



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

STANOVENÍ VLIVU PARAMETRŮ PLANETOVÉHO MLETÍ NA VLASTNOSTI PRÁŠKOVÝCH SMĚSÍ

DETERMINATION OF INFLUENCE OF PLANETARY-MILL PARAMETERS ON PROPERTIES OF POWDER
BLENDS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Juraj Letovanec

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jan Čížek, Ph.D.

BRNO 2016

Zadání bakalářské práce

Ústav:	Ústav materiálových věd a inženýrství
Student:	Juraj Letovanec
Studijní program:	Strojírenství
Studijní obor:	Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce:	Ing. Jan Čížek, Ph.D.
Akademický rok:	2015/16

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

Stanovení vlivu parametrů planetového mletí na vlastnosti práškových směsí

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).

Vzhledem k odlišným mechanickým vlastnostem jednotlivých materiálů nelze pro optimální proces výroby jedním či druhým způsobem použít jednotné nastavení procesních parametrů. Z tohoto důvodu je pro přípravu směsí vhodné zavedení znalostní databáze postupu přípravy pro jednotlivé kombinace materiálů.

Úkolem studenta v rámci bakalářské práce bude stanovení vlivu základních parametrů (otáčky planetárního systému, velikost a tvar mlecího média, délka zpracování) přístroje na vlastnosti výsledných práškových směsí z dodaných práškových materiálů.

Cíle bakalářské práce:

- seznámit studenta se základními postupy přípravy práškových směsí planetovým mísením/mletím
- stanovení vlivu tří základních parametrů na vlastnosti připravených směsí pro dodané materiály
- snaha o výrobu mechanicky legovaných směsí pomocí optimalizovaných parametrů

Seznam literatury:

Zhang: Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling, Prog Mater Sci, 49 (3-4), 2004, 537-560

Abdellaoui, Gaffet: The Physics of Mechanical Alloying in a Planetary Ball Mill - Mathematical Treatment, Acta Metall Mater, 43 (3), 1995, 1087-1098

Gaffet: Planetary Ball-Milling - An Experimental Parameter Phase-Diagram, Mater Sci Eng A, 132, 1991, 181-193

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2015/16.

V Brně, dne 30. 11. 2015



prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

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

Abstrakt

Práca sa zaoberá prípravou mechanicky legovaného prášku HEA zliatiny Al-CoCrNiFeTi_{0,5} pomocou planétového mletia. Tento proces ovplyvňuje množstvo parametrov. V predkladanej práci je skúmaný vplyv troch a to otáčok mlyna, doby spracovania a veľkosti mlecieho média na vlastnosti výsledného prášku z pohľadu morfológie, fázového a chemického zloženia.. Výsledkom je touto metódou úspešne pripravený prášok HEA zliatiny.

Abstract

This aim of the thesis is preparation of mechanically alloyed HEA powders of alloy AlCoCrNiFeTi_{0,5} by planetary ball milling. The process is influenced by a number of variables. Influences of three such parameters, namely milling revolutions, processing time and diameter of the grinding medium, were studied on morphology, phase and chemical properties of the prepared powder. Further outcome of the thesis is a successfully prepared HEA alloyed powder.

Kľúčové slová

High entropy alloy, HEA, mechanické legovanie, planétový mlyn

Key words

High entropy alloy, HEA, mechanical alloying, planetary ball mill

Bibliografická citácia

LETOVANEC, J. *Stanovení vlivu parametrů planetového mletí na vlastnosti práškových směsí*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2016. 47 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jan Čížek, Ph.D..

Prehlásenie

Prehlasujem, že som predkladanú prácu vypracoval sám, s použitím uvedenej odbornej literatúry a na základe pripomienok vedúceho práce.

V Brne 20.5.2016

.....

Juraj Letovanec

Pod'akovanie

Rád by som poďakoval vedúcemu práce Ing. Janu Čížkovi, Phd. za jeho cenné rady a odborné vedenie pri spracovávaní predkladanej práce. Ďakujem mu tiež za primeraný a správne dávkovaný nátlak, vďaka ktorému bola práca vypracovaná načas.

Obsah

Úvod	10
1 Rešerš literatúry	11
1.1 High entropy alloys	11
1.1.1 Mechanizmy vzniku	11
1.1.2 Mechanické vlastnosti.....	15
1.1.3 Výroba.....	17
1.1.4 Zliatina AlCoCrNiFeTi _{0,5}	18
1.2 Mechanické legovanie	20
1.2.1 Zariadenia	22
1.2.2 Premenné v procese mechanického legovania.....	25
1.2.3 Technické aplikácie mechanického legovania.....	29
2 Experimentálny plán.....	31
2.1 Materiály.....	31
2.2 Mechanické legovanie	32
2.3 Charakterizácia výsledných HEA zmesí	34
3 Diskusia výsledkov	35
3.1 Morfológia.....	35
3.2 Fázové zloženie	37
3.3 Chemické zloženie.....	39
Záver	42
Zoznam použitej literatúry	43

Úvod

High entropy alloys sú zliatiny založené na viacerých, podľa definície 5 a viac, prvkoch. To ich odlišuje od konvenčných technických zliatin, ktoré sú väčšinou založené na jednom hlavnom prvku, ktorého vlastnosti sú upravované pomocou pridávania legúr v malých množstvách. Názov high entropy alloys pochádza z jedného z princípov, ktorý umožňuje takýmto zliatinám vôbec vzniknúť. Je to vysoká hodnota pozičnej entropie, ktorá stabilizuje tieto tuhé roztoky a to aj za zvýšených teplôt.

HEA zliatiny svojimi vlastnosťami, najmä za zvýšených teplôt, prekonávajú doteraz bežne používané technické zliatiny. Pri nízkych teplotách nevykazujú tranzitnú teplotu dokonca ani pri BCC mriežke. Odolnosťou voči únavovému porušeniu, či oteruvzdornosťou tak isto prevyšujú mnohé konvenčné technické zliatiny.

Vyrábať sa dajú odlievaním alebo práškovou metalurgiou, kedy sú pomocou mechanického legovania vytvorené prášky, ktoré sú následne spracované zvolenou kompaktačnou technológiou. Tomuto druhému spôsobu výroby sa venuje táto práca, konkrétne fáze výroby mechanicky legovaných práškov high entropy alloy.

Pri technológii mechanického legovania vstupuje do procesu množstvo parametrov, ktoré môžu ovplyvňovať vlastnosti výsledného prášku. Preto treba zistiť vplyv jednotlivých parametrov, aby bolo na základe týchto poznatkov možné proces mechanického legovania optimalizovať.

V tejto práci bol skúmaný vplyv troch parametrov mletia, konkrétne otáčok planétového mlyna, doby spracovania a veľkosti mlecieho média, na vlastnosti zliatiny $\text{AlCoCrNiFeTi}_{0,5}$.

Pri experimentoch sa postupnou optimalizáciou podarilo úspešne vytvoriť tento prášok, ktorého vlastnosti boli vyhodnocované na základe SEM snímok, XRD a EDS analýz. Výsledky pozorovaní sú zhrnuté v závere tejto práce.

1 Rešerš literatúry

1.1 High entropy alloys

Väčšina technických zliatin, používaných v súčasnosti, obsahuje jeden základný prvok, napr. železo. Jeho vlastnosti sa zlepšujú pridávaním rôznych legujúcich prvkov. Zliatiny, ktoré sú založené na niekoľkých základných prvkoch, sa nazývajú „high-entropy alloys“ (ďalej HEA).

Sú definované ako zliatiny s päť a viac základnými prvkami v rovnakých alebo skoro rovnakých atómových množstvách [1], ktorých koncentrácie sa pohybujú medzi 5 a 35%. Môžu obsahovať aj iné, minoritné, prvky, ktorých koncentrácia je pod 5%. [2]

Tieto multi-komponentné zliatiny s prvkami v rovnakých molárnych množstvách sa nachádzajú v strede multi - komponentného fázového diagramu a teda ich pozičná entropia dosahuje maximum. [1] Z toho, že je táto entropia v tuhých aj kvapalných roztokoch vyššia ako pri bežných technických zliatinách, pochádza názov High-entropy alloy. [2]

Poznatky fyzikálnej metalurgie v počiatku výskumu HEA naznačovali, že takto multi - prvkové zliatiny budú vytvárať veľké množstvo fáz a intermetalických zlúčenín s komplikovanou mikroštruktúrou, ktorá bude náročná na analýzu a hľadanie praktického využitia. Naopak, experimenty ukazujú, že vysoká zmiešavacia entropia v týchto zliatinách napomáha formovaniu pevných fáz s jednoduchou štruktúrou. Tak isto obmedzuje aj počet týchto fáz. [2]

1.1.1 Mechanizmy vzniku

Vzhľadom na odlišnosť HEA od konvenčných zliatin, spôsobenú ich multi-komponentným charakterom, sú pri ich tvorbe významné štyri základné mechanizmy týkajúce sa: termodynamiky (high-entropy efekt), kinetiky (pomalá difúzia), štruktúry (výrazné porušenie mriežky) a vlastností (cocktail efekt). [1]

High-entropy efekt

Spočíva v tom, že väčšia pozičná entropia v HEA znižuje voľnú energiu tuhých fáz a napomáha ich formovaniu, obzvlášť pri zvýšených teplotách. [2] Podľa vzťahu

$$G = H - T \cdot S, \quad (1)$$

(kde G je Gibbsova voľná entalpia, H je entalpia, T je teplota a S je entropia), so zvyšujúcou sa entropiou sa zvyšuje stabilita fázy, za predpokladu, že teplota je dostatočne vysoká. [2]

Podľa Gibbsovho fázového pravidla

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

(kde P je počet fáz, C je počet komponentov a F je maximálny počet termodynamických stupňov voľnosti systému) by sa pri 6-komponentnom systéme dalo očakávať maximálne 7 rovnovážnych fáz. Experimenty však prekvapivo ukazujú, že HEA skôr ako intermetalické zlúčeniny formujú tuhé roztoky, obsahujúce oveľa menej fáz ako určuje Gibbsovo fázové pravidlo. Tieto fázy môžu mať priestorovo centrovanú kryštalickú mriežku (BCC) alebo plošne centrovanú mriežku (FCC). [1]

Ak je však entalpia pri tvorbe intermetalickej zlúčeniny dostatočne vysoká na to, aby prekonala efekt entropie, intermetalikum bude stabilnejšie ako tuhý roztok. [2] Nie je teda pravidlom, že všetky multi-komponentné zliatiny budú vytvárať tuhé roztoky zo stredu fázového diagramu. V skutočnosti len precízne vybratá zostava prvkov splňujúca HEA kritériá bude vytvárať jednoduché tuhé roztoky namiesto intermetalických zlúčení. [1] Ide o to, či preváži entropia nad entalpiou, alebo naopak. [2]

Efekt pomalej difúzie

Difúzia a fázová transformácia je u HEA pomalšia ako pri konvenčných zliatinách. [2], [3]

Po prvé to je pre to, že na každej strane kryštalickej mriežky sú susediace atómy trochu odlišné. Dôsledkom toho je, že väzbová a teda lokálna energia je na každej strane mriežky iná. Ak sa atóm nachádza na mieste s nižšou energiou, šance na jeho premiestnenie sú nízke. Ak sa atóm nachádza naopak v mieste s vyššou energiou, je vysoká šanca, že preskočí späť na svoje pôvodné miesto. [2]

Druhým aspektom tohto efektu je rozdielna difúzna rýchlosť jednotlivých atómov. Niektoré prvky, napríklad tie s vyššou teplotou tavenia sú menej aktívne a preto je menšia šanca, že preskočia do vakancie v procese difúzie. Pomaly sa pohybujúce prvky sú tiež limitujúcim faktorom pri tvorbe a raste nových fáz. [2]

