



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

**SLITINY S VYSOKOU ENTROPIÍ PŘIPRAVENÉ SPS
KOMPAKTACÍ VYSOKOENERGETICKY MLETÝCH
PRÁŠKOVÝCH PREKURZORŮ**

HIGH ENTROPY ALLOYS FABRICATED VIA SPS COMPACTION OF HIGH ENERGY MILLED
FEEDSTOCK POWDERS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Ivan Gubán

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jan Čížek, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání diplomové práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Student: **Bc. Ivan Gubán**
Studijní program: Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Materiálové inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. Jan Čížek, Ph.D.**
Akademický rok: 2017/18

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:

Slitiny s vysokou entropií připravené SPS kompaktací vysokoenergeticky mletých práškových prekurzorů

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Přípravu binárních práškových směsí lze mj. realizovat v planetových mlýnech. Z několika možných způsobů výroby převažují zejména tvorba heterogenních směsí (bez pomoci mlecího média) a výroba legovaných, tj. mechanicky spojených prášků (za využití mlecích médií odlišných tvarů a velikostí).

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 v rámci diplomové práce bude příprava slitin s vysokou entropií pomocí postupů práškové metalurgie (tj. vysokoenergetického mletí), jejich kompaktace technologií SPS a následné hodnocení vzniklých struktur.

Cíle diplomové práce:

- vypracovat rešerši o problematice slitin s vysokou entropií (HEA),
- zvládnout základní postupy přípravy práškových směsí planetovým mísením/mletím,
- seznámit studenta s technologií SPS,
- výroba objemových slitin HEA pomocí slinování mechanicky legovaných prášků technologií SPS,
- nepovinné: pokud bude možné, snaha o depozici HEA slitin na povrch připravených substrátů technologií SPS.

Seznam doporučené literatury:

ZHANG, Y., ZUO, T. T., TANG, Z., GAO, M. C., DAHMEN, K. A., LIAW, P. K., LU, Z. P. Microstructures and properties of high-entropy alloys. Progress in Materials Science, vol. 61, pp. 1-93, 2014. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>.

MORAVCIK, I., CIZEK, J., GAVENDOVA, P., SHEIKH, S., GUO, S., DLOUHY, I. Effect of heat treatment on microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered AlCoCrFeNiTi0.5 high entropy alloy. Materials Letters, vol. 174, pp. 53-56, 2016. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.03.077>

HULBERT, D. M., ANDERS, A., ANDERSSON, J., LAVERNIA, E. J., MUKHERJEE, A. K. A discussion on the absence of plasma in spark plasma sintering. Scripta Materialia, vol. 60, pp. 835-838, 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2008.12.059>

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2017/18

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

Predmetom tejto práce bola príprava vysokoentropických zmesí CoCrFeMnNiN_x metódou mechanického legovania a ich následnej kompaktácie technológiou spark plasma sintering (SPS). Na základe spôsobu prípravy sú v práci rozlíšené tri série vzoriek. Vzorky mleté v argóne (slúžia ako etalón), vzorky mleté v dusíkovej atmosfére (sledovala sa schopnosť prášku absorbovať dusík z mleceej atmosféry), vzorky mikrolegované nitridmi FeN, CrN (skúmal sa ich potenciál disociácie a následnej difúzie do tuhého roztoku).

Prášky aj hotové kompakty boli pozorované elektrónovým mikroskopom a analyzované rentgenovou difrakciou (XRD) a energiovo disperznou spektroskopiou (EDS). Na presné stanovenie obsahu dusíka bola na práškoch vykonaná analýza metódou redukčného tavenia v inertnom plyne, ich rozmerová distribúcia bola stanovená laserovou difrakčnou metódou. Na kompaktoch sa zisťovala mikrotvrdosť, za účelom stanovenia vplyvu prítomnosti dusíka na tvrdosť jednotlivých materiálov.

Po procese mechanického legovania v dusíkovej atmosfére bola maximálna koncentrácia dusíka v štruktúre 0,208% po 24 hodinách mletia (obsah dusíka rástol lineárne s dobou mletia), na základe čoho možno prehlásiť, že metóda mletia v dusíkovej atmosfére bola úspešná. XRD namletých zmesí odhalilo existenciu jediného FCC tuhého roztoku, pričom vzorky mleté v dusíku vykazovali trend nárastu mriežkového parametra s rastúcim obsahom dusíka. V mikrolegovaných vzorkách precipitovali nitridy chrómu na hraniciach zŕn FCC tuhého roztoku. Všetky vzorky boli kontaminované zmesou oxidických vmestkov a sulfidov mangánu, ktorý bol prítomný v pôvodnom mangánovom prášku. Najvyššiu hodnotu tvrdosti vykázala duplexná vzorka. Na vzorkách mletých v dusíku bol zaznamenaný nárast tvrdosti (až 334 HV 0,3) oproti etalónovej vzorke mletej v argóne (262,9 HV 0,3), čo odzrkadľuje pozitívny vplyv dusíku rozpustenom v tuhom roztoku na pevnostné charakteristiky tejto vysokoentropickej zliatiny.

Kľúčové slová:

vysokoentropické zliatiny, mechanické legovanie, intersticiálny tuhý roztok, precipitácia, spark plasma sintering

Abstract

The subject of this thesis is preparation of CoCrFeMnNiN_x high entropy mixtures via the methods of mechanical alloying and spark plasma sintering (SPS). Three series of specimens were fabricated in this thesis: samples milled in argon (benchmark materials), samples milled in nitrogen atmosphere (to observe their ability of nitrogen absorption) and samples microalloyed with CrN, FeN nitrides (to observe their dissociation into the solid solution potential).

The fabricated powders and SPS compacts were subsequently observed by electron microscopy and their phase content by X-Ray diffraction (XRD) and elemental composition

by EDS analysis were carried out. A method of reduction melting in inert atmosphere was used to determine the exact oxygen and nitrogen content in powders, while the respective particle size distribution measured by laser diffraction method. The influence of nitrogen content on the hardness of the samples was studied via the microhardness measured.

After completing the process of mechanical alloying under the Nitrogen atmosphere was the maximal concentration of nitrogen in the structure 0,208% after 24 hours of milling (dependency on time was linear), which means, the method of milling under the Nitrogen atmosphere was successful. XRD of milled samples showed the existence of the only FCC single solid solution phase, while samples milled under the Nitrogen atmosphere showed the trend of the growth of the lattice parameter with the increasing nitrogen content. There was observed the presence of the chromium nitrides precipitates on the grain boundaries of the FCC phase in microalloyed samples. All specimen were contaminated by a mixture of metallic oxides and manganese sulphides, which were present in the default manganese powder. The greatest value of microhardness showed the duplex sample. The increase in values of microhardness (344 HV 0,3) in comparison with the standard sample (262,9 HV 0,3) was recorded on the samples milled under the nitrogen atmosphere, which conforms the positive influence of the nitrogen content on strength characteristics of this alloy.

Key words:

high entropic alloys, mechanical alloying, spark plasma sintering, interstitial solid solution, precipitation

Bibliografická citácia

GUBÁN, I. *Slitiny s vysokou entropií připravené SPS kompaktací vysokoenergeticky mletých práškových prekurzorů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. 48 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jan Čížek, Ph.D..

Čestné prehlásenie

Čestne prehlasujem, že som prácu na tému **Zliatiny s vysokou entropiou pripravené SPS kompakáciou vysokoenergeticky mletých práškových prekursorov** vypracoval samostatne, s použitím odbornej literatúry a prameňov, ktoré sú uvedené a riadne odcitované v zozname použitej literatúry.

V Brne, dňa 25.5.2018

Podpis bakalára

.....

Ivan Gubán

Podakovanie

Týmto by som sa chcel poďakovať vedúcemu diplomovej práce pánu Ing. Janovi Čížkovi, Ph.D. a pánu Ing. Igorovi Moravčíkovi, Ph.D. za vynikajúce podmienky spolupráce pri výskume, za ochotu a čas, ktorý mi venovali. Takisto by som sa rád poďakoval Andrei Novotnej za psychickú podporu a motiváciu, ktorá sa stala dôležitou súčasťou príčin vzniku tejto práce. Ďakujem

Obsah

1. Úvod	1
2. Rešerš literatúry	2
2.1. Mechanické legovanie	2
2.1.1. Princíp mechanického legovania	2
2.1.2. Základné typy mlecích zariadení	4
2.1.3. Základné premenné procesu mletia	6
2.2. Spark plasma sintering (SPS)	7
2.2.1. Konfigurácia zariadenia SPS	8
2.2.2. Princíp mechanizmu SPS	8
2.3. Zliatiny s vysokou entropiou	10
2.3.1. High entropy effect	11
2.3.2. Sluggish diffusion effect	11
2.3.3. Severe lattice distorsion effect	11
2.3.4. Cocktail effect	12
2.3.5. Mikroštruktúra HEA	13
2.3.6. Základné mechanické vlastnosti implikované štruktúrou HEA	16
2.3.7. HEA spevnené tuhým roztokom	17
3. Experimentálna časť	18
3.1. Použité materiály	18
3.2. Mechanické legovanie	20
3.3. Kompaktácia práškových preparátov metódou SPS	21
3.4. Analýzy práškových zmesí a SPS kompakto	23
4. Výsledky a diskusia	25
4.1. Mechanické legovanie	25
4.1.1. Morfológia a rozmerová distribúcia častíc mletých zmesí	25
4.1.2. Fázová a chemická analýza	29
4.2. SPS kompaktácia	33
4.2.1. Mikroštruktúra kompakto	33
4.2.2. XRD analýza kompakto	39
4.2.3. Mikrotvrdosť	41
5. Záver	43
6. Zoznam pouitej literatúry	44
7. Zoznam použitých symbolov	47
8. Zoznam použitých skratiek	48

1. Úvod

Problematika zliatín s vysokou entropiou priťahuje stále viac pozornosti materiálových vedcov. Fascinácia týmto oborom je spôsobená absolútne unikátnymi princípmi, ktoré stoja v pozadí procesov tvorby ich štruktúry, ktorej funkciou sú všetky mechanické, fyzikálne chemické a vôbec, užitočné vlastnosti. Prispieva k tomu fakt, že fundamentálne princípy, ktoré sa v tejto oblasti uplatňujú stále nie sú objasnené, pričom technický potenciál týchto zliatín vysoko presahuje možnosti konvenčných kovových materiálov.

Hoci prvé zmienky o vysokoentropických zliatinách boli evidované už v na konci 20. storočia (1981), za počiatok skutočného výskumu sa považujú až na sebe nezávislé práce Briana Cantora a Jien-Wei Yeha z roku 2004. K významnému rozvoju tohto odvetvia materiálových vied došlo až v druhej dekáde 21. storočia. V súčasnosti je možno konštatovať, že rýchlosť získavania informácií o týchto systémoch rastie exponenciálne, s plynúcim časom, no napriek tomu sú základné princípy a mechanizmy uplatňované v tejto problematike stále veľkou záhadou.

Vysokoentropické systémy možno definovať ako systémy pozostávajúce minimálne z piatich komponent, pričom zastúpenie jednotlivých komponent je minimálne 5% atomárnych. Tieto materiály sú tzv. termodynamicky stabilné, pričom najväčší stabilizačný účinok má vysoká hodnota ich konfiguračnej entropie. Tento fakt zároveň predstavuje jeden z najväčších rozdielov oproti konvenčným zliatinám, ktoré sú stabilizované väčšinou kineticky.

Vyššie uvedené dôvody sú hlavnou príčinou vzniku tejto práce, ktorej cieľom je overiť schopnosť mechanicky legovaných práškov CoCrFeMnNi absorbovať dusík z mlecej atmosféry a rozpustiť ho v tuhom roztoku. Zároveň sa skúma potenciál disociácie nitridov železa a chrómu a ich následnej difúzie do tuhého roztoku. Na vyrobených kompaktoch sa sleduje mikroštruktúra a vplyv obsiahnutého dusíka na mechanické vlastnosti.

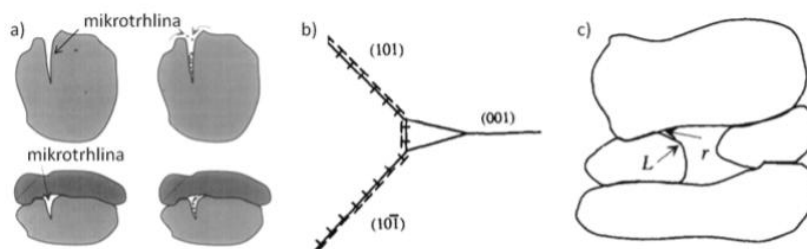
2. Rešerš literatúry

2.1. Mechanické legovanie

Metóda syntézy prášku mechanickým legovaním bola pôvodne vyvinutá pre výrobu superzliatin na báze niklu a železa spevnených oxidickou disperziou, v ktorých zabezpečovala rovnomernú distribúciu oxidických častíc pri súčasnom zvýšení rozpustnosti legujúcich prvkov. Metóda je vhodná aj na syntézu nano alebo kvazikryštalických materiálov. Zliatiny pripravené mechanickým legovaním sa mi. používajú na výrobu turbínových lopatiek, pracujúcich pri vysokých teplotách, v raketovom priemysle, pri požiadavkách na veľmi presné chemické zloženie materiálu a v poslednej dobe aj na syntézu vysokoentropických zliatin v tuhom stave. [1,2,3,4]

2.1.1. Princíp mechanického legovania

Mechanické legovanie je zvyčajne realizované vysokoenergetickým pletím práškových prekursorov. V dôsledku interakcie častíc s mletým médiom, môžeme na makroskopickej úrovni pozorovať niekoľko súbežných dejov, napríklad plastickú deformáciu častíc a ich následné deformačné spevnenie, spojovanie častíc studenými zvarmi a únavové praskanie, ktoré často vedie k úplnému rozdrveniu častice. Z mikroskopického hľadiska je možné mechanické legovanie rozdeliť do troch difúzných procesov. Prvým z nich je tvorba mikrotrhlín vplyvom únavového lomu (Obr. 2.1a) alebo nahromadením dislokácií (Obr. 2.1b) umožňujúcu difúziu atómov do trhliny za účelom zníženia povrchovej energie. Druhým typom je studeným zvaraním umožnená difúzia plynnej fázy makrotrhlinou do oblasti s nižším tlakom pár. Tretím spôsobom je difúzia atómov v mechanicky spojenej vrstve dvoch častíc prášku, spôsobujúca vymiznutie stôp po tomto spojení (Obr. 2.1c). [3]

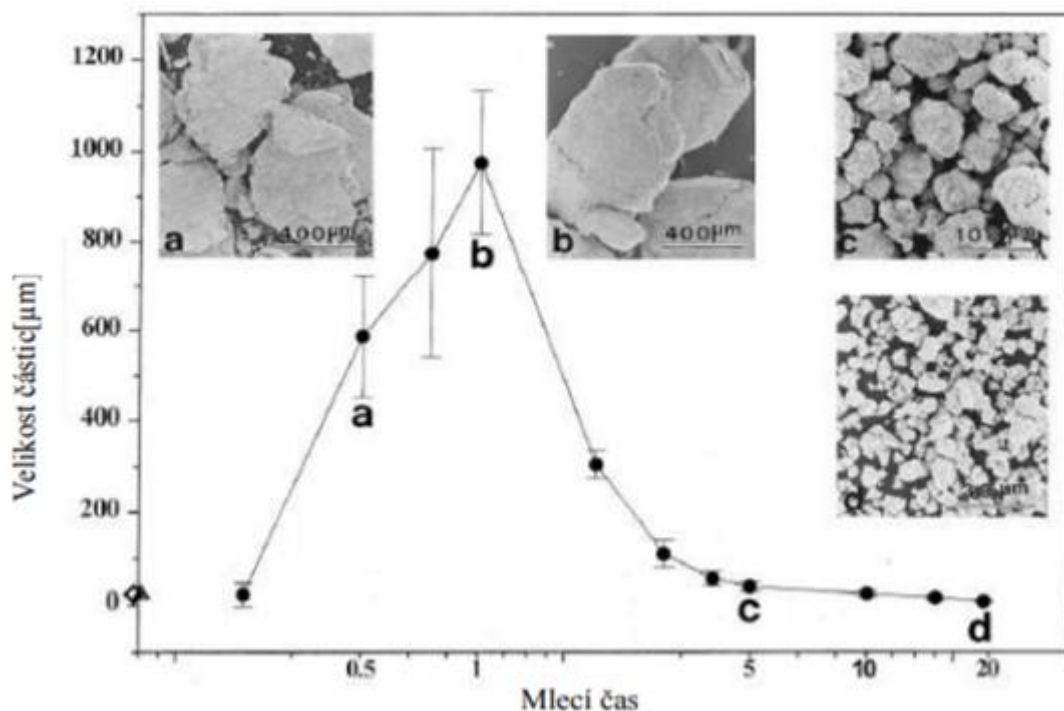


Obr. 2.1: Tvorba mikrotrhliny: a) lomom častice; b) pohybom dislokácií; c) tvorbou makrotrhliny spôsobenou studeným zvarom [5]

V procese mechanického legovania sú častice opakovane splošťované, spojované studenými zvarmi, drvené a znovu spojované. Na začiatku mletia sú častice mäkké a ich tendencia k splošťovaniu a spojovaniu sa do väčších aglomerátov je vysoká. V tejto fáze môžu byť pozorované častice s až trikrát väčším priemerom ako v pôvodnom prekurzore a tvorí sa kompozitný materiál s lamelárnou štruktúrou. Vplyvom intenzívneho deformačného spevnenia, ktoré je spojené s nárastom tvrdosti a krehkosti mletého materiálu, začína postupom času prevládať únavové praskanie častíc alebo odlupovanie krehkých segmentov

s tvarom vločiek. V tejto perióde dochádza k neustálemu zmenšovaniu mletých častíc pričom tendencia ich spojovania účinkom studených zvarov klesá. V ďalšej etape je vplyvom zrážok s mlecím médiom štruktúra častíc neustále zjemňovaná bez ďalšieho poklesu ich veľkosti, čo sa vysvetľuje dosiahnutím rovnováhy medzi spojovaním častíc studenými zvarmi a ich únavovým praskaním. Hrúbka lamiel sa neustále stenčuje a ich počet narastá a stávajú sa zložitejšími a spletitejšími. Po absolvovaní tejto etapy je distribúcia veľkosti častíc veľmi úzka, pretože častice menšie ako priemerné sa spájajú do aglomerátov a väčšie častice sa rozpadajú. Grafické znázornenie tohto procesu je na Obr. 2.2. [6,7,8]

Z vyššie uvedeného popisu vyplýva, že v priebehu mechanického legovania dochádza k veľmi intenzívnej deformácii častíc, čo je spojené s nárastom koncentrácie kryštalických defektov v štruktúre. Prítomnosť týchto defektov výrazne zvyšuje difuzivitu prvkov obsiahnutých v matrici. Zjemnená štruktúra je zase zodpovedná za skrátenie difúzných vzdialeností, čo v kombinácii s mierne zvýšenou teplotou zmesi počas mletia, vedie k legovaniu medzi základnými prvkami a tvorbe homogénneho tuhého roztoku. Vo väčšine prípadov je závislosť miery zjemnenia štruktúry na dobe mletia približne logaritmická, avšak čas potrebný pre dosiahnutie požadovanej štruktúry je funkciou počiatočnej veľkosti častíc a vlastností použitých prvkov. Po dostatočne dlhom čase mletia sa lamelárna štruktúra zmenší na veľkosť kryštalitu alebo zŕn a je zjemnená do nanometrických veľkostí, v dôsledku čoho sa táto metóda používa aj k syntéze nanokryštalických materiálov. [6,7]



Obr. 2.2: Typická závislosť veľkosti častíc na dobe mletia [6]

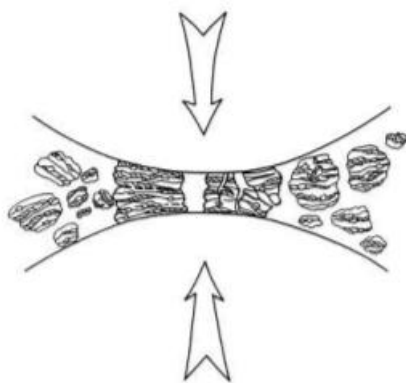
Vyššie popísané princípy platia v prípade, že sa mlecieho procesu zúčastňujú iba tvárne materiály, avšak v technickej praxi je sa stretávame aj so systémami tvárny-krehký a krehký-krehký.

