

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

VLASTNOSTI SLITIN S VYSOKOU ENTROPIÍ LEGOVANÝCH KVAZIKRYSTALY

PROPERTIES OF QUASICRYSTAL-REINFORCED HIGH ENTROPY ALLOYS

DIPLOMOVÁ PRÁCE MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE AUTHOR Bc. Martin Adami

VEDOUCÍ PRÁCE SUPERVISOR

Ing. Jan Čížek, Ph.D.

BRNO 2022



Zadání diplomové práce

Ústav:	Ústav materiálových věd a inženýrství
Student:	Bc. Martin Adami
Studijní program:	Materiálové inženýrství
Studijní obor:	bez specializace
Vedoucí práce:	Ing. Jan Čížek, Ph.D.
Akademický rok:	2021/22

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

Vlastnosti slitin s vysokou entropií legovaných kvazikrystaly

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Slitiny s vysokou entropií jsou momentálně velice studovanou skupinou materiálů, zejména s ohledem na svoje jedinečné mechanické vlastnosti. Rovněž nově objevená kvazikrystalická struktura (NC za chemii 2011) díky svým specifickým vlastnostem představuje nový horizont materiálového výzkumu. Obě materiálové skupiny jsou ponejvíce zmiňovány díky svým jedinečným tribologickým vlastnostem (např. otěruvzdornost).

SPS (spark plasma sintering) představuje moderní a progresivní technologii kompaktace práškových materiálů. Při této metodě jsou částice prášku slinovány v grafitických formách za vysokých teplot a působících tlaků a elektrického proudu. Optimalizací parametrů je takto možné dosáhnout slinutých struktur prakticky bez vnitřní porozity za krátké procesní časy (řádově jednotky minut).

Úkolem studenta bude příprava SPS kompaktů směsi zvolené vysokoentropické slitiny a kvazikrystalického prášku na bázi Al–Cr–Fe a charakterizace jejich mikrostruktury a chemického/fázového složení.

Cíle diplomové práce:

- vypracovat rešerši o problematice slitin s vysokou entropií (HEA),
- vypracovat rešerši o základních charakteristikách kvazikrystalických struktur,
- seznámit studenta s technologií SPS,
- vyrobit SPS kompakty zvolené vysokoentropické slitiny s příměsí kvazikrystalického prášku,
- vyhodnotit mikrostrukturu a složení vyrobených kompaktů.

Seznam doporučené literatury:

ZHANG, Y., T. T. ZUO, Z. TANG, M. C. GAO, K. A. DAHMEN, P. K. LIAW and Z. P. LU. Microstructures and properties of high-entropy alloys. Progress in Materials Science, 61, 2014, 1.

MORAVCIK, I., J. CIZEK, P. GAVENDOVA, S. SHEIKH, S. GUO and I. DLOUHY. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered AlCoCrFeNiTi0.5 high entropy alloy. Materials Letters, 174, 2016, 53.

LI, R. T., Z. L. DONG, N. W. KHUN and K. A. KHOR. Novel Ti based metal matrix composites reinforced with Al-Cr-Fe quasicrystals approximants. Materials Science and Technology, 31(6), 2015, 688.

NOVAK, P., T. KUBATIK, J. VYSTRCIL, R. HENDRYCH, J. KRIZ, J. MLYNAR and D. VOJTECH. Powder metallurgy preparation of AlCuFe quasicrystals using mechanical alloying and Spark Plasma Sintering. Intermetallics, 52, 2014, 131.

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

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc. ředitel ústavu doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D. děkan fakulty

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá zpracováním vysokoentropických slitin s přídavkem kvazikrystalů metodou slinování plazmatickým výbojem. Cílem je posouzení vlivu obsahu kvazikrystalických částic na strukturu materiálu a jeho otěruvzdornost. Rešerše je členěna do několika sekcí. První část zaujímá obecný popis vysokoentropických slitin a kvazikrystalů, včetně jejich vlastností a způsobu výroby. Další část je věnována slinování pomocí plazmatického výboje a problematice opotřebení. V experimentální části byly vzorky slinuty při teplotě 1100 °C, podrobeny analýze pomocí skenovacího elektronového mikroskopu a rentgenové difrakci a testovány na odolnost proti opotřebení metodou pin-on-disk. Bylo zjištěno, že s rostoucím obsahem kvazikrystalických částic v materiálu dochází ke zvyšování otěruvzdornosti.

Klíčová slova

Vysokoentropické slitiny, kvazikrystaly, mechanické legování, slinování plazmovým výbojem, mikrostruktura, otěruvzdornost

Abstract

This diploma thesis deals with the processing of the high-entropy alloys with the addition of quasicrystals by the spark plasma sintering method. The aim of this thesis is to evaluate the influence of quasicrystals content on the microstructure and wear resistance. The literature review part is divided into several section. The first part is an overview of high-entropy alloys and quasicrystals, including their properties and production methods. The next part pertains to spark plasma sintering and the wear phenomenon. In the experimental part, spark plasma sintering compacts were produced at 1100 °C and an analysis was performed using scanning electron microscope as well as X-ray diffraction and their tribological properties were measured by the pin-on-disc method. It was found that increasing the content of quasicrystals triggered an improvement in the compacts' wear resistance.

Key words

High-entropy alloys, quasicrystals, mechanical alloying, spark plasma sintering, microstructure, wear resistance

Bibliografická citace

ADAMI, Martin. Vlastnosti slitin s vysokou entropií legovaných kvazikrystaly. Brno, 2022. Dostupné také z: https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/136883. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce Jan Čížek.

Prohlášení

Tímto prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma *Vlastnosti slitin s vysokou entropií legovaných kvazikrystaly* vypracoval samostatně s využitím uvedené odborné literatury a podkladů, na základě konzultací a pod vedením vedoucího diplomové práce.

V Brně dne: 27.5.2022

Podpis:

Martin Adami

Poděkování

Tímto bych rád poděkoval svému vedoucímu Ing. Janu Čížkovi, Ph.D. za cenné rady, ochotu a trpělivost při zpracování této diplomové práce. Dále bych rád poděkoval Ing. Igoru Moravčíkovi, Ph.D. za pomoc při přípravě vzorků, a také Mgr. Janu Čuperovi za pomoc při analýze vyrobených kompaktů. Závěrem děkuji svým blízkým za podporu během studia

Obsah

1	Úvod	iteratury	10
2	Rešerše li		11
	2.1	Slitiny s vysokou entropií	11
	2.1.1	Definice HEA	11
	2.1.2	Základní principy HEA – "Core effects"	13
	2.1.3	Mikrostruktura	15
	2.1.4	Vlastnosti HEAs	16
	2.1.5	Způsoby výroby	19
	2.1.6	Slitina Al _{0,2} Co _{1,5} CrFeNi _{1,5} Ti	23
	2.2	Kvazikrystaly	24
	2.2.1	Obecný popis	24
	2.2.2	Vlastnosti QC	26
	2.2.3	QC typu Al-Cr-Fe	26
	2.3	Technologie SPS	27
	2.4	Opotřebení	29
	2.4.1	Mechanismy o opotřebení	29
	2.4.2	Řešení	30
	2.4.3	Testování	30
3	Popis exp	perimentu	32
	3.1	Vstupní materiály	32
	3.2	Výroba vzorků	33
	3.2.1	Mletí HEA	33
	3.2.2	Příměs QC	33
	3.2.3	Kompaktace SPS	34
	3.3	Charakterizace vzorků	35
	3.3.1	Příprava vzorků	36
	3.3.2	Analýza mikrostruktury	36
	3.3.3	Tribologie	36
4	Výsledky	a diskuze	38
	4.1	Výchozí prášky	38
	4.2	Slinuté kompakty	44
5 6 7	Závěr Seznam p Seznam p	ooužitých zdrojů ooužitých zkratek a symbolů	63 64 69

1 ÚVOD

Běžné kovové slitiny jsou tvořeny majoritním prvkem s přídavkem dalších prvků, které ovlivňují výsledné vlastnosti daného materiálu. Oproti tomu vysokoentropické slitiny představují naprosto odlišný pohled na složení kovových materiálů. Jsou tvořeny pěti a více prvky v přibližně ekviatomárním poměru. Jedinečnost takto tvořené struktury v sobě ukrývá ojedinělé principy probíhající uvnitř těchto materiálů, díky nimž disponují zajímavými vlastnostmi, jako je např. vysoká tvrdost, nízká tepelná a elektrická vodivost, a také odolnost vůči opotřebení. Není divu, že jsou tyto slitiny stále více zkoumány, neboť jejich potenciál ještě nebyl zcela dosažen.

Kvazikrystaly, jako náhodně objevené látky vykazující nezvyklou strukturu, byly objeveny v 80. letech minulého století. Zpočátku tento objev čelil velkému skepticismu, neboť sledované strukturní složení vykazovalo do té doby nepochopitelné zákonnosti, zejména četnosti osy rotace, které se zcela vymykaly běžným krystalickým látkám. Ačkoliv jejich struktura stále nebyla zcela jednoznačně popsána, vykazují tyto materiály slibné vlastnosti, především v oblasti tribologie.

Poškození otěrem představuje ve strojírenské praxi značný problém. Zanedbávání této problematiky vede k nevratným poškozením strojních součástí, což ve výsledku zvyšuje energetickou i finanční zátěž. Ba dokonce je často příčinou nehod a tragédií. Účinná obrana vůči poškození otěrem spočívá ve vhodném použití maziv. Jiná cesta pro snížení opotřebení otěrem souvisí s nanášením vhodných odolných povlaků na povrch namáhaného materiálu, případně v odolnosti materiálu samotného.

Cílem této práce byla výroba vysokoentropické slitiny cestou mechanického legování a její následná kompaktace s příměsí kvazikrystalických částic metodou SPS (spark plasma sintering, slinování plazmovým výbojem). Hlavní motivací bylo studování výsledné mikrostruktury vyrobených kompaktů a především následné testování jejich odolnosti vůči otěru.

2 REŠERŠE LITERATURY

V následující kapitole je pojednáno o vysoce entropických slitinách, jmenovitě o historii vzniku, rozdělení dle daných definic, a především o základních principech, které tyto materiálech vykazují. Zvláštní pozornost je věnována slitině Al_{0,2}Co_{1,5}CrFeNi_{1,5}Ti, která je součástí experimentu této práce. Dále jsou popsány základní informace o kvazikrystalech a jejich specifické vlastnosti, přičemž speciální pozornost je věnována kvazikrystalům systému Al-Cr-Fe, které jsou součástí experimentálního plánu a popis technologie slinování plazmovým výbojem. Závěr kapitoly je věnován problematice poškození materiálů otěrem a jeho testování.

2.1 Slitiny s vysokou entropií

Slitiny s vysokou entropií (high-entropy alloys, dále jen HEA) zaznamenávají zvýšenou pozornost především z důvodu jejich unikátního složení, mikrostruktury a mechanických vlastností. Nejčastěji se jedná se slitiny složené z pěti a více prvků v přibližně ekviatomárním složení [1].

První základy HEA byly položeny koncem 18. století německým chemikem a metalurgem K. F. Achardem, který se zabýval výrobou a následným studováním základních vlastností slitin s více hlavními prvky (nejčastěji pěti až sedmi). Ačkoliv ve své práci poukazoval na fakt, že vlastnosti jednotlivých slitin se výrazně liší oproti čistým kovům a je zapotřebí dalšího testování, zůstala tato práce u dalších světových metalurgů bez odezvy a postupně zůstala v zapomnění [2].

O počátek hlubšího poznání v oblasti HEAs se koncem 20. století zasloužili nezávisle na sobě J. W. Yeh na Taiwanu a B. Cantor ve Velké Británií, a kteří svými studiemi významně změnili dosavadní konzervativní pohled na složení slitin. Cantor a kol. se ve své práci [3] v roce 1981 zabývali přípravou ekviatomárních slitin za použití až 20 různých prvků. Bylo zjištěno, že pětisložková slitina Fe₂₀Cr₂₀Mn₂₀Ni₂₀Co₂₀ byla tvořena jediným tuhým roztokem s kubickou plošně středěnou krystalickou mřížkou (FCC). Tato publikace byla zveřejněna následně až v roce 2004. Yeh se vícesložkovými slitinami zabýval od roku 1995. Domníval se, že vysoká slučovací entropie hraje významnou roli při tvorbě jednofázového tuhého roztoku u HEA namísto vytváření intermetalických fází (IF). Spolu se svým studentem K. H. Huangem v roce 1996 začali s výzkumem přibližně 40 ekviatomárních slitin s pěti až devíti složkami a následně u těchto slitin pozorovali jejich mikrostrukturu, tvrdost a korozní odolnost. Výsledky pozorování odhalily vysokou tvrdost jednotlivých slitin, která se pohybovala v rozmezí 590-890 HV a výbornou korozní odolnost vůči kyselinám (HCl, H2SO4, HNO3 a HF). V roce 2004 byl Yehem a kol. publikován článek [4], ve kterém se poprvé objevuje termín "vysokoentropická slitina", tudíž se dá konstatovat, že je to právě on, kdo dal vícesložkovým slitinám tento název [2, 5].

2.1.1 Definice HEA

Existuje více definic, které se snaží popsat vysokoentropické slitiny. Dnes jsou nejvíce uznávané dvě cesty. Jednou z nich je definice podle chemického složení slitiny, druhou pak definice podle velikosti entropie.

Definice dle chemického složení

Podle této definice jsou HEA definovány jako slitiny obsahující alespoň 5 a více primárních prvků, přičemž obsah jednotlivých prvků se musí pohybovat v rozmezí 5–35 at. %. Tato definice připouští i obsah doprovodných prvků, které však musí být v menším množství, než stanovených 5 at. %. Definici lze jednoduše popsat pomocí následujících rovnic:

$$n_{hlavni} \ge 5; \ 5 \ at. \ \% \le c_i \le 35 \ at. \ \% \tag{2.1}$$

$$n_{vedle\,j\check{s}i} \ge 0; \ c_j \le 5 \ at. \%,$$
 (2.2)

kde n_{hlavni} a $n_{vedlejši}$ udává počet hlavních a doprovodných prvků, c_i a c_j udává koncentraci hlavních a doprovodných prvků v at. % [6].

