

**ČESKÉ VYSOKÉ
UČENÍ TECHNICKÉ
V PRAZE**

FAKULTA STROJNÍ



**DIPLOMOVÁ
PRÁCE**

2023

MINH

LA

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA STROJNÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ



DIPLOMOVÁ PRÁCE

Odolnost proti opotřebení slinuté vícesložkové slitiny HfNbTaTiZr zesílené nitridovou disperzí

Autor: Minh La

Studijní program: Výrobní inženýrství

Vedoucí práce: doc. Ing. Ladislav Cvrček, Ph. D.

RNDr. František Lukáč, Ph.D.

PRAHA 2023

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **La** Jméno: **Minh** Osobní číslo: **473433**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávající katedra/ústav: **Ústav materiálového inženýrství**
Studijní program: **Výrobní inženýrství**
Specializace: **Bez specializace**

II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

Odolnost proti opotřebení slinuté vícesložkové slitiny HfNbTaTiZr zesílené nitridovou disperzí

Název diplomové práce anglicky:

Wear resistance of sintered multicomponent alloy HfNbTaTiZr strengthened by nitride dispersion

Pokyny pro vypracování:

1. Na základě rešerše dostupné literatury vybrat optimální sintrovací parametry pro slitinu HfNbTaTiZr. 2. Příprava mechanicky legovaných prášků homogenní slitiny HfNbTaTiZr s různým obsahem dusíku. 3. Pomocí sintrování metodou SPS připravit kompaktní vzorky z těchto prášků. 4. Analýza fázového složení sintrovaných vzorků a jejich mikrostruktury. 5. Testovat vliv obsahu dusíku na podíl vzniklých fází a na mechanické vlastnosti slitiny. 6. Provedení testů mechanické odolnosti proti opotřebení na připravených vzorcích. 7. Diskuze vlivu mikrostruktury na naměřené vlastnosti.

Seznam doporučené literatury:

O. N. Senkov et. al., Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaNbHfZrTi alloy, Journal of Materials Science 47 (2012) 4062–4074
F. Lukac et. al., The origin and the effect of the fcc phase in sintered HfNbTaTiZr, Materials Letters 286 (2021) 129224
F. Lukac et. al., Spark plasma sintering of gas atomized high-entropy alloy HfNbTaTiZr, Journal of Materials Research 33 (2018) 3247–3257

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

doc. Ing. Ladislav Cvrček, Ph.D. ústav materiálového inženýrství FS

Jméno a pracoviště druhého(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) diplomové práce:

RNDr. František Lukáč, Ph.D. Ústav fyziky plazmatu AV ČR v.v.i.

Datum zadání diplomové práce: **31.03.2023** Termín odevzdání diplomové práce: **31.07.2023**

Platnost zadání diplomové práce: _____

doc. Ing. Ladislav Cvrček, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce

doc. Ing. Ladislav Cvrček, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

doc. Ing. Miroslav Španiel, CSc.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Diplomant bere na vědomí, že je povinen vypracovat diplomovou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v diplomové práci.

Datum převzetí zadání

Podpis studenta

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci vypracoval samostatně, a to výhradně s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury.

Nemám žádný závažný důvod proti užití školního díla ve smyslu § 60 zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon).

V Praze dne:

.....

Minh La

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat za poskytnuté vedení diplomové práce doc. Ing. Ladislavu Cvrčkovi, Ph.D. z Ústavu materiálového inženýrství ČVUT v Praze a RNDr. Františku Lukáčovi, Ph.D. z Ústavu fyziky plazmatu Akademie věd České republiky. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Radku Mušálkovi, Ph.D. za poskytnutí snímků SEM, doktorandům Ing. Janu Walterovi a Ing. Matěji Buřilovi za poskytnutou pomoc při měření opotřebení na vzorcích v laboratořích ČVUT a Ing. Karlu Tesařovi, Ph.D. za poskytnutí možnosti měření na konfokálním mikroskopu v laboratořích FJFI ČVUT.

Abstrakt

Refrakční vysokoentropická slitina HfNbTaTiZr dopovaná různým množstvím dusíku byla vyrobena práškovou metalurgií, mechanickým legováním a metodou SPS (Spark plasma sintering). Bylo zjištěno fázové složení, mikrostruktura, průměrná velikost zrna, tvrdost a tribologické vlastnosti při pokojové a zvýšené teplotě 800 °C. Dopováním dusíku vznikla dvoufázová slitina s krychlovou tělesně středěnou mřížkou a nitridy ve struktuře krychlově plošně středěné mřížky. Obsah nitridů mírně rostl s časem dopování a teplotou sintrování a měl pozitivní vliv na zjemňování zrna. Nejlepší kombinace mechanických a tribologických vlastností dosáhla slitina s obsahem dusíku 3,5 hm. % sintrovaná za teploty 1300 °C s ultra jemnozrnnou strukturou dosahující tvrdosti 1028 HV1 a mírou opotřebení $9,55 \cdot 10^{-4}$ mm³/Nm při pokojové teplotě a $2,88 \cdot 10^{-3}$ mm³/Nm při teplotě 800 °C.

Klíčová slova: Refrakční vysokoentropická slitina, SPS, vytvrzení disperzí nitridů, ultrajemnozrnná mikrostruktura, míra opotřebení, zkouška za zvýšené teploty

Abstract

A refractory high entropy alloy HfNbTaTiZr doped with different amounts of nitrogen was produced with powder metallurgy, mechanical alloying and the SPS (Spark plasma sintering) method. The analysis of phase composition, microstructure, average grain size, hardness and tribology properties was performed at room temperature and at elevated temperature of 800 °C. With nitrogen doping, a two-phase alloy was created with a body centered cubic matrix and nitrides with a face centered cubic structure. The nitride ratio was slightly increasing with doping time and sintering temperature and positively influenced the formation of fine grains. The best combination of mechanical and tribology properties was achieved in the alloy with 3,5 wt. % nitrogen sintered at 1300 °C with ultra fine grain structure achieving a hardness of 1028 HV1 and a wear rate of $9.55 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ at room temperature and $2.88 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ at 800 °C.

