlN s nejjemnějšími zrny a nejmenší tvrdosti dosahuje CoCrFeMnNi+BN s největšími zrny Obr. 2.10. Tato informace svádí k zamyšlení se z kolika zrn je výsledná velikost zrna stanovena. V tabulce 2.7 je vypočítáno že CoCrFeMnNi+AlN má tvrdost měřenou z 25 zrn, zatímco čistý stav CoCrFeMnNi z 12 zrn a CoCrFeMnNi+BN z 9 zrn. V literatuře [71] je známý mechanismus vytvrzování slitin na základě jejich velikosti zrna. Dle těchto znalostí je jasné že CoCrFeMnNi+AlN s nejjemnější strukturou má tendenci vytvrzovat vlivem kumulace dislokací na hranicích jednotlivých zrn, které slouží jako bariéra při jejich pohybu. Proto se dá říci, že přidáním disperze částic AlN dochází ke zjemnění zrna a tím k nárůstu tvrdosti, tak jak uváděl Hadraba u oxidické disperze podobného charakteru [2]. Efekt BN je opačný. Tak jak uvádí Seol v roce 2018 při přidání bóru do slitiny dojde ke snížení efektu částic uvnitř slitiny [9]. Tyto částice však slouží jako nukleační místa při tuhnutí slitiny tudíž pokud B obsažený ve slitině svou přítomností sníží efekt již přítomných nečist tak poté vznikne slitina s větší velikostí zrna.

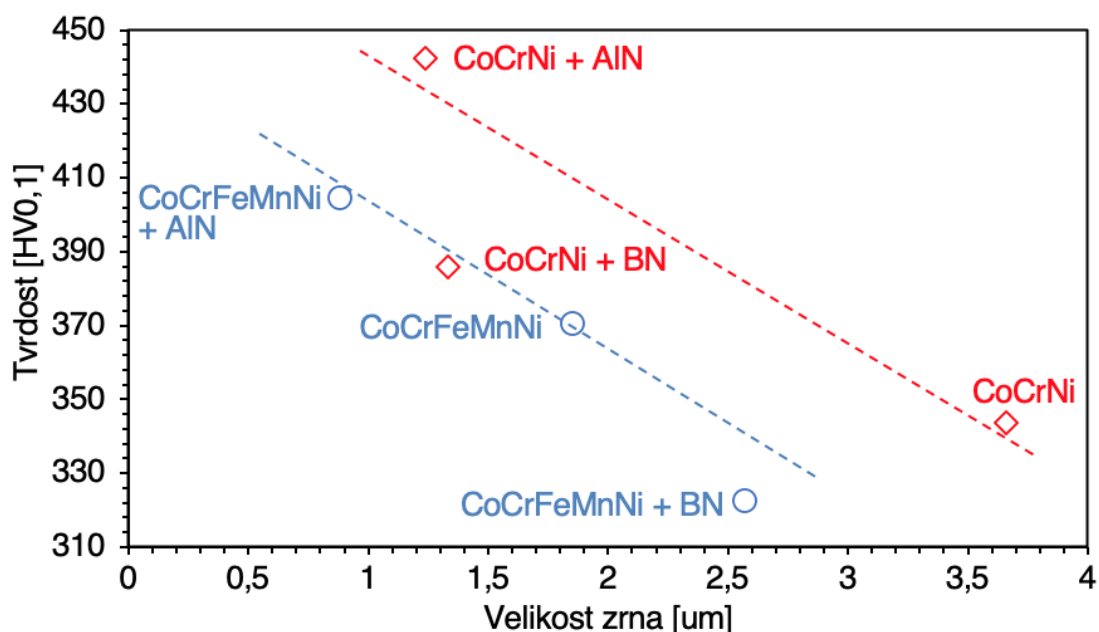


Obr. 2.11. Graficky znázorněná závislost tvrdosti slinutých těles na hustotě slitin HEA a MEA zpevněné nitridickou disperzí, při laboratorní teplotě 22 °C. HV0,1 – tvrdost měřená podle Vickerse se zatížením 0,1 kg.

CoCrNi po zhutnění dosahuje téměř teoreticky stanovené hustoty 8,28 [g.cm⁻³]. Pokles tvrdosti slitiny nastal o 45 % vůči mletému stavu. Disperze AlN dle Obr. 2.11 vykazuje pokles hustoty vůči čistému stavu pouze o 0,3 %. Zatím co tvrdost této zhutnělé směsi dosáhla až 443 HV0,1. Takže při porovnání tvrdostí po mechanickém legování a po zhutnění je zřejmé že nastává podobný přírůstek tvrdosti vůči čistému stavu.

Výsledná slitina s BN vykazuje hustotu 97,8 % z teoretické hustoty což znamená že pokles hustoty přidáním BN do slitiny není tak vysoký jako u HEA. Avšak při zhutnění slitiny došlo k poklesu tvrdosti z 1032 HV0,1 na 386 HV0,1. Jedná se tedy o pokles o 63 %. Teoreticky je v literatuře uváděno, že hustota zhutnělého tělesa by měla klesat s rostoucí tvrdostí slitiny [52]. Což tento experiment prokázal. S velkou pravděpodobností má vliv na ovlivnění této tendence aplikace tepelného zatížení, v průběhu kterého dochází k uvolnění napětí vneseného v průběhu mletí. Zhutňující technologie SPS způsobila ve všech případech rapidní pokles tvrdosti vůči tvrdosti prachových částic. Po aplikaci zhutňování bylo dosaženo relativní hustoty v rozmezí 96,8-99,2 %. Nejvyšších hustot dosahuje HEA a MEA bez příměsí. MEA s nitridickou příměsí hliníku po zhutnění dosáhla nejvyšší tvrdosti z celého experiment. Při porovnání s publikacemi [2], [4], [28]–[30], [38]–[41] a hustotou tak došlo k navýšení o 20HV.

Při vykreslení závislosti tvrdosti na velikosti zrna, bude předpoklad podobný jako u HEA. Na základě přidání nitridických disperzních částic dojde k zlepšení tvrdosti a zjemnění struktury a také že dojde ke zhoršení tvrdosti a k nárůstu velikosti vůči slitině CoCrFeMnNi bez přísady. U slitiny CoCrNi po přidání +AlN dojde ke zjemnění struktury, viz Obr. 2.9, a tím k dosažení nejvyšší tvrdosti. Avšak po přidání BN do CoCrNi není chování slitiny podobné tomu, které bylo vidět na Obr. 2.12 u slitin CoCrFeMnNi. Tudíž by se dalo předpokládat, že vliv B na nukleaci zrn při tuhnutí nebude tak velký.



Obr. 2.12 Grafické znázornění závislosti tvrdosti na velikosti zrna slinutých slitin HEA a MEA.

Při spekulaci, jakým mechanismem k tomu dochází je možné vzít v potaz množství již existujících prvků ve slitině CoCrNi, který je o dva menší než u slitiny CoCrFeMnNi. Předpokládejme, že nečistoty se u obou slitin vyskytují ve stejném množství díky použití stejné technologie přípravy slitiny. Snížením počtu prvků tedy může dojít k aktivaci jiného mechanismu u B než u slitiny s větším počtem prvků. Přeci jenom Seol prováděl experimenty pouze se slitinou CoCrFeMnNi a entropické slitiny jsou velice komplexní slitiny ve kterých i malé změny vstupních parametrů mohou zásadně ovlivnit výsledné vlastnosti slitiny.

