



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

VLIV PODMÍNEK MECHANICKÉHO LEGOVÁNÍ NA KONTAMINACI PRÁŠKOVÝCH SMĚSÍ A BULK MATERIÁLŮ

THE INFLUENCE OF MECHANICAL ALLOYING ON CONTAMINATION OF POWDER MIXTURES AND BULK MATERIALS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Antonín Kubíček

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Igor Moravčík, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav materiálových věd a inženýrství
Student:	Bc. Antonín Kubíček
Studijní program:	Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor:	Materiálové inženýrství
Vedoucí práce:	Ing. Igor Moravčík, Ph.D.
Akademický rok:	2019/20

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

Vliv podmínek mechanického legování na kontaminaci práškových směsí a bulk materiálů

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Mechanické legování představuje technologii výroby práškových materiálů, při níž v průběhu mletí kovových prášků dochází k extrémní plastické deformaci jejich struktury a následnému vzniku nerovnovážných struktur a fází. Tyto dále mohou být stabilizované i po následném procesu kompaktace. Tímto způsobem je touto technologií možné připravit celou řadu vyspělých materiálů, například ODS slitiny, nano–krystalické kompozitní slitiny, kovové skla atd. Jedním z největších problémů ale je rozsáhlá kontaminace prášků kyslíkem, který se do konečných produktů dostane jednak z povrchu původních práškových částic nebo přímo při procesu mletí. Cílem diplomové práce bude systematické studium vlivu procesních parametrů, zejména atmosféry mletí, doby mletí a vstupních materiálů na kontaminaci vybraných slitin v jejich práškové a kompaktované formě. Student se seznámí s technologií mechanického legování a kompaktace prášků jakož i metody charakterizace materiálů pomocí metod elektronové mikroskopie a spektrální chemické analýzy.

Cíle diplomové práce:

- objasnit zdroj kontaminace práškových materiálů,
- seznámit studenta s postupy práškové metalurgie,
- obeznámit studenta s technikami studia struktur a vlastností prášků a bulk materiálů.

Seznam doporučené literatury:

EL-ESKANDARANY, M. S. Mechanical alloying for fabrication of advanced engineering materials. Norwich, N. Y.: Noyes Publications, 2001. ISBN 081551462x.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. New York: Marcel Dekker, 2004. Materials engineering, 22. ISBN 082474103X.

EISEN, W. B. et al. Volume 7 of ASM Handbook Powder Metal Technologies and Applications. ASM International, 1998. ISBN 0-87170-387-4

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

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

Tato práce se zabývá vlivem procesních parametrů na úroveň kontaminace práškových materiálů vyráběných metodou mechanického legování. Pro tyto účely byly pomocí vysoce energetického mletí v mlýnu připravovány austenitická korozivzdorná ocel AISI 316 L a vysoce-entropická slitina (HEA) CoCrFeNi. Přičemž oba tyto materiály byly postupně mlety v atmosférách argonu a dusíku v rozsahu od 5 do 30 hodin. Vybrané práškové vzorky byly následně zhutněny pomocí metody Spark plasma sintering (SPS). U vzorků s různými délkami mletí byla provedena pomocí spalovacích analyzátorů chemická analýza obsahů uhlíku, kyslíku a dusíku. Byly také měřeny rozdíly v chemickém složení práškových vzorků a jim příslušejících hutných („bulk“) těles. Následná mikrostrukturní analýza, zaměřená především na přítomnost oxidů a karbidů, byla provedena s využitím rastrovací elektronové mikroskopie (SEM).

U všech analyzovaných vzorků byl pozorován nárůst obsahů uhlíku s délkou jejich mletí. Tato kontaminace je přisuzována použití mlecího vybavení z nástrojové oceli AISI D2 (obsahující 1,55 hm. % uhlíku). Ke zvýšení obsahů uhlíku zkoumaných vzorků došlo také v rámci jejich slinutí pomocí metody SPS. Mletí v atmosféře N₂ vedlo u vzorků HEA i AISI 316 L k vyšší úrovni kontaminace než v případě mletí v Ar.

Klíčová slova:

kontaminace, mechanické legování, spark plasma sintering, rastrovací elektronový mikroskop, spalovací analýza, vysoce-entropická slitina, korozivzdorná austenitická ocel, mlecí atmosféra, CoCrFeNi

Abstract

This thesis deals with the influence of process parameters on the contamination level of powder materials produced by mechanical alloying (MA) technology. For this purpose, austenitic stainless steel 316 L and equiatomic CoCrFeNi high-entropy alloy (HEA) were prepared by high-energy ball milling. Both materials were milled in argon and nitrogen atmospheres from 5 to 30 hours. Spark plasma sintering method (SPS) was then used for consolidation of chosen powder samples. Chemical analysis of contamination within MA was carried out using combustion analysers for determination of carbon, oxygen, and nitrogen contents after different lengths of milling. Also differences in chemical composition of powder and corresponding bulk samples were measured. The microstructure analysis using scanning electron microscopy (SEM) of both powder and bulk materials was executed with focus on oxide and carbide presence and dispersion.

Increasing content of carbon with increasing milling time was observed across all measured samples. This contamination is attributed to using milling vial made of tool steel AISI D2 (containing 1,55 wt. % of carbon). Increase of carbon content within consolidation using SPS was also observed. Milling of specimens using N₂ as milling atmosphere caused higher contamination level in both AISI 316 L and HEA compared to milling in argon.

Keywords:

contamination, mechanical alloying, spark plasma sintering, scanning electron microscope, combustion infrared detection, high-entropy alloy, austenitic stainless steel, milling atmosphere, CoCrFeNi

Bibliografická citace

Citace tištěné práce:

KUBÍČEK, Antonín. Vliv podmínek mechanického legování na kontaminaci práškových směsí a bulk materiálů. Brno, 2020. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/125204>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Igor Moravčík.

Citace elektronického zdroje:

KUBÍČEK, Antonín. Vliv podmínek mechanického legování na kontaminaci práškových směsí a bulk materiálů [online]. Brno, 2020 [cit. 2020-04-19]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/125204>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Igor Moravčík.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně, pod vedením Ing. Igora Moravčíka, Ph.D. a s využitím literatury a pramenů, které jsou uvedeny v seznamu použitých zdrojů na konci této práce.

V Brně 26. 6. 2020

.....
Antonín Kubíček

Poděkování

Chtěl bych na tomto místě poděkovat vedoucímu této práce Ing. Igoru Moravčíkovi, Ph.D. za vstřícný přístup, trpělivé vedení a všechny cenné rady. Dále bych chtěl poděkovat panu Ing. Václavu Pouchlému, Ph.D., ING-PAED IGIP za jeho ochotnou pomoc v rámci experimentů s metodou SPS. Můj dík také patří všem akademickým pracovníkům a kolegům, kteří mi pomáhali s mou prací ať už radou, či v rámci experimentu. Zejména pak Ing. Václavu Kaňovi, Ph.D, Mgr. Janu Čuperovi, Ing. Ondřeji Adamovi a paní Larisse Moravčikové de Almeida Gouvêa.

Velký dík patří mé rodině a obzvláště mým rodičům, kteří mi umožnili studovat a vždy mi byly velkou oporou. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat mojí přítelkyni a všem přátelům, kteří mi vždy pomohli.

Obsah

1	Úvod	7
2	Výroba vstupních kovových prášků	9
2.1	Atomizace.....	9
2.2	Elektrolytická depozice	11
2.3	Mechanické rozměňování.....	12
2.4	Chemické procesy tvorby prášků.....	12
3	Mechanické legování.....	13
3.1	Mlecí cyklus MA.....	13
3.2	Mechanismy legování.....	13
3.3	Procesní parametry MA.....	15
3.4	Process controlling agents – PCA	17
4	Kontaminace v rámci MA – současný stav poznání	20
4.1	Kontaminace práškových materiálů v rámci skladování a přenosu	20
4.2	Kontaminace z mlecího vybavení.....	23
4.3	Kontaminace v souvislosti s mlecí a okolní atmosférou.....	25
4.4	Kontaminace z PCA	26
5	Spark plasma sintering	28
5.1	Princip SPS	28
6	Spalovací analyzátoři prvků.....	30
6.1	Spalovací analyzátor obsahu uhlíku	30
6.2	Spalovací analyzátor obsahu kyslíku a dusíku	30
7	Cíle práce	31
	Experimentální část	32
8	Experimentální materiály a příprava vzorků	32
8.1	Austenitická ocel AISI 316 L.....	32
8.2	Vysoko-entropická slitina (HEA) CoCrFeNi	32
8.3	Parametry mechanického legování	33
8.4	Metalografická příprava vzorků.....	34
8.5	Slinování pomocí metody SPS	34
8.6	Použití ethanolu jako PCA – čištění mlecího vybavení.....	36
9	Analýza chemického složení vzorků.....	37
9.1	Analýza koncentrací uhlíku ve zkoumaných slitinách.....	37
9.1.1	Kontaminace práškových vzorků uhlíkem z mlecího vybavení a použitého PCA	38
9.1.2	Kontaminace uhlíkem v rámci procesu SPS	40
9.2	Analýza koncentrací kyslíku v práškových vzorcích zkoumaných slitin	42

9.3	Analýza koncentrací dusíku v práškových vzorcích zkoumaných slitin	44
10	Strukturní analýza práškových materiálů	46
10.1	Prášková ocel AISI 316 L	46
10.2	Prášková CoCrFeNi HEA	49
11	Strukturní analýza slinutých (bulk) vzorků	53
11.1	Austenitická ocel AISI 316 L – bulk	53
11.1.1	Distribuce velikostí oxidických částic	57
11.2	CoCrFeNi HEA – bulk	60
12	Diskuze	64
12.1	Kontaminace způsobená otěrem mlecího vybavení	64
12.2	Kontaminace materiálů z mlecích atmosfér a okolního prostředí	66
12.3	Kontaminace experimentálních materiálů v rámci jejich skladování a manipulace s nimi	67
12.4	Určení nejvýznamnějších příspěvků k celkové kontaminaci zpracovávané CoCrFeNi HEA	67
12.5	Kontaminace materiálů v rámci jejich slinování pomocí metody SPS	68
12.6	Kontaminace z PCA	69
13	Závěr	71

1 Úvod

Mechanické legování (Mechanical alloying – MA) je jedním z nejdůležitějších odvětví práškové metalurgie. Materiál zpracováváný touto metodou je v rámci značné plastické deformace, kterou prodělává vlivem vysoce-energetického mletí v mlýnu, přiveden do stavu vzdáleného od termodynamické rovnováhy. To následně umožňuje lépe ovládat strukturní změny, které v tomto materiálu probíhají během procesu. Tato metoda tak umožňuje přípravu široké škály pokročilých materiálů jako jsou slitiny disperzně zpevněné oxidy (ODS), super-saturované tuhé roztoky, nanokrystalické materiály, kvazikrystalické fáze a mnoho dalších. [1, 2]

Během mletí v mlýnu dochází uvnitř mlecí misky ke značnému množství kolizí mezi mlecími elementy a vnitřními stěnami misky (viz Obr. 1.1). Při srážce dvou mlecích elementů vzniknou lokálně extrémní termo-mechanické podmínky. Těmto podmínkám je následně vystavena část práškových částic, které se v daném okamžiku vyskytují mezi mlecími elementy. Dochází tak k drčení těchto částic a tím ke tvorbě nových povrchů, které následně umožňují jejich opětovné spojování svařováním za studena. Tento bouřlivý proces tak vede k vzájemnému legování vstupních prášků v tuhém stavu. A tím i ke vzniku nového práškového materiálu, jehož výsledná kompozice je dána poměrem jednotlivých vstupních komponent. [1, 3]



Obr. 1.1: Zpracováváný prášek, který je společně s mlecími elementy umístěn v mlecí misce.

Výše popsany princip dělá z MA vhodnou metodu pro přípravu nových pokročilých materiálů, jakými jsou například vysoce-entropické slitiny (High-entropy alloys – HEAs). Tyto slitiny, které jsou pojmenovány po vysoké slučovací entropii v ní přítomných prvků, jsou v dnešní době cílem intenzivního výzkumu. Jejich specifikem oproti konvenčním kovovým materiálům je, že jsou tvořeny tuhým roztokem pěti a více prvků, které jsou zastoupeny v přibližně stejných poměrech (podíl každého z nich činí minimálně 5 at. %). S tím jsou pak spojeny některé efekty typické pro tento druh materiálů. A to zejména nízká rychlost difuzních procesů, značná distorze krystalové mřížky, která může následně vést i k vysokým pevnostem HEAs a další. [4, 5]

Zatímco u konvenčních slitin jsou mechanické vlastnosti dány zejména vlastnostmi dominantního prvku, který tvoří tuhý roztok. Mechanické vlastnosti HEAs se pohybují v širokém rozmezí daném variabilitou jejich chemické a strukturní kompozice. A tak zatímco HEAs s BCC strukturou vykazují typicky vysoké meze kluzu a omezenou plasticitu, FCC HEAs se vyznačují vysokou plasticitou, a naopak nízkou mezí kluzu. [4]

Hlavním úskalím procesu MA se ukazuje být kontaminace zpracovávaných materiálů v jeho průběhu. Z dosavadního výzkumu této problematiky však bohužel vyplývá, že kontaminace je inherentní vlastností tohoto procesu. Pomocí striktního kontrolování procesních parametrů však lze dosáhnout značného omezení jejího rozsahu. [1]

Ve většině případů je tak snaha o určení konkrétních zdrojů kontaminace při specifických podmínkách daného procesu MA. Následovaná kvantifikací vlivů těchto zdrojů a snahou o jejich potlačení. [1]

Jako efektivní nástroje pro snížení úrovně kontaminace v rámci MA se pak jeví zejména vysoce čisté inertní plyny, používané jako mlecí atmosféra, společně s vhodným utěsněním mlecí nádoby. Dále vhodná volba materiálu, z něhož je vyrobeno mlecí vybavení. A to zejména s ohledem na tvrdost tohoto materiálu a jeho chemickou kompozici. A v neposlední řadě také správně zvolené množství a druh přidávaných povrchově aktivních látek, které jsou často nezbytnou součástí tohoto procesu. [1, 6, 7]

Nečistoty však mohou být často do výsledného produktu vnášeny již se vstupními prášky. A to zejména v podobě oxidických vrstev, které se typicky tvoří na povrchích práškových částic v průběhu jejich výroby a následného skladování (manipulace s prášky mimo prostory s inertní atmosférou). [6]

Přímým důsledkem kontaminace během MA může být zhoršení mechanických (a jiných) vlastností výsledného produktu. Například v [8] byla pozorována kontaminace zpracovávané ODS slitiny plynnými prvky (Ar, H, ...) z mlecí atmosféry. Argon při následném žíhání vytvořil ve struktuře experimentálních vzorků bubliny, které měly za následek snížení vrubové houževnatosti zpracovávané slitiny.

Přítomnost precipitátů (typicky karbidů, oxidů, nitridů, ...) způsobená kontaminací v průběhu MA, může mít zásadní vliv například na pevnost a mez kluzu zpracovávaných materiálů [6].

Z výše uvedeného je zjevné, že kontaminace je jedním z aspektů MA, který může mít určující vliv na vlastnosti výsledného materiálu. V následující práci je tak věnována pozornost shrnutí dosavadních poznatků o možných příspěvcích k celkové kontaminaci práškových materiálů v rámci procesu MA. Pozornost je však věnována i možné kontaminaci vstupních kovových prášků během jejich výroby, manipulace a následného skladování.

Experimenty provedené v rámci této práce pak byly zaměřeny zejména na objasnění vlivu jednotlivých parametrů specifického procesu MA na úroveň kontaminace zpracovávaných materiálů. Přičemž hlavními sledovanými parametry byly mlecí atmosféra (a její čistota), délka mletí a případné použití povrchově aktivních látek. Dále byla zkoumána i možná kontaminace vzorků v průběhu procesu slinování pomocí metody Spark plasma sintering (SPS). Součástí práce je také mikrostrukturní analýza, zaměřená na možný výskyt oxidických a karbidických částic ve strukturách experimentálních vzorků v důsledku kontaminace během procesů MA a SPS.

2 Výroba vstupních kovových prášků

2.1 Atomizace

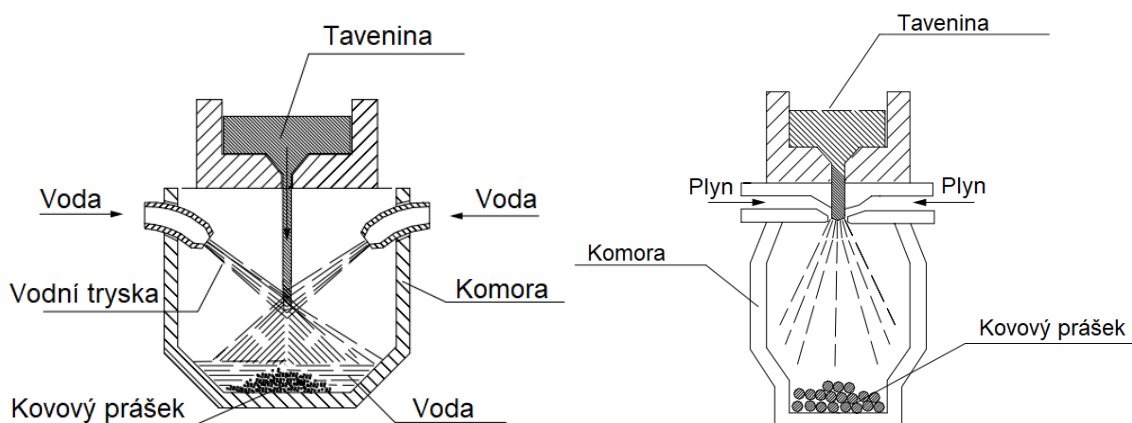
Kovy i jejich slitiny v práškové formě mohou být připravovány chemicky, elektrolyticky, mechanicky nebo tzv. atomizací. Z těchto metod je nejvyužívanější technologií právě atomizace, kdy je roztavený kov kontinuálně přeměňován do podoby kovových částic. Tato metoda je ekonomická, rychlá a umožňuje masivní produkci práškových materiálů. Technologie atomizace má tři základní průmyslově využívané modifikace. [9]

- **Atomizace proudem vody (VA)**

Slitina (kov) je roztavena a přemístěna do mezipánve, ze které je odváděna ve formě souvislého proudu. Tento je následně rozrušen proudy vody, která je do atomizační komory vháněna ve vysoké rychlosti vodními tryskami¹. Dochází k tvorbě jemných kovových kapiček, které následně tuhnou. Již v pevném skupenství se pak hromadí na dně atomizační komory (viz Obr. 2.1; vlevo). Při využití této metody může docházet k povrchové oxidaci některých kovových materiálů, což omezuje oblast její využitelnosti. [9] V dnešní době je tato metoda modifikována s využitím elektrického pole, trysek mikrometrových rozměrů, nebo procesních kapalin na bázi polymerů a může tak sloužit např. k produkci prášků s nanometrovými velikostmi částic [10].

- **Atomizace plynem (GA)**

V případě této technologie je proud tekutého kovu rozrušován přívodem inertního plynu, který je do něj vháněn ještě před opuštěním trysky (viz Obr. 2.1; vpravo). Ohřevem plynu dochází k jeho rozpínání. To poté vede k turbulencím v tavenině u ústí trysky a ke vzniku disperze tekutého kovu. V důsledku nižší rychlosti ochlazování jsou práškové částice vzniklé touto metodou více kulovité, než v případě vodní atomizace. Tato metoda je však také energeticky a časově náročnější. Její největší výhodou pak je možnost lepšího ovládnutí množství kyslíku, které je v rámci procesu vneseno do materiálu. [9, 11]



Obr. 2.1: Schémata technologií atomizace s využitím vody (vlevo) a plynu (vpravo).
(převzato a upraveno z [9])

¹ tlak vody v tryskách se může pohybovat od 1 MPa do 10 MPa [9]

Na množství vnesených plynných nečistot má zásadní vliv také použití vakua, případně ochranné atmosféry, při tavení vstupního materiálu pro atomizaci plynem. V [11] bylo měřeno množství dusíku a kyslíku vnesené do zpracovávané niklové super slitiny (Inconel 718) při použití různých atmosfér pro její tavení. Z hodnot zaznamenaných v Tab. 2.1 vyplývá, že pouze při použití vakua bylo možné snížit obsah nežádoucího kyslíku pod 0,02 hm. %. Tato hodnota je zde udávána jako kritická pro zachování požadovaných mechanických (creepových) vlastností této slitiny.

Tab. 2.1: Obsahy plynných nečistot v práškové niklové slitině po atomizaci při použití různých atmosfér pro tavení vstupního materiálu. (převzato z [11])

	Vzduch	Inertní plyn	Vakuum
Dusík [hm. %]	0,06 – 0,09	0,02 – 0,04	0,005 – 0,015
Kyslík [hm. %]	0,06 – 0,09	0,03 – 0,04	0,01 – 0,025

- **Odstředivá atomizace (CA)**

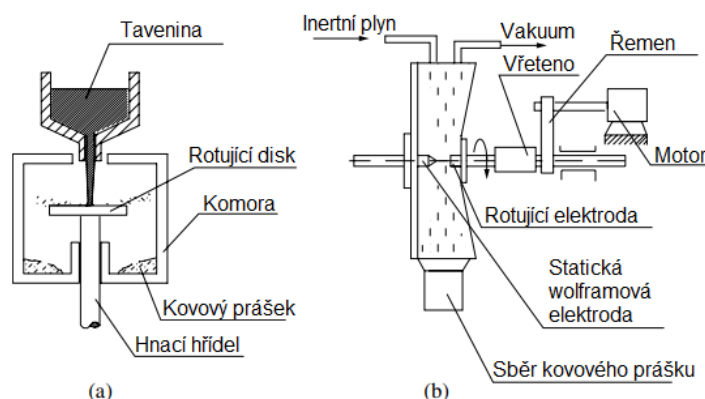
Třetí nejrozšířenější metodou atomizace je tzv. odstředivá atomizace, která má dvě hlavní odvětví:

a) metoda rotujícího disku

Proud taveniny zde dopadá na rotující válec. Odstředivými silami je tavenina z válce strhávána nejprve ve formě tenkého filmu, který se následně rozruší za vzniku jednotlivých kapiček kovu (viz Obr. 2.2; a). Tato metoda neumožňuje produkci prášků s velmi drobnými částicemi. Avšak lze zde dosáhnout užší distribuce jejich velikostí, než je tomu v případě GA a VA. [9]

b) metoda rotující elektrody

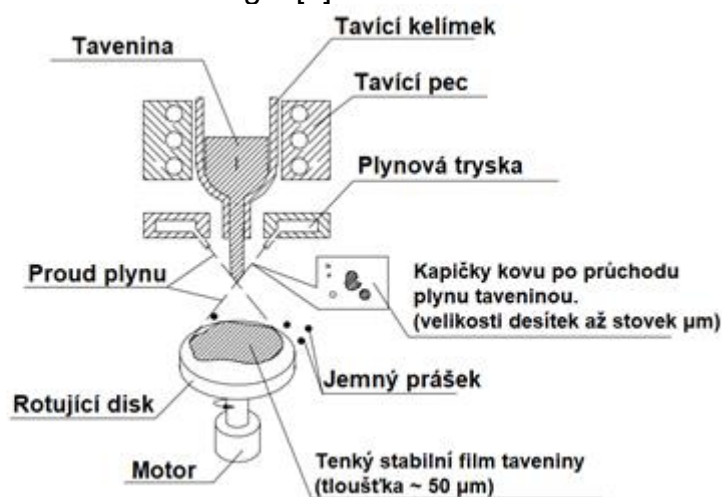
V tomto případě je uspořádání horizontální. Mezi statickou wolframovou elektrodou a rotující elektrodou z požadovaného kovu hoří elektrický oblouk. Rotující elektroda je tak odtavována a kapky tekutého kovu jsou odstředivými silami unášeny do stran. Prášky produkované touto metodou mají typicky dokonalý kulovitý tvar. [9]



Obr. 2.2: Schémata technologie odstředivé atomizace: a) metoda rotujícího disku; b) metoda rotující elektrody. (převzato a upraveno z [9])

- **Hybridní atomizace (HA)**

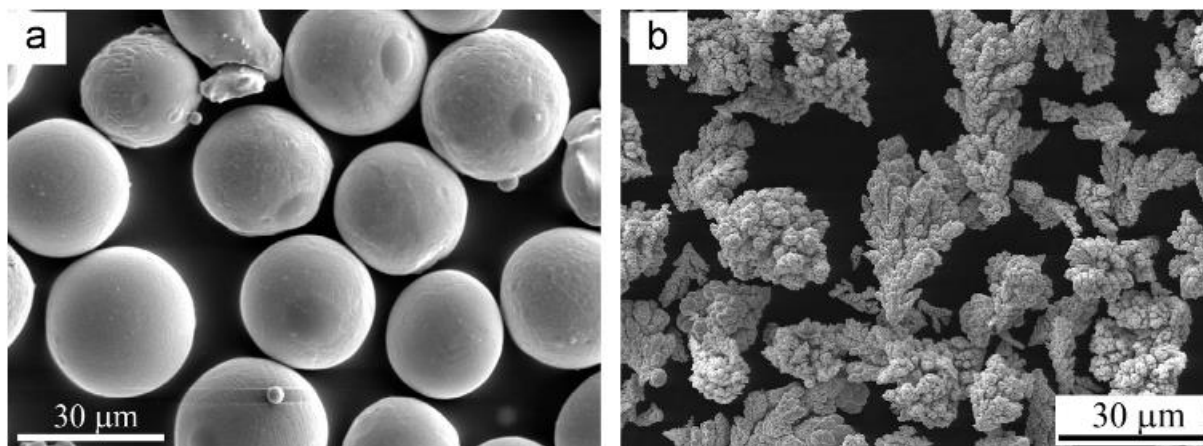
Tato metoda je založena na kombinaci GA a CA. Tím je dosaženo možnosti produkce velmi jemných prášků (velikosti částic 10 μm a menší) s rovnoměrnou distribucí velikostí a nízkým obsahem kyslíku. Nejprve je proud taveniny rozrušen plynem, proudícím pod tlakem z trysek. Takto vzniklé kapičky, s rozměry desítek až stovek μm , dopadají na disk rotující velkou rychlostí (5000 až 66,000 ot/min). Na něm je následně tvořen tenký film taveniny, který je posléze strháván z disku, což vede ke vzniku velmi jemných částic prášku se sférickou morfologií. [9]



Obr. 2.3: Schéma technologie hybridní atomizace. (převzato a upraveno z [9])

2.2 Elektrolytická depozice

Při výrobě kovových prášků metodou elektrolytické depozice je zpracováván kov umístěn do elektrolytu a zapojen jako anoda. Volbou vhodných parametrů procesu, jako jsou teplota, proudová hustota, koncentrace elektrolytu aj., je následně dosaženo jeho rozpouštění a depozice na katodě. Takto vzniklý depozit má houbovitou až práškovou morfologii a je proto často nutné jej dále zpracovávat drcením, žíháním atd [9]. Práškové kovy vyráběné touto technologií se obvykle vyznačují vysokou čistotou, značnou pórovitostí a dendritickou morfologií částic (viz Obr. 2.4; b). S výhodou se pak využívají například při tvorbě povrchových vrstev metodou Cold Spray [9, 12].



Obr. 2.4: Porovnání morfologie práškového niklu vyrobeného metodou: a) plynové atomizace, b) elektrochemické depozice. (převzato z [12])

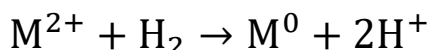
2.3 Mechanické rozměňování

Tato metoda se využívá zejména pro tvorbu prášků křehkých materiálů jako jsou například intermetalické sloučeniny, oxidy aj. Velké částice takovýchto materiálů jsou rozemílány pomocí kulových, atritorových, nebo jiných typů mlýnů (viz kapitola 3.3). Během mletí dochází k nárazům, otěru, stříhu a kompresi zpracovávaných částic, což vede ke snižování velikostí těchto částic a k produkci velmi jemných prášků. [6, 9]

2.4 Chemické procesy tvorby prášků

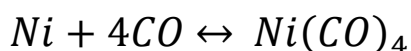
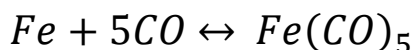
Chemické procesy jsou, stejně jako elektrolytické, typické vysokou čistotou produkovaných prášků. Jednou ze základních chemických metod výroby prášků je redukce oxidů příslušných kovů. Tato technologie je v praxi nejčastěji využívána pro tvorbu práškového železa a mědi. Principiálně se jedná o „klasickou“ redukci s využitím H, H₂O, CO a C jako redukčních činidel. Takto vyrobené částice jsou zpravidla značně pórovité. Nejdůležitějším parametrem celého procesu je redukční teplota. [6].

Další značně využívanou metodou je precipitace částic z roztoku, který vzniká louhováním rud daného kovu. V dnešní době je takto vyráběn zejména práškový Ni ve vysoké čistotě (nejméně 99,8 %). Oddělování kovů z jejich rud je založeno na rozdílné stabilitě iontových komplexů při oxidačních reakcích a hydrolýzách. Základem je reakce dvoumocného iontu kovu (Ni, Cu, Co, ...) s plynným vodíkem v roztoku podle rovnice:



Celý proces je často kombinován s aplikací elektrolýzy, či redukčních procesů, ve snaze o jeho zefektivnění [6, 9].

Třetí nejvýznamněji rozšířenou chemickou metodou je tepelný rozklad karbonylových sloučenin kovů. Touto metodou jsou vyráběny prášky niklu a železa s čistotou přes 99,5 %. Přičemž hlavními nečistotami zde jsou uhlík, dusík a kyslík. Prvním krokem celého procesu je vznik karbonylové sloučeniny při průchodu CO přes kovovou houbu za příslušného tlaku a teploty. Takto získané sloučeniny jsou následně přivedeny k varu pomocí snížení tlaku na 1 atm a odpovídajícího zvýšení teploty². Během varu pak dochází k jejich rozkladu a k opětovné tvorbě CO společně s čistými kovovými prvky podle rovnic:



² teplota varu Fe(CO)₅ je 103 °C; u Ni(CO)₄ je to 43 °C [6]

3 Mechanické legování

Mechanické legování je metoda přípravy práškových materiálů s kontrolovanou mikrostrukturou. Jedná se o reakci v tuhém stavu (Solid state reaction – SSR) za nerovnovážných termodynamických podmínek. Sestává z opakovaného drcení a opětovného spojování částic v rámci jejich vysokoenergetického mletí v mlýnu. [3, 13]

Metoda umožňuje přípravu široké škály pokročilých materiálů jako jsou slitiny disperzně zpevněné oxidy (ODS), super-saturované tuhé roztoky, kovová skla (amorfní fáze), nanokrystalické materiály, kvazikrystalické fáze a mnoho dalších. Umožňuje také přípravu některých materiálů, které není možné připravit pomocí konvenčních metod (např. kompozity s kovovou maticí vyztužené keramickými částicemi). [2, 13]

3.1 Mlecí cyklus MA

Proces MA začíná přípravou směsi vstupních prášků (práškových prvků, slitin, ...) v požadovaných poměrech. Tato směs je následně vložena do mlecí misky společně s mlecím médiem³. Důležitým parametrem celého procesu je vhodná volba hmotnosti použitých mlecích elementů, vzhledem k hmotnosti zpracovávaného prášku (tento parametr se běžně označuje jako „ball-to-powder ratio“ – BPR). [1, 2]

Dále mohou být do misky přidány povrchově aktivní látky označované jako „process controlling agents“ (PCA). Princip jejich fungování spočívá v potlačení (nebo naopak umocnění) některých procesů, probíhajících při MA (viz kapitola 3.4). [1, 7]

Následně je miska uzavřena a naplněna příslušnou mlecí atmosférou. Tu nejčastěji tvoří inertní plyn vysoké čistoty (Argon, Helium). Avšak podle konkrétních potřeb daného procesu se využívá i dusík, vzduch, amoniak, vakuum atd. [1]

Celý výše popsany proces by měl probíhat v prostředí s kontrolovanou atmosférou (glove box), aby byla minimalizována možná kontaminace práškových materiálů z okolního prostředí. [1]

Takto naplněná miska je poté umístěna do mlýnu. Délka mletí by měla být dostatečná, aby bylo dosaženo ustáleného stavu, kdy je chemické složení každé částice homogenní. Přičemž každá částice by měla obsahovat poměr prvků adekvátní celkové kompozici práškové směsi před mletím. [1]

3.2 Mechanizmy legování

Síly působící v rámci mletí na práškové částice a mlecí elementy způsobují, že dochází k jejich velmi intenzivnímu srážení (viz Obr. 3.1). A to jednak mezi sebou navzájem, ale také se stěnami mlecí nádoby. Pokaždé když dojde k srážce mlecích elementů, zůstane mezi nimi určité množství práškových částic. Tím dochází ke značné plastické deformaci těchto částic, a tudíž i k jejich postupnému deformačnímu zpevnění. Vyčerpává se tak jejich plasticita a posléze dochází k jejich porušování a tvorbě nových povrchů. Právě tyto nově vznikající povrchy potom umožňují vznik studených svarů mezi částicemi. Vznikají tak nové „kompozitní“ částice s lamelární strukturou, které mají v prvotních stádiích MA značnou tendenci růst. Následně jsou ovšem opět zpevněny plastickou deformací a štěpeny. Dochází k převaze procesu drcení, oproti opětovnému spojování, a vzniklé fragmenty se dále zmenšují. Následně je dosaženo

³ jako mlecí médium se většinou používají kuličky (nebo tyčinky) vhodných rozměrů, vyrobené ze stejného materiálu (nebo svými vlastnostmi podobného), jako je materiál mlecí misky [2]

ustáleného stavu, kdy se již velikost částic příliš nemění. Avšak dále dochází ke zjemňování jejich struktury a následné homogenizaci. [1, 3]



Obr. 3.1: (Vlevo) Schéma sil působících na mlecí elementy v planetárním kulovém mlýnu. (převzato a upraveno z [2]); (Vpravo) Schéma deformací práškových částic při srážce mlecích elementů. (převzato a upraveno z [3])

Podle charakteru zpracovávaných materiálů se pak konkrétní procesy MA obvykle dělí do tří následujících kategorií:

- **křehký – křehký materiál**

Jak bylo popsáno výše, princip mechanického legování spočívá v opakovaném drcení a opětovném spojování (svařování za studena) částic mletých prášků. Pokud mají ovšem všechny zpracovávané komponenty křehký (a tvrdý) charakter, je proces svařování za studena téměř eliminován. To je zapříčiněno absencí tvárné složky, sloužící pro tento účel. Ve většině případů pak při společném mletí takovýchto materiálů dochází pouze k jejich rozmělnění. A tím k redukci velikostí jejich částic. Mohou však nastat případy, kdy se méně tvrdá komponenta uplatní jako matrice, do které je následně zakomponována komponenta s větší tvrdostí. [1]

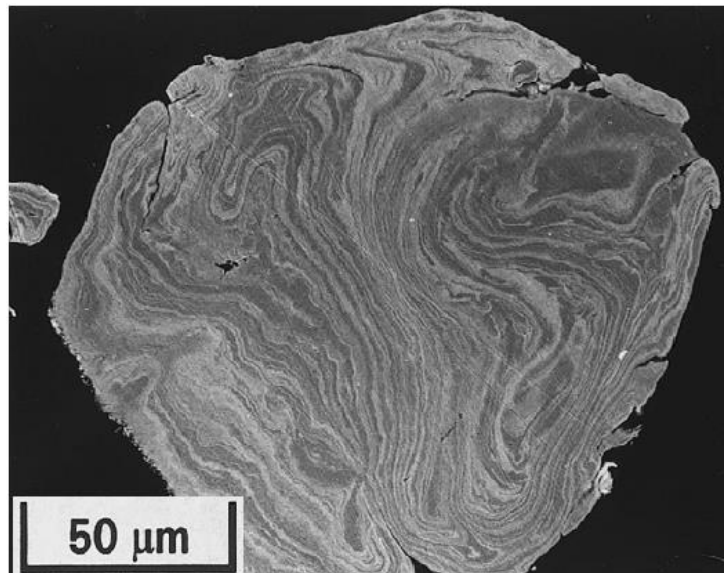
- **křehký – tvárný materiál**

Na začátku mletí dochází zejména k tváření a zplošťování částic tvárné komponenty společně s rozmíláním (a zmenšováním velikosti částic) komponenty křehké. Tyto tvrdé částičky jsou následně uzavírány do prostor mezi lamelami tvárného materiálu. V rámci dalšího mletí jsou tloušťky lamel zmenšovány až dojde k jejich splynutí a částice tvrdého materiálu jsou posléze rovnoměrně rozmístěny v takto vzniklé matrici. Pakliže jsou komponenty vzájemně rozpustné, dochází postupně celkové chemické homogenizaci. [1]