Keywords: Refractory high entropy alloys, Spark plasma sintering, Dispersed nitride hardening, Ultra fine grain microstructure, Wear resistance, Elevated temperature testing

Obsah

OBSAH.....	5
1 ÚVOD	10
2 VYSOKOENTROPICKÉ SLITINY	11
2.1 HEA HfNbTaTiZr.....	12
2.2 POTENCIÁL HEA	16
3 TECHNOLOGIE TVORBY SLITIN	18
3.1 TAVENÍ ELEKTRICKÝM OBLOUKEM	18
3.2 PRÁŠKOVÁ METALURGIE	19
3.2.1 <i>Mechanické legování</i>	20
3.2.2 <i>Hot Isostatic Pressing</i>	22
3.2.3 <i>Aditivní technologie</i>	23
3.2.4 <i>Metal Injection Molding</i>	26
3.2.5 <i>Sintrování</i>	28
3.2.6 <i>Spark Plasma Sintering</i>	29
4 TESTOVÁNÍ MECHANICKÝCH A CHEMICKÝCH VLASTNOSTÍ	31
4.1 TVRDOST	31
4.2 TRIBOLOGIE	33
4.2.1 <i>Koeficient tření</i>	33
4.2.2 <i>Opotřebení</i>	34
4.3 RENTGENOVÁ DIFRAKCE (XRD).....	36
4.4 SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE	37
4.4.1 <i>Energeticky disperzní spektroskopie (EDS)</i>	38
4.5 VYHODNOCENÍ VELIKOSTI ZRNA	39
4.6 KONFOKÁLNÍ MIKROSKOPIE	40
5 PRAKTICKÁ ČÁST	41
5.1 PŘÍPRAVA SLITINY	41
5.2 CHEMICKÉ SLOŽENÍ	43
5.3 FÁZOVÉ SLOŽENÍ	44
5.4 MIKROSTRUKTURA	48
5.5 TVRDOST	51
5.6 TRIBOLOGICKÉ VLASTNOSTI	52
5.7 OPTIMÁLNÍ SINTROVACÍ PARAMETRY A OBSAH DUSÍKU	61
6 ZÁVĚR.....	62
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	63

SEZNAM POUŽITÝCH OBRÁZKŮ A TABULEK	69
--	----

Seznam použitých zkratk a značení

BCC	Body centered cubic	Kubická prostorově středěná struktura
BJ	Binder jetting	Trysk pojiva do práškové lože
CRT	Cathode-ray tube	Katodová trubice
EBM	Electron beam melting	Tavení elektronovým paprskem
EDS	Energy dispersive spectroscopy	Mikroskopie energetické disperze
FCC	Face centered cubic	Kubická plošně středěná struktura
HCP	Hexagonal close-packed	Hexagonální těsně uspořádaná struktura
HEA	High entropy alloy	Vysokoentropická slitina
HIP	Hot isostatic pressing	Izostatická komprese za tepla
HPT	High pressure torsion	Vysokotlaký krut
LC	Laser cladding	Laserové plátování
LMD	Laser metal deposition	Laserová depozice kovu
MIM	Metal injection molding	Plastické vstřikování kovů
NDT	Non-destructive testing	Nedestruktivní zkouška
NNS	Near net shape	Skoro hotové díly
PM	Powder metallurgy	Prášková metalurgie
ppm	Parts per million	Počet částic na jeden milion
rpm	Revolutions per minute	Počet otáček na minutu
SEM	Scanning electron microscopy	Skenovací elektronová mikroskopie
SLM	Selective laser melting	Selektivní laserové tavení
SPS	Spark plasma sintering	Sintrování plazmatickým výbojem
UFG	Ultra fine grain	Ultra jemnozrná struktura
Wt%	Percent by mass	Hmotnostní procento

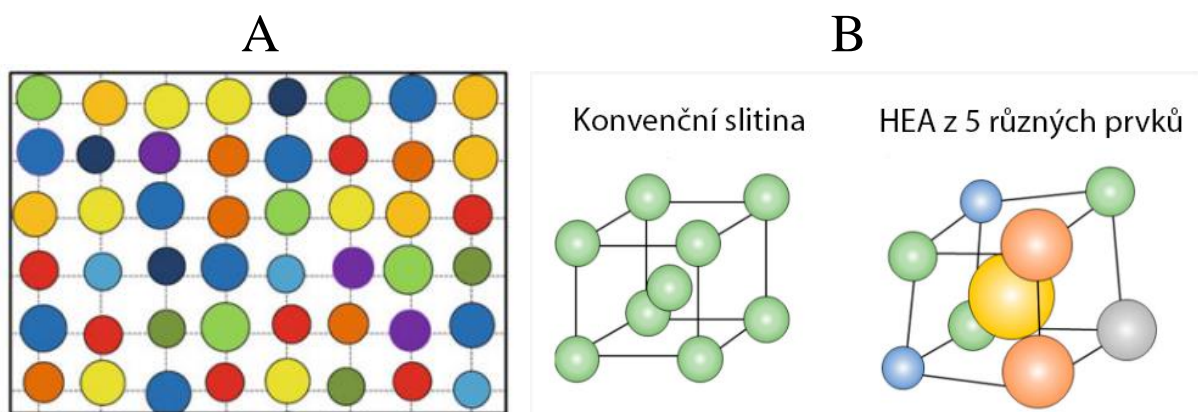
1 Úvod

V rámci novodobých pokročilých technologií a nároků na ekologii, bezpečnost a úsporu nákladů se zvyšují požadavky na standardně používané materiály. Inovativní alternativou ke konvenčním slitinám jsou vysokoentropické slitiny. Mezi atraktivní vlastnosti těchto slitin patří dobrá odolnost vůči oxidaci, únavě, opotřebením, tečením, dobrý poměr pevnosti k hmotnosti, dobré mechanické vlastnosti za zvýšené teploty a mnoho dalších. Vlastnosti lze ještě zlepšit volbou správného tepelného zpracování, deformačním zpevněním či rovnoměrnou disperzí.

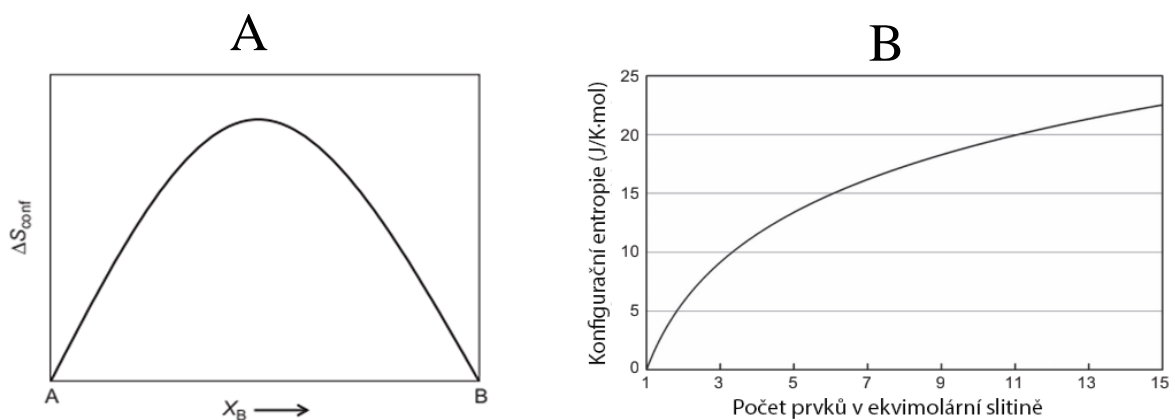
Tato práce se zaměřuje na refrakční vysokoentropickou slitinu HfNbTaTiZr dopovanou různými množstvími dusíku vyrobenou pomocí práškové metalurgie, mechanického legování a sintrováním metodou SPS. Cílem bude zkoumat vliv obsahu dusíku na výslednou mikrostrukturu, fázové složení, mechanické a tribologické vlastnosti. Na základě těchto parametrů budou zvoleny optimální sintrovací podmínky dané slitiny.