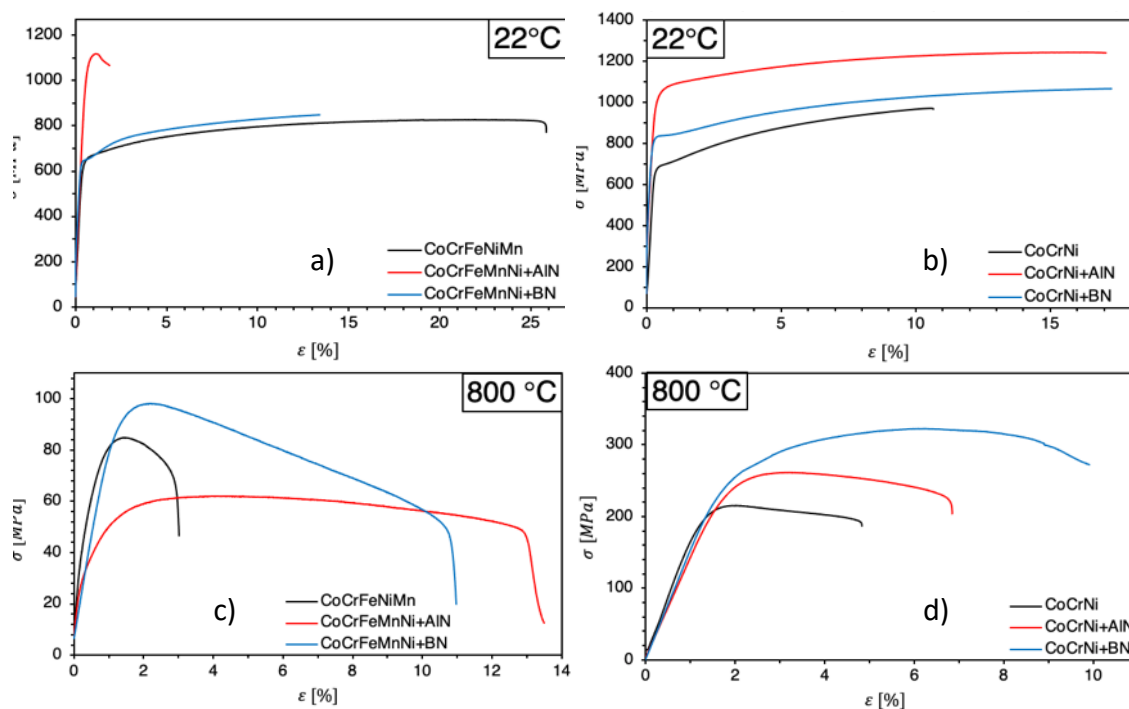
Lineární charakter vývoje závislosti je také narušen, Obr. 2.12. CoCrNi+BN má výslednou závislost tvrdosti na velikosti zrna uskočenou do oblasti hodnot HEA. To může být spojeno s výpočtem velikosti zrna. Velikost zrna byla počítána pomocí přímkové metody ze snímku Obr. 2.10, který může reprezentovat oblast o jemnější struktuře. Aplikace softwaru nebyla možná díky velké koncentraci dvojčat. Ty byly zaměňovány za jednotlivá zrna a výsledná struktura se poté jevila mnohem jemnější, než ve skutečnosti byla.

Tabulka 2.7 Velikost zrna, uhlopříčka vtisku indentoru vzniklého při zkoušce tvrdosti a počet zrn z kterých probíhalo měření tvrdosti.

Slitina	Velikost zrna [μm]	Uhlopříčka Vpichu [μm]	Počet protnutých zrn [-]
CoCrFeMnNi	1,85	22,47	12
CoCrFeMnNi+AlN	0,88	21,70	25
CoCrFeMnNi+BN	2,57	24,02	9
CoCrNi	3,66	23,23	6
CoCrNi+AlN	1,24	20,49	17
CoCrNi+BN	1,33	21,92	16

Tahové zkoušky

Tahová zkušební tělesa o nominálním měrném průřezu $3 \times 1 \text{ mm}^2$ a měrné délce 14 mm byla vyrobena pomocí elektrojiskrového obrábění. Povrchy těles byly broušeny a leštěny 1 μm pastou. Tahová zkouška slitin probíhala při teplotách 22 °C a 800 °C. Výsledné tahové diagramy jsou prezentovány v Obr. 2.13.



Obr. 2.13 Tahový diagram slitin CoCrFeMnNi a CoCrNi při laboratorní teplotě (22 °C) a 800 °C.

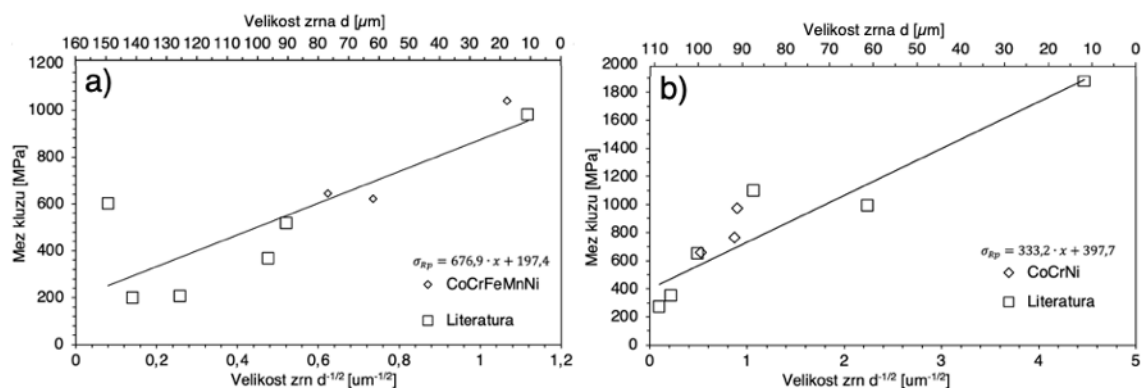
Čistý stav slitiny CoCrFeMnNi měl mez kluzu 621 MPa při laboratorní teplotě a 66 MPa při 800 °C. Přidáním disperze AlN do HEA došlo ke zjemnění velikosti zrna z 1,85 μm na 0,88 μm . Díky tomu došlo k nárůstu obsahu hranic zrn, což mělo za následek 1,5násobný růst meze kluzu při laboratorní teplotě vůči čisté slitině CoCrFeMnNi. Efekt zpevnění tvrdou částicí AlN se neuplatňuje při zvýšení teploty na 800 °C. Díky tomu je zpevňující charakter slitiny ztracen, Obr. 2.13 c). Při srovnání s čistým stavem CoCrFeMnNi dojde k poklesu o necelých 20 MPa. Naopak oblast plastické deformace se několikanásobně zvětší.

Nárůst meze kluzu přidáním BN disperze při laboratorní teplotě není znatelný, viz Obr. 2.13 a). Avšak při navýšení teploty na 800 °C dojde k nárůstu meze kluzu na 85 MPa. Další možností zpevnění této slitiny je předpoklad založený na publikace Seola [9]. Ten přidáním 30 ppm boru zvýšil mez kluzu při tahové zkoušce za teploty 800 °C o dvojnásobek vůči čistému stavu slitiny. Dále uvádí, že se plynný bor koncentroval na hranicích zrna, a tím přispěl k ucelení pevnosti hranic zrna s následným navýšením mechanických vlastností. Tento předpoklad by se uplatnil u BN, avšak je důležité si uvědomit, že při slinování dochází k omezenému pohybu prvků v tavenině. Takže

předpokládat že vstupní prachové částice menší jak $<150 \mu\text{m}$ se po mletí rozemlely na ještě menší velikost a následně se koncentrovaly na hranicích zrn je nemožné bez dalších analýz.

Při porovnání meze kluzu s jinými technologiemi přípravy této slitiny dosahuje HEA s disperzí nitridů vyšších hodnot. [2], [4], [28]–[30], [38]–[41].

Dále byly meze kluzu dány do závislosti s velikostí zrna, viz Obr. 2.14 a). A spočítán Hall-Petchuv vztah. Do kterého byli dosazeny velikosti převrácené hodnoty odmocnin velikostí zrn, pomocí kterých byl spočítán teoretické meze kluzu, tabulka 2.5. Teoretická mez kluzu byla spočítána na základě sestavené rovnice z literárních zdrojů, které prezentovali ucelené informace o slitině. HEA slitina bez příměsí nitridu měla nižší velikost meze kluzu než teoreticky spočítaná mez kluzu se stejnou velikostí zrna. Zatímco po přidání nitridických disperzí došlo k překonání teoretické hodnoty, v případě disperze AlN se jednalo o růst o necelých 100 MPa. Na základě takových výsledků je možné prohlásit že disperze mají pozitivní efekt na nárůst meze kluzu.



Obr. 2.14 Závislosti meze kluzu na velikosti zrna se zobrazením Hall-Petchova vztahu pro jednotlivé slitiny a) pro slitinu CoCrFeMnNi, b) pro slitinu CoCrNi [2], [4], [10], [28]–[30], [38]–[41].