Do systému tvárny-krehký spadajú napríklad ODS ocele. Krehká časť systému je reprezentovaná oxidickými časticami, kým kovová matrica reprezentuje tvárnu. Tvárna časť systému sa správa obdobne, ako je popísané vyššie v tejto kapitole, zatiaľ čo krehké častice sú drvené a postupne pohlcované tvárnou matricou. Za predpokladu nerozpustnosti krehkých fáz v matrici, môžeme vo výsledku získať rovnomernú disperziu týchto oxidov v matrici. Rozdielna situácia nastáva, ak sú tieto krehké fázy v matrici rozpustné. V tomto prípade dochádza k mechanickému nalegovaniu matrice, čo vedie k celkovej chemickej homogenite systému. Ergo, rozpustnosť oxidických fáz v matrici je veľmi dôležitý faktor.

Proces mechanického legovania za účelom vytvorenia chemicky homogénnej zliatiny je možný iba v prípade, ak systém obsahuje aspoň 15% tvárnej komponenty. [6] Z toho logicky vyplýva, že v systéme krehké-krehké k mechanickému legovaniu nedochádza. Výnimku predstavuje napríklad systém Si-Ge a Mn-Bi, avšak v priebehu mletia je pozorovaná tvorba amorfných fáz. V tomto prípade sú častice fragmentované až do momentu, keď dosiahnu podkritickú veľkosť, pod ktorou už nedochádza k redukcii ich rozmeru a začínajú sa správať ako tvárne častice. Tento bod sa nazýva limit rozdrobovania. Mechanizmus mechanického legovania je v tomto systéme rozdielny, nakoľko difúzne vzdialenosti medzi fragmentami sú výrazne väčšie ako hrúbka lamiel v tvárnych časticách, kde je navyše difúzia uľahčená vysokou koncentráciou defektov v štruktúre účinkom výraznej plastickej deformácie. [9]

2.1.2. Základné typy mlecích zariadení

Proces mechanického legovania využíva k vytvoreniu síl pôsobiacich medzi časticami prášku sily, ktoré vznikli vzájomným kontaktom s mlecím médiom (najčastejšie guľového tvaru) a stenami nádoby v mlecích zariadeniach, ktorého schematické znázornenie možno vidieť na Obr. 2.3. Samotné zariadenia – mlyny sa vzájomne líšia predovšetkým spôsobom ktorým v nich dochádza k vzniku silového kontaktu jednotlivých segmentov mlecieho média, kapacitou mlecíj nádoby, možnosťami chladenia, zohrievania a podobne. V nasledujúcej stati budú popísané základné druhy. [6]



Obr. 2.3: Schéma kontaktu mlecieho média a práškovej zmesi počas procesu mechanického legovania [6]

Mlyn typu SPEX

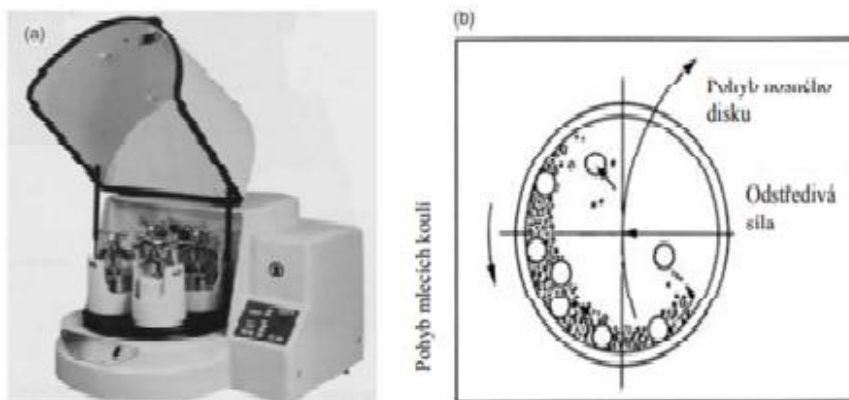
Medzi základné typy zariadení jednoznačne patrí mlyn typu SPEX od firmy SPEX CertriPrep (USA), určený najmä na laboratórne použitie. Zmes práškov spolu s mlecími guľami sa umiestňuje do valcovej nádoby. Následným kmitaním koncov nádoby dochádza v ich čele k vysokoenergetickým zrážkam medzi guľami pohybujúcimi sa rýchlosťou až 5 m.s^{-1} a práškovými časticami. [3,6,10]



Obr. 2.4: mlecia nádoba, viečko, tesnenie a mlecie guľe (vľavo), mlyn SPEX 8000 (vpravo) [6]

Planetové mlyny

Planetové mlyny umožňujú prípravu aj niekoľkých stoviek gramov mechanicky legovaných práškov. Kombinujú pohyb pracovných nádob okolo ich osi s rotáciou unášača. Trenie a nárazy medzi mlecími guľami, práškom a stenou nádoby sú zabezpečené vďaka kombinovanému účinku odstredivých síl vznikajúcich pohybom nádoby okolo svojej osi a opačne pôsobiacich odstredivých síl spôsobených pohybom unášača. Napriek tomu, že sú pri tomto type mletia dosahované vysoké lineárne rýchlosti mlecích gúľ, frekvencia ich nárazov na steny nádoby a tým pádom aj celková energia mletia je oproti mlynom typu SPEX nižšia. [3,6,10]



Obr. 2.5: a) Planetový mlyn so štyrmi mlecími nádobami b) schéma interakcie mlecích gúľ a práškov v planetovom mlyne [6]

2.1.3. Základné premenné procesu mletia

Mlecí čas a rýchlosť

Čas je najdôležitejším parametrom celého procesu mletia. Optimálne sa volí tak, aby sa dosiahol ustálený stav medzi drtením a studením zváraním jednotlivých častíc. S postupným predlžovaním doby mletia sa zvyšuje riziko nežiadúcej kontaminácie a tvorby nežiadúcich fáz, pričom narastajú náklady na celý proces. Dlhšie časy mletia sú tak volené iba za účelom zvýšenia rozpustnosti legujúcich prvkov vplyvom uľahčenej difúzie. [3]

Dôležitým parametrom procesu mechanického legovania je aj rýchlosť otáčania, ktorá ovplyvňuje celkovú účinnosť mletia. V prípade planetových mlynov dochádza po prekročení kritickej hodnoty rýchlosti otáčania k výraznej až úplnej eliminácii nárazovej zložky celého procesu. Mlenie gule konajú vplyvom intenzívnej odstredivej sily iba pohyb po obvodě nádoby, kde dochádza iba k roztieraniu mletého materiálu po stenách. [3]

Materiál mlecej nádoby a mlecieho média

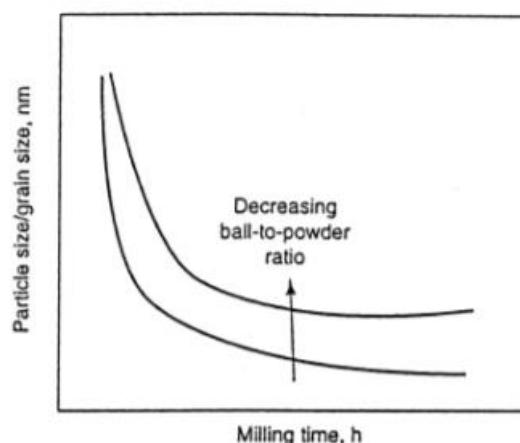
Vzhľadom k tomu, že v prípade veľkého rozdielu medzi chemickým zložením mletého materiálu a mlecieho média, dochádza k nežiadúcej kontaminácii práškov, je voľba materiálu mlecej nádoby a mlecieho média veľmi dôležitá. Najčastejšie sa používajú zušľachtené oceľ, korozivzdorné ocele, nástrojové ocele, poprípade zliatiny na báze WC-Co a podobne. V špeciálnych prípadoch nachádza využitie aj meď, titan, korund alebo ZrO_2 . [3]

Atmosféra

Ďalším zdrojom kontaminácie mletého prášku je plynné prostredie, v dôsledku čoho sa mletie najčastejšie uskutočňuje v atmosfére vákua alebo inertného plynu (Ar, He). Pri použití dusíku, možno v mikroštruktúre prášku pozorovať vznik nitridov, čo môže mať vplyv na výsledné vlastnosti práškových zmesí. Tento princíp je jeden z kľúčových pilierov experimentálnej časti tejto práce. Pokiaľ sa namiesto inertnej atmosféry používa vzduch, dochádza v priebehu mletia k tvorbe homogénne dispergovaných častíc oxidov kovov, ktoré potom spolu s maticou tvoria kompozit [3,6]

Hmotnostný pomer gúl a prášku (BPR)

Pomer váhy gúl a prášku je ďalší významný parameter mlecieho procesu. Najčastejšie sa táto hodnota pohybuje v rozmedzí 10:1 až 220:1, ale zriedkavo sa používajú aj vyššie hodnoty. BPR možno regulovať, zmenou počtu použitých gúl, zmenou ich priemeru, poprípade voľbou materiálu s väčšou hustotou (WC namiesto ocele). Vo všeobecnosti platí, že s narastajúcimi hodnotami BPR klesá čas potrebný na mlecí proces. Závislosť rýchlosti zjemnenia štruktúry na BPR je ilustrovaná na Obr. 2.6. [6,7,11]



Obr. 2.6: Závislosť rýchlosti zjemnenia štruktúry na BPR [6]

Látky ovplyvňujúce proces

Proces mechanického legovania môžeme ovplyvniť rôznymi chemikáliami, najčastejšie organického charakteru. Najčastejšie sa používajú v koncentrácií 0,3-4 hm.%, najmä za účelom obmedzenia prípadnej aglomerácie mletých práškov. Medzi frekventovane využívané látky patrí kyselina steárová, hexán, toluén, kyselina šťaveľová, metanol, toluén a ďalšie. Treba však mať na pamäti, že pri interakcii týchto chemikálií s práškom môže dôjsť k ich rozpadu a následnej tvorbe zlúčenín a to najmä pri vyšších teplotách mletia. Príkladom môže byť reakcia hliníka s isopropylakoholom za vzniku organometalických molekúl, prípadne tvorba karbidu Al_4C_3 v $\alpha\text{-Al}$. [9]

2.2. Spark plasma sintering (SPS)

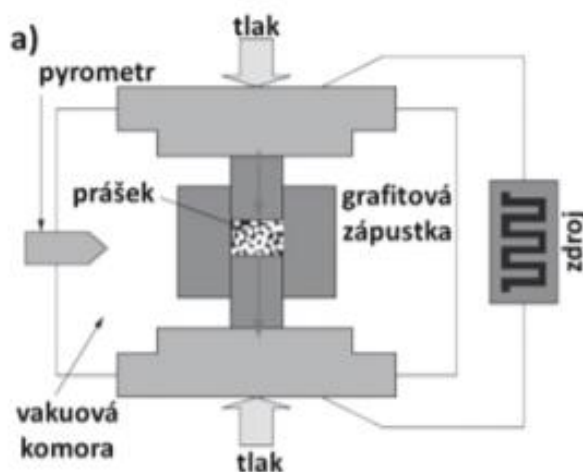
Medzi perspektívne kompaktačné metódy práškových materiálov rozhodne patrí metóda spekania plazmovým výbojom (SPS). V súčasnosti sme touto metódou schopní pripraviť kompaktné materiály s takmer teoretickou hustotou, pri súčasnom zachovaní ich pôvodnej mikroštruktúry. Z tohto dôvodu sa táto metóda používa na syntézu ultrajemnozrnných a amorfných kovových materiálov, keramiky, biokeramiky, kompozitov s kovovou alebo keramickou maticou a vysokoentropických zliatin (HEA). Pokiaľ spekáme vodivé materiály, sme schopný dosiahnuť skoro dokonalú homogenitu fyzikálnych podmienok spekania v celom objeme materiálu. Pokiaľ je však vodivosť prášku nedostatočná, dochádza k nerovnomernému rozloženiu teploty v objeme spekanej vzorky, z čoho plynie heterogenita mikroštruktúry a z nej plynúcich mechanických vlastností naprieč objemom spekanej vzorky. [3,12,13,14]

Medzi významné benefity SPS patrí bezpochyby vysoká tepelná účinnosť, v niektorých prípadoch postačujú ku kompakcií aj o 200-500 °C nižšie teploty ako pri konvenčných metódach spekania. Ďalším významným benefitom je extrémne vysoká rýchlosť ohrevu, čo obmedzuje rast zrna pri kompaktačnom procese. Nesmie sa však zabúdať ani na proces

samočistenia povrchu, najčastejšie kontaminovaného oxidmi, účinkom Joulovho tepla, elektrických a plazmových výbojov, dynamickým tlakom výboja, či silným elektrickým poľom uľahčenej difúzie. [3, 14]

2.2.1. Konfigurácia zariadenia SPS

Základný spôsob konfigurácie SPS systému je možno vidieť na Obr. 2.7. Systém sa skladá z vákuovej a vodou chladenej komory, zdroja elektrického prúdu, ovládača atmosféry, vákuovej vývevy, generátora pulzového prúdu, systému elektronického riadenia a prítlačového mechanizmu. Práškový materiál je sintrovaný medzi zápustkami z grafitu, wolframu alebo karbidu wolframu, ktoré slúžia zároveň ako elektródy. Pod tlakom a účinkom elektrického poľa možno dosiahnuť teplotu až $2500\text{ }^{\circ}\text{C}$ s rýchlosťou ohrevu až $1000\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, vďaka čomu celý proces trvá len niekoľko desiatok minút, vrátane výdrže a chladnutia sintrovaného preparátu. [3, 14]



Obr. 2.7: Schéma technológie SPS [3]

2.2.2. Princíp a mechanizmus SPS

Celý SPS proces je založený na iskrivom elektrickom výboji s vysokou energiou a nízkym napätím, ktorým je krátkodobo generovaný lokálny plazmový výboj s teplotou od niekoľko sto až po $10\,000\text{ }^{\circ}\text{C}$, ku ktorému dochádza na rozhraní povrchu častíc, vďaka čomu je proces vyparovania, tavenia a spekania hotový do niekoľkých desiatok minút. SPS proces používa niekoľko fenoménov ako plazmový výboj, elektroplastický efekt, Joulove teplo, pulzujúci prúd a externe vyvíjaný mechanický tlak, ktoré budú rozpísané v ďalších riadkoch. [3,12, 14]

Plazmový výboj

Už vynálezci SPS procesu sa domnievali, že pulzné elektrické prúdy generujú iskry a dokonca plazmové výboje medzi časticami. Hoci táto teória bola vedeckou obcou viac-menej akceptovaná, až do roku 2014, keď sa ju podarilo dokázať tímu Zhang et al. [15], bola stále iba v teoretickej rovine. Tejto domnienke vďaka celý proces aj za svoj názov. Yanagisawa et al. [16] predpokladali, že jonizácia častíc v oblasti ich kontaktu v dôsledku plazmového

výboja vedie k vzniku tzv. „impulsívneho tlaku“, ktorý výrazne uľahčuje difúziu atómov v oblasti kontaktu. Groza et al. [17] na základe analýzy hraníc zŕn zistili, že tento pulzný prúd a javy s ním spojené vedú k významnému zníženiu koncentrácie najmä oxidických nečistôt, ktoré boli prítomné na povrchu práškových častíc. Vyššie spomenuté javy spôsobujú taktiež tzv. vysokorýchlostnú difúziu, spôsobenú vysokou rýchlosťou migrácie iónov. [14]

Elektroplastický efekt

Bolo pozorované, že kovové prášky vykazujú výrazné zníženie hodnoty medze klzu účinkom elektrického poľa, čo taktiež uľahčuje celý proces spekania. Pri realizácii ťahovej skúšky v elektrickom poli, bola zistená zvýšená hustota pohyblivých dislokácií v porovnaní s normalizovanými podmienkami skúšky. Účinkom elektrického poľa možno v ťahovom zázname pozorovať „jumpy“, teda krátkodobé poklesy napätia. Ich príčinou je fakt, že vodivostné elektróny predávajú svoju energiu priamo dislokáciám, ktoré tak pri prechode mriežkou kryštálu ľahšie prekonávajú potenciálové bariéry. [18]

Joulovo teplo

V dôsledku prechodu elektrického prúdu skrz práškové častice dochádza k vzniku Joulovho tepla, ktoré asistuje pri zváraní častíc pod externým mechanickým tlakom. Intenzita Joulovho tepla na vodivom povrchu práškových častíc často vedie k dosiahnutiu bodu varu, čo vedie k lokálnej evaporácii materiálu povrchu častíc, čo je tiež považované za jeden z dôvodov čistenia práškov počas SPS sintrovania. Kombináciou účinkov uvoľneného Joulovho tepla a externého prítlaku dochádza aj k plastickému toku častíc, ktorý urýchľuje vyplňanie pórov v štruktúre. [14,19]

Prehľadné schematické znázornenie SPS procesu na mikroúrovni je znázornené na Obr. 2.8.



Obr. 2.8: Schematické znázornenie procesov SPS na mikroúrovni [3]

2.3. Zliatiny s vysokou entropiou (HEA)

V súčasnosti je vo svete materiálových vied venovaná vysokoentropickým zliatinám stále väčšia pozornosť, najmä v dôsledku ich unikátneho zloženia, mikroštruktúry a širokej škály z toho vyplývajúcich vlastností. Sú definované ako tuhé roztoky minimálne piatich prvkov v ekvatomárnej, poprípadе skoroekvatomárnej koncentrácií. Vo všeobecnosti sa obsah prítomných prvkov pohybuje minimálne na hodnote 5 at. %. V multikomponentných fázových diagramoch by sa mali nachádzať v strede, kde ich konfiguračná entropia miešania dosahuje maximum. [1]

V súčasnosti disponujeme obrovským množstvom poznatkov o binárnych systémoch, avšak pri postupnom pridávaní prvkov sa stretávame s informačným vákuom, obzvlášť pri úvahách o „stredoch“ týchto multikomponentných systémov. Výnimku predstavujú iba systémy tých zliatin, ktoré boli objavené a preskúmané v posledných rokoch.