- **tvárný – tvárný materiál**

V počátcích mletí zde dochází ke zplošťování částic obou komponent vlivem jejich srážek s mlecími elementy a stěnami misky. Takto vzniklé „destičky“ se následně svařují a tvoří tak nové částice s lamelární strukturou (viz Obr. 3.2). Tyto se postupně zvětšují. S narůstající délkou mletí však dochází k jejich zpevnění vlivem plastické deformace a následné zkřehnutí má za následek jejich opětovné drcení. Tak vznikají jemnější částice s ekviaxiální morfologií. Které se dále spojují, aniž by přitom převažovala

konkrétní orientace jejich svarů. Částice se dále spojují a simultánně štěpí, přičemž začíná docházet k efektu legování. To je umožněno současně vysokou hustotou defektů a snížením difuzních drah přítomných prvků. Postupně je tak dosaženo ustáleného stavu, kdy jsou procesy spojování a štěpení částic v rovnováze a dochází k chemické homogenizaci struktury na atomární úrovni. [1, 3]



Obr. 3.2: Lamelární struktura částice vzniklé společným mletím Ag a Cu prášků. (převzato a upraveno z [1])

3.3 Procesní parametry MA

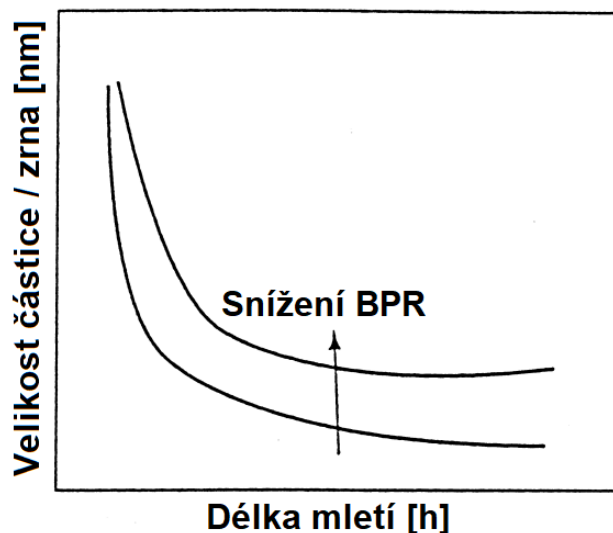
Mechanické legování je komplexní proces, který vyžaduje optimalizaci značného množství proměnných. Ty navíc mohou být vzájemně závislé (jako například délka mletí a BPR). Výsledné vlastnosti zpracovávaného materiálu, jako jsou například velikostní distribuce práškových částic, úroveň amorfizace, nebo stechiometrie přítomných fází, jsou tak přímo závislé na nastavení některých z níže uváděných parametrů. [1, 2]



Obr. 3.3: Schéma hlavních procesních parametrů, ovlivňujících vlastnosti finálního produktu mechanického legování. (převzato a upraveno z [2])

- **Poměr hmotnosti mlecích elementů ku hmotnosti zpracovávaného prášku (Ball-to-powder ratio – BPR)**

BPR je jedním z parametrů, které přímo určují energii procesu MA a je tudíž i jednou z nejdůležitějších proměnných. Čím vyšší je tento poměr, tím větší je i počet srážek mlecích elementů (navzájem a se stěnami misky) za jednotku času. Společně s tím je tak do zpracovávaných částic přenášeno více energie a proces legování tak probíhá rychleji. Nejběžněji používaný poměr hmotnosti mlecích elementů ku hmotnosti práškového materiálu je 10:1. [1]



Obr. 3.4: Schéma vlivu BPR na vývoj velikosti částic s délkou mletí. (převzato a upraveno z [1])

- **Délka mletí**

Jak již bylo řečeno, je tento parametr silně závislý na nastavení ostatních proměnných procesu MA. Zejména pak na intenzitě mletí, BPR a teplotě mletí. V rámci vhodné zvolené délky mletí by mělo být dosaženo rovnováhy mezi rozmělněním a opětovným svařováním práškových částic. Pokud je zvolena příliš dlouhá doba mletí, může docházet ke vzniku nežádoucích fází a zároveň je zvyšována úroveň možné kontaminace zpracovávaného materiálu. [1]

- **Teplota při mletí**

Teplota mlecího procesu má zásadní vliv zejména na difuzní procesy, podílející se na fázovém vývoji v průběhu MA. Se zvýšenou teplotou mletí tak může docházet například ke snížení dosažitelné úrovně rozpustnosti vznikajícího tuhého roztoku. [1]

- **Typ mlýnu**

Jednotlivé typy mlýnů se od sebe liší zejména objemem materiálu, který umožňují zpracovávat. Dále pak rychlostí mletí, možností regulovat teplotu mletí atd. [1] Mlýny se nejčastěji dělí na vysoko-energetické a nízko-energetické. Mezi vysokoenergetické typy mlýnu patří planetární, atritorové a vibrační. Přičemž první dva jmenované jsou pravděpodobně nejvíce využívanými druhy mlýnů pro účely MA. Jako nízko-energetické pak označujeme zejména mlýny omílací. [2]

- **Konstrukce a materiál mlecí misky**

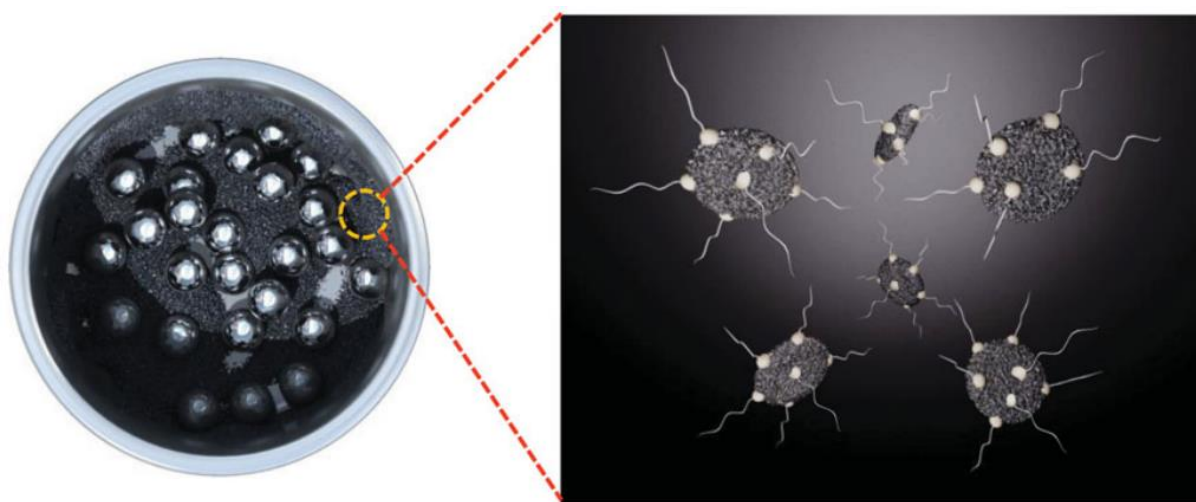
Typ materiálu, z něhož je vyrobena mlecí miska, má zásadní vliv na úroveň kontaminace práškových materiálů připravovaných pomocí MA. V průběhu mletí dochází k abrazivnímu opotřebení vnitřních stěn misky a „vydrolený“ materiál je pak zakomponován do zpracovávaného prášku. [1, 2] Dále bude vliv materiálu mlecího vybavení na kontaminaci zpracovávaného materiálu popsán v kapitole 4.2.

Konstrukce vnitřního prostoru misky pak může mít vliv zejména na rychlost legování (chemické homogenizace), která je například vyšší při použití misky s plochým dnem než v případě misky s dnem kulovitým. [1]

3.4 Process controlling agents – PCA

Jak již bylo řečeno, proces MA sestává z opakovaného drcení a opětovného spojování částic zpracovávaného materiálu. V případě mletí tvárných materiálů však může nastávat situace, kdy se proces spojování částic stane dominantním. V takovém případě začne docházet k tvorbě aglomerátů těchto částic a také k tvorbě adhezních povrchů na stěnách mlecího vybavení (miska, ml. elementy). To následně vede, mimo jiné, k potlačování legovacích mechanismů. Běžně se pak využívají dva přístupy, jak tomuto stavu předcházet. Prvním je mletí za kryogenních teplot. Druhým (rozšířenějším) je přidávání látek nazývaných „Process controlling agents“ (PCA) do mlecí misky společně se zpracovávaným materiálem. [7]

Princip fungování PCA je založen na adsorpci příslušných molekul (nejčastěji uhlovodíkové makromolekuly) na povrch práškových částic (viz Obr. 3.5). Tím je snížena energie nově vznikajících povrchů. Což má za následek omezení spojování částic a s tím spojené zvýšení intenzity jejich rozmělnění. [7]



Obr. 3.5: Schématické znázornění působení PCA v procesu mechanického legování. (převzato z [7])

Energie potřebná pro proces zmenšování velikosti částic je dána vzorcem:

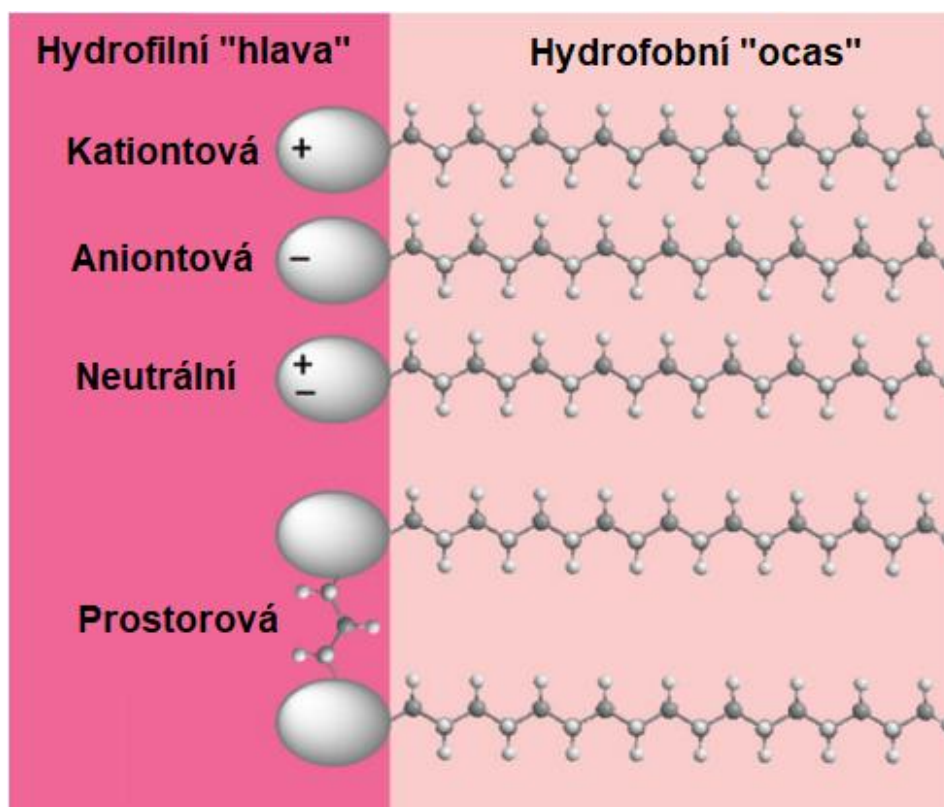
$$E = \gamma \cdot \Delta S \quad (3.1)$$

Kde: E – energie [J]
 γ – specifická povrchová energie [mJ/m²]
 ΔS – nárůst plochy povrchů [m²]

Z čehož vyplývá, že snížení povrchové energie (pomocí surfaktantu) vede ke snížení energie potřebné pro tvorbu nových povrchů. A zároveň s tím i zmenšení mlecího času, nezbytného pro dosažení požadované střední velikosti částic. [1]

PCA jsou zástupci povrchově aktivních látek (jinak surfaktanty, tenzidy, ...). Jedná se tedy o makromolekuly, které se skládají z hydrofilní části (hlavy) a části hydrofobní (ocas). „Ocas“ je většinou tvořen dlouhým uhlovodíkovým řetězcem. „Hlava“ může být neutrální, nebo mít elektrický náboj (viz Obr. 3.6). Molekuly mohou být případně prostorově uspořádané a tvořit takzvaná „dvojčata“. [7]

Nejčastěji používanými druhy PCA pak jsou kyselina stearová (C₁₇H₃₅COOH), hexan (CH₃(CH₂)₄CH₃), etanol (C₂H₅OH), metanol (CH₃OH), ethylen bis stearamid (EBS) [(CH₂NHC(O)C₁₇H₃₅)₂] a další. [7]



Obr. 3.6: Typické konfigurace molekul PCA. (převzato a upraveno z [7])

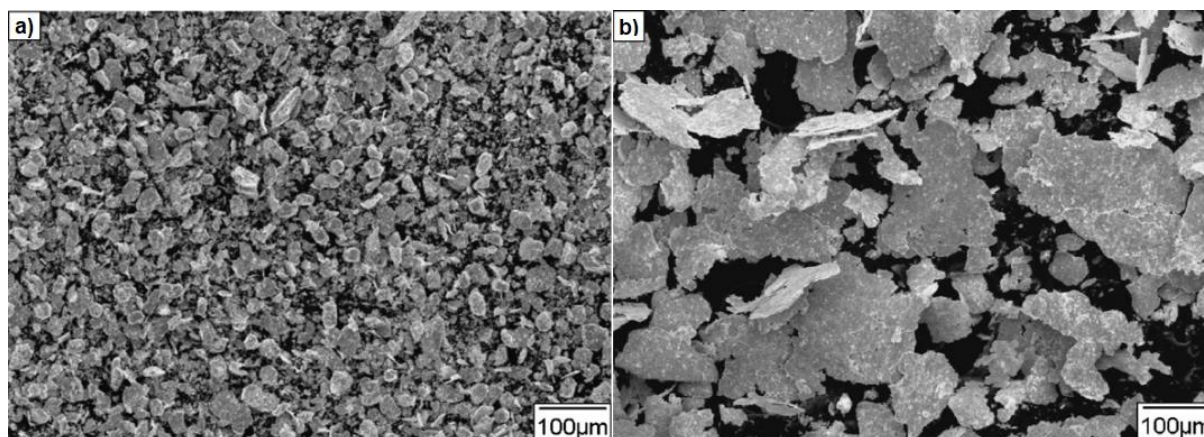
Množství přidávaného PCA závisí zejména na množství a typu zpracovávaného materiálu a na požadované čistotě výsledného produktu. Obecně je množství přidávaného PCA voleno v rozsahu 1–5 hm. % z celkového množství mletého prášku. Tento přístup však nemusí být vzhledem k rozdílné molekulové hmotnosti jednotlivých

povrchově aktivních látek vždy vhodný. Při volbě vhodného množství příslušného PCA by tak měly být brány v potaz také následující faktory [7]:

- Inherentně křehký, respektive tvárný charakter mletého materiálu
- Chemická a tepelná stabilita příslušného PCA
- Množství zpracovávaného materiálu
- BPR (poměr množství mlecích elementů ku množství prášku)
- Velikost částic vstupních prášků
- Délka mletí

V případě že je množství přidané povrchově aktivní látky příliš malé, není potlačení aglomerace a tvorby adhezních vrstev efektivní. V případě příliš velkého množství PCA se naopak může stát dominantním proces rozmělnění částic. Popřípadě může dojít ke stavu, kdy je veškerá kinetická energie mlecích kuliček spotřebovávaná na překonávání třecích sil a dochází tak pouze k tváření kuliček do podoby destiček (šupin) [7].

Například Wang a kolektiv [14], připravovali slitinu Nb–16Si metodou MA s využitím 20 ml a 150 ml čistého etanolu jako PCA (při mletí 50 g vzorků). Jako efektivnější se ukázalo mletí v 20 ml etanolu. Kdy po 24 hodinách byla střední velikost částic snížena na 5 μm . Autoři v tomto případě zdůrazňují vliv etanolu na efektivní omezování styku nově vznikajících povrchů a tím znesnadňování opětovného spojování práškových částic. Oproti tomu mletí ve 150 ml etanolu vedlo ke vzniku tenkých plochých částic („destiček“) prášku s plochou větší než 100 μm (viz Obr. 3.7). Zde autoři uvažují zakomponování těchto částic do suspenze s etanolem a tím znemožnění kontaktu jejich aktivních povrchů.



Obr. 3.7: Práškové částice Nb–16Si po 12 h mletí v a) 20 ml etanolu; b) 150 ml etanolu. (převzato a upraveno z [14])

Množství a druh použitého PCA tedy může mít vliv zejména na velikost a morfologii práškových částic. Může však také zásadně ovlivňovat porozitu materiálu po slinutí, jeho mechanické, magnetické a elektrické vlastnosti. Ale i fázovou kompozici zpracovávaného materiálu. Jeho správná volba je proto důležitým parametrem procesu MA. [7]

4 Kontaminace v rámci MA – současný stav poznání

Kontaminace práškových materiálů v rámci procesu MA patří k nejvýznamnějším problémům této metody. Bohužel se však ukazuje, že je zároveň inherentní vlastností tohoto procesu a snahy o její eliminaci se ve většině případů (uváděných v dostupné literatuře) neseťkávají s úspěchem. Pomocí striktního kontrolování procesních parametrů však lze dosáhnout značného omezení jejího rozsahu. Na celkovou kontaminaci finálního produktu v rámci procesu MA mají hlavní vliv tyto parametry [1, 6]:

- Čistota vstupních prášků (nečistoty z výroby, přenosu, manipulace, ...)
- Materiál mlecího vybavení (chemická kompozice, tvrdost, ...)
- Čistota a druh použité mlecí atmosféry
- Utěsnění mlecí misky
- Použití PCA (druh PCA, množství, jeho teplotní a chemická stabilita, ...)

Úroveň kontaminace je také spojená s charakterem zpracovávaného materiálu. Roli zde hraje zejména chemická afinita prvků obsažených v materiálu s prvky z okolí (mlecího vybavení, atmosféry, ...). To představuje velký problém obzvláště při zpracování ze své podstaty velmi reaktivních materiálů, jako jsou zirkonium, titan aj. [1, 15]

Prášky obecně však představují značně reaktivní druh materiálu. Je to dáno především jejich vysokým měrným povrchem (velká hodnota poměru S/V). V rámci vysoce-energetického mletí v mlýnu je pak jejich reaktivita výrazně umocněna. A to zejména vlivem intenzivní deformace při srážkách s mlecími elementy a aktivní tvorbou nových povrchů s vysokou energií. [1, 6]

Intenzita kontaminace pak narůstá společně se zvyšováním energie mletí (zvyšování BPR, rychlosti mletí, ...). A to jednak vlivem intenzivnějšího otěru mlecího vybavení. Ale také zvyšováním teploty mletí, která má za následek umocnění difuzních procesů, avšak třeba i větší míru rozkladu použitého PCA [1, 7].

O možné kontaminaci práškových materiálů v průběhu jejich výroby bylo krátce pojednáno v kapitole 2. V této kapitole pak bude věnována pozornost hlavně příspěvkům ke kontaminaci zpracovávaného prášku, pocházejícím z dílčích parametrů procesu MA.

4.1 Kontaminace práškových materiálů v rámci skladování a přenosu

Je obecně známým faktem, že při manipulaci s práškovými materiály mimo prostředí s kontrolovanou (inertní) atmosférou dochází k intenzivní tvorbě oxidických (nitridických) filmů na površích jejich částic. Tento proces se z termodynamického hlediska vyznačuje velkou hnací silou, neboť vede ke snížení značné povrchové energie práškových částic. Výsledné produkty těchto reakcí jsou pak většinou velmi stabilní sloučeniny (např. TiO_2 , Al_2O_3 , ...). [15]

Tyto oxidické a nitridické filmy poté představují zdroj kontaminace u materiálů, kde není jejich výskyt žádoucí. Dále mohou vést ke zhoršení (i znemožnění) procesu slinování prášku. A tím například k nízké lomové houževnatosti výsledného slinutého tělesa. Oxidy totiž fungují jako bariéra pro tvorbu „krčku“ mezi dvěma částicemi. V případě slinovacího procesu, kdy je zhutňování aktivováno pulzováním elektrického proudu (jako je například metoda Spark plasma sintering – SPS), pak oxidické vrstvy na styčných plochách kovových částic vedou ke vzniku „mikro-kondenzátorů“.

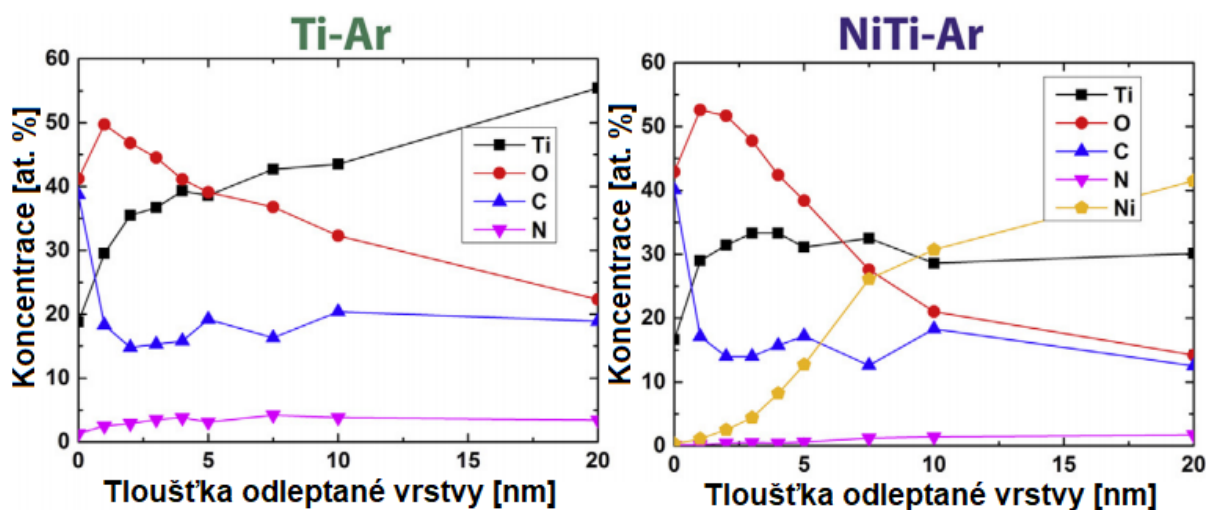
Tyto se postupně nabíjí, až dojde k elektrickému průrazu, a tím k porušení oxidické vrstvy a tvorbě krčku. [6]

V rámci cíleného zakomponování do zpracovávaného materiálu však mohou tyto oxidy také přispívat ke zlepšení mechanických vlastností výsledného produktu, jako je tomu například v případě ODS slitin. [6]

Všem práškům je společný vysoký poměr povrchu ku objemu (S/V), který je hlavním důvodem jejich vysoké reaktivity. Náchylnost konkrétního práškového materiálu k tvorbě oxidických filmů na površích jeho částic je pak dána zejména afinitou kyslíku k prvkům přítomným v tomto materiálu. Mezi nejreaktivnější prášky tak obecně patří slitiny na bázi titanu a zirkonia [1, 15]

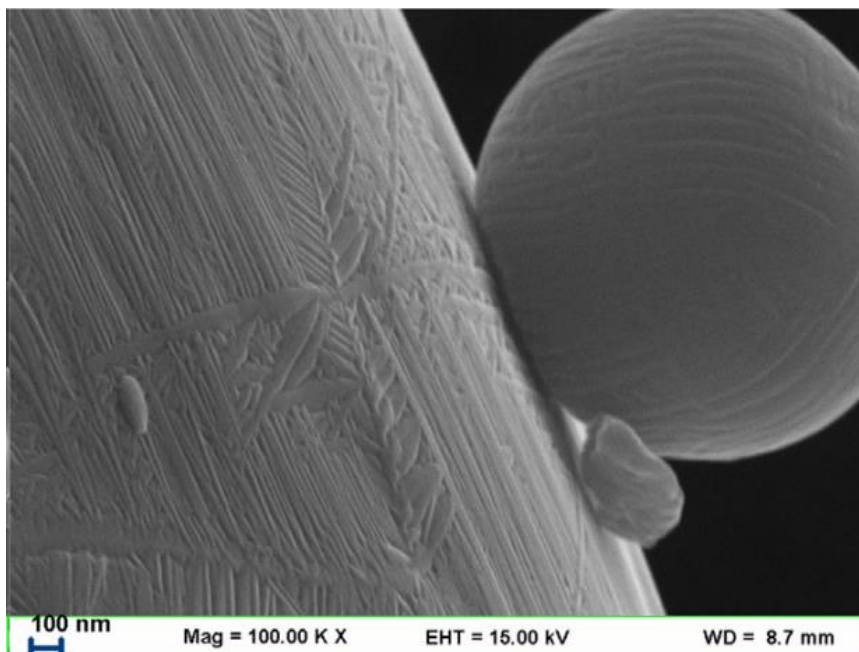
Hryha a kolektiv [15] zkoumali vliv délky skladování (a skladovacího prostředí) na složení oxidických povrchových vrstev částic prášků na bázi titanu. Prášky Ti, NiTi a Ti6Al4V použité pro tento účel byly vyráběny metodou atomizace inertním plynem (Electrode induction inert gas atomization – EIGA). Kdy byl ingot příslušného kovu nejprve roztaven pomocí indukce a následně atomizován pomocí Ar s čistotou 99,9999 obj. %.

Pro zkoumání tloušťky a chemického složení povrchových vrstev použili kombinaci iontového leptání a metody fotoelektronové spektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy – XPS). Pomocí Ar^+ iontů při urychlovacím napětí 4 kV tak byl postupně odleptáván povrch práškových částic s rychlostí 3–5 nm / min. U nově „odkrývaných“ povrchů byla simultánně měřena jejich chemická kompozice pomocí XPS. Záznam z takového měření, provedeného na nových prášcích Ti a NiTi skladovaných v atmosféře Ar, je vidět na Obr. 4.1. Je zde patrné, že zatímco kyslík vykazoval nejvyšší koncentraci blízko povrchu (oxidická vrstva) a následně jeho obsahy prudce klesaly. Koncentrace dusíku byla téměř konstantní (přibližně 4 at. % v případě Ti) v celé leptané hloubce. Z toho autoři vyvozují přítomnost nitridických částic, jejichž velikosti byly větší než leptaná hloubka [15]



Obr. 4.1: Chemická kompozice povrchových vrstev práškových částic Ti a NiTi krátce po jejich výrobě metodou EIGA. (převzato a upraveno z [15])

Autoři uvádí, že ve všech pozorovaných případech pokrývala povrchy částic Ti a NiTi souvislá vrstva TiO_2 . V případě práškových částic Ti6Al4V pak byl v mezidendritických prostorách TiO_2 (viz Obr. 4.2) zjištěn i výskyt velmi jemných precipitátů Al_2O_3 (< 50 nm). Tloušťky těchto oxidických vrstev pak byly závislé na délce skladování a skladovacím prostředí (viz Tab. 4.1). [15]



Obr. 4.2: SEM snímek dendritické struktury na povrchu částice Ti skladované dva roky v atmosféře vzduchu. (převzato z [15])

Tloušťky oxidických vrstev, naměřené na částicích Ti a Ti6Al4V bezprostředně po dodání od výrobce, byly v případě jejich manipulace v prostředí Ar identické (2,9 nm). Při stejných podmínkách byla tloušťka TiO₂ vrstvy naměřená u částic NiTi přibližně o 40 % větší (4,15 nm). To ukazuje na lepší pasivační schopnost prášků bohatých na Ti. [15]

Tab. 4.1: Tloušťka oxidických vrstev [nm] naměřených na částicích prášků Ti, NiTi a Ti6Al4V. (převzato a upraveno z [15])

Čas (roky)	Ti		NiTi		Ti6Al4V	
	Ar	Vzduch	Ar	Vzduch	Ar	Vzduch
0	2,9	3,8	4,15	4,6	2,9	3,2
2	–	3,9	–	4,8	–	–
8	–	–	–	5,3	–	–

V případě počátečního vystavení vzduchu byly tloušťky oxidických vrstev naměřené u NiTi a Ti6Al4V přibližně o 10 % větší než v případě manipulace v prostředí Ar. U částic Ti pak byl tento rozdíl až 30 %. [15]

U práškové NiTi byla po osmi letech jejího skladování v prostředí suchého vzduchu naměřena průměrná tloušťka oxidických vrstev 5,3 nm. Což představuje pouze 15 % nárůst oproti tloušťce této vrstvy přítomné na povrchu částic již po jejich krátkém vystavení vzduchu. Z toho vyplývá, že zásadní vliv na míru oxidace práškových částic na bázi titanu má zejména jejich prvotní vystavení atmosféře obsahující kyslík. [15] Tento fakt se bohužel nepodařilo v dostupné literatuře ověřit i pro jiný druh materiálu.

4.2 Kontaminace z mlecího vybavení

Základní pravidlo pro minimalizaci kontaminace způsobené otěrem mlecího vybavení je, že miska a mlecí elementy by měli být z materiálu tvrdšího, než je mat. zpracováváný. Miska a elementy by potom měly být z materiálu stejně nebo alespoň podobně tvrdého [1, 6].

Nejčastěji využívanými materiály pro toto vybavení jsou korozivzdorná ocel, ocel na ložiska, nástrojová ocel a různé druhy kalených ocelí (např. oceli legované chromem). Z toho vyplývá, že nečastějšími prvky které znečišťují zpracováváný materiál vlivem otěru ml. vybavení jsou železo, uhlík a další prvky přítomné v těchto ocelích [13].

Například v [16] Fernandes a kolektiv zkoumali vliv kontaminace železem na fázovou kompozici mechanicky legovaných prášků na bázi Cr–Si. Vysoce čisté Cr a Si prášky zde byly mlety v misce vyrobené z korozivzdorné oceli, s využitím Ar ochranné atmosféry a mlecí rychlosti 200 ot/min. Prášky byly mlety v délce 200 hodin a následně tepelně zpracovány při 1200 °C po dobu 4 h. Mikrostrukturní analýza pomocí SEM ukázala, že ve slitině Cr–25Si byly přítomné fáze Cr₃Si a σ-fáze. Pomocí EDS byl posléze naměřen obsah železa rozpuštěného ve Cr₃Si fázi ve výši až 17 at. %.

Dalším velmi častým materiálem mlecího vybavení je např. ZrO₂. Ten je používán nejčastěji pro mletí keramických (kompozitních) materiálů. Využívá se však i pro mletí slitin kovů.

Například De a kolektiv [17] použili pro přípravu Ag₂Te metodou MA postupně mlecí vybavení vyrobené ze ZrO₂, achátu (SiO₂) a WC (karbid wolframu) ve snaze kvantifikovat kontaminaci z konkrétních mlecích nádob (a mlecích elementů). Jako vstupní materiál zde byly použity vysoce čisté prášky Ag a Te.

Autoři uvádí, že při mletí s využitím mlecího vybavení vyrobeného z achátu došlo k abrazivnímu opotřebením mlecích koulí do té míry, že po 24 h mletí se jejich průměr zmenšil z 12 mm na 10 mm. Uvolněné částice SiO₂ potom vedly k tvorbě Ag₂SiO₃ v experimentálním prášku. Je zde také upozorněno na fakt, že Ag a SiO₂ spolu za pokojové teploty normálně nereagují. Jejich vzájemná reakce měla začít probíhat po dosažení velikostí práškových částic pod 20 nm. Přičemž za hnací sílu této reakce je autory považována energie uvolňovaná při tvorbě nových povrchů částic. Tento efekt má být umocněn také zvýšením difuzivity v rámci srážek částic prášku s mlecími elementy a stěnami misky (společně s katalytickým působením teluru). [17]

V případě použití ZrO₂ mlecího vybavení byly již po pěti hodinách mletí pozorovány v rentgenových spektrech zpracováváných prášků, kromě peaků fáze Ag₂Te, i výrazné peaky fáze ZrTe₂. Analýza pomocí energiově disperzní rentgenové spektroskopie (Energy-dispersive X-ray spectroscopic analysis – EDX) potom potvrdila obsah 5 at. % Zr v prášku Ag–Te mletém 5 hodin v ZrO₂ misce. [17]

V rentgenových spektrech (X-ray diffraction – XRD) prášků mletých v misce z WC nebyly ani po 30 hodinách mletí pozorovány jiné peaky než AgTe₂. Ani EDX analýza zde neprokázala přítomnost jiných prvků, než Ag a Te. Z toho vyplývá, že použití mlecího vybavení vyrobeného z WC může být v některých případech efektivním nástrojem pro snížení kontaminace zpracováváných prášků. [17]

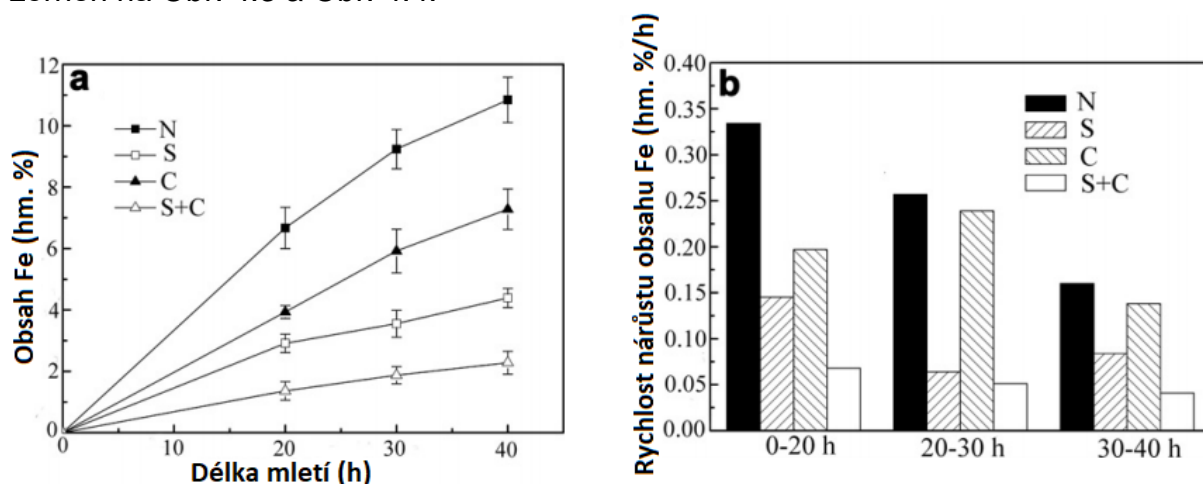
Oproti tomu Vaidya a kolektiv [18] uvádí, že v XRD spektrech vysoce entropické slitiny CoCrFeNi, připravované v misce z WC, byly po 15 hodinách mletí pozorovány peaky WC. V případě slitiny CoCrFeMnNi byly tyto peaky pozorovány již po 12 h. Autoři uvádí, že ke kontaminaci WC z mlecího vybavení jsou náchylné zejména práškové materiály, které samy o sobě obsahují Cr.