Definice dle entropie

Mikrostruktura HEA je ideálně tvořena pouze jednou fází. Největší podíl na výsledné struktuře slitiny, a tudíž tvorbě co nejmenšího počtu fází má právě tzv. konfigurační entropie. Tato definice formuluje HEA jako slitiny, jejichž hodnota konfigurační entropie vychází z rovnice:

$$S_{conf} = R \cdot \ln n, \tag{2.3}$$

kde S_{conf} [J·K⁻¹·mol] je konfigurační entropie systému, *R* [8,314 J·K⁻¹·mol] je univerzální plynová konstanta, *n* je počet prvků, z nichž se skládá tuhý roztok. Z rovnice (2.3) je patrné, že s přibývajícím počtem prvků roste i celková entropie systému. Pro HEA platí, že hodnota $S_{conf} \ge 1,61 \cdot R$ [1]. Hodnoty pro slučovací entropii v závislosti na počtu prvků lze vyčíst z tabulky 1.

Гарика	1	Hoan	ioty	siuco	vaci	сп	entrop	ni a	ie pod	ctu j	ргуки	v sys	stemu	[2]	•	
			•	1	•	1			_		-		-		0	1

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
S_{conf}	0	0,69·R	1,1·R	1,39·R	1,61·R	1,79·R	1,95∙R	2,08·R	2,2·R	2,3·R

Materiály s nižší konfigurační entropií, než je $1,61 \cdot R$ lze rozlišovat na tzv. středně-entropické slitiny ($0,69 \cdot R \le S_{conf} < 1,61 \cdot R$), jsou to nejčastěji slitiny o 3 až 4 prvcích. Příkladem můžou být niklové superslitiny. Dále na nízko-entropické slitiny ($0 < S_{conf} < 0,69 \cdot R$), např. oceli. Poslední skupinou jsou tzv. vysoce čisté materiály složené čistě z jednoho prvku a kde se hodnota konfigurační entropie rovná nule [6]. Přehledné rozdělení materiálu dle hodnoty konfigurační entropie lze vidět na obr. 2.1.



Obr. 2.1 Rozdělení materiálů dle hodnoty konfigurační entropie [6].

2.1.2 Základní principy HEA – "Core effects"

Za unikátními vlastnostmi a výslednými mikrostrukturami HEA, díky kterým se často odlišují od běžných konvenčních slitin, stojí několik faktorů. Mezi nejzákladnější patří: efekt vysoké entropie, vliv pomalé difuze, distorze mřížky a koktejlový efekt. Souhrnně se tyto faktory nazývají jako tzv. *core effects* [1].

Efekt vysoké entropie

Vliv vysoké entropie je v systému HEA nejdůležitější z pohledu termodynamiky, neboť právě hodnota celkové entropie určuje stabilitu a výslednou tvorbu jednotlivých fází. Obecně se předpokládalo, že u ekviatomárních, nebo u koncentrací blízkých ekviatomárním slitinám budou vznikat převážně intermetalické fáze. Pokud by tato hypotéze byla správná, dal by se celkový počet fází tvořených v systému predikovat pomocí Gibbsova fázového pravidla, které je dáno vztahem:

$$P = C + 1 - F, (2.4)$$

kde P je počet fází, C je počet komponent, F je počet stupňů volnosti. To by v praxi znamenalo, že u šestisložkové slitiny by v invariantním systému (= bez stupňů volnosti) existovalo celkem 7 fází. Bylo však zjištěno, že HEA mají tendenci tvořit mnohem jednodušší strukturu a typicky se skládají z mnohem menšího počtu fází, přičemž místo intermetalických fází mají převážně snahu tvořit komplexní tuhý roztok [1, 7].

Tvorba jednotlivých fází v systému se řídí dle rovnice pro Gibbsovou volnou energii:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S, \tag{2.5}$$

kde *G* [J] je Gibbsova volná energie, *H* [J] je entalpie, *T* [K] je teplota a *S* [J·K⁻¹] je entropie systému. Minimální hodnota této energie představuje rovnovážný stav systému. Je-li hodnota konfigurační entropie dostatečně vysoká, dochází k převýšení vlivu celkové entalpie a následně ke vzniku tuhého roztoku bez přítomnosti dalších intermetalických fází. Hodnota entropie tuhého roztoku u HEAs je obecně mnohem vyšší než entropie intermetalik. Proto vliv vysoké entropie většinou inklinuje k tvorbě jednofázového tuhého roztoku a obecně zjednodušuje výslednou mikrostrukturu. Tento jev je lze vysvětlit obsahem vyššího počtu prvků v tuhém roztoku než u IF. Pokud se však v HEA vyskytují sloučeniny s dostatečně vysokou entalpií, může docházet k tvorbě stabilních IF. Lze konstatovat, že výsledná mikrostruktura je výsledkem mezi hodnotou entropií tuhého roztoku a entalpií intermetalik [2, 6, 7, 8].

Vliv pomalé difuze

Difuze a kinetika fázového přechodu u HEA probíhá mnohem pomaleji, než je tomu u běžných, konvenčních slitin. Tento jev je způsoben především dvěma skutečnostmi. Přítomnost rozdílných sousedních atomů v uzlových bodech krystalové mřížky vede k rozdílným meziatomovým vzdálenostem, a tudíž i k rozdílům v jejich meziatomových vazbách. V okolí atomů se tak tvoří místa s vyšší, či nižší lokální energií. Během difuze pak mohou nastat dva případy. Atom přeskočí ze svého místa do vakantní nízkoenergetické oblasti a uvízne v "energetické pasti" (viz obr. 2.2). Pro jeho další pohyb je nutné zvýšit jeho aktivační energii, aby mohl překonat pomyslnou bariéru. V opačném případě atom přeskočí do energeticky vyšší oblasti, a tudíž má i vyšší šanci se pohybovat dále bez nutnosti další aktivační energie. Obě tyto možnosti však snižují difúzní koeficient systému.

Druhý důvod, proč difuze u HEAs probíhá pomaleji, než u běžných slitin je fakt, že každý prvek obsažený v HEAs difunduje rozdílně, má rozdílný difuzní koeficient. Tato vlastnost pak výrazně ovlivňuje tvorbu nových fází, neboť prvky s nižším difuzním koeficientem nejsou schopny dostatečné redistribuce, a proto brání tvorbě nových fází [9, 10].



Obr. 2.2 Pomyslné nízkoenergetické oblasti – "pasti" [6].

Vliv pomalé difuze však přímo ovlivňuje výsledné vlastnosti daných HEA. Díky tomuto efektu se tyto slitiny mohou pyšnit odolnosti vůči hrubnutí zrna, stabilitě za zvýšených teplot a v případě precipitace nových fází se dá očekávat vzhledem k pomalé difuzi jejich jemnozrnná struktura [9].

Distorze mřížky

Krystalová mřížka u HEA je tvořena více prvky s rozdílným atomovým poloměrem, což má za následek její deformaci. Rozdíl v deformaci mezi HEA a jednoduchými jednoprvkovými materiály pro mřížku prostorově středěnou (BCC) lze ilustrovat na obr. 2.3. Stísněné větší atomy mají tendenci od sebe odpuzovat sousední atomy, na rozdíl od menších, které mají kolem sebe mnohem více prostoru a snaží se zaujmout stabilní polohu. Napětí mřížky, které je generované její deformací, zvyšuje její vnitřní energii, což se projevuje především na mechanických vlastnostech daného materiálu. Například distorze mřížky brání pohybu dislokací – projevem je zpevňování tuhým roztokem slitiny. Deformace mřížky může být vlivem velkých atomů natolik značná, že může docházet k celkové distorzi krystalové mříže a tvorbě amorfních fází [2, 6].



Obr. 2.3 Schéma deformace mřížky BCC pro jednosložkový a pětisložkový systém [2].

Distorze mřížky dále ovlivňuje ty vlastnosti materiálu, které jsou založeny na pohybu částic skrze materiál, protože deformovaná krystalová mřížka zvyšuje jejich rozptyl a znesnadňuje jejich pohyb (viz obr. 2.4). Mezi tyto vlastnosti patří např. elektrická a tepelná vodivost. Dalším typickým důsledkem pro HEA je nízká intenzita píků při rentgenové difrakci (XRD) [2, 10].



Obr. 2.4 Zobrazení interakcí (dislokace, elektrony, fonony, rentgenové záření) skrze zdeformovanou krystalovou mřížku [10].

Koktejlový efekt

Pojem koktejlový efekt vyjadřuje určitou souvislost mezi chemickým složením a vlastnostmi slitiny. Poprvé tento termín použil v kontextu pro víceprvkové slitiny R. Ranganathan ve svém článku [11]. Víceprvková slitina vykazuje takové vlastnosti, které nemohou být dosaženy pouze působením samotných prvků. Dá se hovořit o jistém synergickém účinku daných prvků obsažených ve slitině [1, 2].

V současné době je vliv koktejlového efektu na výsledné vlastnosti HEAs stále neprobádanou oblastí. Dosud není vysvětlen fundamentální princip jednotlivých jevů, tudíž se nedá zcela jistě predikovat chování takové slitiny [1].

2.1.3 Mikrostruktura

Obecně pro tvorbu substitučního tuhého roztoku ve slitinách platí tzv. Hume-Rotheryho pravidla:

- Rozdíl ve velikosti atomů nesmí být vyšší než 15 %.
- Krystalová mřížka obou prvků musí být totožná.
- Podobnost v počtu valenčních elektronů.
- Blízka hodnota elektronegativity u obou prvků [1].

Pro HEA však tyto pravidla neplatí zcela. Například slitina AlCoCrFeNiTi tvořena BCC tuhým roztokem [12] se skládá jak z prvků s FCC mřížkou (Al, Ni), tak i BCC (Cr, Fe) či šesterečnou těsně uspořádanou mřížkou HCP (Co, Ti). Al a Cr mají dále výrazně nižší elektronegativitu než ostatní prvky. Z toho plyne, že nadřazenost nad Hume-Rotheryho pravidly má právě hodnota konfigurační entropie daného systému, a právě ta nejvyšší měrou ovlivňuje výslednou mikrostrukturu a případnou tvorbu tuhých roztoků [1].

Guo a spol. [13] stanovil pro predikci výsledné mikrostruktury dané HEA slitiny parametr VEC (valence electron concentration, koncentrace valenčních elektronů), který je dán následujícím vztahem:

$$VEC = \sum x_i \cdot VEC_i, \tag{2.4}$$

kde x_i jsou atomární procenta i-tého prvku a VEC_i je koncentrace valenčních elektronů i-tého prvku [13].

Tento přístup byl použit pro slitinu $Al_xCrCuFeNi_2$, kde bylo zjištěno, že při nízkém obsahu Al je slitina tvořena tuhým roztokem FCC. S rostoucím obsahem Al pak dochází k poklesu hodnoty VEC a vytváří se stabilnější tuhý roztok BCC.

Tuhý roztok tvořený krystalovou mřížkou BCC lze očekávat při hodnotě VEC < 6,8 a tuhý roztok s mřížkou FCC se dá predikovat pro hodnotu VEC > 8. Hodnoty VEC v intervalu mezi tvorbou BCC a FCC představují vznik duplexní slitiny, která je tvořena směsí BCC a FCC tuhých roztoků (viz obr. 2.5) [13].



Obr. 2.5 Struktury tuhého roztoku vybraných HEA podle VEC rozdělení [14].

2.1.4 Vlastnosti HEAs

V předchozích kapitolách byly nastíněny charakteristické principy vyskytující se v systému HEA, od kterých se následně odráží jejich specifické vlastnosti. Vlivem pomalé difuze lze očekávat stabilitu za vysokých teplot, vlivem distorze mřížky pak nízkou tepelnou a elektrickou vodivost. V případě obsahu korozivzdorných prvků, jako jsou například Cr a Ni se dá očekávat i vysoká korozivzdornost těchto slitin.

Mechanické vlastnosti HEA jsou velmi různorodé a odvíjí se výhradně od struktury jejího tuhého roztoku. Slitiny, které jsou tvořeny tuhým roztokem FCC, jsou plastické a vykazují nižší pevnost v porovnání se slitinami tvořené výhradně tuhým roztokem BCC. Takové slitiny jsou naopak charakterizovány nižší plasticitou [15].

V následujících řádcích jsou uvedeny některé tyto vlastnosti v kontextu se zkoumanými slitinami.

Tvrdost

Obecně se mechanické vlastnosti HEA dají ovlivnit podílem BCC a FCC tuhých roztoků – změnou chemického složení daných slitin. Příkladem je slitina $Al_xCoCrFeNi$, u které byl zkoumán vliv podílu Al. S rostoucím podílem Al se slitina původně tvořená tuhým roztokem FCC transformovala na tuhý roztok BCC, přičemž došlo až k pětinásobnému nárůstu tvrdosti (viz obr. 2.6) [16].

Ke zvýšení tvrdosti slitiny může docházet i z důvodu tvorby IF, například z důvodu zvýšení obsahu jednoho z prvků slitiny. V práci [17] studovali vliv obsahu Nb ve slitině AlCoCrFeNi. S nárůstem podílu Nb docházelo k tvorbě Lavesovy fáze typu (CoCr)Nb s HCP krystalickou mřížkou. Zvýšený podíl této fáze vedl ke zvýšení tvrdosti, jak znázorňuje obr. 2.7 [17].



Obr. 2.6 Vliv struktury tuhého roztoku na tvrdosti v závislosti na obsahu Al [16].



Obr. 2.7 *Vliv obsahu Nb na tvrdost slitiny AlCoCrFeNb_xNi* [17].

Vlastnosti za zvýšených teplot

Při namáhání za zvýšených teplot dochází ke zvýšení plasticity na úkor snížení pevnosti slitiny. Vlivem pomalé difuze se však předpokládá, že si HEA své mechanické vlastnosti uchovají i za zvýšených teplot. Příkladem je slitina Al_{0,5}CoCrCuFeNi, na které byl právě studován vliv rostoucí teploty na její mechanické vlastnosti. Slitina připravována metodou obloukového tavení ve vyžíhaném stavu vykazovala mnohem lepší mechanické vlastnosti než běžná austenitická korozivzdorná ocel. Bylo zjištěno, že v intervalu teplot 300–600 °C dochází k vytvrzování slitiny způsobenou precipitací z přesycené tuhé fáze BCC a z IF bohatých na Cu.

Tento jev lze pozorovat na obr. 2.8. Slitina však nedosahuje takových mechanických vlastností za tepla, aby se mohla rovnat superslitinám na bázi Ni [18]. Řešením může být přídavek žáruvzdorných kovů do složení slitiny, jako jsou např. Nb, Ta, Mo, W a Zr [8].



*Obr. 2.8 Tvrdost, mez kluzu, mez pevnosti a tažnost v závislosti na teplotě pro slitinu Al*_{0,5}*CoCrCuFeNi* [18].