Skutočnosť, že tieto zliatiny majú tak unikátnu štruktúru a vlastnosti, sa v súčasnosti vysvetľuje štyrmi teoretickými modelmi:

- High entropy effect (efekt vysokej entropie)
- Sluggish diffusion effect (pomalá difúzia)
- Severe lattice distortion effect (efekt veľkej distorzie mriežky)
- Cocktail effect (koktailový efekt)

2.3.1 High entropy effect

„Efekt vysokej entropie, ktorý vedie k stabilizácii vysokoentropických fáz vo forme tuhého roztoku, bol po prvý krát koncipovaný Yehom. Tento princíp bol kontraintuitívny, pretože sa predpokladalo, že v oblasti ekvatomárnych alebo skoro ekvatomárnych koncentrácií sa budú tvoriť intermetalické fázy. Podľa Gibbsovho fázového zákona je počet fáz danej zliatiny (P) v rovnovážnych podmienkach, za konštantného tlaku daný vzťahom:

$$P = C + 1 - F \quad (2-1)$$

kde C je počet komponent a F je počet stupňov voľnosti. V prípade 5-zložkového systému sa teda očakáva maximum 6 fáz v bode invariantnej reakcie. Avšak, k všeobecnému prekvapeniu sa zistilo, že multikomponentné HEA systémy preferujú existenciu vo forme tuhého roztoku. [1,2,20]

Tento typ tuhého roztoku sa nazýva aj „konečný“ tuhý roztok a to hlavne z toho dôvodu, že v ňom nedokážeme rozlíšiť hlavný prvok od prísadových, nakoľko sú prvky prítomné v ekvatomárnom alebo skoroekvatomárnom pomere. Táto vlastnosť zároveň indikuje fakt, že vysoká entropia týchto zliatin posúva limity rozpustnosti medzi prvkami. [1,21]

2.3.2. Sluggish diffusion effect

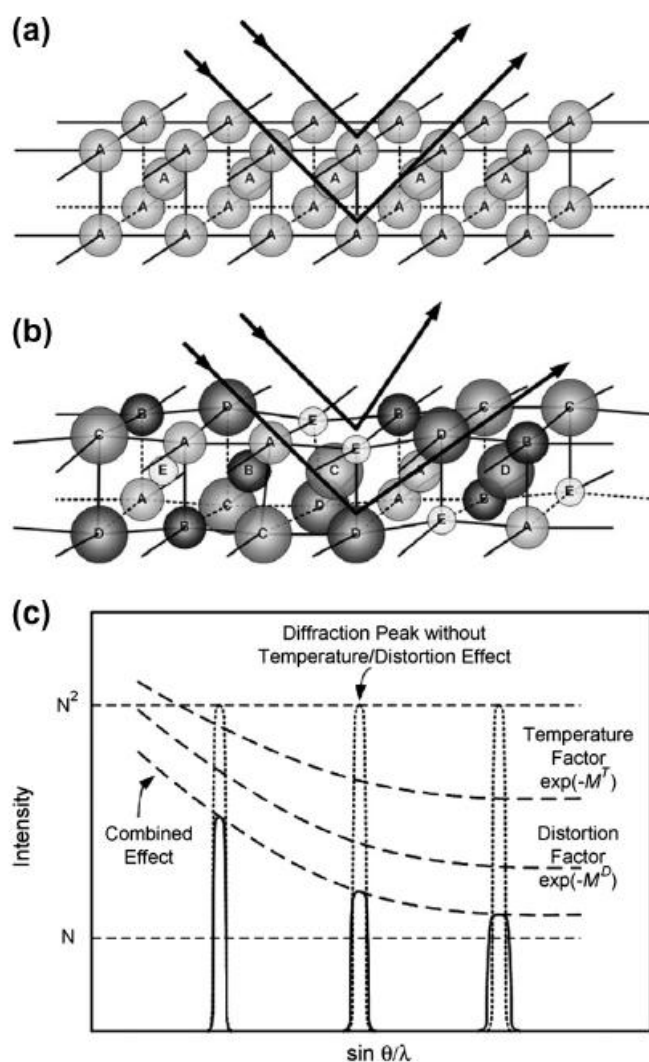
Yeh študoval tvorbu vakancií a ich rozloženie v HEA a porovnával difúzne koeficienty prvkov v čistých kovoch, vysokolegovaných oceliach a HEA. Zistil, že difúzne koeficienty sa správajú nasledovne:

$$\text{HEA} < \text{vysokolegované ocele} < \text{čisté kovy}$$

Na základe tohto mechanizmu sa vysvetľuje tvorba nanoprecipitátov (ja som to z toho článku pochopil tak, že keď ti tam niečo precipituje – a napr. mne tam toho precipituje dosť- tak všetko sú to submikrónové rozmery....tak nejak sa to píše aj v tom článku...tam spomínajú precipitáty a v intervale 7-50 nm), pretože dochádza k jednoduchej tvorbe nukleí, ale ich následný rast je prakticky znemožnený. [1, 20]

2.3.3. Severe lattice distorsion effect

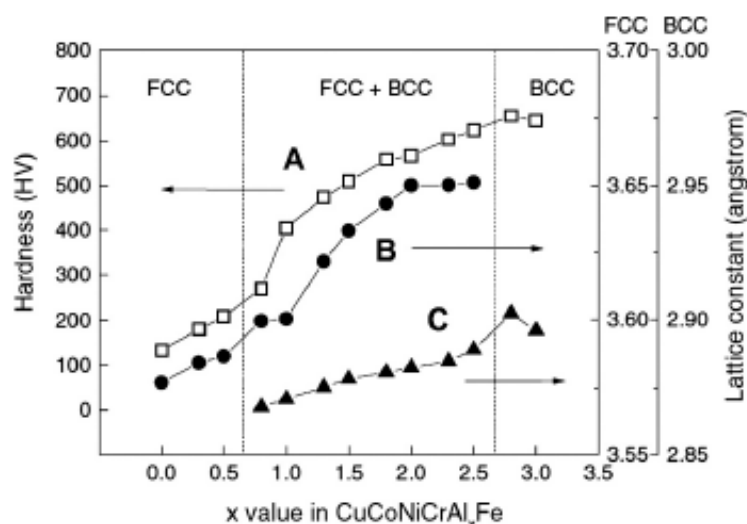
Tento efekt sa obvykle ilustruje na porovnaní HEA so zliatinami s jedným dominantným prvkom, okupujúcim prakticky všetky uzlové body kryštalickej mriežky. Avšak, v štruktúre HEA má každý prvok rovnakú šancu na obsadenie uzlového bodu, za predpokladu absencie chemického usporiadania. Vzhľadom k tomu, že veľkosti prítomných prvkov sa môžu v niektorých prípadoch značne líšiť. Yeh et al. študoval anomálny pokles XRD intenzít v zliatine CuNiAlCoCrFeSi, pričom pozoroval, že variácia XRD „píkov“ v zliatine sa zhoduje s tým, čo spôsobuje termický jav, avšak intenzita jednotlivých „píkov“ výrazne klesá s rastúcim množstvom prvkov v zliatine. Celý princíp je ilustrovaný na Obr. 2.9. [1,22]



Obr. 2.9: Schematické znázornenie „lattice distortion effectu“ na Braggovej difrakcii: a) ideálna mriežka tvorená jedným prvkom; b) deformovaná mriežka tuhého roztoku atómov s rozdielnymi veľkosťami a náhodným rozmiestnením; c) teplotný a distorzný efekt v XRD intenzite [22]

2.3.4. Cocktail effect

Pojem koktejlový efekt bol pôvodne používaný v obore akustiky, na popis schopnosti poslucháča venovať pozornosť iba jednému rečníkovi v konverzačnom šume a zároveň ignorovať ostatných. V materiálových vedách tento efekt popisuje jav, vďaka ktorému môžu byť získané neočakávané vlastnosti po zmiešaní viacerých prvkov, ktoré by zároveň nemohli byť zabezpečené prítomnosťou osamotených prvkov samostatne. Koktejlový efekt implikuje, že vlastnosti HEA môžu byť výraznou mierou modifikované zmenou chemického zloženia a spôsobom prípravy, ako je ilustrované na Obr. 2.10, z ktorého vyplýva, že napr. tvrdosť HEA môže byť dramaticky zmenená pridaním aj malého množstva hliníka do CoCrCuNiAl_x . [1,23]



Obr. 2.10: Diagram závislosti tvrdosti a mriežkového parametra $\text{CoCrCuNiAl}_x\text{Fe}$ HEA na obsahu hliníka a ním indukovanom type kryštalickej mriežky. [22]

V súčasnosti je pre materiálových vedcov veľkou výzvou rozumieť fundamentálnym princípom zliatin s vysokou entropiou najmä kvôli nedostatku termodynamických a kinetických dát zo stredov fázových diagramov multikomponentných systémov. Kľúčové informácie sú obvykle dostupné najmä pre binárne, nanajvýš ternárne systémy. V súčasnosti nie je k dispozícii žiaden kompletný fázový diagram, ktorý by mohol vedcom slúžiť ako pomôcka pri dizajne HEA zliatiny s požadovanou mikro a nanoštruktúrou. [1]

Nedávno, Yang a Zhang zaviedli Ω parameter, za účelom dizajnovania tuhých roztokov HEA v kombinácii s veľkostným faktorom analogickým s Hume-Rotheryho princípmi. [24]

Táto stratégia môže predstavovať užitočný počiatočný bod pri modelovaní experimentu. Mechanizmy plastickej deformácie a lomovej mechaniky sú taktiež nové pretože HEA je tvorená veľkým množstvom prvkov s vysokými hmotnostnými/atomárnymi obsahmi. V zliatine s jedným dominantným prvkom dominujú dislokačné mechanizmy plastickej deformácie, avšak do úvah o deformačných mechanizmoch HEA treba zahrnúť vysokú mieru distorzie mriežky a chemické usporiadanie/neusporiadanie jednotlivých prvkov v uzlových bodoch. Dôležitým faktorom sú aj interakcie s ostatnými defektmi kryštalickej mriežky ako dvojčatá a vrstevné chyby s chemickým alebo kryštalografickým usporiadaním/neusporiadaním. [1]

2.3.5. Mikroštruktúra HEA

Pri tvorbe substitučných tuhých roztokov v binárnych systémoch sa uplatňujú takzvané Hume-Rotheryho pravidlá [1]:

- rozdiel vo veľkosti atómov nesmie presiahnuť 15%
- prvky musia mať rovnakú kryštalickú mriežku
- prvky musia mať rovnakú nanajvýš veľmi podobnú valenciu

- prvky musia mať podobnú elektronegativitu

Tieto pravidlá boli aplikované pri modelovaní binárnych systémoch používaných po celé generácie, avšak systémy HEA sú výnimkou. Všetky HEA sú tvorené minimálne z 5 prvkov, ktoré majú FCC, BCC alebo HCP mriežkou čistom stave. Napríklad, FCC HEA zliatina CoCrCuFeNi obsahuje BCC chróm a FCC meď a nikel, kým železo pri 912 °C transformuje z BCC do FCC a pri 1394 °C z FCC do BCC. Kobalt transformuje z BCC do HCP pri 422 °C. Okrem toho, chróm má výrazne nižšiu elektronegativitu ako zbytok prítomných prvkov. Ako ďalší príklad slúži zliatina BCC HEA Al₃CoCrCuFeNi. V tomto prípade je stabilná BCC štruktúra zliatiny, hoci hliník kryštalizuje v FCC mriežke. Z toho vyplýva, že vysoká zmiešavacia entropia dokáže „prebiť“ Hume-Rotheryho pravidlá a možno je to vôbec najdôležitejší faktor ovplyvňujúci tvorbu HEA tuhých roztokov. [1]

V absolútne drvivej väčšine zdokumentovaných prípadov majú HEA zliatiny buď FCC alebo BCC mriežku. Výnimku predstavujú nedávno študované duplexné trip HEA, ktorých mikroštruktúra je tvorená vysokoentropickými tuhými roztokmi s FCC a HCP mriežkou. Tento fakt nie je prekvapujúci, nakoľko väčšina prvkov používaných v týchto zliatinách pri izbovej teplote kryštalizuje v FCC alebo BCC mriežkach. Použitie HCP prvkov je výnimočné, hlavne kvôli ich vysokej cene problémom pri spracovaní. [1,25]

Ren et al. [26] predpokladá, že vzájomná interakcia medzi jednotlivými prvkami ovplyvňuje nielen distribúciu prvkov v dentritických a medzidentritických priestoroch v liatych HEA, ale aj ich samotnú mikroštruktúru. Bolo pozorované, že existencia HEA tuhého roztoku s FCC mriežkou je vždy podmienená vysokými obsahmi Cu, Ni a Mn, čo predstavuje analógiu s korozivzdornými ocelami. Na základe typu kryštalickej mriežky, ktorú jednotlivé prvky stabilizujú sa tieto prvky dajú rozdeliť do dvoch skupín: FCC-tvorné (Ni, Mn, Cu, C a N) a BCC-tvorné (Cr, Mo, Si a Nb). V prípade korozivzdorných ocelí sa na predikciu mikroštruktúry používa takzvaný chrómový (Cr_{eq} v hm.%) a niklový ekvivalent (Ni_{eq} v hm.%). Tým pádom je možné tendenciu korozivzdorných ocelí k tvorbe FCC alebo BCC fáz predpokladať na základe hodnôt ich chrómových, resp. niklových ekvivalentov. Oblasti existencie jednotlivých typov fáz popisuje takzvaný Schaefflerov diagram. Ren et al. na základe skúseností a zreteľných rozdielov v chemickom zložení medzi korozivzdornými ocelami a HEA modifikoval vzťah pre jednotlivé ekvivalenty nasledovne [1]:

$$Ni_{eq} = Ni\% + 0,5Mn\% + 0,25Cu\% \quad (2-2)$$

$$Cr_{eq} = Cr\% + Fe\% \quad (2-3)$$

kde $Ni\%$, $Mn\%$, $Cu\%$, $Cr\%$, $Fe\%$ sú atomárne koncentrácie jednotlivých prvkov.

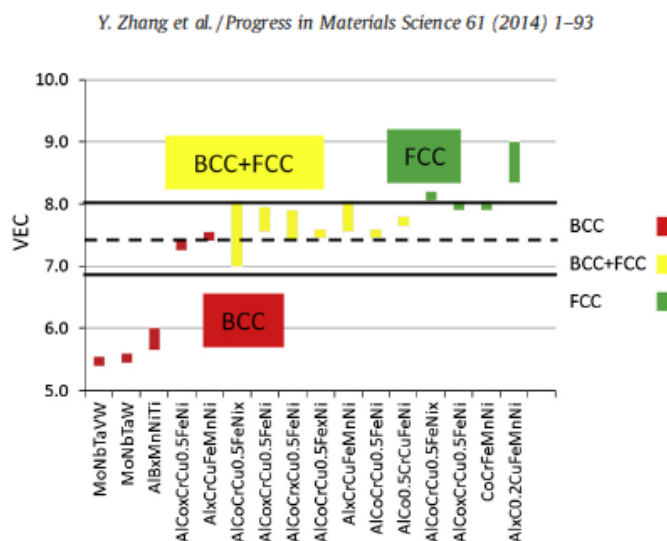
K ďalším FCC-tvorným prvkom patrí Co, Pd, Pt, Ir a Rh. Na druhej strane, väčšina prvkov používaných v žiaruvzdorných zliatinách má BCC štruktúru a tendenciu k stabilizácii BCC tuhého roztoku, v dôsledku čoho evidujeme veľké množstvo BCC HEA s vysokým obsahom týchto prvkov. [27]

Guo et al. použil na predikciu typu kryštalickej mriežky HEA parameter VEC (valence electron concentration), teda parameter koncentrácie valenčných elektrónov daný nasledujúcim vst'ahom [28]:

$$VEC = \sum C_i(VEC_i) \quad (2-4)$$

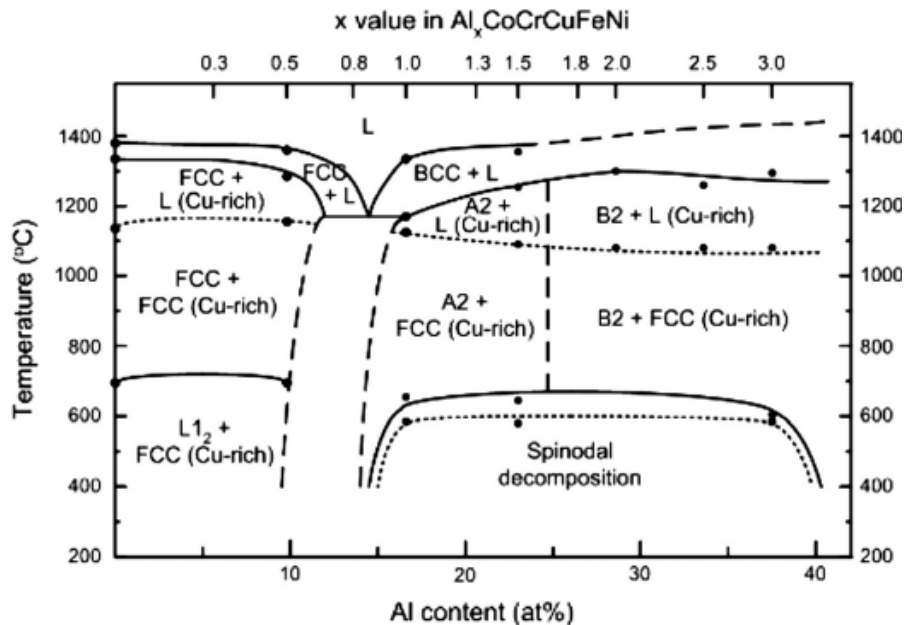
kde C_i sú atomárne percentá i-tého prvku a VEC_i je valenčná koncentrácia i-tého prvku.