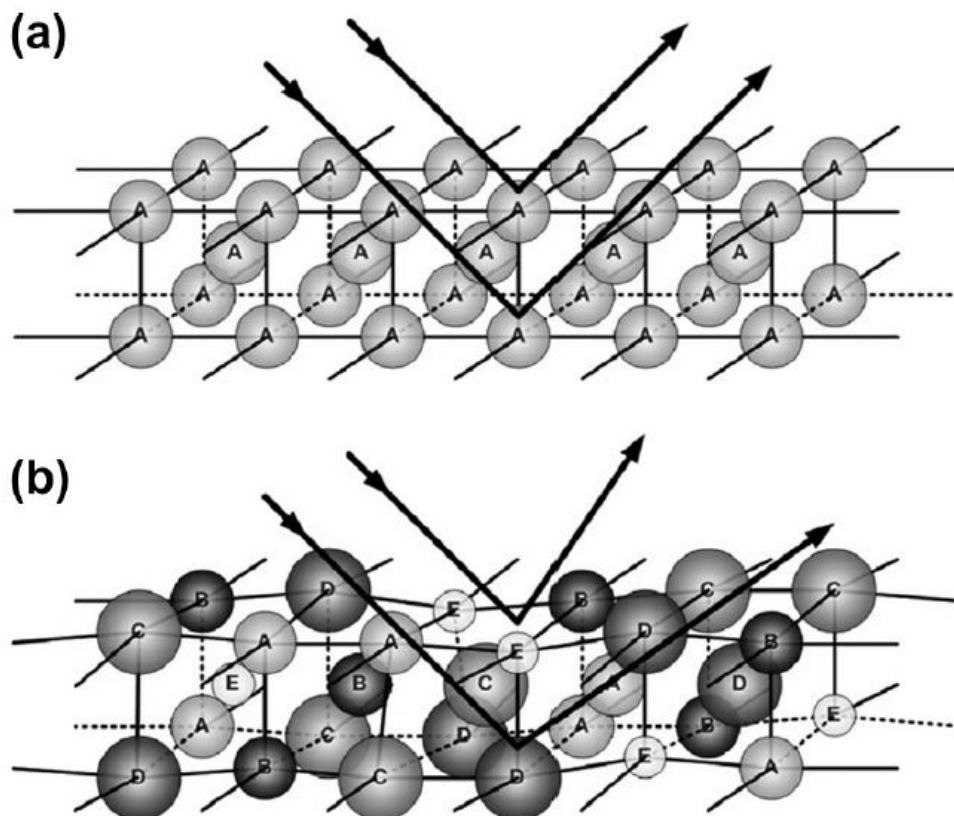
Pomalšia kinetika HEA umožňuje jednoduchšie dosiahnutie presýtených stavov a tvorbu nanoprecipitátov. [2], [4]

HEA vo forme povlaku môžu vďaka týmto vlastnostiam slúžiť ako difúzna bariéra. [2], [5]

Pomalé difúzne procesy v HEA umožňujú ich dobrú vysokoteplotnú pevnosť a štruktúrnú stabilitu. [2]

Efekt výrazného porušenia mriežky

Kryštalická mriežka bežných zliatin je naplnená najmä jedným dominantným prvkom (Obr. 1a). Naopak, mriežka HEA sa skladá z mnohých druhov atómov s rozdielnou veľkosťou (Obr. 1b). To spôsobuje výraznú deformáciu kryštalickej mriežky. [1] Veľké atómy vytlačujú svojich susedov z ich miest a naopak malé atómy majú okolo seba priveľa voľného miesta. Tým spôsobená deformačná energia zvyšuje celkovú voľnú energiu mriežky HEA. [2]



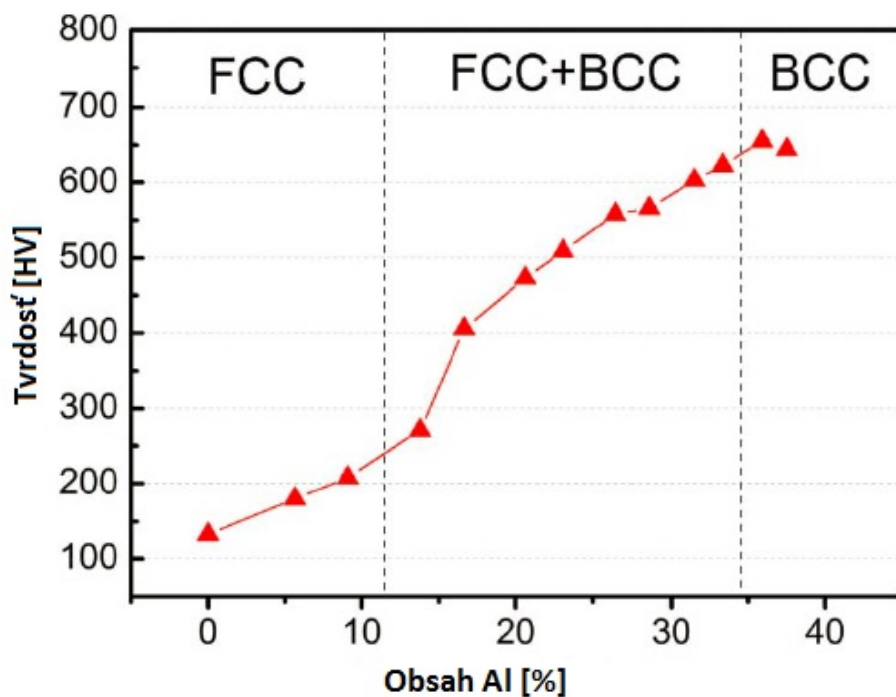
Obr. 1a) ideálna kryštalická mriežka s rovnako veľkými atómami, b) deformovaná mriežka HEA s rozdielne veľkými atómami [1]

Deformácia kryštalickej mriežky zabraňuje pohybu dislokácií, čo spôsobuje spevnenie tuhého roztoku [2], najmä pri HEA s BCC mriežkou. [1] Tiež je spájaná s krehkosťou v ťahu. Na druhú stranu sa uvádza, že jednofázové HEA s FCC mriežkou majú nízku pevnosť, čo prirodzene nemôže byť vysvetlené výrazným porušením mriežky. Tu sú potrebné ďalšie výskumy. [1]

Cocktail efekt

Vlastnosti jednotlivých prvkov ovplyvňujú výsledné vlastnosti HEA. Napríklad použitím ľahkých prvkov bude mať výsledná HEA nižšiu hustotu. Na výsledných vlastnostiach zliatin sa však okrem toho podieľajú aj vlastnosti vyplývajúce z interakcií medzi jednotlivými zložkami. [2]

Ako príklad tohto javu môžeme uviesť HEA CoCrCuFeNiAl_x , kde, ako vidno na Obr. 2, s rastúcim x , teda so zvyšovaním obsahu Al, rastie tvrdosť zliatiny. To je z časti spôsobené zmenou mriežky z FCC na BCC a z časti silnejšími kohéznymi silami medzi hliníkom a ostatnými prvkami. [2] V prípade, že táto HEA neobsahuje meď, je oblasť prechodu medzi FCC a BCC mriežkou užšia. To indikuje, že meď stabilizuje FCC fázu. [1]



Obr. 2 Tvrdosť zliatin CoCrCuFeNiAl_x ako funkcia obsahu Al [2]

1.1.2 Mechanické vlastnosti

Pri konvenčných zliatinách, ktoré sú založené na jednom dominantnom prvku sú ich mechanické vlastnosti dané najmä mechanickými vlastnosťami práve tohto prvku. Pridávaním ďalších (legujúcich) prvkov sa celkové vlastnosti upravujú.

Pri HEA môžu byť ich výsledné vlastnosti úplne odlišné od vlastností jednotlivých prvkov tvoriacich zliatinu. Najdôležitejším faktorom určujúcim ich vlastnosti je typ kryštalickej mriežky. HEA s mriežkou FCC sa vyznačujú nízkou medzou klzu, ale vysokou plasticitou. Naopak, tie s mriežkou BCC majú vysokú medzu klzu ale nízku plasticitu. [1]

Vzhľadom na obrovské množstvo HEA, ktoré sa dajú vytvoriť, môžu byť ich mechanické vlastnosti značne rozdielne. Čo sa týka tvrdosti, resp. pevnosti, najvýraznejší vplyv na tieto vlastnosti majú nasledujúce faktory:

- tvrdosť/pevnosť jednotlivých fáz tvoriacich tuhý roztok
- ich relatívny objemový pomer
- ich rozloženie. [2]

Pri *izbovej teplote* sa medza klzu pri HEA pohybuje od 300 MPa (zliatiny s FCC štruktúrou, napr. CoCrCuFeNiTi_x) do 3000 MPa (zliatiny s BCC štruktúrou, napr. Al-CoCrFeNiTi_x). Tvrdosť sa pohybuje od 100 do 900 HV. [1], [6]

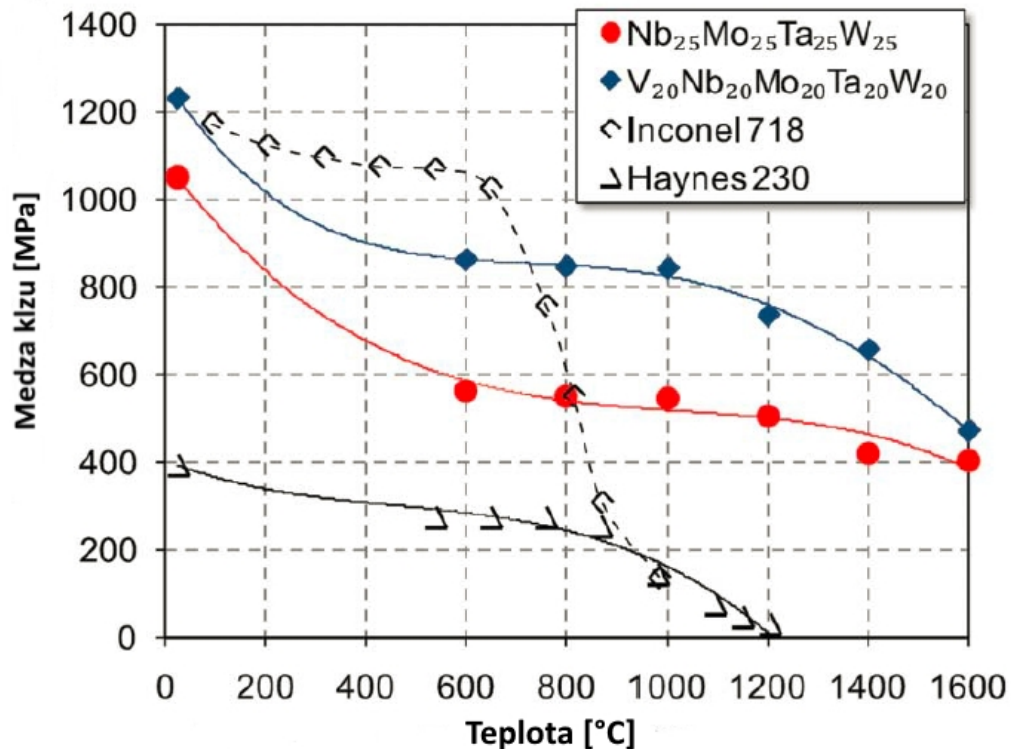
Okrem vyššie spomenutého typu mriežky majú na výsledné mechanické vlastnosti vplyv ďalšie dva faktory:

Efekt legúr: Tak, ako pri klasických zliatinách, aj pri HEA sa dajú vlastnosti upravovať pridávaním malého množstva legujúcich prvkov. Treba si však uvedomiť, že takýto prídavok na upravenie určitej vlastnosti môže mať neočakávané nežiadúce účinky na iné vlastnosti. Vplyv rôznych prvkov je predmetom výskumov. [1]

Vplyv rýchlosti ochladzovania: V prípade výroby HEA odlievaním, vyššie rýchlosti ochladzovania pri tuhnutí znižujú medzidendritickú segregáciu chemického zloženia, robia štruktúru rovnomernejšou a tak sa zvyšujú hodnoty ťažnosti. Medza klzu sa týmto významne nemení. [1]

Na vlastnosti HEA pri *zvyšovaných teplotách* má vplyv najmä efekt pomalej difúzie. Ten zabezpečuje odolnosť proti mäknutiu so zvyšujúcou sa teplotou. Najlepšiu odolnosť voči mäknutiu vplyvom zvyšujúcej sa teploty majú žiaruvzdorné HEA s obsahom wolfrámu. [2] Na Obr. 3 je znázornené porovnanie závislosti medze klzu na

teplote pre žiaruvzdorné HEA (NbMoTaW, VNbMoTaW) a konvenčné žiaruvzdorné zliatiny (Inconel 718, Haynes 230).



Obr. 3 Medza klzu ako funkcia teploty pre dve žiaruvzdorné HEA a dve konvenčné žiaruvzdorné zliatiny [2]

Na mechanické vlastnosti HEA, najmä pri zvýšených teplotách má významný vplyv *tepelné spracovanie*. Napríklad opakovaným kovaním za tepla (900 °C) sa liata dendritická štruktúra HEA výrazne zjemní a tým sa stáva viac deformovateľná. Pri ťahovej skúške takto upravené vzorky vykazovali homogénny tok materiálu, odolnosť voči tvorbe krčka a predĺženie 864%. [1], [7]

Wang a kol. [8] skúmal vplyv množstva Ti a žíhania (2 h) na zliatinu AlCoCr-NiFeTi_x (kde x=0; 0,2; 0,4; 0,5) v liatom stave. Zistil, že zliatiny s rôznym obsahom Ti dosahujú najlepšie parametre pri rôznych žíhacích teplotách. Konkrétne, najvyššiu tvrdosť dosahovala zliatina s x=0,5 žíhaná pri teplote 500 °C, najlepšie hodnoty medze klzu zliatina s x=0 žíhaná pri teplote 500 °C a najlepšiu plasticitu zliatina s x=0 žíhaná pri 900 °C.

