



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

MECHANICKÉ VLASTNOSTI ENTROPICKY STABILIZOVANÝCH KERAMICKÝCH MATERIÁLŮ

MECHANICAL PROPERTIES OF ENTROPY STABILIZED CERAMIC MATERIALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Johana Ronschak

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. David Salamon, Ph.D.

BRNO 2024

Zadání bakalářské práce

Ústav: Ústav materiálových věd a inženýrství
Studentka: **Johana Ronschak**
Studijní program: Základy strojního inženýrství
Studijní obor: Materiálové inženýrství
Vedoucí práce: **doc. Ing. David Salamon, Ph.D.**
Akademický rok: 2023/24

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:

Mechanické vlastnosti entropicky stabilizovaných keramických materiálů

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Vysoce entropické keramické materiály jsou novou skupinou keramických materiálů obsahující čtyři a více různých kationtů nebo aniontů v ekvimolárním poměru a v jedné krystalické fázi. Kompoziční a strukturální rozmanitost nabízí široké potenciální uplatnění v strukturních a funkčních aplikacích. Nicméně je náročné předpovídat fyzikální vlastnosti na základě vlastností jednotlivých keramických materiálů každého prvku. Tato práce si klade za cíl charakterizovat vysoko entropické karbidy a fáze stabilizované entropií připravené reaktivním slinováním. Aplikace zvolené zkušební metody by měla odhalit rozdíly v mechanických vlastnostech oproti hodnotám jednotlivých karbidů uváděných v literatuře.

Cíle bakalářské práce:

Cíle, kterých má být dosaženo česky:

1. Připravit literární rešerši na téma příprava a zejména charakterizaci vysoko entropických keramických materiálů. Hlavní zaměření pak soustředit na testování mechanických vlastností neoxidových materiálů, zejména karbidů.
2. Připravit vzorky pro testování mechanických vlastností a popsat možné vlivy na výsledné hodnoty.
3. Pomocí zvolené testovací metody změřit mechanické vlastnosti a srovnat je s vlastnostmi karbidů zastoupených prvků uváděných v literatuře.

Seznam doporučené literatury:

[1] CASTLE, E., T. CSANÁDI, S. GRASSO, J. DUSZA, et al. Processing and properties of high-entropy ultra-high temperature carbides. Scientific reports, 2018, 8(1), 8609.

[2] DUSZA, J., P. ŠVEC, V. GIRMAN, R. SEDLÁK, et al. Microstructure of (Hf-Ta-Zr-Nb) C high-entropy carbide at micro and nano/atomic level. Journal of the European Ceramic Society, 2018, 38(12), 4303-4307.

[3] ZHANG, R.-Z. AND M. J. REECE Review of high entropy ceramics: design, synthesis, structure and properties. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(39), 22148-22162.

[4] ZHOU, J., J. ZHANG, F. ZHANG, B. NIU, et al. High-entropy carbide: A novel class of multicomponent ceramics. Ceramics International, 2018, 44(17), 22014-22018.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2023/24

V Brně, dne

L. S.

prof. Ing. Ivo Dlouhý, CSc.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jiří Hlinka, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá problematikou v současné době prudce se rozvíjející oblasti vysoce entropických materiálů (HEM). Konkrétně jsou zde zkoumány vysoce entropické karbidy (HEC) a vliv obsahu uhlíku v matici vysoce entropických slitin (HEA) na její mikrostrukturu a tvrdost. Dále je zde pozorován vliv mechanické přípravy, tepelné úpravy a difúze uhlíku ze slinovací formy na vzorky. Pro analýzu byly vytvořeny patřičné vzorky metodou Spark Plasma Sintering (SPS) za různých teplot.

Analýza hustoty, fázová a strukturní analýza byla dána do souvislosti s provedenými zkouškami tvrdosti metodou podle Vickerse, Roentgenovou strukturní analýzou (RSA) a na vybraných vzorcích také zkouškou nanotvrdosti a energiově disperzní analýzou (EDS).

Mechanické zpracování prášku mletím bylo zvoleno za cílem snížení porozity výsledného materiálu, která by při velkém výskytu mohla znehodnotit výsledky měření tvrdosti. V porovnání s literaturou se tak v této práci mletím prášku HEA VNbTaMoW podařilo zvýšit hustotu o 7 %. Tohoto výsledku bylo také dosaženo za nižší slinovací teploty. Na mleté VNbTaMoW byla při hustotě 100 % naměřena tvrdost až 6,9 GPa. Pro jednofázové vzorky HEC VNbTaMoW-C_{0,8} byla za hustoty 100 % dosažena tvrdost 20,46 GPa a pro VNbTaMoW-C_{0,9} 16,87 GPa při hustotě 97,9 %. Na dvoufázových lamelárních vzorcích HEC VNbTaMoW-C_{0,5} byla měřena tvrdost až 16,83 GPa. Na tomto materiálu byla pozorována nanotvrdost lamelární oblasti 20,4 GPa a homogenní oblasti 29,3 GPa.

Difúze C se projevila u veškerých vzorků, avšak nejvýznamnější byly výsledky pozorování mikrostruktury VNbTaMoW a VNbTaMoW-C_{0,5} kdy došlo k tvorbě heterogenní, resp. homogenní fáze o složení VNbTaMoW-C_{0,8}. Vliv uhlíku byl na materiálu VNbTaMoW pozorován do hloubky ~180 μm a na VNbTaMoW-C_{0,5} do vzdálenosti ~200 μm, přičemž v HEC byl tímto způsoben nárůst tvrdosti z 18,4 GPa (jádro) na 22,6 GPa na povrchu.

Výsledky této práce naznačují příznivý vliv mechanického mletí na výslednou mikrostrukturu a hustotu. Také se v důsledku implementace mletí podařilo v porovnání s literaturou snížit slinovací teplotu za docílení vyšší hustoty. Dále zde byl pozorován růst tvrdost HEC s obsahem C s nejvyšší dosaženou hodnotou na materiálu VNbTaMoW-C_{0,8}. Materiál VNbTaMoW-C_{0,9} jevil nižší tvrdost, což mohlo být způsobeno v důsledku výskytu značné pórovitosti, která snižuje zjevnou tvrdost materiálu. Z tohoto důvodu je vhodné soustředit výzkum také na optimalizaci vhodné přípravy prášku HEC a slinovací teploty za cílem získání plně hutného materiálu s obsahem C > 80 mol. %.

Klíčová slova

Vysoce entropické slitiny, Vysoce entropické keramiky, Stabilizace vysokou entropií, Vysoce entropické karbidy, Nanoindentace, Spark Plasma Sintering

ABSTRACT

This work focuses on the topic of the currently novel high entropy materials (HEM). The focus is put primarily on high entropy carbides (HEC) and the effect of carbon content in the matrix of a high entropy alloy (HEA) on its microstructure and hardness. Additionally, the effect of mechanical preparation, sintering temperatures and carbon diffusion from within the sintering die is observed on the samples. Several samples were sintered using the Spark Plasma Sintering (SPS) method under different temperatures.

Density, phase and structure analyses were put in correlation to Vickers hardness tests, X-Ray Diffraction (XRD) analysis as well as on some samples to nanohardness tests and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) analysis.

Powder milling has been implemented in order to reduce the final material's porosity, which could negatively impact the accuracy of the hardness reading. Thus, a higher density of the HEA VNbTaMoW has been reached compared to literature by 7 %. Additionally, this result was obtained using lower sintering temperatures. The milled VNbTaMoW had a density of 100 % along with a hardness of 6,9 GPa. Two single-phase HEC materials VNbTaMoW-C_{0,8} and VNbTaMoW-C_{0,9} reached hardnesses of 20,46 GPa and 16,87 GPa respectively, whilst densities of 100 % and 97,9 % were observed. The heterogeneous material of VNbTaMoW-C_{0,5} showed an average hardness of 16,83 GPa. Within this material, nanohardness was measured of the lamellar areas as 20,4 GPa whilst the homogenous areas reached up to 29,3 GPa.

The effect of the C diffusion was observed on all samples with the most significant being that of the VNbTaMoW and VNbTaMoW-C_{0,5} microstructures, where a heterogeneous and homogenous phase of the VNbTaMoW-C_{0,8} composition was created respectively. C has reached a depth of ~180 μm within the VNbTaMoW through diffusion and ~200 μm in VNbTaMoW-C_{0,5}, where an increase of hardness was observed from 18,4 GPa in the core material to 22,6 GPa on the surface.

This work observed a positive impact of mechanical powder milling on the final microstructure and density. Additionally, the implementation of milling has resulted in a lower needed sintering temperature than reported in literature, whilst reaching higher densities. An increase of hardness has been observed in the HEC depending on the C content, with the highest being measured on the VNbTaMoW-C_{0,8}. The material VNbTaMoW-C_{0,9} showed lower hardness, most likely due to its higher porosity, which lowers the effective hardness of the material. This points towards a possible direction of further studies in regard to the optimalization of HEC powder preparation and sintering temperatures with the goal of obtaining a full-density material with content of C > 80 mol %.

Key words

High entropy alloys, High entropy ceramics, High entropy-based stabilization, High entropy carbides, Nanoindentation, Spark Plasma Sintering

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

RONSCHAK, Johana. Mechanické vlastnosti entropicky stabilizovaných keramických materiálů. Brno, 2024. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/157937>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav materiálových věd a inženýrství. Vedoucí práce David Salamon

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma **Mechanické vlastnosti entropicky stabilizovaných keramických materiálů** vypracovala samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který tvoří přílohu této práce.

Datum

Johana Ronschak

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala inženýru Danielu Valáškoví za nesmírnou pomoc při sepisování této práce a zejména za tvorbu vzorků a rady při jejich přípravě. Dále bych chtěla poděkovat panu docentovi Davidu Salamonovi za námět této práce a s ní spojené možnosti a zkušenosti, které mi bylo umožněno během jejího zpracování získat.

OBSAH

Cíle práce	1
Úvod.....	2
1 Teoretická část.....	3
1.1 Vysoce entropické materiály (HEM)	3
1.2 Vysoce entropické slitiny (HEA)	6
1.3 Vysoce entropické keramické materiály (HECer)	7
1.4 Vysoce entropické karbidy (HEC)	8
1.5 Slinování	9
1.5.1 Electric Current Assisted Sintering (ECAS).....	10
1.5.2 Spark Plasma Sintering (SPS)	10
1.6 Mechanické vlastnosti	11
1.6.1 Tvrdost.....	12
1.6.2 Zkouška tvrdosti podle Vickerse	13
1.6.3 Nanotvrdost Berkovichovým indentorem – Metoda Oliver-Pharr .	14
1.7 Charakterizace vzorků	15
1.7.1 Rastrovací elektronový mikroskop (SEM)	15
1.7.2 Rentgenová krystalografie (RSA).....	16
1.8 Současný stav přípravy HEC	17
2 Experimentální část.....	24
2.1 Výroba a příprava.....	24
2.1.1 Parametry slinovacího cyklu	26
2.1.2 Příprava vzorků pro analýzu	26
2.2 Měření hustoty	27
2.3 Strukturní a fázová analýza.....	28
2.3.1 Fázová analýza (RSA)	28
2.3.2 Mikrostrukturní analýza (SEM) – EDS	28
2.4 Měření tvrdosti	29
2.5 Měření nanotvrdosti	29
3 Výsledky a diskuse.....	30
3.1 Hustota – otevřená porozita	30
3.2 Fázová analýza (RSA)	32

3.2.1	Vysoce entropické slitiny (HEA a AlCoCrFeNi)	32
3.2.2	Vysoce entropické karbidy (HEC)	33
3.3	Mikrostrukturní analýza (SEM)	34
3.3.1	Vysoce entropická slitina – AlCoCrFeNi.....	34
3.3.2	Vysoce entropické slitiny – VNbTaMoW (HEA).....	35
3.3.3	Vysoce entropické karbidy – VNbTaMoW-C (HEC)	37
3.4	Rentgenová spektroskopie (EDS)	39
3.4.1	Heterogenní HEC-50 2000dT	39
3.4.2	Homogenní HEC-90 2000dT-L	40
3.5	Tvrdość Vickersovou metodou.....	41
3.5.1	Vysoce entropická slitina – AlCoCrFeNi.....	42
3.5.2	Vysoce entropické slitiny – VNbTaMoW (HEA).....	43
3.5.3	Vysoce entropické karbidy (HEC) – VNbTaMoW-C	45
3.6	Nanotvrdość Berkovichovým indentorem.....	48
4	Shrnutí	51
5	Závěr.....	53
6	Seznam použitých zdrojů	54
7	Seznam symbolů.....	59
8	Seznam obrázků	60
9	Seznam tabulek	61
10	Seznam grafů.....	62

Cíle práce

Cíly této práce jsou zejména pozorování a analýza vlivu množství uhlíku a postupu přípravy práškového materiálu na výslednou strukturu a tvrdost vybraných entropicky stabilizovaných materiálů. Pro úspěšné dosažení těchto cílů je nutno splnit tyto úkony:

- Příprava literární rešerše na tematiku vysoce entropických materiálů
- Popis vybraných způsobů měření mechanických vlastností vysoce entropických karbidů
- Výroba a příprava vzorků pro zkoušení vybraných mechanických vlastností
- Popis možných vlivů na výsledky zkoušek
- Porovnání výsledků zkoušek s literaturou v diskusi

V práci jsou zmiňovány dvě konkrétní vysoce entropická slitiny a jedna vysoce entropická keramika vycházející z jedné ze zkoumaných slitin obohacené uhlíkem. Hlavním záměrem je pozorování vlivu obsahu uhlíku na výslednou stabilitu fází ve struktuře a na případné mechanické vlastnosti vícefázové struktury.

Úvod

Zejména za poslední desetiletí koncept více-prvkových kovových materiálů – běžněji nazývaných vysoce entropickými slitinami (HEA), nebo obecněji vysoce entropickými materiály (HEM) – výrazně oťrásl oborem materiálové vědy, zejména strukturní metalurgií, což lze vyzorovat z množství publikací, které se na tuto tematiku zaměřují [1–5].

HEM vykazují vysoký potenciál pro aplikace v extrémních podmínkách, a to zejména kvůli svým inherentně stabilním vlastnostem vyplývajících ze struktury stabilizované entropií. Každý typ HEM má své přednosti – např. vysoce entropické nitridy (HEN) by potenciálně mohli nahradit některé, již známé, nitridové, vysoce pevné povlaky. Další skupinou jsou např. také vysoce entropické boridy (HEB), vykazující vysokou stabilitu i za extrémně vysokých teplot, dále vysoce entropické karbidy (HEC) se slibnými termomechanickými vlastnostmi a další [6, 7]. Tyto materiály jsou velmi versatilní z důvodu různorodosti přítomných vazeb mezi neidentickými prvky.

HEC samotné mohou být aplikovány v náročných podmínkách. Obecně disponují vysokou tvrdostí a tepelnou odolností, dále také díky své keramické a entropicky stabilizované podstatě jsou velmi chemicky stabilní. Kombinace těchto vlastností tvoří výhodný materiál pro aplikace jako vrstevové opláštění pro aerospace, obranné techniky, nebo jako chemicky odolný materiál pro medicínské účely [6]. Tyto materiály jsou však velmi citlivé na výrobní proces. Výroba je tak v současnosti relativně náročná, a to zejména pokud jsou od výsledného produktu vyžadovány specifické vlastnosti.

Tato bakalářská práce se zaměřuje na uvedení čtenáře do tématu materiálů z kategorie HEM označované jako vysoce entropické keramiky (HECer), konkrétně karbid (HEC) VNbTaMoW-C. Hlavním cílem této práce je výzkum vlivů nového typu přípravy tohoto materiálu na měřené mechanické vlastnosti. Součástí práce je krátký rozbor několika výzkumných prací z problematiky HEA a HEC zaměřujících se na různé faktory ovlivňující výsledný produkt. Tyto články a další jsou použity jako srovnávací materiál pro výsledky této práce a také jako případné inspirace doporučení či rozporu s některými použitými metodami.

V rámci této práce byly vyrobeny vzorky HEA i různých iterací HEC s lišícím se obsahem uhlíku. U vzorků HEA byly pozorovány zejména vlivy slinovací teploty a mechanického zpracování prášku na výslednou strukturu a tvrdost. Dále byl na těchto vzorcích vyhodnocován vliv difúze uhlíku z grafitového papíru uvnitř SPS formy během slinování. Pro porovnání s literaturou byl také připraven vzorek z jiné, často zmiňované, HEA. Zkoušky na vzorcích HEC měli za cíl zjistit vliv obsahu uhlíku na tvrdost a mikrostrukturu těchto materiálů.

Zakončením této práce je část výsledků a diskuze, kde jsou uvedeny a debatovány jak strukturní analýzy distribuce prvků a krystalografické homogenity, tak naměřené hodnoty tvrdostních zkoušek v mikro a nanotvrdostním rozsahu.

1 Teoretická část

1.1 Vysoce entropické materiály (HEM)

Koncept entropicky stabilizovaných materiálů byl poprvé pozorován na vysoce entropických kovových slitinách (HEA) v roce 2004, kdy dva výzkumné týmy nezávisle na sobě na toto téma publikovali své články [4, 8]. S těmito publikacemi vzrostl i zájem o výzkum v tomto neprobádaném oboru, a zejména od roku 2013 se tak dočkává vysokého růstu popularity. S objevem HEA se od let 2004 až 2005 také postupně objevovaly publikace na téma vysoce entropických keramik (HECer) na které se tato práce zaměřuje. Počet výzkumných prací ohledem těchto materiálů zejména v letech 2019 až 2021 vysoce vzrostl, a tato vlna zájmu mezi vědeckými týmy zatím nadále přetrvává [1, 6].

HEM jsou dnes obecně definovány různými způsoby, avšak hlavním identifikátorem zůstává přítomnost nejméně 5 různých základních prvků ve struktuře, které jsou často o blízké, nebo úplné, ekvatomární koncentraci, konkrétně 5 až 35 at. %. Podle počtu přítomných prvků a rozdílu entropie mísení lze dále rozlišovat i středně a nízké entropické materiály [1, 3, 6].

Yeh et al. (2004) [4] teoretizovali, že právě přítomnost pěti nebo více prvků s přibližně stejnou atomární koncentrací zvýší hodnotu entropie mísení natolik, že její podíl ve volné energii převyší podíl slučovací entalpie, čímž by se zabránilo tvorbě nechtěných intermetalických fází. Výsledný tuhý roztok by se tak stal stabilizovaným [3]. Samotná stabilita elementární směsi ve formě tuhého roztoku je založena na změnách Gibbsovy volné energie mísení (ΔG_{mix} [J]) podle rovnice [9]:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} , \quad (1.1)$$

kde ΔH_{mix} [J] je entalpie mísení, T [K] je absolutní teplota a ΔS_{mix} [$J \cdot K^{-1}$] je **entropie mísení**. Pokud se entropie mísení zvýší, výsledná Gibbsova volná energie se sníží a tuhý roztok se tak stane stabilnějším [3]. Entropie je ovlivněna teplotou, počtem prvků a molárním zlomkem všech přítomných prvků znázorněno ve vztahu [5, 6, 10]

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i , \quad (1.2)$$

kde R ($= 8,314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$) je plynová konstanta, x_i [mol] je molární zlomek i -tého prvku a N [–] je celkový počet prvků. Z této rovnice (1.2) lze odvodit, že entropie mísení dosáhne svého maxima ve chvíli, kdy je počet přítomných prvků vysoký a hodnoty jejich molárních zlomků jsou si rovny [9]. Proto byl pro směsi o ekvatomární kompozici vztah (viz rov. (1.2)) upraven, a entropii mísení tak lze vyjádřit zjednodušeně jako

$$\Delta S_{mix} = R \ln N . \quad (1.3)$$

Během následujících let (tj. po r. 2004) se však prokázalo, že nelze spolehlivě zajistit existenci jednofázového roztoku za pokojových teplot, pokud uvažujeme pouze tyto rovnice. Tým Ye et al. vypracoval literární rozbor současného výzkumu týkajícího se HEA, ve kterém právě uvádějí články zmiňující přítomnost velkého množství jiných fází za pokojové teploty, jako např. intermetalických fází či kovových skel [5]. Tedy začalo se uvažovat o způsobu obohacení matematických modelů pro zaručení existence homogenní fáze v HEA.

Proto byl tento model dále rozšířen týmem Zhang et al. [11], který uvedl dva dodatečné parametry pro výpočet stability fáze, a to sice rozdíl atomárních velikostí δ [%] a entalpii mísení ΔH_{mix} [5, 10] vyjádřené pomocí vztahů (1.4) a (1.6):

$$\delta\% = 100\% \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2}, \quad (1.4)$$

kde c_i [-] a r_i [pm] označují atomární procento, resp. poloměr atomu i -tého prvku a \bar{r} [pm] (viz rov. 1.5) je průměrný poloměr atomu

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i. \quad (1.5)$$

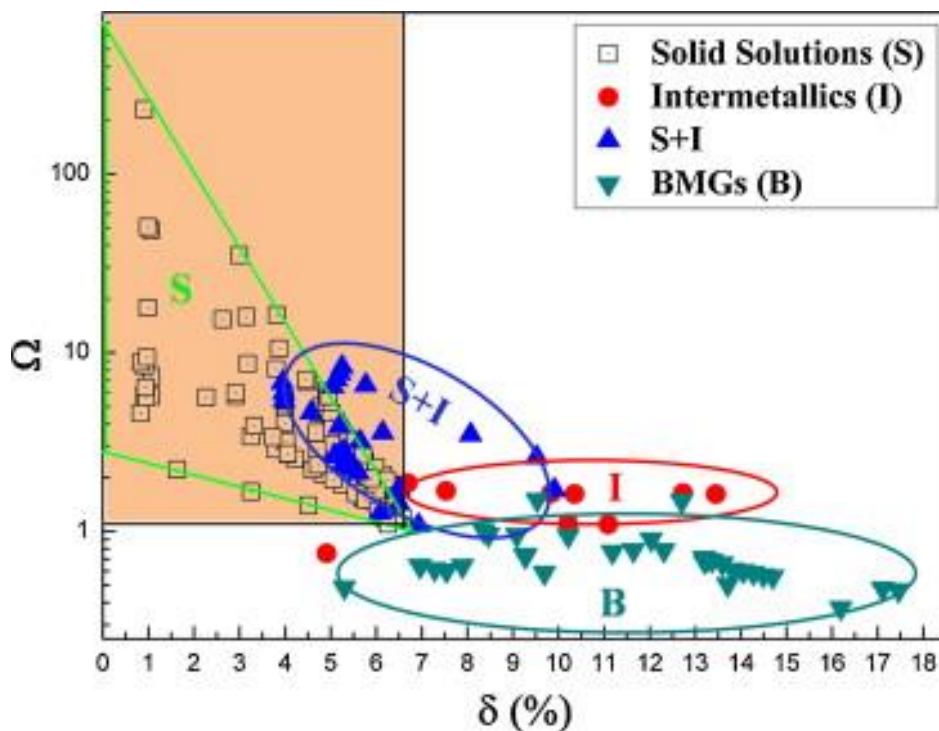
Při návrhu HEM je vhodné využít prvky s vyšším rozdílem atomárních velikostí z důvodu zvýšení entropie mísení, avšak pouze do určité míry. To je zapříčiněné inherentně limitní hodnotou podobnosti dvou a více prvků. Zhang et al. dále přednesli i následující rovnici [5, 11]:

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i \neq j}^n \Omega_{ij} c_i c_j = \sum_{i=1, i \neq j}^n 4\Delta H_{ij}^{mix} c_i c_j, \quad (1.6)$$

kde ΔH_{ij}^{mix} [J] je **entalpie mísení** binární kapaliny mezi i -tým a j -tým prvkem a Ω_{ij} [-] (viz rov. (1.7)) je interakční parametr obecného roztoku, vypočítaný skrze zafixování hodnoty teploty T na teplotu tavení T_m

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|}. \quad (1.7)$$

Právě parametr Ω byl v roce 2011 týmem Yang et al. využit pro navržení přesnějšího odhadu struktury tuhého roztoku (viz **Obrázek 1-1**), resp. možnost existence jednofázového tuhého roztoku, při použití závislosti Ω - δ [10].

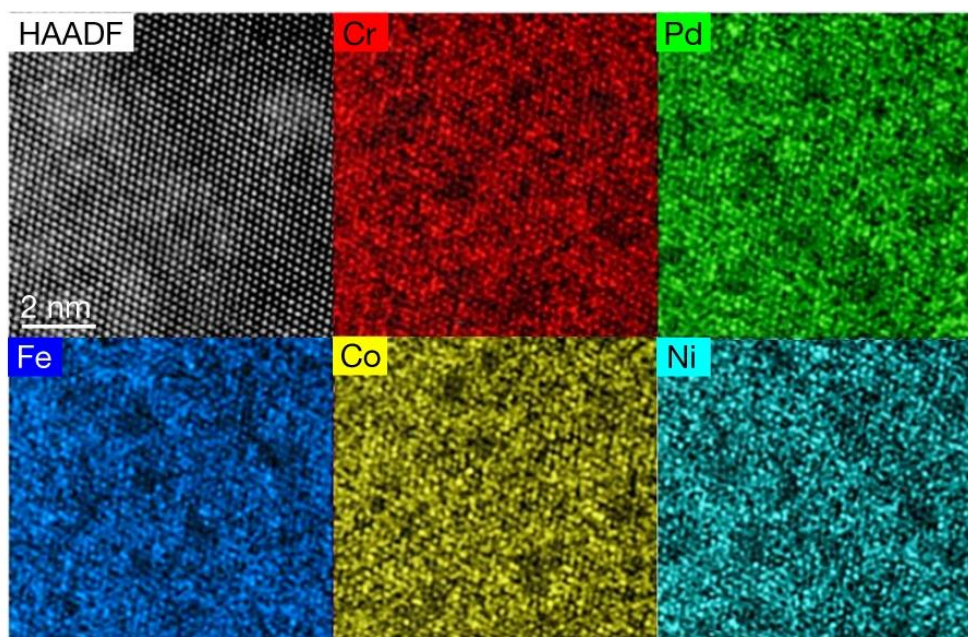


Obrázek 1-1 Závislost Ω - δ [10]

Na **Obrázek 1-1** si lze povšimnout hraniční hodnoty rozdílu atomárních velikostí δ cca. 7 %, přičemž pokud je takovýto procentuální rozdíl přesážen, jednofázový produkt s největší pravděpodobností není možné vytvořit.