2 Vysokoentropické slitiny

Vysokoentropické slitiny (HEA – z anglického high entropy alloys), také nazývané multikomponentní, jsou speciálním druhem slitin, v nichž je zastoupeno minimálně 5 prvků v ekvimolárním či skoro ekvimolárním stavu, tedy každý z daných prvků je ve slitině zastoupen stejným procentuálním podílem – na rozdíl od konvenčních slitin, ve kterých je přítomný dominantní prvek a dílčí podíl doprovodných (legujících) prvků. Slitiny jsou charakteristické vysokou mřížkovou deformací v rámci různé velikosti atomů (obrázek 1A a 1B), vysokou hodnotou entropie, jelikož konfigurační entropie roste s počtem prvků ve slitině (obrázek 2A) a je nejvyšší při rovnoměrném zastoupení prvků (obrázek 2B), pomalou difúzí oproti konvenční slitině a synergickým působením prvků podobným kompozitům (koktejlovým efekt) [1-3].



Obrázek 1: Schématické znázornění krystalické struktury HEA s 10 různými prvky (A) [1]; srovnání struktury konvenční slitiny a HEA (B) [2]



Obrázek 2: Konfigurační entropie je maximální při rovnoměrném zastoupení v binárním systému (A) a konfigurační entropie roste s počtem prvků ve slitině (B) [3]

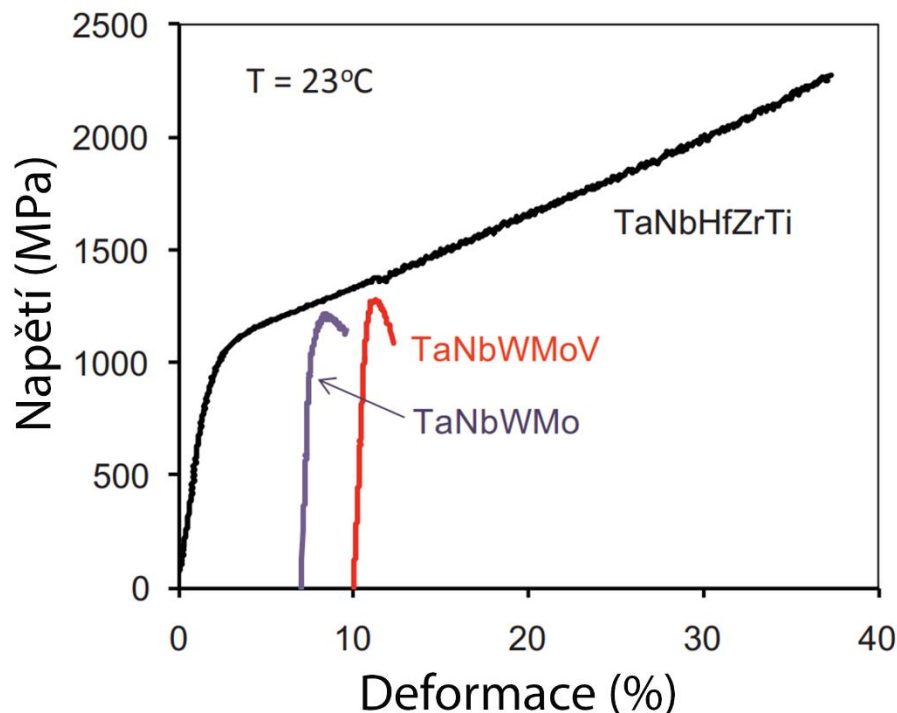
O vysokoentropické slitiny se začali zajímat zcela nezávisle na sobě koncem 20. století dva vědci – Brian Cantor ze Spojeného království a Jien-Wei Yeh z Taiwanu. Jejich oficiální publikace byly zveřejněné až v roce 2004. Cantorovi se jako prvnímu podařilo již při jeho raných experimentech vytvořit HEA slitinu s 20 prvky v ekvimolární rovnováze, tedy každý prvek zastupoval 5 % slitiny, což je doposud maximální množství prvků, které je možné v HEA slitině mít [4]. O rozšíření HEA do povědomí vědecké sféry se zasloužil profesor Srinivasa Ranganathan svou publikací “Alloyed pleasures — multimetallic cocktails” v roce 2003, kde uvedl HEA od Yeha. V důsledku toho se začaly tyto slitiny velmi intenzivně zkoumat, najednou tu bylo zcela neprobádané území nových materiálů s neznámými vlastnostmi, které by mohly nabídnout alternativní volbu ke konvenčním slitinám používaným skrz mnohá odvětví, ať automotive, letectví, energetika či lékařství.

Kombinací 40 různých prvků (vyjma prvků které jsou radioaktivní, toxické, vzácné či až moc obtížně zpracovatelné), kde by se složení slitin lišilo o 1 %, by vzniklo celkem 10^{78} možných slitin. Pro srovnání, v celé galaxii je celkem 10^{66} atomů [3]. Současně existují dvě skupiny vysokoentropických slitin zkoumaných v důsledků jejich excelentních mechanických vlastností – Cantorské HEA s jednofázovou FCC strukturou, jejímž nejznámějším zástupcem je CrMnFeCoNi a Senkovské HEA složené z refrakčních prvků, například HfNbTaTiZr, na kterou bude tato diplomová práce zaměřena.

2.1 HEA HfNbTaTiZr

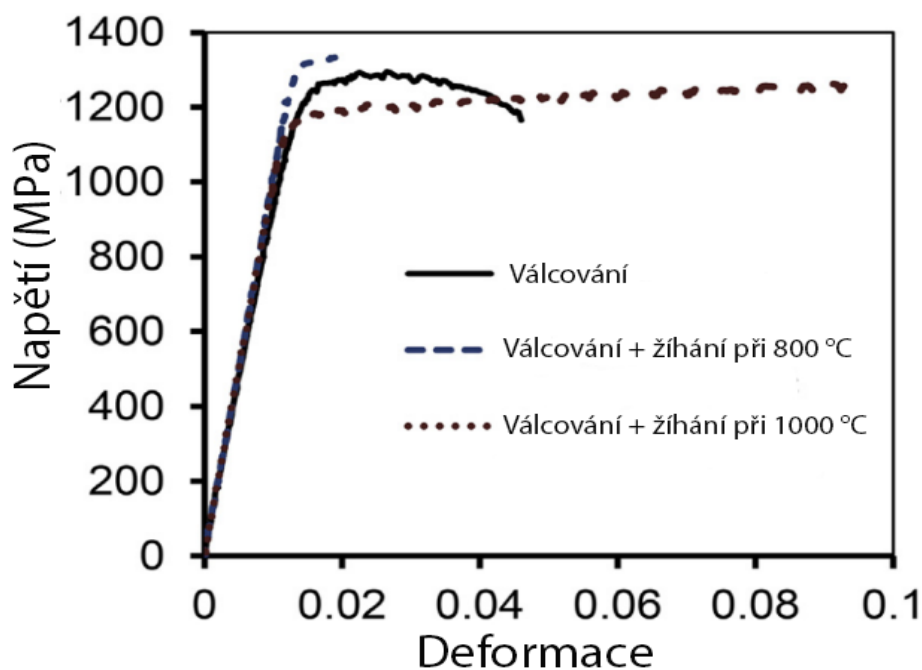
O. N. Senkov začal poprvé zkoumat vysokoentropickou slitinu HfNbTaTiZr vytvořenou elektrickým obloukem ve vakuu a metodou HIP v roce 2011. Slitina vykazuje velmi vysokou smluvní mez kluzu v tlaku $\sigma_{0.2} = 929 \pm 15$ MPa a posléze konstantní zpevňování $\gamma = d\sigma/d\varepsilon = 3360$ MPa při pokojové teplotě.