Čo sa týka správania sa pri *kryogénnych teplotách*, je známe, že pri oceliach s mriežkou FCC sa nevyskytuje tranzitná teplota prechodu z tvárneho ku krehkému lomovému správaniu sa materiálu. Toto platí aj pri HEA. Bolo však zistené, že ani pri

zliatine AlCoCrFeNi, ktorá má BCC mriežku, sa tranzitná teplota nevyskytuje ani pri teplote 77 K. [1], [9]

Zliatina $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$ dosahuje lepšiu odolnosť voči *únavovému porušeniu* ako konvenčné zliatiny ako sú ocele, zliatiny na báze titánu a iné. Je teda možné, že HEA odolné voči únave by mohli nahradiť tieto materiály napr. v leteckých motoroch. [1], [10]

Výbornú *oteruvzdornosť*, lepšiu ako konvenčné oteruvzdorné ocele s podobnou tvrdosťou, vykazujú HEA $Co_{1,5}CrFeNi_{1,5}Ti$ a $Al_{0,2}Co_{1,5}CrFeNi_{1,5}Ti$, čo z nich robí vhodný materiál na výrobu nástrojov alebo foriem. [1], [11]

1.1.3 Výroba

V súčasnosti sa objemové HEA pripravujú najmä tavením a následným odlieváním, v pevnom skupenstve pomocou mechanického legovania. HEA vo forme povrchových vrstiev sú deponované z plynného skupenstva alebo elektrochemickou cestou. Ďalej budú popísané spôsoby výroby objemových HEA.

Príprava HEA v tekutom stave

Ide o v súčasnosti najpoužívanejšiu metódu prípravy HEA. Pri tomto spôsobe sa jednotlivé zložky zmiešavajú v tekutom (roztavenom) stave. Najbežnejší spôsob tavenia kovu je v elektrickej oblúkovej peci. Pri tejto technológii dosahujú teploty v pracovnom priestore pece viac ako 3000 °C, pričom teplota je riadená veľkosťou elektrického prúdu. Pri kovoch s nízkou teplotou tavenia, ako napríklad Mg, Zn alebo Mn, hrozí pri takýchto teplotách nebezpečenstvo ich vyparovania a tak táto technológia nie je veľmi vhodná. Ako vhodnejší spôsob tavenia sa javí tavenie el. odporom, prípadne indukčné.

Na prípade HEA AlCoCrCuFeNi bolo zistené [1], že na výslednú štruktúru liatej HEA má zásadný vplyv rýchlosť ochladzovania. Pri pomalom ochladzovaní vzniká typická dendritická štruktúra, viacero rôznych fáz a výrazne sa redukuje pozičná entropia, čo sú nežiaduce efekty. Jednofázovú štruktúru dosiahneme len pri pomerne vysokej rýchlosti ochladzovania.

Táto metóda nie je až tak rozšírená ako vyššie spomenutá, jej podiel na výrobe HEA je asi len 5%. [12] Tento spôsob prípravy zahŕňa mechanické legovanie práškov čistých kovov a následné spekanie výsledných práškov. Proces mechanického legovania, schematicky znázornený na Obr. 6, pozostáva z opakujúcej sa postupnosti deformácie, drvenia a studeného zvarovania sa častíc prášku. Podrobnejší popis tejto technológie je v kapitole 1.2.

Takto pripravený prášok je však pre dosiahnutie pevných súčiastok potrebné spekať. Bežne používané metódy sú v tomto prípade nevhodné, pretože je pri nich doba spracovania príliš dlhá a zrná výslednej štruktúry majú čas narásť do príliš veľkých rozmerov. Riešením je použiť metódu nazývanú „Spark plasma sintering“ (SPS). Pri tejto technológii je prášok uzavretý v grafitovej forme a za pôsobenia tlaku asi 100 MPa ním prechádzajú impulzy vysokého prúdu, až 5000 A. Výboje prúdu majú za následok vznik výbojov plazmy na rozhraniach zrníek prášku a tak v podstate okamžite roztavia častice prášku. [12]

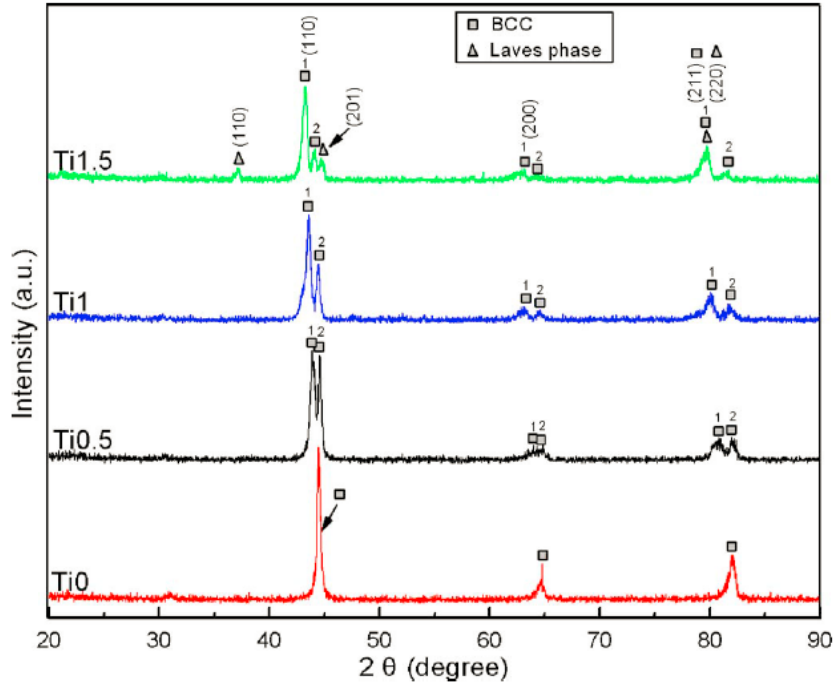
Po kompaktácii prášku je vhodné zaradiť tepelné spracovanie na odstránenie vnútorných pnutí. [1]

Výhodou SPS technológie v porovnaní s klasickými metódami spekania práškov je extrémne krátky čas, ktorý je na ňu potrebný (pár minút vs. niekoľko hodín). Na rast zrna výslednej zliatiny teda nie je čas a je možné dosiahnuť nano-štruktúru. [12]

Metóda prípravy HEA v tuhom stave má tú výhodu, že je takto možné dosiahnuť výbornú homogenitu rozloženia jednotlivých prvkov vo výslednej zliatine.

1.1.4 Zliatina AlCoCrNiFeTi_{0,5}

Bol skúmaný vplyv Ti na zliatinu AlCoCrNiFe. [6] Konkrétne pri molárnom objeme Ti 0; 0,5; 1; 1,5. Mikroštruktúra skúmaných vzoriek bola charakterizovaná rentgenovou difrakciou (XRD), ktorej výsledky sú zobrazené na Obr. 4. Vidno, že výsledná štruktúra je tvorená najmä BCC mriežkou (prípadne viacerými BCC mriežkami). Píky prislúchajúce hlavnej BCC fáze sa s pridávaním Ti posúvajú mierne doľava, čo značí zväčšovanie sa parametru mriežky. To je spôsobené veľkosťou atómov Ti.

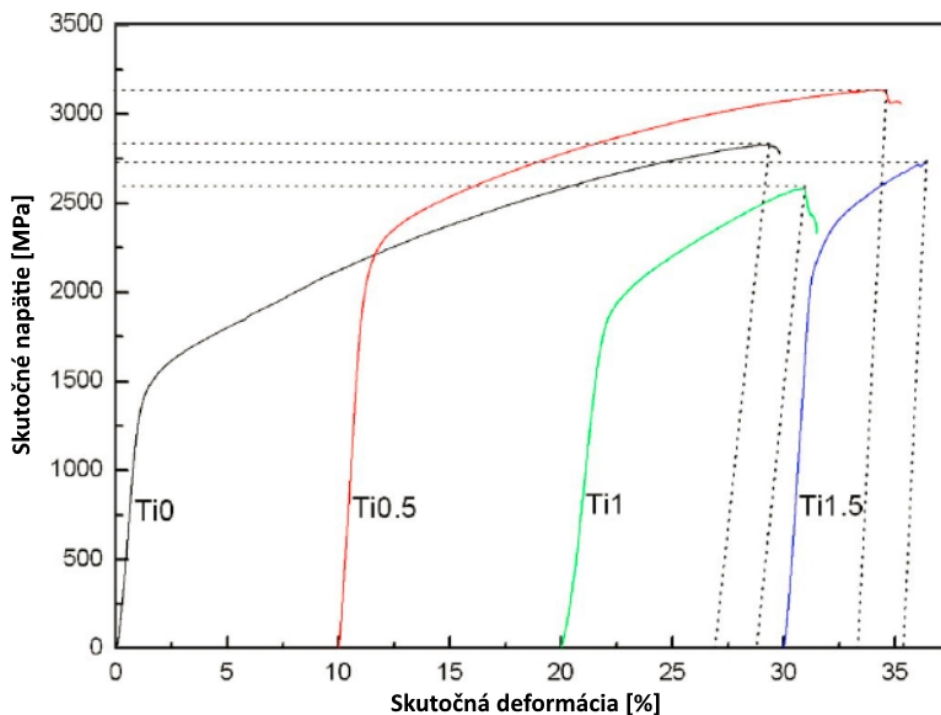


Obr. 4 XRD spektrá AlCoCrNiFeTi_x (kde $x = 0; 0,5; 1; 1,5$) v stave po odliatí [6]

Morfológia vzoriek bola skúmaná skenovacím elektrónovým mikroskopom (SEM). SEM snímky potvrdili výsledky z XRD, že zliatina s obsahom Ti_0 pozostáva z jednej fázy. Ostatné zliatiny obsahujú viacero fáz a v liatom stave majú typickú dendritickú štruktúru.

Všetky skúmané zliatiny vykazovali pri izbových teplotách výborné mechanické vlastnosti. Z Obr. 5 vidno, že najlepšie mech. vlastnosti pri skúške tlakom vykazuje zliatina s $\text{Ti}_{0,5}$. Medza klzu v tomto prípade dosahuje 2,26 GPa, medza pevnosti 3.14 GPa a plastická deformácia 23,3 %. Tieto hodnoty sú dokonca vyššie ako pri väčšine tzv. bulk metallic glasses.

Ako atómy Ti obsadzujú miesta v kryštalickej mriežke, vďaka svojim väčším rozmerom zvyšujú neusporiadanosť mriežky a tým narastá efekt spevnenia tuhého roztočeného, plasticita mierne klesá.

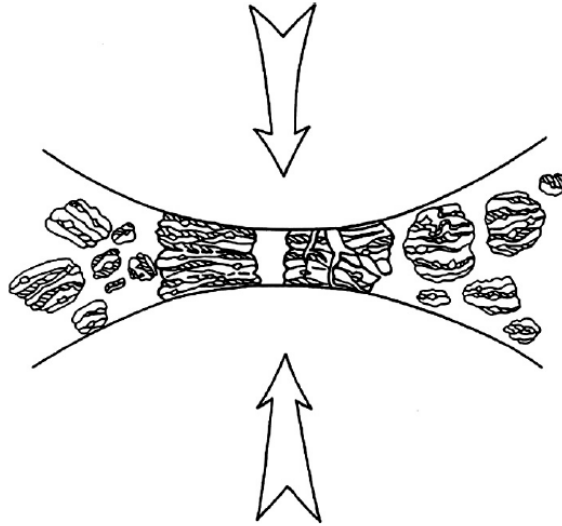


Obr. 5 Krivky závislosti skutočného napätia na skutočnej deformácii tyčí s priemerom 5 mm z Al-CoCrNiFeTi_x (kde x= 0; 0,5; 1; 1,5) vyplývajúce z tlakovej skúšky

1.2 Mechanické legovanie

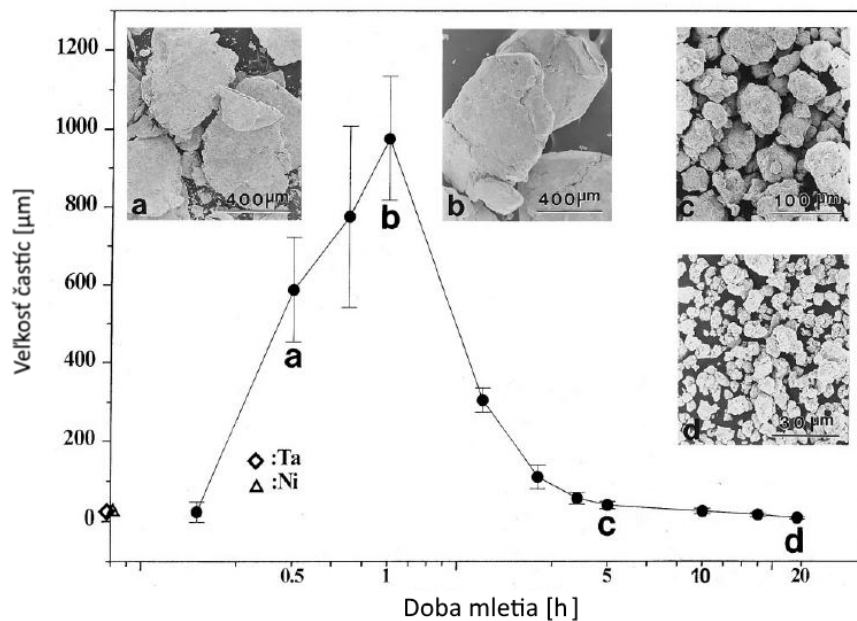
Mechanické legovanie je technológia využívaná pri výrobe tzv. pokročilých materiálov. Vo všeobecnosti, pri ich výrobe platí, že syntéza jednotlivých komponentov nastáva vo výrazne nerovnovážnom (metastabilnom) stave. Doň sa materiál dostane pôsobením externého dynamického zaťaženia, napríklad prostredníctvom tavenia, vyparovania, pôsobením tlaku, alebo v našom prípade mechanickým pôsobením, resp. plasticou deformáciou. [13]