1.2 Vysoce entropické slitiny (HEA)

Vysoce entropické slitiny jsou obecně popisovány jako jednofázové tuhé roztoky (lze vidět na **Obrázek 1-2**) obsahující nejméně 5 kovových prvků, přičemž každý z nich je přítomen v atomární koncentraci od 5 do 35 %. Bylo pozorováno, že HEA mají tendenci tvořit tuhé fáze s krystalickou mřížkou BCC nebo FCC spíše než intermetalické fáze nebo jiné, komplexní fáze, a to právě díky stabilizaci vysokou entropií. Pokud je ve slitině méně než pět prvků, jde o středně či nízcce entropicky stabilizované slitiny. Obecně se HEA vyznačují zvýšenými mechanickými vlastnostmi jako vysoká pevnost, lomová houževnatost, žárupevnost apod. [4, 5].



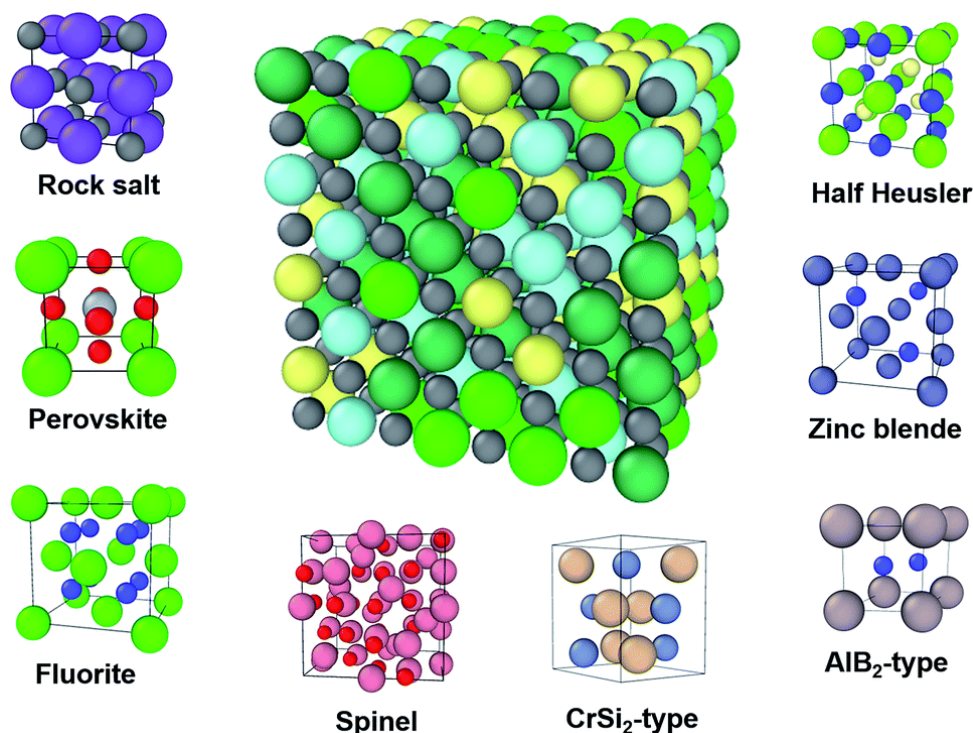
Obrázek 1-2 EDS obraz z TEM: rozložení prvků v HEA FeNiCoCrPd [12]

V jednom ze dvou původních článků pojednávajících o HEA [8] jsou jako první zmiňovány 20 komponentní (Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, W, Mo, Nb, Al, Cd, Sn, Pb, Bi, Zn, Ge, Si, Sb, Mg) a 16 komponentní (stejného složení jako předchozí, jen bez přechodných kovů Bi, Ge, Si a Sb) slitiny. Obě obsahují ekvatomární zastoupení všech prvků, přičemž byly připraveny tavbou ingotů čistých prvků v kelímku a dále odlity. Z těchto pokusů bylo zjištěno, že i když byly výsledné slitiny chemicky vícefázové, jejich struktury se skládaly z jedné, sdílené FCC primární fáze, která obsahovala různé prvky [8].

Jednou z velmi slibných HEA byla ekvatomární FeNiCoCrMn s významnými mechanickými vlastnostmi, kdy i přes relativně nízkou hodnotu meze kluzu tato slitina vykazuje zvýšenou deformační pevnost díky které je schopna velkého prodloužení v tahu i za kryogenních teplot [13, 14]. Tato slitina je zmíněna v článku zabývajícím se přidávkou intersticiálního uhlíku do HEA [14], kde hlavním cílem bylo právě zlepšení dříve zmíněných pevnostních charakteristik obdobně jako u ocelí.

1.3 Vysoce entropické keramické materiály (HECer)

Podobně jako HEA jsou HECer definovány jako tuhé roztoky 5 a více kovových iontů s vysokou konfigurační entropií (entropií mísení). Název HECer specifikuje dodatečný nekovový prvek obohacující strukturu, tedy například vysoce entropické oxidy (HEO), boridy (HEB), hydridy (HEH), **karbidy (HEC – zaměnitelné s HECer, význam většinou lze odvodit z kontextu)**, fosfidy (HEP), nitridy (HEN) a další. Tyto materiály se vyznačují větším množstvím krystalových struktur s krystalovými mřížkami (viz **Obrázek 1-3**) na iontové, kovalentní, nebo iontově-kovalentní bázi jako např. NaCl, spinel, perovskit, fluorit a další [15]. Právě typ krystalové struktury má na vlastnosti HECer značný vliv – například HEO se strukturou NaCl mají často vysoké dielektrické konstanty a superiontovou vodivost, zatímco HEO se strukturou fluoritu jsou spíše významné díky svým tepelným vlastnostem, zejména vhodné jako tepelné opláštění vzhledem na jejich nízkou tepelnou vodivost, vysokou tepelnou stabilitu a možnost úpravy tepelně roztažného koeficientu. [6].



Obrázek 1-3 Krystalové struktury HECer [15]

HECer mají jakožto keramiky obecně vyšší tvrdost, teplotu tavení a odolnost vůči oxidaci a korozi než kovové materiály. Keramiky obvykle nebývají vodivými, mohou však mít různé elektrické vlastnosti ve formě polovodičů nebo izolantů. Na rozdíl od konvenčních keramik vykazují HECer v těchto ohledech větší stabilitu [6].

Obecně lze HECer dělit na oxidové a neoxidové. Velké množství publikací týkajících se HECer se soustředí na HEO, a to z důvodu jejich významných vlastností, jako jsou např. tepelné, magnetické a elektrické vlastnosti, iontová vodivost a potenciálních aplikací s nimi spojených. Mezi neoxidové HECer patří např. již zmíněné HEN, které byly první HECer vyrobenou s cílem stabilizace vysokou entropií s hlavním konceptem aplikace jakožto potenciální stabilnější náhrada vysoce tvrdých a korozně a oxidačně odolných povlaků jako např. TiN, TiAlN nebo CrAlN. Dále mezi neoxidové HECer patří také HEB, které vykazují velmi vysoký potenciál nahradit již známé ultra-vysoko teplotní keramiky jako např. ZrB₂, HfB₂ a TaB₂, a to právě díky inherentně vyšší stabilitě HECer jako takových [6].

1.4 Vysoce entropické karbidy (HEC)

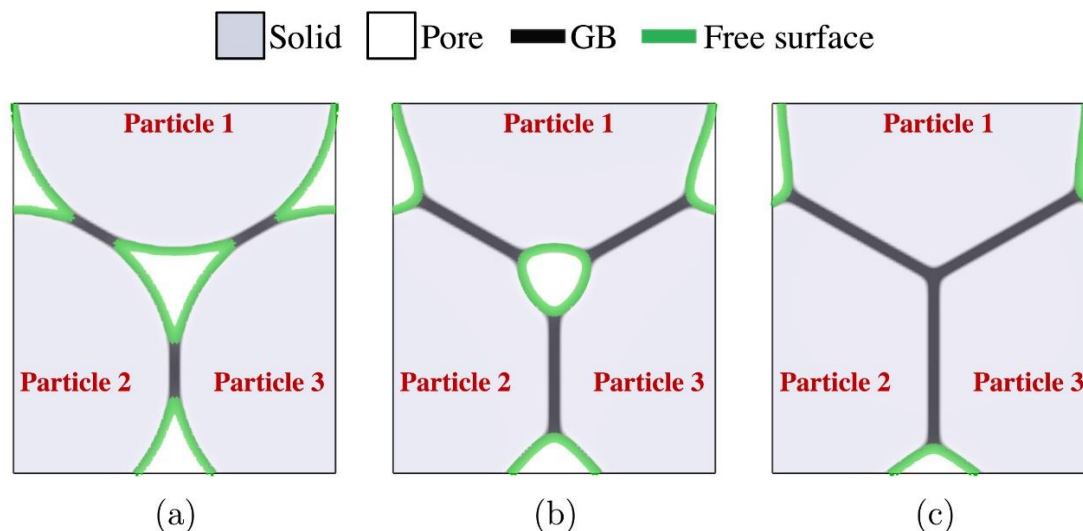
HEC spadají do skupiny materiálů vykazující potenciál na kombinaci excelentních termo-mechanických vlastností, termodynamické odolnosti díky stabilitě vycházející z entropie a vysoké oxidační odolnosti inherentní ke keramikám. To vychází zejména z často formované struktury krystalické mřížky typu NaCl, a usazování jednotlivých prvků v ní [7]. Původním důvodem za přidáním uhlíku do HEA však bylo zejména potenciální zvýšení tvrdosti a pevnosti za současného zachování ostatních, vhodných mechanických vlastností např. vysoké houževnatosti obdobně jako u oceli [14].

Efektivní výzkum HEC, konkrétně odhad možných nových materiálů, vyžaduje výpočetní metodu, která by byla schopna zahrnout všechny možné konfigurace systémů HEC a vytvořit tak ideální kombinaci prvků pro získání materiálu s požadovanými vlastnostmi [7]. Takový model zatím nebyl zkonstruován, avšak tým Sarker et al. [7] se tomuto cíli značně přiblížil jejich deskriptorem schopnosti tvorby pomocí entropie (*entropy-forming-ability*, EFA). Ten popisuje sklon materiálu k vytvoření jednofázové, vysoce entropické struktury pomocí měření rozložení energie v konfiguračně nahodilé struktuře, definované až po jednotkovou buňku.

1.5 Slinování

Materiály v práškové podobě se používají pro výrobu moderních keramik nebo kovů s využitím principů práškové metalurgie. Keramiky, a tedy i HECer, z důvodu jejich velmi vysokých teplot tání, nelze vyrobit jinou než zmíněnou metodou.

Slinování je jedním z kroků přípravy výrobků z práškových materiálů. Jejím cílem je zhutnění materiálu, čehož je dosaženo tvorbou a růstem krčků a tím způsobené uzavírání pórů, jak lze vidět na **Obrázek 1-4**.



Obrázek 1-4 Tvorba a růst krčků mezi částicemi prášku při slinování [16]

Hnacím mechanismem slinování je difúze, což je proces, při kterém se částice samovolně přemisťují z oblastí o vyšší koncentraci, do oblastí o koncentraci nižší. Difúze je teplotně závislý děj, tudíž se s rostoucí teplotou urychluje. V případě slinování jde zejména o tzv. vakanční difúzi, kdy dochází k pohybu vakancí v krystalické mřížce směrem ven z materiálu. Veškerý difundující materiál se přesouvá do krčků, čímž dochází k samotnému zhutnění materiálu.

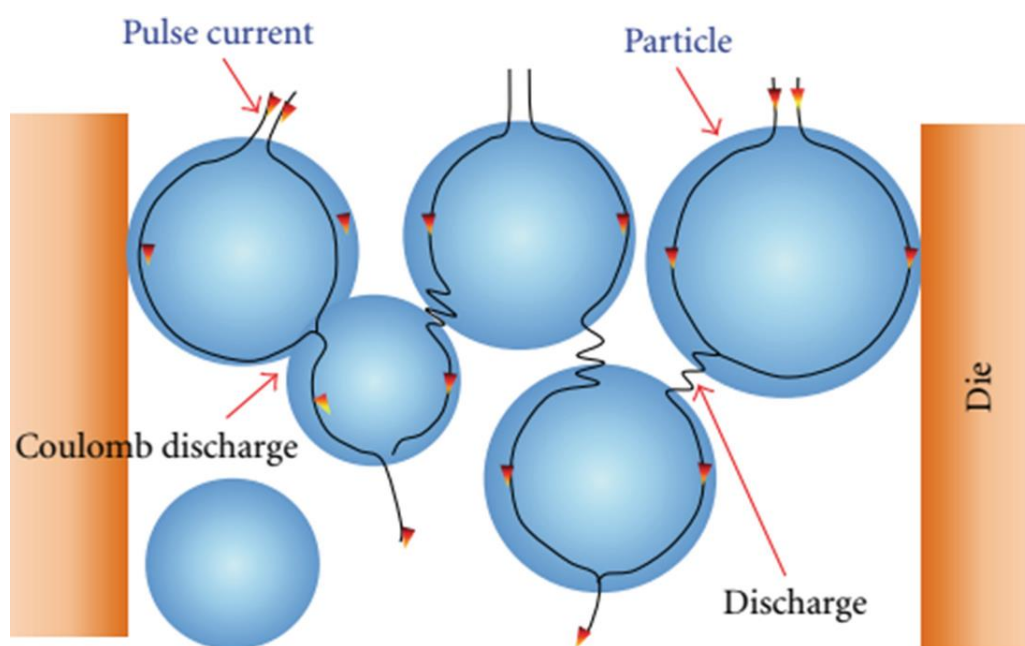
Hlavními zástupci metod slinování jsou konvenční či mikrovlnné slinování, Hot Press (HP), Hot Isostatic Press (HIP) a skupina metod slinování za asistence elektrického proudu (ECAS).

Slinování HEC probíhá obdobným způsobem jako u konvenčních karbidových keramik, je zde však za potřebí dbát na přítomnost difúze všech přítomných kovových prvků včetně grafitu mezi sebou. Dále, pokud je cílem získat jednofázovou strukturu, je nutné vsázku během slinování vystavit vysokému tlaku v rámci desítek MPa. Slinovací teploty se mohou pohybovat až do výšky 2300 °C [17] v závislosti na přítomných prvcích, přičemž u některých HEC jsou navíc přítomny teplotní prodlevy (okolo 1800 °C), během kterých v materiálu dochází k dodatečnému smrštění [17, 18]. (Více v kapitole 1.9.)

1.5.1 Electric Current Assisted Sintering (ECAS)

ECAS je skupina technologií, během kterých je proces slinování podporován průtokem elektrického proudu vedeného skrze práškovou vsázku. V průběhu slinování je na vsázku vzájemně vyvoláván tlak a aplikován elektrický proud za účelem konsolidace a zhutnění prášku. Protékající proud vyvolává mezi částicemi prášku elektrické výboje (schematicky viz **Obrázek 1-5**), které jejich povrch natavují a dochází tak ke vzájemnému spojování [19].

Na rozdíl od konvenčních metod slinování je tento způsob ohřevu značně rychlejší, díky vakuové komoře zde nedochází k reakcím povrchu vsázky s atmosférou a také je téměř naprosto eliminován jakýkoliv teplotní gradient [20].

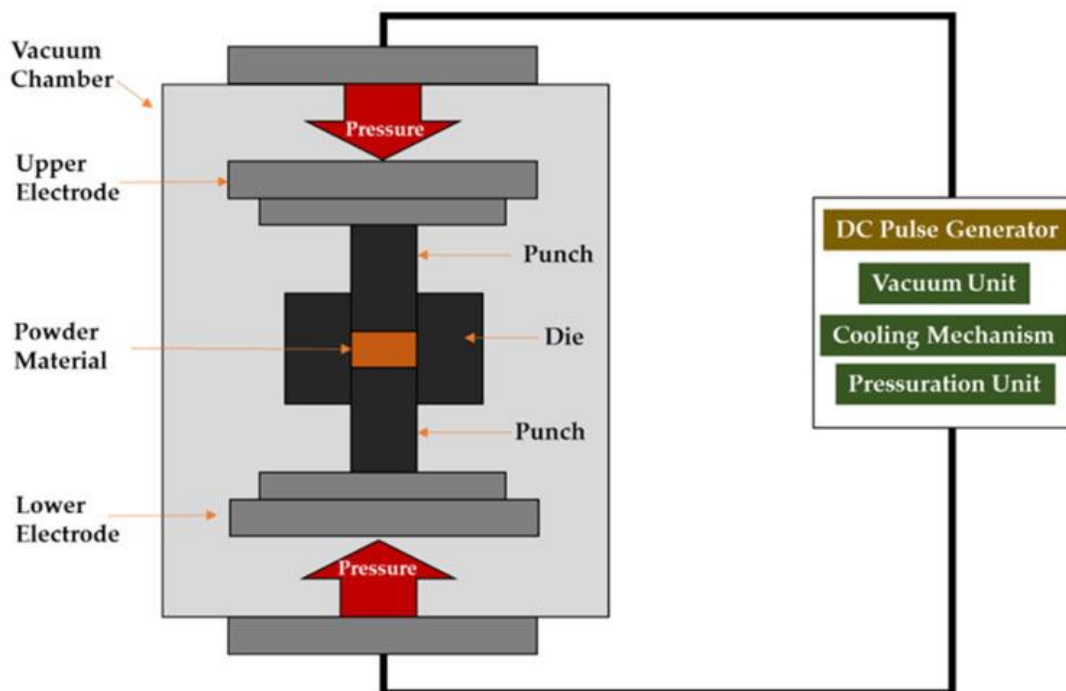


Obrázek 1-5 Elektrické výboje u metod ECAS [20]

1.5.2 Spark Plasma Sintering (SPS)

Metoda SPS, jejíž princip je zobrazen na **Obrázek 1-6** je procesem ECAS, při kterém je hlavní charakteristikou použití pulsního stejnosměrného proudu vedeného grafitovou formou skrze práškovou vsázku [19]. Na práškovou vsázku je navíc aplikován uniaxiální tlak pomocí lisu, který je součástí přístroje.

Pro zajištění vniku elektrického proudu do vsázky musí být válce uzavírající prášek ve formě (a disky na něj přenášející tlak) vodivé. Formy používané pro slinování pomocí SPS jsou také vodivé a většinou bývají vyrobené z vysoce hutného grafitu. Vnitřní strany formy jsou od vsázky odděleny grafitovým papírem pro zabránění úniku materiálu mimo formu (např. vytečením v případě natavení) a také pro zabránění reakcím mezi stěnou formy a práškovou vsázkou.



Obrázek 1-6 Diagram SPS [21]

Při ohřevu vodivých materiálů je proud veden vsázkou i formou, dochází zde ale k tzv. skin efektu neboli soustředění elektrického proudu blíže k povrchu vodiče, což způsobuje vyšší teploty na povrchu vsázky. Nevodivé vsázky skin efekt neohrožuje, avšak s pulsním stejnosměrným proudem vedeným z většiny skrze formu (výboje uvnitř materiálu jsou zanedbatelné) dochází zde k ohřevu pouze zvenku (z vnitřní strany formy), nikoliv zevnitř za pomoci Joulova tepla jako u vodičů [22].

1.6 Mechanické vlastnosti

Mechanickými vlastnostmi lze rozumět odezvu, nebo reakci, materiálu na vnější zatížení. Závisí na mnoha faktorech jako jsou materiál, tvar a velikost zkušebního tělesa, teplota okolí nebo typ a rychlost zatěžování. Tyto charakteristiky se určují pomocí zkoušek mechanických vlastností, avšak výsledné hodnoty nelze vnímat jako konstantní z důvodu inherentních rozdílů v podmínkách provedení zkoušky a skutečném použití materiálu jako konstrukčního nebo technologického prvku [23].

1.6.1 Tvrdost

Jednou z mechanických vlastností jakéhokoliv materiálu je tvrdost, kterou lze definovat jako schopnost resistance materiálu vůči vnikajícímu tělesu. Prvně byla tvrdost určována na základě Mohsovy škály. Tato metoda má původ v mineralogii a sestává z 10 hodnot založených na principu vrypu tvrdšího materiálu do měkčího. Dnes bývá tvrdost měřena pomocí kalibrovaných tvrdoměrů různými metodami, při kterých lze zadávat dobu, způsob a sílu zatížení a následně velice přesně určit výslednou hodnotu tvrdosti v jednotkách odpovídajících dané metodě. Mezi nejznámější metody měření tvrdosti se řadí tvrdosti podle Brinella, Rockwella a Vickerse. Všechny metody jsou normovány a mají své přednosti pro různé typy materiálů [24].

Podle aplikovaného zatížení, resp. velikosti výsledného vtisku, a tedy zkoumané vlastnosti, lze metody dělit na zkoušky makrotvrdosti, mikrotvrdosti a nanotvrdosti (**Tabulka 1.1**). Přesné rozsahy pro metody vnikacích zkoušek pro stanovení tvrdosti jsou dány normou ISO 14577-1 [25]:

Rozsah	Zkušební zatížení F [N]	Hloubka vtisku h [μm]
<i>Makro</i>	$2 \leq F \leq 30\,000$	–
<i>Mikro</i>	$2 > F$	$h > 0,2$
<i>Nano</i>	–	$h \leq 0,2$

Tabulka 1.1 Rozsahy pro instrumentované vnikací zkoušky

Různé jednotky tvrdosti mezi sebou z většiny nelze přesně převádět. To je způsobeno růzností výpočtů, uzpůsobených pro jiné vnikací tělesa a jiné průběhy zkoušek, na kterých jsou tyto metody založeny. Existují však tabelované hodnoty, dle kterých lze jednotky s jistou chybou převádět – ty však nemusí obsahovat potřebnou škálu hodnot. Dále lze díky napěťové povaze většiny zkoušek přepočíst hodnoty do jednotek Pa, které mezi sebou poté lze, do jisté míry, porovnávat.

Materiál	Brinell	Rockwell	Vickers	MPa (z HV)
S350	105 HB	< 20 HRC	110 HV	1 078 *
W6Mo5Cr4V2	–	≥ 63 HRC	772 HV	7 571 *
99,9 % Al_2O_3	–	–	1 500 HV	13 800
AlCoCrFeNi	–	–	543 HV	5 325*
$\text{Al}_{0,19}\text{Cr}_{0,13}\text{Nb}_{0,19}\text{Ta}_{0,30}\text{Ti}_{0,19}\text{-O}_2$	–	–	2 450 HV*	24 000
$\text{Al}_{0,25}\text{Cr}_{0,35}\text{Nb}_{0,12}\text{Si}_{0,08}\text{V}_{0,20}\text{-N}$	–	–	3 570 HV*	35 000
$\text{Ti}_{0,2}\text{Zr}_{0,2}\text{Hf}_{0,2}\text{Ta}_{0,2}\text{W}_{0,2}\text{-C}$	–	–	3 360 HV*	33 000

Tabulka 1.2 Příklady tvrdostí vybraných zástupců materiálů [6, 26–29]

* - Přepočteno z/na MPa pomocí rov. 1.8

1.6.2 Zkouška tvrdosti podle Vickerse

Pro měření vysoce tvrdých materiálů je vhodná zkouška tvrdosti podle Vickerse, zejména kvůli geometrii indentoru. Ten má tvar pravidelného čtyřbokého jehlanu, přičemž jeho protilehlé strany svírají úhel 136° a je vyroben z diamantu. V tomto ohledu mohou alternativními metodami zkoušení tvrdých materiálů být zkoušky tvrdosti Knoopovým indentorem, Rockwellovým kuželem, nebo pro nanoindentační testy i zkouška tvrdosti podle Berkoviche. Volba metody zkoušky podle Vickerse je také vhodná kvůli rozsahu zátěžových sil, a tedy možnost hrubého porovnání makrotvrdosti, mikrotvrdosti a nanotvrdosti ve sdílených jednotkách HV [30].

Podstatou zkoušky tvrdosti podle Vickerse je pozvolné vnikání indentoru kolmo do povrchu měřeného vzorku, a to s danou hodnotou síly F [N] zatížení a dobou výdrže t [s] při maximálním zatížení. Poté dochází k odtižení indentoru a probíhá obrazová/vizuální analýza vtisku. Naměřené délky uhlopříček jsou zprůměrovány a následně vloženy do rovnice na výpočet tvrdost v jednotkách HV (viz rov. 1.9). Z podstaty vztahu (1.9), kde se tvrdost určuje poměrem síly zatížení a plochy povrchu vtisku, lze říct, že má povahu napětí [24]. Pro vyjádření tvrdosti podle Vickerse v jednotkách tlaku p [MPa] lze použít rovnici

$$p = HV \cdot 9,807 \text{ [MPa]} \quad (1.8)$$

Postup samotné zkoušky je popisován normou ČSN EN ISO 6507-1 [30] kde jsou stanoveny podmínky průběhu testu, způsob následného vyhodnocování a podmínek stroje na spolehlivý záznam a průběh testu. Tato norma také uvádí způsob dělení metod měření tvrdosti podle Vickerse na základě tvrdosti v jednotkách HV, resp. velikosti zkušebního zatížení F do skupin uvedených v **Tabulka 1.3**:

Rozsahy zkušebního zatížení F [N]	Značka tvrdosti	Význam
$F \geq 49,03$	$\geq HV 5$	Zkouška tvrdosti podle Vickerse
$1,961 \leq F < 49,03$	HV 0,2 až $< HV 5$	Zkouška tvrdosti podle Vickerse při nízkém zatížení
$0,009\ 807 \leq F < 1,961$	HV 0,001 až $< HV 0,2$	Zkouška mikrotvrdosti podle Vickerse

Tabulka 1.3 Rozsahy zkušebního zatížení pro zkoušky podle Vickerse [30]

Hodnoty síly pochází z dnes již zastaralé jednotky *Kilopond* (kp/kgf), která byla definována jako síla, kterou působí 1kg těleso v místě při gravitačním zrychlení cca. $9,807 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$. Dnes je tato jednotka nahrazena v IS jednotkou *Newton* (N), přičemž z definice plyne, že $1 \text{ kp} \approx 9,807 \text{ N}$. Číslice označující sílu závaží (psána za jednotkou HV), tak odpovídá přesné hodnotě zátěže v kp (HV 10 = 10 kp $\approx 98,07 \text{ N}$).

Po správném provedení zkoušky jsou změřeny délky úhlopříček vtisku d_1 [mm] a d_2 [mm], ze kterých je vypočten aritmetický průměr d [mm] ze kterého je následně spolu s hodnotou zkušebního zatížení F získána tvrdost v HV podle rovnice [30]:

$$HV = \frac{1}{9,806\ 65} \cdot \frac{2 \cdot F \cdot \sin \frac{136}{2}}{d^2} = 0,189\ 1 \cdot \frac{F}{d^2} \quad (1.9)$$

Výsledná hodnota tvrdosti se nakonec zapisuje ve formátu:

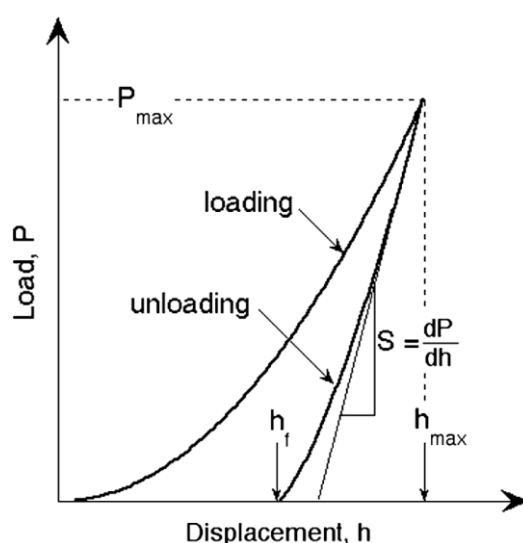
Hodnota tvrdosti HV (jednotka) F [N] / (doba působení zatížení [s], pokud je jiné než 10 až 15 s).