Na obrázku 3 je vyobrazena napěťová charakteristika slitiny HfNbTaTiZr při pokojové teplotě společně s dalšími dvěma vysokoentropickými slitinami NbMoTaVW a NbMoTaW, které byly předmětem zkoumání v předešlých Senkovských publikacích týkajících se HEA. Slitina HfNbTaTiZr byla deformována až do 50% tlakové deformace při pokojové teplotě a nevykazovala žádné známky porušení [5].



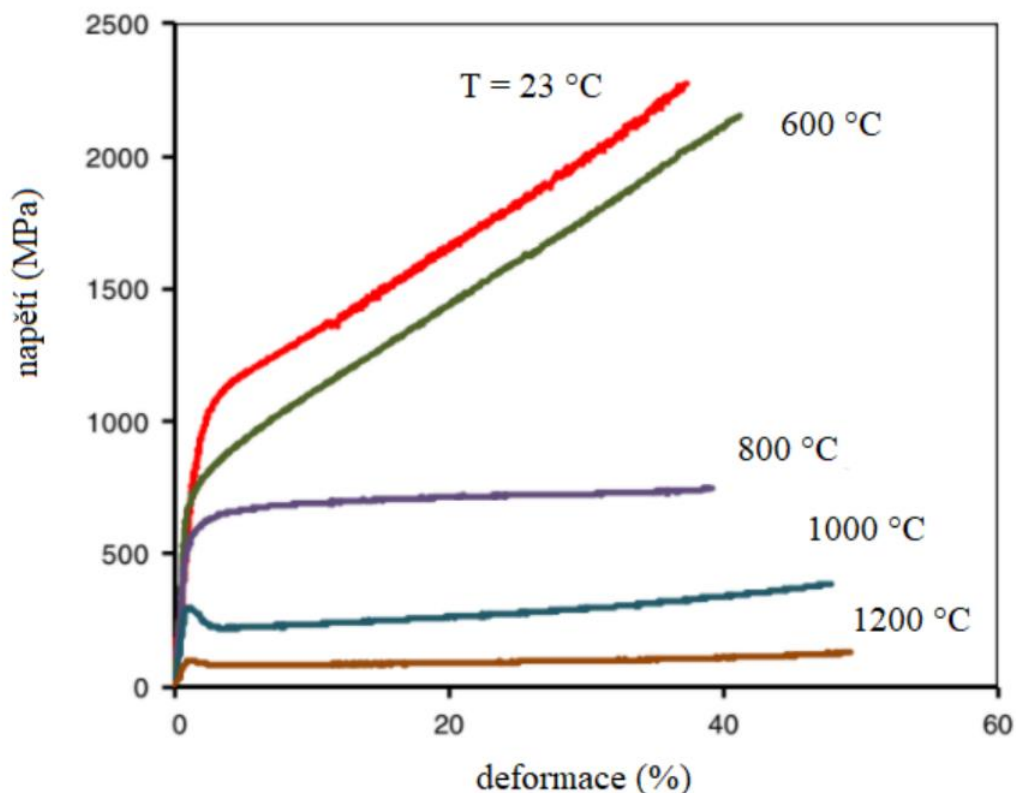
Obrázek 3: Napěťová charakteristika vybraných HE slitin [5]

Slitinu se také podařilo válcovat za studena, čímž se řadí mezi první HEA slitinu s BCC strukturou, kterou se povedlo takto zpracovat [6]. Slitina byla válcováním zredukovaná o 86,4 % své původní tloušťky. Mez kluzu válcované slitiny je 1295 MPa s tažností 4,7 %, po žihání při 1000 °C po dobu 2 hodin měla slitina mez kluzu 1262 MPa s tažností 9,7 % (obrázek 4).



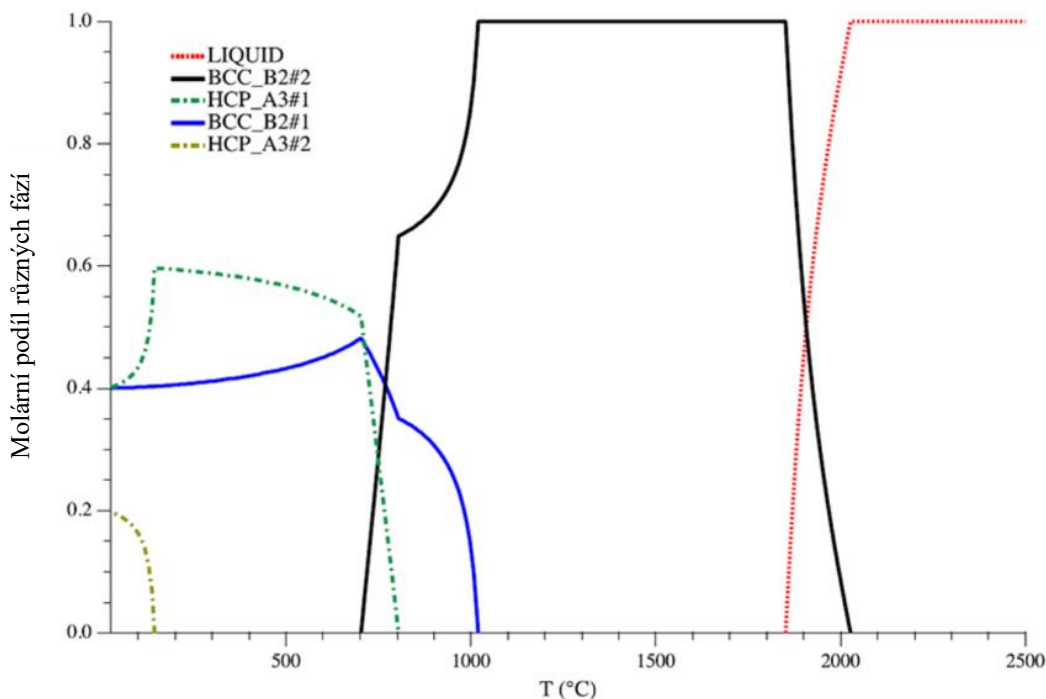
Obrázek 4: Napěťová charakteristika slitiny HfNbTaTiZr při různých modifikacích válcování a žihání [6]

V další publikaci byla slitina vystavena deformační kompresi a sledovala se napěťová charakteristika za různé teploty (Obrázek 5). V rozmezí teplot 23 °C až 600 °C je slitina kontinuálně zpevňovaná, při vyšších teplotách mez kluzu rapidně klesá, kdy při teplotě 1200 °C je mez kluzu desetkrát nižší oproti hodnotě při pokojové teplotě a dochází k úplné dynamické rekrytalizaci [7].