Výsledky XRD fázovej analýzy systému $Al_xCrCuFeNi_2$ jasne ukazujú, že so zvyšujúcim sa obsahom hliníka sa mení štruktúra fázy tuhého roztoku z FCC na BCC. Obr. 2.10 ilustruje vzťah medzi typom štruktúry tuhého roztoku HEA a parametrom VEC. Vyplýva z neho, že BCC štruktúra sa bude tvoriť pokiaľ $VEC < 6,8$ a FCC pri $VEC > 8$. [28]



Obr. 2.10: Vzťah medzi hodnotou parametra VEC a stabilitou jednotlivých štruktúr HEA [28]

Zhang et al. predpokladal, že zmena fázy z FCC na BCC v systéme $Ti_xCoCrFeNiCu_{1-y}Al_y$ je spôsobená zmenou deformačnej energie mriežky. Hliník je prvok s pomerne veľkými atómami, takže zvýšený obsah hliníka indukuje väčšie napätie na atomárnej úrovni v HEA so štruktúrou s vyššou APE (atomic packing efficiency). FCC štruktúra má všeobecne vyššiu APE ako BCC. Po zvýšení obsahu hliníka nad kritickú úroveň, bude napätie na atomárnej úrovni neúnosné, čo bude mať za následok transformáciu na BCC štruktúru s nižšou APE, čo zníži celkovú Gibbsovu voľnú energiu systému. [1,29]



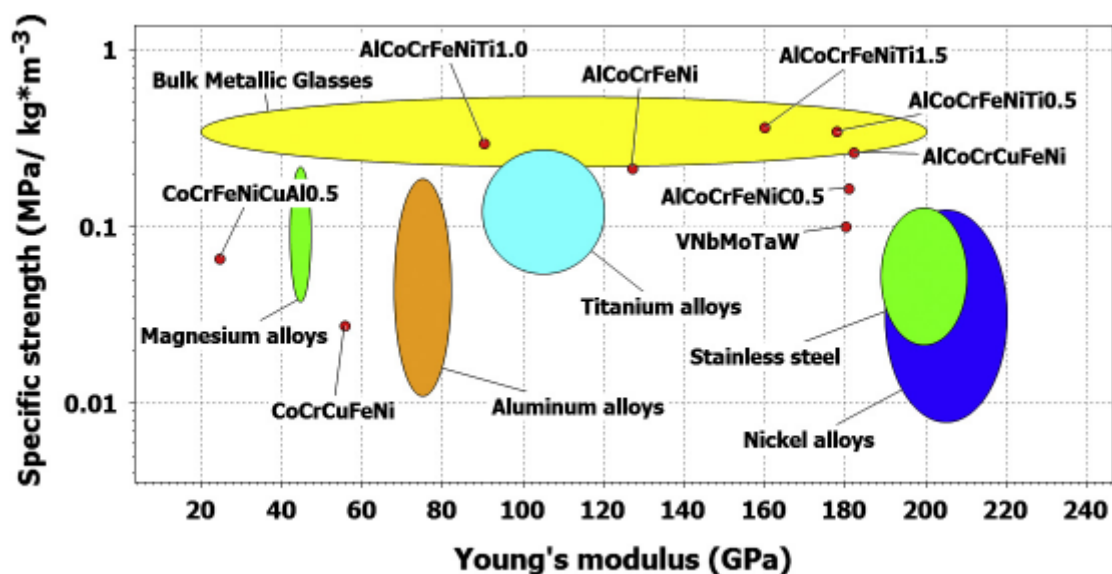
Obr. 2.11: Nasimulovaný fázový diagram systému $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ v osách x (obsah hliníka) – teplota [30]

Tento princíp možno sledovať na Obr. 2.11, ktorý popisuje zmenu fázového zloženia v závislosti na obsahu hliníka v systéme. V diagrame je viditeľná eutektická reakcia pri koncentracii 15 at.%. Pri nižších obsahoch Al je primárnou fázou FCC, po prekročení eutektickej koncentrácie sa dominantnou stáva BCC fáza. [1,30]

2.3.6. Základné mechanické vlastnosti implikované štruktúrou HEA

Vlastnosti HEA sa môžu od vlastností ktoréhokoľvek prítomného prvku dramaticky líšiť. Dominantným faktorom určujúcim mechanické vlastnosti HEA zliatiny je typ kryštalografickej štruktúry. Pre HEA s BCC štruktúrou sú charakteristické vysoké hodnoty medze klzu, tvrdosti, pri pomerne nízkych hodnotách deformačných charakteristík. Naopak FCC štruktúra implikuje plastický materiál s pomerne nízkymi pevnostnými vlastnosťami. Ergo, duplexná HEA obsahujúca zmes spomenutých fáz by mala vykazovať optimálne hodnoty pevnostných aj deformačných charakteristík. Všeobecne, pre HEA sú charakteristické vysoké teploty bodu tavenia a v prípade HEA komponovaných zo žiaruvzdorných prvkov existuje tendencia zachovania vysokých hodnôt medze klzu aj za veľmi vysokých teplôt. V tomto ohľade sa HEA javia ešte efektívnejšie ako konvenčné superzliatiny. [27,31,]

Zaujímavá je aj situácia okolo Yangovho modulu, ktorého hodnota sa môže výrazným spôsobom líšiť od hodnôt Youngových modulov akejkoľvek prítomnej komponenty v čistom stave. Vynikajúcim spôsobom to ilustruje Obr. 2.12. [32]



Obr. 2.12: Diagram závislosti špecifickej pevnosti na Youngovom module [31]

Unikátne zloženie a štruktúra HEA prepožičiava týmto materiálom vlastnosti, s ktorými sa nestretávame v žiadnych iných materiálových systémoch. Hlavnou príčinou tohto faktu je mimoriadne intenzívna vzájomná interakcia medzi obsiahnutými prvkami a zložité deformačné mechanizmy, s ktorými sa v bežných zliatinách nestretávame. Popis všetkých unikátnych vlastností HEA a mechanizmov, ktoré ich prepožičiavajú, sú nad rámec tejto diplomovej práce.

2.3.7. HEA spevnené tuhým roztokom

Spevňovacie mechanizmy HEA, či už hranicami zŕn alebo deformačnými mechanizmami, sú analogické s mechanizmami spevnenia konvenčných kryštalických materiálov, tj spevnenie hranicami zŕn, deformačné spevnenie, precipitačné spevnenie a v neposlednom rade spevnenie tuhým roztokom, či už substitučné alebo intersticiálne. Vzhľadom ku kompozícii HEA možno prehlásiť, že všetky tieto zliatiny sú substitučne spevnené.

V súčasnosti neexistuje dôvod, prečo nepredpokladať analógiu medzi mechanizmami intersticiálneho spevnenia jednoduchších systémov a HEA. Množstvo dostupných informačných zdrojov venujúcich sa tejto problematike je v súčasnosti veľmi obmedzené, v dôsledku čoho bude pozornosť venovaná iba práci dvojice Lei et al. [33], ktorým sa podarilo zistiť, že prítomnosť interstiálnych atómov a BCC štruktúre HEA viedla k veľmi výraznému nárastu tvrdosti študovanej zliatiny. Príčina tohto faktu je stále predmetom výskumu. Pokiaľ sa však vezmú do úvahy konvenčné informácie, tak možno prehlásiť, že intersticiálne spevnenie tuhého roztoku má výrazne väčší vytvrdzujúci efekt ako spevnenie substitúciou matričných prvkov v uzlových bodoch mriežky. [34]

3. Experimentálna časť

3.1. Použité materiály

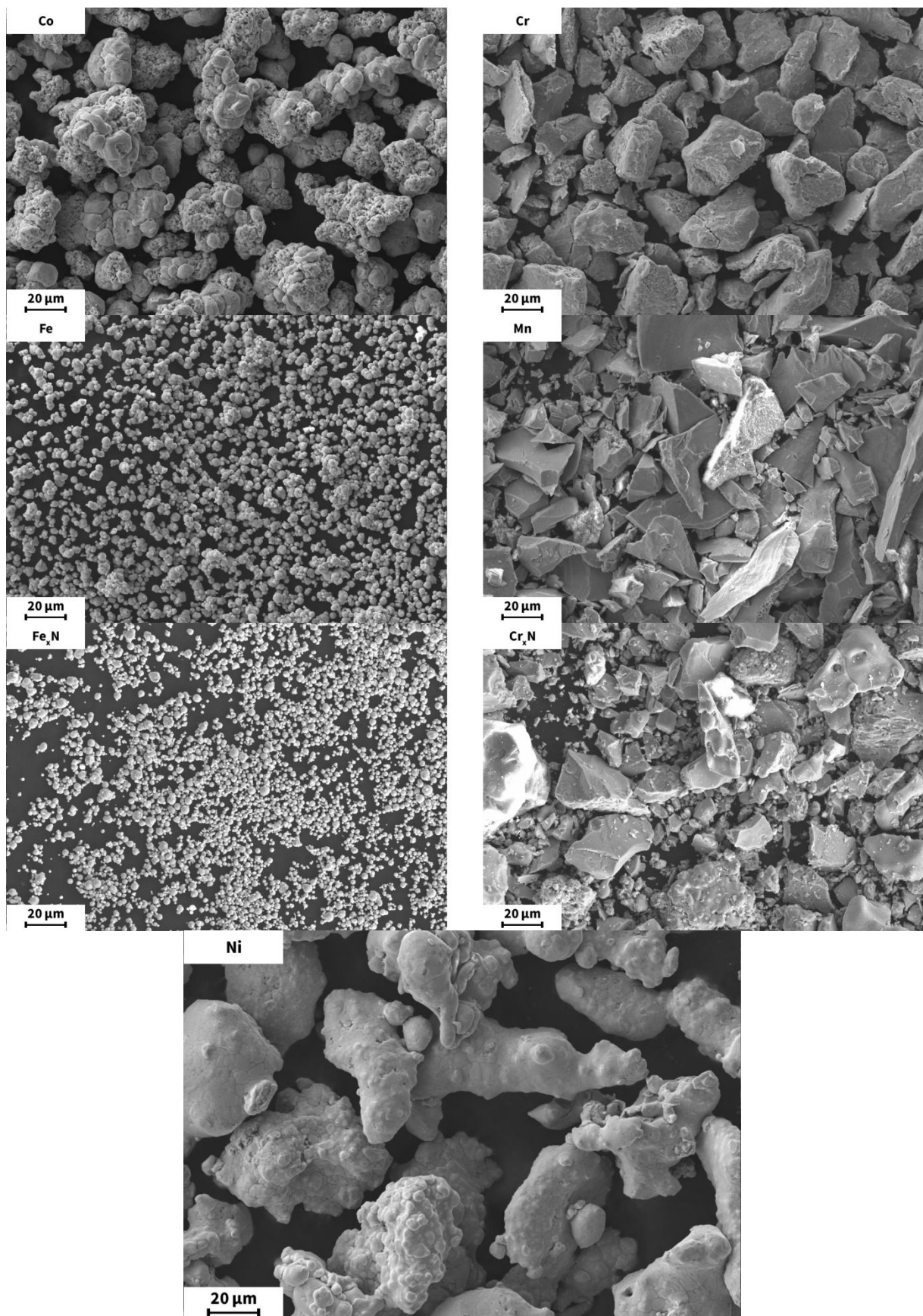
Pre potreby tohto experimentu bolo použitých 6 práškových prekurozorov od firmy AlfaAesar (Co, Cr, Mn, Ni, Fe_xN, Cr_xN) a jeden od firmy Sigma Aldrich (Fe). Pri všetkých práškoch bola výrobcom garantovaná chemická čistota > 99%.

Použité prášky boli fotené elektrónovým mikroskopom Zeiss Ultra Plus (Zeiss, Nemecko), a následne bola vykonaná analýza chemického zloženia EDS. Zistené chemické zloženie a tvar práškových častíc sa nachádza v Tab. 3.1, na Obr. 3.1 sú SE snímky práškových prekursorov.

Tab. 3.1. Morfológia a čistota použitých práškových prekursorov

Prvok	Chem. čistota [hm. %]	Morfológia
Co	98,12	aglomerovaná
Cr	100	angulárna
Fe	100	globulárna
Mn	90,19	angulárna
Ni	97,69	atomizovaná vodou
Fe _x N	99,67	globulárna
Cr _x N	99,86	angulárna

EDS analýza naznačuje, že najčastejším druhom kontaminácie použitých práškových prekursorov bola prítomnosť oxidických nečistôt, s najväčšou pravdepodobnosťou vzniknutých nedodržaním zásad skladovania stanovených výrobcom a v prípade mangánu bol zistený aj obsah sulfidov, prítomných v prášku kvôli výrobnému procesu.



Obr. 3.1: Morfológia práškových prekursorov

3.2. Mechanické legovanie

V rámci tejto práce bolo metódou mechanického legovania pripravených 6 vzoriek vysokoentropického prášku CoCrFeMnNiN_x v ekvatomárnej koncentrácii kovových komponent. Mletie bolo realizované pomocou planetového mlyna Pulverisette 6 (Fritsch, Nemecko), ako mlecie médium boli použité guľičky z chrómovej ocele 14 109 s priemerom 15 mm a pomer hmotnosti guľí a prášku (BPR) bol zvolený 1:10. Otáčky boli nastavené na 300 rpm. Za účelom schladnutia vzorky a eliminácie nežiadúcich procesov spôsobených prehriatím práškoveho preparátu bola po každých dvoch hodinách mletia aplikovaná prestávka 30 min. Za účelom efektívnejšej extrakcie prášku z povrchu nádoby a mlecieho média bola ku koncu mlecieho procesu pridaná do mlynčeka organická zlúčenina toluén v dôsledku jej pozitívneho vplyvu na energiu medzifázového rozhrania prášok/stena nádoby, resp. mlecie médium. Mletie v toluéne prebiehalo 45 minút.



Obr. 3.2 : Planetový mlyn Pulverisette 6 s fotografiou mlecej nádoby a mlecími guľami

Na základe spôsobu prípravy sa dá experiment rozdeliť do troch častí:

a) Prášková zmes mletá v argónovej atmosfére

Táto skupina vysokoentropických práškov pripravená mechanickým legovaním v argónovej atmosfére pre potreby tohto experimentu slúži ako etalón na porovnanie najmä tvrdosti, ale aj mriežkových parametrov a miery kontaminácie prášku po mletí so vzorkami legovanými dusíkom.

Touto metódou boli pripravené vzorky s označením *Ar16*, mletá systémom 8 x 2 hodiny, *Ar20* mletá 10 x 2 hodiny a *Ar24* mletá 12 x 2 hodiny.

b) Prášková zmes mletá v dusíkovej atmosfére

Obsah prvkov a parametre mletia sú v tomto prípade zhodné so spôsobom prípravy popísaným v predchádzajúcej kapitole s jediným rozdielom – namiesto argónovej bola použitá dusíková atmosféra. Motiváciou bola snaha rozpustiť dusík, prítomný v mlecej atmosfére v tuhom roztoku pripravovaného HEA materiálu, čo by mohlo pozitívne ovplyvniť mechanické vlastnosti výsledného kompaktu.

Touto metódou boli pripravené tri vzorky *N12* (mletá 6 x 2 hodiny), *N16* (mletá 8 x 2 hodiny) a *N24* (mletá 12 x 2 hodiny), pričom po uplynutí jednej dvojhodinovej periódy mletia bola kompletne vymenená dusíková atmosféra v mlecej nádobe. Hlavným cieľom metódy bolo zistiť množstvo dusíka, ktorý z atmosféry nadifunduje do prášku, v závislosti na dobe mletia.

c) Prášková zmes mletá v argónovej atmosfére, mikrolegovaná nitridmi

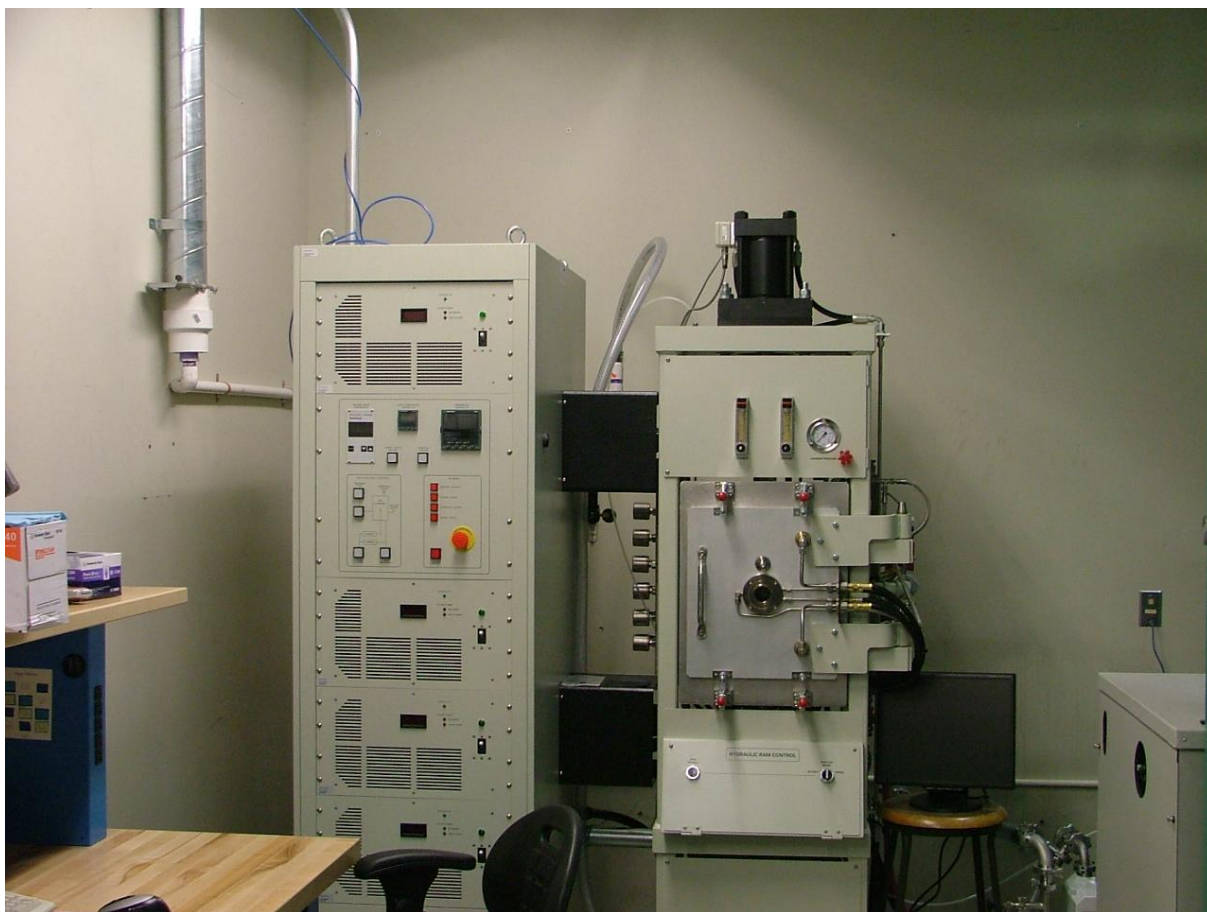
Touto metódou boli pripravené dve vzorky s ekvatomárnou koncentráciou kovových komponent CoCrFeMnNiN_y s označením *FeN24* a *CrN24*. Obe vzorky boli mleté v argónovej atmosfére, 24 hodín systémom 12 x 2 a označené sú na základe chemickej zlúčeniny, ktorá bola pridaná do zmesi (nitrid chrómu alebo železa). Cieľom tejto metódy bolo takisto mikrolegovanie HEA tuhého roztoku, ktoré malo byť docielené disociáciou spomínaných nitridov počas mlecieho procesu. Mlecie podmienky všetkých vzoriek sú uvedené v Tab. 3.2.

Tab. 3.2. Prehľad mlecích podmienok použitých pri mechanickom legovaní.

Vzorka	Doba mletia [hod]	Atmosféra	Prísada
Ar16	16	argón	-
Ar20	20	argón	-
Ar24	24	argón	-
N12	12	dusík	-
N16	16	dusík	-
N24	24	dusík	-
CrN24	24	argón	Cr _x N
FeN24	24	argón	Fe _x N

3.3. Kompaktácia práškových preparátov metódou SPS

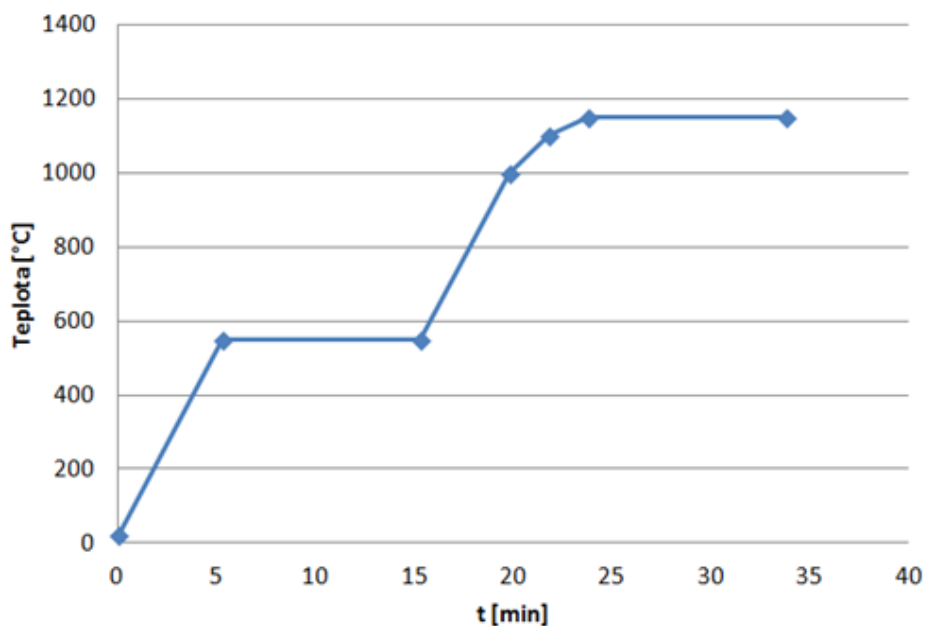
V ďalšej etape experimentu boli pomleté práškové zmesi spekané metódou SPS. Samotný proces spekania prebehol v priestoroch AV ČR na Ústave fyziky plasmatu v Prahe. Použitý prístroj bol SPS "Spark Plasma Sintering" system - type SPS 10-4 (Thermal Technology LLC, USA). Na základe výsledkov analýz mletých zmesí bolo na SPS proces vybraných 6 najperspektívnejších vzoriek: *Ar16*, *Ar24*, *N16*, *N24*, *FeN24* a *CrN24*.