Např.: **230 HV 10/20** => hodnota tvrdosti dle Vickerse 230 HV byla stanovena při zatížení 98,07 N působícím po dobu 20 s [24].

Po provedení zkoušky Vickersovým indentorem na křehkých materiálech lze z vzniklých trhlin také odhadnout hodnotu lomové houževnatosti K_{IC} (metoda VIF – *Vickers Indentation Fracture toughness test*), avšak výpočty nejsou jednotné a obecně se tato metoda považuje za nepřesnou a neodpovídající kritériím lomové mechaniky. Metoda však zůstává, i přes množství diskutabilních výpočetních vztahů, relativně populární, a to právě díky odstranění jakékoliv náročnosti při výrobě vzorků [30].

1.6.3 Nanotvrdost Berkovichovým indentorem – Metoda Oliver-Pharr

Tato metoda byla vyvinuta s cílem změřit tvrdost a Youngův modul pružnosti materiálu z dat získaných z jednoho měřicího cyklu zatížení a odtížení. Příklad takového cyklu lze vidět na **Obrázek 1-7**. Matematické modely předpokládají, že při zatěžování dochází k plastické i elastické deformaci, zatímco při odtížení je zpětně získána pouze elastická složka deformace [31].



Obrázek 1-7 Schématické zobrazení dat získaných z rozdílu zatížení a odtížení spolu s důležitými měřenými parametry; P [mN] je zátěž, h [μm] je hloubka, s [$\text{mN} \cdot \mu\text{m}^{-1}$] je odtěžovací elastická tuhost [31]

Metoda je založena na postupné aplikaci zatížení na povrch materiálu a následný výpočet hloubky vpichu v závislosti na velikosti zátěže. Při dosažení maximální zátěže je vypočtena teoretická plocha vtisku, ze které je následně vypočtena tvrdost. Tato hodnota se od standardní tvrdosti liší tím, že je měřena pod zátěží, a tím pádem mají vysoké elastické vlastnosti materiálu značný vliv na výsledné hodnoty tvrdosti. Dále lze podotknout, že tato metoda měření tvrdosti není založena na přímém vizuálním vyhodnocování rozměrů indentu. K měření Youngova modulu pružnosti dochází také v průběhu druhé fáze měření pomocí vztahu závislosti na kontaktní plochu indentu a odtěžovací tuhost.

Berkovichův indenter má tvar trojhranného jehlanu s úhlem rozevření 130° a využívá se zejména kvůli vhodné aproximaci tvaru zanechaného vtisku. Při těchto výpočtech se používá model kuželu s vrchovým úhlem $70,3^\circ$, který povrchově odpovídá Berkovichovu indenteru v závislosti hloubka-povrch vpichu.

U metod měření nanotvrdosti (nebo jiných měření s nízkým zatížením) je nutné podotknout vliv elastické deformace, který způsobuje zvyšování zjevné tvrdosti materiálu v závislosti na snižování velikosti zatížení. Hodnota tvrdosti je tak při měření nanotvrdosti značně vyšší než u standardních měření [31].

1.7 Charakterizace vzorků

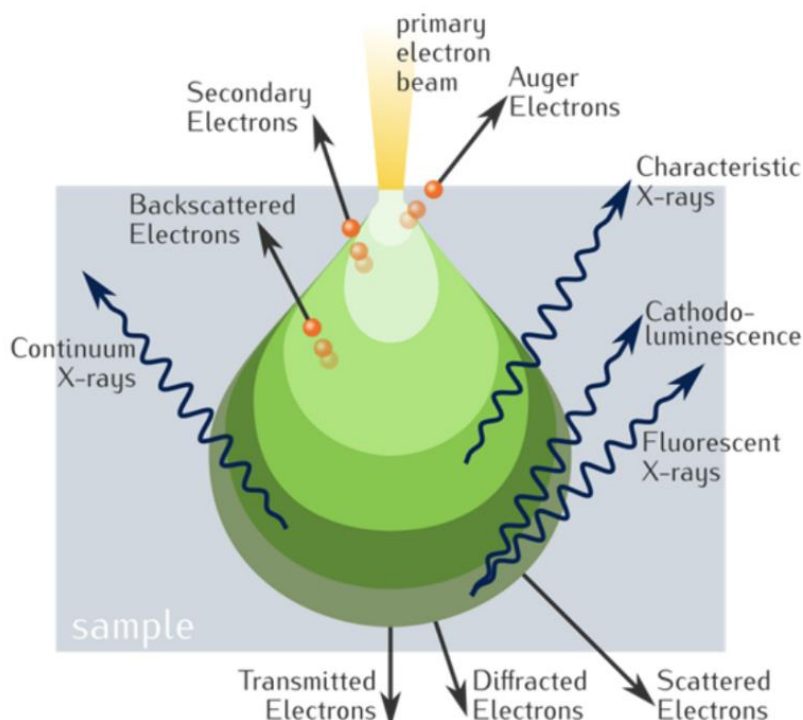
Pro určení strukturních charakteristik a chemického složení, resp. zastoupení chemických prvků ve struktuře, lze použít řadu analytických metod.

S ohledem na charakter HEM, kde pozorujeme zejména chemické složení, ale i strukturu výsledného materiálu, je vhodné použít například metody pozorování pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM) nebo transmisního elektronového mikroskopu (TEM) a rentgenové strukturní analýzy (RSA), které jsou při výzkumu těchto materiálů často zmiňovány a využívány [2, 12, 32].

1.7.1 Rastrovací elektronový mikroskop (SEM)

Scanning Electron Microscope (SEM) je typ elektronového mikroskopu, který zobrazuje povrch vzorku pomocí soustředěného svazku elektronů. Obraz je vygenerován podle typu signálu získaného reakcemi primárních elektronů (PE) v různých hloubkách vzorku (viz **Obrázek 1-8**). Tyto signály lze rozdělit na sekundární elektrony (SE), zpětně odražené elektrony (BSE), charakteristické rentgenové (RTG) záření nebo katodoluminiscence (CL). Elektrony mohou být i absorbovány nebo transmitovány skrze vzorek.

K zobrazování se používají zejména SE a BSE. SE jsou elektrony excitovány primárními přímo v atomech vzorku v nízkých hloubkách (cca. 10 nm) a poskytují nejlepší rozlišení obrazu. BSE pocházejí z elastických interakcí mezi elektronovým paprskem a vzorkem ve větších hloubkách a mají podstatně větší energii než SE. V důsledku rozdílných původů SE a BSE je také odlišný typ nesené informace, přičemž SE obrazy jsou vhodné pro zobrazení detailní topografie vzorku, zatímco obrazy BSE jsou díky citlivosti BSE na protonové číslo vhodné k určování typu prvků ve vzorku – čím vyšší protonové číslo, tím světlejší se materiál na obrazu jeví. [33].



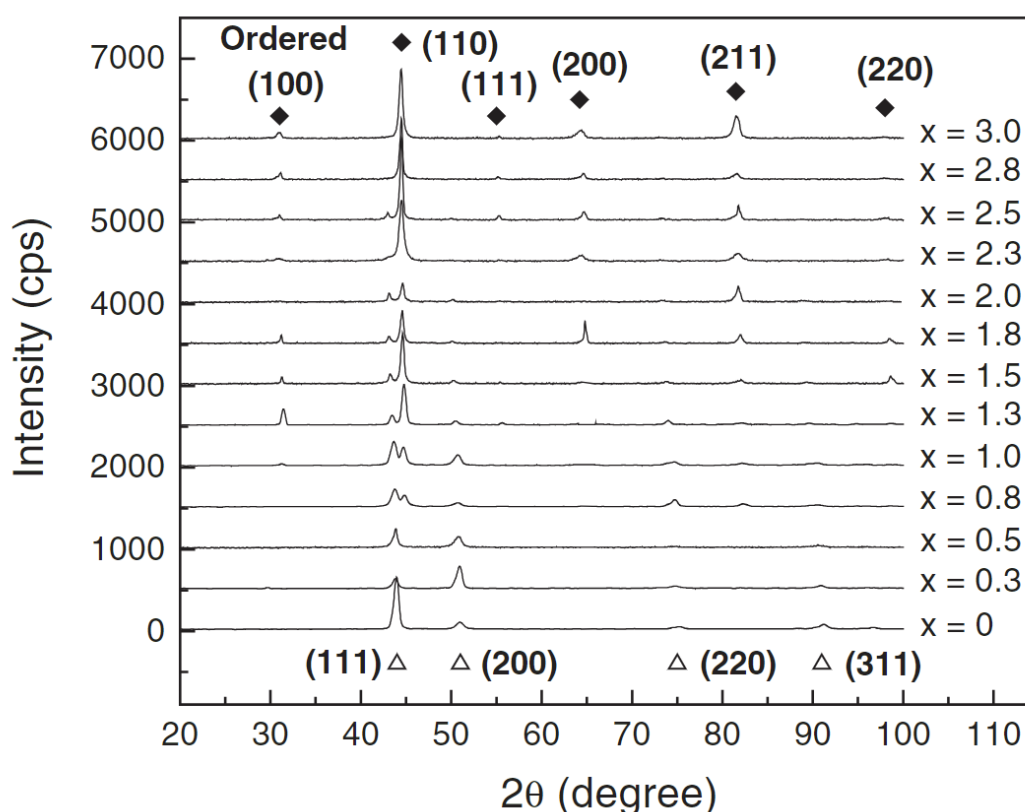
Obrázek 1-8 Objem elektronových interakcí a typy generovaných signálů [34]

Dále lze u metody SEM při materiálových analýzách použít generaci obrazu z RTG záření, ze kterého lze odečíst distribuci a typ chemických prvků přítomných ve vzorku. Tato metoda se nazývá EDS (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) pro vyhodnocování energie uvolněného rentgenového záření, nebo při měření vlnové délky tohoto záření také WDS (*Wavelength-dispersive X-ray spectroscopy*). Rozdíl je zejména v přesnosti výsledného měření, které je však získáno na úkor délky prováděného měření.

1.7.2 Rentgenová krystalografie (RSA)

X-Ray Diffraction Analysis (XRD/RSA) je metoda využívající rentgenové záření k určení atomární či molekulární struktury krystalu. Při kontaktu RTG záření s krystalickou částicí dojde k difrakci, a pomocí specifických úhlů a intenzit odraženého signálu lze vygenerovat obraz hustoty uložení elektronů v krystalické struktuře materiálu, jako lze vidět na **Obrázek 1-9** [35].

Fáze vyskytující se v materiálech produkují rozdílný typ signálu – opisují jiný vzor (difraktogram). Difraktogram je tvořen součty všech difrakčních vzorů jednotlivých fází v materiálu a je vykreslován v grafu pomocí energetických peaků označujících konkrétní krystalografické uspořádání. Tyto vzory jsou dále porovnávány s daty obsaženými ve standardizovaných krystalografických databázích, podle kterých lze určit typ a obsah krystalických fází pro **již známé** materiály [36].



Obrázek 1-9 Difraktogram $Al_xCoCrFeNiCu$ HEA systému s různými hodnotami x ; trojúhelníky označují FCC fázi, kosočtverce BCC fázi [4]

1.8 Současný stav přípravy HEC

Pro analýzu HEC je za potřebí brát v úvahu mnoho faktorů. Vše začíná výběrem materiálu, přičemž čistota prášků se téměř vždy pohybuje v úzkých mezích okolo 99,9 %. HEC lze připravit různými způsoby:

- mísení prášků elementárních prvků s grafitem [37]
- mísení vysoce čistých monokarbidických prášků [38]
- mísení prášku HEA s uhlíkem ve formě grafitu [39].

První dvě metody lze řadit mezi konvenční. Dnes jsou však některé HEA již komerčně dostupné, a tak lze poukázat na nový způsob přípravy HEC, který tohoto faktu využívá. Právě metoda mísení HEA s grafitem byla použita pro vypracování této bakalářské práce.

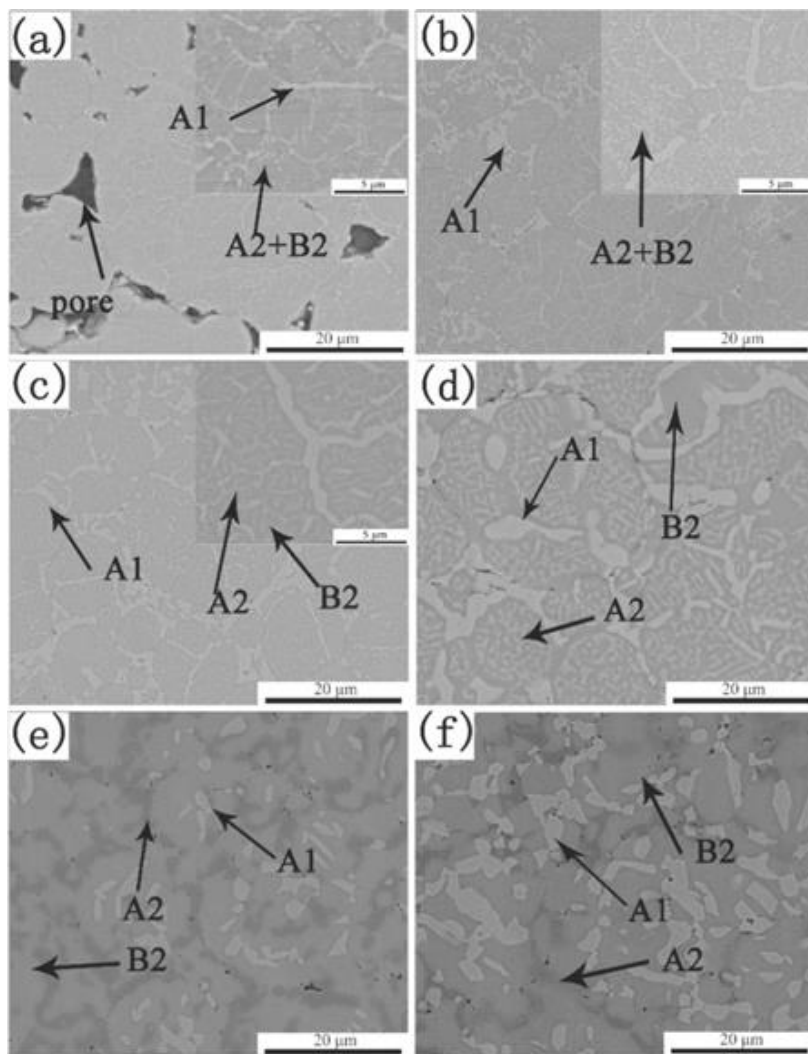
Dalším přítomným faktorem je vhodný způsob, jakým je prášek mechanicky zpracován před slinováním. Slinovací teploty a tlaky jsou konečnou fází výroby, kde ale všechny parametry procesů mají svou nezanedbatelnou roli, a to od rychlosti ohřevu, přes výdrž na slinovací teplotě, po rychlost ochlazování. Všechny tyto procedury mohou mít dramatický vliv na finální produkt, a s ohledem na mládí tohoto tématu a fakt, že téměř žádné HEC si navzájem nejsou naprosto podobné, jsou všechny faktory stále zkoumány [18, 40].

Tato práce se primárně zajímá o metodu přípravy HEC pomocí reaktivního slinování HEA s uhlíkem ve formě grafitu. Jedním ze zásadních prvků pro tento způsob přípravy je reakce prášku HEA na slinování, což významně ovlivňuje výslednou hustotu připravených HEC [39]. Z tohoto důvodu je zde rovněž uvedena problematika chování HEA za různých slinovacích teplot a do jisté míry také reaktivita s uhlíkem.

Vliv slinovací teploty na HEA – Systém AlCoCrFeNi

Skupina Zhou et al. se ve svém článku [29], který je do jisté míry navazujícím na práci Ji et al. [40], zaměřují na jednu z nejvíce zkoumaných HEA – ekviatomární AlCoCrFeNi (viz **Obrázek 1-10**). Práce obsahuje důkladný rozbor vlivu slinovacích teplot na výslednou krystalickou a atomární strukturu materiálu s hlavním záměrem prozkoumat možnost přípravy HEA z prášku vyrobeného pomocí plynové atomizace a následně spečeného pomocí zařízení SPS. Oproti tomu, Ji et al. se spíše zaměřovali na vliv přípravy prášku mechanickým legováním.

Významnou tohoto článku [29] je dokumentace evoluce mikrostruktury slitin AlCoCrFeNi během slinování (viz **Obrázek 1-10**). Zejména zajímavé je přechodové stádium na takřka lamelární strukturu (c-d), která se později začíná rozpouštět a až teprve po ní se začíná tvořit náznak jednofázové struktury. Na **Obrázek 1-10** označuje A1 (světle šedá) FCC fázi obohacenou o Cr-Fe-Co, A2 (tmavě šedá) značí BCC fázi obohacenou o Cr-Fe a B2 (šedá) je základní fází BCC HEA.



Obrázek 1-10 Mikrostruktury AlCoCrFeNi při slinovacích teplotách (a) 900 °C, (b) 1000 °C, (c) 1100 °C, (d) 1150 °C, (e) 1200 °C, (e) 1250 °C [29]

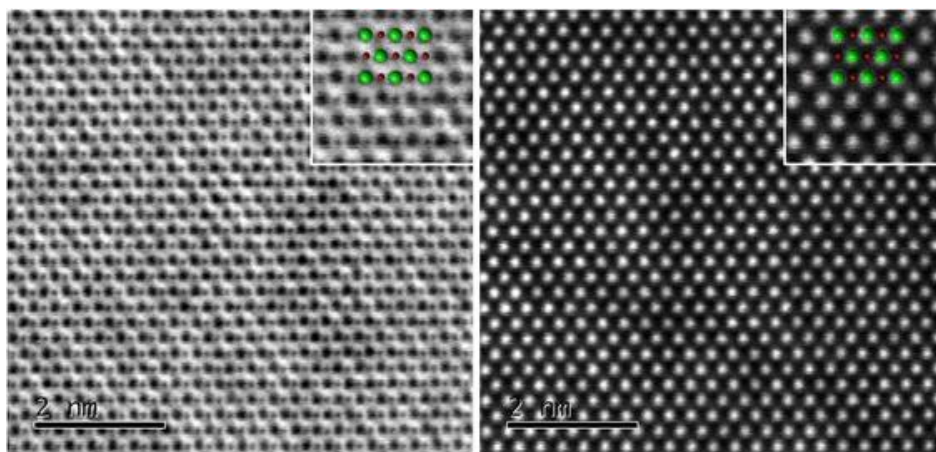
Faktory ovlivňující vlastnosti HEC – Systém HfZrTiTaNb-C

Feng et al. se ve svém článku [18] zaměřili na porozitu, resp. hustotu HEC, kde zkoumali, zda lze dosáhnout dostatečné hustoty materiálu i za relativně nízkých slinovacích teplot. Experimenty byly provedeny na HEC HfZrTiTaNb-C, přičemž vědci vycházeli z předpokladu skupiny Castle et al. [41], kdy za použití SPS keramiky HfTaZrTi-C a HfTaZrNb-C potřebovali pro dosažení relativní hustoty ~99 % slinovací teploty okolo 2300 °C [18].

Skupina Feng et al. dokázala vytvořit HEC o hustotě 99,3 % při teplotě 1900 °C. Příprava HEC se zmíněnou hustotou se skládala z vysoce-energetického planetárního mletí (HEBM) karbidových prášků následovaného rafinací karbotermickou redukcí a slinutím pomocí metody Hot Press. Zvolená metoda přípravy měla za důsledek nižší obsah zbytkového kyslíku ve struktuře a zejména zachování malého zrna (0,6 až 1,2 μm). Snížení slinovací teploty na 1750 °C by dle článku mělo za následek snížení relativní hustoty na 95 %, Youngova modulu pružnosti a také tvrdosti podle Vickerse z ~24,8 GPa na ~23,7 GPa [18]. Tato práce kromě jiného poukazuje na vliv mletí prášku metodou HEBM před slinováním na výsledný materiál.

Je vhodné podotknout, že tyto keramiky (obsahující Hf, Ta a Zr) vykazují velmi vysokou tepelnou odolnost, a tak k efektivnímu slinutí vyžadují obecně vyšší slinovací teploty. Tyto HEC jsou někdy nazývány *Ultra-High Temperature Ceramics* (UHTC), neboli „ultra-vysoko teplotními keramikami“. Tento název se obecně používá pro úzkou skupinu karbidů, nitridů a boridů, které mají typicky teplotu tavení větší než 3300 K (~3000 °C). Mezi jeden z nejznámějších a nejvýznamnějších UHTC patří HfC, která má hodnotu $T_m = 3959 \pm 84$ °C, která je dosud nejvyšší hodnotou T_m materiálů vůbec [41]. Právě z této keramiky se při vývoji HEC obsahujících Hf, Ta a Zr vycházelo.

HEC HfTaZrNb-C se také věnoval tým Dusza et al. ve svém článku [17] soustředícím se na mikrostrukturu keramiky. Materiál byl připraven mletím karbidových prášků metodou HEBM a následným slinutím pomocí SPS dvoufázovým ohřevem s výdrží na 1800 a 2300 °C. Výsledná struktura byla jednofázová s rovnoměrným rozložením všech prvků a výskytem malých pórů. Článek detailně popisuje atomární strukturu HfTaZrNb-C (viz **Obrázek 1-11**), kde je možné pozorovat homogenní NaCl strukturu pomocí různých analytických metod.



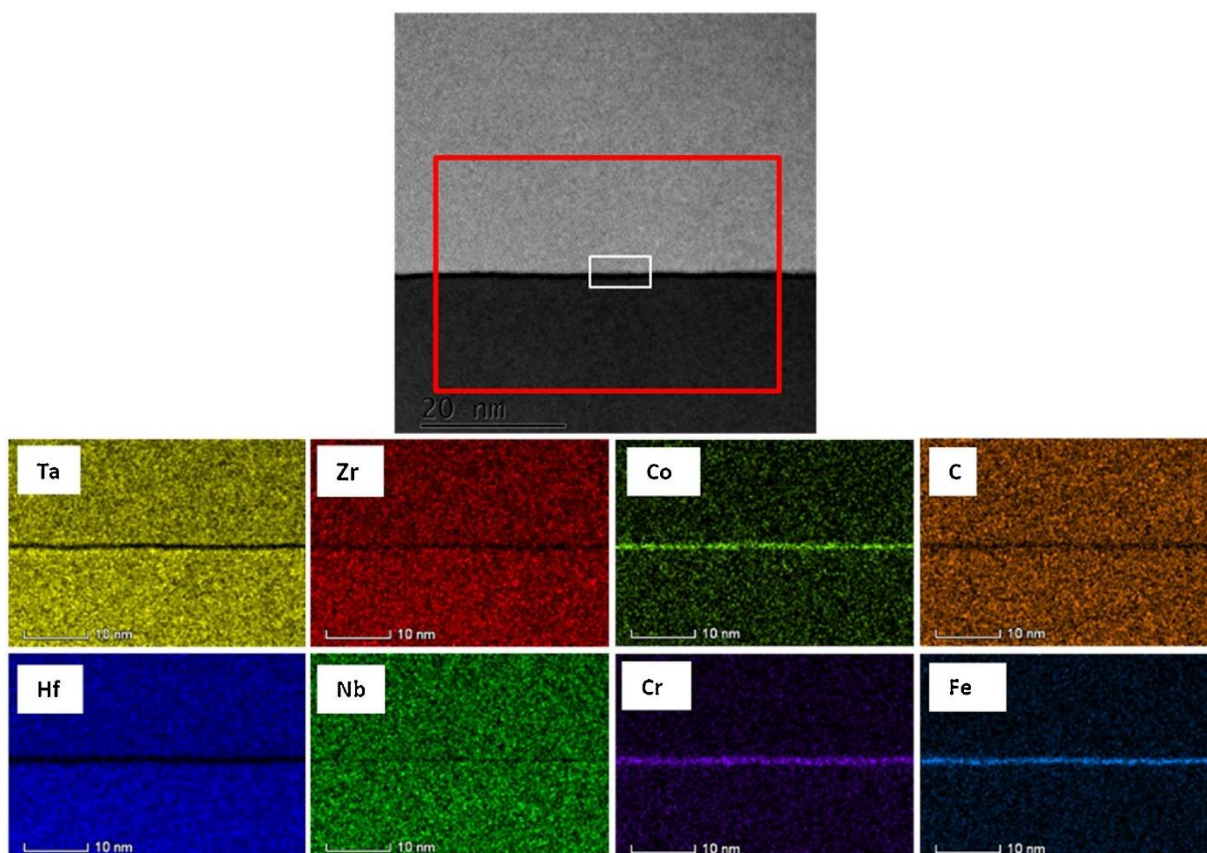
Obrázek 1-11 STEM (vlevo) a HAADF (vpravo) obrazy se zvýrazněnými atomárními pozicemi Hf, Ta, Zr a Nb (zelená) a C (červená) [17]

V kontrastu se strukturou HEC mají samostatné vstupní prvky rozdílné krystalické struktury:

Prvek	Krystalová struktura
Hf	HCP
Ta	BCC (α -Ta), Tetragonální (β -Ta)
Zr	HCP
Nb	BCC
C	Hexagonální - hP4 (grafit), Kubická – cF8 (diamant)
HEA	N/A

Tabulka 1.4 Krystalické struktury vybraných základních prvků

V článku je podotknuto, že po hranicích zrn vzorku se vyskytují velmi tenké (cca. 1,5 nm) amorfni fáze obohacené o Hf, Ta, Zr, Nb a C – tedy základní vstupující prvky – a naopak obohacené o Fe, Co a Cr (viz **Obrázek 1-12**). Tyto cizí prvky s největší pravděpodobností pocházeli z nedostatečné čistoty původních prášků a také z následných procesů mletí [17]. Je zde tedy poukázáno na nutnou dbalost na všechny procesy, kterým je materiál podroben.