Obrázek 5: Napěťová charakteristika slitiny HfNbTaTiZr měřená v kompresi za různých teplot [7]

Schuh ve své publikaci popisuje fázové složení slitiny HfNbTaTiZr (obrázek 6). Při teplotách zhruba od 1020 °C až do teploty solidu je slitina přítomná v jednofázové struktuře BCC. Mezi teplotami 800 a 1020 °C klesá stabilita slitiny a jsou přítomny dvě BCC struktury, jedna bohatší na hafnium a zirkonium, druhá na tantal a niob [8]. Se snižující se teplotou nahradí strukturu BCC bohatou na hafnium a zirkonium struktura HCP. Do 800 °C lze tedy ve slitině očekávat kombinaci BCC a HCP struktury a nad touto teplotou pouze strukturu BCC, ať už jednofázovou či dvoufázovou.



Obrázek 6: Podíl fází BCC a HCP ve slitině HfNbTaTiZr v závislosti na teplotě [8]

V dalších publikacích bylo zkoumáno precipitační zpevnění a proces stárnutí slitiny HfNbTaTiZr. Precipitačním zpevněním bylo dosaženo meze kluzu 1597 MPa s tažností nad 50 % [9], jedná se o 50 % nárůst oproti Senkovským výsledkům [5]. Zároveň byla zaznamenána vysoká mez kluzu 356 MPa při teplotě 1200 °C, což činí čtyřnásobné zlepšení oproti precipitačně nezpevněné slitině. Bylo také zjištěno, že při žihání na teplotě 1450 °C po dobu 168 h dochází k dekompozici fází.

Proces stárnutí byl zkoumán na homogenizačně žíhané (1200 °C, 24 h) slitině HfNbTaTiZr při teplotách 600 až 1000 °C v rozsahu 1 až 100 hodin. Byl zjištěn nárůst tvrdosti z 370 HV na tvrdost 500 HV při stárnutí při 600 °C po dobu 10 h. Vytvrzení je spojeno s precipitací HCP částic bohatých na hafnium a tantal v BCC matici slitiny [10]. Při stárnutí na teplotě 800 °C byla pozorována další formace HCP struktury, efekt zpevnění byl ale podstatně nižší v důsledku většího rozměru částic. V obou případech narůstal podíl HCP fáze s rostoucí dobou stárnutí.

Zveřejněna byla řada dalších publikací [11-17], kde slitina byla vytvořena práškovou metalurgií a následně zpracována mechanickým legováním, sintrováním, metodou HIP, SPS a HPT. Motivací pro užití metody SPS bylo ukázat, kam se může aditivní výroba dostat, kdyby umožňovala aplikovaný tlak, který je výhodou SPS, a vysokou teplotu ohřevu (oproti HIP). Slitina z atomizovaného prášku sintrovaná metodou SPS má tvrdost v rozmezí 350 až 360 HV1 [11].

2.2 Potenciál HEA

Přestože mnoho pokročilých a komplexních aplikací stále používá konvenční slitiny, existuje neustálá poptávka po materiálech s lepší výkonností, ať už je to z důvodu konkurenceschopnosti na trhu, vědeckého bádání, ohleduplnosti k životnímu prostředí či zvýšené odpovědnosti k výrobku. Vyšší životnost součástí sníží náklady na její výměnu a sníží materiálovou spotřebu. Vyšší účinnost přeměny energie při vyšší teplotě a vyšší tlakové provozní podmínky v motorech zlepšují účinnost, což snižuje spotřebu paliva, náklady na výrobu a znečištění ovzduší. Mezi pokročilé aplikace vyžadující nové či zlepšené materiály patří [3]:

- 1.) Materiály pro motory – vyšší pevnost za zvýšené teploty, odolnost vůči oxidaci, odolnost vůči vysokoteplotní korozi a tečení (creepu)
- 2.) Materiály pro jadernou energetiku – vyšší pevnost za zvýšené teploty, houževnatost odolávající poškození ozářením
- 3.) Nástrojové materiály – zlepšená pevnost a houževnatost při pokojové a zvýšené teplotě, odolnost vůči opotřebení, korozi a oxidaci, nárazová pevnost, nízký koeficient tření
- 4.) Spalovny odpadu – zvýšená pevnost za zvýšené teploty, odolnost vůči opotřebení, korozi a oxidaci
- 5.) Chemické závody – zlepšená odolnost vůči korozi, odolnost vůči opotřebení a kavitám pro chemické potrubní systémy, čerpadla a mixéry
- 6.) Námořní stavby – zlepšená odolnost vůči korozi a erozi v mořské vodě
- 7.) Žáruvzdorné rámy pro vícepodlažní budovy – vyšší pevnost za zvýšené teploty, které by měla vydržet při výskytu požáru
- 8.) Vysokofrekvenční komunikační materiály – vysoký elektrický odpor a magnetická permeabilita při frekvencích vyšších než 3 GHz

Doposud bylo navrženo a studováno velké množství různých složení. Mezi speciální druhy HEA, kromě refrakčních HEA zmíněných výše, patří:

Vysokoentropické superslitiny

Niklové superslitiny umožnily tvorbu mnoha vysokoteplotních strojírenských technologií zejména v letectví, energetice a ropném a plynárenském sektoru. Jedním z novějších zlepšení vlastností těchto slitin je přidavek Re a Ru, který zlepšuje creepové vlastnosti, ale navyšuje hustotu a cenu. Jako alternativní řešení se nabízí vysokoentropická slitina $Al_xCo_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{(0.5-x)}$ s FCC γ maticí a s 63 % podílem rovnoměrně rozložených $L1_2 \gamma'$ částic po tepelném zpracování. V porovnání s IN718 má vyšší tvrdost mezi pokojovou teplotou a teplotou 1000 °C a nad teplotou 800 °C, kdy tvrdost IN718 drasticky klesá vlivem přeměny γ'' do δ fáze, si vysokoentropická superslitina udržuje vysokou hodnotu tvrdosti. Při 1000 °C má tvrdost HV 280, což je 3x vyšší než hodnota tvrdosti IN718 při této teplotě [1].

HEA tvrdé povlaky

Povlaky vytvořené z prášků $AlCoCrFeMo_{0.5}NiSiTi$ a $AlCrFeMo_{0.5}NiSiTi$ dosahují po precipitačním vytvrzení tvrdosti HV962 a HV990, mají zlepšenou odolnost vůči opotřebení ve srovnání s oceli SUJ2 a SKD61 a mají dobrou odolnost vůči oxidaci až do teploty 1100 °C [1].

HEA difúzní bariéry

Byly zkoumány i HEA s vysokou teplotní stabilitou na tvorbu difúzní bariéry, aby se zabránilo rychlé interdifúzi sousedních materiálů nebo tvorbě škodlivých sloučenin, které vedou k brzkému selhání mikroelektronických zařízení. Mezi tyto HEA se řadí $NbSiTaTiZr$, $AlCrRuTaTiZr$ či $(AlCrTaTiZr)N$ [1].