Mechanické mletie je proces, ktorý bol bežne používaný v práškovej metalurgii a pri spracovaní minerálov. Bol využívaný na miešanie práškov, prípadne na drvenie skál. Začiatkom 70-tych rokov sa prišlo na to, že pri výraznej plastickej deformácii počas mletia vznikajú medzi jednotlivými časticami prášku studené zvary. Zvarené častice sa následne počas procesu mletia rozbijú (Obr. 6). Tento proces sa opakuje a na jeho konci ostanú častice úplne nového prášku s odlišnými vlastnosťami, ako mali jednotlivé prášky na začiatku mletia. Benjamin [14] to nazval „mechanical alloying.“ [15]



Obr. 6 Schematické znázornenie mechanického legovania [12]

Na Obr. 7 vidno, ako sa v priebehu mletia vyvíja tvar a veľkosť spracovávaných častíc. Zo začiatku sú častice ešte mäkké a majú tendenciu sa spolu viac zvärať a vytvárať veľké častice, ktoré môžu byť až trikrát väčšie ako vstupný prášok. Tieto častice majú tvar vločiek s charakteristickou vrstvenou štruktúrou pozostávajúcu z vrstiev rôznych kombinácii vstupných práškov. Ako deformácia pokračuje a častice sa deformačne spevňujú, začne prevládať drvenie nad zváraním. To má za následok zjemňovanie častíc a tvorbu globulárnej morfológie. Výsledná veľkosť častíc po procese môže byť menšia ako veľkosť častíc vstupných práškov. [13]



Obr. 7 Vývoj tvaru a veľkosti častíc prášku v priebehu mletia

1.2.1 Zariadenia

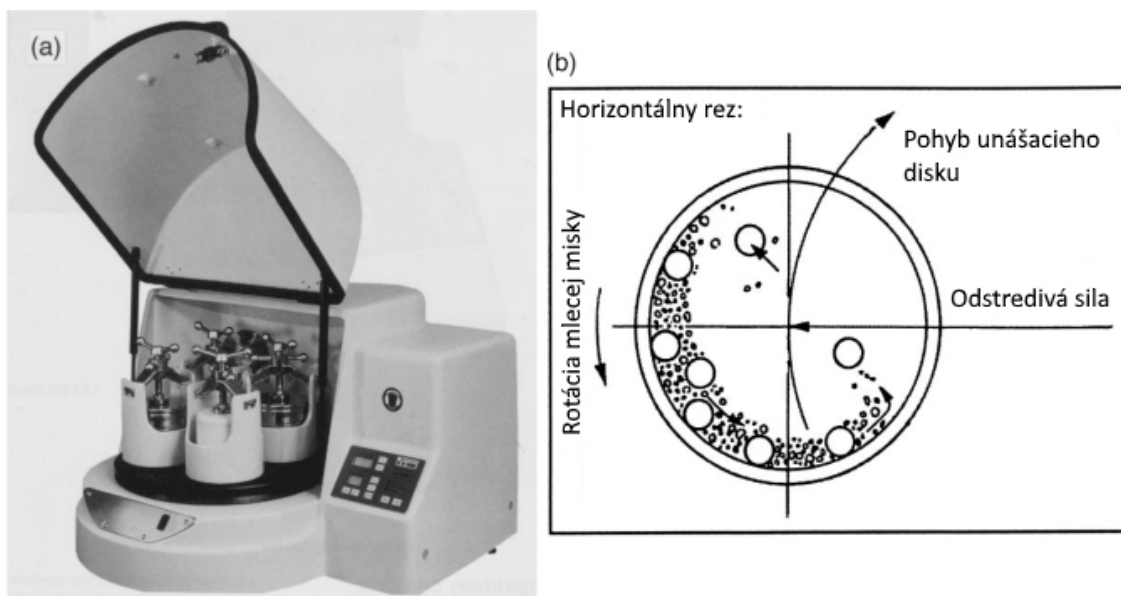
Na výrobu mechanicky legovaných práškov sa využívajú rôzne druhy mlecích zariadení (ďalej len „mlynov“). Líšia sa kapacitou, prídavnými funkciami a vhodnosťou ich použitia. Nasleduje ich základné rozdelenie, ktoré uvádza Suryanarayana [13]

Trepací mlyn

Kapacita týchto mlynov (napr. SPEX, Holandsko) je zhruba 10 – 20 g prášku, používajú sa teda najmä na laboratórne účely. V bežnom vyhotovení pozostáva z jednej misky, ktorá obsahuje vzorku prášku a mlecie guľičky. Hlavný pohyb je trepanie dopredu a dozadu s frekvenciou okolo 1200 min^{-1} a amplitúdou pohybu asi 50 mm. Vedľajším pohybom je natáčanie koncov misky, takže vo výsledku je tvar pohybu podobný číslu 8. Vzhľadom na podmienky mletia, pri ktorých guľička dosahuje rýchlosť až 5 m/s, je sila nárazu naozaj veľká a preto sa tieto mlyny dajú považovať za vysoko energetické. Existujú aj vyhotovenia s dvomi mlecími miskami a núteným chladením, ktoré skracujú dobu mletia.

Planétové mlyny

Svoje meno dostali podľa pohybu, ktorý počas mletia vykonáva mlecia miska. Kapacita planétových mlynov je niekoľko sto gramov prášku. Pozostávajú z rotujúceho podporného (unášacieho) disku na ktorom sú uchytené misky, ktoré vďaka špeciálnemu mechanizmu rotujú okolo svojej osi. Smer tejto rotácie je opačný ako podporného disku [Obr. 8a]. Odstredivé sily vyplývajúce z rotácie podporného disku a mlecích misiek pôsobia na ich obsah, teda prášok a mlecie guľičky. Vzhľadom na rôzne smery rotácie odstredivé sily pôsobia raz rovnakým a raz rôznym smerom. To spôsobuje pohyb mlecích guľičiek hore a dole po stene mlecej misky a teda ich zrážky s práškom a so stenami misky (Obr. 8b). Existujú vyhotovenia s jednou, dvomi a štyrmi mlecími miskami. V moderných prístrojoch sa dá dokonca regulovať rýchlosť otáčania disku a misiek nezávisle na sebe. Napriek tomu, že rýchlosť guľičiek v tomto type mlynov je vyššia ako u SPEX mlynov, frekvencia ich zrážok je oveľa menšia. Preto sa nedajú zaradiť medzi vysoko energetické.

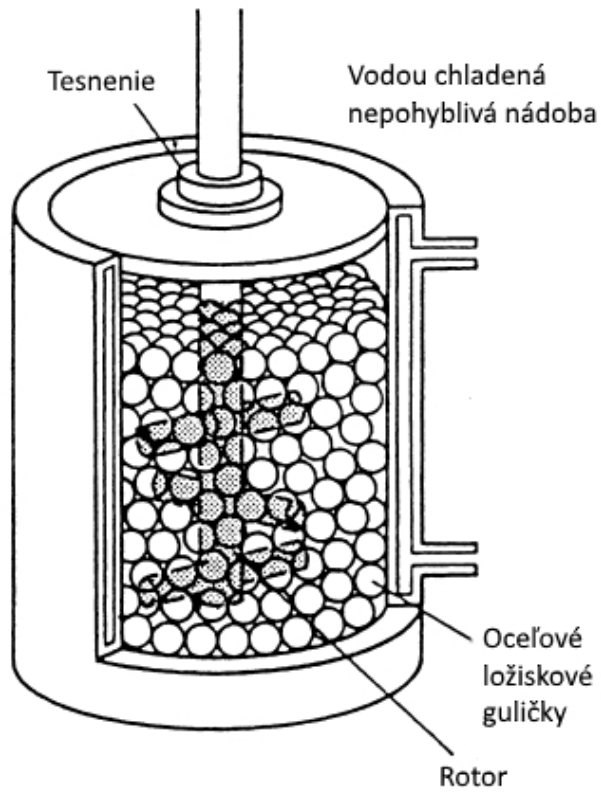


Obr. 8 (a) Štvormiskový planétový mlyn od spoločnosti Fritsch Pulverisette P-5, (b) schéma pohybu guľičiek vo vnútri mleckej misky. (prevzaté od Gilson Company, Inc., Worthington, OH)

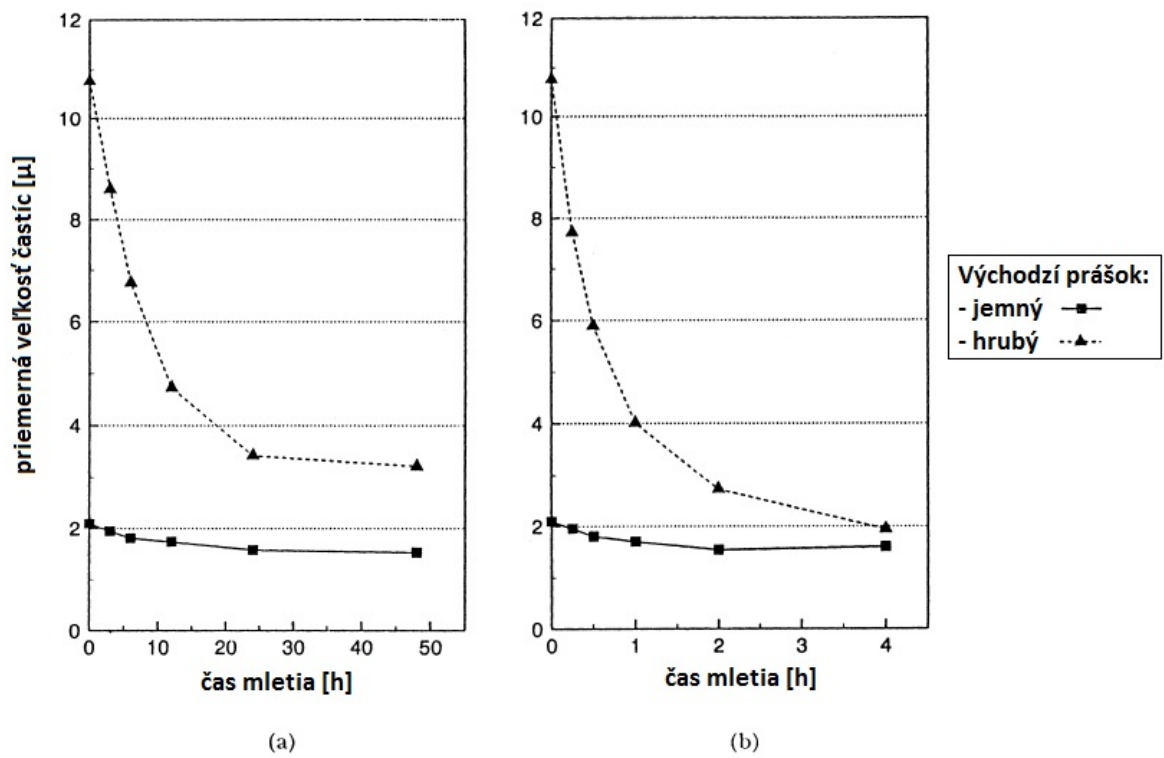
Roztieracie mlyny

Nevýhodou planétových mlynov je, že pri dosiahnutí určitej rýchlosti rotácie sú odstredivé sily také, že natoľko prevýšia gravitáciu, že guľičky ostanú bez pohybu uchytené na steny mleckej misky. To je nežiadúci jav, pretože v tom momente sa proces mletia zastaví. Roztierací mlyn sa skladá z vertikálne umiestneného bubnu, v ktorom je vertikálny rotor, na ktorom sú po 90° umiestnené horizontálne miešadlá (Obr. 9). Mletie prebieha vďaka zrážkam medzi guľčkami, guľčkami a stenami nádoby, guľčkami a miešadlami. Tieto mlyny majú kapacitu 0,5 - 40 kg prášku. Rýchlosť mlecieho média je v porovnaní so SPEX alebo planétovými mlynmi malá, okolo 0,5 m/s, teda aj energia roztieracích mlynov je malá.

Je zrejmé, že čas mletia sa skracuje s rastúcou energiou, ktorú je schopný dodávať mlyn. Obr. 10 znázorňuje porovnanie časov potrebných na dosiahnutie podobnej veľkosti častíc počas mletia prášku TiB_2 v planétovom a roztieracom mlyne.