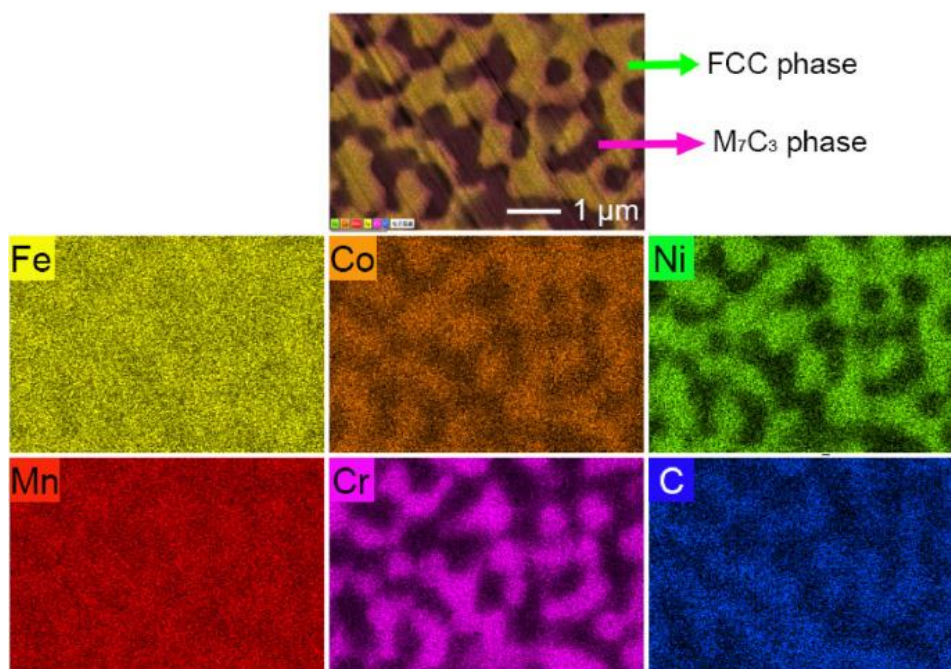


Obrázek 1-12 EDS vybraných prvků na hranici zrna HEC HfTaZrNb-C [17]

Uhlík v HEA – Systémy CoCrFeMnNi a CoCrFeMnNi-C_x

Xiao et al. se ve svém článku [32] zabírali vlivem obsahu uhlíku na obdobu dříve zmíněné HEA, a to sice CoCrFeMnNi, tedy Al byl zaměněn za Mn. Práce se zaměřuje na zkoumání vlivu obsahu uhlíku na mikrostrukturu, tvrdost, ořezuvzdornost a odolnost proti vrypu. HEC CoCrFeMnNi-C byla zkoumána při obsahu uhlíku C_x kdy x = 0; 0,3; 0,6; 0,9; 1,2, přičemž materiál byl vyroben z plynově atomizovaného HEA prášku, který byl mechanicky legován grafenem, a poté slinut pomocí SPS na finální teplotě 1200 °C [32].

Ve spojení s touto prací jsou zejména podstatné části soustředící se na mikrostrukturu, konkrétně rozložení jednotlivých prvků ve struktuře (viz **Obrázek 1-13**), a měření tvrdosti. Materiál skupiny Xiao et al. tvořil dvoufázový systém skládající se z FCC fáze obsahující C v intersticiální podobě a M₇C₃ karbidické fáze (kde M označuje kov).



Obrázek 1-13 EDS obraz obecné oblasti HEC CoCrFeMnNiC_{0,6} [32]

Tvrdost tohoto materiálu byla měřena Vickersovou metodou v rozmezích nanotvrdosti. Článek udává, že zvyšování obsahu C značně zvyšuje tvrdost materiálu v důsledku dvoufázového systému, a to až na maximální hodnotu 566,4 HV. Bylo zde také podotknuto, že s rostoucím obsahem C vzrůstá množství M₇C₃ fáze a zvyšuje se porozita, která má přímý negativní vliv na tvrdost materiálů. Zvyšující se obsah karbidické fáze naznačuje, že tato HEA má omezenou schopnost rozpustnosti C ve slitině [32].

Systém VNbTaMoV-C

Příhodným je také článek týmu Liu et al. [37] na téma fázového vývoje a vlastnosti HEC VNbTaMoV-C, tedy stejný materiál, který je zkoumán v této práci. Cílem Liu et al. bylo získat nízko-porézní, vysoce čistý HEC skrze reakční syntézu za nižších teplot a pozorovat efekt slinovací teploty na fázový vývoj. Tým vzorky vyráběl z prášků elementárních prvků se vstupní molární koncentrací 10 % pro V, Nb, Ta, Mo a V a 50 % pro C. Smíchaný prášek byl poté kuličkově mlet a slinut pomocí SPS při různých teplotách [37].

Při slinovací teplotě 1850 °C byly Liu et al. schopni dosáhnout relativní hustoty 97,7 %, přičemž VNbTaMoV-C byla tvořena jednofázovou NaCl strukturou. Tým také poznamenal sníženou tepelnou vodivost v důsledku vysokého výskytu bodových deformací a značné mřížkové deformace, avšak obdobně jako u jiných keramik tato vlastnost s teplotou vzrůstá. Hlavním podotknutím je však zmíněné měření tvrdosti, které bylo provedeno Vickersovou metodou pod zatíženími 4,9 N (HV 0,5) a 49 N (HV 5), kdy výslednými hodnotami byly respektive 23,8 GPa a 19,6 GPa. Toto potvrzuje, že výsledná hodnota mikrotvrdosti HEC je značně ovlivněna velikostí použité zátěže [37].

Téměř všechny zmíněné články obsahují rozbor rozložení prvků ve struktuře a typ krystalické mřížky materiálů, které zkoumají. Tvrdost se vždy měří Vickersovou metodou (viz **Tabulka 1.5**), zejména v mikrotvrdostních rozmezích, avšak často se také zmiňuje nanotvrdost. Pro efektivní porovnávání výsledků této práce s jinými jsou zvoleny metody analýzy odpovídající těmto výsledkům. Detailní popis zvolených metod lze nalézt v experimentální části této práce.

Systém	Slinovací teplota [°C]	Majoritní fáze	Vickersova tvrdost [GPa]	Modul pružnosti E [GPa]
AlCoCrFeNi	1 250	BCC/B2	–	–
CoCrFeMnNi	1 200	FCC	~ 3,21	–
VNbTaMoW	1 900	BCC	~ 7,47	–
HfZrTiTaNb-C	1 900	NaCl	24,8 ± 0,8	452
CoCrFeMnNi-C _{0,6}	1 200	FCC + M ₇ C ₃	~ 5,55	239 ± 58
VNbTaMoW-C ₁	1 850	NaCl	~ 21,7	–

Tabulka 1.5 Shrnutí vlastností vybraných systémů HEA a HEC [17, 18, 29, 32, 37]

2 Experimentální část

Pro experimentální část byly vybrány vysoce entropické slitiny systémů VNbTaMoW a AlCoCrFeNi spolu s vysoce entropickým karbidem VNbTaMoW-C. Tyto materiály byly připraveny z prášků uvedených v **Tabulka 2.1**.

Veškeré vzorky byly vyrobeny slinováním prášku o složení a úpravě podle **Tabulka 2.2** a dále rozříznuty podle **Obrázek 2-1**. Na vybrané polovině vzorků byla měřena hustota. Tato polovina byla následně opět použita na jedno z následujících měření. Na jedné polovině vzorku byly pořízeny BSE a SE snímky z elektronového mikroskopu a na vybraných vzorcích také zjištěny difraktogramy pomocí RSA. Dále byla na druhé polovině vzorku měřena tvrdost Vickersovou metodou na místech odpovídajících **Obrázek 2-2**. Na vybraných vzorcích byla měřena také nanotvrdost.

2.1 Výroba a příprava

Pro experimentální část práce bylo vyrobeno několik vzorků z prášků uvedených v **Tabulka 2.1**. **Tabulka 2.2** uvádí seznam připravených vzorků a způsoby přípravy prášků použitých k výrobě jednotlivých vzorků. Názvy vzorků obsahují informace o složení, přípravě prášku a následné teplotní úpravě. Například označení HEC-80 2000dT vyjadřuje jako cílový materiál vysoce entropický karbid s 80 % grafitu ($V_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2}Mo_{0,2}W_{0,2}$)- $C_{0,8}$ slinovaný při 2000 °C s dodatečnou výdrží (dT) na sekundární slinovací teplotě.

Materiál	Výrobce	Ø částice [μ m]
$V_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2}Mo_{0,2}W_{0,2}$	Heeger Materials Inc.	45-106
$Al_{0,2}Co_{0,2}Cr_{0,2}Fe_{0,2}Ni_{0,2}$	Heeger Materials Inc.	45-106
C (Grafit)	Alfa Aesar	7-11

Tabulka 2.1 Informace o materiálech použitých na výrobu vzorků

Většina postupů byla z důvodu urychlení procesu inspirována literaturou [39], přičemž jisté části byly v průběhu měření a přípravy dále upravovány za cílem optimalizace procesu a zlepšení možností pozorování zkoumaných výsledků.

Označení vzorku	Molární obsah C [%]	Počet mlecích cyklů R	Vedlejší výdrž dT [°C/min]	Slinovací teplota [°C/min]
AlCoCrFeNi 1200	–	–	–	1200/5
HEA 1900	–	–	–	1900/5
HEA R2 1900	–	2	–	1900/5
HEA R10 1900	–	10	–	1900/5
HEA R10 1900/15	–	10	–	1900/15
HEC-50 1900dT	50	10	1700/5	1900/5
HEC-50 2000dT	50	10	1700/5	2000/5
HEC-80 2000	80	10	–	2000/5
HEC-80 2000dT	80	10	1700/5	2000/5
HEC-90 2000dT	90	10	1700/5	2000/5
HEC-90 2000dT-L	90	10	1650/10	2000/5

Tabulka 2.2 Složení a parametry úpravy zkoumaných vzorků

Pro porovnání s literaturou [29] byl připraven vzorek z HEA AlCoCrFeNi za zvolené slinovací teplotě 1200 °C s cílem reprodukce výsledků výzkumu na relativně známém materiálu. Na tomto materiálu byl pozorován vliv difúze C z grafitového papíru do povrchových vrstev. Materiál byl rovněž zvolen z důvodu přítomnosti stabilní heterogenní struktury, která byla porovnávána s taktéž heterogenní strukturou zkoumané HEC-50.

Po odměření požadovaného množství jednotlivých materiálů byl prášek mechanicky zpracován pomocí kuličkového mlýnu CryoMill (Retsch). Mletí bylo provedeno za účelem snížení slinovací teploty při vzájemném zvýšení hustoty výsledného vzorku. Mlecí zařízení je vybaveno jednou mlecí koulí z nerezové oceli o průměru 20 mm a mlecí komorou o objemu 50 ml ze stejného materiálu. Mlecí cyklus měl délku 7 min s frekvencí kmitu mlecí komory 25 Hz a pauzami mezi cykly na ochlazení prášku o délce 10 min. Parametry mletí byly pro všechny vzorky označené „R“ stejné, přičemž počet provedených cyklů se v některých případech lišil a je vždy uveden v názvu konkrétního vzorku. V označení vzorků HEC se z důvodu přehlednosti tento údaj již neuvádí. Tyto rozdíly v počtu mlecích cyklů byly provedeny za účelem pozorování vlivu mechanického mletí na hustotu výsledného vzorku v návaznosti na slinovací teplotu.

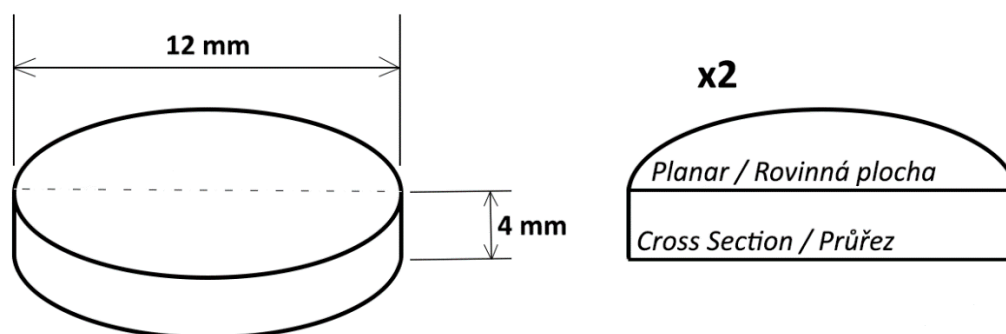
2.1.1 Parametry slinovacího cyklu

Všechny vzorky byly slinuty pomocí zařízení SPS – Dr. Sinter SPS 625 (Fuji Electronic Industrial Co. Ltd.). V **Tabulka 2.2** jsou uvedeny časové prodlevy na slinovací teplotě a dodatečné výdrže před dosažením nejvyšší teploty. Tyto specifikace jsou uvedeny v označení vzorků (viz **Tabulka 2.2**). Rychlosti ohřevu a ochlazování byly během přípravy veškerých vzorků 100 °C/min a standardní výdrž na slinovací teplotě byla 5 min. Teplota byla měřena pomocí pyrometru zaměřeného na otvor ve formě použité v zařízení SPS. Pro všechny vzorky byla použita forma z vysoce hutného grafitu o průměru 12 mm a k zabránění reakce mezi práškem a stěnou formy (nebo písty) byla vystlána grafitovým papírem. Jednoosý přítlak pro veškeré vzorky byl v průběhu slinování 50 MPa.

Teplotní výdrže před dosažením slinovací teploty byly implementovány z důvodu pozorovaného dodatečného smršťování (zhuťování) materiálu během slinovacího procesu. Tento jev byl u některých vzorků pozorován na diagramech SPS a využit s cílem zvýšení finální hustoty daného materiálu. Teplota, na které výdrž probíhala, se u vzorku HEC-90 2000dT-L od ostatních liší z důvodu, že při výrobě vzorku HEC-90 2000dT za použití stejných podmínek nebylo dosaženo očekávané hustoty. Z tohoto důvodu bylo přistoupeno ke změně teploty a jejím prodloužení na 10 min.

2.1.2 Příprava vzorků pro analýzu

Vzorky ve tvaru disku byly nařezány diamantovým kotoučem pilou Accutom-100 (Struers) na stejně objemné poloviny podél roviny kolmé na planární (čelní) stranu vzorku podle **Obrázek 2-1**. Jedna polovina vzorku byla před jakýmkoliv dalším procesem použita k měření relativní hustoty materiálu a dále použita na další měření.



Obrázek 2-1 Rozměry produktu SPS a schéma zkoumaných vzorků

Dále byly vzorky zality tak, aby zkoumanou byla plocha průřezu. Jedna polovina původního vzorku byla zalita do polystyrenu (210 °C, 25 min) a druhá do pryskyřice DuroFast. Tohoto bylo docíleno pomocí lisovacího zařízení CitoPress 10 (Struers) s průběhem lisování za stupňovitěho zatížení 25 bar při 180 °C po dobu 3,5 min a dále 325 bar po dalších 3,5 min. Zalévání do polystyrenu bylo zvoleno z důvodu nutnosti zpětného vytavení vzorku z manipulačního materiálu pro následné pozorování pomocí elektronového mikroskopu. Vytavení (210 °C, 10 min) bylo provedeno po zbroušení a vyleštění plochy roviny průřezu.

Veškeré broušení a leštění v rámci této bakalářské práce bylo provedeno na zařízení TegraPol-25 (Struers). Vzorky HEA a HEC byly broušeny odděleně z důvodu vzájemně odlišného chování během procesu. Časové výdrže byly během broušení a leštění upravovány podle konkrétní situace, avšak z většiny následovaly hodnoty uvedené v **Tabulka 2.3**. Všechny vzorky byly postupně broušeny a leštěny za použití kotoučů, suspenzí/lubrikantů a dalších parametrů uvedených v **Tabulka 2.3**.

Krok	Disk	Suspenze	Přítlak [N]	Délka cyklu [min]	Rotace [rpm]	Směr rotace
1.	Piano 80	–	25	4	300	co-rot.
2.	Piano 120	–	25	4	300	co-rot.
3.	Piano 220	–	25	4	300	co-rot.
4.	Largo 9	DiaPro 9	20	8-10	150	counter
5.	Dac 3	DiaPro 3	20	12	150	counter
6.	Dac 1	DiaPro 1	15	6-8	150	counter

Tabulka 2.3 Parametry brusných a leštících cyklů (Struers – TegraPol-25)

2.2 Měření hustoty

Měření hustoty Archimedovou metodou probíhalo podle požadavků uvedených v normě ČSN EN ISO 18754 [42] na váze METTLER TOLEDO. Hodnoty teoretických hustot byly vypočteny pomocí softwarů Vesta a Profex a jsou uvedeny v **Tabulka 2.4**. Pro všechny HEC byla při výpočtech použita teoretická hustota odpovídající složení vysoko entropického karbidu VNbTaMoW-C (tedy stejné molární množství jako zbylé kovové prvky dohromady, tedy HEC-100). Získané hodnoty odpovídají literatuře [39].

Materiál	Teoretická hustota [g·cm ⁻³]
VNbTaMoW	12,061
VNbTaMoW-C	10,751
AlCoCrFeNi	6,947

Tabulka 2.4 Hodnoty teoretických hustot měřených materiálů

2.3 Strukturní a fázová analýza

2.3.1 Fázová analýza (RSA)

Data pro difraktogramy byly získány pomocí zařízení Rigaku SmartLab 3 kW (Rigaku) se zdrojem Cu-K α . Záznam rentgenového záření probíhal v rozmezí úhlu od 20 do 90 ° s krokem 0,02 °. Dále byla číselná data převedena do programu MS Excel a upravena do sdílených grafů pro zajištění přehlednosti.

2.3.2 Mikrostrukturní analýza (SEM) – EDS

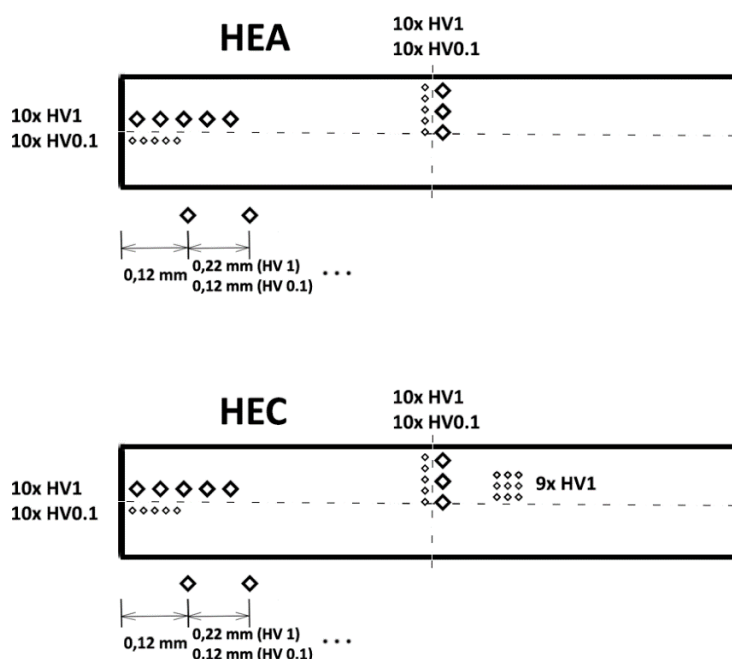
Fotky mikrostruktury okrajových a středových oblastí pozorovaných vzorků byly pořízeny na elektronovém mikroskopu (SEM) MIRA3 XMU (TESCAN) při 20 kV a následně několik snímků struktury v okolí vpichů pomocí (SEM) LYRA3 (TESCAN). Byly použity dva druhy detektorů. Konkrétně se jednalo o BSE detektor pro pozorování homogenity chemického složení a SE detektor pro pozorování povrchu a případně zbytkové porozity. Dodatečně byla u vzorků HEC-50 2000dT a HEC-90 2000dT-L provedena analýza pomocí EDS detektoru, který je součástí elektronového mikroskopu MIRA3.

U veškerých vzorků byly pořízeny snímky užitím detektorů SE a BSE z okrajových a středových oblastí za cílem zjištění mikrostruktury a chemické homogenity konkrétního vzorku včetně pozorování vlivu difúze C z grafitového papíru za určitých teplot a výdrží na tyto vlastnosti.

2.4 Měření tvrdosti

Zkouška tvrdosti podle Vickerse byla provedena na zařízení QNESS Q10A (QATM) a data byla zpracována pomocí softwaru Qpix Control2 (QATM). Na veškerých vzorcích HEA bylo provedeno celkově 40 vpichů, a to sice 10 indentů HV1 a HV0.1 horizontálně a vertikálně v středové oblasti vzorku podle **Obrázek 2-2**. Pro HEC vzorky bylo navíc provedeno pole 9 vpichů blízko středu testované plochy vzorku (viz **Obrázek 2-2**) pro určení průměrné tvrdosti těchto vzorků.

Snímky indentů pocházejí z optiky přítomné na zařízení tvrdoměru QNESS Q10A (QATM) a konkrétně se jednalo o zvětšení 40x pro HV1 a 100x pro indenty HV0.1 u veškerých vzorků)



Obrázek 2-2 Umístění vpichů na vzorcích během měření tvrdosti podle Vickerse

2.5 Měření nanotvrdosti

Nanotvrdost byla měřena pomocí zařízení CSM TTX NHT² (CSM Instruments) Berkovichovým indentorem na vzorku HEC-50 2000dT, jakožto jedním z nehomogenních HEC vzorků vykazujících přítomnost lamelární struktury. Bylo zde provedeno celkem 10 vpichů se zatížením 50 mN; 5 vpichů do lamelárních oblastí a dalších 5 mimo tyto oblasti. Tvrdost a Youngův modul pružnosti E byly vypočteny metodou Oliver & Pharr [31] v rámci softwaru Indentation (Anton Paar TriTec SA.) napojeného na měřicí zařízení. Pro výpočty Youngova modulu pružnosti E byla uvažována hodnota Poissonovy konstanty $\mu = 0,2226$ vypočtena z dat jednotlivých karbidů podle literatury [43]. Použitá hodnota Poissonovy konstanty má vliv na výsledný modul pružnosti vzorku, na výslednou tvrdost však vliv už nemá.

3 Výsledky a diskuse

3.1 Hustota – otevřená porozita

Vstupními předpoklady na zvýšení hustoty materiálu bylo implementování mechanického zpracování během přípravy prášku a užití vyšších slinovacích teplot.

Označení vzorku	Naměřená relativní hustota [%]	Absolutní hustota [g·cm ⁻³]
AlCoCrFeNi 1200	101,2 ± 0,05	7,03 ± 0,003
HEA 1900	100,2 ± 0,11	12,09 ± 0,014
HEA R2 1900	100,6 ± 0,11	12,13 ± 0,013
HEA R10 1900	101,8 ± 0,07	12,28 ± 0,008
HEA R10 1900/15	101,6 ± 0,07	12,25 ± 0,008
*HEC-50 1900dT	103,4 ± 0,06	11,12 ± 0,006
*HEC-50 2000dT	103,5 ± 0,05	11,13 ± 0,006
*HEC-80 2000	100 ± 0,03	10,75 ± 0,003
*HEC-80 2000dT	100,3 ± 0,03	10,78 ± 0,003
HEC-90 2000dT	97,9 ± 0,15	10,53 ± 0,016
HEC-90 2000dT-L	98,5 ± 0,07	10,59 ± 0,007

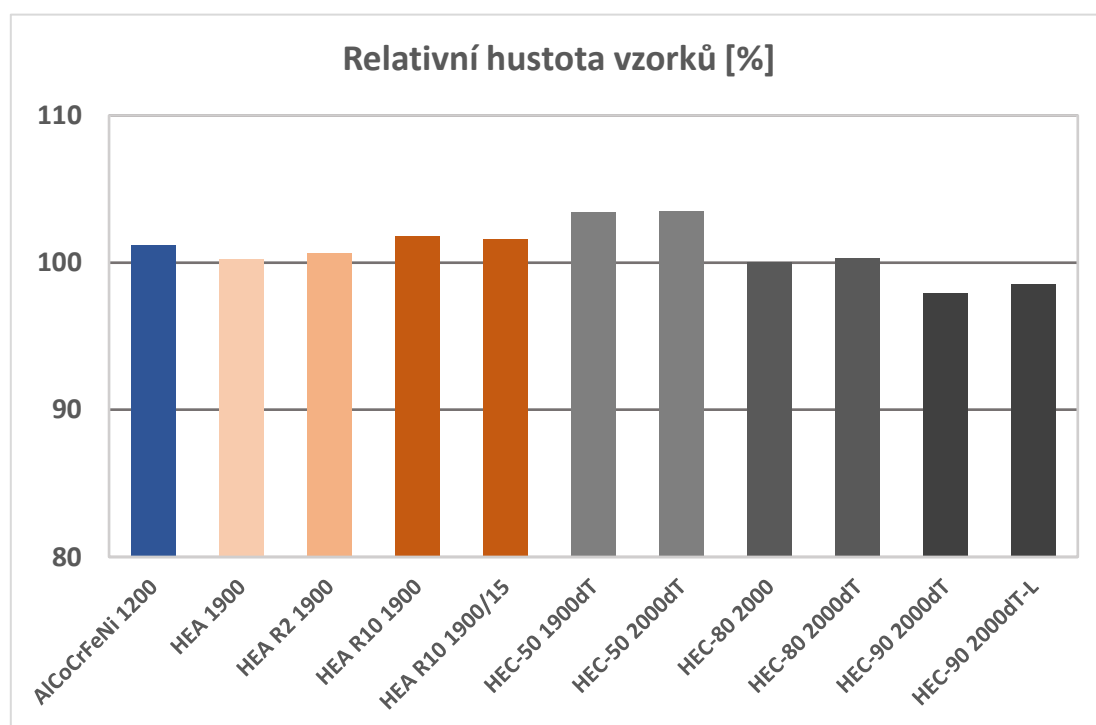
Tabulka 3.1 Vypočtené hodnoty relativní hustoty vzorků

* - Pro výpočet byla použita teoretická hodnota hustoty odpovídající HEC-100

Na **Tabulka 3.1** lze u vzorků HEA pozorovat postupný růst hustoty po uvedení a postupném zvyšování počtu mlecích cyklů. Se zvýšenou výdrží na slinovací teplotě se zjevná hustota u vzorku HEA R10 1900/15 snížila, avšak tento rozdíl – pohybující se v desetinách % – byl pravděpodobně způsoben nepředpokládanou chybou v měření. Všechny tyto hodnoty jsou však vyšší než 100 %, tedy za předpokladu, že skutečná hustota nabývá nejbližší možné procentuální hodnotě – tedy 100 % u veškerých vzorků – se vliv mletí prášku z tohoto hlediska jeví efektivně redundantním. Toto je zapříčiněno vysokou teplotou slinování, kdy v porovnání s literaturou [39] pozorují u nemletých vzorků slinutých na 1700 °C značný pokles v hustotě až na 81,1 %. Ve stejném článku je však uveden také vzorek, rovněž nemletý a slinut při teplotě 1900 °C, který ovšem vykazuje hustotu 93,2 %, tedy o 7 % nižší než hodnota vypočtena v rámci této práce. Důvod se jeví být v chybě měření v rámci této práce, jelikož příprava vzorků byla totožná a navíc, jak lze vidět na **Obrázek 3-4**, byla na vzorku HEA 1900 přítomna zřejmě nezaznamenaná pórovitost. Hodnota hustoty větší než 100 % je však pozoruhodná, jelikož při difúzi C do vzorku během slinování,

by očekávaným výsledkem bylo snížení hustoty. Důvod za těmito výsledky je zatím neznámý, avšak možným vysvětlením může být nahodilost struktury HEA která se nemusí přesně shodovat s vypočtenou hodnotou teoretické hustoty materiálu.