HEA odolné vůči iradiaci

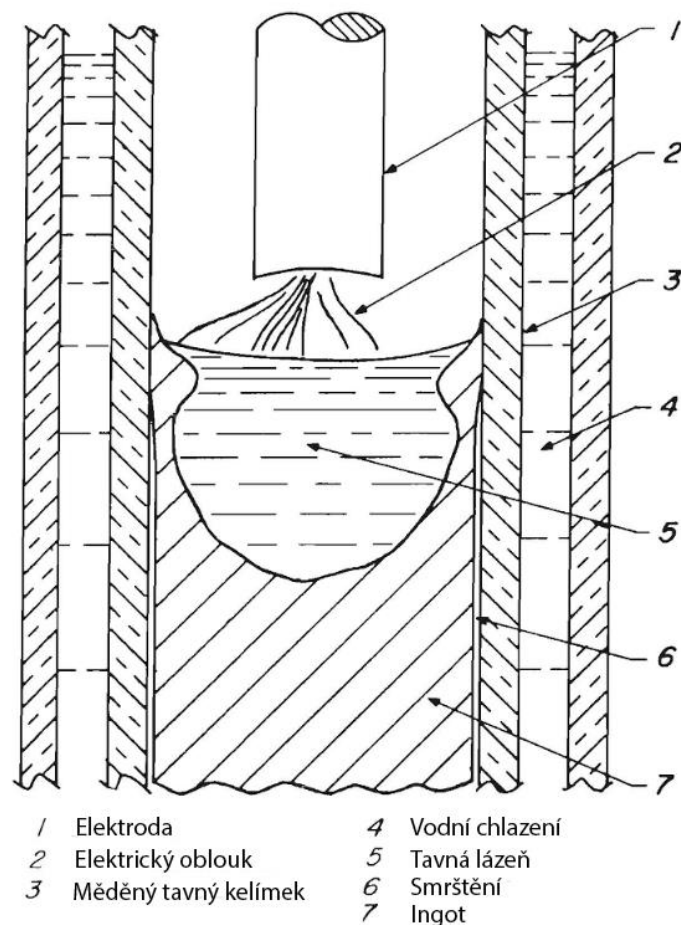
Iradiace částic vysokoentropické slitiny vytváří uvnitř slitiny atomový posun a teplotní výkyvy. Vysoká mřížková deformace HEA usnadňuje amorfizaci ozářených částic, následovanou lokálním tavením a rekrytalizací důsledkem teplotních výkyvů [1]. Tento proces zanechává mnohem menší počet defektů v HEA než v konvenčních slitinách, čímž se stávají výbornými kandidáty pro nové nukleární materiály. HEA na bázi Hf-Nb-Zr má vysokou odolnost vůči poškození ozářením.

3 Technologie tvorby slitin

3.1 Tavení elektrickým obloukem

Refrakční materiály jsou charakteristické vysokou teplotou tání přesahující 2000 °C, a proto existuje jen omezené množství technologií, které dokážou tyto materiály zpracovat. Jedno ze zařízení, které je toho schopné dosáhnout, je oblouková pec [4–9].

Na obrázku 7 je schematické znázornění vakuové obloukové pece s tavitelnou elektrodou a s vnitřním chlazením tavného kelímku. Elektroda (1) je tavena teplem vzniklého stejnosměrného elektrického oblouku (2), který je udržován mezi elektrodou a tavnou lázní (5). Běžně se tavná lázeň rozprostírá až ke stěnám měděného tavného kelímku (3), který je vnitřně chlazen vodou (4). Velikost a tvar tavné lázně je závislý na podmínkách převládajících během tavení, zejména na proudu a potenciálu oblouku [17]. Roztavený kov tuhne v kontaktu se studenou stěnou kelímku a smršťuje se natolik, že ponechává mezeru (6) mezi ingotem a stěnou kelímku.



Obrázek 7: Schematické znázornění vnitřku obloukové pece [17]

3.2 Prášková metalurgie

Technologie práškové metalurgie (PM) má velké množství výhod, mezi které se řadí:

- Efektivita produkčních nákladů – oproti jiným technologiím, jako je například tváření či obrábění, je redukován počet operací, množství použité energie a má nejvyšší hodnotu využití materiálu (přes 95 %) [18]
- Zpracování materiálů s vysokou teplotou tavení – refrakční materiály jako wolfram, tantal či molybden jsou velmi křehké v odlévaném stavu a získat taveninu ke zpracování bývá většinou dost obtížné
- Produkce materiálů s kontrolovanou mikrostrukturou/porozitou – získá lepší mechanické vlastnosti
- Získá produktů komplexního tvaru – odpadá nutnost spojování dílčích kusů
- Kombinování běžně nemísitelných materiálů – slinuté karbidy, diamantové řezné nástroje

Manipulace s kovovým práškem s sebou nese jistou míru rizika. Částice jsou velmi malé a mohou být odnášeny vzduchem, čímž se člověk vystavuje možnému kontaktu prášku s očima či riziku vdechnutí. Částice také mají vysokou hodnotu povrchu k objemu a v kombinaci s reaktivní povahou zpracovaných materiálů může dojít k explozi již při kontaktu prášku se vzduchem. Citlivost materiálů ke kontaminaci a vzniku karbidů, oxidů a nitridů, což degraduje výsledné vlastnosti produktu, je vysoká a je mnohdy nutné použít ochrannou atmosféru (argon).

Existuje několik možností, jak kovový prášek vytvořit [19] [20]:

- Redukce z tuhého roztoku – dlouho zaběhlá a nejčastěji používaná metoda na tvorbu železného prášku. Ruda je drcena a míchána s koksem, vsunuta do kontinuální pece, kdy díky redukcí zůstane kovový „koláč“, který je dále drcen, separují se nekovové částice a poté je proséván za vzniku prášku. Jelikož nedochází k žádné operaci rafinace, čistota prášku je zcela závislá na čistotě suroviny. Refrakční materiály lze také zpracovat redukcí vodíku z oxidů.

- Elektrolýza – nejčastěji používaná pro výrobu měděného prášku. Princip je stejný jako u galvanického pokovování, přičemž jsou parametry nastaveny tak, aby se tvořil sypký nános prášku místo hladké přilnavé vrstvy na katodě.
- Atomizace – proces při kterém je roztavený kov rozdělen do malých kapiček a rychle zmražen předtím, než se kapky dostanou do vzájemného kontaktu nebo do kontaktu s pevným povrchem. Pro rozdělení roztaveného kovu se používá plyn (nejčastěji dusík nebo argon), kdy je získán sferoidizovaný tvar částice vhodný pro další zpracování metodou HIP, nebo kapalina (nejčastěji voda), kdy je naopak dosaženo atypického tvaru částice vhodného pro konstrukční součásti.
- Mechanické rozmělnění – křehké materiály jsou drceny kovovými kuličkami v mlýncích. Běžně používané je pro intermetalické materiály a feroslitiny. Proces známý jako Coldstream Process nachází stále větší uplatnění pro výrobu velmi jemných prášků, které jsou potřebné pro vstřikování. Materiál z hrubě atomizovaného prášku je přiváděn proudem plynu pod tlakem přes Venturiho trubici a je ochlazen, čímž je zkřehnut adiabatickou expanzí plynu před dopadem na cíl, kde je následně roztříštěn.