Obr. 3.3: Použitý prístroj SPS typ Thermal Technology 10-4

Parametre SPS procesu

Počas celého SPS procesu bol vo vákuovej komore udržiavaný prítlak 30 MPa. V prvej etape procesu bola rýchlosť ohrevu nastavená na 100 °C/min s prestávkou 10 minút pri teplote 550 °C. V intervale 1000 – 1100 °C bola rýchlosť ohrevu znížená na polovicu, konkrétne na 50 °C/min. Po prekročení teploty 1100 °C bola rýchlosť ohrevu opäť redukovaná na polovicu, t.j. 25 °C/min až do dosiahnutia teploty spekania 1150 °C, na ktorých preparát zotrval 10 min. Ohrev prebiehal kontinuálne, bez použitia prúdových pulzov. Prehľadný diagram režimu SPS, aplikovanom na vzorky v tejto práci, možno pozorovať na Obr. 3.4. Na kompaktáciu bola použitá grafitová zápustka s priemerom 20 mm. Z dôvodu zabránenia prípadnej kontaminácie, boli prášky od zápustky a okolnej atmosféry oddelené grafitovou fóliou.



Obr. 3.4: Režim ohrevu SPS procesu aplikovaný na všetky sintrované vzorky

3.4. Analýzy práškových zmesí a SPS kompakto

Po skončení procesu mechanického legovania boli na namletej zmesi vykonané nasledujúce analýzy:

- sledovanie povrchu práškov v SEM a EDS analýza
- sledovanie prierezu práškov v SEM a EDS analýza
- XRD fázová analýza práškov
- analýza obsahu O₂ a N₂ metódou redukčného tavenia v inertnom plyne
- analýza rozmerovej distribúcie častíc práškov laserovou difrakčnou metódou

Na sledovanie povrchu práškových preparátov bol použitý elektrónový mikroskop Zeiss Ultra Plus (Zeiss, Nemecko) a Zeiss EVO MA 15 (Zeiss, Nemecko). Analýza prebehla vo variante signálov SE a BSE. Bola študovaná morfológia jednotlivých častíc a porovnávaná veľkosť týchto častíc s hodnotou získanou laserovým analyzátorom.

Z práškových zmesí boli následne pripravené výbrusy. Lisovanie prebiehalo za studena, pomocou prípravku EpoFix Resin (Struers, Dánsko). Brúsenie a leštenie prebiehalo na strojoch Pedemin – 2 (Struers, Dánsko). Na výbrusoch sa zisťoval potenciálny výskyt vmestkov v štruktúre mletých práškov a ich porozita. Na pozorovanie výbrusov práškov bol použitý elektrónov mikroskop Zeiss Ultra Plus (Zeiss, Nemecko).

Na fázovú analýzu mletých práškových zmesí bol použitý prístroj Philips X'Pert (Philips, Holandsko) s napätím 40 kV a Cu K_α žiarením. Výsledky boli merané v 2θ intervale 0-100°, kvantitatívna analýza bola vykonaná pomocou softvéru X'Pert High Score Plus.

Analýza obsahov O_2 a N_2 prebehla vo forme zákazky pre spoločnosť VUHZ Laboratoře a Zkušebny so sídlom v Dobrej. Použitá bola metóda redukčného tavenia v inertnom plyne (PP61 – N_{20}) na zariadení LECO THC – 600 (LECO, USA). Toto meranie bolo kľúčové najmä z pohľadu určenia vhodnosti mletia práškových zmesí v dusíkovej atmosfére na dosiahnutie difúzie dusíka do mletých práškov počas procesu mechanického legovania. Metóda merania bola veľmi presná, dokázala stanoviť obsah spomínaných prvkov s presnosťou na 4 desatinné miesta (deklarované VUHZ).

Rozmerová distribúcia častíc pomletých práškov bola zistená laserovou difrakčnou metódou, pomocou prístroja Malvern Mastersizer 3000 (Malvern, UK), v priestoroch Ústavu fyziky plasmatu AV ČR v Prahe. Rozsah meracieho prístroja, pracujúceho s minimálnou odchýlkou, pokryl kompletne celú rozmerovú distribúciu častíc mletých zmesí.

Na hotových kompaktoch boli vykonané nasledovné analýzy:

- sledovanie výbrusu v SEM, metódou SE, BSE a EDS analýza
- XRD fázová analýza
- mikrotvrdosť

Výbrusy z hotových kompaktovej boli pripravené lisovaním za tepla na lise LECO PR-4X (LECO, USA). Ako lisovacia zmes bola použitá kombinácia nevodivých prípravkov ClaroFast a MulstiFast Green (obe od firmy Struers, Dánsko) a leštenie a brúsenie prebehlo na stroji Dap-7 (Struers, Dánsko). Na pozorovanie štruktúry bol použitý elektrónový mikroskop Zeiss EVO MA 15 (Zeiss, Nemecko).

Na hotových kompaktoch bola vykonaná fázová analýza prístrojom Philips X'Pert (PHILIPS, Holandsko) s napätím 40 kV a $Cu K_{\alpha}$ žiarením. Výsledky boli merané v 2θ intervale 0–100°, pričom na kvantitatívnu analýzu bol použitý softvér X'Pert High Score Plus.

Na záver experimentu bola stanovená mikrotvrdosť kompaktovej HV 0,3, mikrotvrdomerom LECO LM 247AT (LECO, USA). Čas maximálneho zaťaženia bol 10 s.

4. Výsledky a diskusia

Táto kapitola je venovaná prezentácií výsledkov jednotlivých analýz a meraní ako práškových zmesí, tak aj hotových kompakto, z týchto práškov zhotovených. Prvá podkapitola je venovaná výsledkom testov práškových zmesí pripravených mechanickým legovaním, druhá podkapitola kompakto, pripravených následným procesom SPS.

4.1. Mechanické legovanie

V priebehu procesu mechanického legovania je veľmi náročné sledovať štruktúru, rozmerovú distribúciu a morfológiu častíc mletej zmesi. Pre zachytenie tohto trendu boli pripravené vzorky pri štyroch rôznych časoch, a to: 12, 16, 20 a 24 hodín.

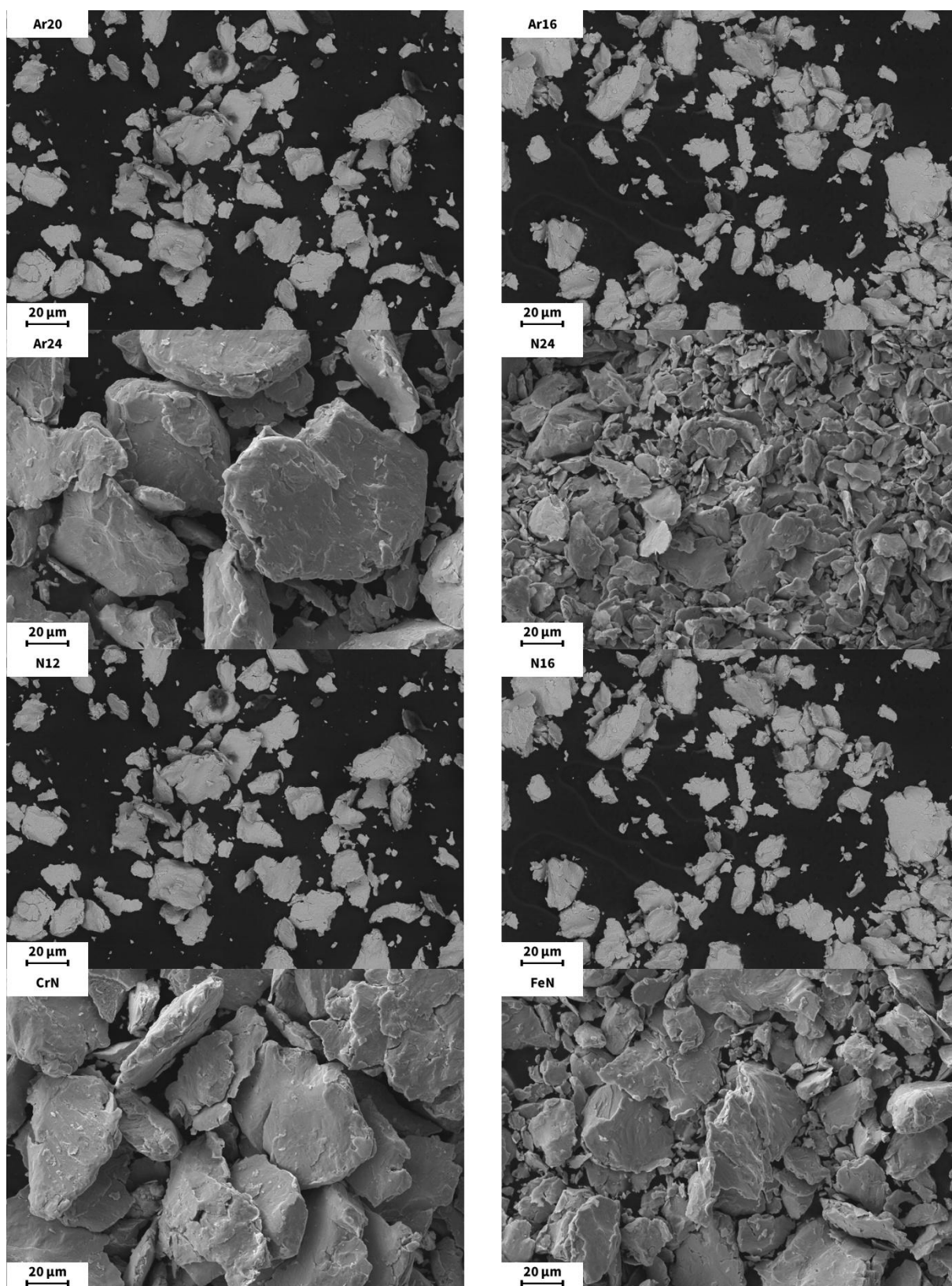
4.1.1. Morfológia a rozmerová distribúcia častíc mletých zmesí

Po skončení procesu mechanického legovania boli elektrónovým mikroskopom vyhotovené snímky povrchu mletých práškov.

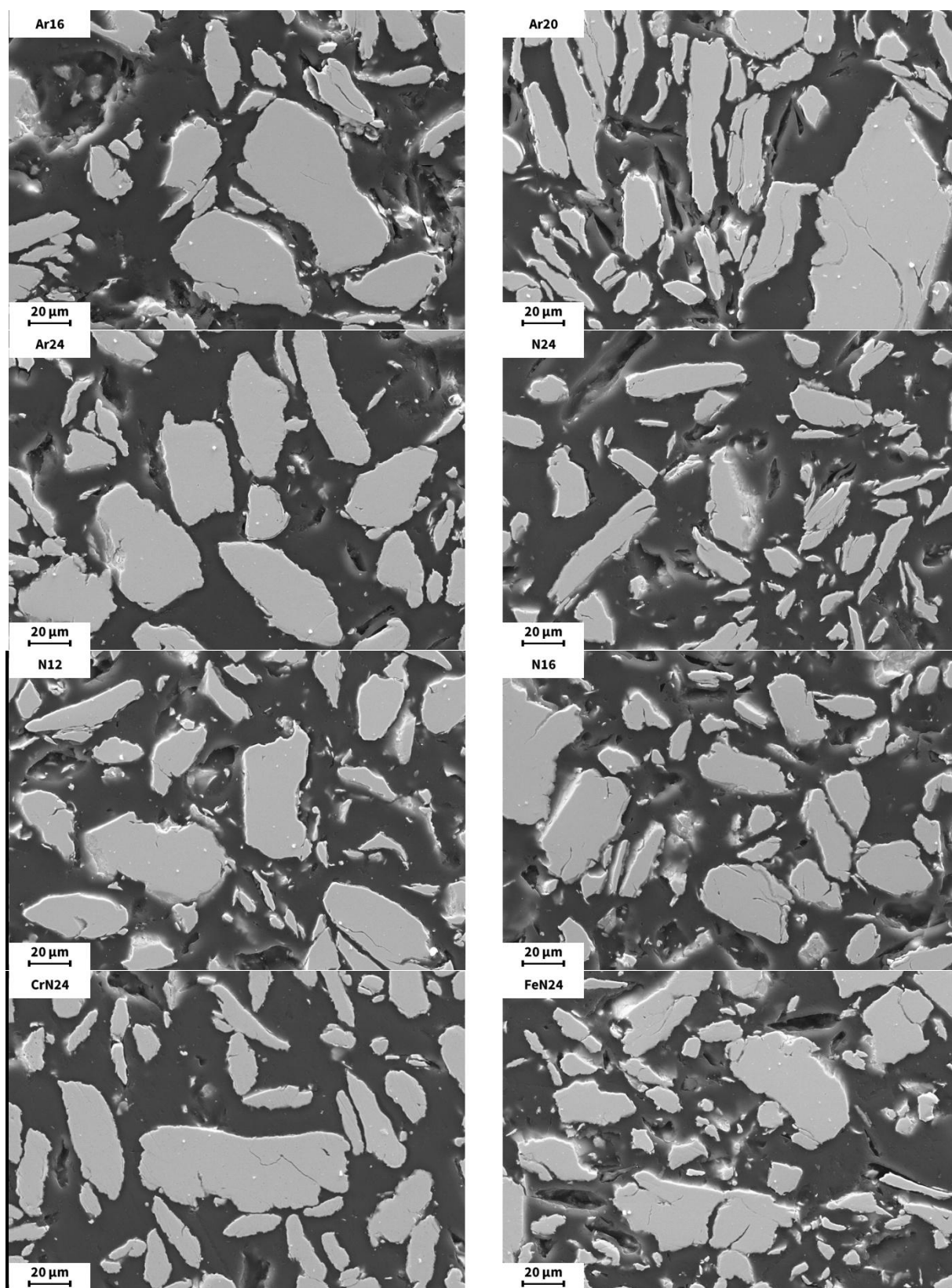
Na základe snímok namletých zmesí na Obr. 4.1 možno konštatovať, že častice práškov majú prakticky rovnoosú morfológiu, miestami pozorovať sploštené segmenty diskového tvaru, ktoré vznikli v dôsledku intenzívnej plastickej deformácie častíc, spôsobenej dĺžkou a intenzitou mletieho procesu. Z morfológie jednotlivých častíc možno usúdiť, že použité doby mletia predstavujú fázy nárastu veľkosti častíc (viď Obr. 2.2) pri kratších časoch až po fázy drvenia častíc na jemnejšie fragmenty pre čas 24 hodín.

Absencia satelitných častíc na povrchu väčších aglomerátov či samostatných častíc s odlišným chemickým zložením indikuje, že mikroštruktúra vyrobených častíc je homogénna a došlo k pravidelnému rozmelneniu všetkých prísadových prvkov.

Na výbrusoch mletých zmesí, viditeľných na Obr. 4.2 možno pozorovať biele čiastočky organického charakteru, ktoré predstavujú pozostatky koloidného roztoku použitom pri leštení. Takisto možno na výbrusoch pozorovať stopy studených zvarov, ktorými boli častice počas mletia spájané do väčších segmentov. Táto séria fotiek neodhaľuje významnú mieru porozity.



Obr. 4.1: Morfológia namletých práškových zmesí



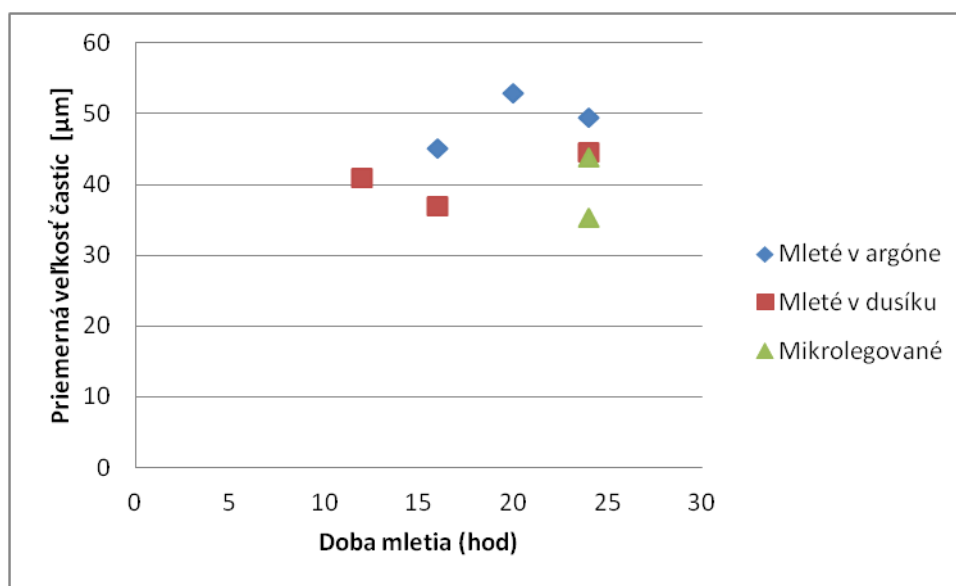
Obr. 4.2: Výbrusy připravených práškových zmesí

Na Ústave fyziky plazmatu AV ČR v Prahe bola laserovou difrakčnou metódou zistená rozmerová distribúcia jednotlivých práškových preparátov. Priemerné hodnoty veľkosti častíc sú uvedené v Tab. 4.1.

Tab. 4.1 Tabuľka priemerných hodnôt veľkosti častíc mletých práškov

Vzorka	Ar. priemer [μm]	Smerodatná odchýlka [μm]
Ar16	45,07	27,60
Ar20	52,89	25,31
Ar24	59,53	30,60
N12	40,88	28,68
N16	36,93	23,27
N24	44,62	26,41
FeN24	35,38	26,10
CrN24	43,80	27,34

Grafická interpretácia Tab. 4.1 je znázornená na Obr. 4.3.



Obr. 4.3: Závislosť veľkosti častíc na dobe mechanického legovania.

Argónová séria vzoriek vykazuje správanie analogické so závislosťou na Obr. 2.2, s maximom v čase mletia 20 hodín. Zvyšné dve série podobné správanie nevykazujú, pričom príčinu tohto faktu nedokážeme objasniť. Zaujímavé je, že vzorky mleté po dobu 24 hodín majú pozorovateľné rozdiely v hodnote priemernej veľkosti namletých častíc.