Jednou z uváděných možností snížení úrovně kontaminace u materiálů připravovaných pomocí MA je využití mlecí misky a elementů vyrobených ze stejného materiálu, jako je materiál v nich posléze zpracováván. V takovém případě by měla být kontaminace minimální. Avšak i v takovémto případě dochází při mletí k otěru a materiál obroušený z mlecího zařízení je opět přítomný ve výsledném produktu. To zapříčiňuje, že výsledné chemické složení se do určité míry liší od původního prášku. Tento nepříznivý efekt je ovšem možné zmírnit, pokud je dostupná informace o míře změny daného chemického složení. A podle toho je následně upraveno složení vstupního prášku. Toto řešení je ovšem často ekonomicky nereálné kvůli nutnosti mít speciální mlecí vybavení pro každý druh zpracovávaného materiálu [1, 6, 13].

Další možností je vytvoření tenkých adhezních vrstev zpracovávaného materiálu (nebo jedné z jeho složek) na površích mlecího média a stěnách misky [6, 13].

Luo a kolektiv [13] zkoumali vliv parametrů MA na kontaminaci zpracovávaného kompozitního materiálu železem. Byl připravován kompozit s matricí tvořenou slitinou NiCrAl a 40 obj. % kubického nitridu bóru (cNB). V tomto případě se tedy jednalo o systém křehký–tvárný materiál. Je zjevné, že mletí extrémně tvrdého materiálu, jakým je cNB, má za následek značné abrazivní opotřebení mlecího vybavení. To bylo vyrobeno z korozivzdorné oceli 0Cr18Ni9. Použitou atmosférou byl argon čistoty 99,99 %. Po mletí kompozitu cNB/NiCrAl po dobu 40 hodin bez aditivních opatření byl u prášků naměřen obsah železa 10,9 hm. %. První metodou, použitou ve snaze omezit tuto kontaminaci, byla tvorba vrstvy NiCrAl o tloušťce ~ 20 μm na površích mlecích koulí a stěnách misky. Druhá metoda nazývaná autory „Step-fashion“ spočívala v postupném přidávání křehké složky (cNB) do tvárné slitiny NiCrAl v průběhu mletí. Na zpracovávaný materiál měla tato metoda mít dva různé (avšak související) dopady. Jednak bylo očekáváno snížení množství částic cNB, které se nespojily s NiCrAl, a neúčastnily se tak tvorby kompozitního materiálu. A společně s tím bylo očekáváno i snížení výsledné úrovně kontaminace Fe. [13]

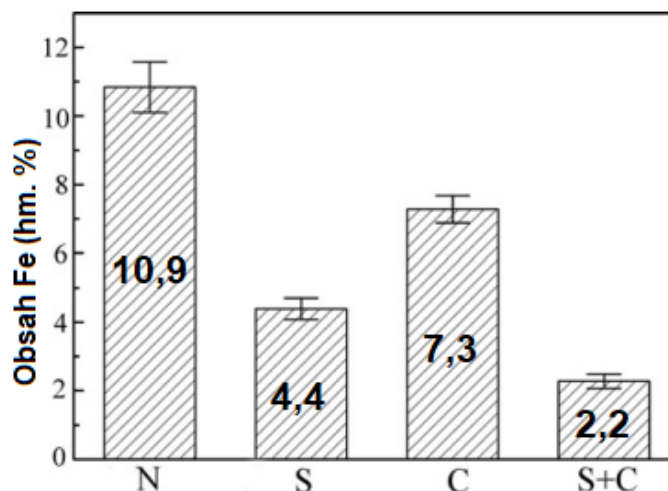
Vliv těchto dvou použitých metod, a jejich kombinace, na snížení kontaminace je znázorněn na Obr. 4.3 a Obr. 4.4.



Obr. 4.3: Graf a) znázorňuje závislost obsahů Fe na použité metodě snížení kontaminace při různých délkách mletí. Písmenem „N“ jsou označována mletí bez aditivních opatření proti kontaminaci. „S“ označuje metodu „Step-fashion“. Písmeno „C“ potom označuje metodu s využitím tvorby povlaků na površích a „S+C“ kombinaci těchto dvou metod. Na grafu b) je vynešená rychlost přírůstu obsahu Fe s využitím všech zmíněných módů mletí pro různé časové úseky. (převzato a upraveno z [13])

Z Obr. 4.3; a) je zřejmé, že nejvýrazněji rostoucí trend zvyšování obsahu Fe vykazují prášky mleté bez použití jakýchkoli opatření. Nejpozdvolnější nárůst je potom pozorován u prášků mletých při použití kombinace metod S a C. [13]

Autoři také upozorňují na malý rozdíl mezi rychlostmi růstu obsahů Fe v případě metod N a C (viz Obr. 4.3; b) při délkách mletí větších než 20 hodin. Z toho usuzují, že metoda s využitím povrchové vrstvy NiCrAl byla efektivní pouze v prvních 20 hodinách mletí. Tento fakt potvrdilo i studium mikrostruktury povrchových vrstev použitých mlecích koulí. Které ukázalo, že původní povrchové vrstvy NiCrAl byly po 20 hodinách mletí již zcela odbroušeny. [13]



Obr. 4.4: Obsahy železa v prášcích mletých po dobu 40 hodin s využitím různých módů. (převzato a upraveno z [13])

Z prezentovaných výsledků je zjevné, že nejvýraznější omezení kontaminace přineslo využití kombinace povrchových vrstev a metody „Step-fashion“ (viz Obr. 4.4). Takto se podařilo snížit obsah železa až na 2,2 hm. %. Z mikrostrukturní analýzy vyplynulo, že to bylo způsobeno tvorbou kompozitní povrchové vrstvy (NiCrAl/cNB) o tloušťce ~ 50 μm na površích mlecího vybavení. Přičemž původní nanesená vrstva byla i v tomto případě během mletí úplně odbroušena. [13]

Speciálním případem kontaminace z mlecího vybavení je pak situace, kdy je mletý prášek kontaminován materiálem, který byl v téže misce zpracováván před ním. Tomuto druhu kontaminace se však dá předejít řádným očištěním misky po každém mletí. [1]

4.3 Kontaminace v souvislosti s mlecí a okolní atmosférou

Jedním z nejdůležitějších parametrů MA je volba použité mlecí atmosféry. Tou je mlecí nádoba naplněna před začátkem mletí, ve snaze o snížení úrovně kontaminace při procesu MA [1, 2]. Avšak sama tato atmosféra se může stát zdrojem kontaminace zpracovávaného materiálu. Jako zásadní se tak ukazuje být zejména čistota použitého plynu a utěsnění mlecí misky [1].

Při nedostatečném utěsnění mlecí misky může v průběhu mletí docházet k pronikání okolní atmosféry (kterou je nejčastěji vzduch) dovnitř a tím ke kontaminaci zpracovávaného materiálu. Vzduch obsahuje přibližně 75 hm. % dusíku a 23 hm. % kyslíku. Tyto dva prvky se tak stávají dvěma nejčastějšími kontaminanty v souvislosti

s plynným prostředím. Jejich zakomponování do materiálu může následně vést k tvorbě oxidů a nitridů. Jejichž přítomnost pak může vést ke zhoršení mechanických (a jiných) vlastností připravovaného materiálu [1, 8].

Pravděpodobně nejpoužívanější ochrannou atmosférou je vysoce čistý argon (čistota $\geq 99,99\%$). Avšak běžně se využívají i jiné plyny jako např. helium, dusík atd. [1].

Ve snaze o kvantifikaci vlivu čistoty použité atmosféry, společně s typem těsnění mlecí misky, Goodwin a Ward-Close připravovali slitinu Ti₂₄Al₁₁Nb mletím v kulovém mlýnu v délce 24 h s použitím BPR 4:1 (viz Tab. 4.2). Označení AT1 představuje situaci, kdy byla mlecí nádoba naplněna argonem s čistotou 99,995 % (4.5) a k utěsnění byl použit klasický pryžový „O“ kroužek. Při nastavení AT2 pak byl použit argon se zaručenou čistotou 99,998 % (4.8) a pro utěsnění bylo zvoleno ploché neoprenové těsnění.

Je tedy zjevné, že striktní kontrolou čistoty použitého plynu v kombinaci s vhodným těsněním lze dosáhnout výrazného omezení kontaminace tohoto typu. Stojí také za povšimnutí, že ve všech případech došlo k vyšší úrovni kontaminace u směsi prášků Ti, Al a Nb (v příslušných poměrech) než u „hotové“ práškové slitiny Ti₂₄Al₁₁Nb. [1] Jako vhodná (avšak ekonomicky náročná) se jeví i možnost umístění samotného mlýnu v glove boxu s kontrolovanou inertní atmosférou [1].

Tab. 4.2: Obsahy kyslíku a dusíku naměřené u Ti₂₄Al₁₁Nb v závislosti na formě vstupního prášku a použité atmosféře. (převzato a upraveno z [1])

Materiál	Obsah kyslíku [hm. %]		Obsah dusíku [hm. %]	
	AT1	AT2	AT1	AT2
Prášková slitina Ti ₂₄ Al ₁₁ Nb	3,6	0,1	6,8	0,0015
Smíchané prášky Ti ₂₄ Al ₁₁ Nb	4,8	0,48	7,6	0,035

V [8] byla zkoumána kontaminace disperzně vytvrzené slitiny Fe-13Cr-3W-0,5Ti-0,5Y₂O₃ při použití různých mlecích atmosfér. Po 20 h mletí této slitiny v Ar ($\geq 99,99\%$) byla v materiálu naměřena koncentrace kyslíku 0,246 hm. %. Byla však prokázána i kontaminace zpracovávaného materiálu argonem ve velikosti 0,013 hm. %.

Obdobná situace pak nastala i při použití helia ($\geq 99,99\%$) jako mlecí atmosféry. V tomto případě byl v materiálu naměřen obsah kyslíku 0,242 hm. % a obsah zakomponovaného helia 0,0053 hm. %. [8]

Autoři se následně snažili o odstranění těchto prvků z materiálu pomocí žíhání ve vakuové peci (10^{-4} Pa). Zatímco obsahy dusíku, nebo vodíku (u materiálů mletých v atmosférách N₂ a H₂), bylo možné efektivně snižovat žíháním při teplotě 1323 K. U materiálů mletých v Ar a He se obsah těchto prvků (Ar, He) nepodařilo výrazně snížit ani žíháním při 1473 K. Přítomnost těchto plynů pak vedla při žíhání na teplotě 1673 K k tvorbě bublin uvnitř materiálu. Což mělo za následek (mimo jiné) snížení vrubové houževnatosti těchto materiálů. [8]

4.4 Kontaminace z PCA

Jak již bylo řečeno, PCA jsou většinou organické povrchově aktivní látky na bázi uhlovodíků. S tím je také spojena jejich relativně nízká teplota varu (etanol – 78,4 °C). Vlivem extrémních lokálních termo-mechanických podmínek, vznikajících v rámci srážek mlecích elementů při vysoce energetickém mletí, tak může docházet k jejich rozkladu

a k uvolňování jejich chemických komponent. Nejčastěji se jedná o uhlík, kyslík, vodík a dusík. Což může následně vést k tvorbě karbidů, oxidů atd. Případně může docházet k začlenění těchto prvků do matrice zpracovávaného materiálu a tím ke vzniku intersticiálních tuhých roztoků. [7]

Za nejdůležitější faktory, ovlivňující úroveň rozkladu PCA a následnou kontaminaci v průběhu mletí, jsou považovány [7]:

- Množství použitého PCA
- Délka mletí
- Fyzikální a chemické vlastnosti PCA
- Intenzita mletí
- Mlecí atmosféra
- Teplota mletí

Pro omezení kontaminace z PCA se zdá být nejefektivnějším řešením snížení jeho přidávaného množství. V mnoha případech se však ukázalo, že s větším množstvím použitého PCA nemusí nutně dojít i k větší kontaminaci. Vlivem lepší lubrikační schopnosti totiž může v některých případech docházet ke snížení vysokých lokálních teplot (při srážkách mlecích elementů) a tím i ke snížení intenzity rozkladu PCA. [7]

Jelikož je PCA často nepostradatelnou součástí procesu MA, není možné kontaminaci způsobenou jeho rozkladem zcela eliminovat. Jako zajímavá možnost snížení tohoto druhu kontaminace se však jeví přidávání PCA do misky až v průběhu mletí. Oproti jednorázovému přidání společně s prášky (běžný postup), je v tomto případě surfaktant vystaven „extrémním“ podmínkám způsobujícím jeho rozklad kratší dobu. Při správné optimalizaci se pak takovýto „dvoustupňový“ proces MA jeví jako efektivní varianta pro zmírnění vlivu rozkladu PCA. [7]

Pravděpodobně nejčastěji pozorovaným kontaminantem z rozkladu PCA je uhlík. Například Vaidya a kolektiv [18] připravovali vysoce-entropickou slitinu CoCrFeNi mletím vstupních prášků v misce vyrobené z WC v délce 15 h. Jako PCA zde byl použit toluen ($C_6H_5CH_3$)⁴. Takto vyrobenou práškovou slitinu následně slinovali pomocí metody SPS. Ve struktuře zhutněných („bulk“) těles bylo posléze pozorováno značné množství karbidů typu Cr_7C_3 . Zdrojem uhlíku pro tvorbu těchto karbidů tak mohlo být buď PCA (toluen), kontaminace karbidem wolframu z mlecí misky, nebo difuze uhlíku z grafitových forem používaných při procesu SPS.

Autoři uvádějí, že po 15 hodinách mletí CoCrFeNi HEA byly v jejich XRD spektrech skutečně pozorovány peaky náležící struktuře WC. Vzhledem k vysoké stabilitě a malému zastoupení tohoto kontaminantu jej však autoři jako zdroj uhlíku pro tvorbu Cr_7C_3 vyloučili. [18]

Stejně tak byl jako primární zdroj kontaminace uhlíkem vyloučen proces SPS. U mletých práškových vzorků před SPS byl naměřen obsah uhlíku 1,20 hm. %. U bulk těles po SPS následně 1,26 hm. %. Nárůst koncentrace uhlíku v rámci SPS byl tedy řádově nižší než v rámci mletí. [18]

Jako hlavní zdroj kontaminace tak byl identifikován toluen. Pomocí metody Atom probe tomography (APT) bylo následně zjištěno, že karbidy Cr_7C_3 vznikaly již během procesu mletí. Což tento závěr potvrzuje. [18]

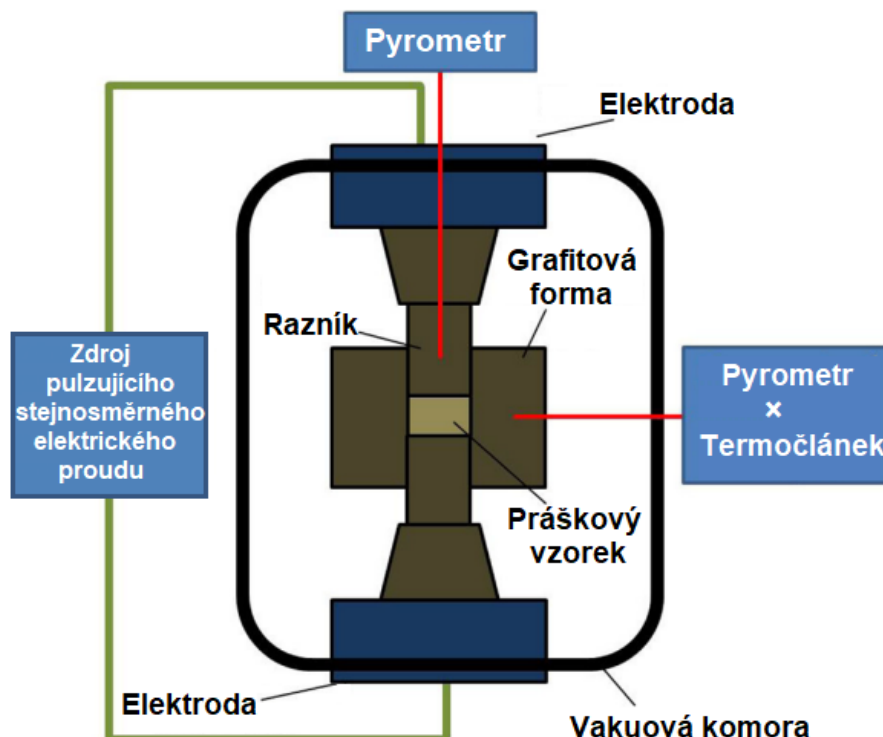
⁴ množství použitého toluenu autoři neuvádí

5 Spark plasma sintering

Spark plasma sintering (SPS) je metoda slinování materiálů, která se začala vyvíjet ve třicátých letech dvacátého století. Je jednou z metod využívajících ke zefektivnění slinovacího procesu elektrický proud [19]. Oproti konvenčním metodám slinování jako jsou „hot pressing“ (HP), „pressureless sintering“ (PS) aj., má SPS řadu výhod. Mezi hlavní z těchto výhod patří vysoká rychlost ohřevu (až 1000 °C / min), možnost slinování při nižších teplotách a kratších výdržích na nich [19–21]. Tyto vlastnosti dělají z SPS vhodnou metodu pro přípravu materiálů, které jsou jinými metodami výrobitelné jen velmi obtížně, nebo vůbec. Jako jsou například nanostrukturní termoelektrické materiály [22].

5.1 Princip SPS

Následující popis procesu SPS je platný pro elektricky vodivé prášky. Práškový vzorek je umístěn do elektricky vodivé formy (nejčastěji grafitové)⁵ a společně s ní je následně vložen do vakuové komory. Tato je vyvakuována a na vzorek začne být vyvíjen tlak pomocí jednoosého lisu⁶ [23, 24]. Následně je na elektrody přivedeno nízké napětí (v řádech jednotek V) a skrz razníky začne formou i vzorkem protékat elektrický proud⁷ [22]. U proudu se dá nastavovat podle potřeby i příslušné pulzování, sloužící k zefektivnění procesu [21]. Vlivem průchodu elektrického proudu dochází ve vzorku (a formě) ke generování Jouelova tepla, čímž je vzorek ohříván [19, 23, 25].



Obr. 5.1: Schéma konstrukce zařízení pro SPS. (převzato a upraveno z [21])

⁵ mohou však být i keramické, ocelové atd. [23]

⁶ lisování vzorku není podmínkou procesu [19]

⁷ nejčastěji se jedná o pulzující stejnosměrný proud; typický rozsah používaných proudů je 1–10 kA [21]

Pro dosažení homogennějšího teplotního pole může být využit i aditivní odporový ohřev. Teplota vzorku může být měřena pomocí pyrometrů, nebo termočlánek zavedeného do otvoru ve stěně formy. Maximální slinovací teploty při využití grafitových forem se pohybují kolem 2400 °C. [21]

Po dokončení slinovacího procesu je vzorek ochlazován. Celý proces trvá obvykle jen několik minut. Rychlost se tak stává jednou z hlavních předností metody SPS. [22]

Velikost Jouleova tepla je závislá na elektrickém odporu daného materiálu, délce průtoku proudu a střední kvadratické hodnotě proudové intenzity podle vzorce [25]:

$$Q = I_{\text{RMS}}^2 \cdot R \cdot t \quad (5.1)$$

Kde: Q – Jouleovo teplo [J]

I_{RMS} – střední kvadratická hodnota proudové intenzity [A]

R – elektrický odpor [Ω]

t – čas [s]

Přičemž pro střední kvadratickou hodnotu proudové intenzity platí [23]:

$$I_{\text{RMS}} = \sqrt{\frac{1}{\tau} \int_t^{t+\tau} I^2(t) dt} \quad (5.2)$$

Kde: τ – časový interval [s]

I – elektrický proud v daném okamžiku [A]

Při průchodu elektrického proudu práškovým materiálem může v místě kontaktu dvou částic dojít k lokálnímu nárůstu teploty do té míry, že je část povrchů těchto částic natavena (odpařena). Tím může dojít ke vzniku plazmatu o teplotě několik tisíc Kelvinů. Plazmatem pak může procházet elektrický proud, což následně přispívá k tvorbě krčků mezi částicemi a tím i k zefektivnění celého procesu. [24, 26]

Ke vzniku plazmatu může docházet i v případě, že je některá prášková částice izolovaná od ostatních. To může nastat například v rámci přítomnosti oxidických vrstev na povrchích částic. Tyto oxidy brání průchodu elektrického proudu a částice se tak začínají nabíjet. Po dosažení dostatečného množství naakumulovaného náboje dojde k elektrickému výboji. Ten má za následek porušení oxidické vrstvy a může také vést k indukci plazmatu a tvorbě krčku mezi částicemi. [6, 26]

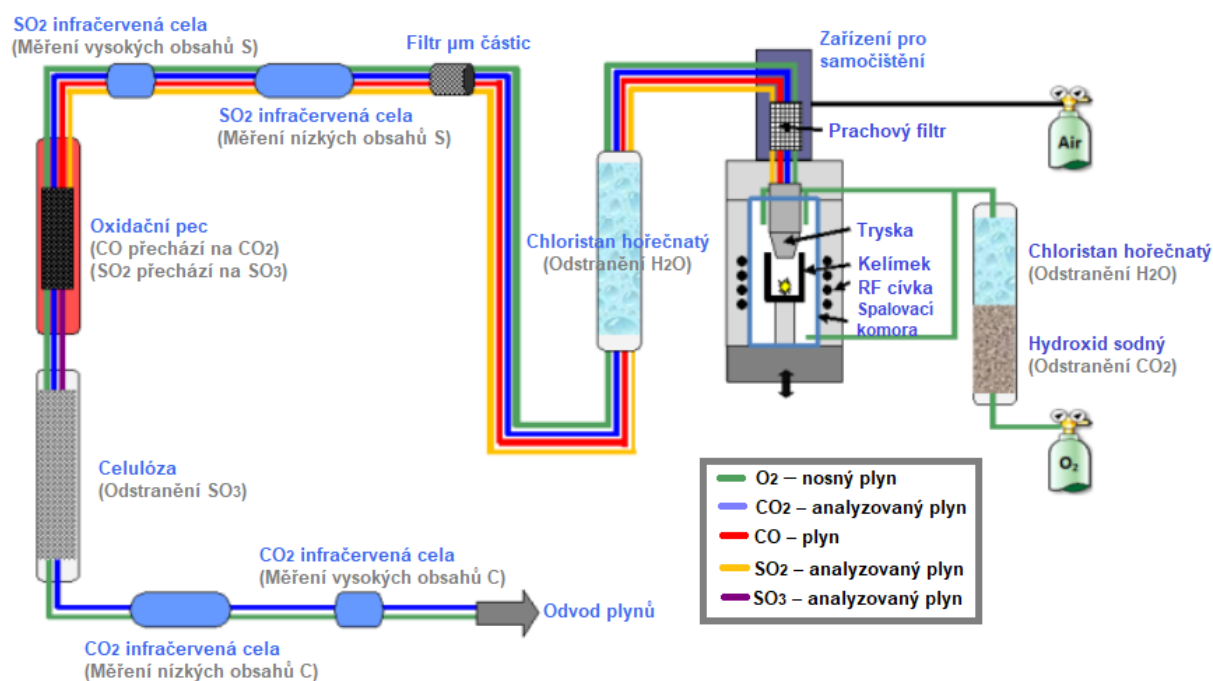
Přítomnost plazmatu v procesu SPS je vědeckou obcí značně diskutována, což vede ke snahám o potvrzení (vyvrácení) jeho výskytu.

Například Saunders a kolektiv [26] uvádějí, že prokázali přítomnost plazmatu v procesu SPS pomocí in-situ pozorování s využitím metody atomové emisní spektrometrie (Atomic emission spectroscopy – AES). Při slinovacím procesu práškového wolframu prováděli in-situ analýzu chemického složení konkrétní oblasti s pomocí AES. Naměřená spektra pak vykazovala přítomnost spektrálních čar ionizovaného argonu a wolframu s teplotou 3800 K při slinovacím napětí 50 V.

6 Spalovací analyzátořy prvků

6.1 Spalovací analyzátoř obsahu uhlíku

Při měření obsahu uhlíku s využitím metody spalovací analýzy (Combustion Infrared Detection – CID) je vzorek umístěn do kelímku z Al_2O_3 společně s práškovým wolfrámem. Ten zde slouží jako akcelerátor spalování. Následně dojde k indukčnímu ohřevu a spálení vzorku. Takto vzniklé spaliny jsou unášeny proudem kyslíku a pomocí reagentů jsou převedeny na CO_2 . Při vstupu těchto sloučenin do detektoru infračerveného záření dochází k jejich adsorpci na stěnách detektoru. Tato adsorpce má za následek pokles intenzity infračerveného záření, který je zde měřen a převeden na informaci o obsahu uhlíku ve vzorku. [27–29]



Obr. 6.1: Schéma spalovacího analyzátoř G4 ICARUS CS HF.
(převzato a upraveno z [28])

Na novějších přístrojích jsou již detektory založené na poklesu intenzity infračerveného záření nahrazovány senzory fungujícími na principu ultrafialových LED diod. Které umožňují měření mnohem menších (až stopových) obsahů daných prvků [30].

6.2 Spalovací analyzátoř obsahu kyslíku a dusíku

Analýzátory kyslíku a dusíku fungují na podobném principu, jako v případě analyzátoř uhlíku. Vzorek je zde spálen v kelímku z grafitu. Po spálení vzorku nejprve vzniká CO reakcí kyslíku ze vzorku a uhlíku z grafitového kelímku. Helium, které je zde využíváno jako nosný plyn, poté odvádí tyto spaliny dále. CO následně s pomocí katalyzátoru oxiduje na CO₂, přičemž dusík uvolněný ze vzorku prochází beze změny. CO₂ je poté opět analyzováno pomocí infračerveného záření. Při měření obsahu dusíku se využívá rozdílné teplotní vodivosti čistého helia a směsi helia s dusíkem. [29]

7 Cíle práce

Teoretická část této práce si klade za cíl zejména prozkoumání a shrnutí dosavadních publikovaných poznatků o kontaminaci v rámci celého procesu přeměny práškového materiálu na finální (hutný) výrobek. Zvláštní pozornost je zde věnována technologii mechanického legování a kontaminaci zpracovávaného prášku v jejích jednotlivých etapách.

V části experimentální je posléze snaha na poznatky získané z literatury navázat a směřovat provedené experimenty k možnosti následné diskuse s touto literaturou.

Jedním z cílů, které také vedly k myšlence vzniku této práce, je možnost využití jejích výsledků pro další výzkum v rámci Ústavu materiálových věd a inženýrství (ÚMVI), FSI VUT v Brně. Tato snaha byla iniciována zdejším rozsáhlým výzkumem metody mechanického legování a jejích možností.

V současnosti se zdejší oddělení práškové metalurgie zaměřuje zejména na výzkum slitin s vysokou entropií. Přičemž nejčastěji zkoumaným základním systémem je zde ekvatomární slitina CoCrFeNi (viz [31–33] atd.).

Například v [32] byl zkoumán vliv obsahu titanu na mechanické vlastnosti této slitiny ($\text{Co}_{1,5}\text{CrNi}_{1,5}\text{FeTi}_x$, kdy $X = 0,3; 0,5$ a $0,7$). Autoři uvádí že v důsledku kontaminace vzorků kyslíkem (v průběhu jejich skladování a dodatečného mletí v etanolu po ukončení vlastního procesu MA), bylo ve výsledné mikrostruktúře vzorků po slinutí (metodou SPS) značné množství oxidů ve velikostech pod 100 nm. Přítomnost těchto oxidů však podle autorů výrazně nezhoršila mechanické vlastnosti experimentálních slitin⁸.

V návaznosti na tento výzkum byla tedy slitina CoCrFeNi vybrána jako jeden z materiálů, jejichž kontaminace v průběhu MA byla v této práci zkoumána.

V rámci provedených experimentů je tedy snaha o dosažení následujících cílů:

- Určení možných zdrojů kontaminace v rámci konkrétního procesu mechanického legování a kvantifikace jejich vlivů.
- Porovnání vlivu používaných mlecích atmosfér (Ar, N₂) na kontaminaci zpracovávaného materiálu.
- Objasnění příspěvku zpracování technologií SPS na kontaminaci materiálu (zaměření na kontaminaci uhlíkem).
- Určení nejvýraznějších příspěvků ke kontaminaci CoCrFeNi HEA.
- Určení vlivu kontaminace na mikrostrukturu zkoumaných slitin. (zaměření na oxidy a karbidy)
- Návrh možností minimalizace vlivu nejvýznamnějších zdrojů kontaminace v rámci parametrů procesu MA typicky používaných na ÚMVI FSI VUT.

⁸ udávané smluvní meze kluzu byly v rozmezí 780–1280 MPa (pro obsahy Ti_{0,3}–Ti_{0,7}) [32]

Experimentální část

8 Experimentální materiály a příprava vzorků

8.1 Austenitická ocel AISI 316 L

Prvním materiálem, který byl zvolen pro zkoumání vlivu procesních parametrů MA na jeho kontaminaci, byla austenitická korozivzdorná ocel AISI 316 L (EN ISO 1.4404; X2CrNiMo17-12-2). Tato slitina byla vybrána jako zástupce konvenčních materiálů (ocelí). Přičemž je dostupné značné množství informací o jejích mechanických (a jiných) vlastnostech. Zároveň je díky svojí mikrostruktuře, tvořené čistě FCC maticí, vhodná pro pozorování strukturních změn nastalých v průběhu MA.

Pro experimenty byl použit již legovaný prášek slitiny AISI 316 L dodaný firmou Höganäs AB, který byl vyroben metodou atomizace inertním plynem. V rámci experimentů tak u této slitiny nedocházelo k primárnímu legování a proces jejího mletí by tedy měl být označován spíše jako „mechanické rozmílání“ [7]. V dalším textu je ovšem pro zjednodušení používán pojem MA i pro mletí AISI 316 L.

Tab. 8.1: Chemické složení použité práškové oceli AISI 316 L.

Prvek	Fe	C	Mo	Ni	Mn	Cr	Si	O
hm. %	65,83	0,014	2,4	12,3	1,6	17	0,8	0,059

Tato slitina vykazuje dobrou korozní odolnost ve středně agresivních korozních prostředích a v prostředích obsahujícím halidy (např. chloridy). Tyto vlastnosti zajišťuje zejména vyšší obsah molybdenu. Je tedy vhodná např. pro využití v prostředí mořské vody, v petrochemickém a potravinářském průmyslu. Mezi další uváděné vlastnosti této slitiny patří dobrá pevnost a houževnatost za kryogenních teplot i dobré creepové vlastnosti. [34]

8.2 Vysoko-entropická slitina (HEA) CoCrFeNi

Jako druhý zkoumaný materiál byla vybrána „High-entropy alloy“ (HEA) CoCrFeNi⁹. Jedná se o ekvatomární slitinu sestávající ze čtyř prvků (viz Tab. 8.2). Maticí této slitiny tvoří FCC tuhý roztok s mřížkovým parametrem o velikosti 0,3578 nm. Je to jeden ze základních systémů, které jsou v rámci této skupiny materiálů cílem intenzivního výzkumu [35, 36].

Tab. 8.2: Požadované složení CoCrFeNi HEA při celkové hmotnosti prášku 30 g.

prvek	at. %	hm. %	hmotnost [g]
Co	25	26,14	7,84
Cr	25	23,06	6,92
Ni	25	26,03	7,81
Fe	25	24,76	7,43

⁹ tato slitina je blízka např. slitině Hayness 566

CoCrFeNi byla v rámci této práce připravována technologií mech. legování z kovových prášků vysoké čistoty (viz. Tab. 8.3). Oproti mletí již legovaného prášku slitiny AISI 316 L, zde docházelo k procesu legování právě v průběhu mletí. Tyto slitiny tak principiálně představují zástupce dvou rozdílných typů mlecích procesů, a k tomu pak může být vztažena i výsledná úroveň jejich případné kontaminace.

Tab. 8.3: Udávané velikosti částic a výrobci vstupních práškových kovů.

práškový prvek	Výrobce	Čistota [%]	velikost částic [μm]
Co	Alfa Aesar	99,5	44
Cr	Alfa Aesar	99,0	44
Ni	GTV	99,0	15–53
Fe	Alfa Aesar	99,9	<10

CoCrFeNi HEA je také nezřídka využívána jako základní materiál pro vývoj nových slitin se specifickými vlastnostmi [37]. Například Verma a kol. [36] uvádějí, že přidáním 1 at.% Cu došlo k výraznému snížení třecího koeficientu slitiny a tím ke zvýšení její odolnosti proti abrazivnímu opotřebením za zvýšených teplot. K tomuto efektu přispěla podle autorů zejména tvorba ochranné oxidické vrstvy (CuO) na povrchu vzorků a také samomazací vlastnosti, propůjčené slitině přidáním Cu. Současně došlo k nárůstu pevnosti (cca o 100 MPa). A to v důsledku zmenšení průměrné velikosti zrn přednostním vylučováním Cu na jejich hranicích.

Podle definic HEA uváděných v [5] by se o CoCrFeNi nemělo mluvit jako o vysokoentropické, ale spíše středně-entropické slitině (MEA). Její slučovací entropie je totiž rovna pouze $S_{sluč} = 1,38 \cdot R$ (kde R je molární plynová konstanta). Pro HEA by však mělo platit $S_{sluč} \geq 1,5 \cdot R$. Neodpovídá také druhé definici, kdy HEA by měla mít nejméně 5 základních „core“ prvků. V dostupné literatuře je však tato slitina zpravidla označována jako HEA (viz [36–38]). Tudíž bylo toto označování zachováno i v rámci této práce.

8.3 Parametry mechanického legování

Obě zkoumané slitiny byly postupně mlety v technickém argonu a dusíku při různých délkách mletí. Tyto procesní plyny byly dodány firmou SIAD Czech spol. s r.o. U dusíku byla uvedena čistota $\geq 99,998\%$ (4.8). V případě Argonu pak $\geq 99,999\%$ (5.0). Mletí probíhalo ve všech případech při pokojové teplotě v planetárním mlýnu Fritsch Pulverisette 6. Použitá mlecí miska s plochým dnem byla vyrobena z oceli AISI D2 (ekvivalenty X153CrMoV12; DIN 1.2379). Jako mlecí elementy byly použity koule o průměru 10 mm vyrobené z oceli AISI 52100 (ekvivalenty 100Cr6; DIN EN 1.3505). Zvolené BPR bylo vždy 10:1 (300 g mlecích elementů na 30 g prášku).

Na začátku každého procesu MA byly do misky společně vloženy mlecí elementy a zpracovávané prášky. Miska byla poté uzavřena a utěsněna pomocí pryžového „O kroužku“. Posléze byla proplachována stejným plynem (4 min. při tlaku 200 bar), který byl následně použit jako mlecí atmosféra.

Manipulace s prášky a plnění mlecí misky probíhalo mimo prostory s kontrolovanou inertní atmosférou. Prášky byly také skladovány v prostředí s přístupem vzduchu.

Tab. 8.4: Parametry mletí vzorků z austenitické oceli AISI 316 L (pozn.: S – steel).

vzorek	atmosféra	hm. Prášku [g]	délka mletí [h]
S0	-	30,0	0
S-N-5	N ₂	30,26	5
S-N-15	N ₂	30,1	15
S-N-30	N ₂	30,04	30
S-Ar-5	Ar	30,23	5
S-Ar-15	Ar	30,02	15
S-Ar-30	Ar	29,99	30
S-Ar-50	Ar	30,0	50

Mlecí cyklus ve všech případech sestával z 30 minut mletí při rychlosti 300 ot/min, následovaných pauzou v délce 1 hodiny. Tento cyklus byl vždy proveden s požadovaným počtem opakování, čímž bylo docíleno výsledných délek mletí.