Vlastnosti za snížených teplot

Pro slitiny tvořené především tuhým roztokem BCC může být kritické použití nízké teploty, protože tento typ mřížky vykazuje tranzitní chování. Na druhou stranu za snížených teplot vykazují mnohem vyšší pevnosti, než je tomu u mřížek FCC [15].

Vliv nízké teploty na mechanické vlastnosti byl zkoumán na slitině AlCoCrFeNi, tvořené jednofázovým tuhým roztokem BCC za teploty kapalného dusíku (-196 °C). Pro tuto slitinu nebylo vypozorováno žádné tranzitní chování. V porovnání s pokojovou teplotou vykazuje slitina mnohem vyšší mez kluzu právě za teploty kapalného dusíku (viz obr. 2.9) [19].



Obr. 2.9 Tahový diagram slitiny AlCoCrFeNi a) za teploty 20 °C b) -196 °C [19].

Odolnost proti opotřebení

Odolnost proti otěru patří mezi nejvýznamnější vlastnosti HEA, proto se na tuto oblast zaměřuje čím dál více studií. Například pro slitinu Al_xCoCrCuFeNi byl zkoumán vliv obsahu Al na odolnost proti adheznímu opotřebení. Bylo zjištěno, že se zvyšujícím se obsahem hliníku dochází k vzrůstajícímu podílu tvrdé BCC fáze, a tudíž s tímto jevem roste i celková tvrdost. Koeficient opotřebení klesá a mění se mechanismus opotřebení – z delaminačního opotřebení na oxidační. Závislost obsahu Al na tvrdosti a opotřebení lze vidět na obr. 2.10 [20].



Obr. 2.10 Tvrdost dle Vickerse a koeficient opotřebení slitiny Al_xCoCrCuFeNi s různým obsahem Al [20].

2.1.5 Způsoby výroby

Metody výroby HEA lze rozdělit do kategorií dle skupenství, v jakém se výchozí materiál pro výrobu nachází. Jedná se o metody přípravy z pevné, kapalné i plynné fáze. Výsledné produkty HEA mohou být ve formě objemových odlitků, vysoce legovaných prášků, vláken, či tenkých povlaků [2].

Výroba HEA z tuhé fáze se provádí tzv. mechanickým legováním. Jedná se o metodu využívající prášky čistých kovů nebo prášky již legované. Tato metoda patří mezi čím dál využívanější metody pro výrobu menších vzorků, proto své uplatnění nachází především v oblasti výzkumu. V současné době je však nejčastější metodou výroby příprava z kapalné fáze. Jedná se zejména o metody obloukového tavení a indukčního ohřevu, tedy metody metalurgické. Mezi metody přípravy z kapalné fáze patří i povlakovací metody žárovým nástřikem a laserové navařování. Z plynné fáze se pak HEA připravují ve formě tenkých povlaků. Využívanou metodou jsou zde zejména procesy PVD (physical vapour deposition, fyzikální depozice z plynné fáze), např. magnetronové naprašování [1, 2, 15].

Na následujících řádcích budou popsány vybrané metody přípravy HEA materiálů. Jelikož se práce zaobírala metodou mechanického legování, bude právě tato metoda popsána nejpodrobněji.

Obloukové tavení (arc melting)

K tavení daného materiálu se využívá vysokých teplot, kterých je schopen dosáhnout elektrický oblouk mezi wolframovou elektrodou (záporná) a elektrodou kelímku v peci (kladná). Během procesu může teplota dosahovat teploty až 3000 °C. Teplota tavení je regulována velikostí elektrického proudu procházejícím elektrickým obloukem. Díky vysokým teplotám oblouku je tato metoda schopna roztavit všechny prvky, ze kterých se běžně HEA připravují, tudíž je vhodná mj. i na přípravu žáruvzdorných vysokoentropických slitin, které se skládají z prvků s vyšší teplotou tavení. Nevýhodou je fakt, že u prvků s výrazně nižší teplotou tavení může docházet k odpařování. Pro tyto prvky je mnohem vhodnější metoda indukčního ohřevu. Schéma pece pro obloukové tavení je zobrazeno na obr. 2.11 [1, 21].



Obr. 2.11 Schéma pece pro obloukové tavení [22].

Fyzikální depozice z plynné fáze (PVD naprašování)

Obecně je metoda naprašování jedna z možností depozic z plynné fáze. Princip spočívá v "bombardování" neboli odprašování povrchu pevného terče (katody) pomocí iontů pracovního plynu, kterým je nejčastěji argon. Tyto odprášené atomy se poté rozptylují na povrchu substrátu (anody) a vytváří na něm tenkou vrstvu. Ionizace pracovního plynu je způsobena vznikem doutnavého výboje pomocí stejnosměrného napětí a nízkého tlaku v pracovní komoře, ve které k danému ději dochází. Schéma této metody je ilustrováno na obr. 2.12. Terče jako zdroj HEA materiálu se nejčastěji vyrábějí metodou tavení, nebo pomocí mechanického legování a následným slinováním. Nevýhoda povlakování touto metodou spočívá v obtížnosti zajistit ekviatomární složení daného povlaku [5, 22].



Obr. 2.12 Schéma metody naprašování pro výrobu HEA povlaků [23].

Mechanické legování

Příprava HEA z tuhé fáze probíhá metodou mechanického legování (ML). Výchozím materiálem pro přípravu těchto slitin jsou vysoce čisté prášky, ze kterých se daná slitina skládá. Princip spočívá v mletí těchto prášků ve vysokoenergetickém mlýně za přítomnosti vhodného mlecího média, nejčastěji kovových kuliček. V průběhu procesu pak nastává několik dějů vedoucích k rovnovážnému složení výsledného prášku, kde by každá samotná částice namletého prášku měla být za ideálních podmínek mletí složena z výchozího poměru vložených prášků. Následně je nutné vyhotovený prášek zkonsolidovat vhodnou technikou, jako je například izostatické lisování za tepla (HIP, hot isostatic pressing) nebo slinování pomocí plazmového výboje (SPS, spark plasma sintering) [24–26].

Počátek ML se datuje ke konci 60. let 20. století zásluhou J. Benjamina [27], který se se svými kolegy zabýval možnosti výroby niklových superslitin zpevněných disperzí oxidických částic (tzv. ODS slitiny) pro použití do plynových turbín. Výroba ODS materiálů metodou ML je umožněna díky rovnoměrné distribuci oxidických částic v materiálu za současného zvyšování rozpustnosti legujících prvků během celého procesu. Dnes se touto metodou vyrábí i HEA, nicméně je tato metoda vhodná i pro syntézu materiálů s nano částicemi či kvazikrystalickými fázemi [24, 26].

V průběhu ML dochází k vzájemné interakci mezi mlecím médiem a výchozími prášky, což vede k několika souběžným procesům. Z makroskopického hlediska se mluví především o plastické deformaci částic prášků a jejich následnému deformačnímu zpevnění, spojování částic metodou studeného svařování a tvorbu intermediálních fází, které jsou však neustálými nárazy rozmělňovány. Výsledkem je velmi jemná mikrostruktura vyrobeného prášku (viz obr. 2.13). Z pohledu mikroskopického probíhají během ML difuzní procesy, které umožňují homogenitu v celém objemu prášku [24, 26].



Obr. 2.13 Schéma vzájemné interakce mezi mlecími kuličkami a samotnými částicemi prášku, šipky znázorňují směr působení sil [24].

Na začátku procesu ML dochází především ke spojování samotných částic, protože mají tendenci se plasticky deformovat na úkor jejich rozpadu. Vznikají tak částice s lamelární strukturou. Během opakovaných plastických deformací způsobených interakcí mlecího media a samotného prášku však dochází ke zplošťování těchto částic vedoucí ke snižování vzdálenosti jednotlivých mezilamelárních vrstev. Tento jev je doprovázen postupným zpevňováním samotných částic vlivem zvyšujícího se počtu dislokací uvnitř mikrostruktury a zvýšením tvrdosti. Dochází však i ke zvýšení křehkosti, což zvyšuje i následný rozpad částic, čímž dochází k celkovému zjemňování legovaného prášku. Zvýšeným rozpadem částic se generují nové povrchy, které usnadňují opětovné spojování a tvorbu aglomerátu.

Po určité době nastane mezi rozpadem a spojováním částic rovnovážný stav. V této době by již měla mít každá částice složení prvků v odpovídajícím poměru, ve kterém byly samotné prášky namíchány. Závislost velikosti částic na mlecí době lze pozorovat na obr. 2.14 [24].



Obr. 2.14 Závislost velikosti částic na době mletí [24].

Vlivem plastických deformací se uvnitř samotných částic nachází mnoho strukturních defektů jako jsou vakance, dislokace, vrstevné chyby, ale i zvýšený počet hranic zrn. Všechny tyto poruchy mají za následek zvýšenou difuzivitu prvků v matrici během procesu, což usnadňuje celkové legování prvků a zvyšuje jejich rozpustnost [24].

2.1.6 Slitina Al_{0,2}Co_{1,5}CrFeNi_{1,5}Ti

Na konkrétní systém vysoce entropické slitiny Al_{0.2}Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti bylo již provedeno několik studií, které se zaměřovaly především na její mikrostrukturu a odolnost vůči otěru. Ku příkladu v práci [28] se zabývali rozdílem v mikrostruktuře mezi touto HEA připravenou mechanickým legováním s následnou konsolidací metodou SPS a HEA připravenou metodou indukčního tavení. Dále byly zkoumány jejich mechanické a tribologické vlastnosti. Bylo zjištěno, že HEA připravená metodou práškové metalurgie vykazuje mnohem jednodušší mikrostrukturu, co se týká počtu obsažených fází. Mikrostruktura této slitiny byla tvořena především jemnozrnným tuhým roztokem FCC s rovnoměrně rozptýlenými částicemi TiC. Oproti tomu HEA vyrobená indukčním tavením byla složena z hrubozrnnějšího tuhého roztoku FCC, dále fázemi BCC a směsí intermetalických fází typu Lavesových fází a fází σ . Vznik mnoha fází u indukčně tavené slitiny byl způsoben vysokou zápornou entalpií systému a docházelo k segregaci během tuhnutí. Slitina vyrobena mechanickým legováním vykazovala i lepších mechanických vlastností, jako je tvrdost, Youngův modul pružnosti, a především pevnost v ohybu, kde hodnota u ML slitiny byla téměř dvojnásobná (2018 MPa oproti 1101 MPa). Tato skutečnost byla způsobena vysokým podílem intermetalických křehkých fází. I přes nižší mechanické vlastnosti vykazovala HEA vyrobená indukčním tavením nejlepší odolnost vůči otěru. Disponovala lepšími hodnotami než niklové superslitiny či ložiskové oceli. Otěruvzdornost pro ML HEA se výrazně snižovala s rostoucí zatěžovací silou, kde probíhalo značné delaminační opotřebení. I přes tuto skutečnost si udržela hodnoty srovnatelné s ložiskovou ocelí AISI 52000 nebo niklovou superslitinou Inconel 713.

V práci [29] se zabývali mikrostrukturou a odolností vůči opotřebení u vysoce entropické slitiny $Al_xCo_{1,5}CrFeNi_{1,5}Ti_y$ s proměnlivým složením prvků Al a Ti. Celkem byly sledovány 4 slitiny s molární koncentrací prvků $Al_0Ti_{0,5}$, $Al_{0,2}Ti_{0,5}$, Al_0Ti a $Al_{0,2}Ti$. Bylo zjištěno, že pro slitiny s molární koncentrací $Ti_{0,5}$ je mikrostruktura tvořena především tuhým roztokem FCC a minoritním obsahem deskovitého precipitátu η , jehož vznik je s rostoucím obsahem Al potlačován. Tvrdost u těchto dvou slitin byla naměřena 509 HV resp. 487 HV pro slitinu $Al_{0,2}Ti$. Dále bylo vypozorováno, že zvýšení molární koncentrace Ti vede ke zvyšování obsahu hrubého precipitátu η . Nejvyšší obsah těchto precipitátů byl pozorován na slitině Al_0Ti . Obsah Al u slitiny $Al_{0,2}Ti$ vyvolává změny tvaru těchto precipitátu a vytváří fázi η jehlicovitého tvaru. Tvrdost slitin Al_0 Ti a $Al_{0,2}Ti$ byla naměřena 654 HV, resp. 717 HV. Zvýšený nárůst tvrdosti oproti předchozím slitinám lze vysvětlit precipitačním vytvrzením. Slitiny s nižším obsahem Ti podléhají delaminačnímu opotřebení, na rozdíl od slitin s vyšším obsahem, kde je mechanismus opotřebení především oxidační. Nejlepší odolností vůči otěru vykazují slitiny Al_0 Ti a $Al_{0,2}$ Ti, přičemž pro $Al_{0,2}$ Ti je téměř dvojnásobná. Odolnost proti otěru slitiny Al_0 Ti je srovnatelná s rychlořeznou ocelí SKH51.

2.2 Kvazikrystaly

V roce 1982 se podařilo D. Shechtmanovi objevit fenomén, o němž byli do té doby vědci přesvědčeni, že nemůže existovat. Shechtman a spol. [30] si při pozorování rychle ochlazované slitiny hliníku s manganem všimli zvláštního difraktogramu, který zobrazoval desetičetnou osu symetrie. Ze začátku byl tento objev zpochybňován, neboť byla veřejnost přesvědčena, že v oblasti klasické krystalografie je desetičetná osa symetrie nemožná. Dalším důvodem byl fakt, že došlo k objevení tohoto úkazu metodou elektronové difrakce, která byla považována za méně přesnou než RTG difrakce. Více než dva roky od tohoto objevu trvalo, než Shechtman se svým týmem nasbíral dostatečný počet důkazů a mohla být vydána první publikace [30], která se zabývá existencí kvazikrystalů. V roce 1992 byla kvůli objevu kvazikrystalů pozměněna oficiální definice krystalu. Dle nové definice je krystalem každá pevná látka, která vykazuje nespojitý (bodový) difrakční diagram. V roce 2011 byla Shechtmanovi za tento objev udělena Nobelova cena za chemii [31].