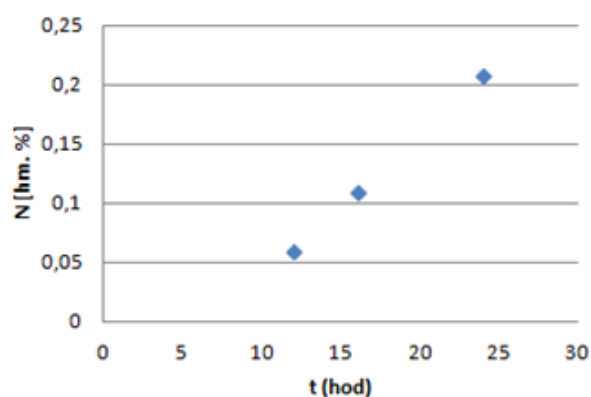
4.1.2. Fázová a chemická analýza

Po skončení periódy mechanického legovania boli vzorky podrobené analýze obsahu kyslíka a dusíka metódou indukčného tavenia v inertnom plyne, ktorej výsledky sú uvedené v Tab. 4.2.

Tab. 4.2 Obsah kyslíka a dusíka v práškových zmesiach.

Vzorka	O [hm. %]	N [hm.%]
Ar16	0,783	0,015
Ar20	1,05	0,019
Ar24	1,073	0,015
N12	0,843	0,061
N16	0,906	0,111
N24	0,776	0,208
CrN24	0,921	0,377
FeN24	0,775	0,433

Na základe výsledkov tejto analýzy možno prehlásiť, že so zvyšujúcou sa dobou mletia v dusíkovej atmosfére narastá koncentrácia dusíka v práškovej zmesi, čo naznačuje, že tento plyn je schopný difundovať z atmosféry do štruktúry mletého prášku. Závislosť obsahu dusíka vzoriek N12, N16 a N24 je ilustrovaná na Obr. 4.4.



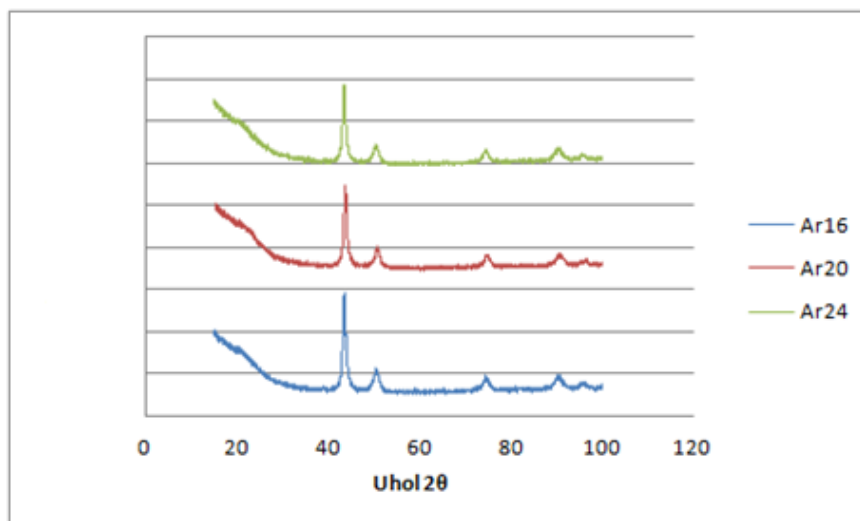
Obr. 4.4: Závislosť hmotnostnej koncentrácie dusíka v práškovej zmesi na dobe mletia

Na základe údajov v Tab. 4.2 možno na vzorkách zo série Ar pozorovať narastajúcu mieru kontaminácie kyslíkom s dĺžkou procesu mechanického legovania. Podobná závislosť je naznačená aj pre vzorky mleté v atmosfére dusíka, ale jasne sa potvrdiť nedá.

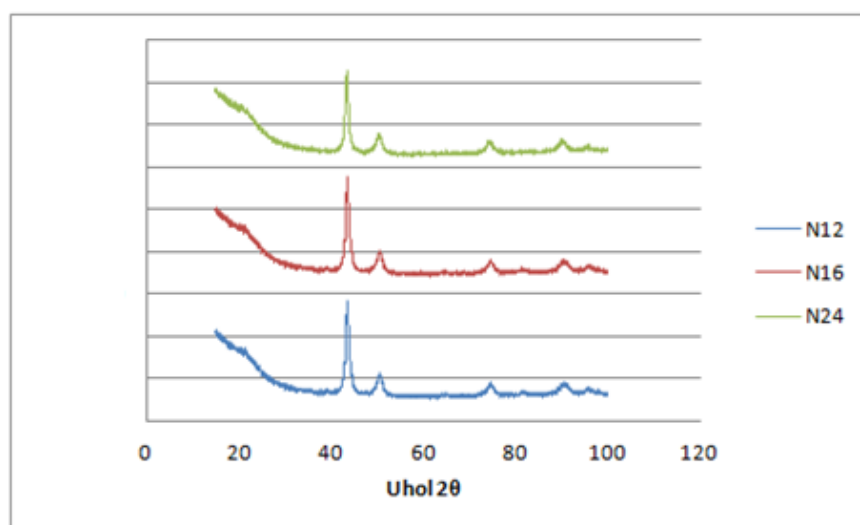
Rozdielne hodnoty obsahu dusíka pri vzorkách CrN24 a FeN24 možno vysvetliť neurčitou typom obsiahnutej molekuly, deklarovanej na obale výrobku. Prekurzor Cr_xN bol zmesou

nitridov CrN a Cr₂N, prekursor Fe_xN bol zmesou nitridov Fe₂₋₄N v neznámom pomere, v dôsledku čoho bolo naváženie rovnakého obsahu dusíka nepravdepodobné. Výpočet pracoval so strednou hodnotou stechiometrických pomerov, udaných výrobcom.

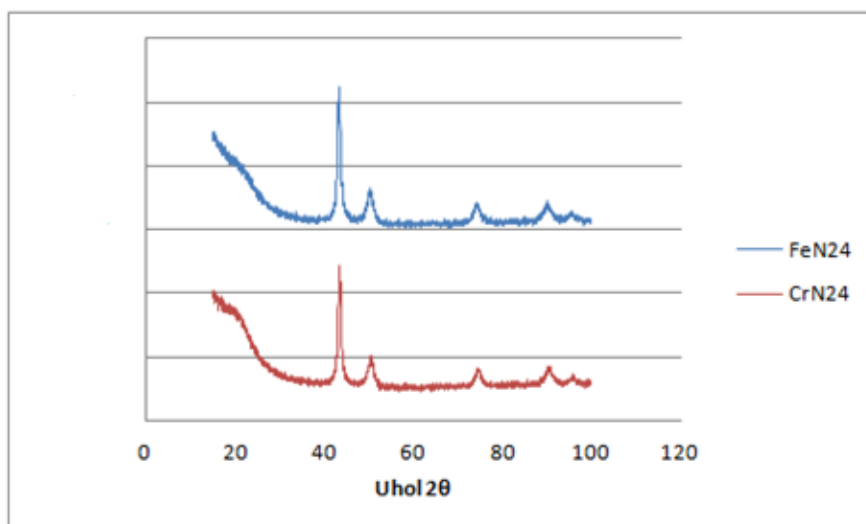
Na práškových vzorkách bola v ďalšej etape vykonaná XRD analýza, ktorej výsledky sú prezentované na Obr. 4.5, Obr. 4.6 a Obr. 4.7.



Obr. 4.5: XRD analýza práškov mletých v argónovej atmosfére



Obr. 4.6: XRD analýza práškov mletých v dusíkovej atmosfére

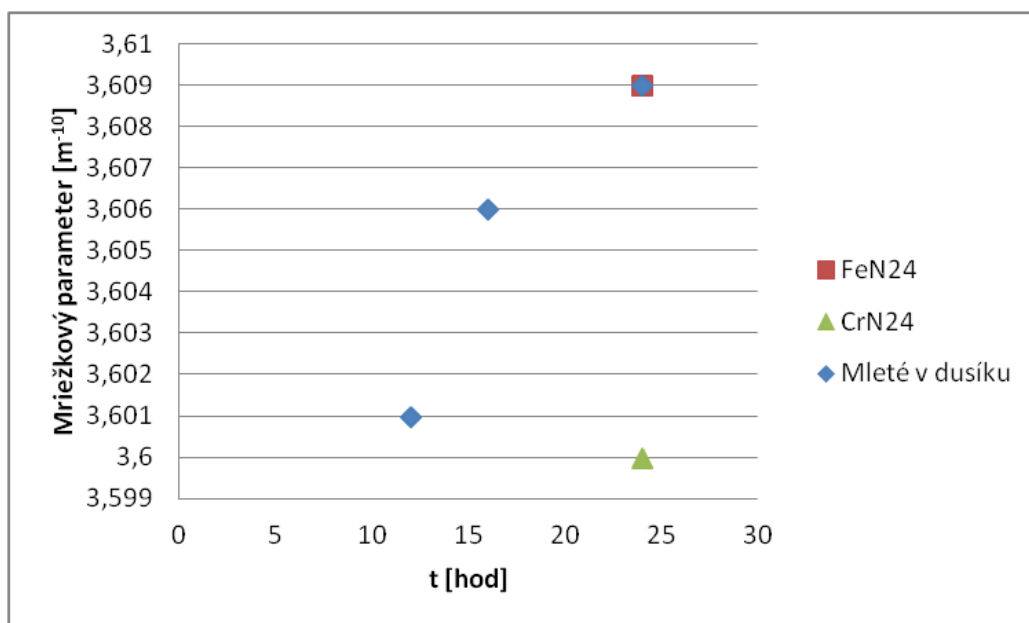


Obr. 4.7: XRD analýza práškov mletých v argónovej atmosfére, mikrolegovaných nitridmi

XRD analýza vo všetkých 8 prípadoch detekovala iba jednu fázu – tuhý roztok typu Ni-Fm3m, teda FCC. Hodnoty mriežkových parametrov fáz práškových preparátov sa nachádzajú v Tab. 4.3.

Tab. 4.3 Mriežkové parametre FCC fáz namletých práškov

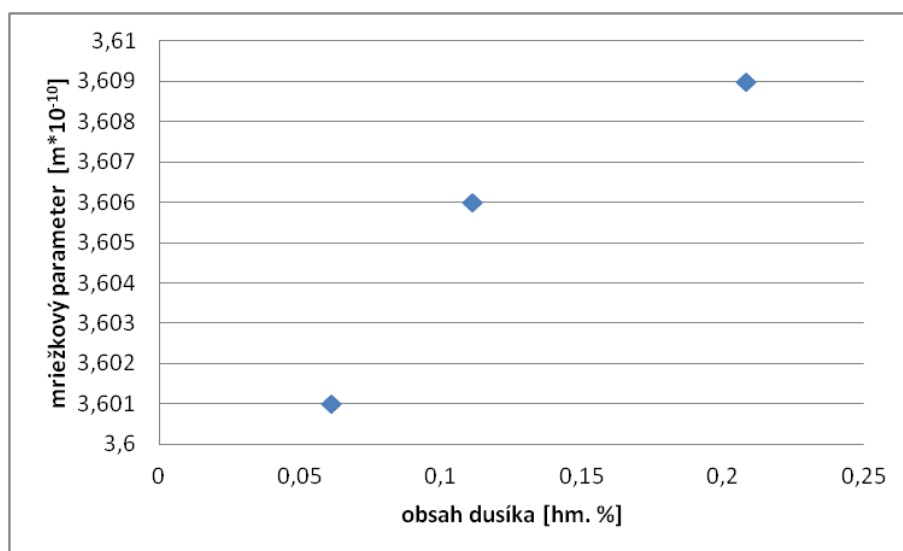
Vzorka	a [$\text{m} \cdot 10^{-10}$]
Ar16	3,602
Ar20	3,604
Ar24	3,602
N12	3,601
N16	3,606
N24	3,609
CrN24	3,6
FeN24	3,609



Obr. 4.8: Závislosť mriežkového parametra vybraných vzoriek na dobe mletia

Z Obr. 4.8 je zrejmé, že s narastajúcou dobou mletia práškov v dusíkovej atmosfére narastá hodnota mriežkových parametrov, čo korešponduje s nárastom obsahu dusíka v týchto preparátoch, v závislosti na dĺžke mlecieho procesu. Závislosť mriežkového parametra na obsahu dusíka je ilustrovaná na Obr. 4.9.

Rozdiel v mriežkových parametroch mikrolegovaných vzoriek naznačuje, že intenzívnym dlhotrvajúcim mletím sa podarilo dosiahnuť disociáciu molekuly nitridu Fe_xN, kým molekula Cr_xN nedisociovala. Dusík obsiahnutý v molekule Fe_xN následne difundoval do tuhého roztoku, čo pravdepodobne spôsobilo nárast mriežkového parametra tohto tuhého roztoku.



Obr. 4.9: Závislosť veľkosti mriežkového parametra na obsahu dusíka práškov zo série N

4.2. SPS kompaktácia

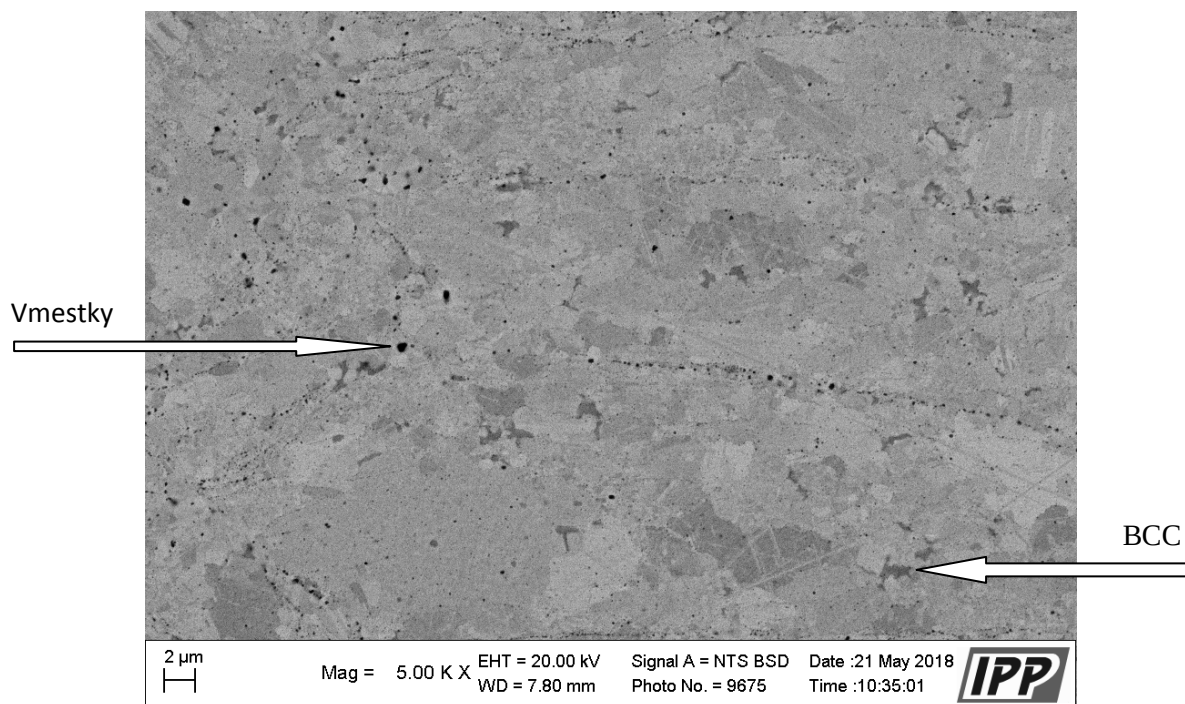
Po ukončení periódy mechanického legovania bolo 6 vybraných vzoriek (*Ar16*, *Ar24*, *N16*, *N24*, *FeN24* a *CrN24*) podrobených SPS kompaktácii. Parametre SPS procesu sú uvedené v kap. 4.3.

4.2.1. Mikroštruktúry kompakto

Táto kapitola je venovaná hodnoteniu mikroštruktúry sintrovaných vzoriek. Analýza bola vykonaná v signále BSE. Ako pomocné nástroje boli použité plošné a bodové EDS analýzy a EDS mapping, ktorým sa sledovalo rozloženie jednotlivých prvkov v mikroštruktúre.

AR16

Na Obr. 4.10 možno pozorovať mikroštruktúru sintrovanej vzorky *Ar16*.



Obr. 4.10: Mikroštruktúra sintrovanej vzorky *Ar16*

Na fotke možno pozorovať mikroštruktúru tvorenú dvoma fázami, dominantnou FCC fázou, ktorej podiel predstavuje 93% a BCC fázou so sedempercentným podielom, označenou na snímke bielou šípkou. Na určenie typu jednotlivých fáz a ich kvantifikáciu bola vykonaná XRD analýza. FCC fáza má ekvatomárne zloženie, totožné so zložením práškovej zmesi, použitej na kompaktáciu. Bodová analýza BCC fázy odhalila vysoký obsah chrómu (47%), ktorý výrazne prispieva k stabilizácii BCC štruktúry.

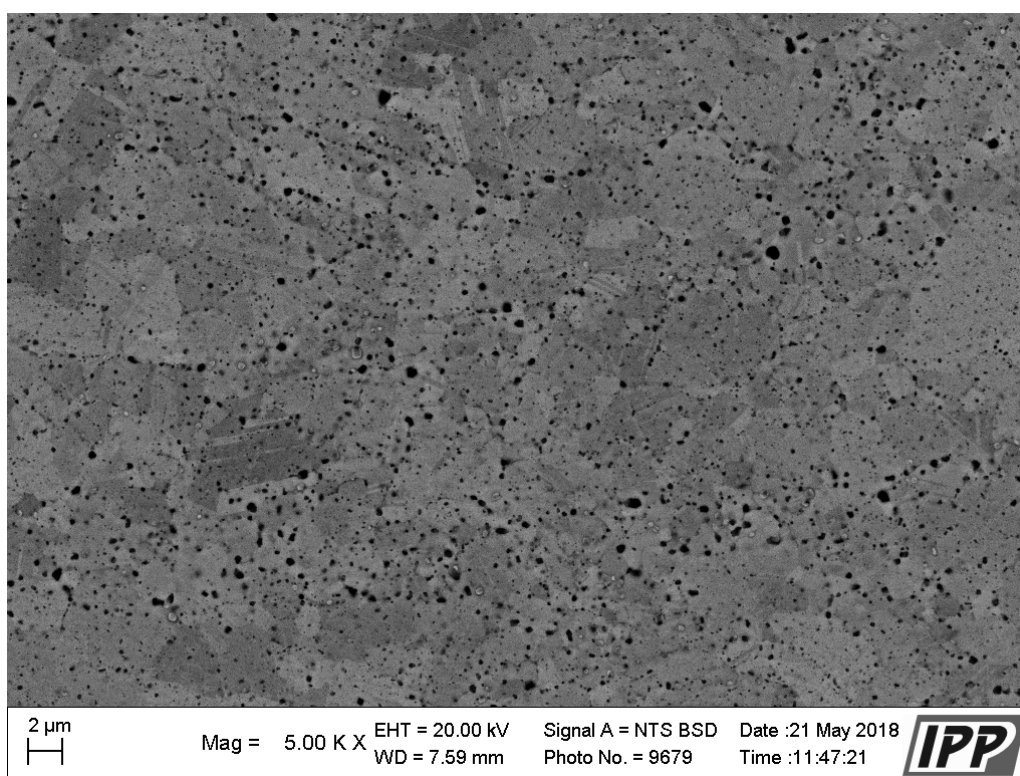
Výskyt BCC fázy v štruktúre bol relatívne prekvapujúci. Za jeho príčinu možno označiť nedostatočné pomletie chrómového prekursora počas etapy mechanického legovania. Chróm

je komponenta s najvyššou tvrdosťou a na základe dosiahnutých výsledkov možno konštatovať, že 16 hodín nepredstavuje dostatočnú dobu mletia na dokonalé rozpustenie tohto prvku v práškovej zmesi.