Vliv zvýšené slinovací teploty lze pozorovat na vzorcích HEC-50, přičemž lze z výsledků tohoto měření pozorovat, že efekt je mezi těmito dvěma vzorky zanedbatelný. U těchto vzorků také hraje roli dodatečná sekundární výdrž před dosažením slinovací teploty, která může značně omezit vliv výše slinovací teploty. Efekt sekundární výdrže byl pozorován na vzorcích HEC-80, kdy je vliv zdánlivě minimální, avšak pozoruhodné jsou výsledky vzorků HEC-90. U těchto vzorků byla na základě pozorovaných grafů SPS provedena úprava sekundární slinovací teploty a hustota vzorku se tak zvýšila o téměř 1 % – rozdíl, který je spíše patrný na porovnávacím **Graf 3-1**.



Graf 3-1 Srovnání hodnot naměřené relativní hustoty zkoumaných vzorků

Dalším poznatkem pozorovatelným z **Tabulka 3.1** je vliv obsahu uhlíku na naměřenou hustotu HEC. Lze si zde povšimnout, že s obsahem uhlíku se hustota snižuje a mezi HEC-80 a HEC-90 až skokově. V souvislosti s obsahem uhlíku v HEC je však nutné podotknout, že veškeré hodnoty jsou vypočteny za užití teoretické hustoty karbidu odpovídajícímu HEC-100. Právě tento fakt může mít za příčinu hodnoty hustot vyšší než 100 %, zejména u HEC-50, která je na rozdíl od HEC-80 a HEC-90 (tedy i HEC-100) dvoufázová a může obsahovat nevázanou HEA, která vykazuje vyšší hustotu.

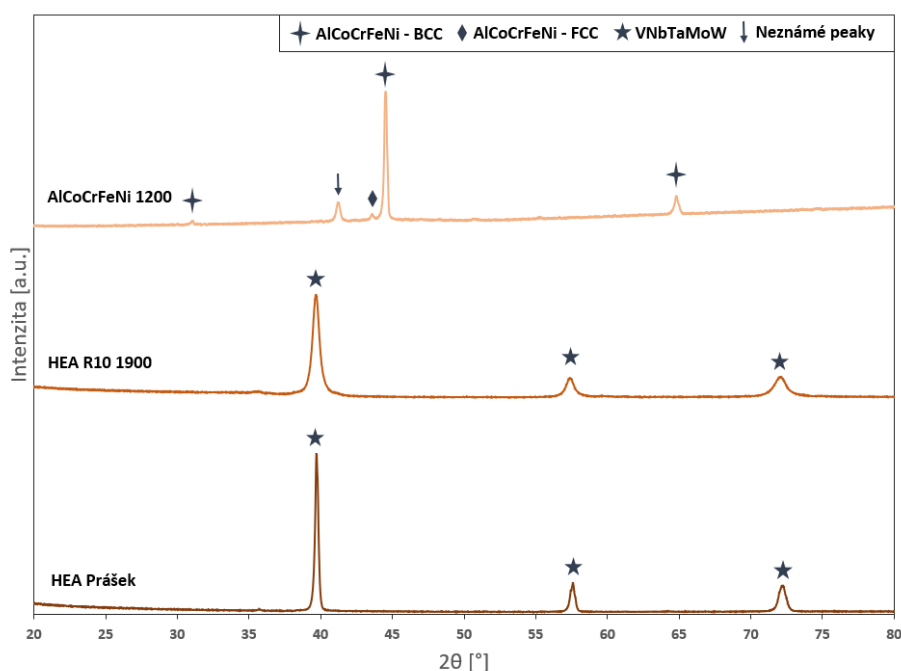
Jeden z článků věnujícím se HEC VNbTaMo-C [38] uvádí hustotu HEC ~97,6 %, přičemž prášek byl připraven z ekvimolárního poměru karbidů VC, NbC, TaC, Mo₂C a WC a slinut při 2000 °C. Množství uhlíku v tomto materiálu odpovídá v rámci značení používaném v této práci materiálu HEC-100. Nejbližší k tomuto materiálu jsou tak vzorky HEC-90, ale z důvodu patrného z rozdílu hodnot mezi vzorky HEC-80 a HEC-90 není vhodné tyto materiály porovnávat v rámci použitých metod úpravy. Jiný článek [39] uvádí hustotu HEC-50, připraveného stejnými metodami jako v této práci kromě kratší výdrže na slinovací teplotě, 101,8 %, tedy blíže odpovídající výsledkům v **Tabulka 3.1**.

Literatura [29] uvádí hustotu HEA AlCoCrFeNi ~99 % při slinovací teplotě nad 1100 °C. Vzorek vyrobený v rámci této práce byl slinut na teplotě 1200 °C a jeho hustota, 101,2 % (tedy 100 %), je vyšší, což odpovídá předpokladu odvozeného z výsledků článku. Při porovnání s **Obrázek 3-3**, kde je patrná přítomnost jemné porozity, lze však uvažovat o jisté chybě jak měření, tak nesrovnalosti teoretických hustot HEA AlCoCrFeNi použitých zde a ve zmíněném článku.

3.2 Fázová analýza (RSA)

3.2.1 Vysoce entropické slitiny (HEA a AlCoCrFeNi)

Na **Obrázek 3-1** lze vidět difraktogramy vybraných materiálů. Vzorek HEA R10 1900 následuje vzor BCC struktury inherentní k čistému prášku, který je rovněž doložen literaturou [39, 44]. Lze tak uvažovat, že i zbylé vzorky HEA následují tento vzor s možnými minoritními výskyty peaků od neznámých karbidů vzniknutých difúzí C během procesu slinování. Tato teorie je možným objasněním peaku na diagramu HEA R10 1900 v oblasti $2\theta \approx 35^\circ$.

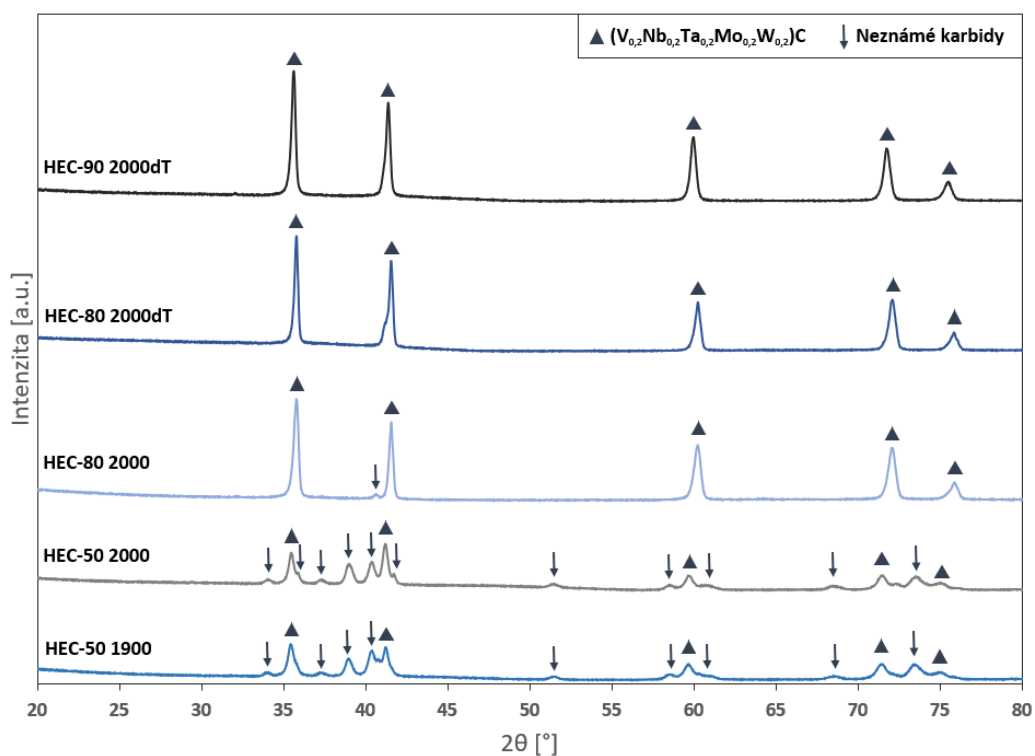


Obrázek 3-1 Difraktogramy prášku HEA, HEA R10 1900 a AlCoCrFeNi 1200

Základové rovina difraktogramu AlCoCrFeNi 1200 vykazuje jistou nerovnost z důvodu nežádaného pohybu vzorku během vkládání do přístroje RSA a jeho následného naklonění. Vliv na výsledné hodnoty je však minimální. V porovnání s literaturou [29, 45] lze na naměřeném difraktogramu pozorovat značně intenzivní neznámý peak na hodnotě $2\theta \approx 41^\circ$. Může se jednat o vázanou nečistotu ze vstupujícího prášku nebo o nahodilý záznam neznámého karbidu ve struktuře. Zbylé peaky odpovídají datům z literatury, kdy hodnoty odpovídají majoritnímu výskytu BCC a minoritnímu obsazení FCC fází ve struktuře.

3.2.2 Vysoce entropické karbidy (HEC)

Na **Obrázek 3-2** jsou mezi sebou porovnány difraktogramy vzorků HEC. Vzorek HEC-90 2000dT nebyl v rámci této práce dokumentován z důvodu předpokládaného totožného vzoru RSA jako vzorek HEC-90 2000dT. Tuto hypotézu podporuje vzhled difraktogramu HEC-80 2000dT.



Obrázek 3-2 Difraktogramy vzorků HEC

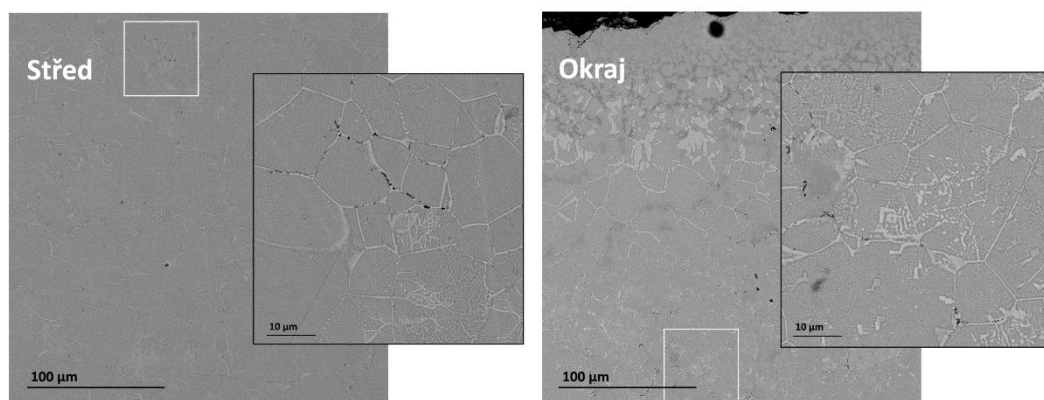
Další podstatnou poznámkou je doložení přítomnosti jednotné fáze u HEC-90 a HEC-80 (podpořeno **Obrázek 3-6**) téměř bez jakýchkoliv separátních peaků. Tohoto bylo dosaženo i s teplotou slinování 2000°C , tedy o 100°C nižší než teplota uvedená v literatuře [39] právě v důsledku použití většího množství mlecích cyklů během mechanického zpracování prášku, kdy v rámci této práce bylo provedeno 10 cyklů oproti 2 použitých v článku.

Jedním z hlavních poznatků plynoucích z difraktogramů na **Obrázek 3-2** je výrazný rozdíl mezi materiály HEC-50 a zbylými vzorky HEC-80 a HEC-90. Důvodem je přítomnost heterogenní fáze při molárním obsahu C 50 % v HEC VNbTaMoW-C (viz **Obrázek 3-6**). Tento RSA vzor zatím není znám a dalším postupem by tak s největší pravděpodobností měla být analýza užitím zařízení TEM. Takovýto výsledek je značně pozoruhodný, jelikož měření pozorovaná v literatuře [37, 38, 46, 47] takovéto výsledky z velké většiny neuvádí – materiál HEC-50 totižto nebývá často zkoumán. Všechny tyto články se navíc liší zvolenou metodou přípravy prášku HEC, kdy bylo převážně použito mísení prášků čistých karbidů oproti metodě implementované v rámci této práce. Jiný článek [39], který se zabývá HEC připravenou rovněž z prášku HEA smíchaného s grafitem, uvádí stejné RSA výsledky pro HEC (včetně HEC-50) jako ty zobrazené na **Obrázek 3-2**, tedy zatím neznámý vzor RSA lamelární struktury.

3.3 Mikrostrukturní analýza (SEM)

3.3.1 Vysoce entropická slitina – AlCoCrFeNi

Heterogenní dvoufázová struktura (viz **Obrázek 3-3**) se vyskytuje v celém objemu vzorku ve formě jemného síťoví. V okrajových oblastech vzorku lze pozorovat změnu této struktury, která byla nejspíše zapříčiněna difúzí C z grafitového papíru, kdy došlo k zhrubnutí tohoto síťoví. Nejvíce ovlivněná zóna zasahuje do ~100 μm pod povrch vzorku.



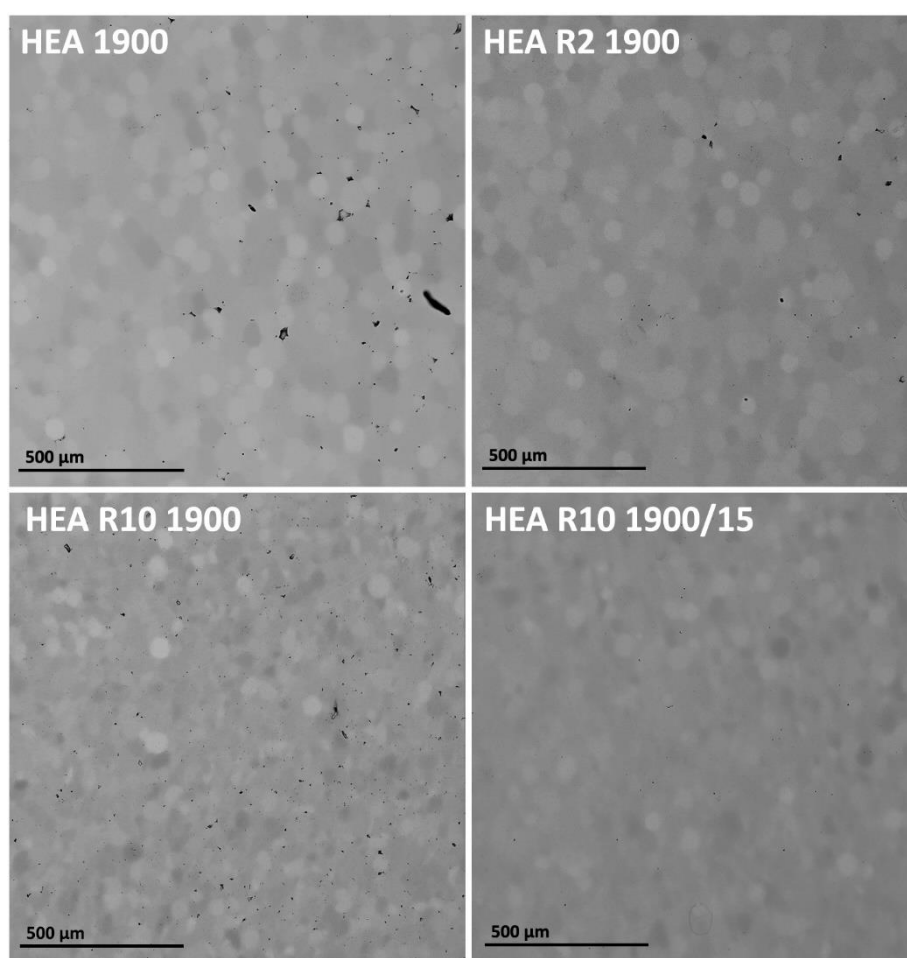
Obrázek 3-3 BSE (1000x, 5000x) snímky středové a okrajové oblasti AlCoCrFeNi

Pro porovnání s literaturou [29], kde byla slitina rovněž připravena metodou SPS (viz kapitola 1.8), byla vybrána teplota slinování 1200 °C, kdy pozorovaná struktura – i když heterogenní – se od výsledků uvedených v článku liší (viz **Obrázek 1-10** (e)). Hlavním rozdílem je přítomnost ostrého síťoví, které by mělo při slinování na této teplotě téměř vymizet, avšak i takovéto zbylé síťoví je v literatuře výrazně hrubší. Vzhledem na kumulaci pórů na těchto heterogenitách se v rámci této práce uvažuje, že se jedná o nežádanou fázi nejspíše pocházející z nečistot. Pro další výzkum by byla vhodná analýza pomocí EDS.

3.3.2 Vysoce entropické slitiny – VNbTaMoW (HEA)

Vliv mletí a teplotní výdrže na strukturu

Na **Obrázek 3-4** lze pozorovat výskyt nepomletých částic prášku ve formě kruhových zrn. Zatímco u vzorků HEA 1900 a HEA R2 1900 je tento vzor o něco výraznější, nepomleté částice se vyskytují i ve vzorcích HEA R10, avšak ve značně menší míře. Právě toto „rozbití“ částic má za důsledek zvýšení hutnosti materiálu, i když snímky dokládají výsledky hustoty z **Tabulka 3.1** které popisují nízkou pórovitost všech vzorků, což bylo nejspíše zapříčiněno zvolenou výdrží a vyšší slinovací teploty. Lze zde ovšem pozorovat přítomnost porozity u veškerých vzorků, přičemž HEA R10 1900/15 podle snímků vykazuje nejvyšší hustotu – tedy výsledek odpovídající předpokladům. Na snímku HEA R10 1900 si lze povšimnout homogenního rozmístění jemné pórovitosti, jejíž původ není v rámci této práce znám.



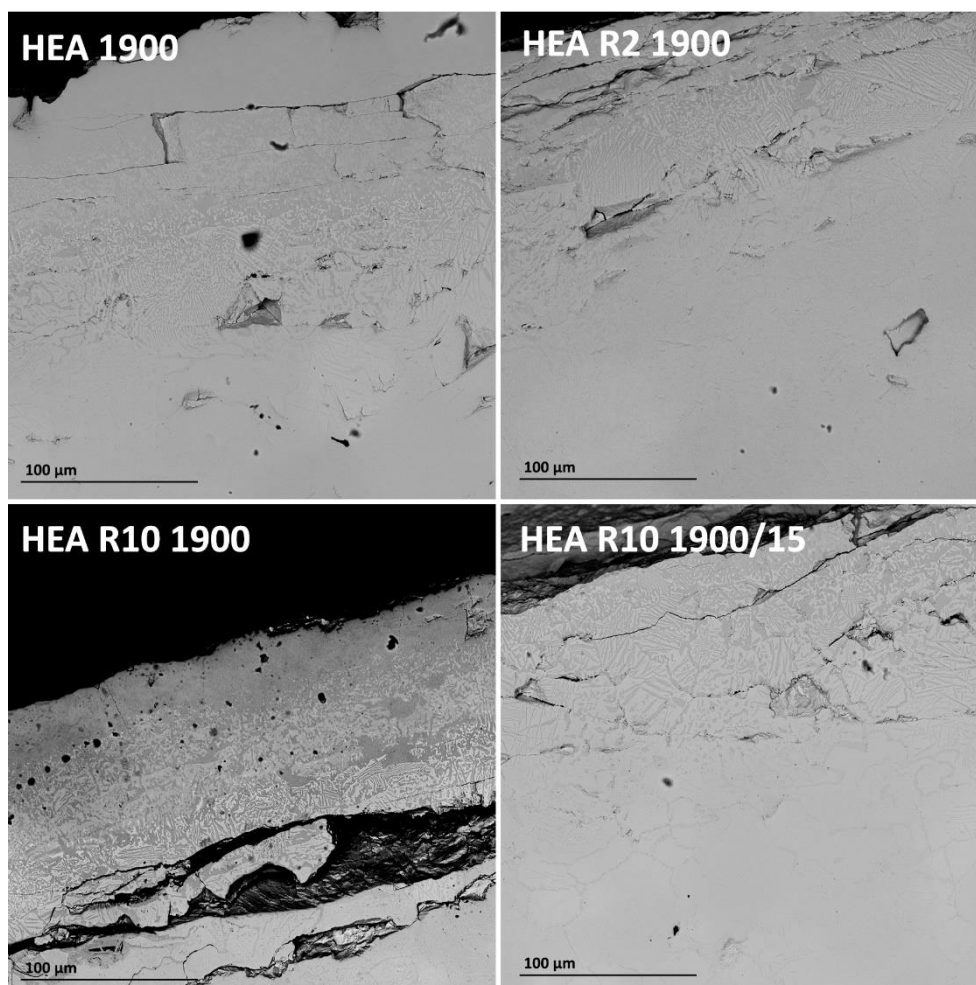
Obrázek 3-4 BSE (200x) snímky vzorků HEA ze středové oblasti

V literatuře [39] jsou uvedeny obdobné výsledky, avšak slinování prášku HEA při 2100 °C zjevně (podle snímků ze SEM v článku) dále zvýšilo hutnost materiálu.

Difúze C do povrchových vrstev

Na vzorcích HEA byla pozorována minimální difúze uhlíku do povrchových vrstev s průměrnou hloubkou ovlivněné vrstvy ~180 μm . Vliv mletí se v tomto ohledu jeví být zanedbatelný – rozdíl by byl nejspíše patrný při změně slinovacích teplot.

Praskání na krajových oblastech mohlo vzniknout právě v důsledku difúze C a následném zkřehnutí struktury již během slinovacího procesu, kdy při vystavení vnějšímu tlaku byl materiál narušen. Dalším možným zodpovědným procesem mohlo být řezání vzorků provedené v rámci jejich přípravy, což mohlo v některých případech zapříčinit vznik a šíření těchto trhlin.



Obrázek 3-5 BSE (1000x) snímky vzorků HEA z okrajové oblasti

Stejný jev se vyskytuje i v literatuře [39] a nejspíše ve většině případech, kdy byla využita metoda slinování pomocí SPS.

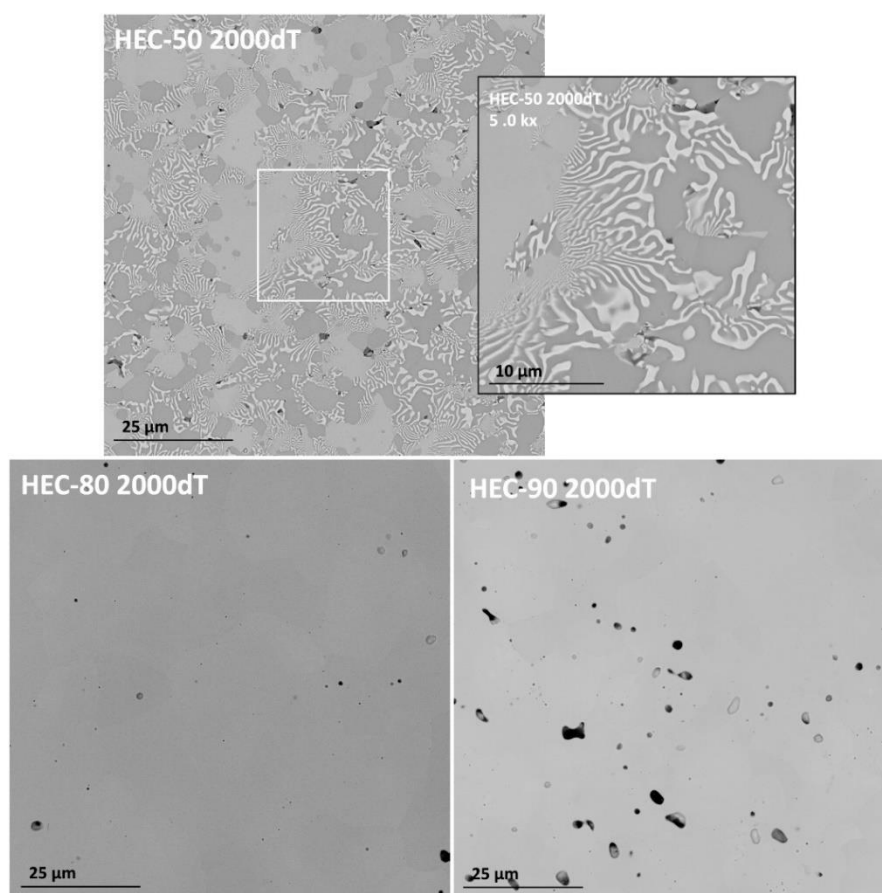
3.3.3 Vysoce entropické karbidy – VNbTaMoW-C (HEC)

Vliv obsahu uhlíku na strukturu

Pro porovnání struktury byly zvoleny vzorky připravené stejnou metodou s různými obsahy uhlíku. Na **Obrázek 3-6** lze u vzorků HEC-80 a HEC-90 pozorovat jednotnou homogenní fázi, podpořenou výsledky RSA z Obrázku 3-2. HEC-90 vykazuje značnou přítomnost porozity, rovněž odpovídající datům z **Tabulka 3.1**, poukazující na nižší hustotu.