Obr. 9 Schéma rotora v roztieracom mlyne. (prevzaté od Union Process, Akron, OH)



Obr. 10 Porovnanie času potrebného na dosiahnutie podobnej veľkosti častíc TiB₂ prášku v (a) planétovom mlyne, (b) roztieracom mlyne

1.2.2 Premenné v procese mechanického legovania

Mechanické legovanie je proces, ktorého výsledky závisia na mnohých premenných. V nasledujúcich odstavcoch budú popísané tie z nich, ktoré sú pre túto prácu relevantné, a to:

- typ mlyna
- materiál a geometria mlecej misky
- mlecie médium
- hmotnostný pomer mlecieho média voči prášku
- ochranná atmosféra
- doba mletia
- zmáčadlo
- rýchlosť mletia (otáčky mlyna)

Typ mlyna

Ako bolo popísané v kapitole 1.2.1, jednotlivé druhy mlynov majú svoje špecifiká, každý je vhodný na niečo iné. Pre danú aplikáciu treba vybrať vhodný mlyn podľa množstva prášku, ktorý chceme spracovávať, času, ako dlho má proces trvať, teploty počas mletia a jej prípadnej kontroly, atp. Pre laboratórne účely je napríklad vhodný mlyn trepací. Pre väčšie objemy práškov je vhodný planétový mlyn, alebo roztierací. [13] Typ mlyna má vplyv napríklad na množstvo amorfnej fázy, teplotu jej kryštalizácie alebo aktivačnú energiu potrebnú pre kryštalizáciu. [17]

Mlecia miska

Dôležitým parametrom mlecích misiiek je materiál použitý na ich výrobu. Počas mletia totiž nastáva v dôsledku nárazov mlecieho média na steny misky vydrolenie materiálu stien. Tieto čiastočky môžu kontaminovať práškovú zmes a tak zmeniť jej chemické zloženie. Preto je pri voľbe misky dôležité vybrať jej materiál tak, aby prípadné vydrotené čiastočky boli z materiálu, ktorý sa už v prášku nachádza. V tomto prípade môžu byť vlastnosti prášku zmenené tiež a to tak, že vydrotené čiastočky zo stien misky zvýšia množstvo daného prvku v zmesi. [13] Tento problém sa dá vyriešiť tým, že v pôvodnom prášku zmenšíme množstvo daného materiálu o množstvo materiá-

lu vydroleného počas mletia zo stien misky. Najpoužívanejšími materiálmi sú kalená oceľ, nástrojová oceľ, kalená chrómová oceľ, temperovaná oceľ, nerezová oceľ, ložisková oceľ, WC-Co, ocele s povrchovou úpravou WC. [17]

Zdá sa , že vnútorný tvar misky, konkrétne jej dna a veka má tiež vplyv na proces mletia. Bolo zistené, že v miske s plochým dnom dosiahol prášok rovnakých parametrov za oveľa kratší čas ako v miske so zaobleným dnom. [16] Pri voľbe tvaru nádoby treba brať ohľad na to, že ak sú steny nádoby oblé (dno, valcový plášť), môže sa stať, že sa mlecia guľička začne po stene odvalovať a tým sa zníži intenzita mletia. Rovnako treba dbať na to, aby sa mlecie médium pohybovalo po celom objeme mlecej misky a nevznikali „hluché“ miesta, v ktorých by sa mohol nahromadiť prášok. Ten by tak vôbec neprešiel procesom mechanického legovania, čo je nežiadúce. [17]

Mlecie médium

Pri mlecom médiu (guľičkách) platia tie isté požiadavky, čo sa týka materiálu, ako pri mlecej miske. Často sa používa nástrojová oceľ, nerezová oceľ, kalená oceľ, kalená chrómová oceľ, ložisková oceľ a WC-Co. V špeciálnych prípadoch sa používajú napríklad guľičky medené, titánové, nióbové, ZrO_2 , achátové, zafírové. Ak je to možné, je vhodné, ak sú guľičky z rovnakého materiálu, ako mlecia miska. [13] S materiálom guľičiek súvisí ich hustota, teda ich hmotnosť a v konečnom dôsledku energia, ktorú sú schopné odovzdávať mletému prášku. Efekt, aký bude mať hmotnosť guľičiek na spracovávaný prášok závisí od jeho materiálu. Niekedy môže skrátiť čas mletia, niekedy pri rovnakom čase zjemniť zrnitosť výsledného prášku. [17]

Čo sa týka veľkosti guľičiek, vo všeobecnosti sa dá povedať, že čím sú väčšie, tým väčšiu energiu dokážu prostredníctvom svojich zrážok preniesť na mletý prášok. Pri mletí Al-Ti prášku bol pri použití 15 mm guľičiek výsledok tuhý roztok hliníka a titánu. Pri použití guľičiek s priemerom 20 a 25 mm vznikla len zmes čistých fáz týchto kovov. [18] Ďalšie výskumy ukazujú, že menšie guľičky a celkovo miernejšie podmienky mletia (menšie guľičky, menšie energie, menší BPR) majú za následok tvorbu amorfných fáz. Zdá sa, že je to pre to, že menšie guľičky spôsobujú intenzívnejšie trenie. [17]

Hmotnostný pomer mlecieho média voči prášku (BPR)

Je dôležitým parametrom v procese mechanického legovania. V rôznych výskumoch sa jeho hodnota pohybuje od 1:1 až po 220:1. Najpoužívanejším pomerom je 10:1, ktorý je využívaný pri menších množstvách prášku. Platí, že so zvyšujúcim sa množstvom prášku sa zväčšuje aj hmotnostný pomer. BPR (ball-to-powder ratio) sa dá upravovať buď zvyšovaním množstva guľčiek, alebo znižovaním množstva prášku. Pomer sa dá upravovať aj voľbou guľčiek s väčšou hustotou. [17]

Hmotnostný pomer guľčiek voči prášku má významný vplyv na dobu mletia potrebnú na dosiahnutie požadovaných vlastností prášku. Čím je pomer väčší, tým viac zrážok nastáva a tým pádom aj energia vložená prostredníctvom zrážok do prášku je väčšia. Na dosiahnutie požadovaných výsledkov teda stačí kratší čas. Príkladom môže byť experiment, kde čas potrebný na vytvorenie amorfnej fázy v prášku Ti-Al v trepacom mlyne bol pri BPR 10:1 7 h, pri BPR 50:1 2 h a pri BPR 100:1 1 h. [19] Niektoré výskumy naznačujú, že vplyvom väčšej energie rastie aj teplota prášku a tým sa môžu meniť jeho vlastnosti. Pri vysokej teplote môže dokonca amorfná fáza kryštalizovať. [13]

Ochranná atmosféra

Jej úloha spočíva v zabránení kontaminácie, resp. oxidácie prášku. Aby toto spĺňala, musí byť vo vzťahu k obsahu mleckej misky inertná. Na tieto účely sa používa argón alebo hélium. Dusík sa neosvedčil, pretože môže s práškom vytvárať nitrídy. [13]

V špeciálnych prípadoch môže byť atmosféra obsahujúca prvky, ktoré reagujú s obsahom misky žiadúca. Napríklad v prípade, keď je cieľom tvorba hydridov, atmosféra v mleckej miske obsahuje vodík. [20] Bolo tiež zistené, že atmosféra, obsahujúca malé množstvo kyslíka, podporuje kinetiku amorfizácie, napríklad pri Ni-Nb systéme. [21]

Pre maximalizáciu ochrany prášku pred oxidáciou prebieha manipulácia s práškom, plnenie do mleckej misky, v boxe naplnenom ochrannou atmosférou. [13]

Doba mletia

je veľmi dôležitý parameter v procese mechanického legovania. Volí sa v závislosti na ostatných parametroch, ako typ mlynu, jeho otáčky, hmotnostný pomer guličiek voči prášku, teplota mletia. Zvyčajne sa volí tak, aby sa dosiahol rovnovážny stav medzi drvením a studeným zváraním sa čiastočiek prášku. [13] Po určitom čase sú totiž častice tak deformačne spevnené a krehké, že namiesto zvárania za studena dochádza už len k ich drveniu.

Príliš dlhá doba mletia tak môže znamenať, že vlastnosti výsledného prášku nebudú také, aké by mali byť. Preto je nutné prášok mlieť len takú dobu, aká je na dosiahnutie požadovaných parametrov nutná. Jednoduché pravidlo je, že pri vysokoenergetických mlynoch je čas kratší ako pri nízko-energetických, kratší pri vyšších hodnotách BPR a dlhší pri nižších hodnotách BPR. [17]

Zmáčadlo (Process control agent / PCA)

Ako bolo vysvetlené v predchádzajúcom odstavci, rovnováha medzi studeným zváraním sa častíc a ich drvením je v procese mechanického legovania veľmi dôležitá. PCA sa využíva práve na zníženie efektu studeného zvárania a tým obmedzuje zhlukovanie sa častíc do väčších kusov.

PCA môžu to byť pevné látky, tekuté alebo plynné. Povrchovo aktívne PCA obalia povrch častice a bránia tak studenému zváraniu, čím sa znižuje povrchové napätie častíc. Teda znižovanie energie potrebnej na proces redukcie veľkosti častíc, danej vzťahom:

$$E = \gamma \cdot \Delta S, \quad (3)$$

kde γ je špecifická povrchová energia a ΔS je nárast povrchu, vedie ku kratším mlecím časom a k jemnejším práškom.

V praxi sa používa množstvo rôznych PCA v rozsahu 1 – 5 hmotnostných % z celkovej hmotnosti mletého prášku. Najpoužívanejšie sú kyselina steárová, metanol a etanol. [17]

Mnohé z PCA majú nízku teplotu tavenia, resp. vyparovania a preto sa vplyvom zvyšujúcej sa teploty počas mletia vyskytujú v mlecej nádobe v plynnom skupenstve. Ďalej sa počas mletie môžu rozkladať a reagovať s práškom. PCA sú často uhl'ovodíky

a tak tvoria s časticami prášku karbidy, prípadne oxidy. Tie nemusia mať vo výslednej štruktúre iba negatívny vplyv. Na prášku Al-Mg bolo zistené [22], že tieto častice mali pozitívny vplyv na zvyšovanie pevnosti a tvrdosti výsledného materiálu. [17]

Vplyv množstva PCA na výsledné vlastnosti bol tiež skúmaný. Zistilo sa [23], že pri kujných materiáloch klesá veľkosť častíc exponenciálne so zvyšujúcim sa množstvom PCA. Pri krehkých materiáloch sa to nepotvrdilo, tu je dokonca význam PCA minimálny.

Rýchlosť mletia (otáčky mlyna)

Čím je rýchlosť mletia vyššia, tým väčšiu energiu odovzdávajú guličky mletému prášku. Je však limitovaná typom mlynu. Hornou hranicou pri planétovom mlyne je okamih, kedy ešte guličky padajú z najvyššej polohy späť ku dnu misky. Nad touto hranicou sa vplyvom zotrvačnej odstredivej sily guličky „prichytia“ na steny misky a tým proces mletia skončí.

Ďalším limitujúcim faktorom je to, že pri rastúcich otáčkach rastie aj teplota celej sústavy. To môže mať v závislosti od typu prášku buď pozitívny alebo negatívny vplyv na dosahované výsledky.

1.2.3 Technické aplikácie mechanického legovania

Najdôležitejšou a najpoužívanejšou prednosťou mechanického legovania je možnosť výroby zliatiny materiálov, ktoré je ťažko, alebo vôbec nie je možné vyrobiť konvenčnými metalurgickými postupmi. Navyše sme schopní dosiahnuť vysokú homogenitu takto pripravených zliatin. [24]

Pomocou mechanického legovania sa dajú vyrábať presýtené tuhé roztoky, amorfné zliatiny, nerovnovážne intermediárne fázy. Praktické využitie nachádza pri výrobe pokročilých materiálov, nanokompozitov, materiálov uchovávajúcich vodík, materiálov schopných ohrievať jedlo pridaním vody (Fe-Mg prášok [24]) alebo absorbovať plyny.

Najdôležitejšou oblasťou využitia mechanického legovania je výroba tzv. ODS (oxide dispersion strengthened) materiálov. Sú tvorené superzliatinou na báze niklu alebo železa, v ktorej sú rovnomerne rozptýlené jemné častice oxidov Y_2O_3 alebo ThO_2 . Tieto materiály boli dôvodom na vyvinutie technológie mechanického legovania.