Na základe fotky mikroštruktúry možno prehlásiť, že štruktúra sintrovanej vzorky je veľmi jemnozrnná, s relatívne nízkou mierou pórovitosti, ktorá je viditeľná najmä na hraniciach pôvodných práškových častíc. Čierne častice, vyznačené bielou šípkou a náhodne distribuované v štruktúre sú pravdepodobne sulfidy mangánu, nakoľko bodová analýza preukázala výrazne zvýšený obsah mangánu a síry. Celkový podiel dusíka predstavuje 0,07 % a kyslíka 1,21 %, čo predstavuje minimálnu odchýlku od obsahov stanovených metódou redukčného tavenia v inertnom plyne vykonanej na namletých práškoch, čo naznačuje, že k dodatočnej kontaminácii vzorky počas procesu SPS nedošlo.

Ar24

Na Obr. 4.11 je snímka mikroštruktúry sintrovanej vzorky Ar24.



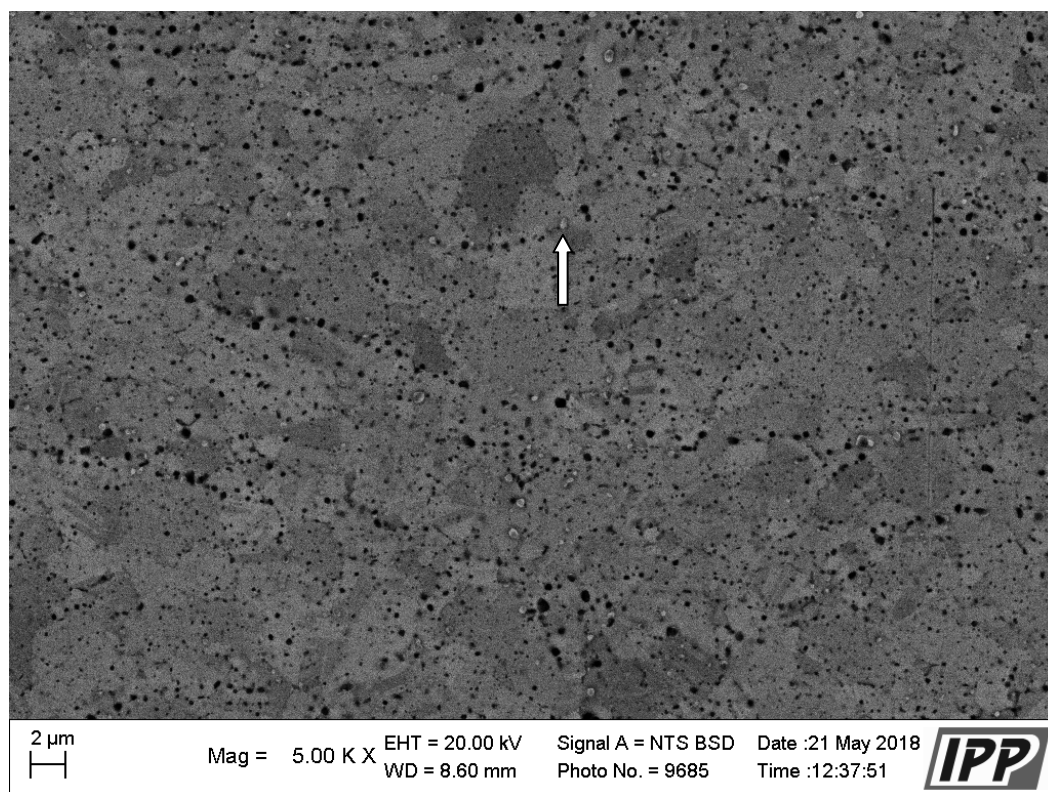
Obr. 4.11: Mikroštruktúra sintrovanej vzorky Ar24

Mikroštruktúra vzorky Ar24 je tvorená jednou FCC fázou s ekvatomárnym zložením, zodpovedajúcim zloženiu práškovej zmesi, ktorá bola na sintráciu použitá. Štruktúra je jemnozrnná (pozorovať však určitú mieru zhrubnutia oproti Ar16), s nízkou mierou pórovitosti, avšak miera kontaminácie vmestkami typu MnS je v porovnaní so vzorkou Ar16 výrazne väčšia. Tie sú prítomné nielen v miestach hraníc pôvodných práškových častíc, ale vo výraznej miere sa nachádzajú aj vo vnútri zŕn sintrovaného materiálu.

V porovnaní so vzorkou *Ar16* EDS analýza odhalila mierne zvýšený obsah dusíka (0,31 %) a kyslíka (1,40 %). Možno konštatovať, že tieto hodnoty sú v súlade s výsledkami získanými metódou redukčného tavenia.

N16

Na Obr. 4.12 je snímka mikroštruktúry vzorky *N16*.



Obr. 4.12: Mikroštruktúra sintrovanej vzorky *N16*

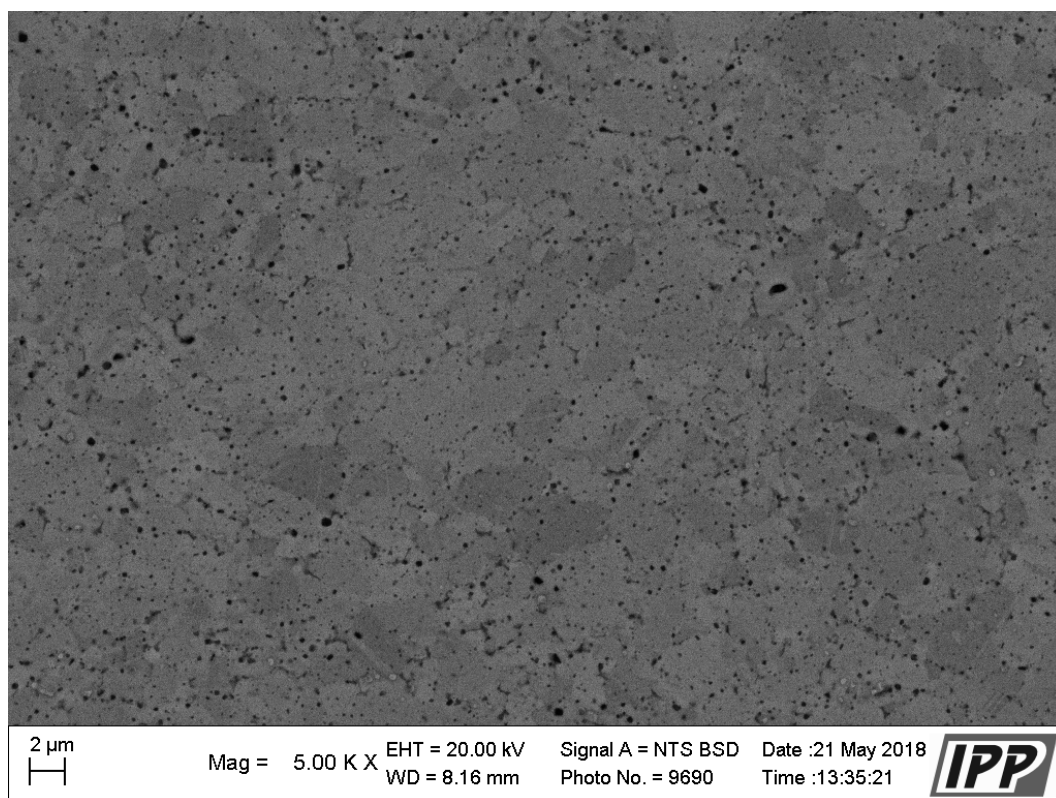
Na fotke na Obr 4.12 možno pozorovať jemnú mikroštruktúru s minimálnou mierou pórovitosti tvorenú FCC fázou s ekvatomárnym zložením, zodpovedajúcim zloženiu práškovej zmesi, ktorá bola na sintráciu použitá. Aj v tomto prípade pozorovať zvýšenú mieru kontaminácie vmestkami typu MnS, ktorých výskyt kopíruje nielen oblasti povrchu pôvodných práškových častíc, ale viditeľné sú aj vo vnútri zrn. Snímka odhaľuje aj prítomnosť bielych submikrónových častíc, označených bielou šípkou, avšak ich charakter sa nepodarilo stanoviť.

Pomocou EDS analýzy bol stanovený obsah dusíka 0,59 % a kyslíka 1,32%, čo predstavuje mierny nárast oproti obsahu v práškovej zmesi použitej na sintrovanie. Tento fakt môže byť spôsobený miernou kontamináciou vzorky počas SPS procesu, ale je nutné spomenúť, že výsledná zmien sa pohybuje v rámci chyby merania metódou EDS.

Na snímke mikroštruktúry nepozorovať žiadne stopy chrómom obohatenej BCC fázy, na základe čoho možno konštatovať, že 16 hodín mletia v dusíkovej atmosfére stačilo na úplné rozpustenie chrómu v tuhom roztoku práškovej zmesi.

N24

Na Obr. 4.13 je snímka mikroštruktúry vzorky N24.



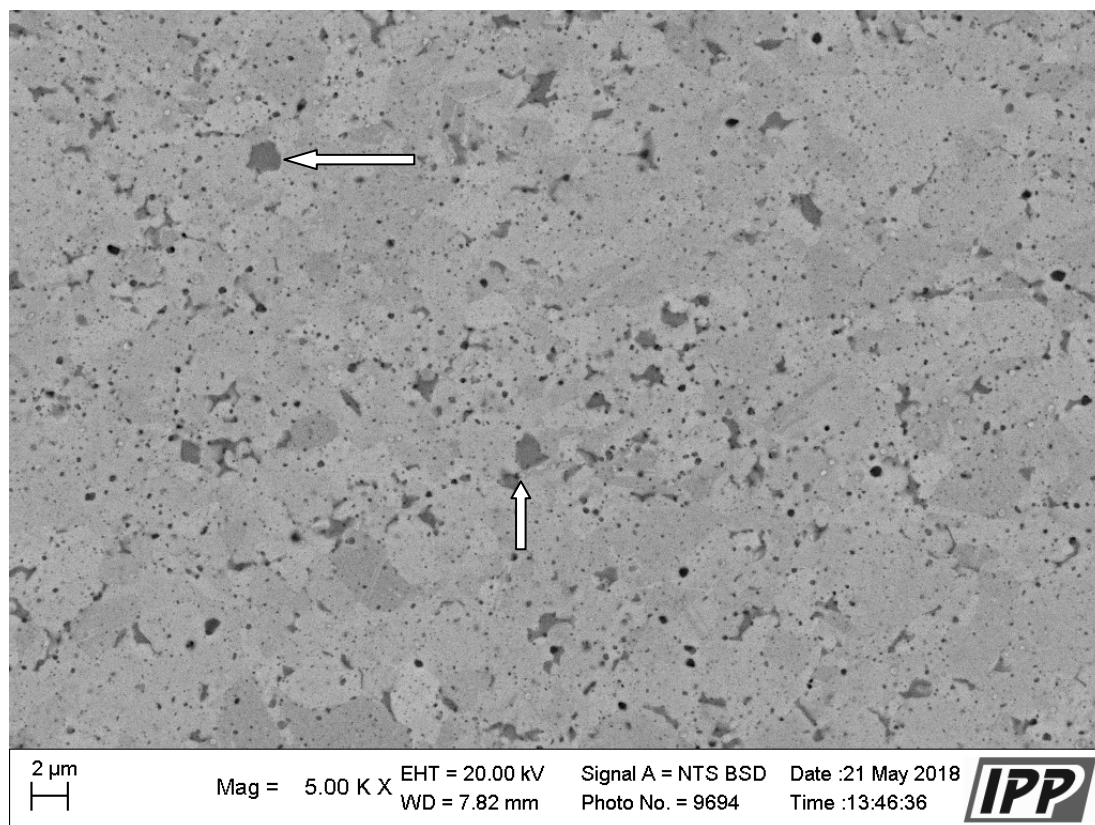
Obr. 4.13: Mikroštruktúra sintrovanej vzorky N24

Na fotke možno vidieť jemnozrnnú štruktúru (pozorovať mierne zhrubnutie oproti *Ar16*) s minimálnou mierou pórovitosti tvorenú FCC fázou s ekvatomárnym zložením, zodpovedajúcim zloženiu práškovej zmesi použitej na sintráciu. Miera kontaminácie vmestkami typu MnS nie je taká výrazná ako v prípade vzoriek *Ar24* a *N16*. Nebola pozorovaná ani prítomnosť bielych častíc ako v prípade *N16*.

EDS analýzou bol stanovený obsah dusíka 0,49 % a kyslíka 1,46 %. Zistený obsah dusíka zodpovedná obsahu tohto plynu v práškovej zmesi. Koncentrácia kyslíka mierne vzrástla, čo môže byť spôsobené kontamináciou vzorky počas SPS procesu. Do úvahy treba brať aj chybu merania EDS detektora.

CrN24

Na Obr. 4.14 je snímka mikroštruktúry vzorky CrN24.



Obr. 4.14: Mikroštruktúra sintrovanej vzorky CrN24

Na fotke možno pozorovať jemnozrnnú štruktúru tvorenou jednou FCC fázou s ekvatomárnym zložením, zodpovedajúcim zloženiu pôvodnej práškovej zmesi, v ktorej počas SPS procesu došlo k tvorbe precipitátov, označených na snímke bielymi šípkami. Bodová analýza precipitátov odhalila vysokú koncentráciu chrómu (58 %) a dusíka (4,82%), čo naznačuje, že spomínané precipitáty sú pravdepodobne nitridy chrómu. XRD analýza ich prítomnosť neodhalila, zrejme v dôsledku ich podlimitného obsahu. Snímka odhaľuje aj prítomnosť vmestkov typu MnS, primárne na hraniciach častíc pôvodnej práškovej zmesi. Detailnejší pohľad odhalil zriedkavú prítomnosť bielych submikrónových častíc, ktorých charakter sa nepodarilo určiť. Možno však prehlásiť, že ich koncentrácia je nižšia v porovnaní so vzorkou N16.

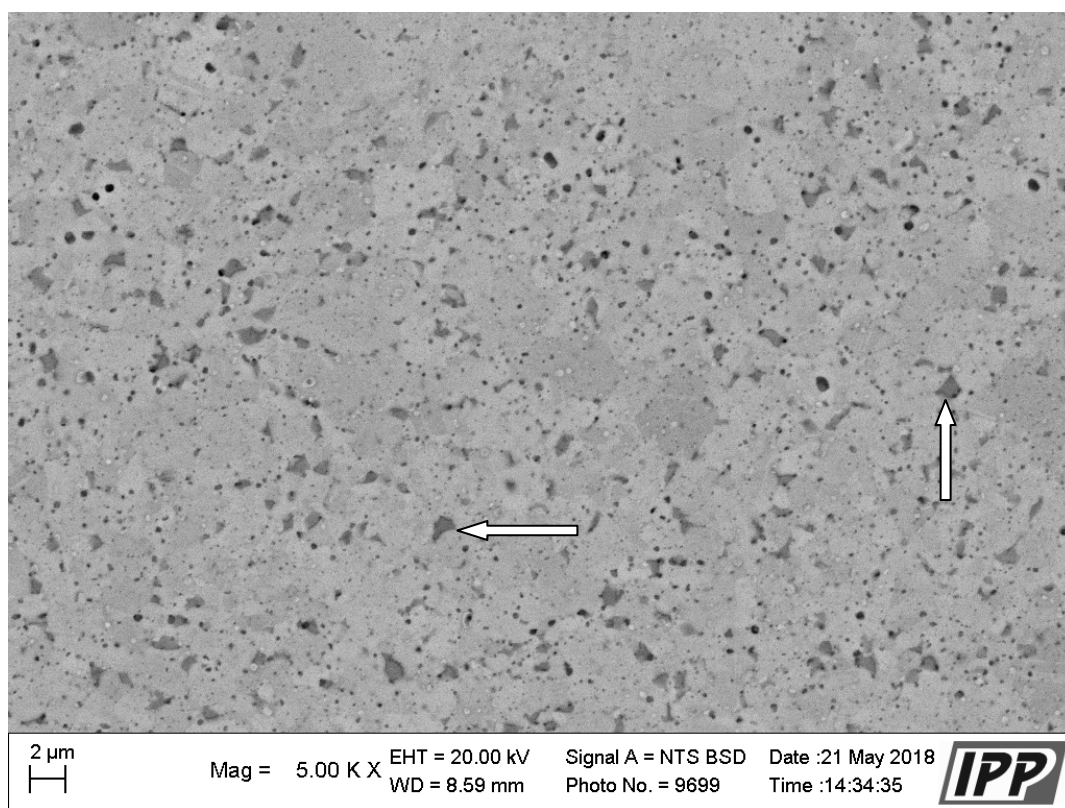
Prítomnosť nitridov chrómu v štruktúre sa dá vysvetliť faktom, že počas procesu mechanického legovania sa nepodarilo dosiahnuť disociáciu inkriminovaného nitridu a nakoľko je táto molekula veľmi tvrdá, 24 hodín je s najväčšou pravdepodobnosťou nedostatočná doba na mechanické nalegovanie práškovej zmesi touto zlúčeninou. Tejto hypotéze nahráva aj XRD analýza práškovej zmesi, ktorá odhalila nižšiu hodnotu mriežkového parametra. S rastúcim obsahom intersticiálnych prvkov v roztoku rastie aj

hodnota mriežkových parametrov, čo vedie k záveru, že k rozpusteniu dusíka obsiahnutom v molekule nitridu v tuhom roztoku počas procesu mechanického legovania nedošlo vid' kap. 4.1.3..

Plošná EDS analýza odhalila obsah dusíka 0,55 % a kyslíka 0,67 %, čo je v súlade so zistenými obsahmi týchto prvkov v práškovej zmesi. Za zmienku stojí fakt, že koncentrácia kyslíka je v tomto prípade výrazne nižšia v porovnaní s predchádzajúcimi vzorkami, no uvedená hodnota môže byť zaťažená chybou merania.

FeN24

Na Obr. 4.15 možno pozorovať mikroštruktúru sintrovanej vzorky *FeN24*.



Obr. 4.15: Mikroštruktúra sintrovanej vzorky *FeN24*

Na fotke možno pozorovať jemnozrnnú štruktúru tvorenú FCC fázou s ekvatomárnym zložením zodpovedajúcim zloženiu práškových zmesí použitých na sintráciu, v ktorej počas SPS procesu došlo k tvorbe precipitátov na hraniciach zŕn, označených bielymi šípkami. EDS analýza zistila vysoký obsah chrómu (53 %) a dusíka (4,8 %), na základe čoho sa dá konštatovať, že s najväčšou pravdepodobnosťou ide o nitridy chrómu. XRD analýza ich prítomnosť opäť neodhalila. Snímka odhaľuje aj prítomnosť vmestkov typu MnS, ktorých distribúcia je pomerne náhodná. V mikroštruktúre vzorky *FeN24* sa taktiež nachádzajú biele submikrónové častice, ktorých charakter sa nepodarilo určiť.