Slitina Cantrova typu CoCrNi po zpracování SPS bez disperzních částic dosahuje meze kluzu 658 MPa při laboratorní teplotě viz Obr. 2.13 b), avšak při tahové zkoušce provedené při teplotě $800 \text{ }^\circ\text{C}$ je mez kluzu 3,5krát menší, viz Obr. 2.13 d). Za laboratorní teploty rozdíl mezi kluzu čisté CoCrNi a CoCrNi + AlN činí necelých 300 MPa. Tento jev je způsobený zjemněním zrna o 34 %, tak jak bylo prezentováno v předchozí slitiny CoCrFeMnNi. Při vyšší teplotě dojde k poklesu meze kluzu na hodnotu 222 MPa. Což je střední hodnota mezi čistým stavem a stavem zpevněným pomocí disperzních částic BN. Podobně jako BN u CoCrFeMnNi, tak i u CoCrNi nastal nárůst meze kluzu při laboratorní teplotě, a to o necelých 100 MPa. Při teplotě $800 \text{ }^\circ\text{C}$ o 70 MPa. Mechanismy zpevnění jsou podobné, jaké jsou uvedeny u slitiny CoCrFeMnNi. Při porovnání s rozdílnými výrobními technologiemi slitina CoCrNi + AlN při laboratorní teplotě vykázala lehce nižší mez kluzu jako částečně rekrystalizovaná slitina a slitina upravená rekrystalizací a následnou aplikací HPT[10], [39], tabulka 2.8. Srovnání vypočtené a změřené meze kluzu ukázalo že dispergované nitridy navýšili mez pevnosti, ale nijak zásadně se neodchýlili od spojnice vytvořené z hodnot získaných z odborné literatury, Obr.2.14 b).

Tabulka 2.8 Mez kluzu, mez pevnosti a velikost zrna slitin Cantrova typu zpevněných nitridickou disperzí.

slitina	22 °C		σ_y [MPa]	800 °C		Velikost zrna [μm]
	Rp _{0,2} [MPa]	R _m [MPa]		Rp _{0,2} [MPa]	R _m [MPa]	
CoCrFeMnNi	621	783	697	66	85	1,85
CoCrFeMnNi+AlN	1039	1109	922	47	69	0,88
CoCrFeMnNi+BN	645	826	622	85	98	2,57
CoCrNi	658	785	572	178	213	3,66
CoCrNi+AlN	972	1238	697	222	261	1,24
CoCrNi+BN	764	1044	687	249	322	1,33

**měřeno ze středu ztuhlého tělesa*

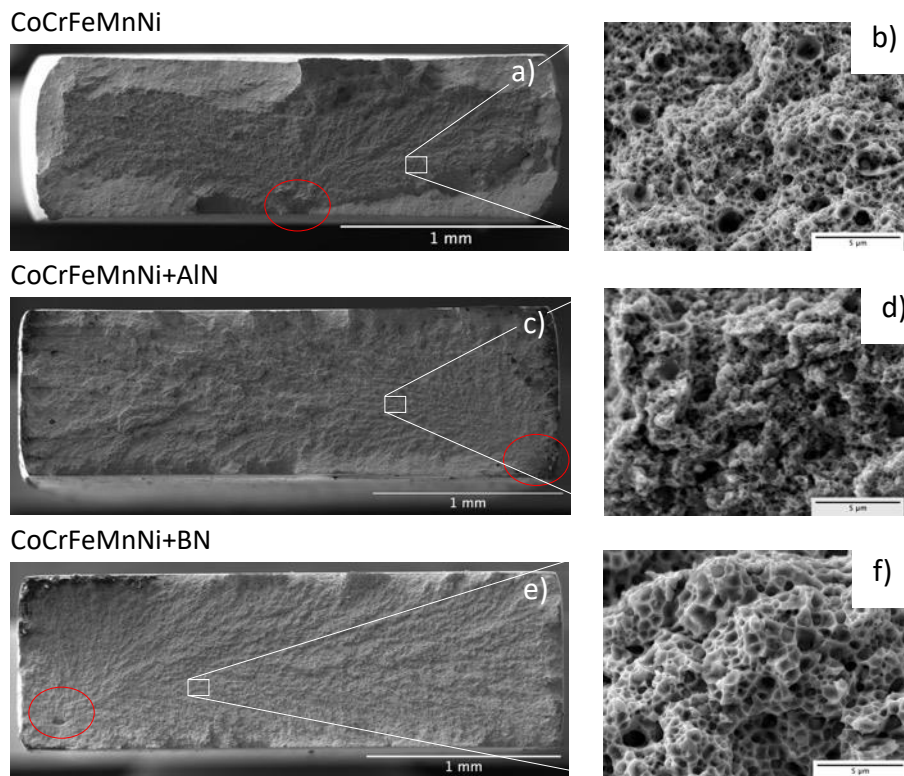
Disperzní částice AlN zvyšují mez kluzu HEA a MEA při laboratorní teplotě. Zatímco BN je zvyšují při 800 °C. BN díky své hexagonální krystalografii umožňuje, aby lom procházel skrze částice a tím tvoří překážku jež zpomalí pohyb dislokací ve slitině, zatímco rozdíl mezi tvrdostí AlN a matrice slitiny při této teplotě je značný.

Fraktografie

Snímky povrchů lomů tahových těles jsou uvedeny na Obr 2.15 a 2.16. Pro orientační určení chemického složení částic a zrn byla aplikována metoda EDS. Přesnost měření je snížena členitostí povrchu vzorku. Pro snímky Obr. 2.15 a Obr. 2.16 platí, že na každém tahovém tělese je nejprve ukázán makroskopický charakter lomu o velikosti zorného pole 2,97 mm a mikroskopický charakter lomu na snímcích při zorném poli 17,8 μm . Oblasti iniciace lomu jsou zakroužkovány červeně. Detailnější snímky včetně detailu oblasti iniciace lomu jsou prezentovány v příloze Obr 9.19 až 9.24.

Tahové těleso CoCrFeMnNi bez příměsí mělo soudkovitý tvar průřezu, který potvrzoval naměřenou velikost poměrného přetvoření 25 %. Iniciace lomu nastala v červeně zakroužkované oblasti, Obr. 2.15 a), ta se nachází na povrchu vzorku. Jednalo se o tvárné transkrystalické porušení s důlkovým charakterem Obr. 2.15 b), které vytvořilo značně reliéfní lomovou plochu se smykovými okraji Obr. 2.15 a). Důlky byly vytvořeny při dekohezi povrchu částice a obklopujícího materiálu. Částice nacházející se uvnitř důlků byly primárně chromového charakteru a dále se objevovaly částice vytvořené z nečistot zanesených do objemu prachových částic při mechanickém legování. Iniciace lomu probíhala z povrchu vzorku díky výskytu lokální deformace, která byla vytvořena zřejmě při úpravě povrchu vzorku před tahovou zkouškou.