Uplatnenie nachádzajú v leteckom priemysle, tepelnom spracovaní, vyrábajú sa z nich priechodky pri výrobe sklených vlákien, v energetike a inde, kde sa využijú ich dobré vlastnosti pri zvýšených teplotách. [13]

2 Experimentálny plán

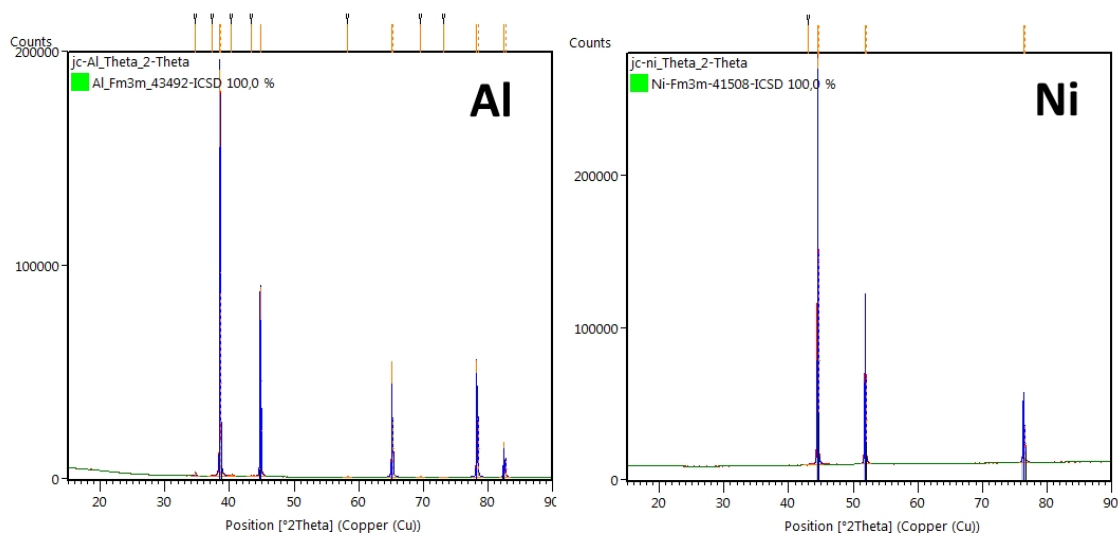
Táto kapitola popisuje priebeh a parametre experimentov, ktoré boli v rámci tejto práce realizované. Ich cieľom bolo zistiť vplyv troch meniacich sa parametrov (otáčky mlyna, doba mletia, priemer mlecích guľičiek) na vlastnosti výslednej práškovej zmesi $\text{AlCoCrNiFeTi}_{0,5}$.

2.1 Materiály

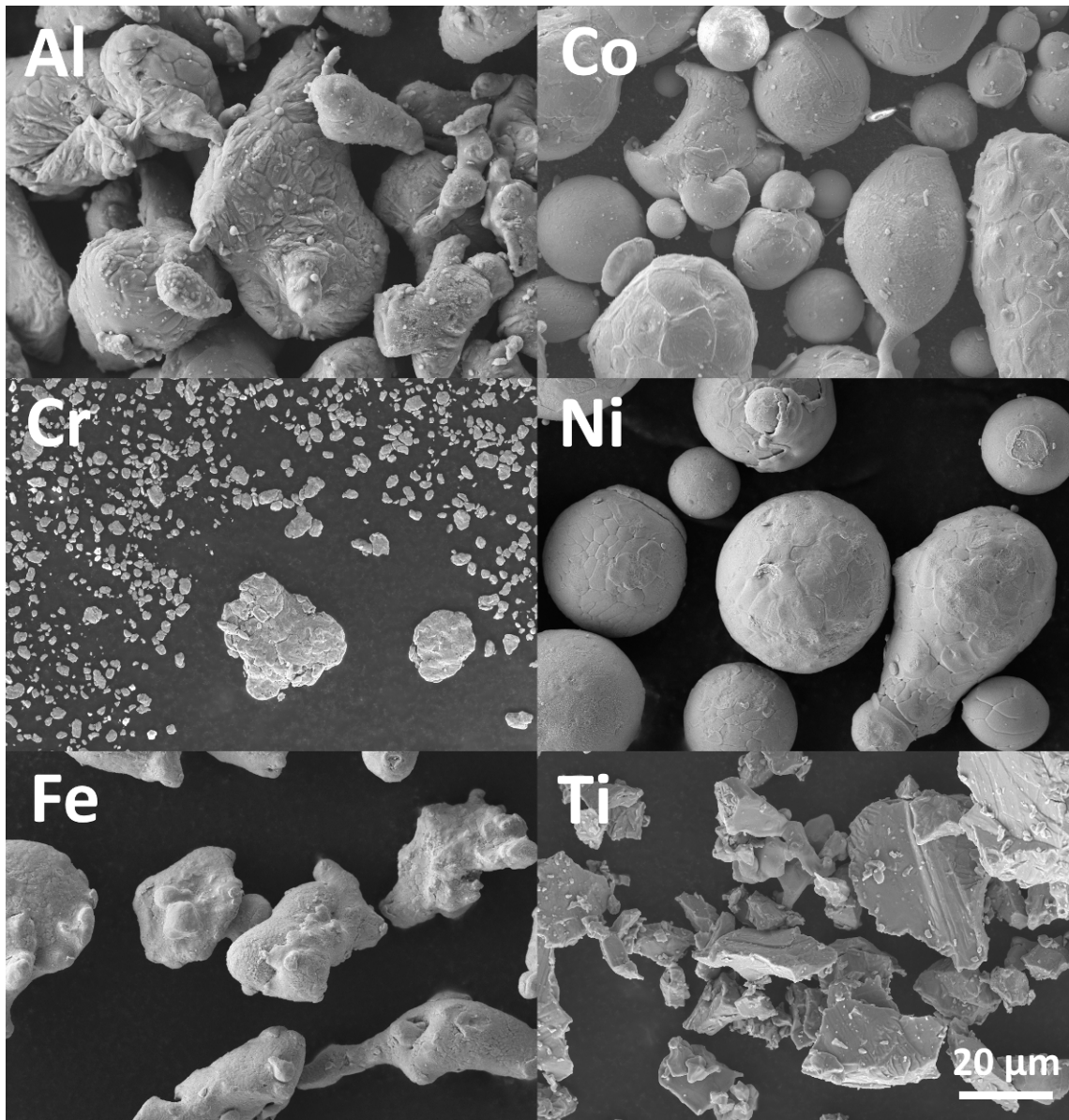
Ako základný materiál boli použité prášky čistých kovov. Prášky Al, Fe a Ni boli od firmy GTV Verschleißschutz GmbH. Al prášok bol v čistote 99,76%, veľkosť častíc bola $-45 +20 \mu\text{m}$, XRD spektrum vidno na Obr. 11, vyrobený bol atomizáciou vodou. Fe prášok mal veľkosť častíc $-45 +20 \mu\text{m}$, vyrobený bol atomizáciou vodou. Ni prášok mal čistotu 99,82%, veľkosť častíc $-53 +15 \mu\text{m}$, XRD spektrum je na Obr. 11, vyrobený bol atomizáciou vzduchom.

Prášky Co, Cr a Ti boli do firmy Chengdu Huarui Industrial Co., Ltd., v čistotách Co: 97,95%, Cr: 97,26%, Ti: 99,67%. Co prášok bol vyrobený atomizáciou vzduchom, Cr prášok aglomeráciou a Ti prášok spekaním a drtением.

SEM snímky jednotlivých práškov sú na Obr. 12.



Obr. 11 XRD spektrá Al a Ni prášku



Obr. 12 SEM snímky čistých práškov

2.2 Mechanické legovanie

Ako bolo spomenuté, pri experimentoch sa skúmal vplyv troch parametrov na vlastnosti výslednej práškovej zmesi: otáčok planétového mlyna, ktoré boli buď 250 min^{-1} alebo 400 min^{-1} , doby mletia, ktorá bola 10 h alebo 24 h, a veľkosti mlecích guľčiek, ktoré boli buď 10 mm alebo 15 mm. V Tab. 1 sú tieto parametre zhrnuté a jednotlivým experimentom sú priradené poradové čísla 1 až 8.

Tab. 1 Súhrnná tabuľka parametrov mletia

Číslo experimentu	Otáčky mlyna [min^{-1}]	Doba mletia [h]	Priemer mlecích guľičiek [mm]
1	250	10	10
2	250	10	15
3	250	24	10
4	250	24	15
5	400	10	10
6	400	10	15
7	400	24	10
8	400	24	15

Na mechanické legovanie bol použitý planétový mlyn Pulverisette 6 (Obr. 13) spoločnosti Fritsch. Otáčky unášacieho disku mlyna sú nastaviteľné v rozsahu 100 – 650 ot.min^{-1} . Prevodový pomer medzi unášacím diskom a mlecou miskou je 1:1,82, t.j. otáčky misky sú nastaviteľné v rozsahu 182 – 1183 ot.min^{-1} [25]. Počas mletia boli otáčky konštantné, buď 250 ot.min^{-1} alebo 400 ot.min^{-1} , v závislosti od prebiehajúceho experimentu.

Mlecia miska (Obr. 13) mala tvar valca s plochými podstavami. Bola vyrobená z ocele 14 220, ktorá bola cementovaná a povrchovo kalená. Utesnená bola pomocou gumového tesnenia uloženého v drážke vo veku a štyroch skrutiek. Vo veku nádoby sa tiež nachádzali ventily slúžiace na naplnenie nádoby ochrannou atmosférou.

Ako mlecie médium boli použité guľičky z ložiskovej ocele 14 109 s priemerom 10 mm alebo 15 mm, v závislosti od parametrov experimentu.

Miska bola naplnená 30 g práškovej zmesi pozostávajúcej z 2,93 g Al; 6,4 g Co; 5,64 g Cr; 6,37 g Ni; 6,06 g Fe a 2,6 g Ti (atómový pomer 1:1:1:1:1:0,5). Ako PCA bolo použitých 1,5 ml metanolu. Ďalej bolo do misky vložených 300 g mlecích guľičiek, teda pomer mlecieho média voči prášku (BPR) bol 10:1. Obsah bol do misky plnený za prítomnosti vzduchu, po uzavretí bola naplnená argónovou ochrannou atmosférou. Mletie prebiehalo tak, že vždy po 2 hodinách mletia bola zaradená 30 min pauza, aby mala miska a jej obsah čas vychladnúť vzhľadom na to, že sa počas mletia vplyvom trenia zahrievali.

Po dokončení mletia bol obsah misky vymytý etanolom a následne prefiltrovaný cez filtračný papier, pričom bol sušený pri teplote 50°C (na vzduchu).



Obr. 13 Mlyn Pulverisette 6 a použitá mlecia miska vlastnej výroby

2.3 Charakterizácia výsledných HEA zmesí

Na zistenie fázového zloženia práškov po mechanickom legovaní bola použitá rentgenová metóda. Pre merania bol použitý difraktomer Philips X'Pert (40 kV) s kobaltovou katódou. Uhol difrakcie 2θ bol v rozsahu $30^\circ - 135^\circ$, veľkosť kroku $0,016^\circ$.

Pre pozorovanie vzhľadu výsledných práškov bol použitý skenovací elektrónový mikroskop (SEM – Scanning electron microscope) ZEISS Ultra Plus s urýchľovacím napätím 20 kV. Vzhľadom na to, že jednotlivé prášky boli zosnímané pri rôznych zväčšeniach, bolo potrebné niektoré snímky upraviť (zväčšiť a orezať alebo zmenšiť) tak, aby boli navzájom porovnateľné. Toto pozorovanie bolo nasledované EDS (energy dispersive microanalysis methods) metódou na posúdenie chemického zloženia častíc prášku.

3 Diskusia výsledkov

V nasledujúcej kapitole budú popísané a zhodnotené výsledky jednotlivých experimentov. Postupne budú vyhodnotené výsledky SEM, XRD a EDS analýz.

3.1 Morfológia

Morfológia častíc prášku bola posudzovaná na základe SEM analýz (Obr. 14).

Morfológia vzoriek 1 a 2 naznačuje, že tieto prášky sa nachádzajú ešte v počiatočnom štádiu mechanického legovania, kedy majú častice dostatok plasticity a vytvárajú veľké vločky s vrstvenou štruktúrou, v súlade s [13].

Ďalšie vzorky (3, 4) už vykazujú žiadúcu globulárnu morfológiu, ktorá je pravdepodobne dôsledkom dlhšej doby mletia [13]. Najjemnejšie častice vzišli z experimentu č. 3, kedy boli prášok mletý pri otáčkach 250 min^{-1} po dobu 10 h guličkami s priemerom 10 mm. V experimente č. 4 sa zmenila veľkosť guličiek na 15 mm, ktoré pri jednotlivých zrážkach odovzdávali časticiam väčšiu energiu a vytvárali medzi nimi silnejšie spojenia. To viedlo k vzniku väčších aglomerátov.