Prítomnosť nitrídeov chrómu bola pomerne prekvapujúca, nakoľko na základe veľkosti mriežkového parametra zistenom XRD analýzou (viď kap. 4.1.3.) sa dá usúdiť, že molekula nitrídu chrómu počas procesu mechanického legovania disociovala a dusík, ktorý bol produktom tejto disociácie nadifundoval do mriežky práškovej zmesi. Vysoký obsah dusíka v kombinácii s jeho veľkou afinitou k chrómu s najväčšou pravdepodobnosťou spôsobil tvorbu týchto nitrídeov v štruktúre počas chladnutia vzoriek.

EDS analýza zistila obsah dusíka 0,75 % a kyslíka 1,29 %, čo je v súlade s obsahmi týchto prvkov v práškovej zmesi, použitej na sintráciu. Je potrebné počítať aj s chybou merania EDS detektora.

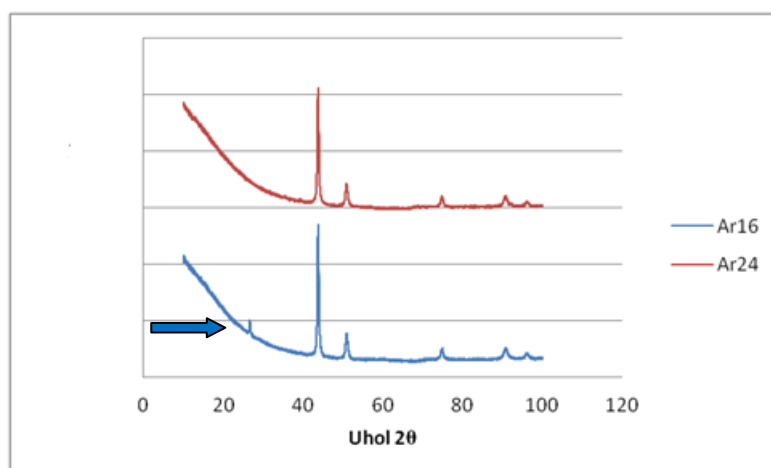
Na základe konzultácií a štúdia dostupnej literatúry je vhodné na margo čiernych častíc, prítomných vo všetkých štruktúrach, vysloviť hypotézu, že mimo sulfídeov mangánu odhalených metódou EDS by určité percento týchto častíc potenciálne mohli byť aj oxidické vmestky. Tomuto tvrdeniu nahráva aj fakt, že všetky vzorky obsahujú nezanedbateľný obsah kyslíka. Bodovými EDS analýzami sa túto hypotézu nepodarilo potvrdiť, no v pláne je TEM difrakčná analýza týchto bodov.

Zná, prítomné v mikroštruktúre všetkých sintrovaných vzoriek, majú rovnoosý charakter bez prednostnej kryštalografickej orientácie (textúry).

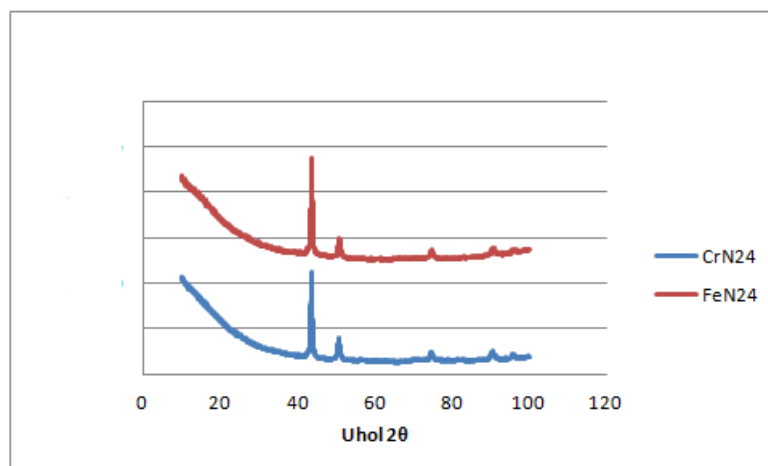
Do úvahy treba brať aj fakt, že EDS analýza ľahkých prvkov je zaťažená výraznejšou chybou merania, ako v prípade určovania hmotnostných podielov kovových prvkov.

4.2.2. XRD analýza kompakto

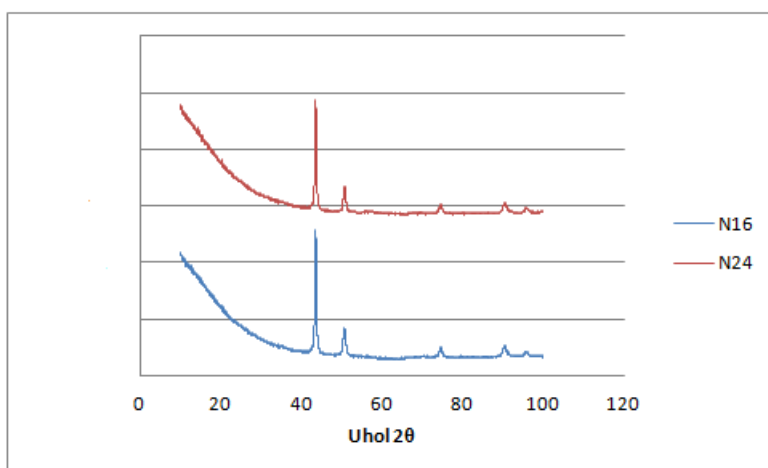
Po SPS kompaktácii bola na všetkých vzorkách vykonaná XRD analýza, ktorej výsledky sú viditeľné na Obr. 4.16, Obr. 4.17 a Obr. 4.18.



Obr. 4.16: XRD analýza vzoriek mechanicky legovaných v argóne



Obr. 4.17: XRD analýza vzoriek mikrolegovaných nitridmi



Obr. 4.18: XRD analýza vzoriek mechanicky legovaných v dusíku

Na základe výsledkov XRD analýzy sa dá konštatovať, že s výnimkou vzorky *Ar16*, pozostávajú všetky štruktúry z jednej FCC mriežky, teda sú jednofázové. V štruktúre inkriminovanej vzorky *Ar16* bol detekovaný podiel BCC fázy 7 %, ktorú možno pozorovať aj na snímke z elektrónového mikroskopu na Obr. 4.10. Na Obr. 4.16 je pík BCC fázy vyznačený šípkou.

Tab. 4.5 Mriežkové parametre vzoriek

Vzorka	Prášky	Kompakty
	a [$\text{\AA}$]	a [$\text{\AA}$]
Ar16	3,602	3,607
Ar20	3,604	Nesintrovaná
Ar24	3,602	3,6
CrN24	3,6	3,607
FeN24	3,609	3,597
N12	3,601	Nesintrovaná
N16	3,606	3,602
N24	3,609	3,606

V Tab. 4.5 je možno pozorovať mriežkové parametre práškových zmesí a sintrovaných kompakto. Zaujímavé správanie vykazuje vzorka *FeN24*, ktorej hodnota mriežkového parametra v priebehu sintrácie výrazne poklesla. S najväčšou pravdepodobnosťou to spôsobila precipitácia nitridov chrómu. Nitridy chrómu na seba naviazali intersticiálny dusík z tuhého roztoku, čím jeho koncentrácia v tuhom roztoku poklesla. S týmto poklesom sa viaže aj pokles hodnoty mriežkového parametra. V údajoch o mriežkových parametroch ostatných vzoriek nemožno pozorovať žiaden systém. Toto anomálne správanie by bolo vhodné podrobiť ďalším výskumom.

4.2.3 Mikrotvrdosť

Poslednou analýzou vykonanou v rámci tejto práce bolo meranie mikrotvrdoosti, ktorého výsledky sú uvedené v Tab. 4.4.

Tab. 4.4 Priemerná mikrotvrdosť sintrovaných kompakto

Vzorka	Tvrdosť HV 0,3	Smerodatná odchýlka
Ar16	338,4	7,3
Ar24	262,9	4,8
N16	315	4,8
N24	334	19,9
CrN24	324	5
FeN24	303,7	8,3

Na základe informácií zo skúšky mikrotvrdoosti možno prehlásiť, že etalónovú funkciu pri porovnávaní mechanických vlastností vzoriek môže vykonávať iba vzorka *Ar24*. Vzorka *Ar16* vykazuje najväčšiu hodnotu mikrotvrdoosti. Tento fakt je s najväčšou pravdepodobnosťou spôsobený BCC fázou, prítomnou v štruktúre. Vysokoentropické tuhé roztoky s BCC mriežkou sú charakteristické vyššími pevnostnými charakteristikami, pod ktoré spadá aj mikrotvrdosť, viď kap. 2.3.6..

Na vzorkách mletých v dusíkovej atmosfére možno pozorovať trend nárastu tvrdosti v závislosti na množstve dusíku, rozpustenom v tuhom roztoku. Na základe tohto faktu sa dá prehlásiť, že HEA CoCrFeMnNi možno intersticiálne spevniť dusíkom. Mechanizmus a limity tohto spevňovania by sa mohli stať predmetom ďalších štúdií.

Zvýšená tvrdosť vzoriek *CrN24* a *FeN24* nie je pravdepodobne spôsobená spevnením tuhým roztokom ako v prípade série vzoriek mletých v dusíku. Za zdroj nárastu tvrdosti sú s najväčšou pravdepodobnosťou zodpovedné precipitáty nitridov chrómu, ktoré sú viditeľné na snímkach mikroštruktúry.

5. Záver

Predmetom tejto práce bolo metódou mechanického legovania a následnou SPS kompaktáciou pripraviť jednofázové vysokoentropické zliatiny so štruktúrou FCC tuhého roztoku. Na práškoch bola realizované pozorovanie elektrónovým mikroskopom, analýza chemického a fázového zloženia a analýza rozmerovej distribúcie častíc prášku. Na získaných práškoch aj kompaktoch bola vykonaná XRD fázová analýza. Na hotových kompaktoch sa hodnotila mikroštruktúra a mikrotvrdosť. Na základe nahromadených výsledkov boli stanovené nasledujúce závery:

- Prášková zmes bola počas procesu schopná adsorbovať dusík z ochrannej atmosféry a následne ho rozpustiť v tuhom roztoku. Obsah dusíka rástol líárne s dobou mletia a maximálna koncentrácia dusíka, ktorú sa podarilo dosiahnuť je 0,208 % po 24 hodinách mletia. Takáto hodnota by sa mala prejaviť na mechanických vlastnostiach pripravených zliatin.
- Molekula Cr_xN počas procesu mechanického legovania nedisociovala a v zliatine bola prítomné zrná Cr_xN . Naopak Fe_xN disocioval a uvoľnený dusík sa úspešne rozpustil v tuhom roztoku, kde vďaka vysokej afinite vznikli nové zrná Cr_xN .
- Mikroštruktúry kompaktu z prášku mletého v argóne a dusíku pozostávali z jedinej FCC fázy. Výnimkou bola mikroštruktúra kompaktu z prášku mletom v argóne po dobu 16 hodín, kde bol detekovaný 7 percentný podiel chrómom obohatenej BCC fázy (zrejme v dôsledku nedostatočnej doby mletia). Mikroštruktúra kompaktoz z práškov mikrolegovaných nitridmi, bola taktiež tvorená FCC tuhým roztokom a zároveň na hraniciach zrn FCC fázy precipitovali nitridy chrómu.
- Najvyššia hodnota mikrotvrdosti v dusíkovej atmosfére mletých vzoriek bola nameraná na vzorke mletej po dobu 24 hodín (331 HV 0,3). Tvrdosť etalónovej vzorky mletej v argóne po dobu 24 hodín bola 262,9 HV 0,3 ergo, dusík rozpustený v tuhom roztoku má výrazne pozitívny vplyv na mechanické vlastnosti tejto vysokoentropickej zliatiny.

6. Zoznam použitej literatúry

- 1 Zhang Y., et al *Microstructures and properties of high-entropy alloys*, Progress in Materials Science 61 (2014) 1–93
- 2 Cantor B, Chang ITH, Knight P, Vincent AJB. *Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys*. Mater Sci Eng, A 2004;375–377:213–8.
- 3 Průša F, et al. *Příprava ultrajemnozrných a nanokrystalických materiálů mechanickým legováním a slinováním v plasmatu*, Chem. Listy 111, 314–321 (2017) [online]. [cit. 2018-05-02]. Dostupné z: file:///C:/Users/Ivko/Desktop/79-Article%20Text-79-1-11-20171121.pdf
- 4 Fu Z., et al. *Fabrication and properties of nanocrystalline Co_{0.5}FeNiCrTi_{0.5} high entropy alloy by MA–SPS technique*. Materials and Design 44 (2013) 535–539
- 5 L.Lu, M.O. Lai, *Formation of new materials in the solid state by mechanical alloying*. Mater. Des. 16 33-39 (1995)
- 6 SURYANARAYANA C. *Mechanical alloying and milling*. New York: Marcel Dekker, 2004, xv, : il. ISBN 0-8247-4103-X.
- 7 BENJAMIN, J.S. a T.E. VOLIN. *The mechanism of mechanical alloying*. Metallurgical Transactions. 1974, 5(8), 1929-1934.
- 8 Gilman PS, Benjamin, *Mechanical Alloying*, JS. Annu Rev Mater Sci 1983;13:279±300.
- 9 Davis RM, McDermott B, Koch CC., *Mechanical alloying of brittle materials*, Metall Trans 1988;A19:2867±74
- 10 Neikov O. D.: *Mechanical Alloying*, Handbook of Non-Ferrous Metal Powders. Elsevier, Oxford 2009.
- 11 Z.-H. Chin and T.-P. Perng, *Amorphization of Ni-Si-C Powder by Mechanical Milling with SiC*, Mater. Sci. Forum, 235-238, 121-126 (1997).
- 12 Tokita M.: *Systems, and Applications*, Handbook of Advanced Ceramics (2. vyd.). Academic Press, Oxford 2013
- 13 Omori M.: *Materials Science and Engineering*, ISSN: 0921-5093, 2000
- 14 Suárez M, et al. *Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology a New Generation of Materials*, Intech (2013)
- 15 Zhang Z.-H., Liu Z.-F., Lu J.-F., Shen X.-B., Wang F.-C., Wang Y.-D.: Scr. Mater. 81, 56 (2014)

- 16 Yanagisawa O., Hatayama T. & Matsugi K. (1994). *Recent research on spark sintering*. *Mateira Japan*, 33, 12, 1489-1496
- 17 Groza J., Anderson K.R., Fendorf M. & Echer C.J. (1999). *Surface oxide debonding in field assisted powder sintering*. *Materials Science and Engineering A*, 270, 2, 278-282
- 18 Raichenko A.I., Burenkov G.L. & Leshchinsky V.I. (1976). *Theoretical analysis of the elementary act of electric discharge sintering*. *Physics sinter*, 5, 2, 215-225
- 19 Tiwari D., Basu B. & Biswas K. (2009). *Simulation of thermal and electrical field evolution during spark plasma sintering*. *Ceramics International*, 35, 2, 699-708
- 20 Yeh JW. *Recent progress in high-entropy alloys*. Presentation at Changsha meeting; 2011.
- 21 Zhang Y, Zhou YJ, Hui XD, Wang ML, Chen GL. *Minor alloying behavior in bulk metallic glasses and high-entropy alloys*. *Sci China, Ser G* 2008;51(4):427–37.
- 22 Yeh JW, Chang SY, Hong YD, Chen SK, Lin SJ. *Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of CuNiAlCoCrFeSi alloy systems with multi-principal elements*. *Mater Chem Phys* 2007;103:41–6.
- 23 Kao YF, Chen TJ, Chen SK, Yeh JW. *Microstructure and mechanical property of As-cast, homogenized, and deformed Al_xCoCrFeNi (06<x<62) high-entropy alloys*. *J Alloy Compd* 2009;488:57–64.
- 24 Yang X, Zhang Y. *Prediction of high-entropy stabilized solid solution in multi-component alloys*. *Mater Phys Chem* 2012;132(2–3):233–8.
- 25 Deng Y., Raabe D., *Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength–ductility trade-off* Zhiming Li¹, Konda Gokuldoss Pradeep¹, 1& Cemal Cem Tasan^{1,2}
- 26 REN B, LIU ZX, Li DM, SHI L, CAI B, WANG MX. *Effect of elemental interaction on microstructure of CuCrFeNiMn high entropy alloy system*. *J Alloy Compd* 2010;493:148–53.
- 27 Senkov ON, Wilks GB, Scott JM, Miracle DB. *Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys*. *Intermetallics* 2011;19:698–706.
- 28 Guo S, Ng C, Lu J, Liu CT. *Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys*. *J Appl Phys* 2011;109:103505
- 29 Zhang Y, Chen GL, Gan CL. *Phase change and mechanical behaviors of Ti_xCoCrFeNiCu_{1-y}Al_y high entropy alloys*. *J ASTM Int* 2010;7(5):102527.

- 30 Tong CJ, Chen YL, Yeh JW, Lin SJ, Chen SK, Shun TT, et al. *Microstructure characterization of $Al_xCoCrCuFeNi$ high-entropy alloy system with multiprincipal elements*. Metall Mater Trans A 2005;36(4):881–93.
- 31 Zhang Y, Ma SG, Liaw PK, Tang Z, Cheng YQ., *Broad guidelines in predicting phase formation of high-entropy alloys*, MRS Communications, submitted for publication.
- 32 Wang FJ, Zhang Y, Chen GL, Davies HA. *Tensile and compressive mechanical behavior of a $CoCrCuFeNiAl_{0.5}$ high entropy alloy*. Int J Mod Phys B 2009;23:1254–9.
- 33 ZF Lei, Y Wu, JY He, HL Huang, TG Nieh, ZP Lu. unpublished work
- 34 Lu P.Z., et al. *An assessment on the future development of high-entropy alloys: Summary from a recent workshop*, Intermetallics 66 (2015) 67e76

7. Zoznam použitých symbolov

C		Počet komponent termodynamického systému
Creq	hm. %	Chrómový ekvivalent
F		Počet fáz termodynamického systému
HV		Hardness Vickers
Nieq	hm. %	Niklový ekvivalent
P		Počet stupňov voľnosti termodynamického systému
Ω		Parameter predstavujúci analógiu s Hume - Rotheryho faktormi
2θ	$^{\circ}$	Uhol pozorovania XRD analýzy

8. Zoznam použitých skratiek

APE	Atomic packing efficiency - efektivita ukladania atómov
BCC	Body centered cubic - kubická, plošne stredená
BPD	Ball to powder ratio - pomer gúl' k prášku
BSE	Back scattered electrons - spätne odrazené elektróny
EDS	Energy dispersive X-ray spectroscopy
FCC	Face centered cubic - kubická, plošne centrovaná
HEA	High entropyc alloy/s - vysokoentropická/é zliatina/y
HCP	Hexagonal close packed - hexagonálna, tesne usporiadaná
ODS	Oxide dispersion strengthened - spevnené oxidickou disperziou
SE	Sekundárne elektróny
SPS	Spark plasma sintering - spekanie plazmovým výbojom
TEM	Transmisná elektrónová mikroskopia
VEC	Valence electron concentration - koncentrácia valenčných elektrónov