2.2.1 Obecný popis

Kvazikrystaly (QC) jsou aperiodické intermetalické materiály vykazující vysoký stupeň uspořádání na dlouhou vzdálenost. Ostré stopy vzniklé difrakcí elektronů totiž představují polohové uspořádání, na které jsme zvyklí u klasických krystalických materiálů. Rozdílem mezi QC a běžným krystalem je absence translační symetrie. Pro pochopení této skutečnosti je nutné nejprve zůstat u běžných krystalických materiálů. Základním rysem ideálních krystalů je periodicita jejich základního motivu. Krystaly proto mohou vykazovat pouze dvoučetnou, trojčetnou, čtyřčetnou nebo šestičetnou osu symetrie. Důvodem je právě skutečnost, že se jejich základní motiv skládá pouze z tvarů, které jsou schopny vyplnit plochu beze zbytku. Beremeli v potaz 2D prostor, pro trojčetnou osu symetrie se jedná o rovnostranný trojúhelník. Pro čtyřčetnou osu symetrie pak čtverec apod. Tyto základní motivy pak lze operacemi, jako je například translace či rotace skládat tak, aby došlo k vyplnění celého prostoru. QC však disponují prvky symetrie, které jsou pro běžné krystaly "zakázané". Jedná se nejčastěji o pětičetnou, osmičetnou, desetičetnou a dvanáctičetnou osu symetrie. Tyto základní motivy pak nelze skládat tak, aby došlo k celkovému zaplnění plochy bez vzájemného překrývání nebo beze zbytku (pentagon, oktagon atd.) [31–33].

Objasnit uspořádání atomů v QC se podařilo až díky Penroseovu dláždění, které lze pozorovat na obr. 2.15. Tento způsob dláždění dokazuje, že je možné vyplnit celou plochu dvěma typy kosočtverců (obr. 2.16), jehož výsledná struktura bude vykazovat pětičetnou osu symetrie. Výsledný poměr počtu mezi oběma druhy kosočtverců je roven zlatému řezu. Jelikož je hodnota zlatého řezu iracionální číslo, nelze v tomto uspořádání definovat elementární buňku, která by musela mít přesně stanovený počet jednotlivých kosočtverců.

Obdoba kvazikrystalů jsou tzv. kvazikrystalické aproximanty. Jedná se o látky vykazující téměř totožnou strukturu jako QC s tím rozdílem, že u nich lze uplatnit translační symetrii [31, 33, 34].



Obr. 2.15 Penroseovo dláždění [34].



Obr. 2.16 Dva typy kosočtverců, z něhož je složeno Penroseovo dláždění [34].

Zpočátku byly QC pozorovány u rychle tuhnoucích slitin, nejčastěji typu Al-TM, kde TM značí přechodný kov. Značná část takto získaných kvazikrystalických fází byla metastabilní. Tyto QC lze připravovat pouze metodami rychlého tuhnutí, tedy metodami, kdy dochází k extrémně rychlému ochlazení taveniny. Jedna z těchto metod se nazývá melt spinning (obr. 2.17), kdy je tavenina dané slitiny vytlačována tryskou na rotující ochlazovaný kotouč, kde následně vzniká tenký pás rychle ztuhnuté slitiny [31, 34]. Touto metodou byly vyhotoveny např. kvazikrystalické fáze slitiny Al-Mn-Be [35].

Další metodou výroby QC je například mechanické legování. Příkladem takto vyrobených kvazikrystalických částic je prášek slitiny Al-Cu-Fe obsahující QC fáze [36][36]. S odstupem času bylo zjištěno, že lze metodou pomalého ochlazování vyrobit stabilní kvazikrystalické fáze. První slitinou, ve které byly objeveny stabilní ikosahedrální kvazikrystalické fáze (dvacetistěn), se stala slitina Al₆Li₃Cu [34].



Obr. 2.17 Metoda melt spinning [37].

2.2.2 Vlastnosti QC

Díky své unikátní struktuře se u QC předpovídaly značné rozdíly ve vlastnostech v porovnání s klasickými krystalickými materiály, a to především u těch, které jsou citlivé na uspořádání na dlouhou vzdálenost. Mezi tyto vlastnosti patří nízká tepelná a elektrická vodivost. Bylo zjištěno, že hodnota tepelné vodivosti pro QC Al-Cu-Fe a Al-Pd-Mn je o dva řády menší než samotný hliník a jeden a půl řádu menší než zirkon [32]. QC vykazují i vysokou tvrdost. Například ve slitině Al-Cu-Fe byla naměřena tvrdost ikosahedrální QC fáze až 995 HV [38]. QC dosahují skvělých výsledků v oblasti tribologie. Například bylo zjištěno, že koeficient tření pro ikosahedrální fází Al-Cu-Fe je v průměru 3× nižší, než je tomu u nízkouhlíkových ocelí [39]. Zajímavou vlastností, kterou QC vykazují, je možná biokompatibilita [40]. Velkou nevýhodou QC je nízká lomová houževnatost a nízká stabilita za zvýšených teplot u některých typu QC fází [32].

V návaznosti na zmíněné vlastnosti se QC nabízí např. pro aplikaci otěruvzdorných povlaků, jako náhrada za teflon v oblasti kuchyňského nádobí, či v lékařství pro chirurgické nástroje. V automobilovém průmyslu bylo zkoušeno povlakování válců motorů [32]. Další oblastí aplikace je použití QC fází pro výrobu kompozitních materiálu jako náhrada za keramické částice Al₂O₃ nebo SiC [31].

2.2.3 QC typu Al-Cr-Fe

Mezi běžně studované materiály obsahující kvazikrystalické fáze patří slitina Al-Cr-Fe. Na této slitině bylo provedeno již několik studií. Ku příkladu v práci [41] byla sledována mikrostruktura QC slitiny tohoto typu pomocí slinování kvazikrystalických prekurzorů metodou SPS. Bylo zjištěno, že výsledná mikrostruktura je velmi náchylná na slinovací teplotu. Již při slinovací teplotě 700 °C docházelo k přeměně původně metastabilní ikosahedrální

Al-Cr-Fe na stabilní dekagonální Al-Cr-Fe. Ve studii [42] byla naměřena mikrotvrdost prášku slinovaného metodou SPS o složení Al₇₀Cr₂₀Fe₁₀ 810 HV a Youngův modul pružnosti, který dosahoval hodnoty 200 GPa. Dále byl zkoumán vliv QC fází Al-Cr-Fe na vytvrzení materiálu složeného titanovou matricí [43]. Výsledkem přidání QC fází do Ti matrice bylo rapidní zvýšení mikrotvrdosti a odolnosti vůči otěru. Mikrotvrdost se zvýšila z původních 290 HV až na hodnotu 460 HV, přičemž otěruvzdornost se zvýšila téměř o 50 %. V poslední zde zmiňované práci [44] byla sledována korozní odolnost slitiny Al-Cr-Fe obsahující QC fáze vůči čistému hliníku. Bylo zjištěno, že slitina Al-Cr-Fe vyrobená konsolidací prášku obsahující kvazikrystalické prekurzory metodou SPS nevykazuje takovou korozní odolnost jako samotný Al, nicméně korozivzdornost je srovnatelná s nízkouhlíkovou austenitickou ocelí, a dokonce překonává nástrojovou ocel H13.

2.3 Technologie SPS

Mezi progresivní slinovací metody zcela jistě patří metoda SPS (spark plasma sintering, slinování plazmovým výbojem). Základy této metody se datují již do 30. let 20. století, nicméně ke značnému rozvoji dochází až od 90. let, tedy nedlouho poté, co bylo SPS současné podoby poprvé představeno v Japonsku v roce 1989. Celý proces spočívá ve slinování práškového materiálu uvnitř vodivé zápustky, která je nejčastěji vyráběná z grafitu. Méně běžná je zápustka vyrobena z karbidu wolframu (WC). Na tuto zápustku pak působí jednoosý tlak a vysoké teploty, generované pomocí elektrické energie. Na vzorek může působit jak konstantní stejnosměrný elektrický proud, tak i stejnosměrný elektrický proud v pulzním režimu, či střídavý elektrický proud. Samotná zápustka dává slinovanému materiálu výsledný tvar, tudíž se tato metoda hodí pouze pro tvorbu jednoduchých geometrií. Nejčastějším tvarem bývají puky s celkovým průměrem 10–30 mm. Jednoosý tlak je generován pomocí dvou speciálních pístů, které zároveň slouží jako elektrody pro přenos elektrického proudu [45, 46].

Mezi hlavní přednosti SPS patří především rychlost ohřevu, která může dosahovat hodnot až 1000 °C/min a možnost slinování vzorků při nižší teplotě, než je tomu u běžných metod. Vysoká rychlost ohřevu v kombinaci s nižší celkovou teplotou nutnou pro slinování má za následek potlačování hrubnutí zrna. Proto se touto metodou dají připravit vzorky s ultrajemnou strukturou, v ojedinělých případech i nanostrukturou. Zhutnění metodou SPS probíhá vzhledem k rychlostem ohřevu v mnohem kratších časech, než je tomu u jiných metod. Doba slinování SPS se běžně pohybuje v jednotkách minut, zatímco u ostatních konvenčních metod se tato doba pohybuje v řádu hodin [26, 45].

Princip slinování SPS je z části podobný metodě slinování za tepla, jako je metoda HIP (hot isostatic pressing, izostatické lisování za tepla). Rozdíl spočívá v generovaném teple, které nevychází z vnějšího zdroje, ale je generováno vnitřním ohřevem pomocí elektrického proudu. Dále celý proces probíhá nejčastěji ve vakuu, případně v ochranné atmosféře (nejčastěji argon nebo dusík), nebo i na vzduchu. Jednoduché schéma zařízení SPS lze vidět na obr. 2.18. Celkové zařízení se skládá z tlakové slinovací komory, která musí odolávat vysokým teplotám, a proto je nutné ji průběžně chladit. Jako chladící médium se nejčastěji používá voda. Jednoosý tlak vyvoláván speciálními písty dosahuje hodnot až 100 MPa. Důležitým prvkem je i zdroj elektrického proudu, který generuje stejnosměrný proud v jednotkách tisíc ampér. Dalšími součástmi jsou mechanismy pro kontrolu ochranné atmosféry a měřicí přístroje pro sledování teploty, tlaku a pozic pístů. Mezi hlavní parametry SPS slinování patří teplota, tlak a doba slinování. Všechny tyto parametry se vždy volí v závislosti na daném slinovaném materiálu [45, 47].



Obr. 2.18 Schéma zařízení pro SPS slinování [46].

SPS metoda je vhodná pro zhutňování materiálů, které by jinými konvenčními technikami slinovat nešly. Jedná se především o pokročilé keramiky na bází karbidů nitridů, či boridů. Dále je možné zhutňovat materiály vykazující malé deformace, materiály odolné vůči otěru, nebo biomateriály. Metodou SPS lze slinovat vzorky vodivé i nevodivé.

Mechanismy ohřevu a slinování probíhající během metody SPS dosud nebyly zcela objasněny. Obecně se předpokládá teorie, díky níž dostala tato metoda i svůj název, vzniku jiskrových výbojů a plazmatu v průběhu zhutňování. Dle této teorie se v průběhu slinování za pomocí vysoce energetického stejnosměrného proudu generují mikroskopické neboli jiskrové výboje v mezerách mezi jednotlivými částicemi materiálu, případně v místě jejich kontaktu. Díky těmto výbojům dochází k ionizaci plynů uvolněných ze vzorků a následně dochází ke tvorbě plazmatu a lokálnímu nárůstu teplot, které mohou dosahovat až tisíců stupňů Celsia. Vysoká teplota pak umožňuje nejprve odpaření a následné natavení povrchu částic a tvorbu krčků spojujících jednotlivé částice mezi sebou. Ke tvorbě krčků a následnému slinování dochází pomoci difuze. Celý proces lze vidět na obr. 2.19. K samotnému ohřevu dochází i pomocí tzv. Jouleova tepla. Jedná se o teplo generováno odporem materiálu při průchodu elektrického proudu. U vodivých materiálu dochází k ohřevu samotného materiálu, tak i celé formy, kdežto pro nevodivé materiály dochází k přenosu tepla pouze z ohřívané formy na samotné částice materiálu [45, 47].



Obr. 2.19 Mechanismus přenosu materiálu při SPS slinování [45].

2.4 Opotřebení

Při vzájemném kontaktu dvou a více materiálů, případně při interakci materiálu s vnějším prostředím dochází k nevratné změně povrchu materiálu, jeho opotřebení. Tyto nevratné změny mohou dospět až do mezního stádia, kdy daná například strojní součást ztrácí svoji funkčnost. To může mít za následek nutné odstavení celého stroje a ve výsledku to vede k značným finančním ztrátám. Odhaduje se, že více než polovina případů poruchových prostojů strojních zařízení je způsobeno právě opotřebením [48].

2.4.1 Mechanismy o opotřebení

Celkem se rozlišuje 6 základních druhů mechanismů opotřebení, a to adhezivní, abrazivní, erozivní, kavitační, únavové a vibrační. Ve skutečnosti však nastává častá kombinace jednotlivých mechanismů, přičemž může nastat situace, kdy opotřebení jednoho typu vyvolá poškození jiným mechanismem. V procesech opotřebení se částice opotřebovaného povrchu mohou přemisťovat v rámci jednoho povrchu, zejména plastickou deformací. Dále se mohou přenášet na druhý povrch, případně může docházet k jejich odtrhávání z povrchu materiálu. Všechny tyto účinky se projevují ve zhoršování kvality povrchu, přičemž může dojít až k meznímu stavu, kdy povrch přestane plnit svou funkci [48–50]. V následujících řádcích je pojednáno o dvou hlavních fyzikálních typech opotřebení: adhezivnímu a abrazivnímu.

Adhezivní

Adhezivní opotřebení nastává při relativním pohybu dvou těles, kde majoritní příčinou je nerovnost funkčních povrchů. Z důvodu mikronerovností nedochází během jejich vzájemného pohybu ke styku na celé ploše, ale pouze v lokálních místech. Při tomto vzájemném pohybu dochází ke značnému tření, které dané dotykové plošky narušují a vlivem adhezivních sil nastává tvorba mikrosvarů, které jsou při dalším namáhání porušovány. Tímto způsobem se uvolňují částice materiálu a jsou následně přenášeny z jednoho povrchu na druhý. Adhezivní opotřebení je typické například na třecích plochách kluzných ložisek, brzdných destičkách nebo kotoučích [48, 50, 51].

Abrazivní

Princip abrazivního opotřebení spočívá v oddělování částic z funkčního povrchu jednoho tělesa účinkem tvrdého a drsného povrchu, případně částicemi tělesa druhého. Abrazivní poškození vyvolává trvalou nežádoucí změnu na povrchu součásti, která je způsobena silovým účinkem jednotlivých funkčních povrchů. Tento typ opotřebení je příznačný pro součásti a stroje sloužící pro těžbu a zpracování různých surovin a stavebních materiálů [50].