Tab. 8.5: Složení a parametry mletí vzorků z CoCrFeNi MEA.

vzorek	Co [g]	Cr [g]	Ni [g]	Fe [g]	celk. hm. Prášku	atm.	délka mletí [h]
HEA-0	7,85	6,88	7,78	7,52	30,03	-	0
HEA-Ar-5	7,85	7,01	7,83	7,41	30,1	Ar	5
HEA-Ar-15	7,85	6,99	7,88	7,39	30,11	Ar	15
HEA-Ar-30	7,83	6,92	7,8	7,42	29,98	Ar	30
HEA-N-5	7,82	6,9	7,82	7,44	29,98	N ₂	5
HEA-N-15	7,8	6,91	7,82	7,4	29,93	N ₂	15
HEA-N-30	7,81	6,87	7,77	7,45	29,9	N ₂	30
HEA-N-50	7,87	6,92	7,80	7,43	30,0	N ₂	50

8.4 Metalografická příprava vzorků

Práškové i slinuté vzorky, určené pro pozorování na SEM, byly nejprve zalisovány do směsi pryskyřic Dentacryl a PolyFast¹⁰. Poté byly broušeny s využitím brusných papírů o zrnitostech 500–2400 a následně mechanicky leštěny pomocí leštících past o zrnitostech D2 a D0,7¹¹. Závěrečným krokem bylo mechanochemické leštění pomocí koloidní suspenze Al₂O₃ dodávané firmou Struers.

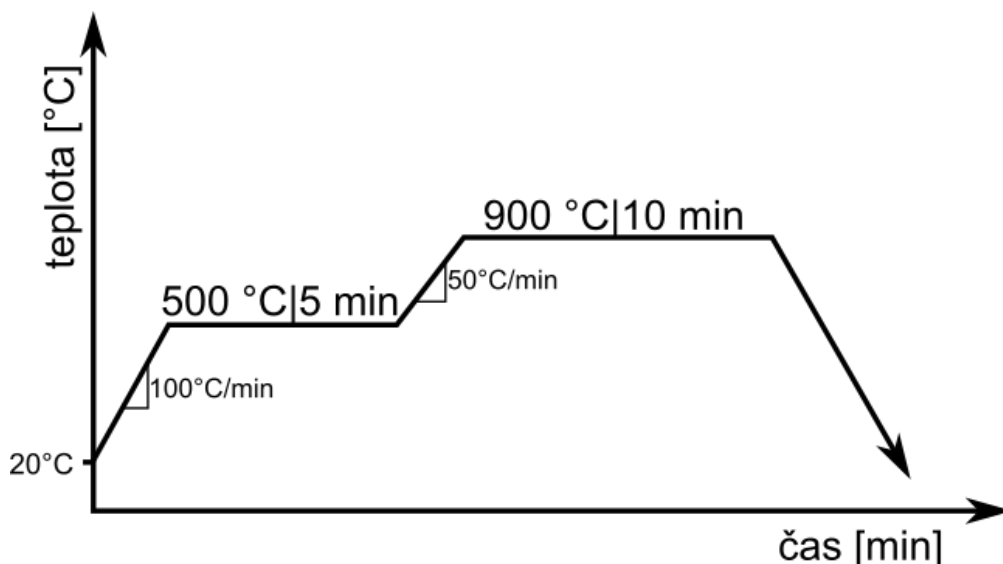
8.5 Slinování pomocí metody SPS

Pro slinování vzorků metodou SPS bylo využito zařízení DR. SINTER od firmy FUJI, které se nachází ve výzkumném centru CEITEC. Slinování probíhalo v nízkém vakuu (v řádech jednotek Pa). Vzorky byly slinovány v grafitové formě s vnitřním

¹⁰ jedná se o fenolovou pryskyřici plněnou uhlíkovými částicemi pro zajištění elektrické vodivosti vzorku při pozorování na SEM

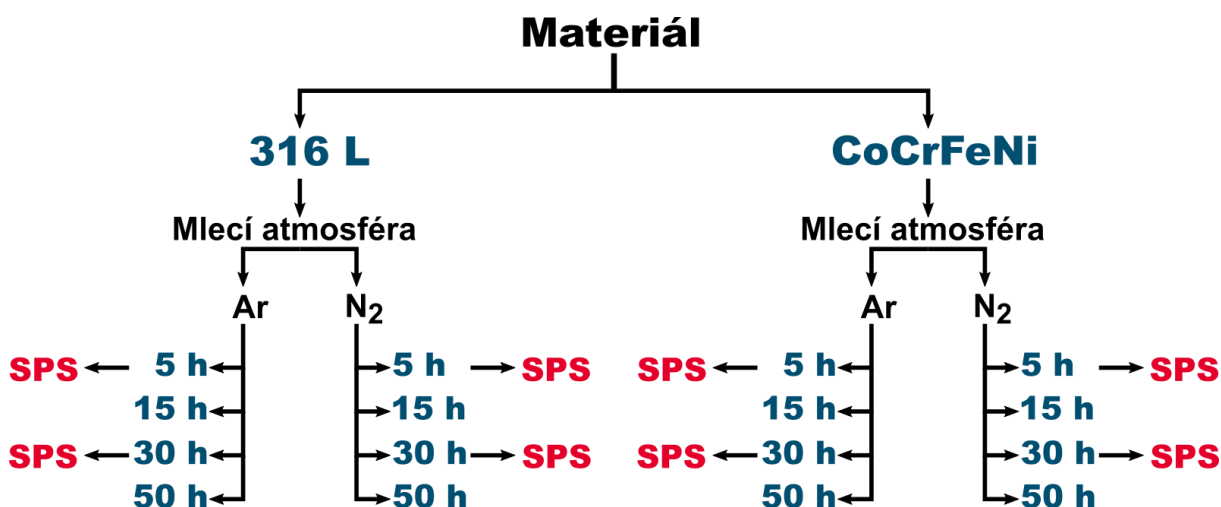
¹¹ označení zrnitosti D2 odpovídá průměrné velikosti brusných částic 2–3 μm; D0,7 pak 0–1 μm

průměrem 12 mm. Napětí, kterým působil na vzorek lis, bylo zvoleno ve velikosti 50 MPa a slinovací teplota ve výši 900 °C. Dosažení slinovací teploty předcházela výdrž na teplotě 500 °C, která byla přítomná kvůli ustálení procesu. Teplota vzorku byla průběžně měřena pomocí termočlánku umístěného v otvoru ve formě. Celková délka slinovacího procesu se průměrně pohybovala kolem 30 minut. Schéma teplotního cyklu SPS je zobrazeno na Obr. 8.1.



Obr. 8.1: Teplotní cyklus SPS použitý pro slinování zkoumaných práškových materiálů.

Záznamy ze slinování některých vzorků jsou uvedeny v Příloze A (Obr. 14.1–14.3). Snímky struktur slinutých materiálů jsou uvedeny v kapitole 11, kde jsou i diskutovány. Na Obr. 8.2 je vidět schéma zpracování všech experimentálních vzorků. Vždy byly pro mletí použity dvě různé procesní atmosféry. V nich byly vzorky nejprve mlety v rozsahu 5–30 h. Všechny vzorky mleté 5 a 30 hodin byly posléze vybrány pro slinutí metodou SPS. Byla tak snaha o kvantifikaci změn nastalých v materiálu po slinutí v rámci dvou opačných časových extrémů jeho přípravy. Mletí s délkou 50 h bylo provedeno až později, jako reakce na výsledky chemické analýzy.



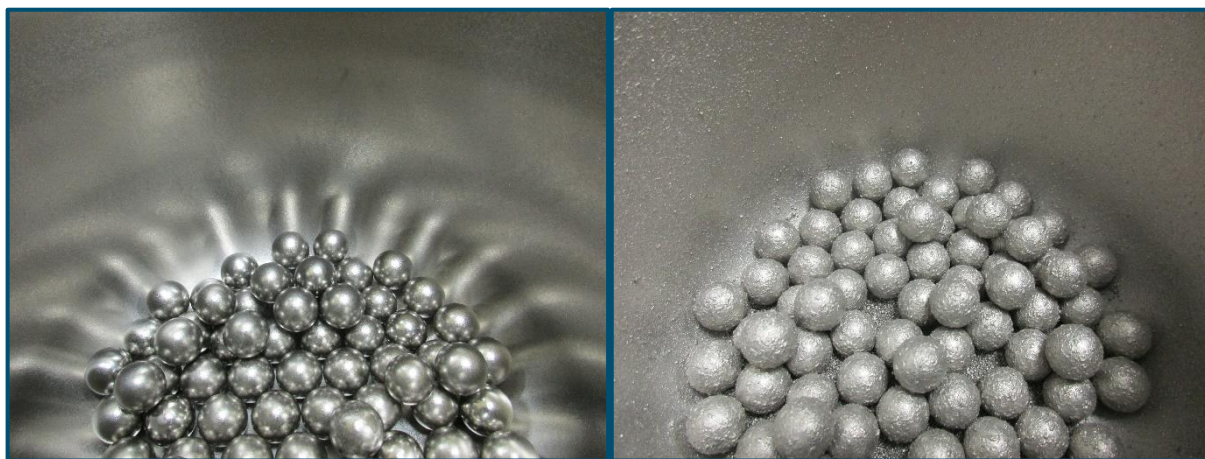
Obr. 8.2: Rozdělení experimentálních vzorků podle procesní atmosféry, délek mletí a vzorků vybraných pro slinutí pomocí SPS.

8.6 Použití etanolu jako PCA – čištění mlecího vybavení

Tvárné materiály mají při mletí v kulovém mlýnu tendenci tvořit adhezní vrstvy na površích mlecího vybavení (viz Obr. 8.3). Ty jsou výhodné z hlediska omezení kontaminace otěrem mlecího vybavení. Avšak pokud tloušťka těchto vrstev stoupne nad určitou mez, mohou zapříčinit zhoršení procesu legování. Pro regulaci intenzity jejich vzniku (a k dalším účelům, viz kapitola 3.4) se proto do mlecí misky společně se zpracovávaným materiálem přidávají tzv. process controlling agents. Stejně látky (většinou na bázi uhlovodíků) pak mohou být používány i pro odstranění již vzniklých vrstev.

V průběhu experimentů, prováděných v rámci této práce, docházelo ke značné adhezi obou zpracovávaných slitin. Mlecí vybavení bylo tedy vždy třeba před dalším mletím „očistit“, aby nedocházelo ke vzájemné kontaminaci vzorků.

Po vyjmutí zpracovaného vzorku z mlecí misky, do ní bylo přidáno 200 ml etanolu (C_2H_5OH)¹². Následně do ní byly vráceny použité mlecí elementy a bylo provedeno další mletí po dobu 30 minut. Během tohoto procesu se zpracovávaný materiál uvolnil z povrchů mlecího vybavení a poté byl z mlecí misky vyňat společně s použitým etanolem¹³. Takto vzniklý „kal“ byl v případě potřeby dále filtrován a sušen pomocí horkovzdušné pece při teplotě 60 °C po dobu 1 hodiny.



Obr. 8.3: Mlecí vybavení před (vlevo) a po 15 hodinách mletí CoCrFeNi (vpravo).

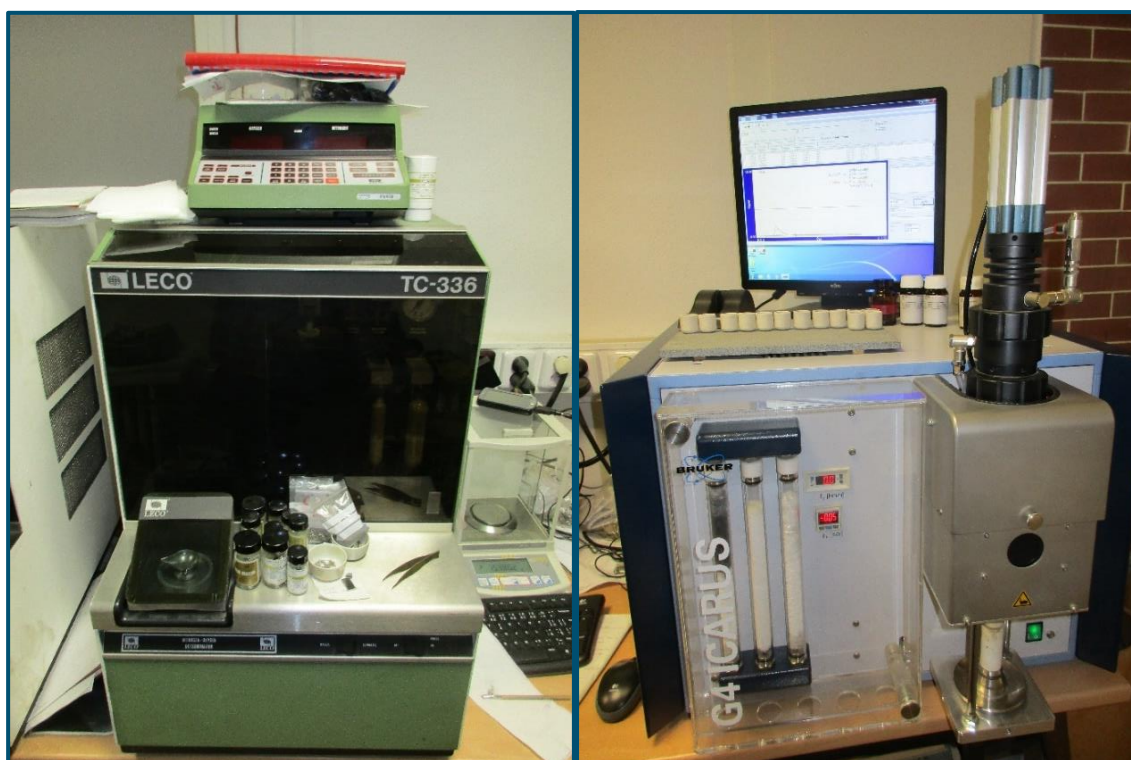
V případě mletí CoCrFeNi HEA bez použití PCA byla tvorba adhezních vrstev natolik intenzivní, že po dokončení MA byla většina objemu zpracovávaného vzorku přítomna právě v těchto vrstvách. Jelikož jsou HEA většinou zástupci systému tvárný–tvárný materiál, je pro ně tento jev typický. Používání PCA je tedy v jejich případě téměř pravidlem. Usušené vzorky HEA po 30 min. mletí v etanolu byly proto následně podrobeny analýze chemického složení, za účelem zkoumání vlivu PCA na kontaminaci vzorků v rámci daného procesu MA.

¹² etanol je jedním z nejvíce využívaných PCA; obsahuje 52,1 % C, 13,1 % O a 34,8 % H [7]

¹³ mlecí miska byla dále omývána pomocí etanolu a jinak čištěna; v některých případech byl proces mletí s etanolem vícekrát opakován, aby bylo zajištěno řádné očištění mlecího vybavení; pro následnou analýzu byly však využity vždy jen vzorky z prvních 30 min mletí s PCA

9 Analýza chemického složení vzorků

Chemická analýza byla zaměřena zejména na změny obsahů uhlíku, kyslíku a dusíku u zkoumaných vzorků v závislosti na délce jejich mletí, použité mlecí atmosféře a případném použití PCA. Tato analýza byla provedena s využitím technologie popsané v kapitole 6. Obsahy kyslíku a dusíku byly měřeny pomocí spalovacího analyzátoru TC-336 od firmy LECO. Pro měření obsahů uhlíku pak byl využit analyzátor G4 ICARUS od firmy Bruker s.r.o. (viz Obr. 9.1). Analyzátor byl před každou sérií měření zkalibrován pomocí příslušných etalonů, aby byla dosažena co možná nejvyšší přesnost výsledných měření. Měřeny byly práškové i bulk vzorky o hmotnostech 0,2–1 g. U většiny vzorků byla provedena nejméně čtyři měření každé ze sledovaných veličin.



Obr. 9.1: Spalovací analyzátor TC-336 (vlevo) a G4 ICARUS (vpravo).

9.1 Analýza koncentrací uhlíku ve zkoumaných slitinách

Koncentrace uhlíku má značný vliv na vlastnosti obou zkoumaných slitin. Například Guo a kolektiv [39], zkoumali vliv obsahu uhlíku na mechanické vlastnosti CoCr-FeMnNi HEA. Při zvyšování obsahu uhlíku v rozsahu 0–1 hm. %, došlo vlivem precipitace karbidů typu $M_{23}C_6$ u zkoumané slitiny k nárůstu meze kluzu z 197 MPa na 406 MPa. Zároveň však došlo k poklesu tažnosti z 43,5 % na 24,9 %.

Pro AISI 316 L, jakožto austenitickou korozivzdornou ocel, je její obsah uhlíku zásadní zejména v rámci zachování jejích korozních vlastností. Možné kontaminaci experimentálních slitin uhlíkem je proto v této práci věnována velká pozornost.

9.1.1 Kontaminace práškových vzorků uhlíkem z mlecího vybavení a použitého PCA

Jedním ze základních předpokladů, při návrhu experimentů v rámci této práce, byla přítomnost kontaminace vzorků materiálem z použitého mlecího vybavení (viz kapitola 4.2). Mlecí miska byla vyrobena z nástrojové oceli AISI D2, jejíž chemické složení je uvedeno v Tab. 9.1. Jak je patrné z této tabulky, jedná se o vysokouhlíkovou ocel. V poměru k obsahu uhlíku u oceli AISI 316 L (0,014 hm. % C) a CoCrFeNi HEA, kde je uhlík přítomen pouze jako nečistota vstupních prášků, má ocel AISI D2 řádově vyšší obsah uhlíku. To samé platí i pro ocel AISI 52100, ze které byly vyrobeny mlecí elementy (viz Tab. 9.2). Bylo tedy očekáváno, že u obou experimentálních materiálů bude v rámci mletí docházet k jejich nauhličování (společně s kontaminací dalšími prvky přítomnými v ocelích AISI D2 a AISI 52100).

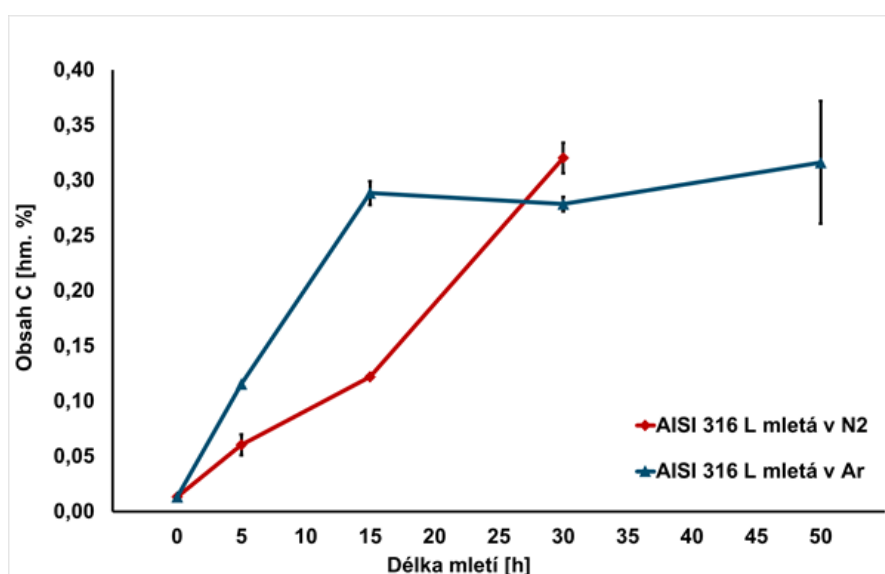
Tab. 9.1: Chemické složení oceli AISI D2 udávané firmou Arcelormittal. [40]

Prvek	C	S max	P max	Si	Mn	Cr	Mo	V
hm. %	1,55	0,005	0,02	0,30	0,35	11,75	0,75	0,75

Tab. 9.2: Chemické složení oceli AISI 52100 (100Cr6) [41]

Prvek	C	S max	P max	Si	Mn	Ni	Cu	Mo	Cr
hm. %	0,93– 1,05	0,015	0,025	0,15– 0,35	0,25– 0,45	0,25	0,3	0,1	1,35– 1,60

Na Obr. 9.2 je znázorněna závislost obsahu uhlíku v oceli AISI 316 L na délce mletí při použití mlecích atmosfér N₂ a Ar. V obou případech dochází ke zvyšování koncentrace uhlíku společně s délkou mletí v rozsahu 0–15 h. V tomto rozsahu vykazují vyšší obsahy uhlíku vzorky mleté v Ar. Při delších mlecích procesech došlo u vzorků mletých v N₂ k výraznému nárůstu (0,013 hm. % / h). U vzorků mletých v Ar byl po 30 h mletí naměřen nižší obsah uhlíku, než v případě 15 hodin mletí. Celkový nárůst obsahů uhlíku u vzorků mletých po dobu 30 h v Ar je roven 0,265 hm. %. V případě mletí v N₂ došlo po 30 hodinách k nárůstu o 0,307 hm. % C (viz Tab. 9.3).



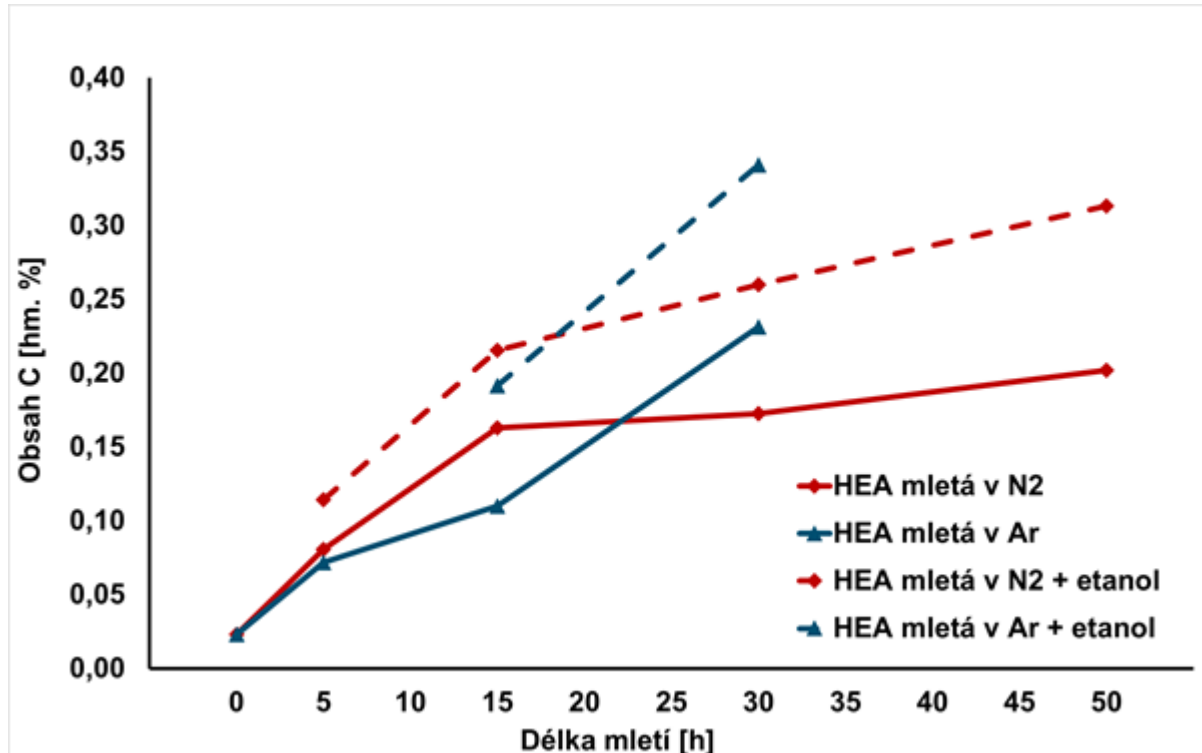
Obr. 9.2: Nárůst koncentrací uhlíku oceli AISI 316 L v závislosti na délce mletí a použité mlecí atmosféře.

U nemleté práškové oceli AISI 316 L (0 h v Tab. 9.3) byl v rámci experimentů naměřen obsah uhlíku ($0,013 \pm 0,001$) hm. %. Tato hodnota dobře koresponduje s výsledky chemické analýzy provedené před započítáním experimentů (viz Tab. 8.1). A tudíž ji lze brát jako směrodatnou pro určování kontaminace nastalé v rámci experimentů.

Tab. 9.3: Obsahy uhlíku [hm. %] naměřené u práškových vzorků z oceli AISI 316 L mletých v Ar a N₂ atmosférách.

Mlecí atm.	Délka mletí AISI 316 L				
	0 h	5 h	15 h	30 h	50 h
N ₂	0,013±0,001	0,06±0,01	0,122±0,002	0,32±0,01	–
Ar	0,013±0,001	0,116±0,001	0,29±0,01	0,278±0,007	0,316±0,055

Křivky vynesené v grafu na Obr. 9.3 plnou čarou představují změny koncentrací uhlíku vysoce-entropických slitin s délkou jejich mletí v příslušné plynné atmosféře. Je zřejmé, že u obou použitých atmosfér (Ar, N₂) dochází ke zvyšování koncentrace uhlíku v HEA kontinuálně s nárůstem celkové doby mletí v celém rozsahu. Směrnice obou křivek je pro prvních 5 hodin mletí podobná. V rozsahu 0–15 h byly naměřeny vyšší koncentrace uhlíku u vzorků mletých v N₂ atmosféře. Celkový nárůst koncentrace uhlíku v HEA po 30 h mletí v Ar je roven 0,21 hm. %. Přičemž u HEA mleté v atmosféře N₂ je to 0,15 hm. % (viz Tab. 9.4). V obou případech je tedy kontaminace HEA uhlíkem menší, než je tomu v příslušném časovém úseku u AISI 316 L.



Obr. 9.3: Nárůst koncentrací uhlíku u práškových vzorků HEA v závislosti na délce mletí a použité mlecí atmosféře (použitím PCA). Křivky vynesené přerušovanou čarou představují vzorky, které byly po dokončení příslušného počtu mlecích cyklů dodatečně mlety 30 min v etanolu.

Stojí za poznamenání, že v případě „slitiny“ s označením HEA-0 (v grafu hodnoty pro 0 h mletí) se jedná o vzorek, který neprošel procesem MA. Byly smíchány vstupní prášky Co, Cr, Fe a Ni v ekvatomárním poměru a z této nemleté směsi byly následně odebrány vzorky (o hmotnosti cca 1 g) pro spalovací analýzu.

Koncentrace ($0,023 \pm 0,001$) hm. % uhlíku, naměřená u těchto vzorků, tedy reprezentuje vliv nečistot přítomných ve vstupních prášcích z výroby. Společně s nečistotami které mohly být do prášků vneseny během jejich skladování a manipulace s nimi.

Tab. 9.4: Naměřené obsahy **uhlíku** [hm. %] u práškových vzorků HEA mletých v různých atmosférách (PCA) s různou délkou mletí. Označení „N₂+et.“ (Ar+et.) představuje proces, kdy byly vzorky nejprve mlety avizovanou dobu v příslušné atmosféře a následně dalších 30 min v ethanolu.

Mlecí atm.	Délka mletí HEA				
	0 h	5 h	15 h	30 h	50 h
N ₂	0,023±0,001	0,081±0,003	0,163±0,001	0,173	0,202±0,004
Ar	0,023±0,001	0,072±0,001	0,110±0,006	0,231±0,002	–
N ₂ +et.	–	0,114±0,001	0,216±0,002	0,260±0,001	0,313±0,003
Ar+et.	–	–	0,191±0,001	0,341±0,005	–

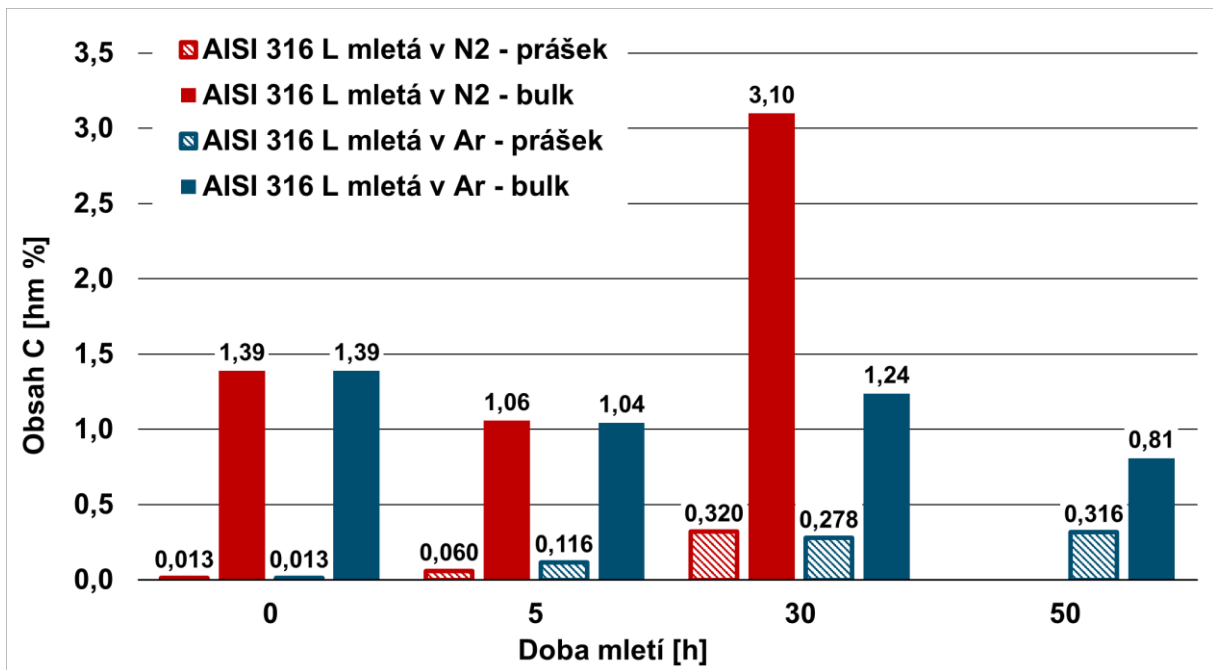
Křivky, které jsou na Obr. 9.3 znázorněny přerušovanou čarou, představují vývoj koncentrace uhlíku ve vzorcích, které byly po uplynutí příslušné doby mletí (v rámci jejich mechanického legování) dodatečně mlety po dobu půl hodiny s přidáním 200 ml ethanolu (viz kapitola 8.6). Tyto křivky dobře kopírují své ekvivalenty mleté bez přidání PCA. Ve všech sledovaných případech pak došlo k nárůstu obsahu uhlíku po mletí v ethanolu. U vzorků mletých nejprve v atmosféře N₂ byl průměrný nárůst uhlíku 0,07 hm. %. V případě Ar potom cca 0,1 hm. %. Stojí za povšimnutí, že po mletí s PCA (vždy 30 minut) dochází se zvětšováním celkové délky mletí i k zvyšování nárůstu uhlíku oproti vzorkům, které v ethanolu mleté nebyly (viz Tab. 9.5).

Tab. 9.5: **Rozdíly** v koncentracích **uhlíku** [hm. %] naměřené u vzorků, které byly po MA dodatečně mlety 30 min v ethanolu (N₂+et.) a jejich protějšků bez aditivního mletí s PCA (N₂); viz Obr. 9.3

Délka mletí HEA v N ₂			
5 h	15 h	30 h	50 h
0,033	0,053	0,087	0,111

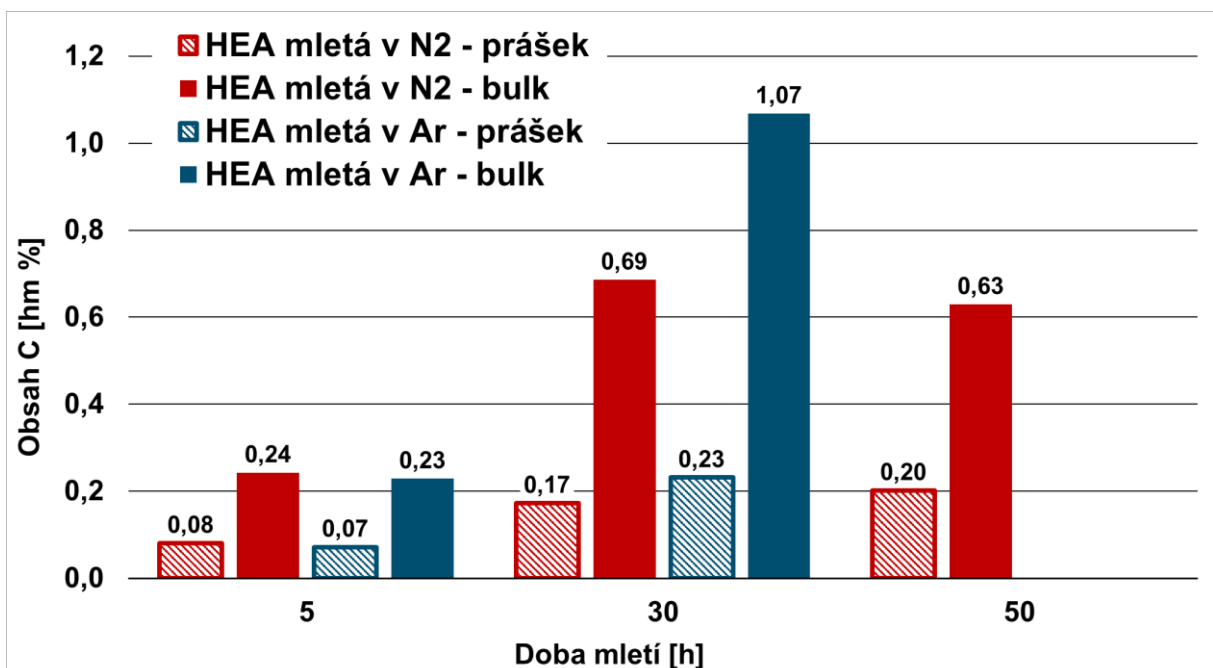
9.1.2 Kontaminace uhlíkem v rámci procesu SPS

Dalším krokem přípravy vzorků, u nějž byl očekáván příspěvek ke kontaminaci zpracovávaných materiálů uhlíkem, bylo jejich slinutí pomocí technologie SPS. Jak bylo popsáno v kapitolách 5 a 8.5, je při slinování práškový vzorek umístěn v grafitové formě. Lze předpokládat, že při teplotě slinování (900 °C) bude docházet k difuzi uhlíku z formy do zpracovávaného materiálu. Tento předpoklad potvrzují hodnoty znázorněné na Obr. 9.4 a Obr. 9.5.



Obr. 9.4: Rozdíly obsahů uhlíku u vzorků AISI 316 L v práškové formě (vyšrafované) a po jejich slinutí (plnou barvou).

Lze vidět, že u každého ze zkoumaných vzorků došlo v průběhu jeho slinutí k nárůstu obsahu uhlíku. Je však nutné poznamenat, že hodnoty obsahů uhlíku uváděné pro bulk vzorky nepředstavují střední hodnoty obsahů. V rámci malého objemu slinutých vzorků bylo možné provést vždy jen jedno měření každého ze tří sledovaných prvků pro každý zkoumaný bulk vzorek. Hodnoty obsahů prvků u bulk vzorků by tedy měli být brány pouze jako orientační, sloužící zejména pro vizualizaci změn proběhlých v rámci procesu SPS.