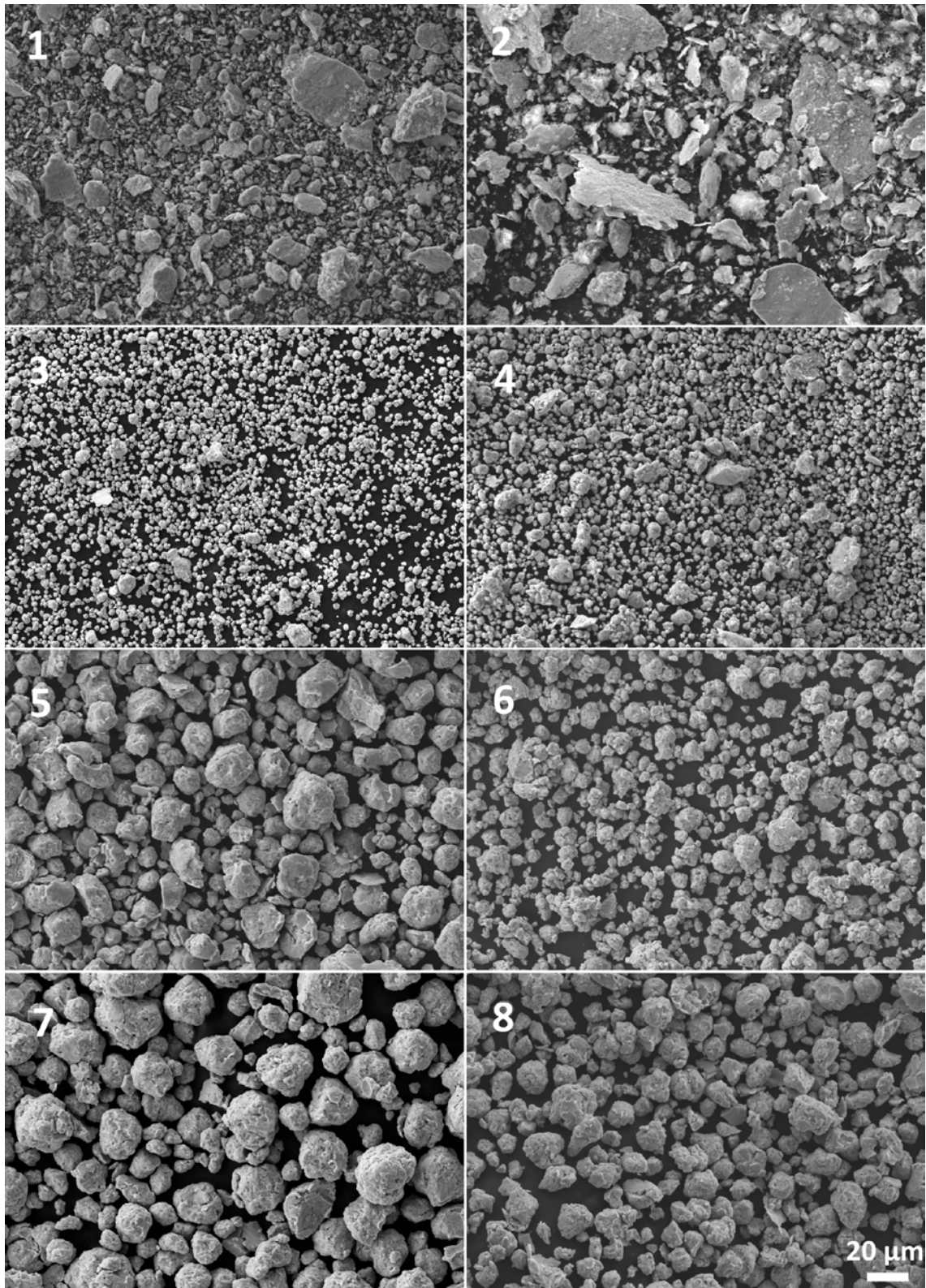
Pri prechode na vyššie otáčky planétového mlyna (400 min^{-1}) bolo pozorované, že sa veľkosť častíc skokovo zväčšila. Tento fakt korešponduje s tým, že pri vyššej celkovej intenzite mletia sa veľkosť častíc zväčšuje [17]. Rovnako morfológia častíc naznačovala globulárnu morfológiu. V prípade vyšších otáčok teda nebola pozorovaná vrstvená vločková štruktúra a dá sa teda povedať, že toto štádium morfológie prášku trvalo pri 400 min^{-1} len krátko.

Medzi vzorkami 5 až 8 z hľadiska morfológie nie je rozdiel, pozorované rozdiely sú iba vo veľkosti jednotlivých častíc.

Rozdiel medzi experimentmi č. 5 a 6 je vo veľkosti guličiek, kedy v experimente s nižším poradovým číslom je to 10 mm a v experimente s vyšším poradovým číslom 15 mm. Podľa teórie, ktorá platila pri experimentoch 3 a 4, že pri väčších guličkách je energia zrážky väčšia, by mali vznikať väčšie aglomerované častice. To v tomto prípade neplatí, rovnako aj pri experimentoch č. 7 a 8. Pozorovaný rozdiel sa v rámci tejto práce zatiaľ nepodarilo vysvetliť.

Z hľadiska uplatnenia výsledných práškov v praxi je výhodná jemná morfológia, kedy vieme pri ďalšom spracovaní dosiahnuť lepšie naplnenie formy, v ktorej budú prášky (napríklad metódou SPS) spekané do požadovaných tvarov. Na druhú stranu jemné častice prášku majú veľký povrch, ktorý môže oxidovať. Ďalším faktorom pri-

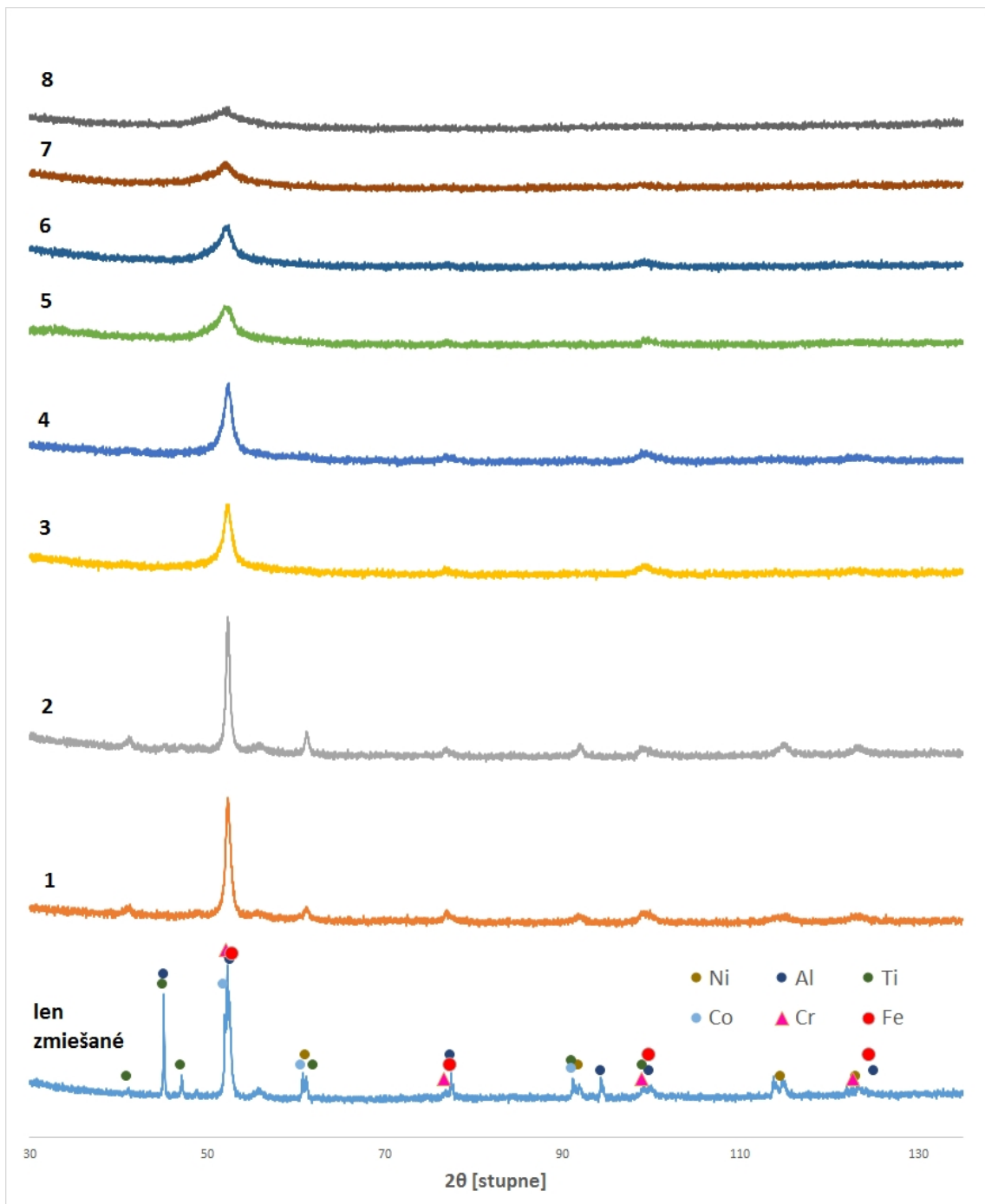
chádzajúcim do úvahy je tekutosť prášku, ktorá bude u práškov s globulárnou morfológiou vyššia.



Obr. 14 SEM snímky výsledných práškov označené podľa čísla experimentu v Tab. 1

3.2 Fázové zloženie

Spektrá zistené pomocou rentgenovej difrakcie, ktoré slúžili na posudzovanie fázového zloženia výsledných práškov sú zobrazené na Obr. 15.



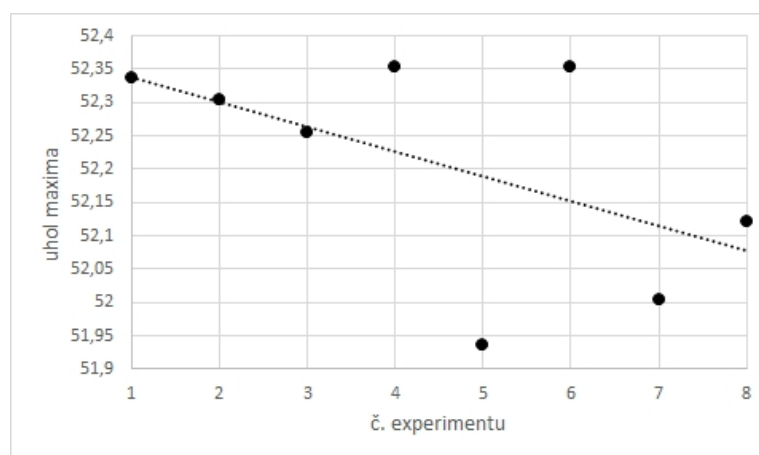
Obr. 15 Rentgenové spektrá výsledných práškov označené podľa čísla experimentu v Tab. 1

Postupne, so zvyšujúcim sa poradovým číslom experimentu a teda so zvyšujúcou sa mierou spracovania prášku sa spektrum vyhladzuje a miznú píky prislúchajúce

jednotlivým prvkom. Miznutie píkov je spôsobené postupným rozpúšťaním sa prvkov s nižšou teplotou tavenia v tých s vyššou (napríklad Fe v Cr) a preberajú ich kryštalickú mriežku za vzniku tuhého roztoku. Rovnako bolo pozorované postupné rozširovanie šírky jednotlivých píkov (FWHM). To je v prípade týchto mletých práškových zmesí spôsobené zjemňovaním sa štruktúry výsledného prášku a zvyšovaním sa hustoty porúch, napríklad dislokácií a plošných porúch, ktoré vyzvávajú hranice zrn.

Pozorovaný úbytok píkov a vznik tuhých roztokov plne korešponduje s teóriou vzniku HEA energetickým mletím [12] a bol pozorovaný v iných štúdiách [26], [27], [28], [29], [30], [31], [32], kedy nastáva spájanie jednotlivých elementov na úrovni kryštalickej mriežky.

So vznikom tuhého roztoku súvisí zmena mriežkového parametra výslednej fázy. V tomto prípade je pozorovateľný náznak posunu hlavného píku ($2\theta \approx 52^\circ$) smerom doľava k menším hodnotám uhla, čo by indikovalo nárast mriežkového parametra (Obr. 16) a teda korešpondovalo s potvrdeným vznikom tuhého roztoku.



Obr. 16 Vývoj polohy maxima najvýraznejšieho píku ($2\theta \approx 52^\circ$) v XRD spektrách výsledných práškov

Na spektre len zmiešaného prášku sa dajú rozoznať píky všetkých prvkov obsiahnutých v počiatočnej zmesi, teda vrátane píkov Fe a Cr. Ako bolo spomenuté vyššie, Fe sa postupne rozpúšťa v Cr a vytvárajú roztok s mriežkou BCC. Tieto píky sa postupne vyhladzujú až v spektrách zo vzoriek 7 a 8 ostane jeden významný, teda sa dosiahol prášok so štruktúrou tuhého roztoku BCC.

Dvojice experimentov 1 a 2, 3 a 4, 5 a 6, 7 a 8 majú veľmi podobné spektrá. Jednotlivé experimenty vo dvojiciach sa líšili len veľkosťou mlecích guľčiek. To naznačuje, že tento parameter nemá na fázové zloženie a jemnosť štruktúry častíc (šírku

píku) výsledného prášku významný vplyv. V tomto prípade sa navzájom vyrovná vyšší počet zrážok s menšou energiou pri 10 mm guľičkách a menší počet zrážok s vyššou energiou pri 15 mm guľičkách.