2.4.2 Řešení

Existuje několik řešení, které mohou do jisté míry eliminovat poškozování daných součástí a prodloužit tím jejich životnost. Prvním řešením je volba vhodného materiálu. Sem lze zařadit i ochranu povlaky zaručujícími zvýšenou odolnost vůči otěru. Hlavní vlastností materiálu vykazující odolnost vůči otěru bývá často jeho tvrdost. S rostoucí tvrdostí však klesá i houževnatost daného materiálu, proto je k tvorbě odolných povlaků potřeba volba vhodné metody, například PVD a CVD. Jisté houževnatosti jádra materiálu lze docílit i vhodným tepelným zpracováním, například kalením.

Jiná cesta k omezení opotřebení je volba maziv. Jejich úlohou je snižování tření a eliminovat opotřebení na styku mezi vzájemně se pohybujícími se povrchy. Toho je dosaženo vložením vhodného mazacího media mezi tyto styčné plochy. Správná volba typu maziva je nedílnou součástí pro spolehlivý chod dané strojní součásti. Maziva lze rozdělit dle formy, ve kterém se v daných zařízeních vyskytují na plynná, tekutá, plastická a pevná maziva [49, 51].

2.4.3 Testování

V rámci testování tribologických vlastností daných materiálů, v tomto případě především odolnosti vůči opotřebení, se využívá řada metod. Mezi nejvyužívanější metody používané v laboratorních podmínkách patří pin-on-disc a lineární reciproční test.

Pin-on-disc

Metoda pin-on-disc se provádí na zařízení zvaném tribometr. Konstrukce tribometru je navržena tak, aby oblast, kde se provádí měření, nemohla být ovlivněna okolními podmínkami. Za tímto účelem se využívá ochranný kryt, ve kterém se průběžně měří teplota a vlhkost vzduchu. Zařízení se skládá především z elastického ramena, na kterém je připevněn přípravek, do něhož se vkládá "pin" tělísko. Testovací tělísko má nejčastěji tvar kuličky a je vyrobeno z Al₂O₃, WC, SiC, případně z ložiskových ocelí. Další podstatnou součástí pin-on-disc zařízení je třecí snímač, který umožňuje průběžně stanovovat koeficient tření. Metoda spočívá v rotačním pohybu vzorku, který je upevněn ve spodní části zařízení zvolenou rychlostí, která se běžně pohybuje v rozmezí 10–500 ot./min a současném působení "pinu" tělíska pomocí ramena na povrch vzorku. Síla, kterou působí tělísko na vzorek je většinou v intervalu 0,25 až 60 N. Nevýhoda této metody spočívá v postupném otěru samotného "pin" tělíska, jehož části ulpívají na povrchu testovaného materiálu. Schéma této metody je zobrazeno na obr. 2.20 [52].



Obr. 2.20 Schéma zařízení pro pin-on-disc metodu [53].

Lineární reciproční test

Tato metoda je vhodná pro zkoumání tribologických vlastností dvou povrchů konající mezi sebou vzájemný pohyb. Schéma této metody je zobrazeno na obr. 2.21. Princip zkoušky spočívá v konání kmitavého přímočarého pohybu vzorku, který je upevněn k desce zkušebního zařízení, zatímco na jeho povrch působí zkušební "pin" tělísko, které je upevněno na statickém rameni. Dle typu tělíska a výsledné plochy styku lze testovat bodový nebo plošný kontakt. Důležitými parametry jsou podobně jako u pin-on-disc testu velikost přítlačné síly, ale také stanovení celkového počet cyklů [54].



Obr. 2.21 Schéma zařízení lineárního recipročního testu [54].

3 POPIS EXPERIMENTU

Cílem této práce bylo vyrobit SPS kompakty dané vysokoentropické slitiny s příměsí kvazikrystalického prášku. Obsahem této kapitoly je popis jednotlivých experimentálních kroků, které vedly k výrobě těchto vzorků. Vyhodnocení mikrostruktury a složení těchto kompaktů bylo posuzováno pomocí obrazové, fázové a chemické analýzy. Závěrem byly vyhodnoceny tribologické vlastnosti vyrobených vzorků.

3.1 Vstupní materiály

V rámci této diplomové práci bylo připraveno 150 g prášku vysokoentropické slitiny Al_{0,2}Co_{1,5}CrFeNi_{1,5}Ti (vyjádřeno v molárních koncentracích). Podíly jednotlivých prášků čistých kovů byly naváženy dle tabulky 2. Výrobci a bližší specifikace výchozích prášků čistých kovů jsou uvedeny v tabulce 3.

Výchozím kvazikrystalickým práškem byl Cristome A5, výrobce Saint Gobain – Francie, vyroben metodou plynové atomizace, s nominálním složením Al₇₀Cr₂₀Fe₁₀ (at. %).

	Al	Со	Cr	Fe	Ni	Ti
[mol]	0,2	1,5	1,0	1,0	1,5	1,0
[hm. %]	1,60	26,19	15,41	16,45	26,08	14,18
[at. %]	3,23	24,19	16,13	16,13	24,19	16,13
M [g·mol⁻¹]	26,98	58,93	52,00	55,85	58,69	47,88
m [g]	2,40	39,28	39,12	23,11	24,82	21,27

Tabulka 2 Poměry čistých prvků použitých pro přípravu zvolené HEA slitiny.

Tabulka 3 Výrobce a specifikace daného prášku čistého prvku.

Prvek	Výrobce	Specifikace
Al	GTV	-45 + 20 μm, min. 99%
Со	Alfa Aesar	-44 μm, 99,5%
Ni	GTV	-53 + 15 μm, min. 99%
Cr	Sigma Aldrich	-44 μm, ≥99%
Fe	Alfa Aesar	-10 μm, 99,5%
Ti	Alfa Aesar	-44 μm, 99,5%

3.2 Výroba vzorků

3.2.1 Mletí HEA

Výroba výsledného vysokoentropického prášku probíhala metodou mechanického legování na planetovém mlýnu Pulverisette 6 (Fritsch, Německo). Navážené prášky čistých prvků byly nasypány do nádoby, která byla vyrobena z nástrojové oceli 19.573. Jako mlecí médium byly zvoleny kuličky z ložiskové oceli 100Cr6. Hmotností poměr mezi kuličkami a práškem byl 100:15.



Obr. 3.1 a) Planetový mlýn Pulverisette 6, b) Mlecí nádoba s práškem a mlecími kuličkami.

Po uzavření byla mlecí nádoba napuštěna argonem z důvodu minimalizace možné oxidace v průběhu mletí. Rychlost mletí byla nastavena na hodnotu 270 ot./min po dobu 8 hodin. Po každé uplynulé hodině mletí následovala 30minutová pauza z důvodu zchladnutí nádoby a eliminaci případných jevů způsobeným přehřátím prášku. Po uplynutí doby mletí byl výsledný vysokoentropický prášek nalepen na stěnách nádoby a na mlecích kuličkách. Z tohoto důvodu byl do nádoby přidán etanol pro jeho následnou separaci a proces mletí pokračoval dalších 8 minut za stejné rychlosti mletí (270 ot./min). Po skončení této operace následovala filtrace vyrobeného prášku přes filtrační papír pro separaci případného zbylého etanolu. Výsledný prášek byl poté vysušen v horkovzdušné troubě za podmínek 70 °C/20 min.

3.2.2 Příměs QC

Pro naše prvotní zkoumání vlivu příměsi QC na otěruvzdornost zvolené HEA slitiny byly zvoleny čtyři různé váhové podíly QC – 0, 1, 5, 15 hm. % QC částic. Vzorky byly označeny jako QC0, QC1, QC5 a QC15 (viz tabulka 4). Mísení HEA a kvazikrystalů probíhalo mícháním na horizontální lavici po dobu alespoň 2 hodin, aby byly oba prášky homogenně promíchány.

Název vzorku	Složení
QC0	HEA
QC1	HEA + 1 hm. % QC
QC5	HEA + 5 hm. % QC
QC15	HEA + 15 hm. % QC

Tabulka 4 Složení jednotlivých vzorků.

3.2.3 Kompaktace SPS

Kompaktace jednotlivých směsí prášků probíhala na přístroji pro slinování plazmovým výbojem SPS 10-4 (Thermal Technology LLC, USA), který je zobrazen na obr. 3.2. Byla použita grafitová zápustka o průměru 20 mm, výsledným tvarem slinovaných vzorků tudíž byly "puky" o tomto průměru. Při vlastním slinování byly vzorky odděleny od zápustky grafitovou fólií, aby se zabránilo případné nežádoucí kontaminaci během procesu. Z důvodu možného difundování uhlíku z grafitové fólie bylo nutné následně slinované vzorky odbrousit do dostatečné hloubky (cca 50 µm), aby nedošlo k ovlivnění výsledků zejména chemických analýz.



Obr. 3.2 Použitý model technologie SPS 10-4 (Thermal Technology, USA).

Prvotní pokus o slinování probíhal za konstantního tlaku 50 MPa a výdrži na teplotě 1150 °C. Toto nastavení nevedlo k úspěšnému slinutí, neboť výsledný prášek částečně vytekl z formy.

Úspěšné slinování všech připravených vzorků probíhalo za použití následujících parametrů. Kompaktace prášků probíhala ve vakuové komoře při konstantním tlaku na vzorek 30 MPa. V první části procesu byla rychlost ohřevu nastavena na 100 °C/min s 10 minutovou výdrží na teplotě 550 °C. Tato prodleva byla učiněna pro odstranění případných plynů obsažených mezi částicemi prášku. Poté následoval ohřev stejnou rychlostí až do teploty 950 °C. V intervalu teplot 950–1050 °C byla rychlost ohřevu snížena na 50 °C/min. Po dosažení teploty 1050 °C byla rychlost ohřevu snížena na 50 °C/min, a to až do požadované teploty 1100 °C, na které byla následně provedena výdrž v délce 10 minut. Poté byl vypnut zdroj tepla a vzorky volně chladly na pokojovou teplotu. Vývoj teploty v procesu slinování je zobrazen na obr. 3.3. Použitá slinovací teplota je vyšší, než byla použita při slinování samotného QC materiálu například v práci [43]. To je dáno požadavkem na dostatečné slinutí majoritního materiálu HEA obsaženého ve směsích. Na druhou stranu lze díky tomuto nastavení SPS procesu očekávat fázové změny v kvazikrystalickém materiálu.



Obr. 3.3 Průběh slinovací teploty procesu SPS.

3.3 Charakterizace vzorků

Cílem této části práce bylo vyrobené vzorky připravit na pozorování jejich mikrostruktury, dále na vyhodnocení jejich chemického a fázového složení a v neposlední řadě zjistit jejich odolnost vůči otěru. K analýze mikrostruktury byly použity i výchozí prášky, včetně kvazikrystalického prekurzoru.

3.3.1 Příprava vzorků

U vstupních prášků HEA i QC byla pozorována morfologie částic pomocí elektronové mikroskopie. Dále byly pro tyto prášky i pro všechny slinované vzorky zhotoveny metalografické výbrusy zalitím do pryskyřice za studena. Tyto vzorky byly broušeny na brusných papírech se zrnitostí #500–2000 na automatické leštičce vzorků (Tegramin 25, Struers, Dánsko). Následovalo leštění pomoci diamantových leštících past s velikostí zrna 3 µm a 1 µm. Jako finální úprava bylo zvoleno chemicko-mechanické leštění za pomoci roztoku koloidní siliky OP-S. Této přípravě u slinutých vzorků předcházelo odbroušení cca 100 µm vrstvy, která mohla být ovlivněna difuzí uhlíku z použité fólie při procesu SPS.

3.3.2 Analýza mikrostruktury

Výchozí práškové materiály

Pro obrazovou analýzu výchozích práškových materiálů byl použit skenovací elektronový mikroskop EVO MA15 (Carl Zeiss SMT, Německo) s urychlovacím napětím 20 kV a v pozorovacím režimu zpětně odražených elektronů (BSE). Hodnocení chemického složení, rozložení a mapování jednotlivých prvků bylo provedeno pomocí energiově disperzní spektroskopické analýzy (EDX) za pomoci detektoru Quantax (Bruker, Německo). Fázová analýza proběhla metodou XRD na difraktometru D8 Discover (Bruker, Německo) s 1D detektorem LynxEye. Použito bylo záření CuK α s Ni K β filtrem a Bragg-Brentanově uspořádáním. Rozsah úhlu 2 θ byl 10–160° s délkou kroku 0,03°. Fázové vyhodnocování probíhalo pomocí softwaru X'Pert HighScore s přidruženou databází PDF-4.

Slinuté vzorky

Obrazová analýza slinutých vzorků byla provedena pomocí skenovacího elektronového mikroskopu ULTRA PLUS (Carl Zeiss SMT AG, Německo). U všech vzorků bylo provedeno pozorování v režimu sekundárních elektronů i zpětně odražených elektronů (SE, BSE).

Chemické složení bylo sledováno pomocí metody EDX. Příslušný detektor i software byly od firmy Oxford Instruments. Dále byla provedena analýza rozložení a mapování jednotlivých prvků.

Dále na vzorcích proběhlo mapování pomocí difrakce zpětně odražených elektronů (EBSD). Tyto mapy byly snímány při urychlovacím napětí 20 kV a proudu svazku 8 nA při použité apertuře o průměru 120 µm. Vzorky byly upevněny na 70° nakloněném držáku a byly proměřovány při pracovní vzdálenosti 13,5 nm.

Fázová analýza byla zkoumána metodou XRD za stejných podmínek, jako prášky HEA a QC (viz výše).

3.3.3 Tribologie

Tribologické vlastnosti slinutých vzorků byly hodnoceny metodou pin-on-disc. Jako "pin" tělísko byla zvolena kulička z Al_2O_3 o průměru 6 mm. Všechna měření probíhala za stejných podmínek, které jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5 Parametry Pin-on-Disc testu.

Parametr	Hodnota
Teplota okolí	18 °C
Vlhkost	31 %
Poloměr dráhy	3,5 mm
Rychlost	10 cm/s
Normálové zatížení	10 N
Počet cyklů	5000

Během celého průběhu metody pin-on-disc byl zaznamenáván koeficient tření. Po skončení testu bylo provedena analýza vzniklých stop pomocí profilometru P-6. Sledovanými veličinami pro měření odolnosti vůči otěru byly koeficient tření a především opotřebení. To bylo měřeno jako úbytek materiálu na jednotkovou délku dráhy (parametr W, měřen v mm3/m) a jako úbytek materiálu na jednotkovou délku dráhy a jednotkovou sílu (parametr K, měřen v mm3/(N·m)).