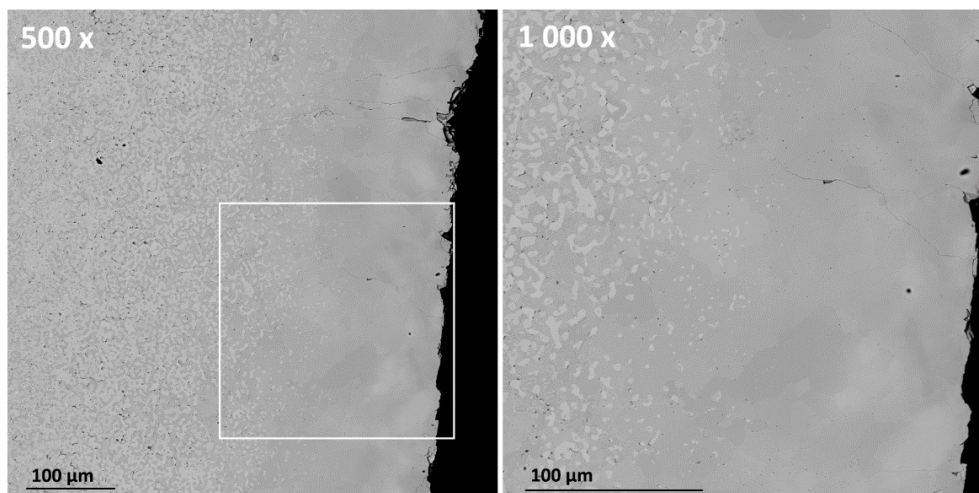
Podotknutí hodné jsou však snímky vzorku HEC-50, kde lze pozorovat relativně pravidelnou heterogenní strukturu. Toto pozorování se shoduje s literaturou [39], kde byly použity obdobné metody přípravy vzorku. Ze snímku lze předpokládat výskyt čtyř fází, přičemž dvě se jeví homogenní (tmavě šedá a světle šedá) zatímco zbylé dvě spolu tvoří lamelární strukturu. To je nejspíše zapříčiněno nahodilostí orientace lamel ve struktuře, kdy je vedený řez v některých případech rovnoběžný s rovinou lamely – tedy lze předpokládat, že struktura je ve všech místech lamelární.

Jak již bylo zmíněno, materiál HEC-50 nebývá často zkoumán, nejspíše právě z důvodu jeho vícefázové struktury, což se pro HEC může zdát nechtěné. Výsledky HEC-80 a HEC-90 však odpovídají nálezům v literatuře [37–39, 46, 47], kdy je rovněž zmiňováno pozorování homogenní fáze.



Obrázek 3-6 BSE (3000x) snímky vybraných vzorků HEC ze středové oblasti

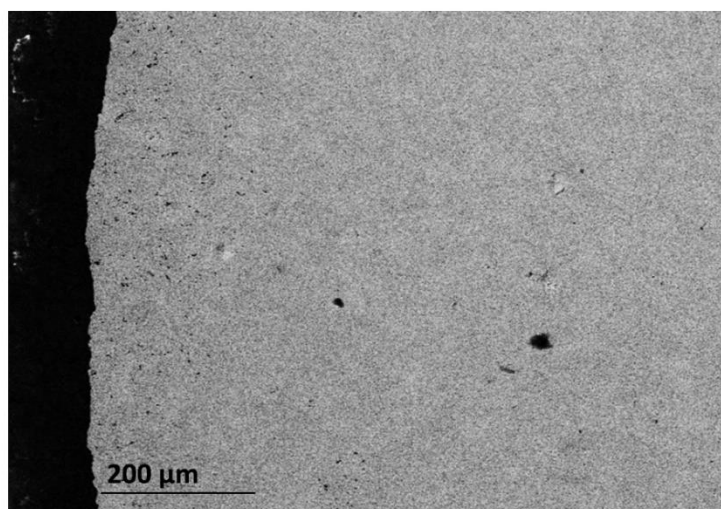
Difúze C do povrchových vrstev



Obrázek 3-7 BSE (500x, 1000x) snímky vzorku HEC-50 2000dT z okrajové oblasti

Pozoruhodný vliv difúze C z grafitového papíru do povrchu vzorku byl pozorován u vzorků HEC-50, kdy, jak si lze povšimnout na **Obrázek 3-7**, došlo k vytvoření zdánlivě jednotné, homogenní fáze do hloubky ~200 µm. Tento jev je pozorován i v literatuře zkoumající heterogenní HEC-50 [39] a lze zde uvažovat o stabilizaci vysoce entropické fáze uhlíkem. Takovýto poznatek by byl velmi užitečný v dalším výzkumu, a bude tak potřeba investovat více času do další analýzy tohoto úkazu.

Na vzorcích HEC-80 byla rovněž pozorována vrstva ovlivněná difúzí C (viz porozita na povrchu vzorku na **Obrázek 3-8**), avšak strukturální rozdíl je minimální. Tato vrstva zasahovala do hloubky ~220 µm, což je téměř polovina celkové ovlivněné vrstvy u HEC-50, která se jeví pronikat do hloubky ~400 µm. Důvodem je nejspíše rychlost difúze C, kde struktura HEC-80 obsahuje od HEC-50 vyšší koncentraci C a tak je obohacování struktury o tento prvek méně intenzivní.

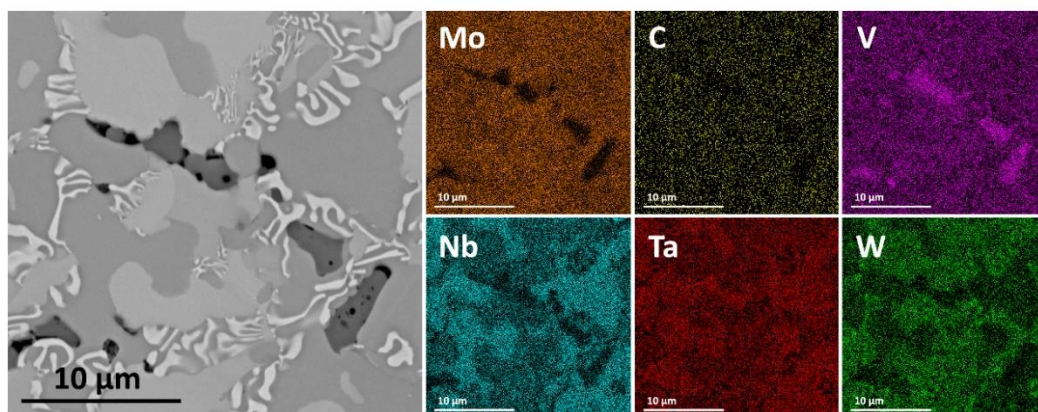


Obrázek 3-8 Snímek SEM vzorku HEC-80 2000dT z C ovlivněné okrajové oblasti

3.4 Rentgenová spektroskopie (EDS)

U vybraných vzorků byl proveden EDS rozbor zejména s cílem pozorování homogenní distribuce prvků – tedy zda byl splněn požadavek na vytvoření vysoce entropického karbidu. Tohoto bylo docíleno u obou analyzovaných vzorků.

3.4.1 Heterogenní HEC-50 2000dT

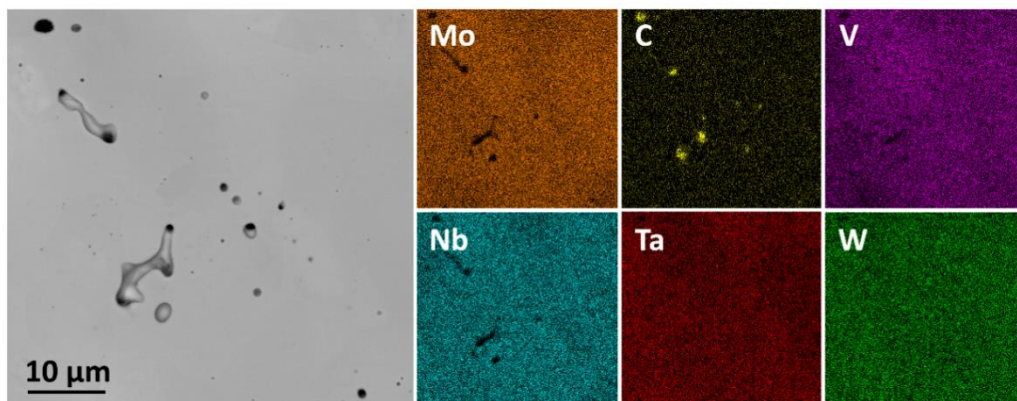


Obrázek 3-9 EDS (5000x) vzorku HEC-50 2000dT

EDS snímek HEC-50 (viz **Obrázek 3-9**) byl pořízen s nadějí nalezení příčiny heterogenity v tomto materiálu. Obzvláště zajímavý je poznatek, že původem této heterogenity zdánlivě není lokální rozdíl v obsahu C, jelikož je v celém objemu zastoupen rovnoměrně. I když přesný důvod za touto strukturou zatím není znám, lze teoretizovat, že jedním z účastníků-se faktorů je afinita jednotlivých prvků k C, nebo vůči jeden druhému navzájem. Toto může během slinování zapříčinit jejich nerovnoměrné shromažďování. Tento výkyv v lokálních množstvích lze nejlépe pozorovat na Nb a Ta, které se preferenčně vyskytují v tmavě šedých oblastech, zatímco W je hustěji obsazen v oblastech světle šedých. V a Mo vykazují neúplné promísení pouze mezi sebou navzájem (a v rámci póru).

Obdobné výsledky byly pozorovány i v literatuře [37, 39, 46], kde i když se v některých případech jednalo o homogenní HEC-100, tak nadále docházelo k separaci některých prvků (jmenovitě Nb, Ta a W) napříč zrny.

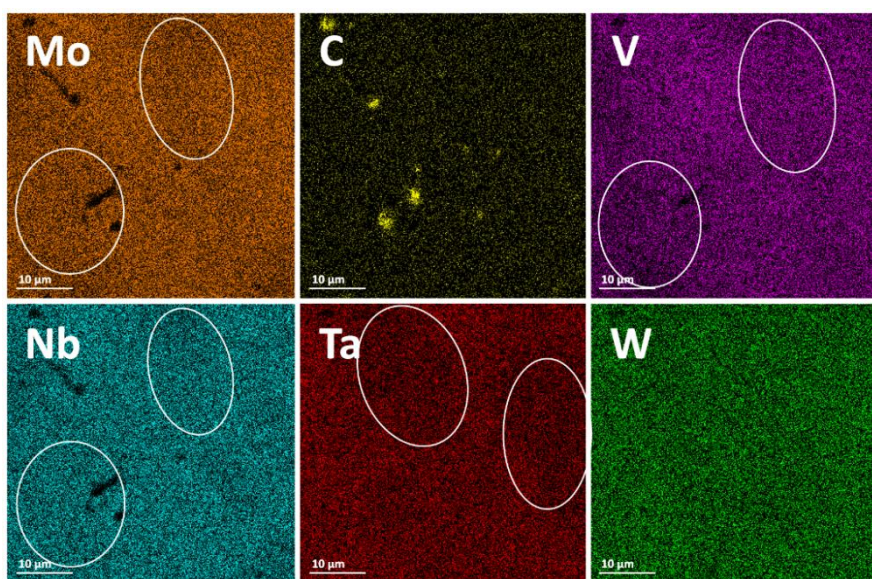
3.4.2 Homogenní HEC-90 2000dT-L



Obrázek 3-10 EDS (5000x) vzorku HEC-90 2000dT-L

Snímek vzorku HEC-90 byl pořízen i z důvodu možného objasnění příčiny vzniku pórů, kdy lze vidět zvýšenou přítomnost C právě v místech jejich výskytu. Lze tak uvažovat o vlivu mechanického zpracování či lokálnímu vyloučení C během slinování. Vhodné je také podotknout sníženou přítomnost Mo a Nb ve stejných místech. Na **Obrázek 3-10** můžeme mimo jiné také pozorovat téměř dokonale homogenní disperzi zkoumaných prvků, tedy potvrzení existence jednotné fáze HEC-90 při následování užitého zpracování, které bylo založeno na literatuře [39] a efektivně tak potvrzeno.

Pozoruhodným jevem je přítomnost jisté chemické heterogenity v materiálu HEC-100 zmiňovaného v literatuře [37, 46]. Do jisté míry lze velmi jemnou chemickou nehomogenitu v zrnech pozorovat i na vzorku HEC-90 (viz **Obrázek 3-11**) a zdá se, že se tento jev se zvyšujícím se obsahem C prohloubí. Poskytuje se tak otázka, ve které fázi vzniku mikrostruktury k tomuto rozdělení dochází.



Obrázek 3-11 EDS (5000x) vzorku HEC-90 2000dT-L s vyznačenými oblastmi o nižších koncentracích vybraných prvků

3.5 Tvrdost Vickersovou metodou

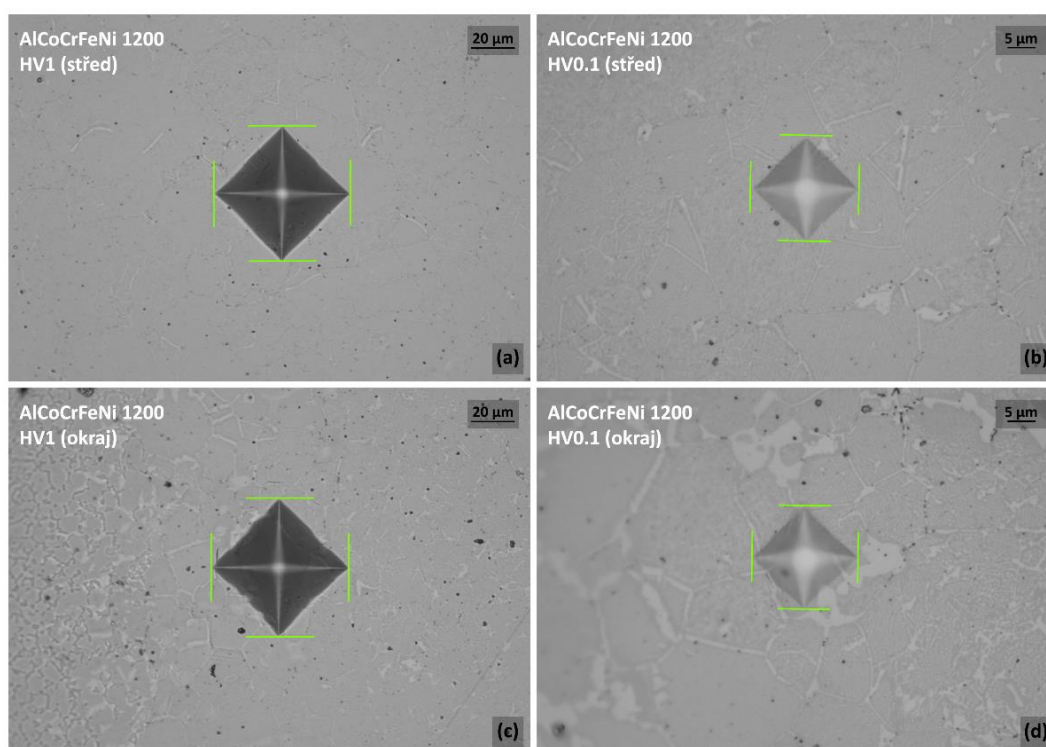
Hodnoty tvrdosti uvedené v **Tabulka 3.2** jsou průměrem veškerých hodnot naměřených při dané zátěži pro daný vzorek, tedy nezávisle na umístění vpichu. Průměrná tvrdost HV1 vzorků HEC byla vypočtena na základě průměru výsledků vpichů provedených ve středové oblasti podle **Obrázek 2-2**. Z výsledků uvedených v **Tabulka 3.2** lze pozorovat jisté trendy pro materiály HEA a HEC. Výrazným je zejména očekávaný rozdíl mezi tvrdostmi obou materiálů, kdy tvrdost HEC je nejméně o 1000 HV (9 GPa) vyšší než tvrdost HEA. Mezi hodnotami tvrdosti HV1 a HV0.1 lze také pozorovat značný rozdíl což potvrzuje, že tvrdost je závislá na výši zatížení použitým během měření.

Označení vzorku	Tvrdost [HV0.1]	Tvrdost [HV1]	Tvrdost (z HV1) [GPa]
AlCoCrFeNi 1200	516	500	4,9 ± 0,04
HEA 1900	781	663	6,51 ± 0,08
HEA R2 1900	747	694	6,81 ± 0,1
HEA R10 1900	767	680	6,67 ± 0,05
HEA R10 1900/15	769	704	6,9 ± 0,06
HEC-50 1900dT	1 934	1 716	16,83 ± 0,91
HEC-50 2000dT	2 032	1 657	16,25 ± 0,34
HEC-80 2000	2 503	2 071	20,31 ± 0,6
HEC-80 2000dT	2 492	2 086	20,46 ± 0,56
HEC-90 2000dT	1 929	1 720	16,87 ± 0,58

Tabulka 3.2 Průměrné tvrdosti vzorků

3.5.1 Vysoce entropická slitina – AlCoCrFeNi

Vzorek AlCoCrFeNi 1200 prokazoval relativně vysokou hutnost, avšak výsledná tvrdost je výrazně nižší než ta očekávaná na základě literatury [45]. Článek uvádí postupné zvyšování tvrdosti úměrné slinovací teplotě, kdy bylo dosaženo ~8 GPa při slinování na teplotě 1000 °C. V rámci článku však byla použita zátěž 50 g (HV 0.05), tedy značně nižší než ty užívané během měření pro tuto práci. Tento fakt je důležitý z hlediska podstaty metod měření tvrdosti, které jsou závislé na zátěži, a kvůli vlivu elastické deformace se tak výsledné hodnoty při nižších zátěžích jeví vyšší než při větších (viz kap. 1.6.2). Kromě o tvrdosti jednotlivých prvků zde lze také diskutovat, zda za takovýmto rozdílem v hodnotách stojí pouze faktor použité zátěže, nebo právě i přítomnost síťové oslabující hranice zrn. Na snímcích indentů (viz **Obrázek 3-12**) se však nejvíce žádné křehké chování ani při indentech provedených ve ovlivněné okrajové oblasti vzorku (viz **Obrázek 3-12** (c), (d)).



Obrázek 3-12 Snímky SM (40x, 100x) vpichů HV1 a HV0.1 ze středové a okrajové oblasti vzorku AlCoCrFeNi 1200

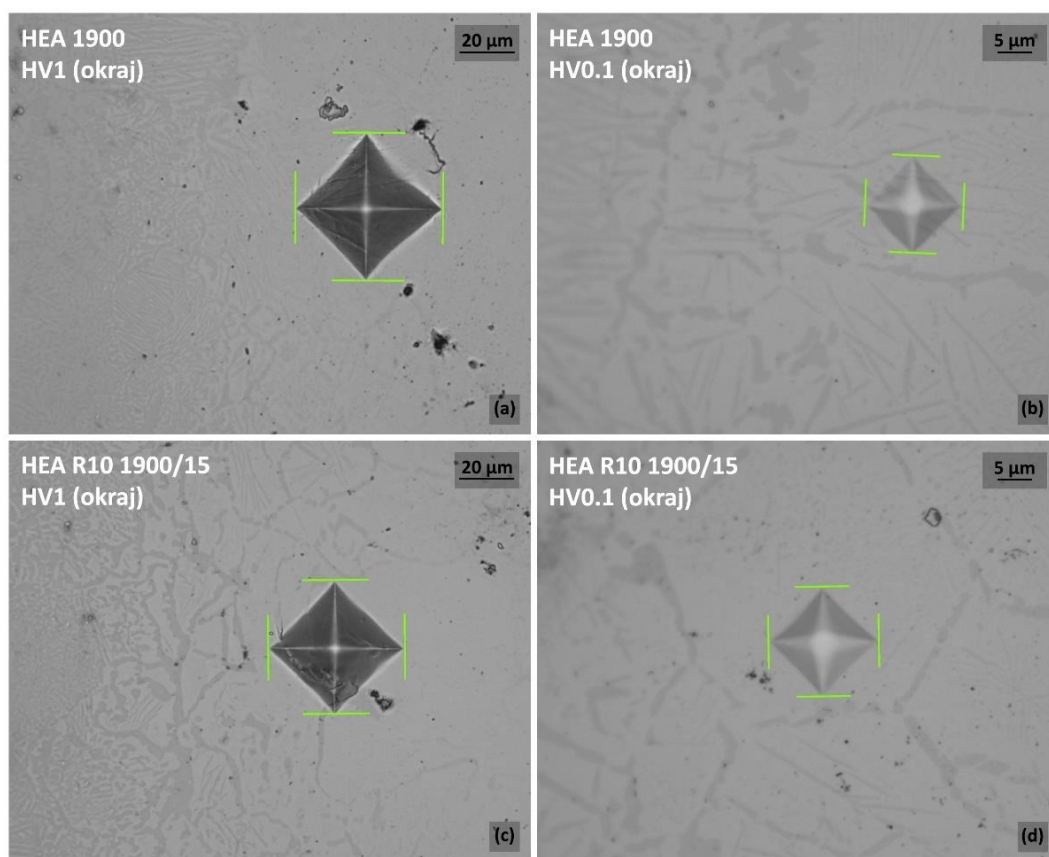
V hodnotách tvrdosti získaných na vzorku AlCoCrFeNi 1200 nebyl pozorován žádný zřetelný vliv difúze C na tvrdost materiálu v okrajových oblastech.

3.5.2 Vysoce entropické slitiny – VNbTaMoW (HEA)

Tvrdość HEA ~7 GPa odpovídá literatuře [39, 44] a s přidáními mlecími cykly a další úpravou se její hodnoty zvyšují minimálně. Tento výsledek je nejspíše zapříčiněn vyčerpáním potenciálu zvyšování tvrdosti materiálu získanou zhutňováním, tedy tím, že hustota 100 % již byla dosažena.

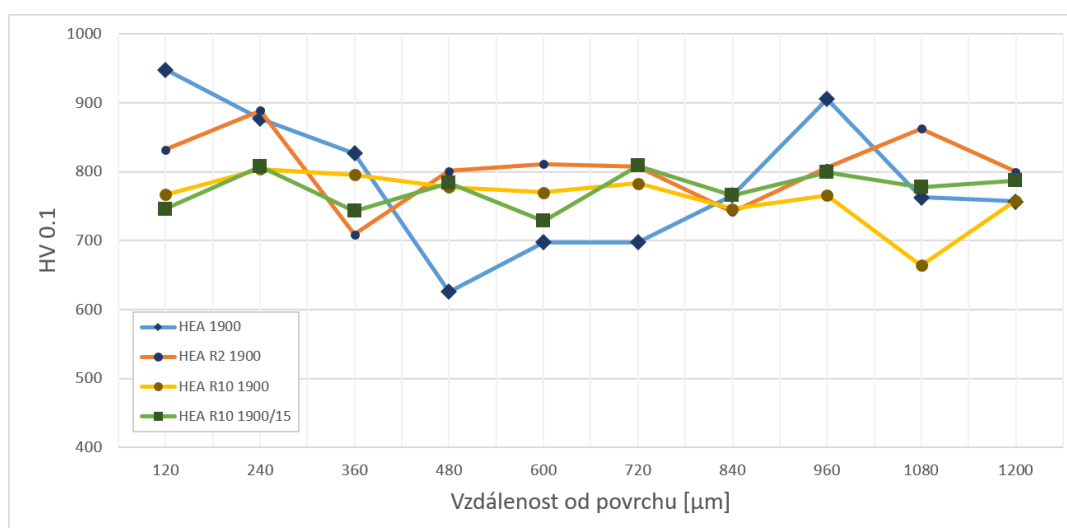
Difúze C do povrchových vrstev

Na **Obrázek 3-13** (a) a (c) lze pozorovat výskyt vtisků HV1 mimo oblast ovlivněnou difúzí C. Z tohoto důvodu byly pro ilustraci výsledků vybrány hodnoty naměřené pod zatížením HV0.1 (viz **Graf 3-2**), které jsou z jisté části umístěny v této oblasti (viz **Obrázek 3-13** (b, d)). Umístění vpichů souvisí s požadavky na vzdálenost indentu od okraje vzorku uvedenými v normě ČSN EN ISO 6507-1 [30].



Obrázek 3-13 SM snímky (40x, 100x) umístění vpichů HV1 a HV0.1 v okrajové oblasti na vzorcích HEA 1900 a HEA R10 1900/15

Napříč přítomnosti jiné, heterogenní struktury v okrajové oblasti měřených vzorků se u HEA nejeví téměř žádný efekt tohoto faktu na tvrdost. Na výsledcích ze vzorku HEA 1900 (viz **Graf 3-2**) lze uvažovat o zdánlivému zvýšení tvrdosti v oblasti blízké povrchu vzorku, avšak tento jev prokazuje pouze tento vzorek HEA. Příčinou může být právě absence mechanického zpracování tohoto vzorku, které mohlo způsobit efektivnější difúzi C do povrchu, která se ale neodrazila na hloubce průniku (viz **Obrázek 3-5**). V takovémto případě je nová fáze zobrazená na **Obrázek 3-13** nejspíše karbidem jednoho nebo více prvků z HEA. Pro přesné určení by byla potřebná dodatečná EDS analýza. Dále, jak je patrné z **Graf 3-2**, byly měřené hodnoty tvrdosti HV0.1 na vzorku HEA 1900 značně nestabilní oproti ostatním vzorkům. Toto mohlo být opět zapříčiněno efektivnější difúzí C skrze nemletou strukturu. Nepomletý prášek v počátcích slinování vykazuje větší pórovitost v důsledku přítomnosti nepomletých kulových částic. Tento jev by bylo možné dále zkoumat skrze kinetiku difúze, což však není předmětem výzkumu této práce.



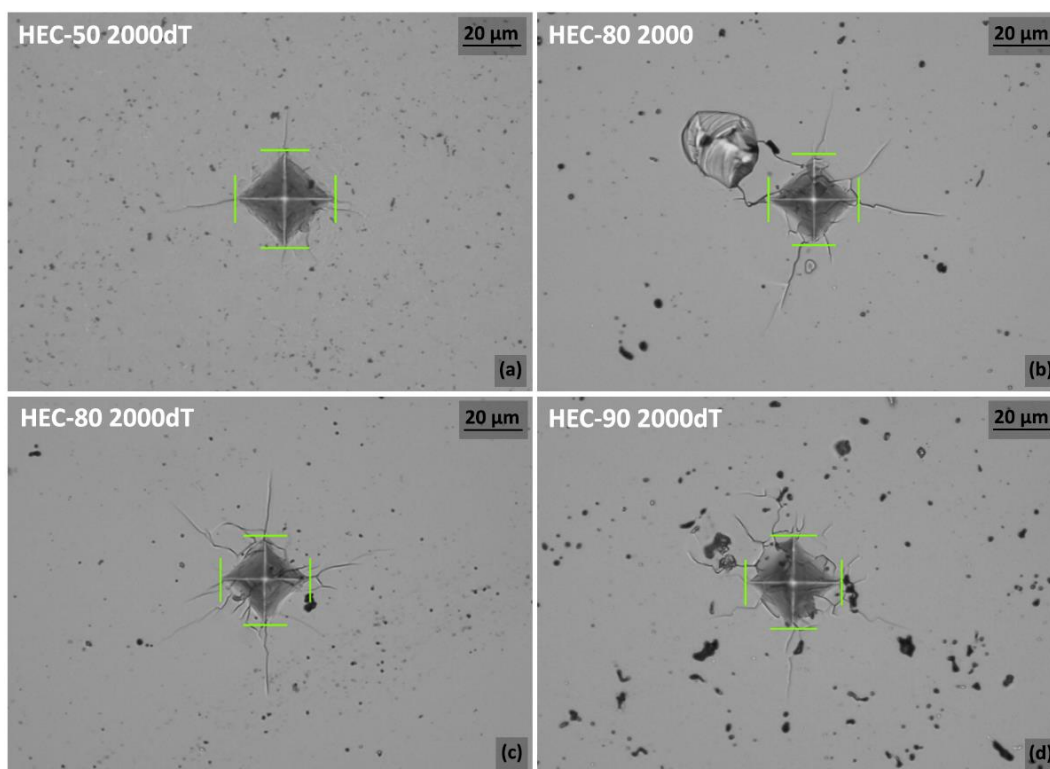
Graf 3-2 Vývoj hodnot tvrdosti HV0.1 vzorků HEA v okrajové oblasti horizontální roviny v závislosti na vzdálenosti indentu od povrchu

Na **Graf 3-2** lze u vzorků HEA R10 obecně pozorovat relativně lineární průběh tvrdosti v rámci celého měření oproti vzorkům HEA 1900 a HEA R2 1900, které vykazují značný rozptyl. Tento rozptyl hodnot může být zdůvodněn výskyt lokálních heterogenit nebo nečistot, nejspíše způsobených nízkým (nebo žádným) počtem mlecích cyklů.