3.3 Chemické zloženie

Z EDS analýzy vyplynulo zastúpenie jednotlivých prvkov (v atomárnych percentách) vo výslednom prášku uvedené v Tab. 2. Údaje sú po numerickom odčítaní prvkov, ktorých analýza je veľmi nepresná (kyslík) alebo nečistôt pochádzajúcich zo vstupných surovín (kremík). Chemické zloženie, z pohľadu prítomnosti jednotlivých prvkov, sa s meniacimi sa parametrami mletia nemenilo

Tab. 2 Percentuálne zastúpenie jednotlivých prvkov [at. %] vo výslednom

[at.%]	Al	Co	Cr	Ni	Fe	Ti
Teória	18	18	18	18	18	9
1	22	12	26	23	8	9
2	25	14	20	19	12	11
3	19	20	20	21	11	10
4	16	20	19	20	16	10
5	17	18	19	18	19	9
6	14	19	19	18	20	10
7	16	19	19	18	19	9
8	14	19	19	18	21	10

Na Obr. 17 vidíme EDS mapy výsledných práškov. Snímky nie sú v rovnakej mierke, snímané oblasti boli volené tak, aby boli čo najreprezentatívnejšie.

Z farebných EDS máp vidíme, že pri práškoch 1 a 2 sú zreteľne viditeľné jednofarebné oblasti, teda oblasti výskytu jedného prvku. To potvrdzuje závery vyplývajúce z pozorovania SEM snímok, že tieto prášky sú len v počiatočnej fáze mechanického legovania. Vďaka tomu sa zmerané percentuálne zastúpenie jednotlivých prvkov u týchto dvoch vzoriek (Tab. 2) zdanlivo odlišuje od ostatných vzoriek.

Vzorky 3 a 4 už síce majú požadovanú globulárnu morfológiu, homogenita ich chemického zloženia však stále nie je dostatočná. Tento fakt korešponduje s pozorovanými zmenami v XRD spektrách (kap. 3.2). Celkovo sa teda dá povedať, že na chemickú homogenitu mletých HEA práškov majú významnejší vplyv otáčky planétového mlyna ako celková doba mletia (pre použité rozsahy 250 – 400 min⁻¹ a 10 – 24 h)



Obr. 17 EDS mapy výsledných práškov označené podľa čísla experimentu v Tab. 1 (mierka obrázkov nie je rovnaká)

Pri porovnávaní EDS máp experimentov 5, 6, 7 a 8 už je pozorovateľné výrazné zrovnomenenie chemického zloženia v porovnaní s predchádzajúcimi vzorkami. Od experimentu č. 5 sa však významne nemení. Rozdiel medzi dvojicami 5, 6 a 7, 8 je v dobe spracovania (10 h a 24 h), čo má za následok len zjemnenie štruktúry, čo sa dá

pozorovať z rentgenových spektier na Obr. 15. Aj z percentuálneho zastúpenia prvkov v Tab. 2 vidno, že v experimentoch 5, 6, 7 a 8 sa pomer prvkov blíži k vstupnej hodnote 1:1:1:1:1:05 (18:18:18:18:18:9 v at.%).

Záver

V predkladanej práci bol skúmaný vplyv troch meniacich sa parametrov na vlastnosti výsledného prášku HEA $\text{AlCoCrNiFeTi}_{0,5}$ vyrábaného technológiou mechanického legovania v planétovom mlyne. Boli to konkrétne otáčky mlyna, doba spracovania a veľkosť mlecieho média (guličiek). Mletím bol úspešne získaný HEA prášok s BCC štruktúrou, ktorý bude ďalej využívaný pre experimentálnu činnosť, napríklad kompaktáciu pomocou technológie SPS. Zo získaných poznatkov sa dajú vyvodit' nasledujúce závery:

- morfológia častíc prechádza najprv fázou lamiel (vločiek), ktorá sa s rastúcou dobou mletia mení na globulárnu
- v prípade vyšších otáčok je fáza lamiel (vločiek) krátka a guľičky dostávame už po 10 h – parameter otáčok je významnejší ako parameter času
- s rastúcou intenzitou mletia nastával zánik pôvodných fáz a vznik novej BCC fázy tuhého roztoku HEA
- chemické zloženie jednotlivých častíc sa s rastúcou intenzitou mletia taktiež zrovnomerňovalo

Zoznam použitej literatúry

- [1] ZHANG, Y., T. T. ZUO, Z. TANG, M. C. GAO, K. A. DAHMEN, P. K. LIAW a Z. P. LU. Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science*[online]. 2014, **61**, 1-93 [cit. 2016-02-10]. ISSN 00796425. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642513000789>
- [2] TSAI, M. H. a J. W. YEH. High-Entropy Alloys: A Critical Review. *Materials Research Letters* [online]. 2014, **2**(3), 107-123 [cit. 2016-02-10]. ISSN 2166-3831.
Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/21663831.2014.912690>
- [3] CHENG, K. H., C. H. LAI, S. J. LIN a J. W. YEH. Recent progress in multi-element alloy and nitride coatings sputtered from high-entropy alloy targets. *Annales de Chimie Science des Matériaux*[online]. 2006, **31**(6), 723-736 [cit. 2016-05-02]. ISSN 09473580. Dostupné z: <http://acsm.revuesonline.com/article.jsp?articleId=9106>
- [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 [cit. 2016-05-02]. ISSN 1438-1656. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adem.200300567>
- [5] TSAI, M. H., J. W. YEH a J. Y. GAN. Diffusion barrier properties of AlMoNbSiTaTiVZr high-entropy alloy layer between copper and silicon. *Thin Solid Films* [online]. 2008, **516**(16), 5527-5530 [cit. 2016-05-02]. ISSN 00406090. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609007012023>
- [6] ZHOU, Y. J., Y. ZHANG, Y. L. WANG a G. L. CHEN. Solid solution alloys of AlCoCrFeNiTi_{0.5} with excellent room-temperature mechanical properties. *Applied Physics Letters* [online]. 2007, **90**(18), 181904- [cit. 2016-03-11]. ISSN 00036951. Dostupné z: <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/90/18/10.1063/1.2734517>
- [7] KUZNETSOV, A. V., D. G. SHAYSULTANOV, N. D. STEPANOV, G. A. SALISHCHEV a O. N. SENKOV. Tensile properties of an AlCrCuNiFeCo high-entropy alloy in as-cast and wrought conditions. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2012, **533**, 107-118 [cit. 2016-05-04]. ISSN 09215093. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509311012846>

- [8] WANG, Y., S. MA, X. CHEN, J. SHI, Y. ZHANG a J. QIAO. Optimizing mechanical properties of AlCoCrFeNiTi x high-entropy alloys by tailoring microstructures. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)* [online]. 2013, **26**(3), 277-284 [cit. 2016-03-17]. ISSN 1006-7191. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s40195-012-0174-5>
- [9] QIAO, J. W., S. G. MA, E. W. HUANG, C. P. CHUANG, P. K. LIAW a Y. ZHANG. Microstructural Characteristics and Mechanical Behaviors of AlCoCrFeNi High-Entropy Alloys at Ambient and Cryogenic Temperatures. *Materials Science Forum* [online]. 2011, **688**, 419-425 [cit. 2016-05-04]. ISSN 1662-9752. Dostupné z: <http://www.scientific.net/MSF.688.419>
- [10] HEMPHILL, M. A., T. YUAN, G. Y. WANG, J. W. YEH, C. W. TSAI, A. CHUANG a P. K. LIAW. Fatigue behavior of Al0.5CoCrCuFeNi high entropy alloys. *Acta Materialia* [online]. 2012, **60**(16), 5723-5734 [cit. 2016-05-04]. ISSN 13596454. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645412004181>
- [11] 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**(16), 6308-6317 [cit. 2016-05-04]. ISSN 13596454. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359645411004551>
- [12] MURTY, B. S., J. W. YEH, S. RANGANATHAN, *High entropy alloys*. Butterworth-Heinemann Ltd, 2014. ISBN 9780128002513.
- [13] SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. *Progress in Materials Science* [online]. 2001, **46**(1-2): 1-184 [cit. 2015-11-23]. ISSN 00796425. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642599000109>
- [14] Benjamin JS. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. *Metallurgical Transactions* [online]. 1970, **1**(10): 2943–2944. ISSN 15431916. Dostupné z: <http://link.springer.com/article/10.1007%2F03037835>
- [15] ZHANG, D. L. Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling. *Progress in Materials Science* [online]. 2004, 2015-11-23, **49**(3-4): 537-560 [cit. 2015-11-23]. ISSN 00796425. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079642503000343>
- [16] HARRINGA, J. L., B. A. COOK a B. J. BEAUDRY. Effects of vial shape on the rate of mechanical alloying in Si₈₀Ge₂₀. *Journal of Materials Science* [online].

- 1992, **27**(3), 801-804 [cit. 2016-05-20]. ISSN 0022-2461. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF02403899>
- [17] SURYANARAYANA, C. *Mechanical alloying and milling*. New York: Marcel Dekker, 2004. Materials engineering (Marcel Dekker, Inc.), 22. ISBN 082474103X.
- [18] Lu, L., M. O. LAI, *Mechanical Alloying*. Boston, MA: Springer US, 1998. ISBN 9781461555094.
- [19] SURYANARAYANA, C., G. H. CHEN a F. H. FROES. Milling maps for phase identification during mechanical alloying. *Scripta Metallurgica et Materialia* [online]. 1992, **26**(11), 1727-1732 [cit. 2016-05-05]. ISSN 0956716x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0956716X9290542M>
- [20] CHEN, Y. a J. S. WILLIAMS. Investigation of Gas-Solid Reactions Realised by Ball Milling. *Materials Science Forum* [online]. 1996, **225-227**, 545-552 [cit. 2016-05-05]. ISSN 1662-9752. Dostupné z: <http://www.scientific.net/MSF.225-227.545>
- [21] LEE, P. Y. a C. C. KOCH. The formation and thermal stability of amorphous Ni-Nb alloy powder synthesized by mechanical alloying. *Journal of Non-Crystalline Solids* [online]. 1987, **94**(1), 88-100 [cit. 2016-05-05]. ISSN 00223093. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022309387802636>
- [22] FRAZIER, W. E. a M. J. KOCZAK. Mechanical and thermal stability of powder metallurgy aluminum-titanium alloys. *Scripta Metallurgica* [online]. 1987, **21**(2), 129-134 [cit. 2016-05-02]. ISSN 00369748. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0036974887904224>
- [23] LEBRUN, P., L. FROYEN, B. MUNAR a L. DELAEY. Fabrication, structure and properties of mechanically alloyed aluminium-alloys. *Scandinavian Journal of Metallurgy*. 1990, **19**(1), 19-22. ISSN 03710459.
- [24] SURYANARAYANA, C., E. IVANOV a V. V. BOLDYREV. The science and technology of mechanical alloying. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2001, **304-306**: 151-158 [cit. 2015-12-19]. ISSN 09215093. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509300014659>
- [25] HUSÁK, R. Mechanické legování a zhutňování kovových kompozitních prášků. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 94s. Vedoucí diplomové práce Ing. Hynek Hadraba, Ph.D..

- [26] FU, Z., W. CHEN, Z. CHEN, H. WEN a E. J. LAVERNIA. Influence of Ti addition and sintering method on microstructure and mechanical behavior of a medium-entropy Al_{0.6}CoNiFe alloy. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2014, **619**, 137-145 [cit. 2016-05-18]. ISSN 09215093. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509314011824>
- [27] FU, Z., W. CHEN, H. WEN, Z. CHEN a E. J. LAVERNIA. Effects of Co and sintering method on microstructure and mechanical behavior of a high-entropy Al_{0.6}NiFeCrCo alloy prepared by powder metallurgy. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2015, **646**, 175-182 [cit. 2016-05-18]. ISSN 09258388. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838815014565>
- [28] FU, Z., W. CHEN, H. XIAO, L. ZHOU, D. ZHU a S. YANG. Fabrication and properties of nanocrystalline Co_{0.5}FeNiCrTi_{0.5} high entropy alloy by MA–SPS technique. *Materials & Design* [online]. 2013, **44**, 535-539 [cit. 2016-05-18]. ISSN 02613069. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0261306912005870>
- [29] JOARDAR, J., S. K. PABI a B. S. MURTY. Milling criteria for the synthesis of nanocrystalline NiAl by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2007, **429**(1-2), 204-210 [cit. 2016-05-18]. DOI: 10.1016/j.jallcom.2006.04.045. ISSN 09258388. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838806004580>
- [30] BURGIO, N., A. IASONNA, M. MAGINI, S. MARTELLI a F. PADELLA. Mechanical alloying of the Fe–Zr system. Correlation between input energy and end products. *Il Nuovo Cimento D* [online]. 1991, **13**(4), 459-476 [cit. 2016-05-18]. ISSN 0392-6737. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF02452130>
- [31] ZHANG, K. B., Z. Y. FU, J. Y. ZHANG, W. M. WANG, S. W. LEE a K. NIHARA. Characterization of nanocrystalline CoCrFeNiTiAl high-entropy solid solution processed by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2010, **495**(1), 33-38 [cit. 2016-05-18]. ISSN 09258388. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925838809025638>
- [32] CHEN, W., Z. FU, S. FANG, Y. WANG, H. XIAO a D. ZHU. Processing, microstructure and properties of Al_{0.6}CoNiFeTi_{0.4} high entropy alloy with nanoscale twins. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2013, **565**, 439-444 [cit. 2016-05-18]. ISSN 09215093. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921509312017716>