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Výchozí prášky

Na obrázku 4.1 je zachycena morfologie vyrobeného HEA prášku po mechanickém legování. Lze vidět, že mechanické legování neproběhlo zcela dostatečně. Namletý prášek je tvořen velikostně rozdílnými částicemi. V případě správného ML je výsledný práškový materiál tvořen velikostně podobnými částicemi (viz kapitola 2.1.5). Zde největší aglomeráty přesahují velikost 100 µm, zatímco nejmenší částice jsou až desetkrát menší. Na obr. 4.1b je ve větším detailu znázorněna částice ve formě aglomerátu, tedy výsledek spojování několika zrn dohromady.

K vyhodnocení celkového stavu mechanického legování byl použit i metalografický výbrus průřezu práškem (obr. 4.2). Deskovité tvary jednotlivých částic prášku značí, že se HEA prášek nachází stále v prvním stádiu ML. Částice mají v sobě dostatek plasticity, aby se působením mlecího media deformovaly do protáhlých útvarů. Dalším znakem nedokonalého ML je značná lamelární struktura, která vykazuje chemickou heterogenitu jednotlivých zrnek prášku.



Obr. 4.1. Morfologie namletého výchozího prášku HEA.



Obr. 4.2 Řez částicemi prášku HEA slitiny.



Obr. 4.3 Mapa chemického složení částic prášku HEA.

Mapování chemického složení částic prášku (obr. 4.3) potvrzuje tuto chemickou heterogenitu, zejména u velkých částic. Jednotlivá zrna v částicích se skládají z oblastí tvořených pouze jedním prvkem, pozůstatek původních výchozích prášků. Naproti tomu u menších zrnek je situace odlišná. Tato zrnka již vykazují značnou strukturní homogenitu, což je znamením pro úspěšné mechanické legování.

Rozložení prvků v částicích (obr. 4.4) ukázalo jistou korelaci mezi kyslíkem a chromem. Tento děj lze pozorovat jak na práškovém výbrusu, tak i na snímku z morfologie částic. Vazba na chrom je dána vysokou vzájemnou afinitou obou prvků, přičemž obsah kyslíku mohl pocházet z původních, komerčně dodaných prášků. Celkový obsah kyslíku však byl minimální.



Obr. 4.4 Rozložení chemických prvků na práškovém výbrusu HEA.

Výsledky analýzy chemického složení připraveného HEA prášku jsou uvedeny v tabulce 6. Největších rozdílu vůči nominálnímu složení slitin zaznamenává Al, kterého je obsaženo v prášku o 50 % více, a dále Ni, jehož obsah je přibližně o 24 % nižší, než jsou teoretické hodnoty. Odchylka mezi naměřenými hodnotami potvrzuje nedokonalé ML.

Tabulka	6	Chemické	složeni
analyzova	né o	blasti prášku	HEA.

Prvek	[hm. %]	[at. %]
Al	2,4	4,8
Co	29,7	27,2
Cr	12,3	12,8
Fe	19,9	19,2
Ni	19,9	18,2
Ti	15,8	17,8



Obr. 4.5 Analyzovaná oblast prášku HEA metodou EDX.

Výchozí kvazikrystalický prášek vykazuje globulární morfologii (obr. 4.6a). Tento tvar částic je typický pro výrobu atomizací v plynné atmosféře. Velikost částic se nejčastěji pohybuje okolo 20 µm [55]. Metalografický výbrus QC prášku odhalil dendritickou strukturu jednotlivých částic (obr. 4.6b). Taková vnitřní struktura opět odpovídá procesu výroby atomizací, kde při relativně pomalém tuhnutí prášku dochází k tvorbě dendritů uvnitř jednotlivých částic. Chemické mapování tohoto vzorku vykazovalo homogenní rozložení všech zúčastněných prvků. Rozložení lze vidět na obr. 4.7. Při chemické analýze byl i u QC detekován obsah kyslíku. Dle EDX analýzy však byl jeho obsah zanedbatelný, a proto je v uvedeném chemickém složení analyzované oblasti QC prášku vynechán (tabulka 7). Výsledné složení se téměř shoduje s nominálním složením Al₇₀Cr₂₀Fe₁₀.



Obr. 4.6 a) Morfologie QC prášku, b) řez částicemi QC prášku.



Obr. 4.7 Rozložení chemických prvků QC prášku.

Tabulka 7 Chemické složení analyzované oblasti QC prášku.								
Prvek	[hm. %]	[at. %]						
Al	49,1	65,6						
Cr	33,5	23,2						
Fe	17,4	11,2						



Obr. 4.8 Analyzovaná oblast QC prášku EDX.

Fázová analýza obou práškových materiálů byla naměřena metodou rentgenové difrakce. Měření proběhlo na všech výchozích prášcích, včetně připravených směsí HEA + QC. Naměřené difraktogramy jsou zobrazeny na obr. 4.9. U čistého namletého prášku HEA (tj. vzorek QC0) byly detekovány především fáze tuhých roztoků FCC a BCC, které tvoří převážnou část celé struktury (44,9 resp. 33,9 hm. %). Dále byly ve struktuře prášku naměřeny fáze Ti- α a HCP-Co. Obě fáze vykazovaly téměř totožný hmotnostní podíl (10,6 hm. %). a disponují HCP krystalickou mřížkou. Tento výsledek opět ukazuje na nedokončený proces legování a je v souladu s výsledky práce [56], kde byly fáze na bázi Ti a Co pozorovány pouze při nízké době ML.

Dle naměřených hodnot lze dále vidět, že fázové složení prášků QC0 a QC1 se jeví jako identické, příměs 1% QC je tedy pod detekčním limitem metody XRD. S dalším přídavkem QC částic lze pozorovat rostoucí intenzitu píku přibližně na 42°. Analýzou bylo zjištěno, že se jedná o fázi Al₈Cr₅. Výskyt této fáze je dále potvrzen přítomností dalších difrakčních píků. Dále bylo objeveno malé množství IF FeAl. V místě, kde se u HEA nachází intenzivní difrakční pík tuhého roztoku BCC (přibližně 45°), byla pro QC prášek naměřena fáze typu AlCrFe₂. Je nutné poznamenat, že u fází typu FeAl a AlCrFe₂ je přesné chemické složení pouze nejbližším odhadem z důvodu nedostatečné databáze softwaru. Při analýze čistého prášku QC byla rozpoznána přítomnost kvazikrystalické fáze. Ta však také nebyla součástí používané databáze. Podle [41] a [55] by se mělo jednat o ikosahedrální fázi Al-Cr-Fe. Tato fáze je vidět i na jiných pozicích v difrakčním spektru, které jinak odpovídají IF fázi FeAl (například pro pík 45°). Dá se tedy konstatovat, že výchozí kvazikrystalický prášek je tvořen především IF typu Al₈Cr₅ s příměsí ikosahedrálních kvazikrystalických fází Al-Cr-Fe.



Obr. 4.9 XRD záznam práškových vzorků.

4.2 Slinuté kompakty

Mikrostruktury slinutých kompaktů v režimu pozorování BSE i SE jsou zobrazeny na obr. 4.10 až 4.13 a jsou seřazeny postupně dle obsahu QC prášku.



Obr. 4.10 Mikrostruktura slinutého vzorku QC0 v režimu pozorování a) BSE, včetně vybraných míst, kde byla provedena analýza EDX (viz tabulka 8) b) SE.



Obr. 4.11 Mikrostruktura slinutého vzorku QC1 v režimu pozorování a) BSE s vyznačenými místy, tvořenými QC, b) SE.



Obr. 4.12 Mikrostruktura slinutého vzorku QC5 v režimu pozorování a) BSE s vyznačenými místy, tvořenými QC b) SE.



Obr. 4.13 Mikrostruktura slinutého vzorku QC15 v režimu pozorování a) BSE, b) SE.

Dle snímků ze SEM lze usoudit, že parametry pro slinování metodou SPS byly dobře zvoleny a kompaktace proběhla úspěšně. Všechny sledované struktury vykazují minimální porozitu. Tmavé oblasti v kompaktech nejsou porozita, ale zrna jednoho z kovů, v tomto případě Al. To bylo potvrzeno metodou EDX mapování, kde lze vidět, že většina těchto oblastí je tvořena Al (případně oxidy Al₂O₃, viz obr. mapování chemického složení, obr. 4.14–4.21).

Plošná analýza chemického složení u vzorku QC0 se shoduje s nominálními hodnotami a složením původního HEA prášku. To značí, že během procesu SPS nedošlo k selektivnímu odpařování některého z prvků nebo neproběhla nežádoucí kontaminace jinými prvky.

Pro všechny vzorky lze vidět, že struktura materiálu je stále značně nehomogenní. Proti vstupním práškům lze však pozorovat vzájemné spojení prvků a tvorbu zrn, obsahujících více prvků. To potvrdila bližší bodová EDX analýza vzorku QC0, jehož sledovaná místa jsou označena na obr. 4.10a. Oblast 1 představuje pomyslný tuhý roztok, který tvoří všechny prvky HEA, neboť celkové složení je srovnatelné s nominálním složením celé slitiny. Dále se ve vzorcích objevují oblasti zřetelně odlišné od matrice společného tuhého roztoku. Tyto oblasti tvoří především Al či Al₂O₃, který se ve struktuře vyskytuje ve formě izolovaných částic (v souladu s výsledky chemického mapování), a dále chrom. Ve struktuře jsou patrné oblasti, které jsou tvořeny výhradně tímto prvkem (oblast 2 obr. 4.10a). Další analýzou EDX bylo zjištěno, že kolem těchto oblastí tvořených čistým chromem existuje mezifázové rozhraní, které je tvořeno především Cr, ale i ostatními prvky HEA (oblast 3). Dále byly ve struktuře QC0 nalezeny oblasti obohacené o Ni (oblast 4). Chemické složení měřených oblastí vzorku QC0 je uvedeno v tabulce 8.

S přídavkem QC částic byla pozorována změna ve struktuře jednotlivých vzorků. Dochází k tvorbě separovaných oblastí bohatých na Cr a Fe, kolem nichž jsou oblasti tvořené především Al. Tento jev znázorněn na snímcích mikrostruktury vzorků QC1 a QC5 (obr. 4.11a a 4.12a). S dalším růstem obsahu QC částic dochází ke zvyšování počtu těchto oblastí obohacených především o Al, Cr a Fe a jejich rozšiřování v samotné struktuře daného vzorku. Z důvodu přehlednosti bude bodová chemická analýza daných oblastí uvedena jen pro vzorek QC15 (tabulka 9, resp. obr. 4.22).

Z plošných EDX analýz lze vyčíst, že celkové složení všech vzorků se v jisté míře podobá. S rostoucím podílem QC částic dochází k postupnému obohacování především Al a Cr na úkor ostatních prvků. Růst obsahu Fe, který je také (v nejmenším podílu, Al₇₀Cr₂₀Fe₁₀) součástí QC částic je z části zastíněn lokální nehomogenitou. Výsledky plošných analýz EDX jsou uvedeny v tabulce 10.



Obr. 4.14 Mapa chemického složení vzorku QC0.



Obr. 4.15 Rozložení chemických prvků ve vzorku QC0.



Obr. 4.16 Mapa chemického složení vzorku QC1.



Obr. 4.17 Rozložení chemických prvků ve vzorku QC1.



Obr. 4.18 Mapa chemického složení vzorku QC5.



Obr. 4.19 Rozložení chemických prvků ve vzorku QC5.



Obr, 4.20 Mapa chemického složení vzorku QC15.



Obr. 4.21 Rozložení chemických prvků ve vzorku QC15.

Oblast	Hmotnostní procenta								
	Al	Co	Cr	Fe	Ni	Ti			
1	1,8	26,5	15,0	18,1	25,4	13,2			
2	_	_	99,4	_	_	_			
3	0,2	20,7	46,2	16,7	10,3	4,4			
4	1,0	14,6	2,8	6,5	56,7	18,4			

Tabulka 8 Chemické složení v daných oblastech vzorku QC0.



Obr. 4.22 Mikrostruktura vzorku QC15 s vyznačenými místy analýzy EDX.

Oblast			Hmotnostr	ní procenta		
	Al	Со	Cr	Fe	Ni	Ti
1	13,7	4,6	50,6	26,5	3,4	1,2
2	22,5	23,1	10,9	18,7	21,4	3,4
3	13,3	29,8	3,5	7,1	27,0	19,3
4	3,3	23,2	20,8	22,9	18,4	11,4

Tabulka 9 Chemické složení v daných oblastech vzorku QC15.

	Vzorek	c QC0	Vzorek	c QC1	Vzorek	QC5	Vzorek	QC15
Prvek	[hm. %]	[at. %]						
Al	2,0	4,0	2,5	4,9	4,4	8,6	9,4	17,4
Co	25,9	23,8	25,7	23,6	24,9	22,3	22,4	19,1
Cr	15,4	16,1	15,0	15,6	15,9	16,2	17,1	16,6
Fe	16,9	16,4	17,1	16,5	16,9	16,0	16,4	14,8
Ni	25,8	23,8	25,6	23,5	24,0	21,6	22,6	19,3
Ti	14,0	15,9	14,1	15,9	13,9	15,3	12,1	12,8

Tabulka 10 Plošné chemické složení jednotlivých vzorků.

Jak bylo řečeno, proces slinování způsobil větší homogenizaci mikrostruktury v porovnání se strukturou pouze namletého prášku této slitiny. U vzorku QC0 tak byla identifikován většinový podíl tuhého roztoku FCC, s pouze minimálním obsahem BCC fáze (identifikované jako mřížka α -Fe), viz obr. 4.23. Mimo tyto dvě fázi byla v tomto vzorku naměřena i intermetalická σ -fáze, typická pro austenitické korozivzdorné oceli. Výsledky fázového složení dané HEA po slinování do jisté míry korespondují se studií [28]. Zde byla mikrostruktura HEA kromě primární FCC a sekundární BCC fáze tvořena také karbidy TiC.

Tyto karbidy byly nalezeny v mikrostruktuře vzorků QC1 a QC5. Mimo toho byly u QC1 naměřeny i další karbidické fáze Fe₃C a Cr₂₆C₆. Uhlík ve struktuře může být přítomen z několika důvodů. Jako nejpravděpodobnější vysvětlení se jeví nedostatečné odbroušení těchto dvou vzorků po slinování, kdy uhlík z grafitové pásky mohl v procesu SPS difundovat do daného kompaktu hlouběji, než byla odebraná tloušťka před analýzami. Další možnost byla kontaminace v průběhu mechanického legování, kdy v průběhu procesu dochází k postupnému otěru ocelových kuliček a stěn nádoby mlýnu. Vzorky jsou nyní přeměřovány po intenzivnějším odebrání materiálu z povrchu, výsledky budou k dispozici po termínu odevzdání této práce. Mimo tyto fáze se fázové složení vzorku QC5 liší od QC1 především v přítomnosti již evidentní BCC fáze u QC5.