3.5.3 Vysoce entropické karbidy (HEC) – VNbTaMoW-C

Vliv obsahu uhlíku na strukturu

Během měření tvrdosti lze na **Obrázek 3-14** (b-d) pozorovat jeden z hlavních vlivů obsahu C na strukturu, kdy u indentů na vzorcích HEC 80 a HEC-90 dochází ke značnému praskání. Toto může být spojeno se zvýšenou porozitou materiálu s příbytkem C ve struktuře (viz **Tabulka 3.1**). Dalším pravděpodobným důvodem za častým praskáním HEC-80 a HEC-90, a tedy znehodnocováním indentů, je právě zvyšující-se tvrdost materiálu a její návaznost na vyšší křehkost. Je zde však nutné podotknout, že k tomuto jevu docházelo převážně při zátěži 1 kg (HV1). Na vzorcích HEC-80 byla i přes časté kolapsy indentů (**Obrázek 3-14** (b), (c)) tvrdost HV1 naměřena, a to v důsledku vyšší hutnosti tohoto materiálu proti HEC-90. V návaznosti na literaturu [39] byl očekáván růst tvrdosti s příbytkem uhlíku ve struktuře, avšak nejspíše kvůli nižší použité slinovací teplotě nebylo docíleno dostatečné hustoty k replikaci těchto výsledků – tedy materiál HEC-80 vykazuje v této práci nejvyšší tvrdost, nikoliv HEC-90, jak bylo očekáváno.



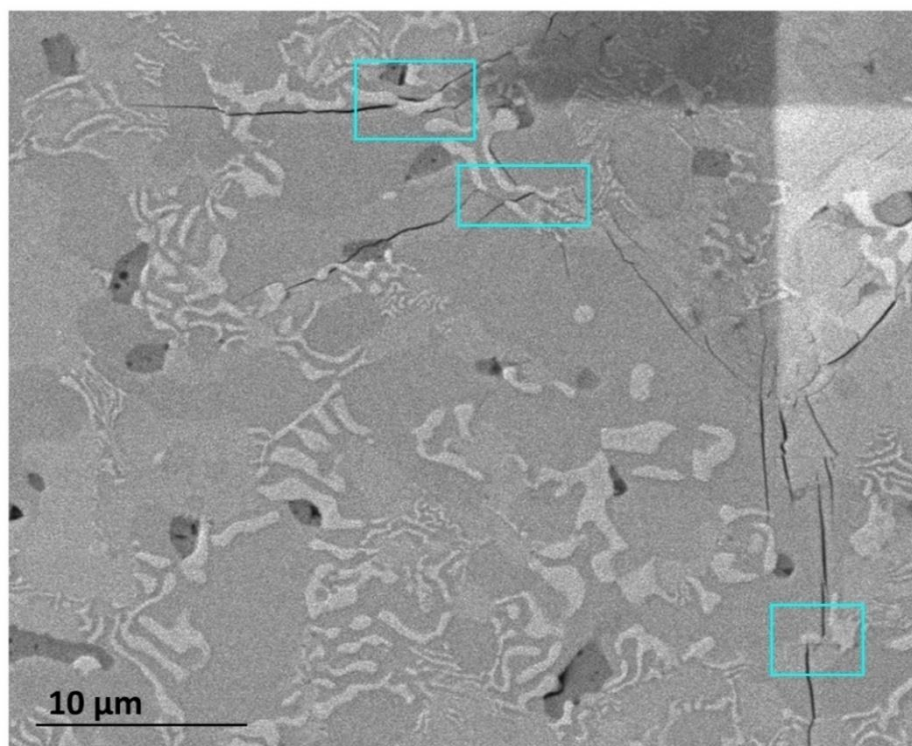
Obrázek 3-14 SM snímky (40x) kolapsu/praskání indentů během měření tvrdosti HV1 ve středových oblastech jakožto porovnání HEC-50 (a) vůči křehčím HEC-80 (b),(c) a HEC-90 (d)

V rámci měření materiálu HEC zde není uveden vzorek HEC-90 2000dT-L z důvodu obtížnosti správného vyhodnocení zkoušky tvrdosti v důsledku kolapsu indentů zapříčiněných vysokou porozitou materiálu.

Literatura převážně uvádí výsledky měření HEC-100, kromě čehož je v člancích také značná různorodost použitých zatížení. Uvažujeme zde, že výzkumné týmy měřili tvrdost ve středových oblastech. V takovém případě lze výsledky získané v rámci této práce porovnávat s průměrnými hodnotami tvrdosti HEC-50 ~18,7 GPa [39], HEC-80 ~29 GPa [46] a HEC-100 ~22,2 GPa [37–39, 46] (průměrná hodnota dat uvedených v uvedených člancích). Materiál HEC-100 není předmětem výzkumu této práce, ale lze zde pozorovat pokles tvrdosti na rozdíl od HEC-80, tedy obdobný jev pozorovaný mezi zde zkoumanými HEC-80 a HEC-90. Literatura dále uvádí tvrdost HEC-50 o ~2 GPa vyšší než ta zde naměřená. Důvodem může být rozdílná slinovací teplota, kdy literatura [39] uvádí o 100 °C vyšší, což podporuje například i zhutnění materiálu. Tvrdost HEC-80 byla naměřena rovněž nižší, než ta uvedena v člancích [46]. Zatížení uvedené v článku [46] je 19,6 N (HV2), tedy příčinu lze spíše nalézt ve výrobě materiálu, kdy i když výzkumný tým použil nižší slinovací teplotu (1800 °C) a tlak (30 MPa), výdrž na slinovací teplotě byla značně delší (20 min). Zvolený postup mohl zapříčinit lepší zhutnění materiálu, které se v rámci této práce nepodařilo získat (viz kapitola 3.1). Ve zmíněném článku hustota není uvedena, ale může být jedním z důvodů za rozdíly v naměřených hodnotách.

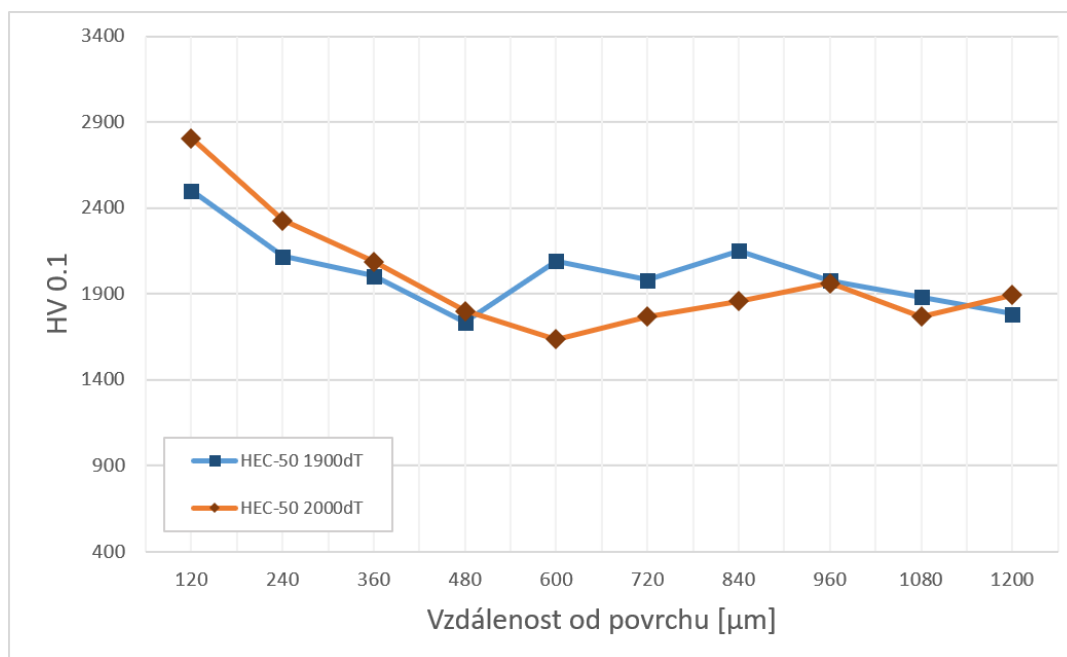
Difúze C do povrchových vrstev

U materiálu HEC-50 je také nezanedbatelný vliv přítomnosti více fází ve struktuře, kdy, jak lze pozorovat na detailu **Obrázek 3-15**, je růst trhliny značně ovlivněn. Pro lepší poznání přesného vlivu lamel na mechanismus porušování je vhodná zkouška lomové houževnatosti a následná fraktografická analýza.



Obrázek 3-15 SEM snímek (5000x) trhlín pocházejících z indentu HV1 a jejich šíření napříč lamelární strukturou

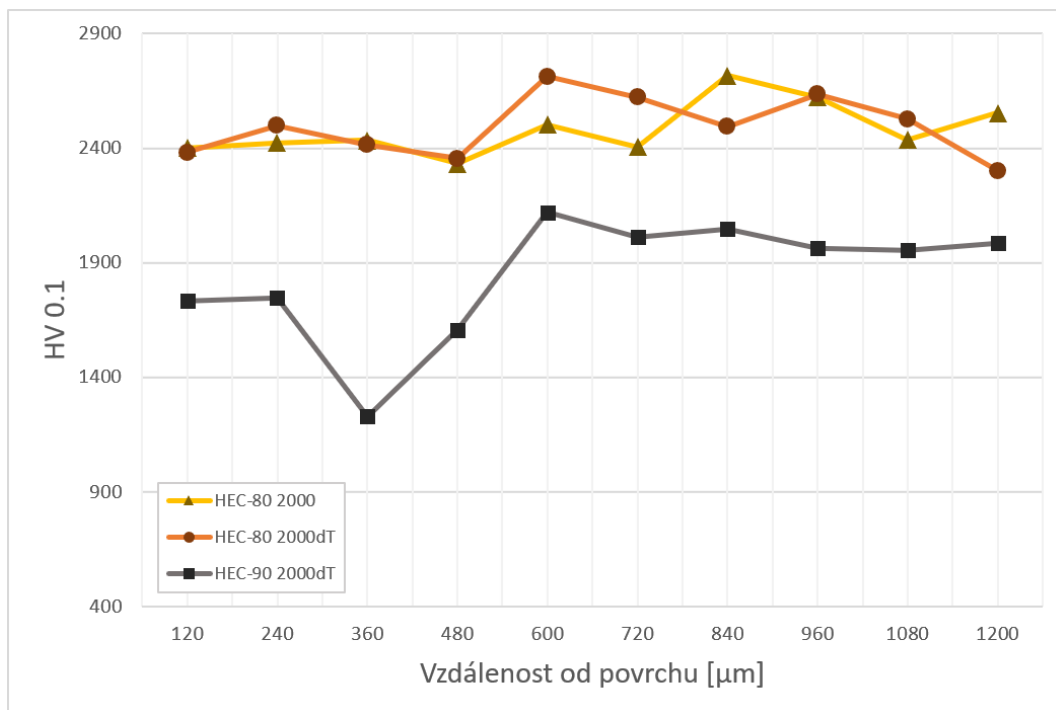
Literatura [39] také uvádí rozdíly v tvrdosti povrchové a středové oblasti HEC-50, která byla rovněž pozorována na obou vzorcích vyrobených v rámci této práce (viz **Graf 3-3**). Výsledné hodnoty – okraj ~22,6 GPa; střed ~18,4 GPa – rámcově odpovídají hodnotám uvedených v článku. Důvod tohoto jevu je diskutován v kapitole 3.3.3.



Graf 3-3 Vývoj hodnot tvrdosti HV0.1 vzorků HEC-50 v okrajové oblasti horizontální roviny v závislosti na vzdálenosti indentu od povrchu

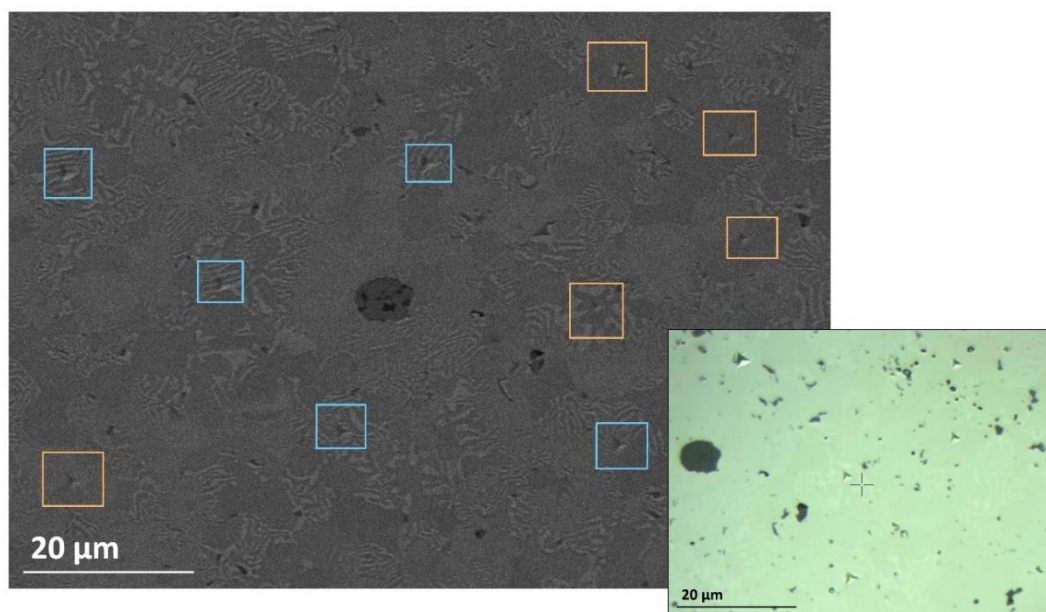
Naproti materiálu HEC-50, který má na okrajové oblasti výrazně rozdílnou strukturu, jeví zbylé vzorky HEC-80 a HEC-90 dle **Graf 3-4** podstatně menší vliv difundovaného C na tvrdost. S ohledem na literaturu [37–39, 46] a výsledky tvrdosti HEC-90, lze však poukázat na mírný pokles tvrdosti v oblasti blízké povrchu vzorku, což by korelovalo s předpokladem, že tvrdost materiálu HEC stoupá pouze do obsahu C ve struktuře odpovídajícího HEC-80. Dále se zde může také jednat o dodatečnou stabilizaci HEC-80, což by objasnilo téměř lineární průběh tvrdosti blíže okraji v porovnání se středovou oblastí.

Průběh tvrdosti v závislosti na vzdálenosti od povrchu se u vzorku HEC-90 2000dT jeví značně nepravidelný. Nejpravděpodobnějším důvodem je již zmíněný vliv porozity, kdy se při kolapsu póru pod povrchem během průběhu zkoušky může výsledný vpich stát zkreslený – větší.



Graf 3-4 Vývoj hodnot tvrdosti HV0.1 vzorků HEC-80 a HEC-90 v okrajové oblasti horizontální roviny v závislosti na vzdálenosti indentu od povrchu

3.6 Nanotvrdost Berkovichovým indentorem



Obrázek 3-16 SEM a SM snímky umístění vpichů z měření nanotvrdosti Berkovichovým indentorem na materiálu HEC-50 2000dT

Právě na základě struktury pozorované na SEM u vzorků HEC-50 (viz **Obrázek 3-6**) byl vybrán zástupce tohoto materiálu, kde byla provedena zkouška nanotvrdosti podle popisu v Experimentální části této práce. Po provedení zkoušky byl vzorek pozorován pomocí SEM kde bylo pozorováno umístění některých vpichů na hranicích zrn, které nebyly na SM rozeznatelné (viz **Obrázek 3-16**). Tento fakt by mohl objasnit některé výrazně odlišné výsledky tvrdosti zjištěné během měření, jak lze pozorovat v **Tabulka 3.3**. Veškeré hodnoty tvrdosti jsou vyšší než ty získané zkouškou mikrotvrdosti, a to z důvodu vlivu zátěže uvedeného v kapitolách 1.6.2 a 1.6.3.

Oblast	Tvrdost [GPa]	Tvrdost [HV]	E [GPa]
Lamelární struktura	20,6	1 910	409
	23,3	2 160	422
	18,1	1 678	435
	19,9	1 841	417
	20,0	1 851	444
Ø	20,4	1 888	425
Homogenní struktura	31,8	2 945	438
	31,2	2 894	446
	29,7	2 749	435
	23,8	2 202	379
	30,0	2 774	444
Ø	29,3	2 713	428

Tabulka 3.3 Hodnoty tvrdosti a Youngova modulu pružnosti *E* měřených struktur vzorku HEC-50 2000dT

Zatížení, použité v rámci měření pro tuto práci, se neshoduje s literaturou [37, 38, 46], kde se zátěž pohybuje v jednotkách (8 mN, 9 mN) oproti zde použitým 50 mN. Důvodem za tímto rozhodnutím byl právě vliv elastické deformace popisován v kapitole 1.6.3 a cílená snaha o jeho eliminaci. Ve zmíněných člancích je také zkoumána homogenní HEC-100, na co je potřeba dbát během porovnávání výsledků uvedených v literatuře vůči hodnotám naměřených v rámci této práce.

Literatura uvádí nanotvrdost HEC-100 ~26 GPa [37, 38], což, jak lze pozorovat v **Tabulka 3.3**, se mírně blíží právě hodnotě naměřené v homogenní části struktury. Kromě vlivu výrazně rozdílného zatížení během zkoušky je zde nutné dbát na samotný obsah C v materiálu, kdy v HEC-100 i HEC-50 je homogenně rozmístěn v celé struktuře, avšak v případě HEC-100 je C podstatně koncentrovanější.

Právě rozdíl v tvrdosti homogenní fáze, kdy se HEC-50 i přes neúměrně rozdílné aplikované zatížení jeví tvrdší než HEC-100, následuje pozorování z měření mikrotvrdosti. Další článek uvádí nanotvrdost HEC-100 až 48 GPa [46], což je ovšem výrazně rozdílná hodnota i vůči ostatním zmíněným článkům zkoumajících obdobný, homogenní materiál.

Na základě poznatků lze dále uvažovat o mikrostruktuře HEC-50; zda je pravdivý předpoklad výskytu lamelární fáze v celém objemu materiálu rovnoměrně, nebo zda se jedná o koexistenci lamelárních a homogenních zrn.

Zajímavým je dále výsledek Youngova modulu pružnosti, který se jeví být téměř totožný pro obě fáze. Toto by mohlo naznačovat možnost zmíněného pravidelného výskytu lamelární fáze v celém materiálu.

Ve srovnání s literaturou je opět možné se obrátit pouze na výsledky měřených na materiálu HEC-100. V tomto případě jsou zde uvedeny výrazně rozdílné hodnoty pro stejný materiál, které jsou jak nižší (369 GPa [38]), tak i značně vyšší (569 GPa [46]), než ty uvedené v **Tabulka 3.3**. Jelikož se jedná o téměř naprosto rozdílný materiál, nelze tyto hodnoty porovnávat s těmi zde naměřenými produktivním způsobem. Pokud uvažujeme pouze výsledky článků mezi sebou, tak v rámci metody měření E pomocí matematických vztahů [31] vyžadujících Poissonovo číslo μ materiálu se zde může jednat o systémovou chybu. Z podstaty náročnosti výroby HEM se skutečná hodnota μ získává velmi obtížně, a z tohoto důvodu se některé výzkumné týmy zmíněných v této práci obrací na vypočtené hodnoty uvedené v tabulce práce Senkov et al. [48], nebo použití aritmetických průměrů μ jednotlivých karbidů [43], jako bylo použito v rámci této práce.

4 Shrnutí

V rámci této práce byl pozorován vliv mechanického zpracování prášku HEA a HEC a jeho následné tepelné úpravě na výslednou mikrostrukturu a její vlastnosti. U vzorků je nutné dbát na vliv procesu mletí a slinování v grafitovém papíru na chemické složení, kdy může dojít k jemné alteraci přesných hodnot molárních zastoupení použitých prvků, zejména C. Tato nejistota byla zredukována mísením prášku HEA s čistým grafitem. V tomto ohledu se ukázalo, že vliv těchto procesů na HEA je v porovnání s HEC téměř zanedbatelný, kdy zejména v případě požadovaného specifického množství C ve struktuře k dosažení homogenní HEC fáze. Tento jev je pro hlubší pochopení nutné dále zkoumat.

Prášek pro výrobu HEA i HEC lze mechanicky zpracovat za účelem zvýšení hustoty výsledného materiálu. Tato práce se zaměřila na vliv počtu mlecích cyklů kulového mletí, jelikož při pokusech o kuličkové mletí (HEBM) prášku v isopropanolu se grafit separoval od HEA a nedošlo tak k promísení. Z důvodu obtížnosti vyhodnocení výsledků a vzájemném porovnání s ostatními vzorky tak tyto experimenty nebyly zahrnuty do obsahu této práce. Na mikrostrukturu vzorků HEA je možné pozorovat vliv mletí s rostoucím počtem cyklů za konstantní slinovací teploty, kdy dochází k zjevnému zjemňování částic. Efekt na hustotu je lépe ilustrován na vzorcích HEC v porovnání s literaturou [39], kde lze poukázat na úspěšně vytvořenou homogenní fázi u HEC-80 a HEC-90 o relativně vysoké hustotě dosažené za nižších slinovacích teplot. Důvod nejistých výsledků z vzorků upravených pomocí HEBM je neznámý, jelikož literatura uvádí příznivé výsledky této metody.

HEM lze připravit tavením jako bulk, avšak v takovémto případě je velmi obtížné získat homogenní fázi. Z tohoto důvodu se spíše využívá metod slinování implementujících aplikaci vysokých tlaků jako např. SPS, která je v literatuře často zmiňovaná. Tato metoda byla použita i v rámci této práce a byl zde do jisté míry pozorován jev, kdy v důsledku slinování ve formě vystlané grafitovým papírem dochází k difúznímu obohacení povrchu vzorků uhlíkem. Vliv tohoto procesu byl nejméně pozorován na vzorcích HEA a HEC-50 a je blíže uveden v následujícím textu. V dosavadních výsledcích této práce se projevuje problém vysoké porozity, kterou lze nejspíše odstranit pouze vysokými slinovacími teplotami. To by však mohlo mít v důsledek zhrubnutí struktury, podpoření difúze C do povrchu a zejména by hrozilo natavení vzorku. Využití vyšší slinovací teploty tedy nemusí být možné. Z tohoto důvodu je potřebné zkoumat různé vlivy příprav vstupujících prášků a možných alterací ohřívacího cyklu během slinování, jako například úpravy a adice sekundárních slinovacích teplot.

Hustota veškerých vzorků HEA byla naměřena jakožto 100 %. Tyto výsledky nebyly plně podporovány snímky mikrostruktury ze SEM. Na těchto snímcích je patrná jistá pórovitost a předpokládá se tedy, že se zde kromě chyby během měření může také jednat o chybu vnesenou z matematického výpočtu teoretické hustoty HEA VNbTaMoW. Na snímcích SEM je také zobrazena homogenní fáze HEA, což je podpořeno snímkem RSA zobrazující BCC fázi zobrazenou v literatuře [37, 39].

Podobnost výsledků ze strukturní a fázové analýzy je u vzorků HEA R10 podporována výsledky z měření tvrdosti, kdy jsou si průměrné hodnoty tvrdosti HV1 téměř rovny a stejně tak průběhy hodnot tvrdostí HV0.1 následují obdobné hodnoty. Na nemletém vzorku HEA 1900 a málo mletém HEA R2 1900 jevíly průběhy hodnot tvrdostí HV0.1 značný rozptyl, což lze v korelaci na ostatní výsledky vyjádřit pouze jako vliv mletí na chemickou homogenitu nebo difúzi C do povrchových vrstev, který byl vpichy HV0.1 primárně zkoumán.

Napříč vzorky HEC byl pozorován postupný pokles hustoty s příbytkem obsahu C ve struktuře. Materiály HEC-50 a HEC-80 podle měření vykazovali hustotu 100 %, avšak snímky SEM zobrazují HEC-80 jakožto značně pórovitou. Tento jev je odůvodněn tím, že při výpočtu relativních hustot materiálů HEC byla použita hodnota teoretické hustoty materiálu HEC-100, tedy více obohacené uhlíkem než jakýkoliv vzorek zde zkoumaný. Vzorky HEC-50 vykazovali heterogenní lamelární strukturu doloženou neznámým RSA vzorem odpovídajícím literatuře [39]. Materiály HEC-80 a HEC-90 již byly homogenní, což bylo rovněž doloženo RSA a v případě HEC-90 také snímkem EDS, kdy rozložení prvků odpovídalo výsledkům uvedených v člancích [37, 39, 46]. Během měření tvrdosti byl pozorován skokový spád hodnot mezi HEC-80 a HEC-90, kdy nedošlo k očekávanému vytvrzení materiálu HEC-90 skrze obohacení uhlíkem. Jako příčina se označuje značná pórovitost tohoto materiálu, která je doložena snímky ze SEM, kdy během měření docházelo ke kolapsům materiálu, a tedy znehodnocování vtisků. Vzorek HEC-90 2000dT-L z tohoto důvodu nebyl vyhodnocen. Indenty u vzorků HEC-50 se v porovnání s HEC-80 a HEC-90 jevíly být tvárné, avšak hodnota tvrdosti byla o ~4 GPa nižší než HEC-80. Právě materiály HEC-50 a HEC-80 se z kategorie HEC jeví být nejvhodnější, jelikož vykazují značnou hustotu a přítomnost stabilní mikrostruktury. HEC-50 vykazuje kromě relativně vysoké tvrdosti při zachování jisté houževnatosti slibné vlastnosti v návaznosti na lomovou mechaniku, kdy by přítomnost stabilní lamelární fáze mohla napomáhat lepším lomovým vlastnostem a další výzkum by tak byl vhodný orientovat tímto směrem. Oba vzorky HEC-80 projevují nejvyšší tvrdost v rámci vzorků analyzovaných během této práce (~20,4 GPa) a podle snímků SEM vykazují malý vliv difúze C do povrchu na mikrostrukturu. HEC-80 je slibným i v rámci literatury, avšak stále se zkoumají limity obohacení systému VNbTaMoW-C uhlíkem, a tedy i možnost maximálního vytvrzení struktury. Z materiálů HEC byl na difúzi C z průběhu slinování nejcitlivější materiál HEC-50, kdy podle SEM došlo ke stabilizaci homogenní fáze na povrchu následované vytvrzením materiálu z ~18,4 GPa na ~22,6 GPa.