3.2.1 Mechanické legování

Pro tvorbu slitin z práškové metalurgie je třeba jednotlivé prvky smíchat do homogenní směsi. Jednou z metod míchání je mechanické legování, kdy jsou kovové prášky vsazeny do mlecího mlýnku společně s mlecím médiem v podobě kovových kuliček, které jsou většinou z oceli či WC+Co. Jedná se o vysokoenergetický proces, při kterém mezi částicemi dochází ke svařování za studena a jejich následnému rozmělnění [21]. Díky tomu lze získat částice o velikosti několika mikronů během pár minut mletí.

Na obrázku 8 je znázorněné schéma vnitřku planetárního mlecího mlýnku, kdy se mlýnek otáčí kolem své vlastní osy a za pomoci podpůrného disku je ještě otáčen kolem osy zařízení. Vlivem protichůdného procesu otáčení a odstředivé síly jsou kuličky vrženy na protější stěnu a dochází k nárazu, který je ještě zesílen, pokud do sebe navzájem kuličky narazí [22].

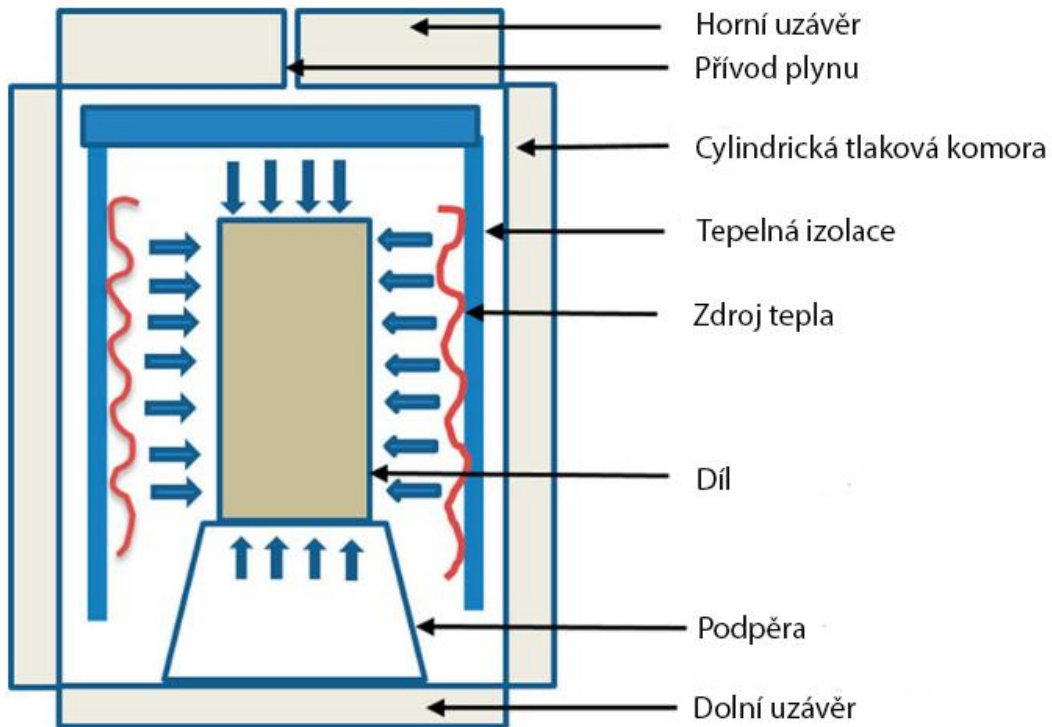


Obrázek 8: Schematické znázornění vnitřku mlecího mlýnku [22]

Hmotnostní poměr mezi kuličkami a práškem bývá obvykle 10:1. Obecně platí, že čím je hmotnostní poměr vyšší, tím rychleji dochází k mechanickému legování, jelikož větší počet kuliček zvýší počet kolizí na jednotku času. Zároveň s vyšší frekvencí kolizí dochází k nárůstu teploty mletí, což má za následek rychlejší proces difúze. Mletí je prováděno za přítomnosti inertního plynu (většinou argonu), jelikož jsou kovy náchylné na oxidaci, jež by měla za následek snížení výsledných mechanických vlastností. Po úspěšném vytvoření homogenní směsi je třeba ji zformovat do výsledného tvaru.

3.2.2 Hot Isostatic Pressing

Jedna z metod formování prášku HEA [5–7] je izostatická komprese za tepla (HIP). Prášek je formován ve stlačovací komoře při vysokém tlaku (100-200 MPa) a teplotách od 900 do 1250 °C [23] a stlačován inertním plynem rovnoměrně ze všech stran (obrázek 9). Výsledný produkt je izotropní s minimální pórovitostí.



Obrázek 9: Schéma zařízení pro HIP [23]

Materiál a tloušťka stěny stlačovací komory jsou důležitými parametry při designu součásti z PM HIP. Stlačovací komora by měla splňovat následující požadavky:

- Musí být dostatečně pevná, aby si zachovala tvar a rozměry před i během HIP
- Musí být měkká a tvárná při teplotě HIP
- Musí být kompatibilní se zpracovaným práškem a nesmí pronikat ani nijak reagovat s práškem
- Musí být nepropustná jak při nízkém, tak i vysokém tlaku
- Musí být svařitelné pro bezpečné zapečetění a snímatelné po HIP

Během HIP není smršťování stlačovací komory izotropní a závisí na materiálu, celkové geometrii, tloušťce stěny a umístění svarů.

Metoda oplývá velkým množstvím výhod, mezi které se řadí:

- Kvalitní a výkonné komponenty díky jemnozrnné a izotropické mikrostruktuře
- Redukce množství svarů na komplexních součástech
- Vysoké zahuštění bez segregace
- Designová flexibilita – kompozitní materiály [24], volnost velikosti dílu a produkce, produkce skoro hotových dílů (NNS)
- Snížení nákladů – snížení potřeby obrábění, výroba jednoho komplexního kusu dílu místo většího množství sestavy, nižší spotřeba a jednodušší NDT
- Snížená zátěž na životní prostředí