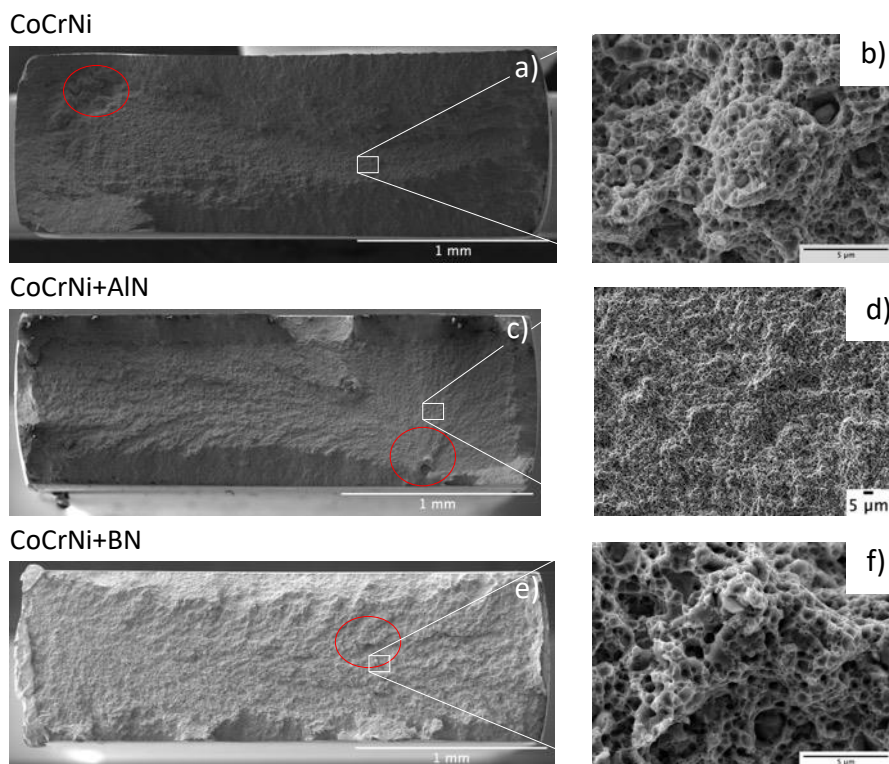
Obr 2.15 c) je snímkem iniciace lomu slitiny CoCrFeMnNi +AlN, která vznikla v pravém dolním rohu a dále se šířila na levou stranu (dle orientace snímku). Avšak ze snímku SEM není patrné, zda iniciace probíhala na povrchu vzorku či těsně pod povrchem. Tato oblast se druhem lomu nijak neodlišuje od zbytku lomové plochy. Povrch je značně členitý a při přiblížení na zorné pole 17,8 μm je možné si povšimnout transkrystalického tvárného porušení s důlkovou morfologií. Uvnitř těchto jamek se nacházely Cr částice, které nebyly nijak porušeny, viz Obr. 2.15 d).



Obr. 2.15 Lomové plochy tahových těles ze slitiny HEA CoCrFeMnNi.

Tahové těleso s přidavkem disperze částic BN nevykazovalo členitý lomový povrch tak, jako CoCrFeMnNi a CoCrFeMnNi +AlN. Iniciace lomu nastala v levém dolním rohu uvnitř defektu. Defekt vykazoval ve svém středu tvárný lom s jemnějšími důlky. Tato oblast zabírala plochu o cca 100 μm^2 . Střed defektu byl obklopen oblastí, ve které se lom šířil interkrystalicky. Na základě snímku BSE ze SEM byly dle sytosti šedé odlišeny oblasti s rozdílným chemickým složením. Po aplikaci EDS bylo zjištěno, že se jedná o částice tvořené převážně Cr, Co a Mn. Vzhledem ke složitosti slinovací technologie SPS je časté, že nedojde k úplnému slinutí prachových částic. Vzhledem k lehce odlišnému chemickému složení a změně typu lomu byl tento defekt označen za neslinutou prachovou částici Co, která má i podobnou počáteční velikost prášku. Z tabulky 2.1 dosahuje jedné z největších velikostí právě Co. Po překonání této oblasti se lom šířil směrem zleva doprava tvárným interkrystalickým lomem s důlkovou morfologií, viz Obr. 2.15 f).

Vzorek slitiny CoCrNi měl soudkovitý tvar s velkým smykovým okrajem, viz Obr. 2.16 a). Ten potvrzuje vysokou plasticitu, jenž byla změřená z tahové zkoušky, viz Obr. 2.13 b). Při makroskopickém pohledu na lomovou plochu byla v levém horním rohu zřetelná oblast iniciace lomu, která byla způsobena nečelivostí slinutého tělesa. Vzniklou podobně jako u CoCrFeMnNi + BN, kdy došlo k iniciaci lomu z nedokonalé slinutých prachových částic. Orientační chemické složení nebylo možné určit díky veliké členitosti povrchu v této oblasti, viz Obr. 2.16 a). Porušení tělesa nastalo tvárným lomem s důlkovou morfologií tak, jak ukazuje Obr. 2.16 b), který se šířil vznikem kavit na částicích chromu a nečistot, které vyprecipitovaly v průběhu slinování.



Obr. 2.16 Lomové plochy slitiny MEA.

Tahové těleso CoCrNi s AlN mělo iniciaci v pravém dolním rohu, kdy hrany tahového těla vykazovaly velký smykový okraj. Iniciace lomu nastala v oblasti výskytu primárního defektu o průměru 50 μm , Obr. 2.16 c). Tato oblast vykazovala štěpný lom, jehož iniciaci je možné nalézt v horní oblasti kruhové prohlubně. Povrch štěpného lomu byl tvořen fazetami, na kterých se nacházely říčky. Při odklonění od směru šíření se začnou dělit na mnoha stupňovité říčky. Ty zpomalují rychlost šíření trhliny díky vyšší spotřebě energie. Čím vyšší stupeň říčky, tím je vyšší spotřeba energie. Na základě tohoto se říčky sbíhají do jedné velké řeky, která směřuje k bodu iniciace lomu. S největší pravděpodobností se jedná o výsledek neúplného slinování, kdy tato oblast obsahovala shluk prachových částic odlišného chemického složení než zbytek tělesa. Orientační bodová analýza EDS poukázala na vysoký obsah Cr a Co společně s dalšími prvky, které se mohly dostat do slitiny v průběhu mechanického legování nebo se jedná pouze o nevhodně vyhodnocené rentgenové záření získané z členitého povrchu. Okolí této oblasti vykazovalo tvárný transkrystalický lom s důlkovou morfologií, Obr. 2.16 f). Další oblastí, která tvořila překážku při šíření lomu byl sekundární defekt, u kterého nebylo možné určit orientační chemické složení díky lokálnímu znečištění povrchu. Nacházel se ve střední části tahového tělesa.

Makroskopický pohled na tahové těleso CoCrNi +BN poukázal na nevhodné zacházení se vzorkem. Jednalo se o narušení smykových hran v rozích a na kratších stranách tělesa. Při pomnutí smykových hran nebyl reliéf lomového povrchu tak strukturovaný jako u CoCrNi a CoCrNi +AlN. Iniciace lomu však nastala v pravé střední části tahového tělesa, označeno červenou kružnicí, Obr. 2.16 e). Při bližším zkoumání lomového mechanismu byl lom označen jako tvárný transkrystalický s důlkovou morfologií, viz Obr. 2.16 f). Iniciace proběhla na částici o velikosti cca 4 μm , která se porušila štěpným lomem. Uvnitř důlků vytvořených v průběhu tvárného lomu se nacházely částice Cr

a s největší pravděpodobností BN. Disperzní částice BN mají hexagonální krystalovou mříž, která se při namáhání láme po bazální rovině. Tudíž je pro postupující deformaci z energického pohledu snazší tuto částici přeseknout než ji obcházet, příloha Obr. 9.24.

Lomové plochy CoCrFeMnNi a CoCrNi s disperzními příměsemi AlN a BN vykazovaly tvárný transkrystalický lom s důlkovou morfologií. HEA slitiny vykazovaly větší reliéf lomové plochy než MEA slitiny. Iniciační lom probíhal, jak na povrchu vzorku, tak i na přítomných defektech (CoCrFeMnNi+BN, CoCrNi, CoCrNi+AlN). Všechny slitiny percipovaly chromové částice, které se dále podílely na vývoji trhliny.

3 Závěr

Pomocí mechanického legování a následného slinování takto připravených prášků byly vyrobeny vysoce- a středně-entropické slitiny CoCrFeMnNi a CoCrNi zpevněné disperzí nitridů Al a B. Kompozitní prášky slitin byly připraveny mechanickým legováním směsí atomárních prášků a nitridů AlN a BN. Takto připravené prášky byly zhutněny metodou SPS. Ze slinutých těles byla vyrobena tahová tělesa, na kterých byly studovány základní mechanické vlastnosti připravených slitin.

Na základě provedených experimentů a pozorování můžeme vyvodit následující obecné závěry:

- Zvolená technologie mechanického legování vede k úspěšnému promísení směsi prášků a vzniku jednofázového prášku, jehož fázové složení odpovídá entropickým slitinám CoCrFeMnNi a CoCrNi. V mikrostruktuře prášků byly pozorovány oblasti se zvýšenou koncentrací Fe a Si, které byly identifikovány jako otěr mlecích koulí. Byl zjištěn mechanismus otěru mlecích koulí, jehož poznání může vést k modifikaci mechanického legování a eliminaci kontaminace takto připravovaného prášku.