Podobně jako u QC0, ve vzorku QC15 karbidy detekovány nebyly. Analýza XRD odhalila přítomnost FCC i BCC fáze. Dále zde byla zjištěna přítomnost α -Fe a σ -fáze. Největší zastoupení zde ovšem měla intermetalická BCC fáze FeAl.

Celkově je z difrakční analýzy patrné, že se zvyšujícím se obsahem QC částic dochází k transformaci počátečního tuhého roztoku FCC na tuhý roztok BCC. Dále lze pozorovat, že slinováním při zvolené teplotě 1100 °C docházelo k rozpadu ikosahedrálních fází Al-Cr-Fe a přeměně na fáze stabilnější. Poměry detekovaných fází na sledovaných vzorcích jsou zobrazeny v tabulce 11.

Vzorek QC0		Vzorek QC1		Vzorek QC5		Vzorek QC15	
Fáze	[hm. %]	Fáze	[hm. %]	Fáze	[hm. %]	Fáze	[hm. %]
FCC	81,9	FCC	79,8	FCC	57,4	FeAl	30,6
α-Fe	2,9	TiC	8,6	BCC	28,2	FCC	17,6
σ	15,2	Fe ₃ C	9,7	TiC	7,6	BCC	26,1
		$Cr_{23}C_6$	1,87	$Cr_{23}C_6$	6,8	α-Fe	15,8
						σ	9,9

Tabulka 11 Fázové složení jednotlivých slinutých kompaktů.



Obr. 4.23 XRD záznam slinutých kompaktů.

Cílem metody EBSD bylo zejména vytvořit IPF mapování mikrostruktur jednotlivých SPS vzorků (inversed pole figure, inverzní pólový obrazec). Díky tomu lze mimo jiné rozeznat, zda při kompaktaci prášků nedochází například k upřednostňování krystalografických směrů. Metoda dále umožnila kvantifikovat distribuce velikosti zrn a stanovit průměrnou velikost zrna. Posledním typem analýzy byla tvorba KAM map (kernel average misorientation, průměrná dezorientace na hranicích zrn), nepřímo udávající rozsah plastické deformace v materiálu. Jinými slovy lze kvalitativně porovnat, do jaké míry byla struktura deformovaná.

Analýza EBSD pro vzorky QC0, QC1 a QC5 je v práci prezentována, pro vzorek QC15 analýza nyní probíhá a výsledky budou k dispozici po termínu odevzdání této práce.

Dle IPF map pro dané vzorky bylo zjištěno, že v procesu SPS nedochází k výraznému upřednostňování krystalografického směru a orientace jednotlivých zrn je nahodilá. Toto platilo pro všechny zkoumané vzorky. Dále bylo vypozorováno, že struktura kompaktů vykazuje bimodální rozdělení velikosti zrn. Nejvíce viditelný je tento jev v oblastech přesycených Cr. Vnitřní oblast je tvořena ultrajemnými zrny v řádu setin μ m (tento výsledek je nutné vnímat v souvislosti s rozlišením metody v řádu cca 500 nm), kdežto mezifázová oblast je tvořena mnohem hrubšími zrny, dosahující velikosti v řádu jednotek μ m. Snímky jednotlivých IPF map jsou zobrazeny na obr. 4.24 až 4.26.

Červené čáry v KAM mapách znázorňují fázová rozhraní, černé čáry pak hranice zrn. Čím jsou zrna modřejší, tím u nich došlo k menší deformaci. Výsledky tohoto pozorování odhalily, že v určitých oblastech došlo ke značné deformaci zrn. Pro všechny vzorky se jednalo zejména o oblasti tvořené tuhým roztokem FCC. KAM mapy jsou vyobrazeny na obr. 4.27–4.29.

Distribuce velikosti zrn analyzovaných vzorků jsou znázorněny pomocí distribučních i kumulativních křivek, znázorněných na obr. 4.30. Z něj lze vyčíst, že největší počet zrn byl po velikost zrna zhruba 1–1,5 µm. Přestože je daná distribuce narušena detekčním limitem analytické metody, která činila 0,5 µm, je vidět, že u všech znázorněných vzorků se nachází jen velmi málo zrn větších než 5 µm. Dále lze z distribuční funkce zjistit, že 90 % zrn je dokonce menší než 2,5 µm (pro QC1 a QC5), resp. menší než 3 µm pro QC0. Tato skutečnost činí dané materiály vysoce jemnozrnné například v porovnání s austenitickou ocelí AISI 304L připravenou rozpouštěcím žíháním při teplotě 1100 °C a následně zakalenou ve vodě, kde průměrná velikost zrna dosahuje velikosti 40 µm [57]. Numerická hodnota průměrné velikosti zrna je zcela jistě zatížena detekčními limity, nicméně z dostupných dat lze vyčíst, že velikost zrna s rostoucím obsahem QC klesá. V tabulce 12 jsou uvedeny průměrné velikosti zrn zjištěných pomocí EBSD.



Obr. 4.24 IPF mapa vzorku QCO.



Obr. 4.25 IPF mapa vzorku QC1.



Obr. 4.26 IPF mapa vzorku QC5.



Obr. 4.27 KAM mapa vzorku QC0.



Obr, 4.28 KAM mapa vzorku QC1.



Obr. 4.29 Kam mapa vzorku QC5.

Vzorek	Průměrná velikost zrna [µm]
QC0	1,41
QC1	1,26
QC5	1,18

Tabulka 12 Průměrná velikost zrn detekovaných EBSD.



Obr. 4.30 Rozdělení velikosti zrna jednotlivých slinutých vzorků. Detekční limit analytické metody byl v tomto případě 0,5 μm.

Tribologické vlastnosti byly na všech slinutých vzorcích měřeny metodou pin-on-disc (tabulka 13). Pro každý vzorek byla provedena dvě nezávislá měření. Každá stopa byla následně 4× analyzována na různých místech příslušným profilometrem. Obecně lze říci, že hodnoty koeficientu tření měly s růstem obsahu QC klesající tendenci (výjimkou byla naměřená hodnota pro QC5). V [28] byl koeficient tření pro stejnou vysokoentropickou slitinu naměřen lehce nižší. Je však nutné podotknout, že měření probíhalo jinou metodou a za použití poloviční normálové síly. Koeficient tření dané HEA byl zkoumán i v podobě povlaku za různých teplot v práci [56], kde koeficient tření za pokojové teploty vykazoval hodnot téměř o dvě desetiny menší (0,49 v [56] vs. 0,67 v této práci), v případě použití dané HEA v kombinaci s Ag byl koeficient tření ještě nižší, jmenovitě 0,43.

Hlavním výstupem tribologického testování je v této práci skutečnost, že parametry W a K, neboli úbytek materiálu na jednotkovou délku dráhy (a jednotkovou sílu) s rostoucím obsahem OC výrazně klesají. To znamená, materiál s rostoucím obsahem OC vykazuje vyšší odolnost vůči opotřebení. Tuto skutečnost znázorňuje obr. 4.31, kde má daná závislost exponenciální charakter. V zásadě existují tři možné důvody tohoto poklesu. Prvním mohou být rozdíly ve fázovém složení. S rostoucím podílem QC roste v SPS kompaktech také podíl BCC fáze, která by obecně měla vykazovat vyšší tvrdosti a odolnosti vůči opotřebení. Této teorii by odpovídala i práce [20], kde s přibývajícím obsahem Al docházelo u původní FCC slitiny k postupnému přechodu do BCC a docházelo ke zvyšování tvrdosti a snižování náchylnosti na poškození otěrem. Druhé možné vysvětlení zvýšení odolnosti vůči otěru může spočívat ve zjemňující se mikrostruktuře, neboť s rostoucím obsahem QC částic zároveň dochází ke snižování průměrné velikosti zrna. Zajímavé zjištění lze také vyčíst z KAM map, kdy je patrné, že s rostoucím obsahem QC částic dochází k větší deformaci uvnitř struktury. To by ve výsledku rovněž mělo vést k většímu zpevnění materiálu a potenciálně k vyšší odolnosti vůči otěru. Tento třetí, poslední potenciální důvod zvýšení odolnosti proti otěru však vyžaduje hlubší analýzu a bude zkoumán v navazující studii.

Rostoucí odolnost vůči otěru s přibývajícím obsahem QC částic Al-Cr-Fe byla zaznamenána i v práci [55], kde byl jako matrice použit čistý Ti. Zde odolnost vůči otěru rostla až do obsahu QC 20 hm. %. Stejný jev byl potvrzen i v [58], kde byl opět čistý prášek Ti slinován metodou SPS s různým přídavkem QC částic Al-Cr-Fe. Bylo zde však objeveno, že nejlepší odolností vůči otěru disponuje samotný slinovaný QC prášek.

Vzorek	Parametr W [×10 ⁻³ mm ³ /m]	Parametr K [×10 ⁻⁴ mm ³ /N·m]	Koeficient tření [-]
QC0	2,55	2,55	0,67±0,09
QC1	2,24	2,24	0,65±0,01
QC5	1,52	1,52	0,59±0,02
QC15	0,85	0,85	0,62±0,06

Tabulka 13 Výsledky pin-on-disk testu.



Obr. 4.31 Závislost parametru K na obsahu QC.

5 ZÁVĚR

Cílem práce bylo prozkoumat vliv obsahu kvazikrystalických částic typu Al-Cr-Fe ve vysokoentropické slitině Al_{0,2}Co_{1,5}CrFeNi_{1,5}Ti na její mikrostrukturu a tribologické vlastnosti. Slitina HEA byla vyrobena cestou mechanického legování s následnou příměsí kvazikrystalického prekurzoru. Namíchané směsi byly slinovány metodou SPS. Výsledné kompakty byly pozorovány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu a analyzovány pomocí energiově disperzní spektroskopie, rentgenové difrakce a difrakce zpětně odražených elektronů. Nakonec byla na vzorcích provedena tribologická zkouška metodou pin-on-disk. Z výsledků lze vyvodit následující závěry:

- Vyrobený prášek HEA odpovídal nominálnímu chemickému složení, nicméně mechanické legování neproběhlo zcela. Vnitřní struktura prášku vykazovala nehomogenitu. Kvazikrystalický prekurzor vykazoval homogenní strukturu a dosahoval nominálního předepsaného složení.
- Výchozí vysokoentropický prášek byl složen především z FCC a BCC tuhých roztoků v kombinaci s fázemi α-Ti a Co. Kvazikrystalický prášek byl složen především z intermetalické fáze typu Al₈Cr₅ s příměsí ikosahedrálních kvazikrystalických fází Al-Cr-Fe. Směsi prášků HEA + QC fázově odpovídaly nominálním hodnotám, píky QC však byly pozorovány až od obsahu QC 5 % díky limitu metody XRD.
- Slinutí jednotlivých kompaktů proběhlo úspěšně bez vzniku porozity, avšak vnitřní struktura stále vykazovala známky nehomogenity. Výsledné složení jednotlivých vzorků odpovídalo vstupním práškům.
- S rostoucím podílem kvazikrystalických částic docházelo k několika dějům:
 - a) Nárůst podílu BCC fáze ve struktuře
 - b) Zjemňování mikrostruktury, snižování průměrné velikosti zrna
 - c) Nárůst plastické deformace zrn
 - d) Zlepšení tribologických vlastností materiálu

Výzkum tohoto tématu bude nyní dále pokračovat s cílem odhalit možnosti dalšího zlepšení mechanických vlastností, vedoucí k možnému budoucímu využití do praxe.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- Y. Zhang, T.T. Zuo, Z. Tang, M.C. Gao, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, Z.P. Lu: Microstructures and properties of high-entropy alloys. Progress in Materials Science, 61, 2014, 1.
- [2] MURTY, B. S., J. W. YEH a S. RANGANATHAN. *High-entropy alloys*. Amsterdam: Elsevier, 2014. ISBN 978-0-12-800251-3.
- [3] CANTOR, B., I.T.H. CHANG, P. KNIGHT a A.J.B. VINCENT. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. Materials Science and Engineering: A [online]. 2004, 375-377, 213-218. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2003.10.257
- [4] YEH, J.-W., S.-K. CHEN, S.-J. LIN, J.-Y. GAN, T.-S. CHIN, T.-T. SHUN, C.-H. TSAU a S.-Y. CHANG. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. Advanced Engineering Materials [online]. 2004, 6(5), 299-303. ISSN 1438-1656. Dostupné z: doi:10.1002/adem.200300567
- [5] High-entropy alloys: fundamentals and applications. Editor Michael C. GAO, editor J.
 W. YEH, editor Peter K. LIAW, editor Yong ZHANG. [Switzerland]: Springer International Publishing, [2016]. ISBN 978-3-319-27011-1.
- [6] ZHANG, Yong. High-Entropy Materials: A Brief Introduction. Singapore: Springer, 2019. ISBN 978-981-13-8525-4.
- YEH, Jien-Wei. Recent progress in high-entropy alloys. Annales de Chimie Science des Matériaux [online]. 2006, 31(6), 633-648. ISSN 09473580. Dostupné z: doi:10.3166/acsm.31.633-648
- [8] MIRACLE, D. B. a O. N. SENKOV. A critical review of high entropy alloys and related concepts. Acta Materialia [online]. 2016, (122), 448-511. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2016.08.081
- [9] WANG, Xin, Wei WANG a Yongzhu FU. High-entropy alloys: emerging materials for advanced functional applications. Journal of Materials Chemistry A [online]. 2021, 9(2), 663-701. Dostupné z: doi:10.1039/D0TA09601F
- YEH, Jien-Wei. Physical Metallurgy of High-Entropy Alloys. The Minerals, Metals & Materials Society [online]. 2015, 67(10), 2254-2261. Dostupné z: doi:10.1007/s11837-015-1583-5
- [11] RANGANATHAN, S. Alloyed pleasures: Multimetallic cocktails. Current Science. 2003, 85(10), 1404-1406.
- [12] ZHOU, Y. J., Y. ZHANG a Y. L. WANG. Solid solution alloys of AlCoCrFeNiTix with excellent room-temperature mechanical properties. Applied Physics Letters [online]. 2007, 90. Dostupné z: doi:10.1063/1.2734517
- [13] GUO, S., C. NG a J. LU. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys. Journal of Applied Physics [online]. 2011, 109. Dostupné z: doi:10.1063/1.3587228
- [14] GUO, S. Phase selection rules for cast high entropy alloys: an overview. Materials Science and Technology [online]. 2015, 31, 1223-1230. Dostupné z: doi:10.1179/1743284715Y.0000000018
- [15] VESELKA, Z., F. PRŮŠA, A. ŠENKOVÁ a D. VOJTĚCH. Slitiny s vysokou entropií historie, příprava, vlastnosti a výzkum. Chemické listy. 2020, 114(1), 26-33.