U HEC-50 byla rovněž měřena nanotvrdost a Youngův modul pružnosti E . Měření prokázalo značný rozdíl v tvrdostech mezi lamelární strukturou (20,4 GPa) a homogenní strukturou (29,3 GPa). Ze snímků SEM je proti SM však patrné, že nebyl kompletně zahrnut vliv umístění vpichu na hranici zrn, a tak lze na naměřených hodnotách pozorovat jeden případ výkyvu u obou struktur. K výpočtu E byla použita hodnota Poissonovi konstanty $\mu = 0,2226$ vypočtena jakožto aritmetický průměr hodnot μ monokarbidů systému HEC [43]. Nezávisle na této hodnotě je však patrné, že hodnoty E jsou si mezi homogenními a lamelárními oblastmi velmi podobné, což naznačuje jistou podobnost materiálů, kterou lze dále zkoumat.

5 Závěr

Cíly této práce byly literární rešerše HEM, výběr a popis vhodných metod měření mechanických vlastností těchto materiálů, dále výroba vzorků ze zmíněných materiálů pro podrobení vybraným zkouškám, jejichž výsledky byly vyhodnoceny, analyzovány a v neposlední řadě porovnány s literaturou. Vzorky pro pozorování vlivů zvolené přípravy materiálu byly vyrobeny z HEA AlCoCrFeNi, HEA VNbTaMoW a HEC VNbTaMoW-C. Vyrobené vzorky se lišili ve zmíněných faktorech přípravy a na základě těchto rozdílů byly rozděleny do kategorií v rámci kterých byly porovnávány.

Na výsledcích se ukázalo, že použití vyššího počtu cyklů mechanické přípravy kulovým mletím má obecně příznivý vliv na výslednou hustotu materiálu. Dále je patrné, že vhodná výška slinovací teploty se odvíjí od obsahu C ve struktuře, kdy se při slinování vzorků HEC o různých koncentracích C na stejné teplotě s příbytkem C zvyšovala porozita. Toto mělo za důsledek obtížný průběh vyhodnocování tvrdosti pod vyšším zatížením, konkrétně HV1, kdy docházelo k častým znehodnocováním vtisků v důsledku kolapsu materiálu. Z výsledků této práce lze také pozorovat, že s růstem obsahu C ve struktuře dochází ke zvyšování tvrdosti pouze do 80 mol% C (HEC-80), načež při vyšší koncentraci C se v materiálu připraveném a slinutém za stejných metod a parametrů začne až příliš projevovat vliv porozity, který má za důsledek zjevné snížení tvrdosti materiálu.

Nejvhodnějšími výsledky této práce byly materiály vzorků HEC-50 2000dT a HEC-80 2000dT. Oba vzorky vykazovaly hustotu ~100 % a výskyt stabilní struktury. HEC-50 byl pozorován jakožto heterogenní materiál s přítomností lamelární struktury. Takováto struktura nenásleduje standardní požadavky HEC jakožto jednofázového materiálu, avšak vykazuje příznivé mechanické vlastnosti jako tvrdost až 16,3 GPa a Youngův modul pružnosti ~426 GPa. Nanotvrdost lamelárních oblastí s vyšším obsahem W byla 20,4 GPa oproti homogenním oblastem s vyšší koncentrací Nb a Ta 29,3 GPa. Tento materiál se v současnosti obtížně porovnává s literaturou, jelikož je relativně málo známý, avšak se zde poskytují příležitosti výzkumu lomové mechaniky založené na přítomnosti lamelární struktury. Známější materiál HEC-80 byl jednofázový s vysokou hustotou dosaženou za teploty 2000 °C, tedy o 100 °C nižší než uvedeno v literatuře. Předpokládaným důvodem je právě použití 10 cyklů mechanického zpracování kuličkovým mletím. Efekt tohoto mletí na mikrostrukturu byl efektivně pozorován na SEM snímcích materiálu HEA mletého různým počtem cyklů. Tento materiál vykazuje vysokou tvrdost až 20,4 GPa, a i ve srovnání s literaturou se jeví být nejvhodnějším kandidátem na aplikaci HEC VNbTaMoW-C.

Příprava HEC mísením prášku HEA a C je vhodné z více důvodů. Hlavním je usnadnění přesného dávkování C, jehož při mísení karbidů nelze dosáhnout. Neméně důležité je také omezení vlivu kyslíku při výrobě HEC z čistých kovů a grafitu. Tento způsob výroby však vyžaduje poznání a pochopení vstupující HEA, které jsou odlišné od jednotlivých prvků. Z tohoto důvodu je za cílem širší aplikace této potenciálně výhodnější metody přípravy vhodné tyto vlivy dále zkoumat.

6 Seznam použitých zdrojů

- [1] GEORGE, Easo P a Robert O RITCHIE. High-entropy materials. *MRS Bulletin*. 2022, **47**(2), 145–150. ISSN 0883-7694.
- [2] HACHÉ, Michel J R, Changjun CHENG a Yu ZOU. Nanostructured high-entropy materials. *Journal of Materials Research* [online]. 2020/03/18. 2020, **35**(8), 1051–1075. ISSN 0884-2914. Dostupné z: doi:DOI: 10.1557/jmr.2020.33
- [3] GEORGE, Easo P, Dierk RAABE a Robert O RITCHIE. High-entropy alloys. *Nature Reviews Materials* [online]. 2019, **4**(8), 515–534. ISSN 2058-8437. Dostupné z: doi:10.1038/s41578-019-0121-4
- [4] YE, 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*. 2004, **6**(5), 299–303. ISSN 1438-1656.
- [5] YE, Y F, Q WANG, J LU, C T LIU a Y YANG. High-entropy alloy: challenges and prospects. *Materials Today* [online]. 2016, **19**(6), 349–362. ISSN 1369-7021. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.026
- [6] AKRAMI, Saeid, Parisa EDALATI, Masayoshi FUJI a Kaveh EDALATI. High-entropy ceramics: Review of principles, production and applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports* [online]. 2021, **146**, 100644. ISSN 0927-796X. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.mser.2021.100644
- [7] SARKER, Pranab, Tyler HARRINGTON, Cormac TOHER, Corey OSES, Mojtaba SAMIEE, Jon-Paul MARIA, Donald W BRENNER, Kenneth S VECCHIO a Stefano CURTAROLO. High-entropy high-hardness metal carbides discovered by entropy descriptors. *Nature Communications* [online]. 2018, **9**(1), 4980. ISSN 2041-1723. Dostupné z: doi:10.1038/s41467-018-07160-7
- [8] CANTOR, B, I T H CHANG, P KNIGHT a A J B VINCENT. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2004, **375–377**, 213–218. ISSN 0921-5093. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257
- [9] AKRAMI, Saeid, Parisa EDALATI, Masayoshi FUJI a Kaveh EDALATI. High-entropy ceramics: Review of principles, production and applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports* [online]. 2021, **146**, 100644. ISSN 0927-796X. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.mser.2021.100644
- [10] YANG, X a Y ZHANG. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys. *Materials Chemistry and Physics* [online]. 2012, **132**(2), 233–238. ISSN 0254-0584. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.11.021

- [11] ZHANG, Yi a Yi-neng LV. On the nonisospectral modified Kadomtsev–Pevianshvi equation. *Journal of Mathematical Analysis and Applications* [online]. 2008, **342**(1), 534–541. ISSN 0022-247X. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jmaa.2007.12.032>
- [12] DING, Qingqing, Yin ZHANG, Xiao CHEN, Xiaoqian FU, Dengke CHEN, Sijing CHEN, Lin GU, Fei WEI, Hongbin BEI, Yanfei GAO, Minru WEN, Jixue LI, Ze ZHANG, Ting ZHU, Robert O RITCHIE a Qian YU. Tuning element distribution, structure and properties by composition in high-entropy alloys. *Nature* [online]. 2019, **574**(7777), 223–227. ISSN 1476-4687. Dostupné z: doi:[10.1038/s41586-019-1617-1](https://doi.org/10.1038/s41586-019-1617-1)
- [13] STEPANOV, N D, N Yu. YURCHENKO, M A TIKHONOVSKY a G A SALISHCHEV. Effect of carbon content and annealing on structure and hardness of the CoCrFeNiMn-based high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2016, **687**, 59–71. ISSN 0925-8388. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.103>
- [14] WU, Z, C M PARISH a H BEI. Nano-twin mediated plasticity in carbon-containing FeNiCoCrMn high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2015, **647**, 815–822. ISSN 0925-8388. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.224>
- [15] ZHANG, Rui-Zhi a Michael J REECE. Review of high entropy ceramics: design, synthesis, structure and properties. *Journal of Materials Chemistry A*. 2019, **7**(39), 22148–22162.
- [16] ABDELJAWAD, Fadi, Dan S BOLINTINEANU, Adam COOK, Harlan BROWN-SHAKLEE, Christopher DIANTONIO, Daniel KAMMLER a Allen ROACH. Sintering processes in direct ink write additive manufacturing: A mesoscopic modeling approach. *Acta Materialia* [online]. 2019, **169**, 60–75. ISSN 1359-6454. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.01.011>
- [17] DUSZA, Jan, Peter ŠVEC, Vladimír GIRMAN, Richard SEDLÁK, Elinor CASTLE, Tamás CSANÁDI, Alexandra KOVALČÍKOVÁ a Michael REECE. Microstructure of (Hf-Ta-Zr-Nb)C High-Entropy Carbide at Micro and Nano/Atomic Level. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2018, **38**. Dostupné z: doi:[10.1016/j.jeurceramsoc.2018.05.006](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.05.006)
- [18] FENG, Lun, William G FAHRENHOLTZ a Gregory E HILMAS. Low-temperature sintering of single-phase, high-entropy carbide ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* [online]. 2019, **102**(12), 7217–7224. ISSN 0002-7820. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1111/jace.16672>
- [19] ORRÙ, Roberto, Roberta LICHERI, Antonio Mario LOCCI, Alberto CINCOTTI a Giacomo CAO. Consolidation/synthesis of materials by electric current activated/assisted sintering. *Materials Science and Engineering: R: Reports* [online]. 2009, **63**(4), 127–287. ISSN 0927-796X. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.mser.2008.09.003>

- [20] BRAM, Martin, Alexander M LAPTEV, Tarini Prasad MISHRA, Kushnuda NUR, Moritz KINDELMANN, Martin IHRIG, Joao Gustavo PEREIRA DA SILVA, Ralf STEINERT, Hans Peter BUCHKREMER, Andrey LITNOVSKY, Felix KLEIN, Jesus GONZALEZ-JULIAN a Olivier GUILLON. Application of Electric Current-Assisted Sintering Techniques for the Processing of Advanced Materials. *Advanced Engineering Materials* [online]. 2020, **22**(6), 2000051. ISSN 1438-1656. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1002/adem.202000051>
- [21] CAVALIERE, Pasquale, B SADEGHI a A SHABANI. Spark Plasma Sintering: Process Fundamentals. In: Pasquale CAVALIERE, ed. *Spark Plasma Sintering of Materials: Advances in Processing and Applications* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2019, s. 3–20. ISBN 978-3-030-05327-7. Dostupné z: doi:[10.1007/978-3-030-05327-7_1](https://doi.org/10.1007/978-3-030-05327-7_1)
- [22] SONG, Shi-Xue, Zhi WANG a Guo-Pu SHI. Heating mechanism of spark plasma sintering. *Ceramics International* [online]. 2013, **39**(2), 1393–1396. ISSN 0272-8842. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.080>
- [23] BELHÁČ, Jakub. *Srovnání vybraných mechanických vlastností slitin hliníku a konstrukčních ocelí*. 2009
- [24] MACHÁČ, Miroslav. *Měření tvrdosti materiálů a zpracování zjištěných hodnot*. 2010
- [25] ČSN EN ISO 14577-1: *Kovové materiály – Instrumentovaná vnikací zkouška stanovení tvrdosti a materiálových parametrů – Část 1: Zkušební metoda*. 2. vyd. 2016
- [26] *Alumina - Aluminium Oxide - Al₂O₃ - A Refractory Ceramic Oxide* [online]. 2000. Dostupné z: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=52#>
- [27] *W6Mo5Cr4V2 High Speed Steel Bar* [online]. 2021. Dostupné z: <https://www.wixsteel.com/products/alloy-steel-bar/high-speed-steel-bar/w6mo5cr4v2>
- [28] *Srovnávací tabulka tvrdostí* [online]. 2020. Dostupné z: https://www.bogner.cz/docs/sortiment/srovnani_tvrdosti.pdf
- [29] ZHOU, P F, D H XIAO, Z WU a M SONG. Microstructure and mechanical properties of AlCoCrFeNi high entropy alloys produced by spark plasma sintering. *Materials Research Express* [online]. 2019, **6**(8), 0865e7. ISSN 2053-1591. Dostupné z: doi:[10.1088/2053-1591/ab2517](https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab2517)
- [30] ČSN EN ISO 6507-1: *Kovové materiály – Zkouška tvrdosti podle Vickerse – Část 1: Zkušební metoda*. 4. vyd. B.m.: Česká agentura pro standardizaci. 2018
- [31] OLIVER, W C a G M PHARR. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research* [online]. 2004, **19**(1), 3–20. ISSN 2044-5326. Dostupné z: doi:[10.1557/jmr.2004.19.1.3](https://doi.org/10.1557/jmr.2004.19.1.3)

- [32] XIAO, Jin-Kun, Hong TAN, Juan CHEN, Ashlie MARTINI a Chao ZHANG. Effect of carbon content on microstructure, hardness and wear resistance of CoCrFeMnNiCx high-entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2020, **847**, 156533. ISSN 0925-8388. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156533>
- [33] *A Guide to Scanning Microscope Observation* [online]. 2006. Dostupné z: https://www.jeol.com/applications/pdf/sm/844_en.pdf
- [34] *Different Interactions of the Incident Electron Beam to the Specimen* [online]. 2023. Dostupné z: <https://vaccoat.com/blog/electron-microscope/>
- [35] BIRKHOLZ, Mario. *Principles of X-ray Diffraction*. únor 2014
- [36] RAJA, Pandian Bothi, Kabilashen Readdyi MUNUSAMY, Veeradasan PERUMAL a Mohamad Nasir Mohamad IBRAHIM. 5 - Characterization of nanomaterial used in nanobioremediation. In: Hafiz M N IQBAL, Muhammad BILAL a Tuan Anh NGUYEN, ed. *Nano-Bioremediation: Fundamentals and Applications* [online]. B.m.: Elsevier, 2022, s. 57–83. ISBN 978-0-12-823962-9. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823962-9.00037-4>
- [37] LIU, Diqiang, Aijun ZHANG, Jiangang JIA, Junhu MENG a Bo SU. Phase evolution and properties of (VNbTaMoW)C high entropy carbide prepared by reaction synthesis. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2020, **40**(8), 2746–2751. ISSN 0955-2219. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.020>
- [38] CHEN, Hao, Zihao WU, Meiling LIU, Wanxiu HAI a Wenzhou SUN. Synthesis, microstructure and mechanical properties of high-entropy (VNbTaMoW)C5 ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2021, **41**(15), 7498–7506. ISSN 0955-2219. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.07.063>
- [39] VALÁŠEK, D, V POUCHLÝ a D SALAMON. Turning of high entropy alloy into high entropy carbides by modifying carbon content during reactive sintering. *Ceramics International* [online]. 2024, **50**(9, Part A), 15367–15372. ISSN 0272-8842. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.01.438>
- [40] JI, Wei, Zhengyi FU, Weimin WANG, Hao WANG, Jinyong ZHANG, Yucheng WANG a Fan ZHANG. Mechanical alloying synthesis and spark plasma sintering consolidation of CoCrFeNiAl high-entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2014, **589**, 61–66. ISSN 0925-8388. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.146>
- [41] CASTLE, Elinor, Tamás CSANÁDI, Salvatore GRASSO, Ján DUSZA a Michael REECE. Processing and Properties of High-Entropy Ultra-High Temperature Carbides. *Scientific Reports* [online]. 2018, **8**(1), 8609. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:[10.1038/s41598-018-26827-1](https://doi.org/10.1038/s41598-018-26827-1)

- [42] ČSN EN ISO 18754: *Jemná keramika (speciální keramika, speciální technická keramika) – Stanovení hustoty a zdánlivé pórovitosti*. 3. vyd. 2022
- [43] KRAL, C, W LENGAUER, D RAFAJA a P ETTMAYER. Critical review on the elastic properties of transition metal carbides, nitrides and carbonitrides. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 1998, **265**(1), 215–233. ISSN 0925-8388. Dostupné z: doi:[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(97\)00297-1](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(97)00297-1)
- [44] ZAID, Hicham, Jacob W STREMFEL, Koichi TANAKA, Michael LIAO, Mark S GOORSKY, Jenn-Ming YANG a Suneel KODAMBAKA. Mechanical properties of compositionally-rich body-centered cubic VNbTaMoW alloy. *Materialia* [online]. 2020, **12**, 100746. ISSN 2589-1529. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.mtla.2020.100746>
- [45] MOHANTY, S, T N MAITY, S MUKHOPADHYAY, S SARKAR, N P GURAO, S BHOWMICK a Krishanu BISWAS. Powder metallurgical processing of equiatomic AlCoCrFeNi high entropy alloy: Microstructure and mechanical properties. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2017, **679**, 299–313. ISSN 0921-5093. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.09.062>
- [46] LIU, Diqiang, Yaqing HOU, Junhu MENG, Aijun ZHANG, Jiasheng HAN a Junyan ZHANG. The significant influence of carbon content on mechanical and thermal properties of (VNbTaMoW)_{0.5}C_x high entropy carbides. *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2022, **42**(13), 5262–5272. ISSN 0955-2219. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.06.073>
- [47] LIU, Diqiang, Yaqing HOU, Aijun ZHANG, Jiasheng HAN, Junyan ZHANG, Junhu MENG a Hang SU. Experimental studies on critical compositions for fabricating single-phase high entropy carbides based on the calculated phase diagram of (VNbTaMoW)_{0.5}C_x (0 < x < 0.6). *Journal of the European Ceramic Society* [online]. 2021, **41**(15), 7488–7497. ISSN 0955-2219. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.08.037>
- [48] SENKOV, Oleg N, Daniel B MIRACLE, Kevin J CHAPUT a Jean-Philippe COUZINIE. Development and exploration of refractory high entropy alloys - A Review. *J. Mater. Res.* 2018, **33**(19).

7 Seznam symbolů

ΔG_{mix} [J]	...	Gibbsova volná energie mísení
ΔH_{mix} [J]	...	entalpie mísení
T [K]	...	absolutní teplota
ΔS_{mix} [J · K ⁻¹]	...	entropie mísení
R (= 8,314 J · K ⁻¹ · mol ⁻¹)	...	plynová konstanta
x_i [mol]	...	molární zlomek i -tého prvku
N [–]	...	celkový počet prvků
δ [–]	...	rozdíl atomárních velikostí
c_i [–]	...	atomární procento i -tého prvku
r_i [pm]	...	poloměr atomu i -tého prvku
\bar{r} [pm]	...	průměrný poloměr atomu
Ω_{ij} [–]	...	interakční parametr obecného roztoku
ΔH_{ij}^{mix} [J]	...	entalpie mísení mezi i -tým a j -tým prvkem
T_m [K]	...	teplota tavení
F [N]	...	síla (zatížení)
h [μm]	...	hloubka vtisku
t [s]	...	čas (výdrž)
p [MPa]	...	tlak
HV	...	tvrdost podle Vickerse
$d_{1,2}$ [mm]	...	délka úhlopříčky vtisku
d [mm]	...	aritmetický průměr délek $d_{1,2}$
P [mN]	...	zátěž (nanotvrdost)
s [mN · μm ⁻¹]	...	odtěžovací elastická tuhost (nanotvrdost)
E [MPa]	...	Youngův modul pružnosti

8 Seznam obrázků

Obrázek 1-1 Závislost Ω - δ [10]	5
Obrázek 1-2 EDS obraz z TEM: rozložení prvků v HEA FeNiCoCrPd [12]	6
Obrázek 1-3 Krystalové struktury HECer [15]	7
Obrázek 1-4 Tvorba a růst krčků mezi částicemi prášku při slinování [16]	9
Obrázek 1-5 Elektrické výboje u metod ECAS [20].....	10
Obrázek 1-6 Diagram SPS [21].....	11
Obrázek 1-7 Schématické zobrazení dat získaných z rozdílů zatížení a odtížení spolu s důležitými měřenými parametry; P [mN] je zátěž, h [μ m] je hloubka, s [$mN \cdot \mu m^{-1}$] je odtěžovací elastická tuhost [31].....	14
Obrázek 1-8 Objem elektronových interakcí a typy generovaných signálů [34].....	16
Obrázek 1-9 Difraktogram $Al_xCoCrFeNiCu$ HEA systému s různými hodnotami x; trojúhelníky označují FCC fázi, kosočtverce BCC fázi [4].....	17
Obrázek 1-10 Mikrostruktury AlCoCrFeNi při slinovacích teplotách (a) 900 °C, (b) 1000 °C, (c) 1100 °C, (d) 1150 °C, (e) 1200 °C, (e) 1250 °C [29].....	19
Obrázek 1-11 STEM (vlevo) a HAADF (vpravo) obrazy se zvýrazněnými atomárními pozicemi Hf, Ta, Zr a Nb (zelená) a C (červená) [17]	20
Obrázek 1-12 EDS vybraných prvků na hranici zrna HEC HfTaZrNb-C [17].....	21
Obrázek 1-13 EDS obraz obecné oblasti HEC CoCrFeMnNiC _{0,6} [32]	22
Obrázek 2-1 Rozměry produktu SPS a schéma zkoumaných vzorků	26
Obrázek 2-2 Umístění vpichů na vzorcích během měření tvrdosti podle Vickerse ..	29
Obrázek 3-1 Difraktogramy prášku HEA, HEA R10 1900 a AlCoCrFeNi 1200	32
Obrázek 3-2 Difraktogramy vzorků HEC	33
Obrázek 3-3 BSE (1000x, 5000x) snímky středové a okrajové oblasti AlCoCrFeNi	34
Obrázek 3-4 BSE (200x) snímky vzorků HEA ze středové oblasti	35
Obrázek 3-5 BSE (1000x) snímky vzorků HEA z okrajové oblasti	36
Obrázek 3-6 BSE (3000x) snímky vybraných vzorků HEC ze středové oblasti.....	37
Obrázek 3-7 BSE (500x, 1000x) snímky vzorku HEC-50 2000dT z okrajové oblasti	38
Obrázek 3-8 Snímek SEM vzorku HEC-80 2000dT z C ovlivněné okrajové oblasti.	38
Obrázek 3-9 EDS (5000x) vzorku HEC-50 2000dT	39
Obrázek 3-10 EDS (5000x) vzorku HEC-90 2000dT-L	40
Obrázek 3-11 EDS (5000x) vzorku HEC-90 2000dT-L s vyznačenými oblastmi o nižších koncentracích vybraných prvků.....	40
Obrázek 3-12 Snímky SM (40x, 100x) vpichů HV1 a HV0.1 ze středové a okrajové oblasti vzorku AlCoCrFeNi 1200.....	42
Obrázek 3-13 SM snímky (40x, 100x) umístění vpichů HV1 a HV0.1 v okrajové oblasti na vzorcích HEA 1900 a HEA R10 1900/15	43
Obrázek 3-14 SM snímky (40x) kolapsu/praskání indentů během měření tvrdosti HV1 ve středových oblastech jakožto porovnání HEC-50 (a) vůči křehčím HEC-80 (b),(c) a HEC-90 (d)	45
Obrázek 3-15 SEM snímek (5000x) trhlin pocházejících z indentu HV1 a jejich šíření napříč lamelární strukturou	46
Obrázek 3-16 SEM a SM snímky umístění vpichů z měření nanotvrdosti Berkovichovým indentorem na materiálu HEC-50 2000dT	48

9 Seznam tabulek

Tabulka 1.1 Rozsahy pro instrumentované vnikací zkoušky.....	12
Tabulka 1.2 Příklady tvrdostí vybraných zástupců materiálů [6, 26–29]	12
Tabulka 1.3 Rozsahy zkušebního zatížení pro zkoušky podle Vickerse [30].....	13
Tabulka 1.4 Krystalické struktury vybraných základních prvků	21
Tabulka 1.5 Shrnutí vlastností vybraných systémů HEA a HEC [17, 18, 29, 32, 37] 23	
Tabulka 2.1 Informace o materiálech použitých na výrobu vzorků	24
Tabulka 2.2 Složení a parametry úpravy zkoumaných vzorků.....	25
Tabulka 2.3 Parametry brusných a leštících cyklů (Struers – TegraPol-25)	27
Tabulka 2.4 Hodnoty teoretických hustot měřených materiálů.....	27
Tabulka 3.1 Vypočtené hodnoty relativní hustoty vzorků.....	30
Tabulka 3.2 Průměrné tvrdosti vzorků	41
Tabulka 3.3 Hodnoty tvrdosti a Youngova modulu pružnosti E měřených struktur vzorku HEC-50 2000dT	49

10 Seznam grafů

Graf 3-1 Srovnání hodnot naměřené relativní hustoty zkoumaných vzorků	31
Graf 3-2 Vývoj hodnot tvrdosti HV0.1 vzorků HEA v okrajové oblasti horizontální roviny v závislosti na vzdálenosti indentu od povrchu	44
Graf 3-3 Vývoj hodnot tvrdosti HV0.1 vzorků HEC-50 v okrajové oblasti horizontální roviny v závislosti na vzdálenosti indentu od povrchu	47
Graf 3-4 Vývoj hodnot tvrdosti HV0.1 vzorků HEC-80 a HEC-90 v okrajové oblasti horizontální roviny v závislosti na vzdálenosti indentu od povrchu	48