- Typ přidané disperze ovlivnil tvrdost připravených prášků, především z hlediska rozptylu naměřené tvrdosti jednotlivých částic prášku. Prášky obsahující nitridy AlN a BN vykazovaly vysoký rozptyl tvrdostí, a to až 400 HV v případě prášku slitiny CoCrFeMnNi obsahující BN. To znamená, že připravený prášek tvořila směs částic o různé tvrdosti. Tento fakt může přinést výhodu vyšší lisovatelnosti takového typu prášku, i když v případě zvolené metody slinování tento efekt nebyl pozorován, a to zřejmě z důvodu použití stejných parametrů slinování pro všechny prášky.

- Slinováním mechanicky legovaných prášků byly připraveny hutné slitiny o hustotě vyšší než 96,7 % teoretické hustoty. Fázové složení slinutých těles odpovídalo fázovému složení entropických slitin CoCrFeMnNi a CoCrNi. Chemické složení slitin bylo homogenní a neobsahovalo nežádoucí heterogenity. Byla potvrzena přítomnost dispergovaných nitridů uvnitř slitin.

- Tvrdost slinutých těles byla srovnatelná a příspěvek přidané nitridické disperze na tvrdost byl zanedbatelný. Bylo zjištěno, že tvrdost slinutých těles byla nepřímo úměrná velikosti zrna tvořících mikrostrukturu slitin. Toto zjištění je v souladu s dříve publikovanými výsledky oxidicky zpevněné slitiny CoCrFeMnNi. Vliv oxidické disperze na tvrdost byl přisouzen především zjemnění zrna způsobeného přítomností oxidické disperze. V případě nitridické disperze můžeme přijmout obdobný závěr.

- Byl pozorován výrazný vliv nitridické disperze na tahové vlastnosti připravených slitin. Za laboratorní teploty vedl přídavek nitridů k výraznému (AlN), nebo mírnému (BN) nárůstu meze kluzu a meze pevnosti. Zajímavý vliv nitridické disperze na chování slitin při tahové zkoušce byl pozorován za zvýšené teploty 800 °C. Disperze AlN a BN vedle nejen k růstu meze kluzu a meze pevnosti (s výjimkou CoCrFeMnNi+AlN), ale i k růstu tažnosti. Tento fakt nebyl v případě oxidicky zpevněných vysoce-entropických slitin pozorován a může vést k definici nových typů třídy těchto materiálů.

4 Seznam použité literatury

- [1] B. S. Murty, J. W. Yeh, S. Ranganathan, and P. P. Bhattacharjee, “2 - High-entropy alloys: basic concepts,” B. S. Murty, J. W. Yeh, S. Ranganathan, and P. P. B. T.-H.-E. A. (Second E. Bhattacharjee, Eds. Elsevier, 2019, pp. 13–30.
- [2] H. Hadraba *et al.*, “Oxide dispersion strengthened CoCrFeNiMn high-entropy alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 689, no. February, pp. 252–256, 2017, doi: 10.1016/j.msea.2017.02.068.
- [3] C. S. Smith, *Four Outstanding Researches in Metallurgical History*. American Society for Testing and Materials, 1963.
- [4] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, and A. J. B. Vincent, “Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 375–377, no. 1-2 SPEC. ISS., pp. 213–218, 2004, doi: 10.1016/j.msea.2003.10.257.
- [5] J. W. Yeh *et al.*, “Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 6, no. 5, pp. 299–303, 2004, doi: 10.1002/adem.200300567.
- [6] S. Gorsse, D. B. Miracle, and O. N. Senkov, “Mapping the world of complex concentrated alloys,” *Acta Mater.*, vol. 135, pp. 177–187, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.06.027>.
- [7] E. P. George, W. A. Curtin, and C. C. Tasan, “High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms,” *Acta Mater.*, vol. 188, pp. 435–474, 2020, doi: 10.1016/j.actamat.2019.12.015.
- [8] B. Gludovatz *et al.*, “Exceptional damage-tolerance of a medium-entropy alloy CrCoNi at cryogenic temperatures,” *Nat. Commun.*, vol. 7, p. 10602, Feb. 2016, doi: 10.1038/ncomms10602.
- [9] J. B. Seol *et al.*, “Boron doped ultrastrong and ductile high-entropy alloys,” *Acta Mater.*, vol. 151, pp. 366–376, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.04.004>.
- [10] C. E. Slone, S. Chakraborty, J. Miao, E. P. George, M. J. Mills, and S. R. Niezgod, “Influence of deformation induced nanoscale twinning and FCC-HCP transformation on hardening and texture development in medium-entropy CrCoNi alloy,” *Acta Mater.*, vol. 158, pp. 38–52, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.07.028>.
- [11] C.-C. Juan *et al.*, “Simultaneously increasing the strength and ductility of a refractory high-entropy alloy via grain refining,” *Mater. Lett.*, vol. 184, pp. 200–203, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.08.060>.
- [12] L. Zhifeng *et al.*, “Enhanced strength and ductility in a high-entropy alloy via ordered oxygen complexes,” *Nature*, vol. 563, Nov. 2018, doi: 10.1038/s41586-018-0685-y.
- [13] I. S. Wani, T. Bhattacharjee, S. Sheikh, P. P. Bhattacharjee, S. Guo, and N. Tsuji, “Tailoring nanostructures and mechanical properties of AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high entropy alloy using thermo-mechanical processing,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 675, pp. 99–109, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.08.048>.
- [14] H. Daoud, “Oxidation Behavior of Al₈Co₁₇Cr₁₇Cu₈Fe₁₇Ni₃₃, Al₂₃Co₁₅Cr₂₃Cu₈Fe₁₅Ni₁₅, and Al₁₇Co₁₇Cr₁₇Cu₁₇Fe₁₇Ni₁₇ Compositionally Complex Alloys (High-Entropy Alloys) at Elevated Temperatures in Air,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 17, Jun. 2015, doi: 10.1002/adem.201500179.
- [15] S. Wei, J. Kim, and C. C. Tasan, “Boundary micro-cracking in metastable Fe₄₅Mn₃₅Co₁₀Cr₁₀ high-entropy alloys,” *Acta Mater.*, vol. 168, pp. 76–86, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.01.036>.
- [16] “Web of knowledge - HEA,” 2020.

- https://wcs.webofknowledge.com/RA/analyze.do?product=WOS&SID=D67VcGhRATUFW2ISvpO&field=PY_PublicationYear_PublicationYear_en&yearSort=true.
- [17] “Web of knowledge-CoCrFeMnNi,” 2020. https://wcs.webofknowledge.com/RA/analyze.do?product=WOS&SID=D67VcGhRATUFW2ISvpO&field=PY_PublicationYear_PublicationYear_en&yearSort=true (accessed Jul. 20, 2020).
- [18] “Web of knowledge - CoCrNi,” 2020. https://wcs.webofknowledge.com/RA/analyze.do?product=WOS&SID=D67VcGhRATUFW2ISvpO&field=PY_PublicationYear_PublicationYear_en&yearSort=true.
- [19] J. W. Yeh, Y. L. Chen, S. J. Lin, and S. K. Chen, “High-entropy alloys—a new era of exploitation, Mater. Sci. Forum,” *Mater. Sci. Forum, Trans Tech Publ*, pp. 1–9, 2007.
- [20] H. Bhadeshia and R. Honeycombe, “Chapter 1 - Iron and Its Interstitial Solutions,” H. Bhadeshia and R. B. T.-S. M. and P. (Fourth E. Honeycombe, Eds. Butterworth-Heinemann, 2017, pp. 1–22.
- [21] Y. J. Zhou, Y. Zhang, Y. L. Wang, and G. L. Chen, “Solid solution alloys of AlCoCrFeNi Tix with excellent room-temperature mechanical properties,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 18, pp. 18–20, 2007, doi: 10.1063/1.2734517.
- [22] X. Yang and Y. Zhang, “Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 132, no. 2, pp. 233–238, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.11.021>.
- [23] Y. Zhang *et al.*, “Microstructures and properties of high-entropy alloys,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 61, pp. 1–93, 2014, doi: 10.1016/j.pmatsci.2013.10.001.
- [24] J. W. Yeh, “Recent progress in high-entropy alloys,” *Ann. Chim. Sci. des Mater.*, vol. 31, no. 6, pp. 633–648, 2006, doi: 10.3166/acsm.31.633-648.
- [25] D. B. Miracle and O. N. Senkov, “A critical review of high entropy alloys and related concepts,” *Acta Mater.*, vol. 122, pp. 448–511, 2017, doi: 10.1016/j.actamat.2016.08.081.
- [26] P. P. Bhattacharjee *et al.*, “Microstructure and texture evolution during annealing of equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy,” *J. Alloys Compd.*, vol. 587, pp. 544–552, 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.10.237.
- [27] S. Ranganathan, “Alloyed pleasures: Multimetalllic cocktails,” *Curr. Sci.*, vol. 85, no. 10, pp. 1404–1406, 2003.
- [28] F. Otto, A. Dlouhý, C. Somsen, H. Bei, G. Eggeler, and E. P. George, “The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy,” *Acta Mater.*, vol. 61, no. 15, pp. 5743–5755, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.06.018>.
- [29] Y.-K. Kim, J. Choe, and K.-A. Lee, “Selective laser melted equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy: Microstructure, anisotropic mechanical response, and multiple strengthening mechanism,” *J. Alloys Compd.*, vol. 805, pp. 680–691, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.106>.
- [30] Y. Chew *et al.*, “Microstructure and enhanced strength of laser aided additive manufactured CoCrFeNiMn high entropy alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 744, pp. 137–144, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.12.005>.
- [31] A. Gali and E. P. George, “Tensile properties of high- and medium-entropy alloys,” *Intermetallics*, vol. 39, pp. 74–78, 2013, doi: 10.1016/j.intermet.2013.03.018.
- [32] F. Xiong, R. dong Fu, Y. jun Li, and D. li Sang, “Effects of nitrogen alloying and friction stir processing on the microstructures and mechanical properties of CoCrFeMnNi high-entropy alloys,” *J. Alloys Compd.*, vol. 822, p. 153512, 2020,