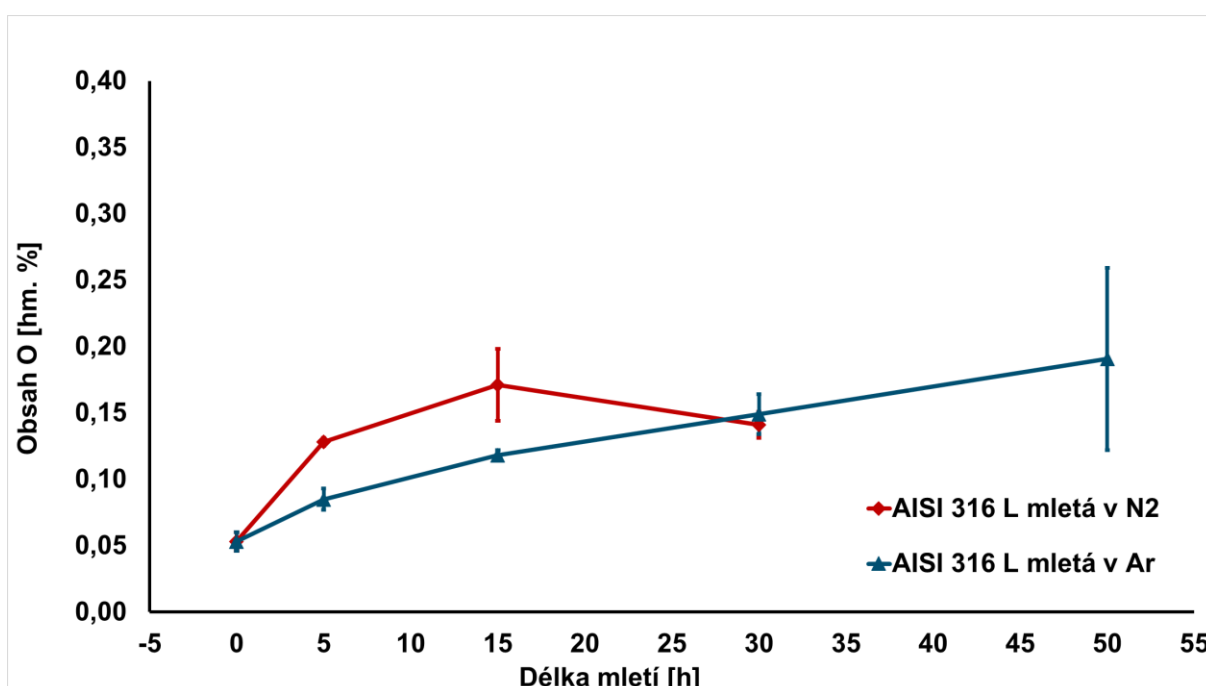


Obr. 9.5: Rozdíly obsahů uhlíku u vzorků HEA v práškové formě (vyšrafované) a po jejich slinutí (plnou barvou).

9.2 Analýza koncentrací kyslíku v práškových vzorcích zkoumaných slitin

Na Obr. 9.6 je zobrazen vývoj koncentrací kyslíku u vzorků oceli AISI 316 L mletých v atmosférách Ar a N₂. Koncentrace kyslíku, naměřená u nemletého práškového vzorku ($0,053 \pm 0,007$ hm. %), odpovídá hodnotě z udávaného ch. složení této slitiny ($0,059$ hm. %). U vzorků mletých 5 a 15 hodin v N₂ došlo k většímu nárůstu obsahů kyslíku než u jejich ekvivalentů mletých v Ar. To může být zapříčiněno nižší čistotou použitého N₂ (čistota 4.8), oproti Argonu (čistota 5.0). Při délce mletí 30 h jsou si pak obsahy kyslíku u vzorků mletých v N₂ a Ar velmi blízké (viz Tab. 9.6).

Vzorky mleté v Ar vykazují kontinuální nárůst koncentrace kyslíku s délkou mletí v celém rozsahu 0–50 h. Po 50 h mletí tak obsah kyslíku u příslušného vzorku vzrostl přibližně o $0,14$ hm. %.



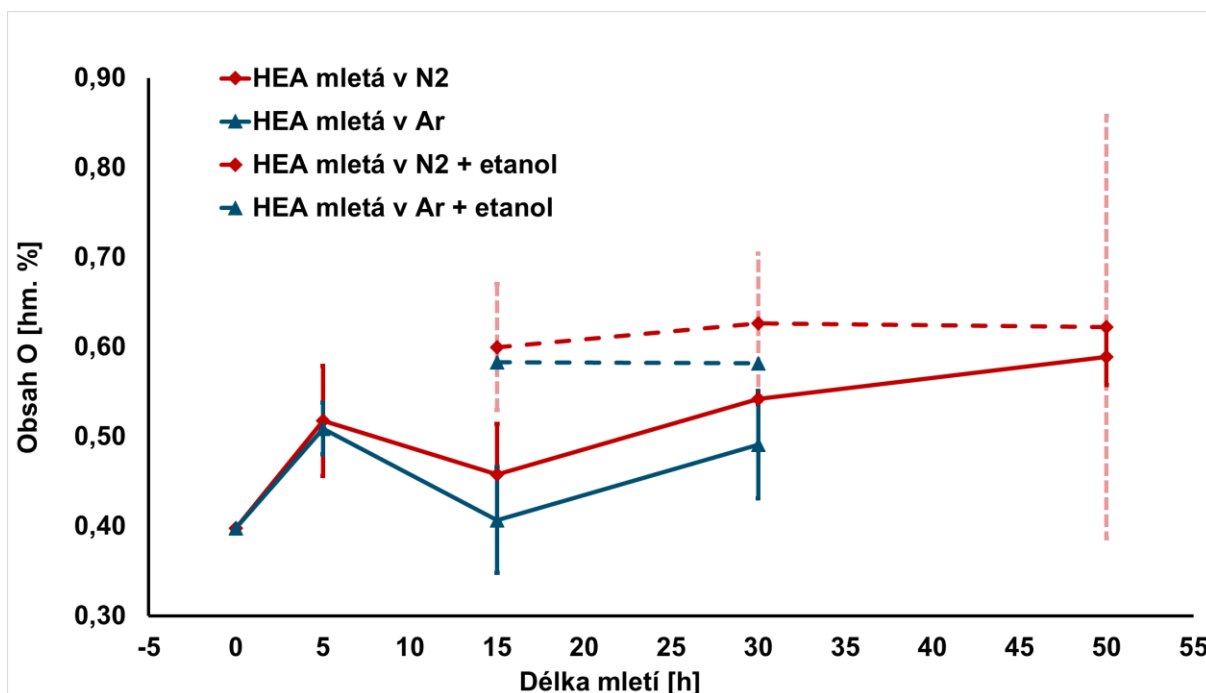
Obr. 9.6: Vývoj koncentrací kyslíku u práškových vzorků oceli AISI 316 L v závislosti na délce mletí a použité atmosféře.

Tab. 9.6: Obsahy **kyslíku** [hm. %] naměřené u práškových vzorků oceli AISI 316 L mletých v Ar a N₂ atmosférách.

Mlecí atm.	Délka mletí AISI 316 L				
	0 h	5 h	15 h	30 h	50 h
N ₂	0,053±0,007	0,128±0,003	0,17±0,03	0,14±0,01	–
Ar	0,053±0,007	0,085±0,008	0,118±0,004	0,149±0,015	0,19±0,07

Na Obr. 9.7 je vidět závislost obsahů kyslíku u vzorků HEA na délce jejich mletí v příslušné atmosféře. I v tomto případě vykazují vzorky mleté v N₂ vyšší obsahy kyslíku. Je udivující, že oba vzorky mleté po dobu 15 hodin vykazují nižší obsahy, než vzorky mleté pouze 5 hodin. Při přípravě vzorků byla snaha o pečlivé dodržování jejich

označování, protože je záměna vzorků nepravděpodobná. Obě hodnoty (15 h) však mají také značnou odchylku. A je tedy možné, že tento zdánlivý trend je způsoben nepřesností měření. Dalším možným vysvětlením může být i horší utěsnění mlecí misky v případě obou vzorků mletých 5 h (nepravděpodobné).



Obr. 9.7: Vývoj koncentrací kyslíku v práškových vzorcích HEA v závislosti na délce mletí a použité mlecí atmosféře (použitím PCA). Křivky vynesené přerušovanou čarou představují vzorky, které byly dodatečně mlety 30 min v etanolu.

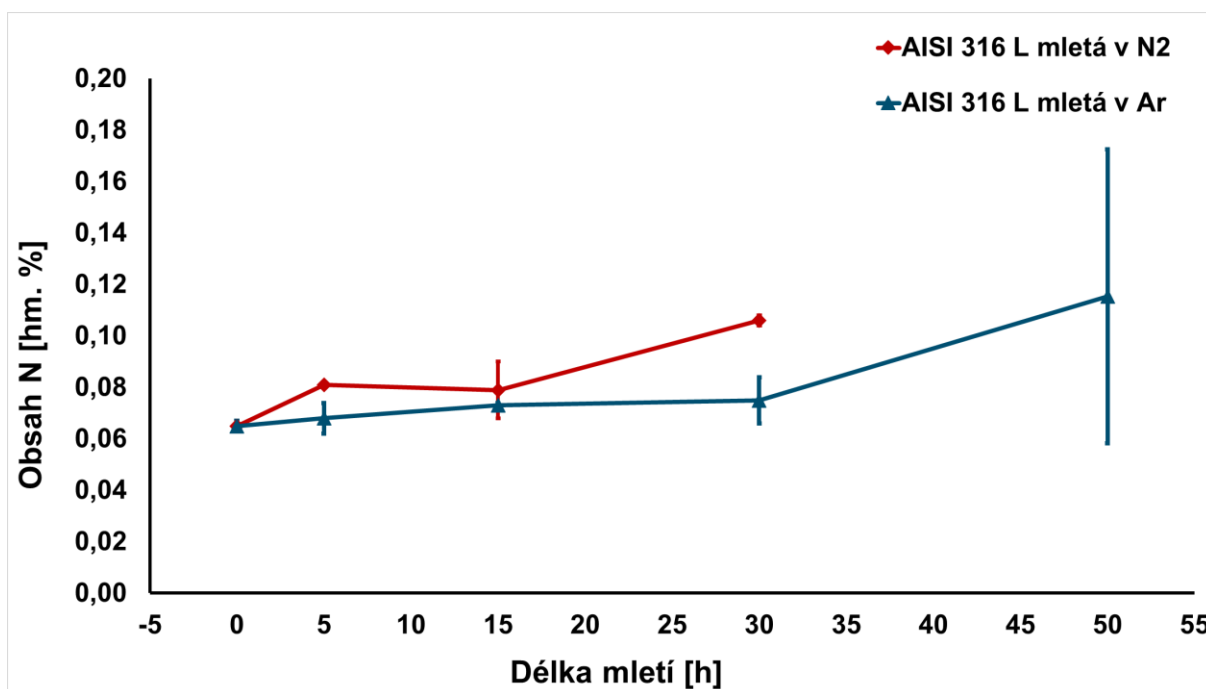
Přerušovanou čarou jsou opět vyneseny hodnoty odpovídající vzorkům, které byly po dokončení příslušného počtu mlecích cyklů dodatečně mlety 30 min v etanolu. Etanol obsahuje 52,1 % C, 13,1 % O a 34,8 % H. Jeho dekompozice v průběhu mletí tak může způsobovat kontaminaci zpracovávaného materiálu kyslíkem. Což tato měření potvrzují. V případě vzorků mletých v Ar způsobilo jejich další mletí v etanolu průměrný nárůst obsahu kyslíku o 0,13 hm. %. U vzorků mletých nejprve v N₂ pak byl průměrný nárůst po mletí v etanolu cca 0,09 hm. %.

Tab. 9.7: Obsahy **kyslíku** [hm. %] naměřené u práškových vzorků HEA mletých v různých atmosférách (PCA) a různé délce mletí. Označení „N₂+et.“ (Ar+et.) představuje proces, kdy byly vzorky nejprve mlety avizovanou dobu v příslušné atmosféře a následně dalších 30 min v etanolu.

Mlecí atm.	Délka mletí HEA				
	0 h	5 h	15 h	30 h	50 h
N ₂	0,398±0,003	0,52±0,06	0,46±0,06	0,542±0,006	0,59±0,03
Ar	0,398±0,003	0,51±0,03	0,41±0,06	0,49±0,06	–
N ₂ +et.	–	–	0,6±0,1	0,63±0,08	0,62±0,24
Ar+et.	–	–	0,58±0,06	0,58±0,04	–

9.3 Analýza koncentrací dusíku v práškových vzorcích zkoumaných slitin

U obou experimentálních slitin docházelo, v rámci jejich mletí v N₂ atmosféře, k „obohacování“ tímto prvkem. Celkové zvýšení obsahu dusíku u oceli AISI 316 L po 30 h mletí v N₂ bylo 0,041 hm. %. U CoCrFeNi pak byl při zpracování za stejných podmínek naměřen nárůst až 0,102 hm. %. Stojí za povšimnutí, že koncentrace dusíku v obou těchto slitinách po 30 h mletí v N₂ byly velice blízké (viz Tab. 9.8 a Tab. 9.9). Značně rozdílné však byly obsahy dusíku u nemletých zástupců těchto slitin.

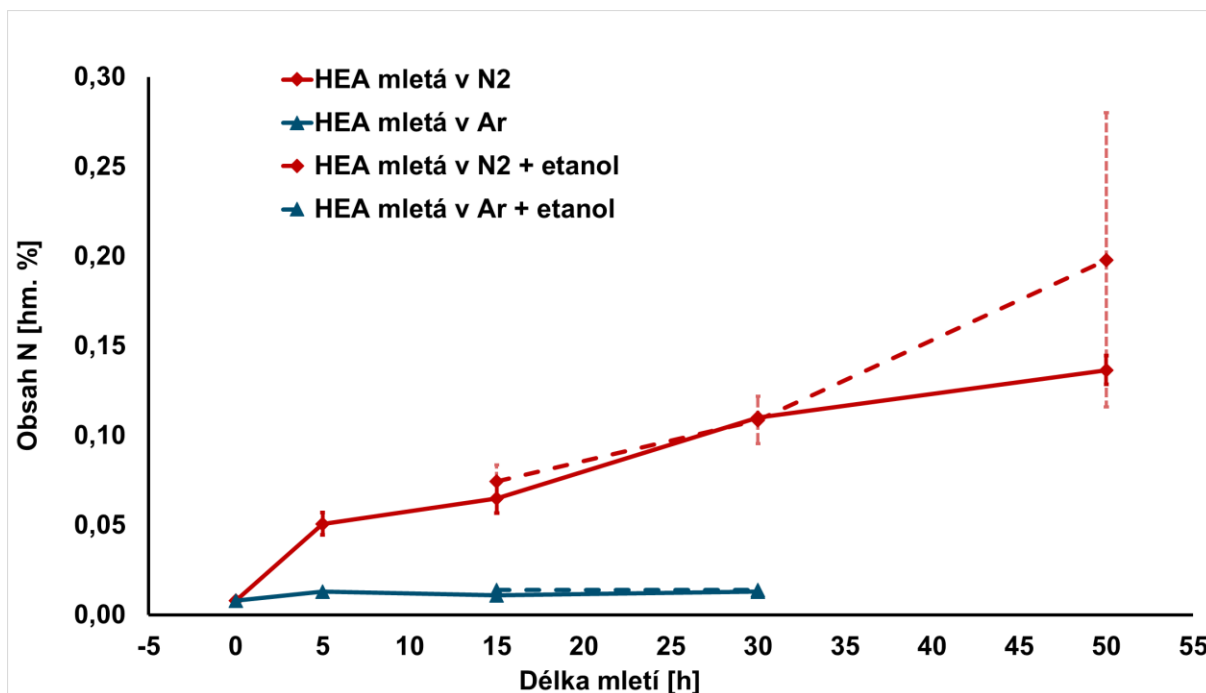


Obr. 9.8: Vývoj koncentrací dusíku v práškových vzorcích oceli v závislosti na délce mletí a použité atmosféře.

Tab. 9.8: Obsahy **dusíku** [hm. %] naměřené u práškových vzorků z oceli AISI 316 L mletých v Ar a N₂ atmosférách.

Mlecí atm.	Délka mletí AISI 316 L				
	0 h	5 h	15 h	30 h	50 h
N ₂	0,065±0,002	0,081±0,001	0,079±0,011	0,106±0,002	–
Ar	0,065±0,002	0,068±0,006	0,073±0,001	0,075±0,009	0,115±0,057

U obou experimentálních slitin mletých atmosféře vysoce čistého Ar jsou pak koncentrace dusíku velmi nízké (v řádech desítek ppm). V oceli AISI 316 L mleté 30 h v Ar vzrostl obsah dusíku o cca 0,01 hm. %. Nárůst u HEA po 30 h mletí v Ar pak byl jen 0,005 hm. % (viz Tab. 9.9).



Obr. 9.9: Vývoj koncentrací dusíku v práškových vzorcích CoCrFeNi v závislosti na délce mletí a použité mlecí atmosféře (použitém PCA).

I zde představují křivky vynesené přerušovanou čarou hodnoty naměřené u vzorků, které byly aditivně mlety 30 min v etanolu. Etanol, jako takový, dusík neobsahuje. A tudíž se nepředpokládá že by docházelo k nárůstu obsahu dusíku u vzorků, které v něm byly mlety. Což se potvrzuje u vzorků, které byly nejprve mlety v Ar atmosféře. V případě vzorků mletých v N₂ a et. jsou však naměřené obsahy N₂ diskutabilní. Například střední hodnota obsahu dusíku u HEA mleté 50 h v N₂ a 30 min v etanolu je výrazně vyšší než její ekvivalent bez mletí v PCA. Avšak v rámci její velké směrodatné odchylky lze usuzovat, že skutečná střední hodnota může být i značně nižší.

Tab. 9.9: Obsahy **dusíku** [hm. %] naměřené u práškových vzorků HEA mletých v různých atmosférách (PCA) a různé délce mletí. Označení „N₂+et.“ (Ar+et.) opět představuje proces, kdy byly vzorky nejprve mlety avizovanou dobu v příslušné atmosféře a následně dalších 30 min v etanolu.

Mlecí atm.	Délka mletí HEA				
	0 h	5 h	15 h	30 h	50 h
N ₂	0,008±0,001	0,051±0,006	0,065±0,008	0,110±0,001	0,137±0,008
Ar	0,008±0,001	0,013±0,001	0,011±0,002	0,013±0,002	–
N ₂ +et.	–	–	0,075±0,009	0,109±0,013	0,198±0,082
Ar+et.	–	–	0,014±0,001	0,014±0,001	–

10 Strukturní analýza práškových materiálů

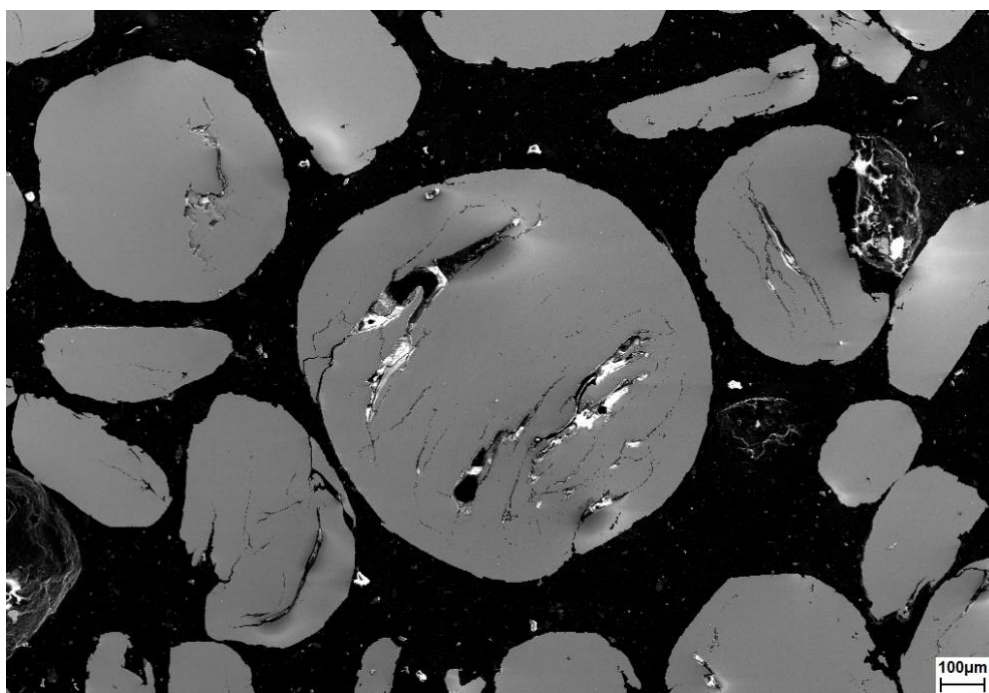
Pro strukturní analýzu byl využit rastrovací elektronový mikroskop (SEM) ULTRA PLUS od firmy Zeiss s detektorem pro energiově disperzní spektrometrii (EDS) Oxford Instruments X-MAX s plochou detektoru 20 mm². Pozorování probíhalo při napětí 10 kV, velikosti apertury 60 μm a pracovní vzdálenosti 10 mm. Snímky uváděné v následujících kapitolách byly pořízeny při pozorování pomocí sekundárních elektronů (SE) a zpětně odražených elektronů (Backscattered electrons – BSE). Pro EDS analýzu byl posléze používán software AZtec.

Pro SEM EDS je běžně udávána hranice rozlišitelnosti přibližně 1 μm¹⁴. Přičemž většina fází, pozorovaných v rámci experimentů, se této hranici rozměrově do značné míry blížila. Při analýze takto malých částic je proto v EDS spektru přítomná určitá část signálu z jejího okolí. Dalším úskalím této metody je její omezená schopnost detekce lehkých prvků jako je uhlík, dusík atd. [42, 43]. Provedené EDS analýzy, popisované v rámci této práce, by tedy měly být chápány spíše jako kvalitativní. Sloužící zejména k určení charakteru sledovaných fází.

Všechny struktury analyzované v následujícím textu náleží vzorkům, které byly mlety bez použití PCA („suché mletí“).

10.1 Prášková ocel AISI 316 L

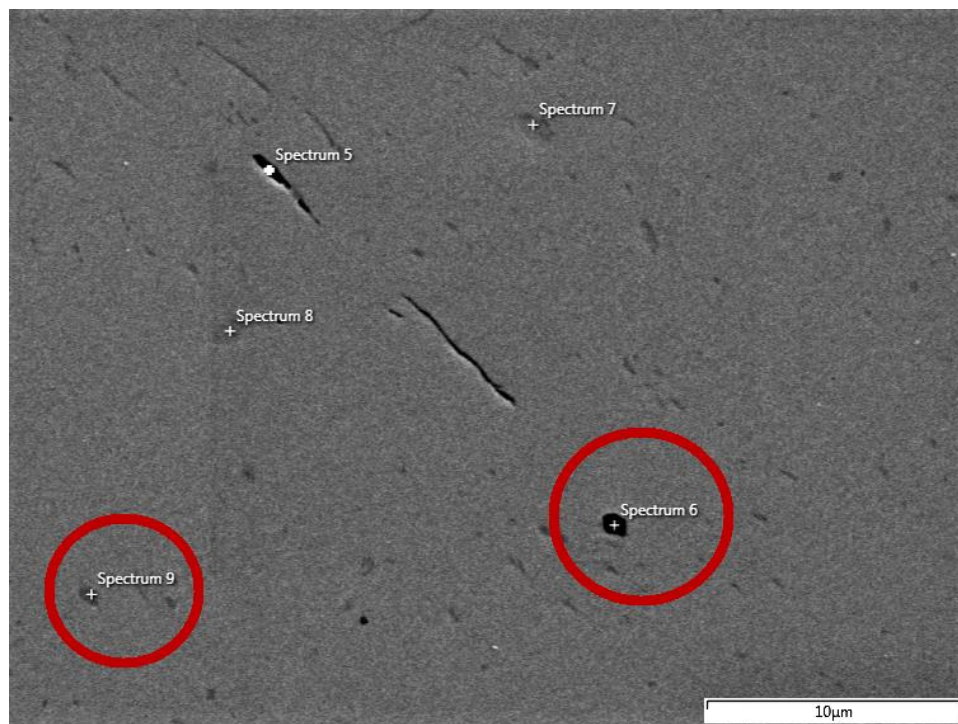
Na Obr. 10.1 jsou zobrazeny částice práškové oceli AISI 316 L po 15 h mletí v atmosféře N₂. Na prostřední částici jsou dobře patrné známky mechanismu opakovaného drcení a následného spojování (svařování za studena) v průběhu MA (viz kapitola 3). Četné praskliny a dutiny, vzniklé tímto mechanismem, jsou pak často vyplněny nečistotami. Tyto zde mohou být přítomny z procesu MA ale například i z přípravy metalografických vzorků.



Obr. 10.1: Práškové částice vzorku S-N-15 (AISI 316 L mletá 15 h v N₂) při zvětšení 50× (SE).

¹⁴ závisí na zaostření elektronového svazku, úrovni vakua a urychlovacím napětí SEM [42]

Na Obr. 10.2 jsou vidět některé fáze přítomné ve struktuře téhož vzorku, které byly zvoleny pro analýzu chemického složení pomocí EDS. Při porovnání s měřítkem na snímku je patrné, že velikosti analyzovaných částic se blíží 1 μm .



Obr. 10.2: Struktura vzorku S-N-15 s vyznačenými oblastmi bodové analýzy chemického složení pomocí EDS.

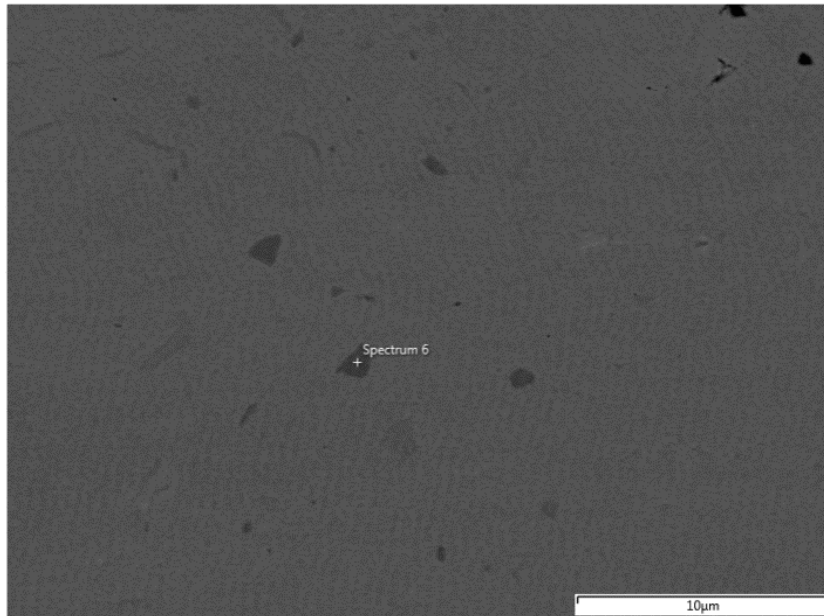
Podle stechiometrie (viz Tab. 10.1) by se v případě „spektra 9“ mohlo jednat o karbid typu M_7C_3 , nebo M_2C ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}$). Kompozice částice označené jako „spektrum 6“ přibližně odpovídá oxidu Al_2O_3 . Hliník se však jako legura nevyskytuje v chemickém složení oceli AISI 316 L¹⁵. Stejně tak není legujícím prvkem v případě AISI D2 (miska), ani 100Cr (mlecí elementy). Lze tedy usuzovat, že tato oxidická částice se do materiálu dostala externě. Pravděpodobně se jedná o brusivo uvolněné během přípravy metalografického vzorku a následně zakomponované do jeho struktury.

Tab. 10.1: Výsledky EDS analýzy částic pozorovaných ve struktuře vzorku S-N-15.

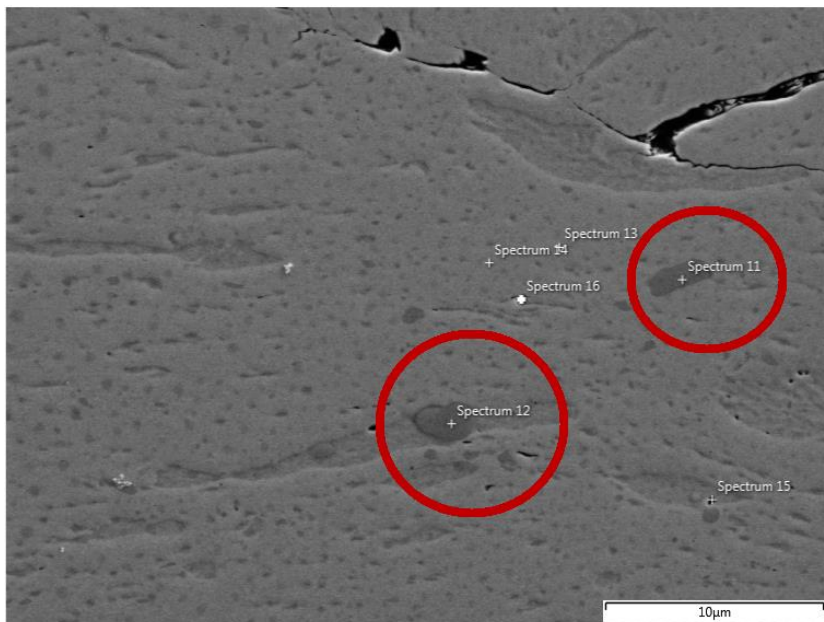
Spektrum 6		Spektrum 9	
Prvek	at. %	Prvek	at. %
O	58,99	C	30,75
Al	38,82	Cr	38,72
V	0,01	Fe	29,78
Cr	2,18	Mo	0,75

Ve struktuře práškového vzorku S-N-5 (Obr. 10.3) je vidět množství částic přítomných v matrici této slitiny. Podobně vypadající fáze pak byla pozorována i v matrici vzorku S-Ar-30 (viz Obr. 10.4). Výsledky bodové EDS analýzy těchto částic jsou zaznamenány v Tab. 10.2. V jejich chemickém složení jsou nejvíce zastoupeny C, Cr a Fe. Z jejich stechiometrie pak lze usuzovat, že se jedná o karbidy typu M_2C .

¹⁵ hliník se však v malých množstvích používá v rámci dezoxidace taveniny při atomizaci prášků



Obr. 10.3: Struktura částice práškového vzorku S-N-5 s místem bodové EDS analýzy.



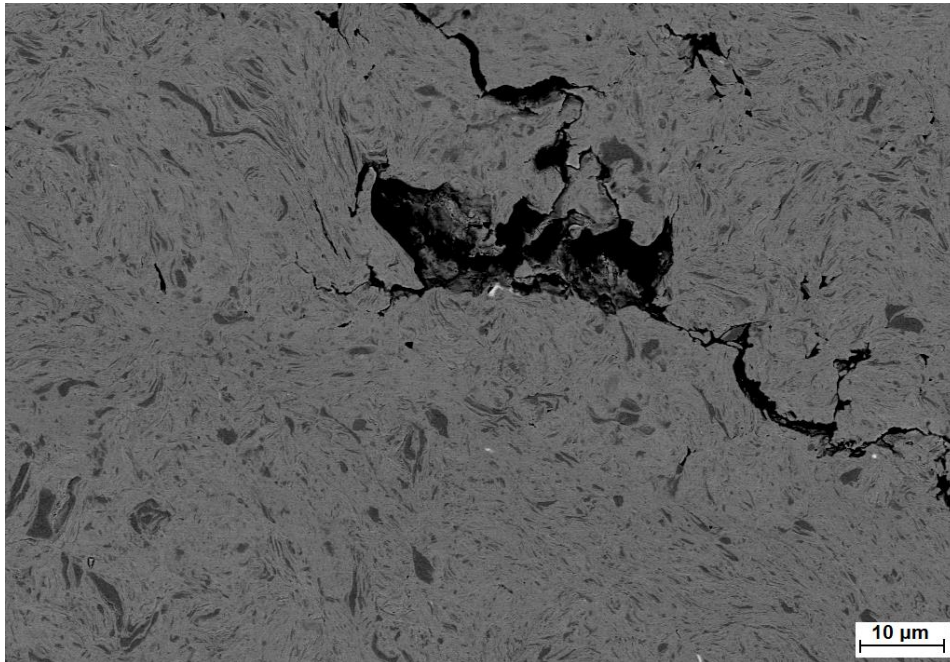
Obr. 10.4: Struktura částice práškového vzorku oceli AISI 316 L po 30 hodinách mletí v Ar.

Tab. 10.2: Výsledky EDS analýzy částic přítomných ve strukturách práškových vzorků S-N-5 (viz Obr. 10.3) a S-Ar-30 (viz Obr. 10.4).

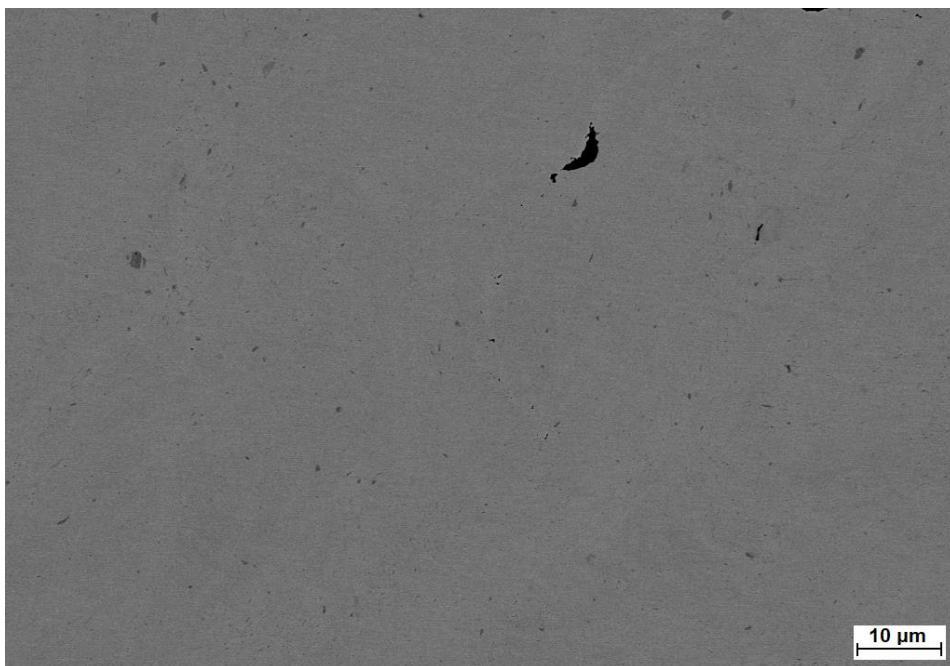
S-N-5		S-Ar-30		S-Ar-30	
Spektrum 6		Spektrum 11		Spektrum 12	
Prvek	at. %	Prvek	at. %	Prvek	at. %
C	28,12	C	29,80	C	30,30
O	4,27	S	0,23	S	0,68
V	3,55	V	3,70	V	3,63
Cr	32,7	Cr	34,64	Cr	34,73
Fe	30,71	Fe	30,77	Fe	30,64
Mo	0,65	Ni	0,47		
		Mo	0,38		

10.2 Prášková CoCrFeNi HEA

Na následujících snímcích je dobře ilustrován vliv délky mletí na homogenizaci struktury prášků zpracovávaných pomocí MA. Na Obr. 10.5 je struktura experimentální HEA po pěti hodinách mletí v Ar. Je zde vidět značná heterogenita struktury společně s dutinami, které jsou důsledkem procesu praskání a opětovného spojování částic. Obr. 10.6 pak znázorňuje strukturu též slitiny po třiceti hodinách mletí v Ar. Zde je zjevné, že matrice slitiny je již homogenní.