- [16] KAO, Yih-Farn, Ting-Jie CHEN, Swe-Kai CHEN a Jien-Wei YEH. Microstructure and mechanical property of as-cast, -homogenized, and -deformed AlxCoCrFeNi (0 ≤ x ≤ 2) high-entropy alloys. Journal of Alloys and Compounds [online]. 2009, (488), 57-64. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2009.08.090
- [17] MA, S. G. a Y. ZHANG. Effect of Nb addition on the microstructure and properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy. Materials Science and Engineering [online]. 2012, 532, 480-486. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2011.10.110
- [18] TSAI, Che-Wei, Ming-Hung TSAI, Jien-Wei YEH a Chih-Chao YANG. Effect of temperature on mechanical properties of Al0.5CoCrCuFeNi wrought alloy. Journal of Alloys and Compounds [online]. 2010, 490, 160-165. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2009.10.088
- [19] QIAO, Jun Wei, S. G. MA, E-Wen HUANG a C.P. CHUANG. Microstructural Characteristics and Mechanical Behaviors of AlCoCrFeNi High-Entropy Alloys at Ambient and Cryogenic Temperatures. Materials Science Forum [online]. 2011, 688, 419-425. Dostupné z: doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.688.419
- [20] WU, Jien-Min, Su-Jien LIN, Jien-Wei YEH a kol. Adhesive wear behavior of AlxCoCrCuFeNi high-entropy alloys as a function of aluminum content. Wear [online]. 2006, 261, 513-519. Dostupné z: doi:10.1016/j.wear.2005.12.008
- [21] ZHANG, Yong a Qiu-Wei XING. High Entropy Alloys-Manufacturing Routes. Encyclopedia of Materials: Metals and Alloys [online]. 2020. Dostupné z: 10.1016/B978-0-12-819726-4.12123-4
- [22] ZHANG, Yong. Preparation Methods of High-Entropy Materials. High-Entropy Materials [online]. 2019, s. 65-75. Dostupné z: 10.1007/978-981-13-8526-1_3
- [23] ELANJEITSENNI, V. P., K. S. VADIVU a B. M. PRASANTH. A review on thin films, conducting polymers as sensor devices. Materials Research Express [online]. 2022, 9. Dostupné z: doi:10.1088/2053-1591/ac4aa1
- [24] SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. Progress in Materials Science [online]. 2001, 46, 1-184. Dostupné z: doi:10.1016/S0079- 6425(99)00010-9
- [25] EL-ESKANDARANY, M. S. Mechanical Alloying: Nanotechnology, Materials Science and Powder Metallurgy. 2nd. Elsevier, 2015. ISBN 978-1-4557-7752-5.
- [26] PRŮŠA, F., D. VOJTĚCH, V. KUČERA a A. BERNATIKOVÁ. Příprava ultrajemnozrnných a nanokrystalických materiálů mechanickým legováním a slinováním v plazmatu. Chemické listy [online]. 2017, 111(5), 314-321. Dostupné z: <u>http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/79</u>
- [27] BENJAMIN, John S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. Metallurgical and Materials Transactions B [online]. 1970, 1(10), 2943-2951. ISSN 1073-5615. Dostupné z: doi:10.1007/BF03037835
- [28] MORAVČÍKOVA-GOUVEA, L., I. MORAVČÍK, M. OMASTA, et al. High-strength Al0.2Co1.5CrFeNi1.5Ti high-entropy alloy produced by powder metallurgy and casting: A comparison of microstructures, mechanical and tribological properties. Materials Characterization [online]. 2020, 159. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchar.2019.110046
- [29] CHUANG, M.H., M.H. TSAI, W.R. WANG, S.J. LIN a J.W. YEH. Microstructure and wear behavior of AlxCo1.5CrFeNi1.5Tiy high-entropy alloys. Acta Materialia [online]. 2011, 59, 6308-6317. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2011.06.041

- [30] SHECHTMAN, D., I. BLECH, D. GRATIAS a J. W. CAHN. Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry. Physical Review Letters [online]. 1984, 53(20). Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevLett.53.1951
- [31] MICHALCOVÁ, A. Kvazikrystaly aneb za co byla v roce 2011 udělena Nobelova cena za chemii. Chemické Listy [online]. 2012, 106, 51-71. ISSN 1213-7103.
- [32] YADAV, TP a NK MUKHOPADHYAY. Quasicrystal: a low-frictional novel material. Current Opinion in Chemical Engineering [online]. 2018, 19, 163-169. ISSN 22113398. Dostupné z: doi:10.1016/j.coche.2018.03.005
- [33] FIALA, J. Kvazikrystaly. Pokroky matematiky, fyziky a astronomie. 1991, 36,336-346, ISSN 0032-2423.
- [34] JANOT, Christian. Quasicrystals: a primer [online]. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, c1994. Oxford classic texts in the physical sciences. ISBN 978-0-19-965740-7.
- [35] ZUPANIČ, Franc, Tonica BONČINA, Alojz KRIŽMAN, Werner GROGGER, Christian GSPAN, Boštjan MARKOLI a Savo SPAIĆ. Quasicrystalline phase in melt-spun Al-Mn–Be ribbons. Journal of Alloys and Compounds [online]. 2008, 452(2), 343-347. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2006.11.041
- [36] NOVÁK, Pavel, Tomáš KUBATÍK, Jiří VYSTRČIL, Robin HENDRYCH, Jan KŘÍŽ, Jan MLYNÁR a Dalibor VOJTĚCH. Powder metallurgy preparation of Al–Cu–Fe quasicrystals using mechanical alloying and Spark Plasma Sintering. Intermetallics [online]. 2014, 52, 131-137. ISSN 09669795. Dostupné z: doi:10.1016/j.intermet.2014.04.003
- [37] GONZALEZ, Vinas, Mancini WENCESLAO a L. HECTOR. Introduction to Materials Science [online]. Princeton University Press, 2003. ISBN 978-1-68015-927-1.
- [38] KOSTER, U., W. LIU, H. LIEBERZ a M. MICHEL. Mechanical properties of quasicrystalline and crystalline phases in Al-Cu-Fe alloys. Journal of Non-Crystalline Solids [online]. 1993, 153-154, 446-452. Dostupné z: doi:10.1016/0022-3093(93)90393-C
- [39] KANG, S.S., J.M. DUBOIS a J. VON STEBUT. Tribological properties of quasicrystalline coatings. Journal of Materials Research [online]. 1993, 8(10), 2471-2481. ISSN 0884-2914. Dostupné z: doi:10.1557/JMR.1993.2471
- [40] ANDERSON, Brian C., Paul D. BLOOM, K.G. BAIKERIKAR, Valerie V. SHEARES a Surya K. MALLAPRAGADA. Al–Cu–Fe quasicrystal/ultra-high molecular weight polyethylene composites as biomaterials for acetabular cup prosthetics. Biomaterials [online]. 2002, 23(8), 1761-1768. ISSN 01429612. Dostupné z: doi:10.1016/S0142-9612(01)00301-5
- [41] LI, R.T., Z.L. DONG, Vinod K. MURUGAN, Z.L. ZHANG a K.A. KHOR. Microstructure characterization of Al–Cr–Fe quasicrystals sintered using spark plasma sintering. Materials Characterization [online]. 2015, 110, 264-271. ISSN 10445803. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchar.2015.11.002
- [42] LI, Ruitao, Zhiyong WANG, Zhong LI, Khiam KHOR a Zhili DONG. Dynamic Fracture Mechanism of Quasicrystal-Containing Al–Cr–Fe Consolidated Using Spark Plasma Sintering. Crystals [online]. 2018, 8(10). ISSN 2073-4352. Dostupné z: doi:10.3390/cryst8100385

- [43] LI, R. T., Z. L. DONG, N. W. KHUN a K. A. KHOR. Novel Ti based metal matrix composites reinforced with Al–Cr–Fe quasicrystals approximants. Materials Science and Technology [online]. 2014, 31(6), 688-694. ISSN 0267-0836. Dostupné z: doi:10.1179/1743284714Y.0000000645
- [44] LI, R.T., Vinod K. MURUGAN, Z.L. DONG a K.A. KHOR. Comparative Study on the Corrosion Resistance of Al–Cr–Fe Alloy Containing Quasicrystals and Pure Al [online]. 2016, 32(10), 1054-1058. ISSN 10050302. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmst.2016.07.005
- [45] CAVALIERE, Pasquale. Spark plasma sintering of materials: advances in processing and applications [online]. Cham: Springer, [2019]. ISBN 978-3-030-05327-7.
- [46] POTTGEN, Rainer a Dirk JOHRENDT. Intermetallics Synthesis, Structure, Function [online]. De Gruyter, 2014. ISBN 978-1-5231-0071-2.
- [47] TOKITA, Masao. Progress of Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, Ceramics Applications and Industrialization. Ceramics [online]. 2021, 4(2), 160-198. ISSN 2571-6131. Dostupné z: doi:10.3390/ceramics4020014
- [48] PTÁČEK, Luděk. Nauka o materiálu II. 2. opr. a rozš. vyd. Brno: CERM, 2002. ISBN 80-720-4248-3.
- [49] STACHOWIAK, G. W. a A. W. BATCHELOR. Engineering tribology. Fourth edition. Amsterdam: Butterworth-Heinemann is an imprint of Elsevier, 2014. ISBN 978-0-12-397047-3.
- [50] LASEK, S. Základy degradačních procesů. Ostrava: VŠB Technická univerzita Ostrava, 2012. ISBN 978-80-248-3373-6
- [51] DAVIS, J. R. Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance. USA: Maney Publishing, 2001. ISBN 978-0-87170-700-0.
- [52] HÁJEK, J., KŘÍŽ, A.: Tribologická analýza "PIN-ON-DISC." Konference Metal 2005, 2005. Ostrava
- [53] KAUSHIK, Jalaj, Haseeb AHMAD KHAN, Abhinav TIWARI, Khalid NAFEES, Sanjeev VARSHNEY a S.P. SINGH. A review on application and optimization processes used for wear testing machine (pin on disc apparatus). Materials Today: Proceedings [online]. 2022. ISSN 22147853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2022.04.735
- [54] KYUNGMOK, K. a L. JAEWOOK. Reciprocal Sliding Friction Model for an Electro-Deposited Coating and Its Parameter Estimation Using Markov Chain Monte Carlo Method. Materials [online]. 2016, 9(4). Dostupné z: doi:10.3390/ma9040237
- [55] LI, R.T., Z.L. DONG a K.A. KHOR. Al–Cr–Fe quasicrystals as novel reinforcements in Ti based composites consolidated using high pressure spark plasma sintering [online]. 2016, 102, 255-263. ISSN 02641275. Dostupné z: doi:10.1016/j.matdes.2016.04.040
- [56] LI, Hang, Jianliang LI, Chengqi YAN, Xiafei ZHANG a Dangsheng XIONG. Microstructure and Tribological Properties of Plasma-Sprayed Al0.2Co1.5CrFeNi1.5Ti-Ag Composite Coating from 25 to 750 °C. Journal of Materials Engineering and Performance [online]. 2020, 29(3), 1640-1649. ISSN 1059-9495. Dostupné z: doi:10.1007/s11665-020-04700-5

- [57] LÓPEZ, Diana Maria, Neusa ALONSO FALLEIROS a André Paulo TSCHIPTSCHIN. Use of Electrochemical Tests for Assessment of the Effect of Erosive Particle Size on the Erosion-Corrosion Behaviour of AISI 304L Austenitic Stainless Steel. Materials Research [online]. 2016, 19(2), 451-458. ISSN 1980-5373. Dostupné z: doi:10.1590/1980-5373-MR-2015-0171
- [58] KHUN, N. W., R. T. LI a K. A. KHOR. Mechanical and Tribological Properties of Spark Plasma–Sintered Titanium Composites Filled with Different Al-Cr-Fe Quasicrystal Contents. Tribology Transactions [online]. 2015, 58(5), 859-866. ISSN 1040-2004. Dostupné z: doi:10.1080/10402004.2015.1023411

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

$K [\mathrm{mm}^3/\mathrm{N}\cdot\mathrm{m}]$	Úbytek materiálu na jednotkovou délku dráhy a jednotkovou sílu
<i>W</i> [mm ³ /m]	Úbytek materiálu na jednotkovou délku dráhy
BCC	Kubická prostorově centrovaná mřížka (Body Centered Cubic)
BSE	Zpětně odražené elektrony (Back Scaterred Electron)
CVD	Chemická depozice z plynné fáze (Chemical Vapor Deposition)
EBSD	Difrakce zpětně odražených elektronů (Electron Back Scatter Diffraction)
EDX	Energiově disperzní spektroskopie (Energy-Dispersive X-ray spectroscopy)
FCC	Kubická plošně centrovaná mřížka (Face Centered Cubic)
НСР	Hexagonální těsně uspořádaná mřížka (Hexagonal Closed Packed)
HEA	Vysokoentropická slitina (High-Entropy Alloy)
HIP	Izostatické lisování za tepla (Hot Isostatic Pressing)
IF	Intermetalická fáze
IPF	Inverzní pólový obrazec (Inversed Pole Figure)
KAM	Průměrná dezorientace na hranicích zrn (Kernel Average Misorientation)
ML	Mechanické legování
PVD	Fyzikální depozice z plynné fáze (Physical Vapour Deposition)
QC	Kvazikrystal
QC0	Výchozí vysokoentropická slitina
QC1	Vysokoentropická slitina s 1 hm. % kvazikrystalického prášku.
QC5	Vysokoentropická slitina s 5 hm. % kvazikrystalického prášku.
QC15	Vysokoentropická slitina s 15 hm. % kvazikrystalického prášku.
SE	Sekundární elektrony
SEM	Skenovací elektronový mikroskop (Scanning Electron Microscopy)
SPS	Slinování plazmovým výbojem (Spark Plasma Sintering)
VEC	Koncentrace valenčních elektronů (Valence Electron Concentration)
XRD	Rentgenová difrakce (X-Ray Diffraction)