- doi: 10.1016/j.jallcom.2019.153512.
- [33] D. E. Jodi, J. Park, and N. Park, “Strengthening of ultrafine-grained equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy by nitrogen addition,” *Mater. Lett.*, vol. 258, p. 126772, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126772>.
- [34] Z. Wu, H. Bei, G. M. Pharr, and E. P. George, “Temperature dependence of the mechanical properties of equiatomic solid solution alloys with face-centered cubic crystal structures,” *Acta Mater.*, vol. 81, pp. 428–441, 2014, doi: 10.1016/j.actamat.2014.08.026.
- [35] S. Praveen and H. S. Kim, “High-Entropy Alloys: Potential Candidates for High-Temperature Applications – An Overview,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 20, no. 1, 2018, doi: 10.1002/adem.201700645.
- [36] P. Sathiyamoorthi, J. Moon, J. W. Bae, P. Asghari-Rad, and H. S. Kim, “Superior cryogenic tensile properties of ultrafine-grained CoCrNi medium-entropy alloy produced by high-pressure torsion and annealing,” *Scr. Mater.*, vol. 163, pp. 152–156, 2019, doi: 10.1016/j.scriptamat.2019.01.016.
- [37] J. Wang, H. Yang, J. Ruan, Y. Wang, and S. Ji, “Microstructure and properties of CoCrNi medium-entropy alloy produced by gas atomization and spark plasma sintering,” *J. Mater. Res.*, vol. 34, no. 12, pp. 2126–2136, 2019, doi: 10.1557/jmr.2019.96.
- [38] R. Chang *et al.*, “Effects of tungsten additions on the microstructure and mechanical properties of CoCrNi medium entropy alloys,” *J. Alloys Compd.*, vol. 790, pp. 732–743, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.03.235.
- [39] S. Yoshida, T. Bhattacharjee, Y. Bai, and N. Tsuji, “Friction stress and Hall-Petch relationship in CoCrNi equi-atomic medium entropy alloy processed by severe plastic deformation and subsequent annealing,” *Scr. Mater.*, vol. 134, pp. 33–36, 2017, doi: 10.1016/j.scriptamat.2017.02.042.
- [40] I. Moravcik *et al.*, “Mechanical and microstructural characterization of powder metallurgy CoCrNi medium entropy alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 701, no. March, pp. 370–380, 2017, doi: 10.1016/j.msea.2017.06.086.
- [41] F. Weng *et al.*, “Excellent combination of strength and ductility of CoCrNi medium entropy alloy fabricated by laser aided additive manufacturing,” *Addit. Manuf.*, vol. 34, no. March, p. 101202, 2020, doi: 10.1016/j.addma.2020.101202.
- [42] M. C. Gao, P. K. Liaw, J. W. Yeh, and Y. Zhang, “High-entropy alloys: Fundamentals and applications,” *High-Entropy Alloy. Fundam. Appl.*, no. December 2017, pp. 1–516, 2016, doi: 10.1007/978-3-319-27013-5.
- [43] U. B. T.-R. M. in M. S. and M. E. Anselmi-Tamburini, “Spark Plasma Sintering,” Elsevier, 2019.
- [44] H. Hadraba *et al.*, “Survey of oxide candidate for advanced 9%, 14% and 17%Cr ODS steels for fusion applications,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 124, pp. 1028–1032, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2017.04.048>.
- [45] F. Dobeš, H. Hadraba, Z. Chlup, A. Dlouhý, M. Vilémová, and J. Matějčíček, “Compressive creep behavior of an oxide-dispersion-strengthened CoCrFeMnNi high-entropy alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 732, pp. 99–104, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.06.108>.
- [46] F. Siska *et al.*, “Strengthening mechanisms of different oxide particles in 9Cr ODS steel at high temperatures,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 732, pp. 112–119, 2018, doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.06.109>.
- [47] C. Formula, T. Covered, K. Properties, and O. Applications, “Aluminium Nitride / Aluminum nitride (AlN) Properties , Applications Aluminium Nitride Aluminium Nitride / Aluminum nitride (AlN) Properties , Applications,” pp. 16–18, 2005, [Online]. Available: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=610>.

- [48] C. Goodfellow, “Properties and Information on Boron Nitride,” *URL*, retrieved from *Internet Dec*, vol. 9, pp. 1–7, 2016, [Online]. Available: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=78>.
- [49] L. Fan and W. Yao, “Effects of vacancy defects on the mechanical properties of graphene/hexagonal BN superlattice nanoribbons,” *New Carbon Mater.*, vol. 35, no. 2, pp. 165–175, 2020, doi: [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(20\)60482-6](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(20)60482-6).
- [50] S. N. Patankar, S. Q. Xiao, J. J. Lewandowski, and A. H. Heuer, “The mechanism of mechanical alloying of MoSi₂,” *J. Mater. Res.*, vol. 8, no. 6, pp. 1311–1316, 1993, doi: 10.1557/JMR.1993.1311.
- [51] R. Sundaresan and F. H. Froes, “Mechanical Alloying,” *JOM*, vol. 39, no. 8, pp. 22–27, 1987, doi: 10.1007/BF03258604.
- [52] C. Suryanarayana, *Mechanical Alloying and Milling*. New York: Marcel Dekker, 2018.
- [53] C. Suryanarayana, “Mechanical alloying and milling,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 1, pp. 1–184, 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9).
- [54] P. Baláž *et al.*, “Hallmarks of mechanochemistry: From nanoparticles to technology,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 42, no. 18, pp. 7571–7637, 2013, doi: 10.1039/c3cs35468g.
- [55] O. D. Neikov, “Mechanical Alloying,” *Handb. Non-Ferrous Met. Powders*, vol. 90, pp. 63–79, 2009, doi: 10.1016/B978-1-85617-422-0.00003-3.
- [56] S. Pasebani and I. Charit, “Effect of alloying elements on the microstructure and mechanical properties of nanostructured ferritic steels produced by spark plasma sintering,” *J. Alloys Compd.*, vol. 599, pp. 206–211, Jun. 2014, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.01.243.
- [57] S. Li, Z. Zhou, M. Li, M. Wang, and G. Zhang, “Microstructure characterization and tensile properties of 18Cr–4Al-oxide dispersion strengthened ferritic steel,” *J. Alloys Compd.*, vol. 648, pp. 39–45, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.06.248>.
- [58] S. M. Seyyed Aghamiri *et al.*, “Microstructural characterization of a new mechanically alloyed Ni-base ODS superalloy powder,” *Mater. Charact.*, vol. 100, pp. 135–142, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2014.12.008>.
- [59] M. Wang, H. Sun, L. Zou, G. Zhang, S. Li, and Z. Zhou, “Structural evolution of oxide dispersion strengthened austenitic powders during mechanical alloying and subsequent consolidation,” *Powder Technol.*, vol. 272, pp. 309–315, 2015, doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.12.008>.
- [60] M. Javanbakht, E. Salahinejad, and M. J. Hadianfard, “The effect of sintering temperature on the structure and mechanical properties of medical-grade powder metallurgy stainless steels,” *Powder Technol.*, vol. 289, pp. 37–43, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2015.11.054>.
- [61] P. Cavaliere, *Spark plasma sintering of materials: Advances in processing and applications*. 2019.
- [62] R. Madugundo, N. V. Rama Rao, A. M. Schönhöbel, D. Salazar, and A. A. El-Gendy, “Chapter 6 - Recent Developments in Nanostructured Permanent Magnet Materials and Their Processing Methods,” in *Micro and Nano Technologies*, A. A. El-Gendy, J. M. Barandiarán, and R. L. B. T.-M. N. M. Hadimani, Eds. Elsevier, 2018, pp. 157–198.
- [63] N. Saheb *et al.*, “Spark Plasma Sintering of Metals and Metal Matrix Nanocomposites: A Review,” *J. Nanomater.*, vol. 2012, p. 983470, 2012, doi: 10.1155/2012/983470.
- [64] F. Siska *et al.*, “Twinning in CoCrFeNiMn high entropy alloy induced by nanoindentation,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 784, no. January, p. 139297, 2020, doi: 10.1016/j.msea.2020.139297.