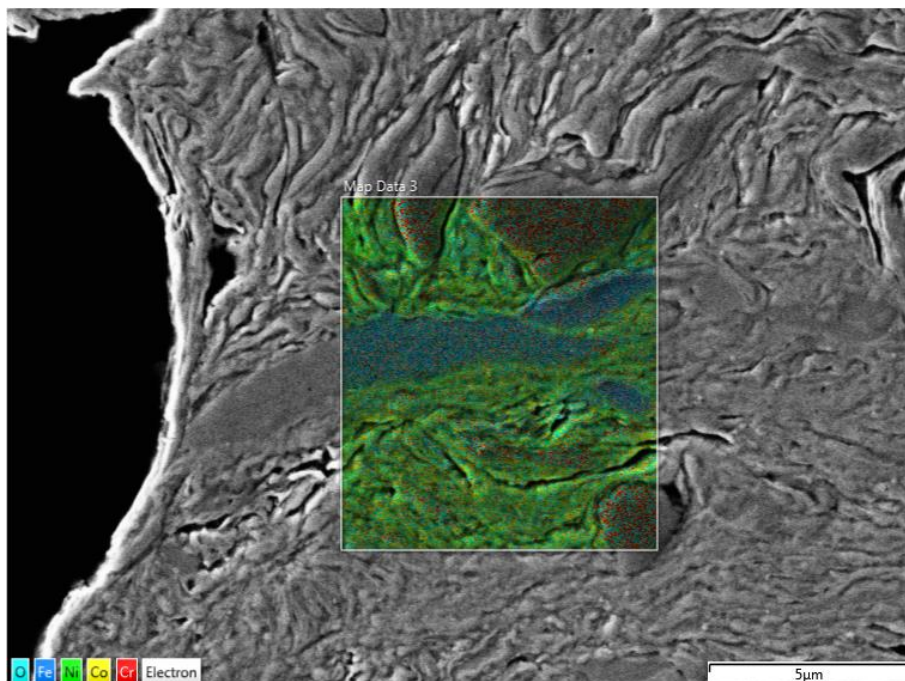
Obr. 10.5: CoCrFeNi HEA po 5 h mletí v Ar při pozorování pomocí zpětně odražených elektronů a zvětšení 1000× (vzorek HEA-Ar-5).



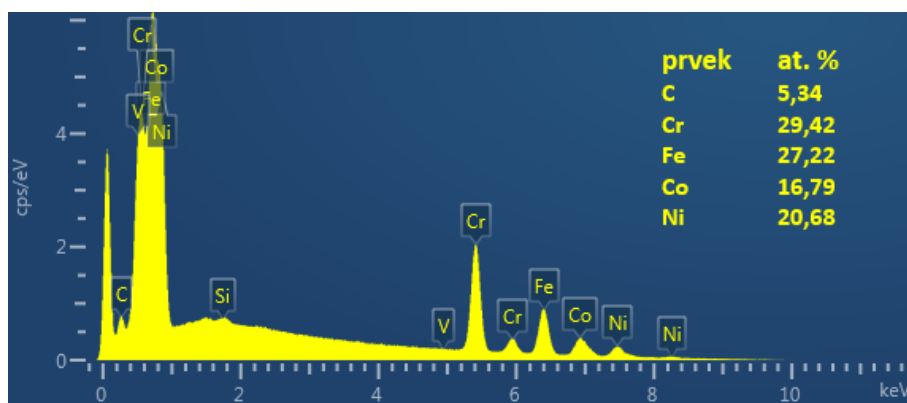
Obr. 10.6: CoCrFeNi HEA po 30 h mletí v Ar při pozorování pomocí zpětně odražených elektronů a zvětšení 1000× (vzorek HEA-Ar-30).

Na Obr. 10.7 je znázorněna plošná EDS analýza vzorku HEA-Ar-5. Je zde patrné, že podlouhlé fáze ve středové oblasti jsou bohaté na železo. Zatímco ve fázích v okrajových oblastech mapy je koncentrován chrom. Nikl a kobalt se potom zdají být rozmístěny poměrně rovnoměrně v „budoucí matici“ (tuhém roztoku).

Vaidya a kolektiv [18] uvádějí, že FCC tuhý roztok se stal majoritní fází v CoCrFeNi HEA po 12 hodinách mletí. Peaky BCC struktur (v XRD spektrech) odpovídající Cr a Fe poté postupně mizely a po 15 h mletí již slitina vykazovala pouze fázi FCC (tuhý roztok).



Obr. 10.7: Plošná EDS analýza částice vzorku HEA-Ar-5 (5 h mletí v Ar).



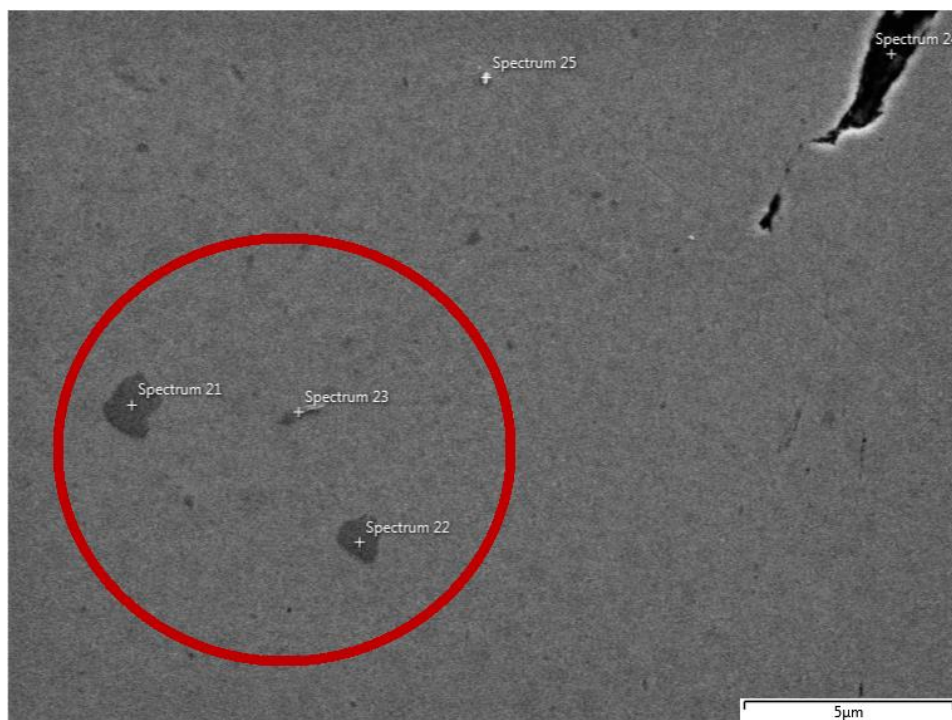
Obr. 10.8: Spektrum plošné sumace EDS mapy vzorku HEA-Ar-5.

Atomární % příslušného prvku, uvedená na Obr. 10.8, reprezentují sumu jeho obsahu přes celou EDS mapu (Obr. 10.7). Při porovnání s Tab. 8.2 je zřejmé, že atomární zastoupení kobaltu v této oblasti je nižší než obsah náležící ekvatomární slitině. U chromu a železa je tomu naopak. To je patrně způsobeno velkou strukturní nehomogenitou sledované částice. Dalším přítomným prvkem je uhlík, který by měl být ve vstupních prášcích (jako nečistota) obsažen jen v minimálním množství¹⁶.

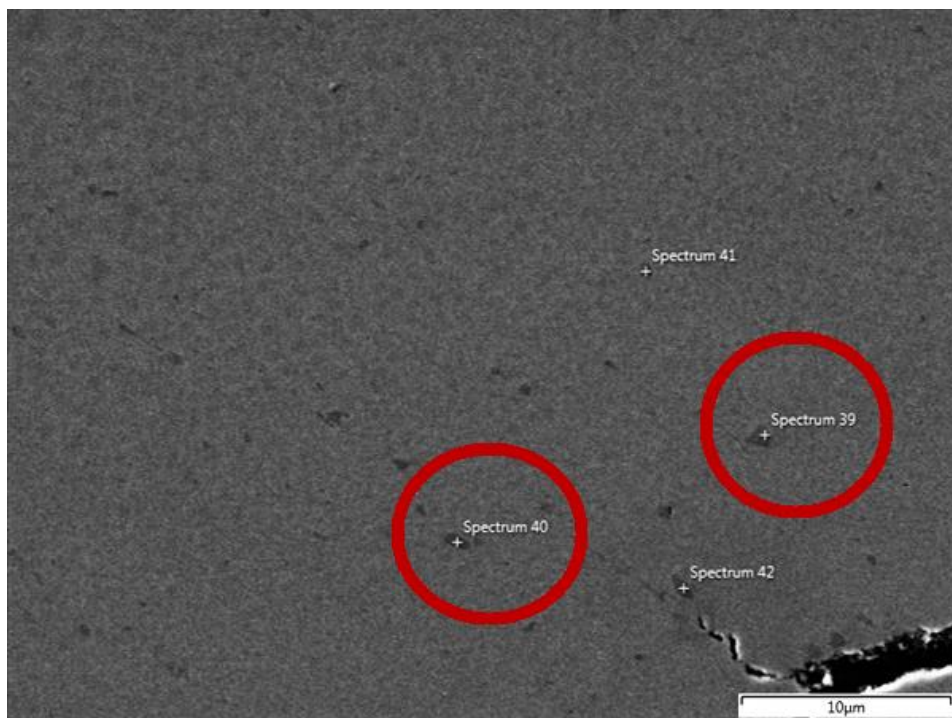
¹⁶ pomocí spalovacího analyzátoru G4 ICARUS byl u nemletého vzorku smíchaných prášků Co, Fe, Cr a Ni v ekvatomárním poměru naměřen obsah uhlíku ($0,023 \pm 0,001$) hm.% (viz kapitola 8.1)

Obsah uhlíku naměřený u tohoto vzorku (HEA-Ar-5) pomocí spalovacího analyzátoru byl roven 0,072 hm.%. Hodnota naměřená pomocí EDS je rovna 1,2 hm. %. Jak již bylo popsáno výše, nelze brát hodnoty obsahů uhlíku naměřené pomocí EDS jako směrodatné.

U vzorků mletých 15 a více hodin byly ve struktuře pozorovány částice fáze, která se na snímcích pořízených pomocí SE (viz Obr. 10.9 a Obr. 10.10) jeví jako tmavá.



Obr. 10.9: Struktura CoCrFeNi HEA po 15 h mletí v Ar (vzorek HEA-Ar-15) s vyznačenými oblastmi bodové analýzy chemického složení pomocí EDS.



Obr. 10.10: Struktura CoCrFeNi HEA po 30 h mletí v Ar (vzorek HEA-Ar-30) s označením fází měřených pomocí bodové analýzy EDS.

Z jejich chemické kompozice (viz Tab. 10.3) lze usuzovat, že se opět jedná o karbidy. Stechiometrií jsou pak blízké karbidům typu M_7C_3 . Písmeno M v tomto případě reprezentuje prvky Cr, Fe a V. Hodnoty naměřené u spekter 41 a 42 byly velmi podobné jako v případě spektra 40.

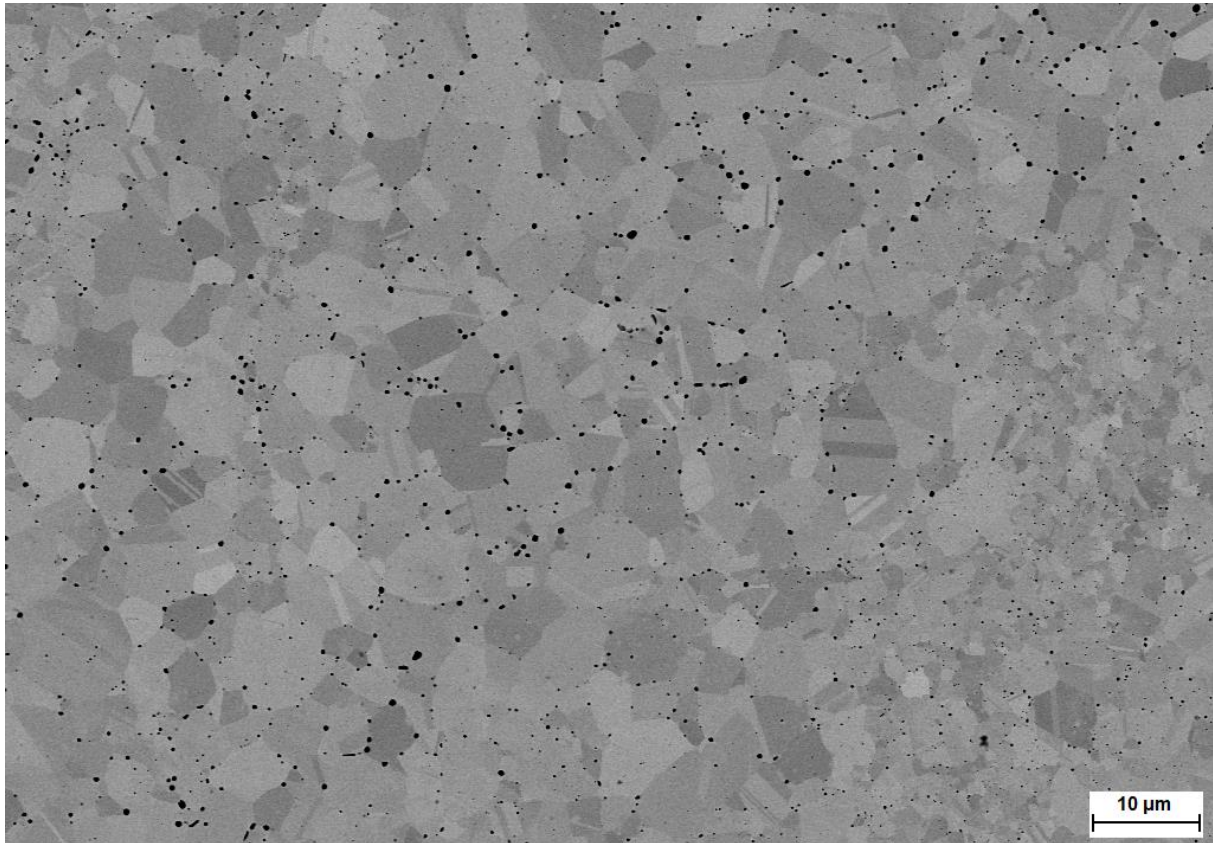
Tab. 10.3: Výsledky EDS analýzy částic pozorovaných ve strukturách vzorků HEA-Ar-15 a HEA-Ar-30.

HEA-Ar-15				HEA-Ar-30			
Spektrum 21		Spektrum 22		Spektrum 39		Spektrum 40	
Prvek	at. %	Prvek	at. %	Prvek	at. %	Prvek	at. %
C	21,91	C	21,43	C	29,83	C	30,22
V	0,03	V	0,13	S	0,59	S	0,63
Cr	57,99	Cr	57,71	V	2,20	V	3,66
Fe	10,57	Fe	10,10	Cr	33,23	Cr	35,09
Co	5,30	Co	5,32	Fe	31,18	Fe	30,41
Ni	4,20	Ni	5,30	Co	2,97		

11 Strukturní analýza slinutých (bulk) vzorků

11.1 Austenitická ocel AISI 316 L – bulk

Struktura slinutých vzorků z oceli AISI 316 L je tvořena zejména FCC maticí s jemnými zrny¹⁷ a častým výskytem růstových dvojčat. Jak je patrné z Obr. 11.1, ve struktuře se také vyskytují částice přibližně kulovitého charakteru, které se na snímcích z BSE jeví jako černé. Lze předpokládat že se jedná o oxidy, jejichž přítomnost je ve slitinách produkovaných pomocí MA velmi častá.

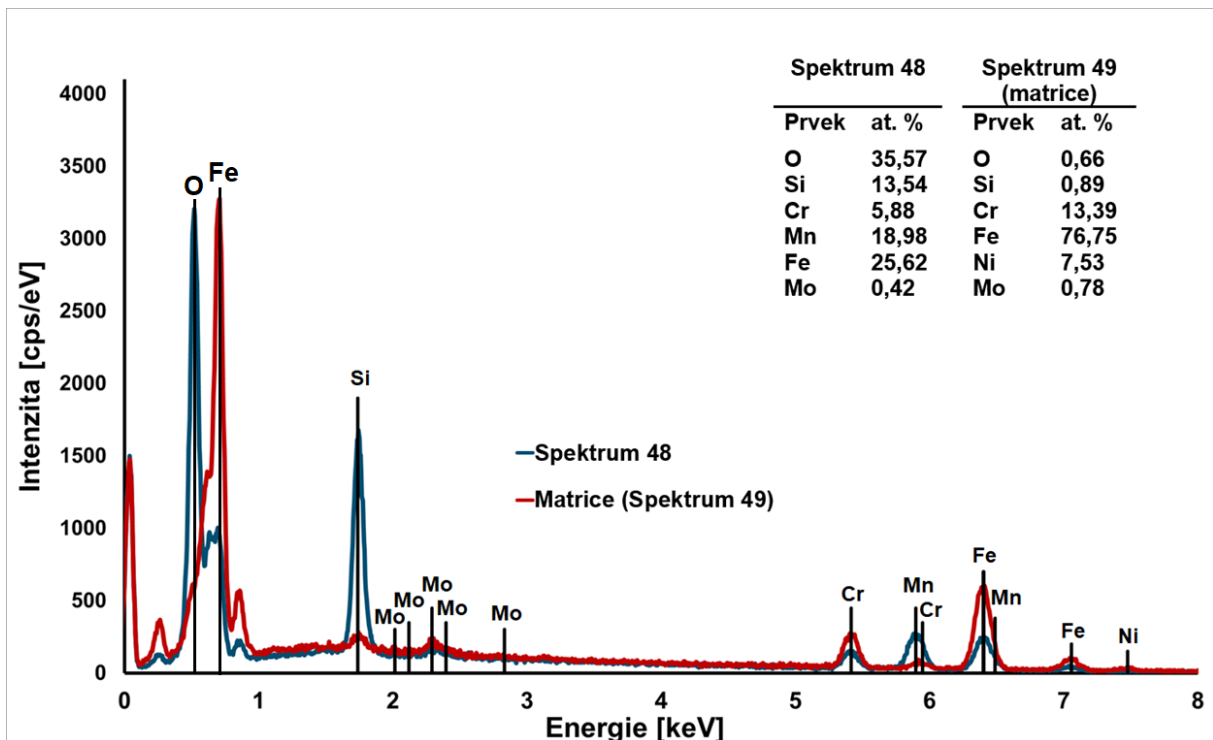


Obr. 11.1: Struktura slinutého vzorku S-N-30 při zvětšení 10 000 ×.

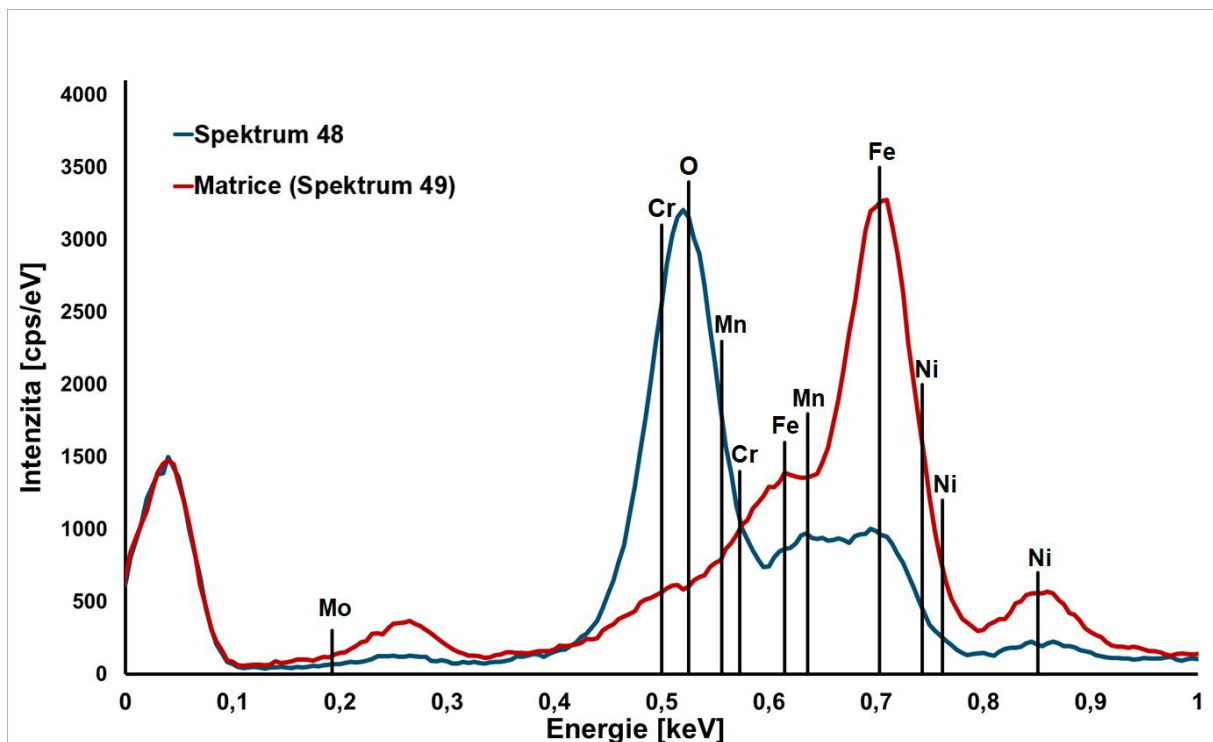
Pro ověření tohoto předpokladu byla provedena EDS analýza příslušné částice¹⁸ přítomné ve struktuře vzorku S-Ar-50 (316 L mletá 50 h v Ar). Na Obr. 11.2 jsou znázorněna EDS spektra náležící matici slitiny AISI 316 L a zkoumané částici. V případě matrice je nejvýznamnějším charakteristickým peak železa (0,703 keV). Což se následně projevuje i v naměřené chemické kompozici, kde je obsaženo cca 77 at. % železa. U částice s označením „spektrum 48“ je pak nejvýraznější peak náležící kyslíku (0,525 keV). Společně s naměřeným chemickým složením to vede k závěru, že se skutečně jedná o oxid.

¹⁷ průměrná velikost zrna je závislá na délce mletí; v závislosti na pozici v průřezu vzorku po SPS se potom vyskytují oblasti s výrazným lokálním zastoupením jemnějších (nebo naopak hrubších) zrn

¹⁸ snímek zde v rámci přehlednosti není uveden; nachází se Příloze A jako Obr. 14.7

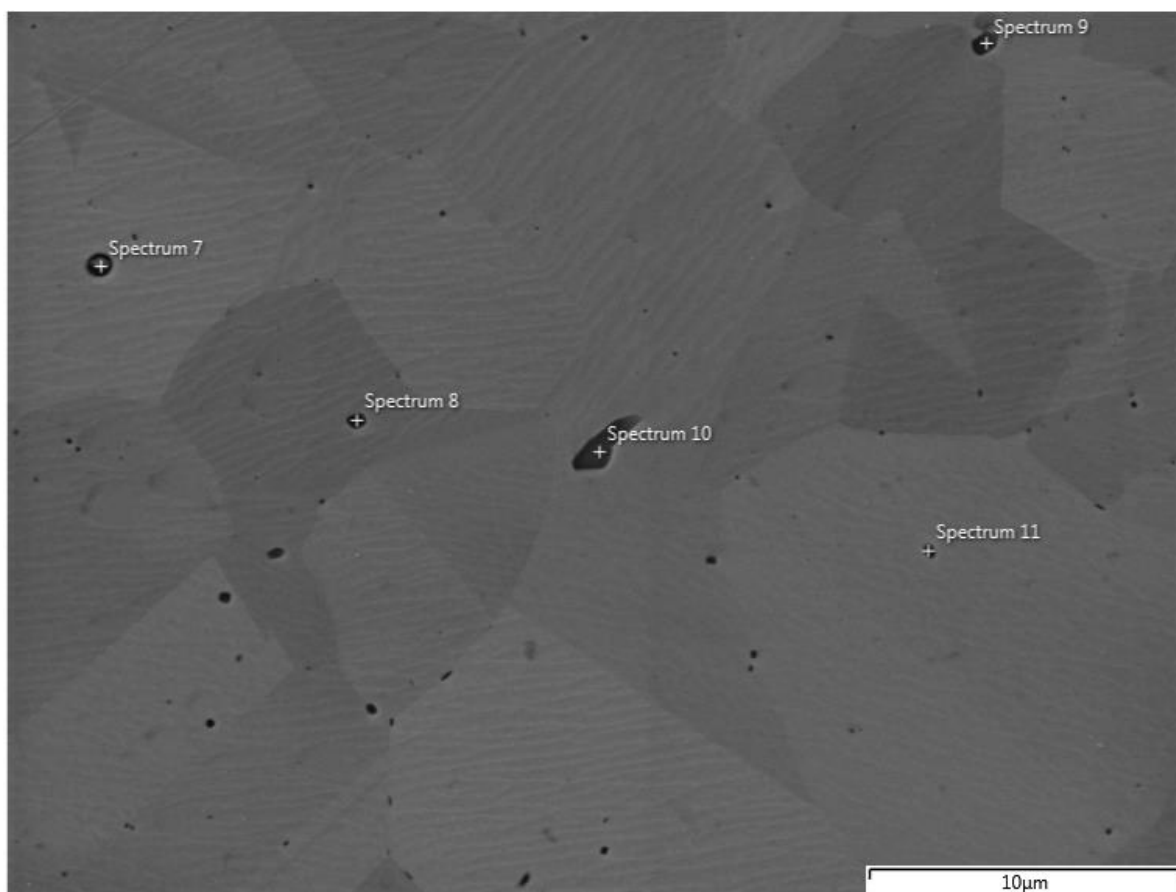


Obr. 11.2: EDS spektra matrice a analyzované částice (viz Obr. 14.7) společně s naměřenými obsahy [at. %] prvků přítomných v těchto fázích.



Obr. 11.3: Detail EDS spekter 48 a 49 v rozsahu energií 0–1 keV znázorňující výrazný charakteristický peak kyslíku ve spektru analyzované částice.

Ve snaze o určení chemické povahy těchto oxidů byla provedena měření dalších oxidických částic pomocí EDS. Jako příklad jsou uvedeny hodnoty naměřené u oxidů pozorovaných ve struktuře bulk vzorku S0 (viz Obr. 11.4).



Obr. 11.4: Struktura vzorku S0 po SPS s vyznačenými oblastmi bodové analýzy chemického složení pomocí EDS.

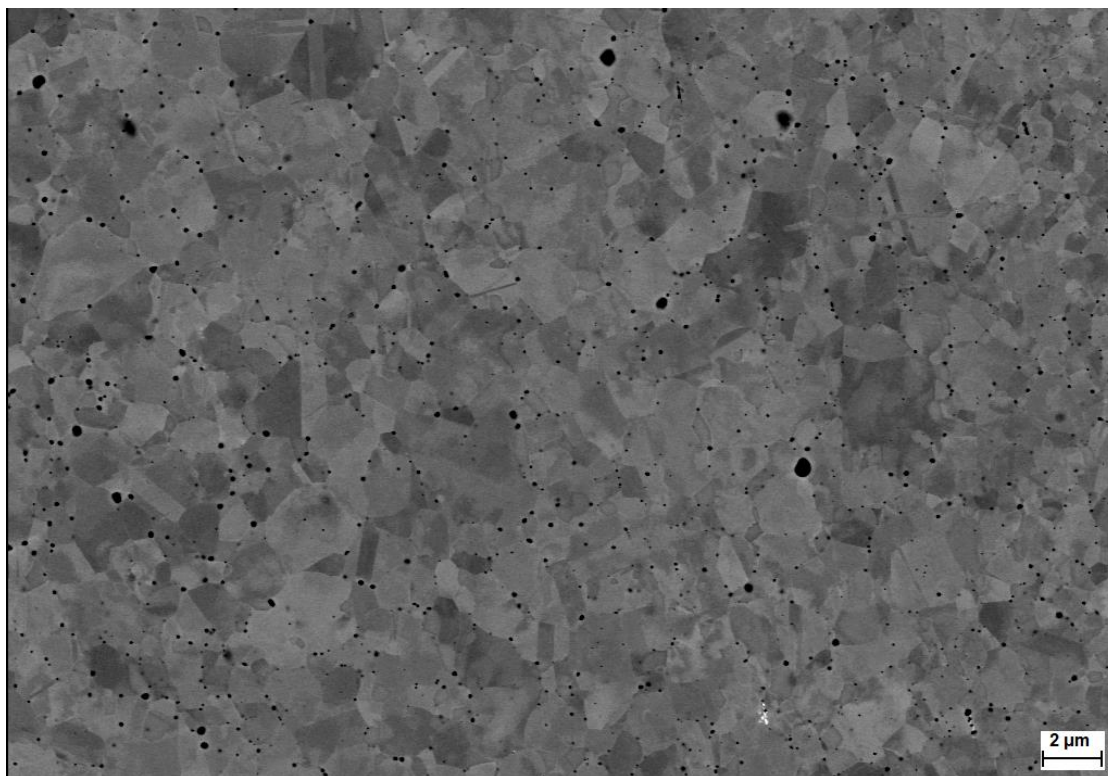
Jak již bylo zmíněno, rozlišovací schopnost EDS je udávána přibližně do 1 μm . Velikosti zde měřených oxidů se pohybovali v řádech desítek až stovek nm (viz kapitola 11.1.1). A tak i v případě tohoto měření jde spíše o analýzu kvalitativní.

Naměřené hodnoty jsou zaznamenány v Tab. 11.1. Zřejmě se jedná o komplexní oxidy $(\text{AlSiMn})\text{O}$ a $(\text{SiMn})\text{O}$. Vzhledem k chemickému složení zkoumaného materiálu je možné, aby se tento druh oxidů ve struktuře vyskytoval. Udivující je zde opět přítomnost Al, který tato ocel neobsahuje jako leguru, a také zvýšené obsahy síry.

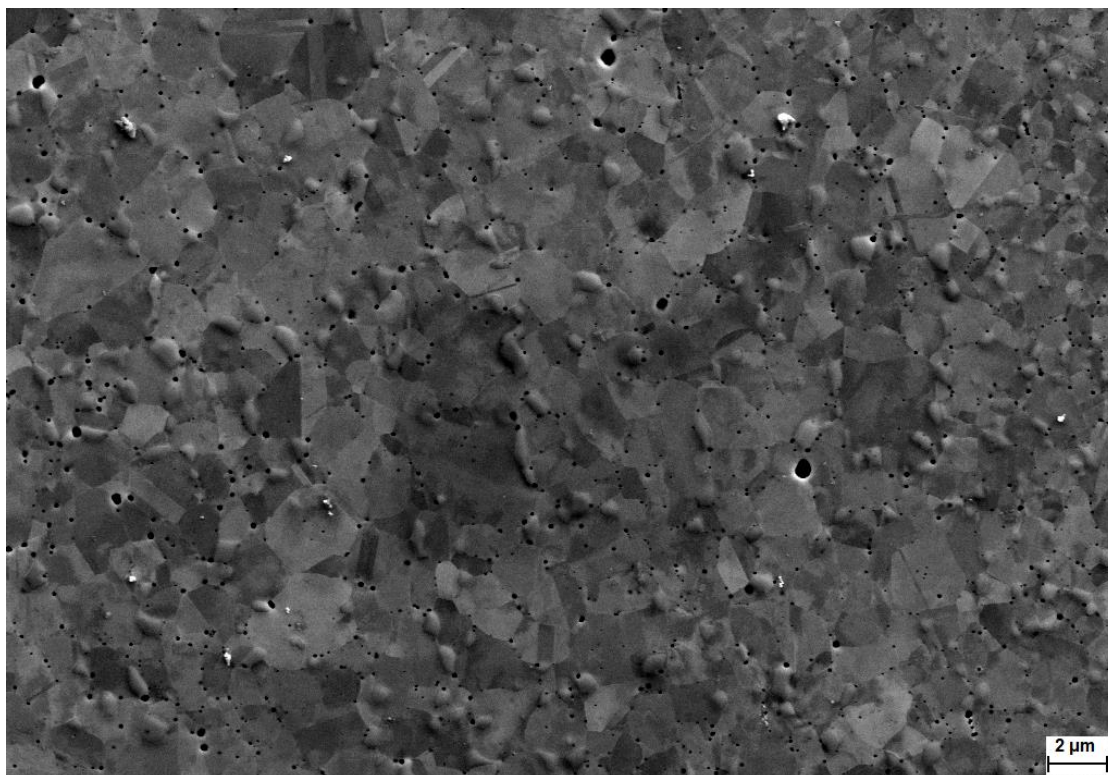
Tab. 11.1: Výsledky EDS analýzy částic pozorovaných ve struktuře vzorku S0 po SPS.

Spektrum 7		Spektrum 9		Spektrum 10	
Prvek	at. %	Prvek	at. %	Prvek	at. %
O	50,12	C	2,41	C	3,27
Al	10,95	O	46,68	O	51,1
Si	7,39	Si	17,82	Si	19,01
S	0,22	S	0,24	Cr	2,17
V	0,06	V	0,16	Mn	22,37
Cr	11,31	Cr	3,46	Fe	2,08
Mn	18,12	Mn	24,65		
Fe	1,83	Fe	4,58		

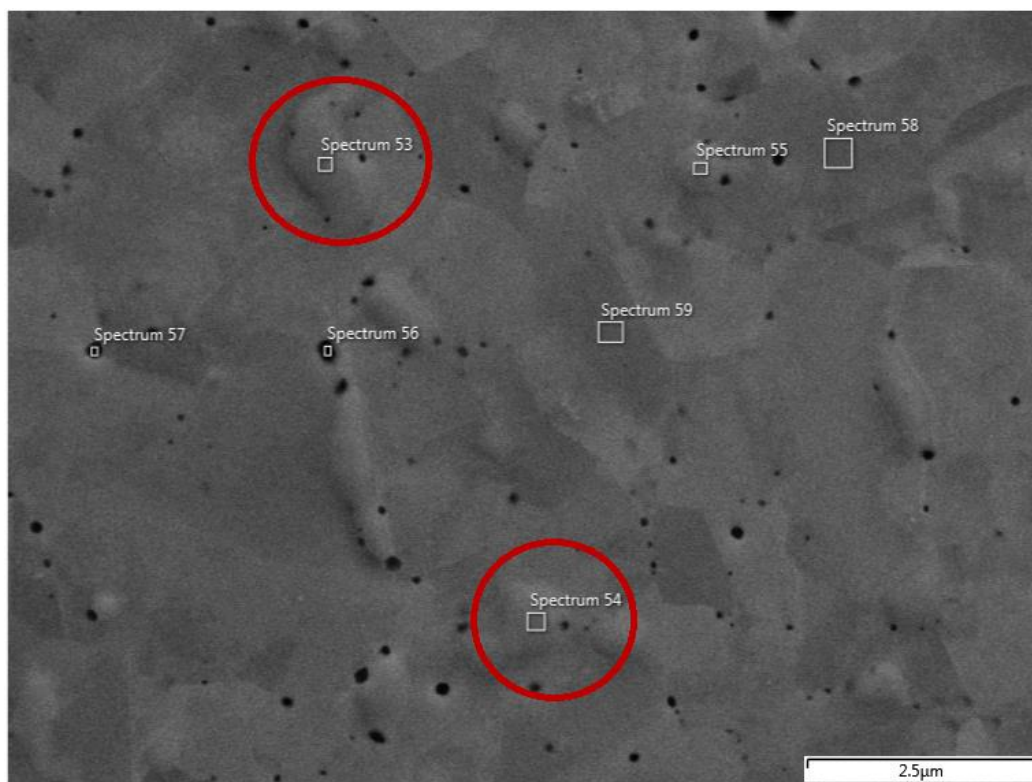
Ve strukturách bulk vzorků oceli AISI 316 L byly pozorovány i karbidy. Tyto fáze byly při pozorování ve zpětně odražených elektronech nejprve považovány za jemná zrna matrice oceli (viz Obr. 11.5). Při následném zobrazení pomocí SE a úpravě kontrastu však začaly vykazovat značný reliéf (viz Obr. 11.6).



Obr. 11.5: Struktura vzorku S-Ar-50 při pozorování pomocí BSE a zvětšení 3000 \times .



Obr. 11.6: Stejná plocha ve struktuře vzorku S-Ar-50 při pozorování pomocí SE.



Obr. 11.7: Částice vybrané pro EDS analýzu.

Jejich chemické složení bylo proto ověřeno pomocí EDS. Výsledky této analýzy jsou uvedeny v Tab. 11.2. Z hodnot je patrné, že by se opět mohlo jednat o komplexní karbidy typu M_7C_3 . Písmeno M zde představuje prvky Cr a Fe.