- [65] L. Stratil, F. Siska, H. Hadraba, D. Bartkova, S. Fintova, and V. Puchy, “Fracture behavior of the ODS steels prepared by internal oxidation,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 124, pp. 1108–1111, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2017.03.008>.
- [66] F. Siska *et al.*, “High temperature deformation mechanisms in the 14% Cr ODS alloy,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 689, pp. 34–39, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.02.037>.
- [67] I. Moravcik, H. Hadraba, L. Li, I. Dlouhy, D. Raabe, and Z. Li, “Yield strength increase of a CoCrNi medium entropy alloy by interstitial nitrogen doping at maintained ductility,” *Scr. Mater.*, vol. 178, pp. 391–397, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.12.007>.
- [68] M. Koller *et al.*, “An ultrasonic study of relaxation processes in pure and mechanically alloyed tungsten,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 90, p. 105233, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105233>.
- [69] Q. Kan, W. Yan, G. Kang, and Q. Sun, “Oliver–Pharr indentation method in determining elastic moduli of shape memory alloys—A phase transformable material,” *J. Mech. Phys. Solids*, vol. 61, no. 10, pp. 2015–2033, 2013, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2013.05.007>.
- [70] L. Ingemarsson and M. Halvarsson, “EDX/SEM Analysis of Boron,” *Chalmers Univerisity Technol.*, pp. 1–15, 2011.
- [71] L. Ptáček, “Náuka o materiálu I.” p. 505, 2001.

5 Seznam použitých symbolů a zkratek

Symbol/Zkratka	Jednotka	Popis
ε	[-]	přetvoření
σ	[MPa]	napětí
σ_y	[MPa]	teoretické napětí spočítáno dle Hall-Petche
R _m	[MPa]	mez pevnosti
R _{p0,2}	[MPa]	smluvní mez kluzu
XRD		rentgenová difrakce

6 Seznam obrázků

Obr 1.1 Prvky, které použil pro výrobu slitin K. F. Achard (červeně), B. Cantor (zeleně) a J.-W. Yeh (oranžově).

Obr. 1.2 Počet publikací zabývajících se vysoce-entropickými slitinami za roky 2001-2020 [16].

Obr. 1.3 Počet publikací zabývajících se vysoce-entropickými slitinami typu CoCrFeMnNi (a) [17] a slitinami typu CoCrNi (b) [18] za roky 2014-2020.

Obr. 1.4 Hodnoty konfigurační entropie podle počtu prvků [19].

Obr. 1.5 Deformace krystalové mřížky: a) vakance, b) intersticiální atom velkého průměru, c) intersticiální atom malého průměru, d) substituční atom (čerchovaně) který nahrazuje atom základní slitiny (černě) [20].

Obr. 1.6 Změna krystalové mřížky v závislosti na různorodosti prvkového složení: a) čistý kov – dokonalá mřížka, b) čistý kov obohacen příměsovými prvky – částečná deformace mřížky, c) vysoce entropická slitina složená z 6 prvků – značně deformovaná krystalová mřížka [21].

Obr. 1.7 XRD analýza ukazující strukturní změnu v závislosti na množství prvků ve slitině [25].

Obr. 1.8 Vliv změny obsahu hliníku ve slitině $Al_xCoCuCrFeNi$ na tvrdost (A) a mřížkový parametr FCC a BCC fáze [24].

Obr. 1.9 Závislost meze kluzu na teplotě pro slitinu CoCrFeMnNi v litém stavu [4] a zpracovanou pomocí: rekrystalizačního žíhání při teplotách 800 °C, 1000 °C, 1250°C [28], válcování za tepla a následném rekrystalizačním žíhání na 800 °C [31], frikčního tření [32], LAAM [30], mechanického legování v nitridické atmosféře [33] a SLM [29].

Obr. 1.10 Částice při mechanickém legování. Znázornění mlecího efektu koulí při dopadu koule na kouli, kdy se v meziprostoru nachází mletý prášek a), počáteční stav mletých částic b), středně pokročilý stav mletých částic c) [52]

Obr. 1.10 Ukázka různých druhů mlecích mlýnů A – bubnový mlýn, B – Planetární mlýn, C – Vibrační mlýn, D – attritor, E – výstupkový mlýn (pin mill), F – válcovací mlýn [54]

Obr. 1.12 Schematický diagram SPS [62].

Obr. 1.13 Čtyři hlavní kroky slinování technologii SPS (přeloženo do češtiny) [63].

Obr. 2.1. Graficky znázorněná závislost tvrdosti prachových částic CoCrFeMnNi a CoCrNi zpevněné nitridickou disperzí, zpracovaných pomocí mechanického legování. HV_{0,1} – tvrdost měřená podle Vickerse se zatížením 0,1Kg

Mikrostruktura prachových částic

Obr 2.2. Snímky ze SEM s mapami EDS a) HEA, c) HEA+AlN, e) HEA+BN a b) MEA, d) MEA+AlN, f) MEA+BN.

Obr. 2.3 Ocelová koule 1.3505 a) nová, b) opakovaně použitá při mletí, c) pohled v řezu na povrch nepoužité mlecí koule, d) pohled v řezu na povrch použité mlecí koule s mapou EDS

Obr. 2.4 snímek ze SEM rozříznuté mlecí koule z oceli 1.3505 která byla použita na mletí MEA a) snímek o zorném poli 18 μm zachytil šířící se trhlinu pod naneseným mletým materiálem, b) zorné pole o velikosti 453 μm prezentuje postupně se oddělující mletý materiál (světle šedá) a povrch mlecí koule

Obr 2.5. Kumulativní křivky velikosti prachových částic po aplikaci mechanického legování

Obr 2.6 XRD spektrum a) AlN, slitiny CoCrFeMnNi HEA, mechanicky legovaného prášku HEA + AlN a zhutnělého prášku HEA + AlN (SPS), b) BN, slitiny CoCrFeMnNi HEA, mechanicky legovaného prášku HEA + BN a zhutnělého prášku HEA + BN (SPS).

Obr 2.7 XRD spektrum a) AlN, CoCrNi MEA a mechanicky legovaného prášku MEA+AlN a zhutnělé MEA +AlN pomocí technologie SPS, b) BN, CoCrNi MEA a mechanicky legované prášků MEA + BN a zhutnělé MEA + BN technologii SPS.

Obr 2.8 Mikrostruktura slitiny při zorném poli 35,6 μm ze SEM a) CoCrFeMnNi, b) CoCrFeMnNi+AlN, c) CoCrFeMnNi+BN, d) CoCrNi, e) CoCrNi+AlN, f) CoCrNi+BN

Obr. 2.9 Spektrum chemického složení částic v mikrostruktuře slitiny HEA a MEA a) EDS mapa slitiny CoCrFeMnNi + AlN, b) spektrum bodové analýzy CoCrFeMnNi + BN, c) EDS mapa slitiny CoCrNi + AlN, d) spektrum bodové analýzy CoCrNi + BN.

Obr. 2.10 Snímek mikrostruktur zachycující mapu EBSD s vyhodnocenou velikostí zrn jednotlivých slitin.

Obr. 2.11. Graficky znázorněná závislost tvrdosti slinutých těles na hustotě slitin HEA a MEA zpevněné nitridickou disperzí, při laboratorní teplotě 22 °C.

HV0,1 – tvrdost měřená podle Vickerse se zatížením 0,1Kg

Obr. 2.12 Grafické znázornění závislosti tvrdosti na velikosti zrna slinutých slitin HEA a MEA.

Obr. 2.13 Tahový diagram slitin CoCrFeMnNi a CoCrNi při laboratorní teplotě (22 °C) a 800 °C.

Obr. 2.14 Závislosti meze kluzu na velikosti zrna se zobrazením Hall-Petchova vztahu pro jednotlivé slitiny a) pro slitinu CoCrFeMnNi, b) pro slitinu CoCrNi [2], [4], [10], [28]–[30], [38]–[41]

Obr. 2.15 Lomové plochy slitiny HEA

Obr. 2.16 Lomové plochy slitiny MEA

7 Seznam tabulek

- Tabulka 1.1 velikost zrna CoCrFeMnNi v závislosti na použité technologii.
- Tabulka 1.2 Velikost zrna CoCrNi v závislosti na použité technologii.
- Tabulka 1.3 Vliv technologie výroby tělesa na mez kluzu CoCrNi
- Tabulka 1.4 Srovnání jednotlivých fází nitridu boru [49].
- Tabulka 2.1 Prášky použité pro přípravu experimentálních slitin.
- Tabulka 2.2 Přehled směsí použitých pro přípravu experimentálních slitin.
- Tabulka 2.3 Výsledky měření chemického složení mechanicky legovaného prášku
- Tabulka 2.4 Výsledky měření tvrdosti mlecích koulí
- Tabulka 2.5 Mřížkový parametr prášku mletého a zpracovaného pomocí SPS.
- Tabulka 2.6 Výsledky měření chemické složení hutných těles
- Tabulka 2.7 zobrazující velikost zrna, uhlopříčku vpichu indentorového tělesa vzniklého při zkoušce tvrdosti a počet zrn z kterých probíhalo měření tvrdosti.
- Tabulka 2.8 Mez kluzu, mez pevnosti a velikost zrna slitin Cantrova typu zpevněných nitridickou disperzí.

8 Příloha

8.1 Seznam příloh

Obr. 9.1. Homogenizované částice HEA a MEA s příměsí AlN a BN po aplikaci mechanického legování

Obr. 9.2 Pětivrzková směs CoCrFeMnNi+AlN po aplikaci mechanického legování, snímek pořízen pomocí SEM se zorným polem 362,5 μm s následným přiblížením na zorné pole 35 μm .

Obr. 9.3 Mapa EDS pětivrzkové směsi CoCrFeMnNi+AlN po aplikaci mechanického legování byla pořízena z plochy 10 000 μm^2 , Detailní analýza byla provedena z plochy 100 μm^2 mechanického legování.

Obr. 9.4 Pětivrzková směs CoCrFeMnNi+BN po aplikaci mechanického legování, snímek pořízen pomocí SEM se zorným polem 362,5 μm s následným přiblížením na zorné pole 35 μm

Obr. 9.5 Pětivrzková směs CoCrFeMnNi+BN po aplikaci mechanického legování byla pořízena z plochy 10 000 μm^2 , Detailní analýza byla provedena z plochy 100 μm^2 mechanického legování.

Obr. 9.6 Třívrzková směs CoCrNi po aplikaci mechanického legování, snímek pořízen pomocí SEM se zorným polem 362,5 μm s následným přiblížením na zorné pole 35 μm .

Obr. 9.7 Třívrzková směs CoCrNi po aplikaci mechanického legování byla pořízena z plochy 10 000 μm^2 , Detailní analýza byla provedena z plochy 100 μm^2 mechanického legování.

Obr. 9.9 Třívrzková směs CoCrNi+AlN po aplikaci mechanického legování, snímek pořízen pomocí SEM se zorným polem 362,5 μm s následným přiblížením na zorné pole 35 μm .

Obr. 9.10 Třívrzková směs CoCrNi+AlN po aplikaci mechanického legování byla pořízena z plochy 10 000 μm^2 , Detailní analýza byla provedena z plochy 100 μm^2 mechanického legování

Obr. 9.11 Třívrzková směs CoCrNi+BN po aplikaci mechanického legování, snímek pořízen pomocí SEM se zorným polem 362,5 μm s následným přiblížením na zorné pole 35 μm .

Obr. 9.12 Třívrzková směs CoCrNi+BN po aplikaci mechanického legování byla pořízena z plochy 10 000 μm^2 , Detailní analýza byla provedena z plochy 100 μm^2 mechanického legování.

Obr. 9.13. Snímku výbrusu HEA a MEA ze SEM

Obr. 9.14 Mapa EDS pětivrzkové slitiny CoCrFeMnNi byla pořízena z plochy 10 000 μm^2 , Detailní analýza byla provedena z plochy 100 μm^2 mechanického legování.

Obr. 9.15 Mapa EDS pětivrzkové slitiny CoCrFeMnNi+AlN byla pořízena z plochy 10 000 μm^2 , Detailní analýza byla provedena z plochy 100 μm^2 mechanického legování.

Obr. 9.16 Mapa EDS pětivrzkové slitiny CoCrFeMnNi+BN byla pořízena z plochy 10 000 μm^2 , Detailní analýza byla provedena z plochy 100 μm^2 mechanického legování.

Obr. 9.17 Mapa EDS třívrzkové slitiny CoCrNi byla pořízena z plochy 10 000 μm^2 , Detailní analýza byla provedena z plochy 100 μm^2 mechanického legování.

Obr. 9.18 Mapa EDS třívrzkové slitiny CoCrNi+AlN byla pořízena z plochy 10 000 μm^2 , Detailní analýza byla provedena z plochy 100 μm^2 mechanického legování

Obr. 9.19 Mapa EDS třívrzkové slitiny CoCrNi+BN byla pořízena z plochy 10 000 μm^2 , Detailní analýza byla provedena z plochy 100 μm^2 mechanického legování.

Obr. 9.20 Lomová plocha slitiny CoCrFeMnNi zaznamenána sekundárními elektrony a) přehledový snímek při zorném poli 2,97mm, b) iniciační oblast lomu zabírající 356 um zorného pole, c) detail lomové plochy zabírající zorné pole 17,8 um

Obr. 9.21 Lomová plocha slitiny CoCrFeMnNi+AlN zaznamenána sekundárními elektrony a) přehledový snímek při zorném poli 2,97mm, b) iniciační oblast lomu zabírající 356 um zorného pole, c) detail lomové plochy zabírající zorné pole 17,8 um

Obr. 9.22 Lomová plocha slitiny CoCrFeMnNi+BN zaznamenána sekundárními elektrony a) přehledový snímek při zorném poli 2,97mm, b) iniciační oblast lomu zabírající 356 um zorného pole, c) detail lomové plochy zabírající zorné pole 17,8 um

Obr. 9.23 Lomová plocha slitiny CoCrNi zaznamenána sekundárními elektrony a) přehledový snímek při zorném poli 2,97mm, b) iniciační oblast lomu zabírající 356 um zorného pole, c) detail lomové plochy zabírající zorné pole 17,8 um

Obr. 9.24 Lomová plocha slitiny CoCrNi+AlN zaznamenána sekundárními elektrony a) přehledový snímek při zorném poli 2,97mm, b) iniciační oblast lomu zabírající 356 um zorného pole, c) detail lomové plochy zabírající zorné pole 17,8 um

Obr. 9.25 Lomová plocha slitiny CoCrNi+BN zaznamenána sekundárními elektrony a) přehledový snímek při zorném poli 2,97mm, b) iniciační oblast lomu zabírající 356 um zorného pole, c) detail lomové plochy zabírající zorné pole 17,8 um