Tab. 11.2: Výsledky EDS analýzy fází pozorovaných ve struktuře bulk vzorku S-Ar-50.

Spektrum 53		Spektrum 54	
Prvek	at. %	Prvek	at. %
C	22,43	C	25,9
Cr	50,83	Cr	50,24
Fe	20,28	Fe	19,94
Ni	2,67	Mo	3,91
Mo	3,79		

11.1.1 Distribuce velikostí oxidických částic

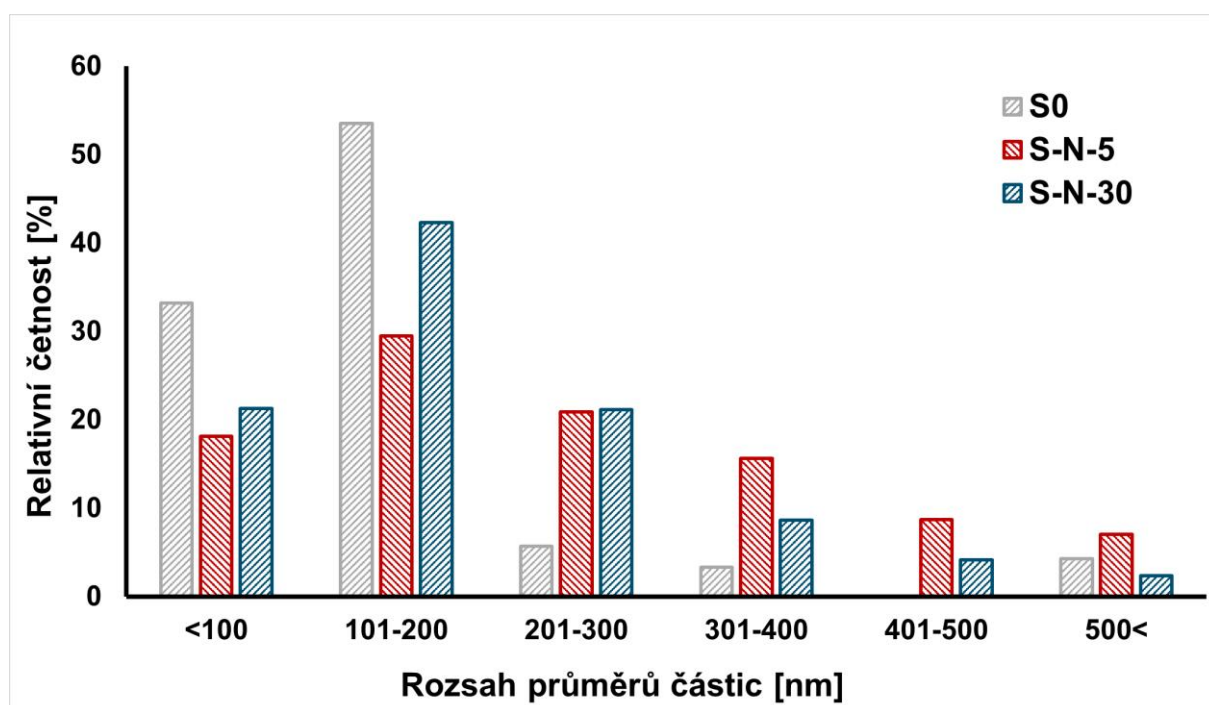
Pro analýzu velikostí oxidických částic, přítomných ve vzorcích oceli AISI 316 L, byl použit software ImageJ. Měření byla provedena na snímcích se zvětšením 3 000 ×. V rámci kalibrace (podle příslušného měřítka) byla nejprve každému pixelu přidělena ekvivalentní velikost v nanometrech. Pro dosažení separace signálu oxidů a jejich pozadí bylo následně nutné snímek vhodně naprahovat¹⁹ (funkce „Treshold“). Čímž se

¹⁹ příklad postupu při prahování snímku je uveden v Příloze A na Obr. 14.10

ovšem do měření vnáší určitá nepřesnost. Neboť algoritmus určený pro tuto separaci nedokáže vždy přesně rozlišit rozhraní mezi částicí a maticí.

Oxidy mají typicky sférickou morfologii. Ve strukturách se však vyskytují i oxidy protáhlé, či značně „zdeformované“. U těchto typů částic se však jejich velikost nedá vyjádřit pomocí jediného parametru (průměru). A při následném statistickém zpracování by aproximace plochy jejich průřezů kruhovou plochou vedla ke značné nepřesnosti. Z tohoto důvodu byla „kruhovitost“ měřených částic omezena na interval 0,7–1. Došlo tak k zanedbání ploch těchto nesférických oxidů a tím i ke vnesení další nepřesnosti. Avšak při dodržování konstantních podmínek měření by takto naměřené hodnoty měli být vhodné pro vzájemné porovnání.

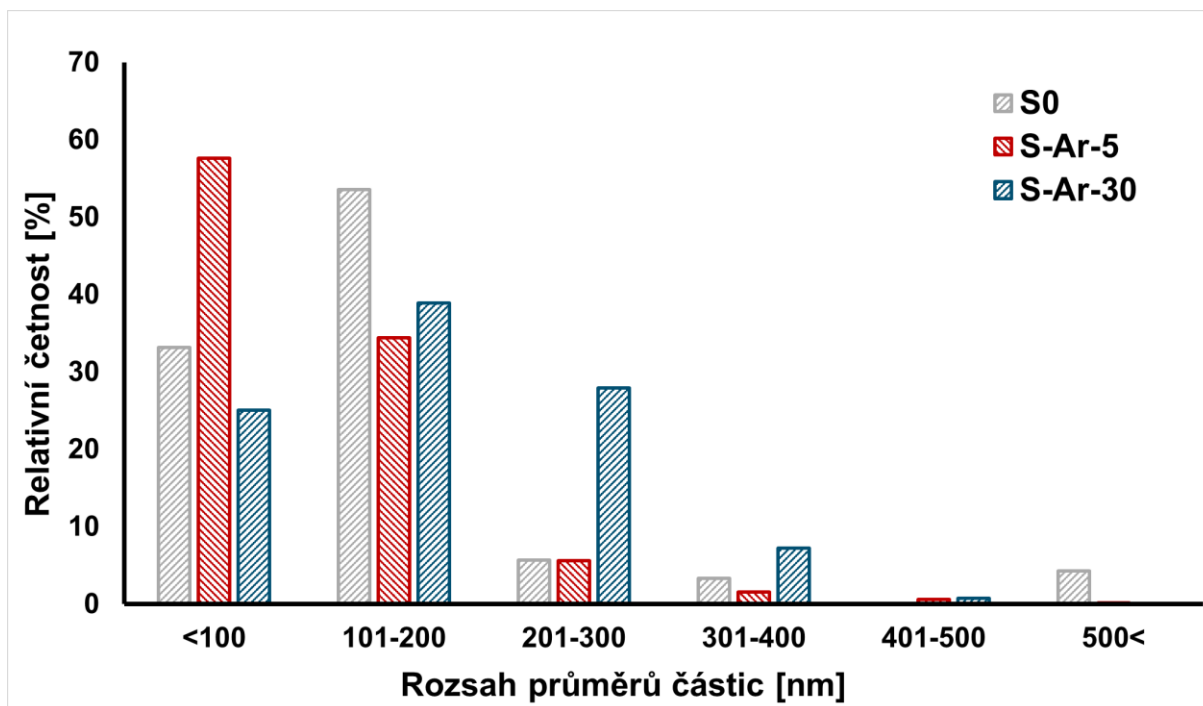
Aby mohla být naměřená data vzájemně porovnáována, byly absolutní četnosti velikostí oxidických částic převedeny na četnosti relativní. Jejich rozdělení je možné vidět na Obr. 11.8 a Obr. 11.9.



Obr. 11.8: Distribuce velikostí (průměrů částic) oxidů pozorovaných ve strukturách bulk vzorků oceli AISI 316 L mletých v atmosféře N₂.

Tab. 11.3: Charakteristiky oxidů pozorovaných ve vzorcích AISI 316 L naměřené pomocí metod obrazové analýzy.

Vzorek	Střední velikost oxidů [nm]	Modus [nm]	Plošný podíl oxidů [%]
S0	158 ± 129	78	0,2
S-N-5	249 ± 168	78	1,18
S-N-30	192 ± 114	67	1,49
S-Ar-5	113 ± 63	78	0,31
S-Ar-30	172 ± 83	78	0,43



Obr. 11.9: Distribuce velikostí (průměrů částic) oxidů pozorovaných ve strukturách bulk vzorků oceli AISI 316 L mletých v atmosféře Ar.

S výjimkou vzorku S-Ar-5, měly u všech pozorovaných struktur největší zastoupení oxidy s velikostí průměru v rozmezí 101–200 nm. Modus velikostí oxidů pak vyšel u všech zkoumaných vzorků, s výjimkou S-N-30, roven 78 nm²⁰ (viz Tab. 11.3). Lze tedy usuzovat, že použitá mlecí atmosféra nemá značný vliv na rozložení velikostí oxidických částic ve struktuře.

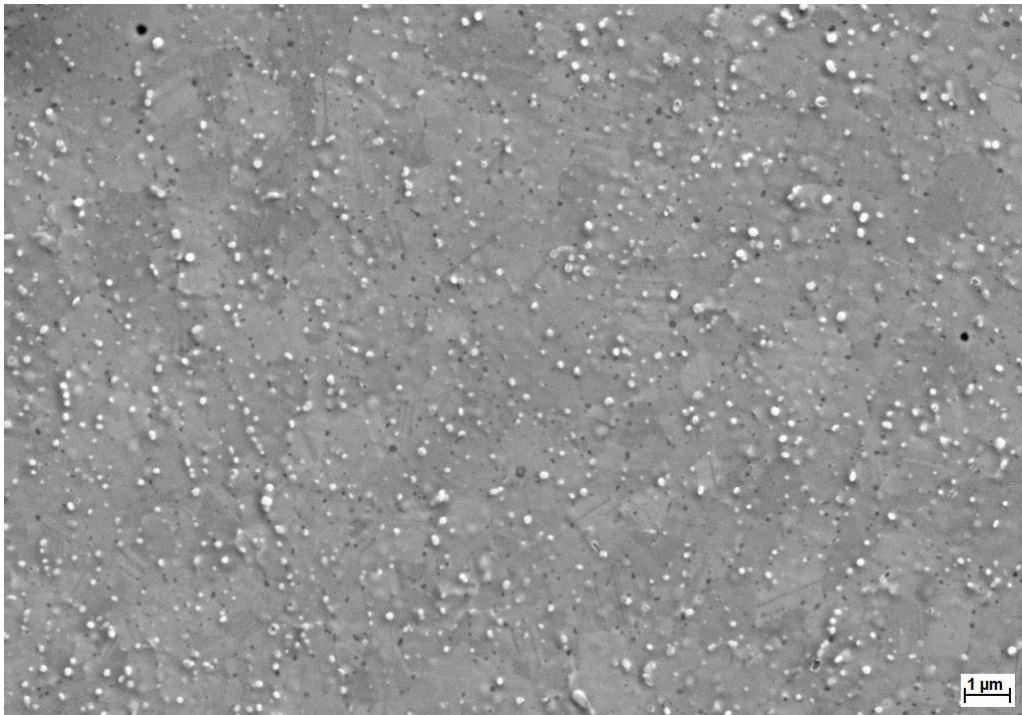
Střední hodnota průměrů částic se jeví jako nevhodný parametr pro hodnocení vývoje oxidů v rámci mletí. Je logické, že kvůli širokému rozpětí velikostí sledovaných částic jsou odchylky u hodnot této veličiny značné.

Jistý trend však může být pozorován u hodnot plošného podílu oxidů jednotlivých vzorků. V případě obou použitých mlecích atmosfér došlo k nárůstu plošného podílu oxidů s délkou mletí. Zároveň je u obou atmosfér plošný podíl oxidů po pěti hodinách mletí vyšší než u nemleté slitiny. Největší hodnoty pak obecně vykazují vzorky mleté v dusíku (viz Tab. 11.3). Toto plošné zastoupení však může být do jisté míry ovlivněno dříve zmíněnou nepřesností v podobě potlačení nesférických částic.

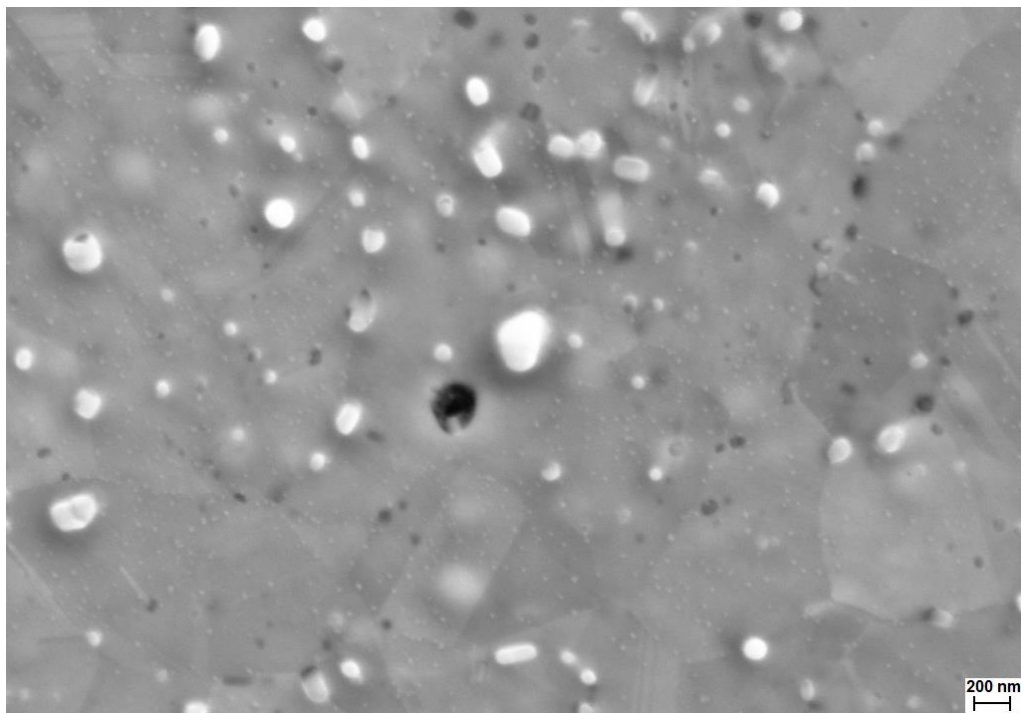
²⁰ identická velikost mediánu u těchto vzorků může být způsobena zaokrouhlováním při sčítání pixelů měřených ploch v programu ImageJ

11.2 CoCrFeNi HEA – bulk

Ve struktuře slinutých vzorků CoCrFeNi HEA je možné pozorovat množství různých fází (viz Obr. 11.10). Značně zastoupeny jsou zejména částice přibližně sférického tvaru, které se na snímcích pořízených pomocí sekundárních elektronů jeví jako bílé. V porovnání s měřítkem na Obr. 11.11 je zjevné, že rozměry těchto částic se pohybují v řádu desítek až stovek nm.



Obr. 11.10: CoCrFeNi HEA po 5 h mletí v Ar a SPS při pozorování pomocí sekundárních elektronů a zvětšení 5000 × (vzorek HEA-Ar-5).



Obr. 11.11: Struktura slinutého vzorku HEA-Ar-5, zvětšení 20 000 × (SE).

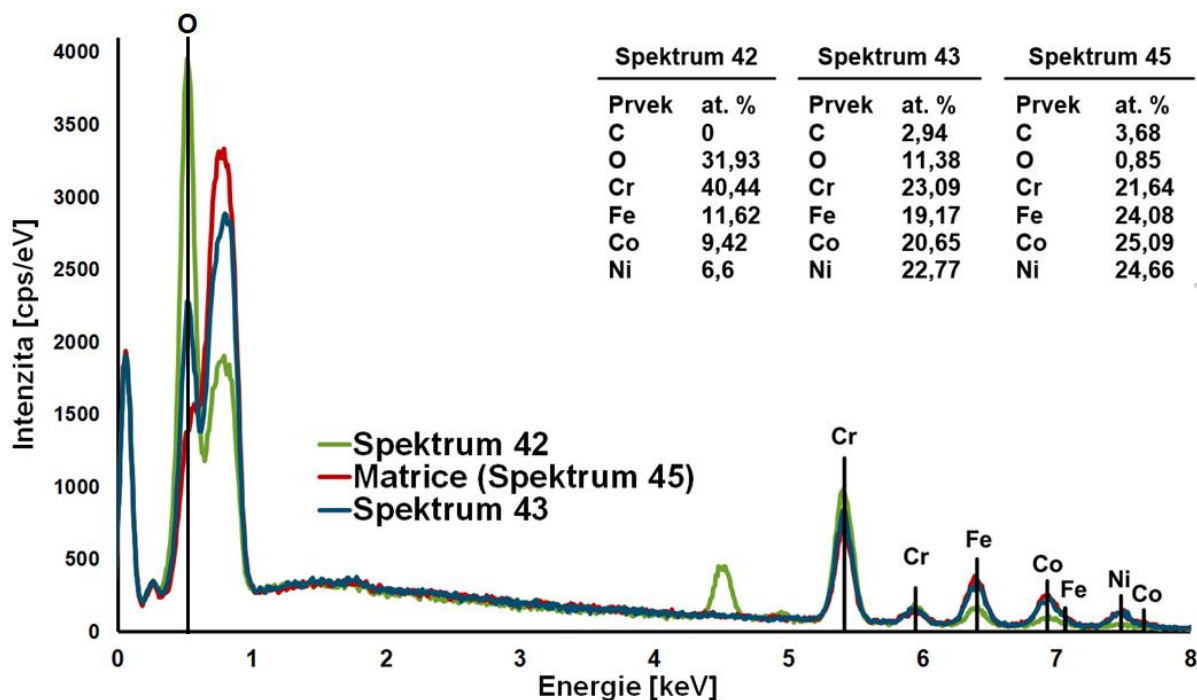
Měření velikostí těchto částic pomocí obrazové analýzy bohužel nebylo možné. Neboť jednotlivé fáze viditelné na snímcích od sebe pomocí programu ImageJ nebylo možné rozlišit (při použití snímků z SE ani BSE), aniž by byla vnesena příliš velká nepřesnost. Submikrometrové rozměry těchto částic jsou také důvodem obtížnosti (a značné nepřesnosti) určení jejich chemického složení pomocí EDS. Jak bylo již několikrát zmíněno, hranice prostorového rozlišení udávaného pro SEM EDS je přibližně 1 μm . Tudíž je při měření takto malých částic v EDS spektru přítomná i značná část signálu z okolní matrice. Takto naměřené hodnoty obsahů jednotlivých prvků proto nemohou být použity pro stanovení stechiometrie měřených fází. V rámci Obr. 11.11 jsou také patrná velmi jemná zrna tohoto materiálu s častým výskytem růstových dvojčat.



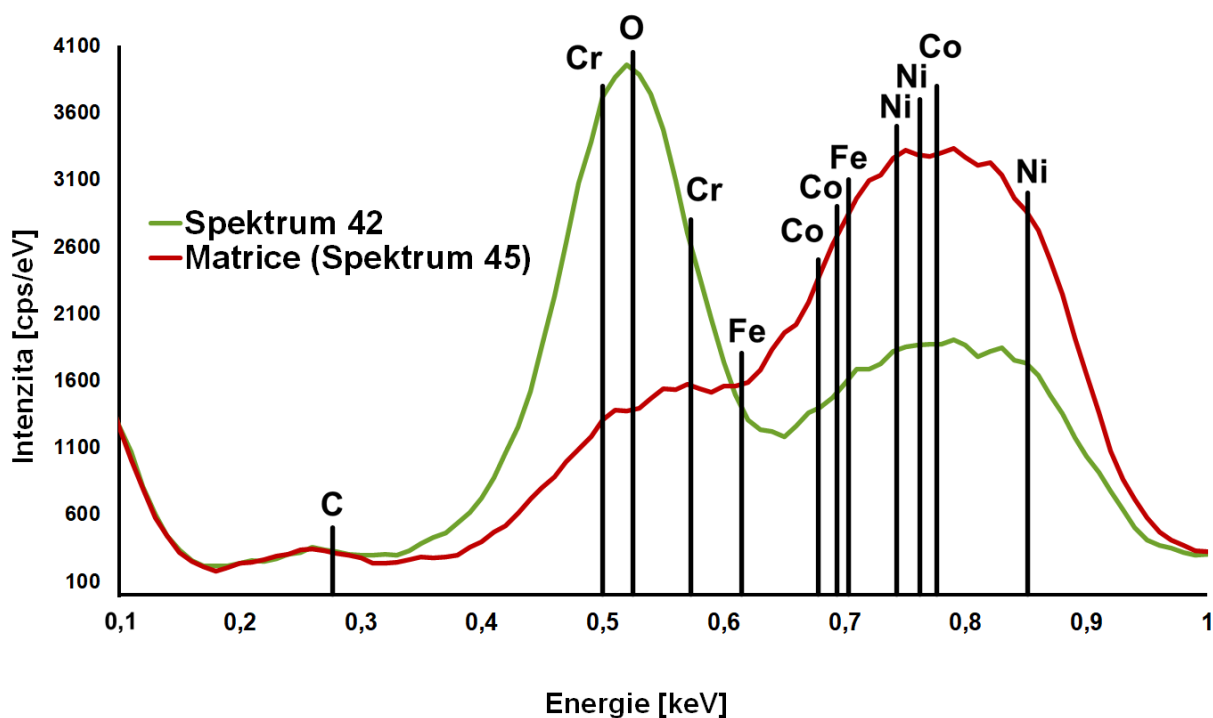
Obr. 11.12: Struktura CoCrFeNi HEA po 5 h mletí v N_2 (vzorek HEA-N-5) a SPS s vyznačenými oblastmi bodové analýzy chemického složení pomocí EDS.

Na Obr. 11.13 jsou znázorněna EDS spektra bodových měření chemického složení matrice vzorku HEA-N-5 a dvou přítomných kulovitých částic (viz Obr. 11.12) společně s naměřenými obsahy přítomných prvků. Naměřena byla přítomnost Co, Cr, Ni, Fe, C a O. Jak již bylo řečeno, nelze brát tyto hodnoty jako směrodatné pro přesné určení chemické povahy sledovaných částic. Avšak výrazný peak náležící kyslíku u spektra 42 (viditelný v rámci detailu spekter na Obr. 11.14) vede k závěru, že tyto částice jsou oxidy²¹.

²¹ detail spektra částice s označením 43, kde je také přítomný výrazný peak kyslíku je uveden v Příloze A na Obr. 14.8



Obr. 11.13 EDS spektra matrice a dvou měřených částic (viz Obr. 11.12) a naměřené obsahy [at. %] prvků přítomných v těchto fázích.



Obr. 11.14: Detail EDS spekter 42 a 45 v rozsahu energií 0–1 keV znázorňující výrazný charakteristický peak kyslíku ve spektru kulovité částice.

U slinuté vysoce-entropické slitiny, která byla mleta po dobu 30 hodin v Ar, byla ve struktuře pozorována další významně zastoupená fáze. Částice této fáze mají nepravidelnou morfologii a charakteristický reliéfní vzhled (viz Obr. 11.15; spektrum 12, 13). Jejich stechiometrie a chemická kompozice (viz Tab. 11.4) je blízká komplexním karbidům typu $M_{23}C_6$, kde $M = Cr, Fe$.



Obr. 11.15: Struktura CoCrFeNi po 30 h mletí v Ar (vzorek HEA-Ar-30) a SPS s vyznačenými oblastmi bodové EDS analýzy.

Jak je vidět na Obr. 11.15, i v této struktuře byly pozorovány bílé sférické částice, které již byly identifikovány jako oxidy. V rámci jejich malých rozměrů však při této EDS analýze nebylo možné naměřit charakteristické spektrum těchto částic a výsledné spektrum (viz Tab. 11.4, spektrum 14) odpovídá matici HEA.

Tab. 11.4: Výsledky EDS analýzy částic pozorovaných ve struktuře HEA-Ar-30.

Spektrum 12		Spektrum 13		Spektrum 14	
Prvek	at. %	Prvek	at. %	Prvek	at. %
C	21,91	C	21,43	Cr	26,3
V	0,03	V	0,13	Fe	26,38
Cr	57,99	Cr	57,71	Co	23,63
Fe	10,57	Fe	10,10	Ni	23,69
Co	5,30	Co	5,32		
Ni	4,20	Ni	5,30		

12 Diskuze

12.1 Kontaminace způsobená otěrem mlecího vybavení

Z výsledků chemické analýzy uvedených v kapitole 9.1.1 vyplývá, že při mletí práškových vzorků AISI 316 L a CoCrFeNi v atmosférách Ar a N₂ docházelo u obou zpracovávaných typů materiálů k jejich kontaminaci uhlíkem. Úroveň této kontaminace se pak zvětšovala společně se zvyšující se délkou mletí.

Při těchto mlecích procesech nebylo do mlecí misky přidáváno PCA, které tak v tomto případě nemůže být zdrojem kontaminace. Stejně tak nemohly být zdrojem uhlíku ani použité mlecí atmosféry (Ar a N₂). Jako jediný možný zdroj této kontaminace tak byl identifikován vzájemný otěr mlecích elementů a mlecí misky.

Jako mlecí elementy byly použity ložiskové kuličky vyrobené z oceli AISI 52100, která obsahuje přibližně 1 hm. % C (viz Tab. 9.2). Mlecí miska pak byla vyrobena z oceli AISI D2 obsahující 1,55 hm. % C (viz Tab. 9.1). V obou případech se tak jedná o vysokouhlíkovou ocel.

Přestože povrchová tvrdost mlecí misky i kuliček byla podobná (cca 60 HRC), došlo v rámci vzájemného otěru mlecích elementů a mlecí misky k nárůstu koncentrace uhlíku u vzorku CoCrFeNi HEA po 30 hodinách mletí v atmosféře Ar o 0,21 hm. %. V případě práškového vzorku AISI 316 L se pak po 30 h mletí v N₂ zvýšil obsah uhlíku až o 0,3 hm. %.

Z charakteru křivek na Obr. 9.2 a 9.3 je zjevné, že nárůst obsahů uhlíku v práškových vzorcích experimentálních slitin s délkou jejich mletí nebyl lineární. Zároveň byla pozorována rozdílná intenzita nauhličování u vzorků mletých v Ar a N₂ atmosférách. V rozsahu délek mletí 5–15 h vykazovali v případě oceli AISI 316 L vyšší obsahy uhlíku práškové vzorky mleté v Ar. U CoCrFeNi pak byly ve stejném rozsahu naměřeny vyšší obsahy uhlíku u prášků mletých v N₂. Neboť se však nepředpokládá, že by mlecí atmosféra měla výrazný vliv na intenzitu otěru mlecího vybavení, je tento jev považován spíše za náhodný.

U práškového vzorku AISI 316 L vzrostl obsah uhlíku po 30 h jeho mletí v N₂ až na 0,32 hm. %. Přičemž již po 5 hodinách mletí této slitiny v Ar došlo u příslušného vzorku k nárůstu obsahu uhlíku z původních 0,013 hm. % na 0,116 hm. %.

Podle Callistera [44] však již obsahy nad 0,03 hm.% uhlíku mohou u korozivzdorných ocelí za zvýšených teplot vést k tvorbě karbidů Cr₂₃C₆ po hranicích zrn. V rámci čehož dochází k ochuzování tuhého roztoku o Cr. To pak může vést k mezikrystalické korozi při svařování těchto druhů ocelí. Je tedy zjevné, že takováto úroveň kontaminace je pro ocel AISI 316 L z hlediska zachování jejich korozních vlastností neúnosná.

Karbidy typu Cr₂₃C₆ nebyly ve strukturách vzorků AISI 316 L zkoumaných v rámci této práce pozorovány. K jejich precipitaci však může docházet při následném tepelném zpracování takto připravených hutných těles.

Ve strukturách práškových částic tohoto materiálu po jeho mletí však bylo pozorováno množství karbidů typu M₂C (M = Fe, Cr). Ve strukturách bulk vzorků AISI 316 L pak byly pozorovány karbidy M₇C₃ (M = Fe, Cr). Tyto karbidy v oceli vznikaly v rámci jejího nauhličování při MA (a následném SPS). U některých karbidů však byla zjištěna přítomnost vanadu, který není jako legura přítomen v oceli AISI 316 L. Teoreticky se tak může jednat o původní karbidy z oceli D2 (viz Tab. 9.1), vydrolené z vnitřních stěn mlecí nádoby v průběhu mletí a následně zakomponované do zpracovávaných vzorků.

Das a Ray v [45] uvádějí, že ve struktuře AISI D2 byly pozorovány primární karbidy ($>5 \mu\text{m}$) typu M_7C_3 ($M = \text{Fe, Cr, Mo a V}$). A sekundární karbidy ($<5 \mu\text{m}$) typu $M_{23}C_6$. To přispívá k domněnce, že karbidy pozorované na Obr. 10.3 a 10.4 mohly skutečně být do materiálu zakomponovány externě z mlecí misky.

Ve strukturách práškových částic vzorků CoCrFeNi HEA pak byly opět pozorovány karbidy typu M_7C_3 ($M = \text{Cr, Fe a V}$). Ve strukturách bulk vzorků HEA posléze karbidy typu $M_{23}C_6$ ($M = \text{Cr, Fe}$).

Přítomnost těchto karbidů může mít následně značný vliv na mechanické vlastnosti výsledného CoCrFeNi tělesa. Jak již bylo zmíněno, vliv přítomnosti karbidů na mechanické vlastnosti CoCrFeNi zkoumali Guo a kolektiv [39]. Z jejich měření vyplývá, že v důsledku zvýšení obsahu uhlíku na 1 hm. % došlo v jimi zkoumané slitině k precipitaci karbidů typu $M_{23}C_6$ s průměrnou velikostí cca 235 nm. Přítomnost těchto karbidů posléze vedla k nárůstu meze kluzu z 197 MPa na 406 MPa za současného poklesu tažnosti z 43,5 % na 24,9 %.

Jelikož se jedná o identický materiál, lze předpokládat obdobné dopady na mechanické vlastnosti jako ve výše sledovaném případě. Výraznou roli zde však hraje střední velikost těchto precipitátů. Ta se však bohužel nepodařila v rámci této práce určit.

Tato kontaminace uhlíkem z mlecího vybavení je tak, vzhledem ke svému rozsahu a přímému dopadu na mechanické (a jiné) vlastnosti zpracovávaných materiálů, považována za nejvýznamnější zdroj kontaminace práškových materiálů v rámci zde zkoumaného specifického procesu MA.

Jednou z uváděných možností pro snížení úrovně kontaminace z mlecího vybavení je použití mlecí misky a elementů z extrémně tvrdých materiálů, jako je například WC. Avšak Vaidya a kolektiv [18] uvádějí, že použití mlecího vybavení z WC je nevhodné při zpracování materiálů obsahujících Cr. Což je ovšem případ právě námi zpracovávané CoCrFeNi HEA (i AISI 316 L).

V reakci na zde předkládaná pozorování však byla na ÚMVI FSI VUT iniciována náhrada stávajícího mlecího vybavení novým, vyrobeným z nízkouhlíkové oceli AISI 304 L. Nepředpokládá se, že by v rámci této náhrady byl eliminován otěr mlecího vybavení. Je ovšem předpokládáno, že v rámci podobnosti chemického složení této oceli (viz Tab. 12.1) a zde zpracovávaných materiálů, bude jejich výsledná kontaminace (zejména uhlíkem) méně výrazná (viz kap. 4.2).

Tab. 12.1: Chemické složení oceli AISI 304 L [46]

Prvek	C	S	P	Si	Mn	Ni	Cr
hm. %	$\leq 0,03$	$\leq 0,015$	$\leq 0,045$	$\leq 1,00$	$\leq 2,00$	8,0–10,5	17,5–19,5

Pro další minimalizaci kontaminace z mlecího vybavení by pak mohlo být například u CoCrFeNi aplikováno předběžné mletí této slitiny s cílem vytvoření adhezních povlaků na površích tohoto vybavení.

Stejnému efektu je pak přisuzována i menší míra kontaminace CoCrFeNi HEA, oproti AISI 316 L, pozorovaná v rámci provedených experimentů (viz Tab. 9.3 a 9.4).

12.2 Kontaminace materiálů z mlecích atmosfér a okolního prostředí

Při porovnání grafů na Obr. 9.6 a 9.7 je zřejmé, že u vzorků obou experimentálních materiálů docházelo k výraznější kontaminaci kyslíkem v rámci mletí v N₂ atmosféře. To je přisuzováno nižší čistotě použitého N₂ (4.8) oproti Ar (5.0).

U práškových vzorků HEA je tak po 30 h mletí v N₂ pozorován nárůst koncentrace kyslíku o 0,144 hm. %. Přičemž při stejné délce mletí v Ar byl naměřený nárůst koncentrace ve velikosti 0,092 hm. %.

V důsledku kontaminace kyslíkem (v průběhu mletí, nebo z oxidických povrchových vrstev vstupních prášků) bylo posléze ve strukturách bulk vzorků pozorováno značné množství oxidických částic (viz kap. 11). V případě vzorků AISI 316 L tak byla provedena obrazová analýza ve snaze o určení distribuce velikostí těchto oxidů. Z grafů na Obr. 11.8 a 11.9 je zřejmé, že u většiny pozorovaných struktur (s výjimkou vzorku S-Ar-5) bylo zjištěno největší zastoupení velikostí těchto oxidů v rozmezí 100–200 nm. Jedná se tedy o velice jemné sférické částice, které by neměli mít negativní vliv na mechanické vlastnosti této slitiny. Pro potvrzení tohoto závěru by však bylo nutné provedení příslušných zkoušek mechanických vlastností.

V tabulce 11.3 jsou zaznamenány naměřené hodnoty plošného podílu oxidických částic ve strukturách pozorovaných vzorků. Je zjevné, že s délkou mletí v příslušných atmosférách docházelo i k nárůstu plošného (objemového) podílu oxidů ve strukturách příslušných vzorků. V případě vzorků mletých v N₂ je pak nárůst podílu oxidů ve struktuře značně větší než u vzorků mletých stejnou dobu v Ar. To potvrzuje výše uvedené závěry, že použití N₂ plynu jako mlecí atmosféry vedlo k vyšší míře kontaminace zpracovávaných vzorků.

Zvyšování obsahů dusíku u vzorků mletých v N₂ atmosféře bylo očekáváno a je znázorněno v grafech na Obr. 9.8 a 9.9. Po 30 h mletí v N₂ se tak zvýšila koncentrace dusíku v HEA o 0,1 hm. %. Přičemž za stejnou dobu došlo u AISI 316 L ke zvýšení obsahu dusíku „pouze“ o 0,04 hm. %. To může být dáno větším zastoupením prvků s vysokou afinitou k dusíku v HEA.

V literatuře se však také ukazuje že prášky, u kterých v průběhu mletí dochází k legování, jsou mlecí atmosférou kontaminovány více, než je tomu v případě mletí již legovaného prášku (viz Tab. 4.2).

Při mletí práškových vzorků AISI 316 L v Ar atmosféře byl u těchto pozorován pouze mírný nárůst obsahů dusíku s délkou mletí (0,01 hm. % po 30 h mletí). V případě vzorků CoCrFeNi se pak zvýšil obsah dusíku po 30 h mletí v Ar jen o 0,005 hm. %. Z toho lze usuzovat, že použitý argon obsahoval minimum dusíkových nečistot. Je také pravděpodobné, že v průběhu mletí nedocházelo k výraznému prosakování okolní atmosféry do mlecí misky. Tím pádem se v tomto případě jeví těsnění pomocí gumového „O-kroužku“ jako efektivní.

Prvky přítomné ve zkoumaných vzorcích je možné podle jejich afinity k dusíku seřadit následovně: Fe→Mn→Mo→Cr→V. Vanad nepřísluší původnímu chemickému složení oceli AISI 316 L, ani CoCrFeNi HEA, a jeho přítomnost v těchto materiálech je připisována kontaminaci z mlecí misky. Ve struktuře zkoumaných vzorků byl navíc pozorován pouze jako součást karbidů a oxidů. Nejpravděpodobněji by tak u těchto vzorků mohly vznikat nitridy chromu (v HEA 23,06 hm. % Cr). Tyto (ani jiné) nitridy však nebyly pozorovány v žádné z analyzovaných struktur.

Mletí v Argonu tak vedlo ve všech případech k nižší kontaminaci zpracovávaných vzorků kyslíkem i dusíkem. To je přisuzováno inertní povaze Argonu a také vyšší čistotě tohoto plynu (5.0) v porovnání s použitým dusíkem (4.8). Tato atmosféra je tak doporučována jako vhodnější pro procesy MA prováděné v budoucnu.

12.3 Kontaminace experimentálních materiálů v rámci jejich skladování a manipulace s nimi

Relativně vysoký obsah kyslíku (0,398 hm. %), naměřený u směsi vstupních prášků Co, Cr, Fe a Ni v příslušných poměrech (vzorek HEA-0), svědčí o značné oxidaci povrchů částic těchto prášků v rámci jejich skladování mimo prostředí s regulovanou inertní atmosférou (viz kap. 4.1 a 8.3). Rozsah kontaminace kyslíkem v průběhu „suchého mletí“ je oproti této kontaminaci vstupních prášků značně nižší. To samé se pak dá konstatovat o úrovni kontaminace způsobené mletím v etanolu (viz Tab. 9.7).

V nedávné době byl do práškové laboratoře ÚMVI FSI VUT pořízen nový glove box pro skladování práškových materiálů a manipulaci s nimi. Jedná se o model GP od firmy JACOMEX s autonomní čistící jednotkou, která je schopná udržovat obsah kyslíku a vodní páry v celém objemu pod 1 ppm. V glove boxu pak bude udržována atmosféra vysoce čistého argonu. V budoucnu tak snad bude dosaženo maximální možné minimalizace toho typu oxidace práškových vzorků.

12.4 Určení nejvýznamnějších příspěvků k celkové kontaminaci zpracovávané CoCrFeNi HEA

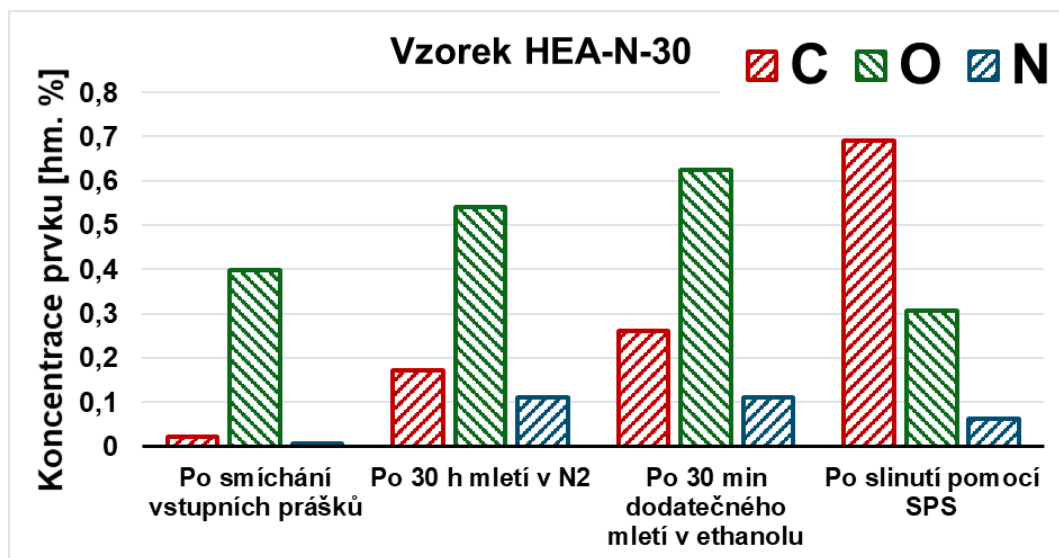
U všech experimentálních vzorků CoCrFeNi HEA došlo v rámci jejich mletí v N₂ a Ar atmosférách ke zvýšení koncentrace uhlíku (Obr. 9.3) i kyslíku (Obr. 9.7). Stejně tak došlo u všech analyzovaných vzorků HEA k nárůstu obsahů C a O v rámci 30 min mletí v etanolu. Velikost těchto koncentračních nárůstů pak byla závislá zejména na délce mletí. Výrazné zvýšení obsahů dusíku bylo pozorováno pouze u vzorků mletých v N₂ atmosféře. V rámci procesu SPS pak došlo ke zvýšení koncentrace uhlíku u všech analyzovaných vzorků (Obr. 9.5). Výrazný vliv procesu SPS na obsahy kyslíku a dusíku však nebyl pozorován (Příloha A; Obr. 14.5 a 14.7).

Jako reprezentativní vzorek pro zhodnocení jednotlivých příspěvků ke kontaminaci CoCrFeNi HEA v rámci jejího MA a následného slinutí pomocí SPS byl vybrán vzorek HEA-N-30. Graf na Obr. 12.1 znázorňuje koncentrace tří sledovaných prvků naměřené po provedení jednotlivých kroků přípravy tohoto vzorku.

Je zde patrné, že kyslík vykazoval největší koncentrace z analyzovaných prvků ve většině pozorovaných fází přípravy. Za povšimnutí však stojí také jeho relativně vysoký obsah naměřený již ve směsi vstupních prášků Co, Cr, Fe a Ni. To svědčí o značné oxidaci povrchů částic těchto prášků v rámci jejich skladování mimo prostředí s regulovanou inertní atmosférou. Tato oxidace vstupních prášků je očividně jedním z nejvýznamnějších příspěvků ke kontaminaci finálního produktu.

Kontaminace dusíkem byla u CoCrFeNi ve všech etapách její výroby značně nižší, než tomu bylo u ostatních sledovaných prvků. V rámci slinování pak dokonce došlo k poklesu jeho obsahu.

Při porovnání koncentrace uhlíku v práškovém vzorku (po 30 h jeho mletí v atmosféře N₂) s koncentrací naměřenou u totožného (již bulk) vzorku po SPS je zjevné, že při procesu SPS došlo k nejvýraznější kontaminaci tohoto vzorku v rámci všech sledovaných etap jeho přípravy. Obdobně významná kontaminace pak byla pozorována i u ostatních vzorků HEA. To vede k závěru, že nejvýznamnějším zdrojem kontaminace v průběhu výroby CoCrFeNi HEA je v tomto specifickém případě právě proces SPS (grafitová forma ve které je prášek slinován). Ani jeden z největších zdrojů kontaminace těchto vzorků tak zřejmě nepochází z procesu MA. Pro potvrzení tohoto předpokladu by však musel být proveden další výzkum s dostatečným množstvím experimentálních vzorků.



Obr. 12.1: Obsahy C, O a N naměřené ve vzorku HEA-N-30 po jednotlivých krocích jeho výroby. Pozn.: Bulk vzorek vznikl slinutím práškového vzorku S-N-3, který **nebyl** dodatečně mlet v ethanolu.

12.5 Kontaminace materiálů v rámci jejich slinování pomocí metody SPS

U všech analyzovaných vzorků došlo v rámci jejich slinování metodou SPS ke zvýšení koncentrace uhlíku (viz Obr. 9.4 a Obr. 9.5). V rámci této práce se bohužel, kvůli nedostatečnému objemu vzorků, nepodařilo kvantifikovat míru kontaminace materiálů zhutňovaných pomocí této metody. Z naměřených hodnot je však zjevné, že míra této kontaminace je v porovnání s ostatními pozorovanými zdroji kontaminace značná.

Předpokládaným mechanismem této kontaminace byla difuze uhlíku z grafitové formy (a grafitového papíru, kterým je ve formě vzorek upevněn) do zpracovávaného materiálu. Morita a kolektiv [47] však uvádějí, že zdrojem této kontaminace je oxid uhelnatý, který se během slinování uvolňuje z grafitové formy vlivem vysokých proudových pulzů. Tento závěr následně potvrzují i Yong a kolektiv [48].

Tato problematika byla doposud cílem intenzivního výzkumu hlavně v případě zpracování pokročilých keramických materiálů. V dostupné literatuře pak bylo nalezeno množství případů, kdy kontaminace uhlíkem v rámci procesu SPS způsobovala zhoršení optických vlastností transparentních keramik připravovaných touto metodou.

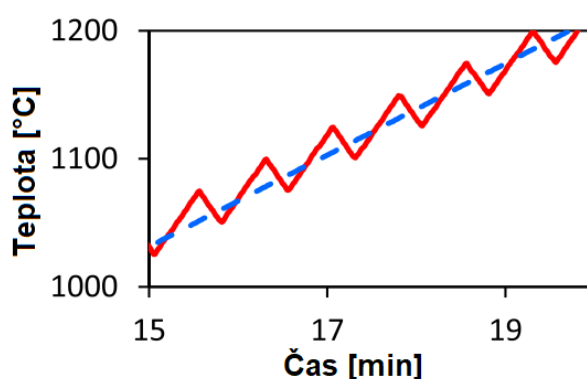
Typickým důsledkem kontaminace uhlíkem zde bylo zbarvení transparentních keramických vzorků do šeda. V některých případech pak docházelo i k poklesu transmittance některých vlnových délek.

Byla tedy vyvíjena snaha o minimalizaci této kontaminace uhlíkem. Například Wang a kolektiv [49] uvádějí, že dosáhli efektivního snížení této kontaminace u transparentní CaF_2 keramiky nahrazením grafitového papíru (uvnitř formy) pomocí Mo folie.

Nečina a Pabst [50] pak uvádějí, že dosáhli efektivního snížení kontaminace uhlíkem v rámci přípravy transparentní keramiky na bázi spinelu pomocí aplikace „pilového“ schématu teplotního cyklu (viz Obr. 12.2).

Morita a kol. [47] následně uvádí, že úroveň kontaminace je obecně velmi citlivá na výšku slinovací teploty a rychlost ohřevu.

Účinnost uváděných možností snížení úrovně kontaminace keramických materiálů uhlíkem v rámci procesu SPS by tak mohla být ověřena i v případě kovových materiálů.



Obr. 12.2: „Pilový“ průběh ohřevu slinovaného vzorku během SPS. (Převzato z [50])

Jako další možnost snížení kontaminace uhlíkem v rámci procesu SPS se jeví aplikace lubrikantu na bázi nitridu bóru na vnitřní stěny grafitové misky a povrchy razníků. Tato vrstva by pak mohla být efektivní v zabraňování přístupu CO k povrchům připravovaných vzorků. Použití této metody však zatím nebylo v dostupné literatuře pozorováno. A pro její ověření by tak bylo potřebné další pozorování.

12.6 Kontaminace z PCA

Pro analýzu vlivu PCA na kontaminaci zpracovávaného materiálu byly použity práškové vzorky CoCrFeNi, které byly po „suchém mletí“ v příslušné atmosféře dodatečně mlety 30 minut v 200 ml etanolu (viz kapitola 8.6). Etanol obsahuje 52,1 % C, 13,1 % O a 34,8 % H. U prášků, které v něm byly mlety, tak byla očekávána kontaminace těmito prvky. V případě uhlíku a kyslíku byla přítomnost této kontaminace potvrzena pomocí spalovacích analyzátorů.

V případě kontaminování uhlíkem byly u analyzovaných práškových vzorků CoCrFeNi naměřeny nárůsty obsahu tohoto prvku (vždy po 30 min mletí v etanolu) v rozsahu 0,03–0,11 hm. % (viz Obr. 9.3). Úroveň tohoto druhu kontaminace se tak ukazuje být také velmi podstatnou. Stojí za povšimnutí, že nárůst obsahu uhlíku (po mletí s PCA) u konkrétního vzorku byl tím vyšší, čím delší bylo jeho předchozí „suché mletí“ v příslušné atmosféře (viz Tab. 9.5). Tento trend byl pozorován u vzorků primárně mletých v N_2 i Ar. Možnou příčinou zde může být zvyšování koncentrace strukturních poruch s délkou mletí.

Jak uvádí Suryanarayana [1], během extrémní plastické deformace při mletí práškových částic je do jejich struktury vnášeno velké množství mřížkových poruch (dislokací atd.). Společně s tím dochází i ke zmenšování difuzních drah slitinových prvků. Tento efekt je potom výraznější s vyššími energiemi mletí a delšími mlecími časy.

Může se však také jednat o náhodný jev. V rámci dostupné literatury nebyl podobný trend u mletí s PCA pozorován. Pro jeho potvrzení (objasnění) by tak byl potřebný další výzkum.

Ze všech práškových vzorků v rámci této práce byl nejvyšší obsah uhlíku naměřen u vzorku CoCrFeNi HEA, který byl nejprve mlet 30 h v Ar a následně 30 min v etanolu. Koncentrace uhlíku v tomto vzorku byla rovna 0,341 hm. % C. Přičemž tato hodnota je o 0,11 hm. % vyšší, než byla koncentrace po dokončení primárního mletí v Ar.

Pro porovnání, Vaidya a kolektiv [18] naměřili u CoCrFeNi, která byla mleta 15 h v toluenu obsah uhlíku 1,2 hm. % C (viz kapitola 4.4). Toluenu pak autoři označili jako hlavní zdroj kontaminace vzorků uhlíkem.

Je tedy zjevné, že přidání PCA až po dokončení primárního procesu MA může být efektivním nástrojem pro omezení kontaminace způsobované jeho rozkladem. Pro optimalizaci tohoto přístupu by však měla být provedena další pozorování, která by uvedla do souvislosti zejména míru kontaminace a strukturního vývoje zpracovávané slitiny během MA s použitím PCA a bez něj.

U všech zkoumaných vzorků také došlo v rámci mletí s PCA k nárůstu obsahů kyslíku oproti stavu po dokončení „suchého mletí“ (viz Obr. 9.7). V rámci mletí v etanolu u vzorků došlo ke zvýšení jeho koncentrace v rozsahu a 0,03–0,17 hm. %. Rozsah kontaminace kyslíkem z PCA je tak velmi podobný jako v případě uhlíku.

13 Závěr

Tato práce se zabývala kontaminací práškových materiálů v průběhu jejich přípravy metodou MA a následného slinování pomocí SPS. V teoretické části této práce byly popsány metody výroby vstupních kovových prášků a princip (a parametry) procesu mechanického legování. Značná pozornost pak byla věnována zejména shrnutí dosavadních poznatků týkajících se kontaminace materiálů zpracovávaných metodou MA. Také byla stručně popsána metoda Spark plasma sintering. A krátce bylo pojednáno o principu funkce spalovacích analyzátorů prvků.

V části experimentální pak byly popsány experimenty provedené za účelem objasnění vlivu jednotlivých parametrů specifického procesu MA na celkovou kontaminaci zpracovávaných materiálů. Jako experimentální materiály byly zvoleny austenitická ocel AISI 316 L a vysoce-entropická slitina CoCrFeNi HEA. Dále byl zkoumán i vliv procesu SPS na kontaminaci vzorků těchto slitin uhlíkem. Byla také provedena mikrostrukturní analýza za účelem posouzení vlivu kontaminace (nastalé během MA a SPS) na jejich fázovou kompozici. Výsledky těchto experimentů byly následně diskutovány s dostupnou literaturou a byly z nich vyvozeny následující závěry:

- Jako nejvýznamnější zdroj kontaminace práškových materiálů v rámci specifického procesu MA byl identifikován otěr mlecího vybavení. V důsledku zvýšených obsahů uhlíku pak bylo ve strukturách experimentálních vzorků pozorováno značné množství karbidů. Tyto vměstky mohou značně ovlivnit mechanické, korozní i jiné vlastnosti výsledných produktů.
Jako reakce na tyto poznatky byla na ÚMVI iniciována náhrada stávajícího mlecího vybavení. Nové mlecí vybavení je vyrobené z nízkouhlíkové korozivzdorné oceli AISI 304 L, která svým chemickým složením lépe odpovídá zde zpracovávaným materiálům.
- U všech vzorků (s výjimkou S-N-30) mletých v N_2 byly naměřeny vyšší obsahy kyslíku než u vzorků mletých stejně dlouho v Ar. To je přisuzováno nižší čistotě použitého N_2 plynu. Vyšší míra kontaminace kyslíkem při použití N_2 atmosféry měla za následek i vyšší plošný (objemový) podíl oxidických částic ve strukturách vzorků v ní mletých. Vliv druhu mlecí atmosféry na velikostní distribuci těchto oxidů však nebyl pozorován. Mletí v Argonu tak vedlo ve všech případech k nižší kontaminaci zpracovávaných vzorků kyslíkem i dusíkem a tento procesní plyn (s příslušnou čistotou) je tak doporučován jako vhodnější pro procesy MA prováděné v budoucnu.
- Jako nejvýznamnější příspěvek k celkové kontaminaci experimentálních vzorků CoCrFeNi se jeví jejich nauhličení z grafitové formy v rámci procesu SPS. Pro ověření tohoto závěru je však nezbytný další výzkum této problematiky.
Dále byla pozorována značná kontaminace vstupních kovových prášků kyslíkem. To je připisováno intenzivní tvorbě oxidických vrstev na površích práškových částic. Tato kontaminace by měla být v budoucnu potlačena v rámci zavedení nového glove boxu v práškové laboratoři ÚMVI FSI VUT.

- V rámci procesu SPS byla u zpracovávaných vzorků pozorována kontaminace uhlíkem z grafitové formy. Úroveň této kontaminace se bohužel nepodařilo kvantifikovat. V rámci studia dostupné literatury byl tento druh kontaminace ověřen a byly navrženy možné kroky k její budoucí minimalizaci. Výrazný vliv procesu SPS na koncentraci kyslíku a dusíku ve zpracovávaných materiálech nebyl pozorován.
- Mletí s přidáním 200 ml etanolu vedlo ve všech případech k nárůstu obsahů uhlíku a kyslíku u analyzovaných vzorků. Při porovnání s literaturou je však možné dojít k závěru, že dodatečné mletí s PCA až po dokončení primárního procesu MA vede k nižší míře kontaminace než v případě přidání PCA ke zpracovávanému materiálu již na začátku MA.

Seznam použitých zdrojů

- [1] SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science* [online]. 2001, **46**(1–2), 1–184 [vid. 2020-02-24]. ISSN 0079-6425. Dostupné z: doi:10.1016/S0079-6425(99)00010-9
- [2] EL-ESKANDARANY, M. Sherif. *Mechanical Alloying: For Fabrication of Advanced Engineering Materials*. B.m.: William Andrew, 2001. ISBN 978-0-8155-1462-6.
- [3] GILMAN, P S a J S BENJAMIN. Mechanical Alloying. *Annual Review of Materials Science* [online]. 1983, **13**(1), 279–300 [vid. 2020-03-29]. ISSN 0084-6600. Dostupné z: doi:10.1146/annurev.ms.13.080183.001431
- [4] ZHANG, Yong, Ting Ting ZUO, Zhi TANG, Michael C. GAO, Karin A. DAHMEN, Peter K. LIAW a Zhao Ping LU. Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science* [online]. 2014, **61**, 1–93 [vid. 2020-06-24]. ISSN 0079-6425. Dostupné z: doi:10.1016/j.pmatsci.2013.10.001
- [5] LU, Z. P., H. WANG, M. W. CHEN, I. BAKER, J. W. YEH, C. T. LIU a T. G. NIEH. An assessment on the future development of high-entropy alloys: Summary from a recent workshop. *Intermetallics* [online]. 2015, **66**(C), 67–76 [vid. 2020-06-15]. ISSN 0966-9795. Dostupné z: doi:10.1016/j.intermet.2015.06.021
- [6] *ASM Handbook. Vol. 7. Powder Metal Technologies and Applications*. First printing. B.m.: ASM International, 1998. ISBN 978-0-87170-387-3.
- [7] NOURI, Alireza a Cuie WEN. Surfactants in Mechanical Alloying/Milling: A Catch-22 Situation. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* [online]. 2014, **39**(2), 81–108 [vid. 2020-05-12]. ISSN 1040-8436. Dostupné z: doi:10.1080/10408436.2013.808985
- [8] MURAMATSU, Y., S. WANIKAWA, M. OHTAGUCHI, H. OKADA a F. ABE. Gas contamination due to milling atmospheres of mechanical alloying and its effect on impact strength. *Materials Transactions* [online]. 2005, **46**(3), 681–686 [vid. 2020-02-24]. ISSN 1345-9678. Dostupné z: doi:10.2320/matertrans.46.681
- [9] BOLJANOVIC VUKOTA. *Powder Metallurgy* [online]. B.m.: Industrial Press, 2010 [vid. 2020-03-23]. ISBN 9780831133801. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/rcid:kpMSPCMPP1/id:kt009XJKK3/metal-shaping-processes/powder-metallurgy?kpromoter=Summon>
- [10] JEONG, Ji-hun, Hyungsu CHOI, Kwangseok PARK, Hyungsoo KIM, Jinyoung CHOI, Inyong PARK a Seung S. LEE. Polymer micro-atomizer for water electrospray in the cone jet mode. *Polymer* [online]. 2020, 122405 [vid. 2020-03-25]. ISSN 0032-3861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2020.122405
- [11] Carpenter additive. *Vacuum vs Non-Vacuum Melted Gas Atomized Powders* [online]. B.m.: Carpenter Technology Corporation. [vid. 2020-03-28]. Dostupné z: <https://www.carpenteradditive.com/technical-library/>
- [12] LUO, Xiao-Tao, Yu-Juan LI a Chang-Jiu LI. A comparison of cold spray deposition behavior between gas atomized and dendritic porous electrolytic Ni powders under the same spray conditions. *Materials Letters* [online]. 2016, **163**, 58–60 [vid. 2020-04-16]. ISSN 0167-577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2015.10.048
- [13] LUO, Xiao-Tao, Chang-Jiu LI a Guan-Jun YANG. Correlations between milling conditions and iron contamination, microstructure and hardness of mechanically alloyed cubic BN particle reinforced NiCrAl matrix composite powders. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2013, **548**, 180–187 [vid. 2020-04-19]. ISSN 0925-8388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2012.08.095

- [14] WANG, X. L. a K. F. ZHANG. Mechanical alloying, microstructure and properties of Nb–16Si alloy. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2010, **490**(1), 677–683 [vid. 2020-04-25]. ISSN 0925-8388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2009.10.136
- [15] HRYHA, Eduard, Ruslan SHVAB, Martin BRAM, Martin BITZER a Lars NYBORG. Surface chemical state of Ti powders and its alloys: Effect of storage conditions and alloy composition. *Applied Surface Science* [online]. 2016, **388**(PA), 294–303 [vid. 2020-03-28]. ISSN 0169-4332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2016.01.046
- [16] FERNANDES, Bruno B., Geovani RODRIGUES, Gilberto C. COELHO a Alfeu S. RAMOS. On iron contamination in mechanically alloyed Cr–Si powders. *Materials Science & Engineering A* [online]. 2005, **405**(1–2), 135–139 [vid. 2020-04-25]. ISSN 0921-5093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2005.06.003
- [17] DE, Joyita, A. M. UMARJI a K. CHATTOPADHYAY. Origin of contamination and role of mechanochemistry during mechanical alloying: the case of Ag–Te alloys. *Materials Science & Engineering A* [online]. 2007, **449**, 1062–1066 [vid. 2020-04-22]. ISSN 0921-5093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2006.02.268
- [18] VAIDYA, M., Anirudha KARATI, A. MARSHAL, K. G. PRADEEP a B. S. MURTY. Phase evolution and stability of nanocrystalline CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2019, **770**, 1004–1015 [vid. 2020-06-02]. ISSN 0925-8388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2018.08.200
- [19] MUNIR, Z., U. ANSELMINI-TAMBURINI a M. OHYANAGI. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method. *Journal of Materials Science* [online]. 2006, **41**(3), 763–777 [vid. 2020-02-04]. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-006-6555-2
- [20] BELLOSI, Alida, Frédéric MONTEVERDE a Diletta SCITI. Fast Densification of Ultra-High-Temperature Ceramics by Spark Plasma Sintering. *International Journal of Applied Ceramic Technology* [online]. 2006, **3**(1), 32–40 [vid. 2020-02-04]. ISSN 1546-542X. Dostupné z: doi:10.1111/j.1744-7402.2006.02060.x
- [21] GUILLON, Olivier, Jesus GONZALEZ-JULIAN, Benjamin DARGATZ, Tobias KESSEL, Gabi SCHIERNING, Jan RÄTHEL a Mathias HERRMANN. Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments. *Advanced Engineering Materials* [online]. 2014, **16**(7), 830–849 [vid. 2020-06-16]. ISSN 1438-1656. Dostupné z: doi:10.1002/adem.201300409
- [22] GUILLON, Olivier, Christian ELSÄSSER, Oliver GUTFLEISCH, Jürgen JANEK, Sandra KORTERKERZEL, Dierk RAABE a Cynthia A. VOLKERT. Manipulation of matter by electric and magnetic fields: Toward novel synthesis and processing routes of inorganic materials. *Materials Today* [online]. 2018, **21**(5), 527–536 [vid. 2020-06-16]. ISSN 1369-7021. Dostupné z: doi:10.1016/j.mat-tod.2018.03.026
- [23] ORRÙ, Roberto, Roberta LICHERI, Antonio Mario LOCCI, Alberto CINCOTTI a Giacomo CAO. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering. *Materials Science & Engineering R* [online]. 2009, **63**(4), 127–287 [vid. 2020-06-16]. ISSN 0927-796X. Dostupné z: doi:10.1016/j.mser.2008.09.003
- [24] NOUARI SAHEB, ZAFAR IQBAL, ABDULLAH KHALIL, ABBAS SAEED HAKEEM, NASSER AL AQEELI, TAHAR LAOUI, AMRO AL-QUTUB a RENÉ KIRCHNER. Spark Plasma Sintering of Metals and Metal Matrix Nanocomposites: A Review. *Journal of Nanomaterials* [online]. 2012, **2012**, 1–13 [vid. 2020-06-16]. ISSN 1687-4110. Dostupné z: doi:10.1155/2012/983470
- [25] CINERT, Jakub. *Study of Mechanisms of the Spark Plasma Sintering Technique. Doctoral Thesis*, [online]. Prague, 2018 [vid. 2020-06-17]. Doctoral Thesis. Czech Technical University in Prague. Dostupné z: <https://dspace.cvut.cz/handle/10467/75543>

- [26] SAUNDERS, Theo, Salvatore GRASSO a Michael J. REECE. Plasma formation during electric discharge (50 V) through conductive powder compacts.(Report). *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2015, **35**(3), 871–877 [vid. 2020-06-16]. ISSN 0955-2219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2014.09.022
- [27] SPALOVACÍ ANALYZÁTOR G4 ICARUS CS HF [online]. [vid. 2020-02-18]. Dostupné z: https://www.bas.cz/bruker-quantron/spalovaci_analyzator_g4_icarus_c_s_hf.php
- [28] OXLEY, Eric S. *Advancing Carbon and Sulfur Assessment: Combustion Analysis with Minimal Furnace Maintenance* [online]. B.m.: Bruker Corporation. 2012 [vid. 2020-02-18]. Dostupné z: <https://www.bergeng.com/mm5/downloads/bruker/G4-ICARUS-HF-Advancing-CS-Assessment.pdf>
- [29] DOLEŽAL, Pavel. *Instrumentální analytické metody - Spalovací analyzátor na stanovení dusíku a kyslíku* [online]. [vid. 2020-02-18]. Dostupné z: <http://ime.fme.vutbr.cz/images/umvi/opory/im/index.htm>
- [30] G4 ICARUS CS HF. *Bruker.com* [online]. [vid. 2020-02-18]. Dostupné z: <https://www.bruker.com/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/csonh-analysis/g4-icarus-cs-hf.html>
- [31] MORAVCIK, Igor, Larissa GOUVEA, Vit HORNIK, Zuzana KOVACOVA, Michael KITZMANTEL, Erich NEUBAUER a Ivo DLOUHY. Synergic strengthening by oxide and coherent precipitate dispersions in high-entropy alloy prepared by powder metallurgy. *Scripta Materialia* [online]. 2018, **157**, 24–29 [vid. 2020-04-21]. ISSN 1359-6462. Dostupné z: doi:10.1016/j.scriptamat.2018.07.034
- [32] MORAVCIK, Igor, Stepan GAMANOV, Larissa MORAVCIKOVA-GOUVEA, Zuzana KOVACOVA, Michael KITZMANTEL, Erich NEUBAUER a Ivo DLOUHY. Influence of Ti on the Tensile Properties of the High-Strength Powder Metallurgy High Entropy Alloys. *Materials (Basel, Switzerland)* [online]. 2020, **13**(3) [vid. 2020-04-18]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma13030578
- [33] GOUVEA, L., I. MORAVCIK, J. CIZEK, P. KRAJNAKOVA, V. JAN a I. DLOUHY. Characterization of powder metallurgy high-entropy alloys prepared by spark plasma sintering. *Materials Science Forum* [online]. 2018, **941**, 1053–1058 [vid. 2020-04-21]. ISSN 0255-5476. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.941.1053
- [34] Alloy 316/316L Austenitic Stainless Steel Plate. *Sandmeyer Steel* [online]. [vid. 2020-02-18]. Dostupné z: <https://www.sandmeyersteel.com/316-316L.html>
- [35] SATHIARAJ, G. D., M. Z. AHMED a P. P. BHATTACHARJEE. Microstructure and texture of heavily cold-rolled and annealed fcc equiatomic medium to high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2016, **664**, 109–119 [vid. 2020-02-23]. ISSN 0925-8388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2015.12.172
- [36] VERMA, A., P. TARATE, A. C. ABHYANKAR, M. R. MOHAPE, D. S. GOWTAM, V. P. DESHMUKH a T. SHANMUGASUNDARAM. High temperature wear in CoCrFeNiCu_x high entropy alloys: The role of Cu. *Scripta Materialia* [online]. 2019, **161**, 28–31 [vid. 2020-02-23]. ISSN 1359-6462. Dostupné z: doi:10.1016/j.scriptamat.2018.10.007
- [37] GUBICZA, Jenő, Pham Tran HUNG, Megumi KAWASAKI, Jae-Kyung HAN, Yakai ZHAO, Yunfei XUE a János L. LÁBÁR. Influence of severe plastic deformation on the microstructure and hardness of a CoCrFeNi high-entropy alloy: A comparison with CoCrFeNiMn. *Materials Characterization* [online]. 2019, **154**, 304–314 [vid. 2020-02-23]. ISSN 1044-5803. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchar.2019.06.015
- [38] HUO, Wenyi, Hui ZHOU, Feng FANG, Xianjun HU, Zonghan XIE a Jianqing JIANG. Strain-rate effect upon the tensile behavior of CoCrFeNi high-entropy alloys. *Materials Science & Engineering A* [online]. 2017, **689**, 366–369 [vid. 2020-03-30]. ISSN 0921-5093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2017.02.077

- [39] GUO, Lin, Xiaoqin OU, Song NI, Yong LIU a Min SONG. Effects of carbon on the microstructures and mechanical properties of FeCoCrNiMn high entropy alloys. *Materials Science & Engineering A* [online]. 2019, **746**, 356–362 [vid. 2020-06-04]. ISSN 0921-5093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2019.01.050
- [40] *D2 | Industeel* [online]. [vid. 2020-05-24]. Dostupné z: <https://industeel.arcelormittal.com/products/steels-for-molds-tools-and-die/cold-working-tools/td2/>
- [41] HE, Jeremy. ASTM 52100 Bearing Steel | 1.3505 | 100Cr6 | SUJ2 | EN31. *Otai Special Steel* [online]. [vid. 2020-06-24]. Dostupné z: <https://www.astmsteel.com/product/52100-bearing-steel-aisi/>
- [42] KAPLENKO, Oleksii. *Vliv pracovních podmínek v environmentálním SEM na výsledky EDS* [online]. B.m., 2016 [vid. 2020-06-09]. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/61604>
- [43] LENG, Yang. *Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods*. 2nd ed.. B.m.: Weinheim: John Wiley & Sons, Incorporated, 2013. ISBN 978-3-527-67080-2.
- [44] CALLISTER, William D. *Materials science and engineering: an introduction*. 8th ed. Hoboken: Wiley, 2010. ISBN 978-0-470-41997-7.
- [45] DAS, Debdulal a Kalyan Kumar RAY. Structure–property correlation of sub-zero treated AISI D2 steel. *Materials Science & Engineering A* [online]. 2012, **541**, 45–60 [vid. 2020-04-07]. ISSN 0921-5093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2012.01.130
- [46] UNTERSTELL, Andreas. *1.4307 (AISI 304 L), S30403 | Datasheet | METALCOR* [online]. [vid. 2020-06-23]. Dostupné z: <http://www.metalcor.de/en/datenblatt/7/>
- [47] MORITA, Koji, Byung-Nam KIM, Hidehiro YOSHIDA, Keijiro HIRAGA a Yoshio SAKKA. Distribution of carbon contamination in oxide ceramics occurring during spark-plasma-sintering (SPS) processing: II - Effect of SPS and loading temperatures. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2018, **38**(6), 2596–2604 [vid. 2020-06-24]. ISSN 0955-2219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.004
- [48] YONG, Seok-Min, Doo Hyun CHOI, Kisu LEE, Seok-Young KO, Dong-Ik CHEONG, Young-Jo PARK a Shin-II GO. Study on carbon contamination and carboxylate group formation in Y2O3-MgO nanocomposites fabricated by spark plasma sintering. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2020, **40**(3), 847–851 [vid. 2020-06-24]. ISSN 0955-2219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.035
- [49] WANG, Ping, Meijun YANG, Song ZHANG, Rong TU, Takashi GOTO a Lianmeng ZHANG. Suppression of carbon contamination in SPSed CaF2 transparent ceramics by Mo foil. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2017, **37**(13), 4103–4107 [vid. 2020-06-24]. ISSN 0955-2219. Dostupné z: doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.04.070
- [50] NEČINA, Vojtěch a Willi PABST. Reduction of temperature gradient and carbon contamination in electric current assisted sintering (ECAS/SPS) using a “saw-tooth” heating schedule. *Ceramics International* [online]. 2019, **45**(17), 22987–22990 [vid. 2020-06-24]. ISSN 0272-8842. Dostupné z: doi:10.1016/j.ceramint.2019.07.343

Seznam použitých zkratk a symbolů

Zkratka	Význam
BPR	Ball-to-powder ratio
BCC	Prostorově centrovaná kubická mřížka
BSE	Zpětně odražené elektrony
CA	Odstředivá atomizace
EDS	Energiově disperzní spektroskopie
EDX	Energy-dispersive X-ray spectroscopic analysis
EIGA	Electrode induction inert gas atomization
FCC	Plošně centrovaná kubická mřížka
GA	Atomizace plynem
HEA	Vysoko-entropická slitina
HP	Hot pressing
MA	Mechanické legování
MEA	Středně-entropická slitina
PAS	Plasma-assisted sintering
PCA	Process controlling agent
RBM	Reactive ball milling
SE	Sekundární elektrony
SEM	Rastrovací elektronová mikroskopie
SPS	Spark plasma sintering
ÚMVI	Ústav materiálových věd a inženýrství
VA	Atomizace proudem vody
XRD	Rentgenová difraktometrie

Symbol	Jednotka	Veličina
E	J	Energie
I	A	Elektrický proud
I_{RMS}	A	Střední kvadratická proudová intenzita
Q	J	Teplo (Jouleovo)
R	Ω	Elektrický odpor
R	$J \times K^{-1} \times mol^{-1}$	Molární plynová konstanta
$S_{SLUČ}$	$J \times K^{-1} \times mol^{-1}$	Slučovací entropie
t	s	Čas
γ	mJ/m^2	Specifická povrchová energie
ΔS	m^2	Změna plochy povrchů částic
τ	s	Časový interval