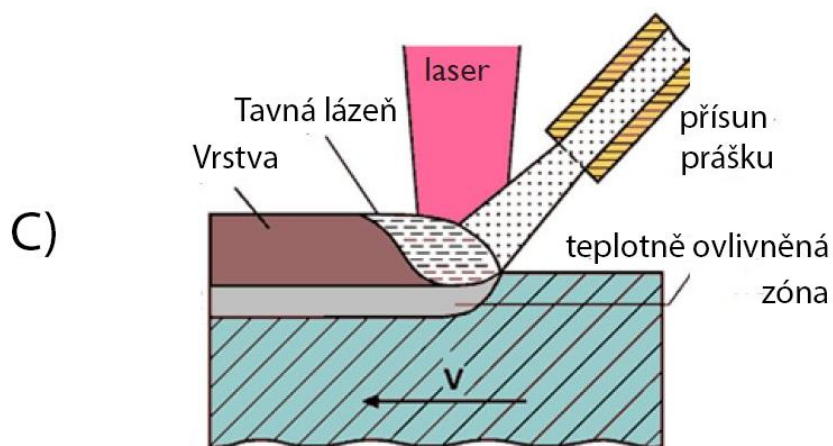
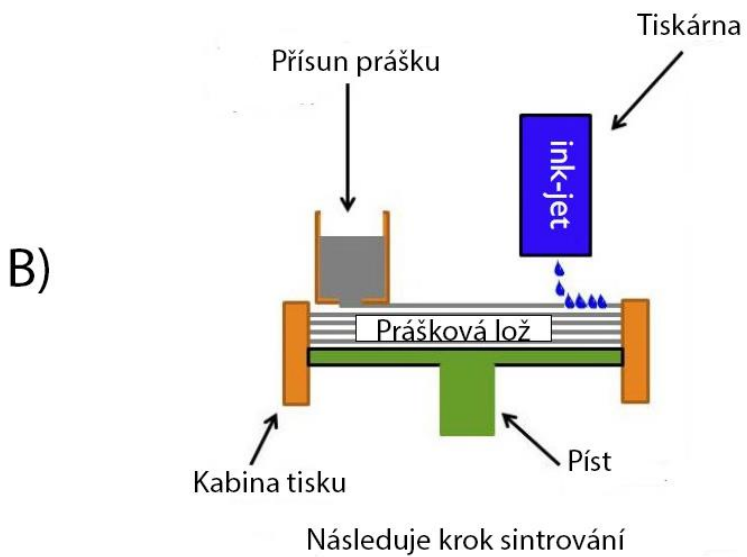
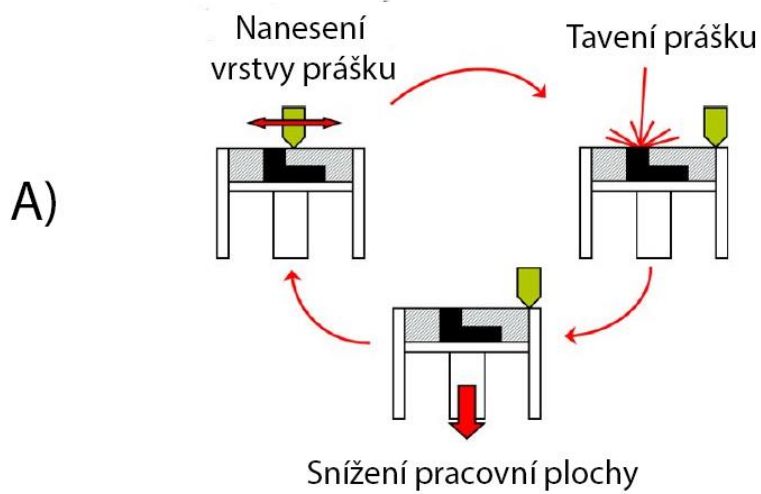
3.2.3 Aditivní technologie

Aditivní technologie, mezi které patří také 3D tisk, je proces spojování materiálů za účelem vytvoření objektů z dat 3D modelu. Utváření obvykle probíhá vrstvu po vrstvě, na rozdíl od subtraktivních výrobních technologií jako je obrábění. 3D tisk je definován výrobou objektu nanášením materiálu pomocí tiskové hlavičky, trysky či jiné technologie tisku [25].

Existují dvě hlavní technologie aditivní výroby z kovových prášků:

- Technologie práškového lože (powder bed)
 - Selektivní tavení kovového prášku (SLM) – kovový prášek je taven pomocí laserového paprsku (obrázek 10A)
 - Tavení elektronovým paprskem (EBM)
 - Precizní inkjet tisk (BJ) – kovový prášek je smíšen s pojivem, kdy po operaci tisknutí je součást zpevněna sintrováním (obrázek 10B)

Technologie laserové depozice kovu (LMD) a laserového plátování (LC) – kovový prášek je foukán koaxiálně k laserovému paprsku, který částice roztaví na základním kovu a po ochlazení se vytvoří metalurgická vazba (obrázek 10C).



Obrázek 10: Aditivní technologie a) SLM (Selective laser melting) b) BJ (Binder jetting) c) LC (Laser cladding) [25]

Příklady použití aditivních technologií pro výrobu HEA:

HEA AlCrCuFeNi byla vyrobena metodou SLM, která je velmi náchylná na vznik trhlin s úzkým pásmem optimálních parametrů zpracování. Běžně přítomná FCC struktura je potlačena a vzniká jednoduchý BCC tuhý roztok vykazující vysokou míru mřížkové deformace a elastické deformace vyvolané rychlým ochlazením. Slitina vykazuje lepší mechanické vlastnosti (mez pevnosti v tlaku 2053 MPa, tažnost 6,8 %), než kdyby byla slitina odlévána [26].

Tři vysokoentropické slitiny modifikace CoCrFeNiMn-xTi byly vytvořeny pomocí EBM s dobrou fúzí mezivrstev a chemickou homogenitou. S vyšším obsahem titanu byla pozorována formace povrchových trhlin a nárůst mikrotvrdosti, která dosáhla až 900 HV1 [27].

Slitina AlCoCrFeNi vytvořená pomocí BJ formuje kombinaci různých fází silně ovlivňujících výsledné vlastnosti, pouze ve velmi úzkém teplotním pásu pod teplotou tavení vytváří jednofázovou strukturu. Byla pozorovaná tvorba tenké oxidické vrstvy o tloušťce menší než 5 μm propůjčující slitině výbornou odolnost vůči další oxidaci [28].

Slitinu HfNbTaTiZr se poprvé podařilo vytvořit pomocí metody LMD v roce 2018 jako atraktivní alternativu k chemicky homogenním ingotům získaným za pomoci elektrického oblouku. Slitina vytvořená laserovou depozicí má téměř jednotnou velikost zrna, rovnoosý tvar zrna, jednofázovou BCC strukturu a vysokou tvrdost 509 HV0,2 [29].

Četné množství HEA bylo vytvořeno pomocí technologie LC [30]. Metoda LC je komplexní a termálně nerovnovážná, proto je velmi obtížné předvídat a řídit vývoj mikrostruktury. Mezi vady HEA slitin vytvořených laserovým plátováním patří mikrotrhliny, póry, nespojené částice, kompoziční nehomogenita a nejednotná geometrie plátování. Tyto nedostatky lze odstranit užitím hybridní technologie, mezivrstvením či předeřtáním substrátu.

Mezi klíčové výhody aditivní technologie patří:

- Komplexní tvary, vnitřní kavity či houbovitá/mřížkovitá struktura, kterou nelze vytvořit obráběním
- Tenké stěny a tvary stěn nevytvořitelné odléváním
- Lehké součásti díky houbovité/mřížkovité struktuře
- Flexibilita v designových úpravách
- Více kusů sestavených jako jeden
- Odpadá potřeba nástrojů
- Krátká doba produkce (několik hodin)

Pro aditivní zpracování kovového prášku je zapotřebí:

- Sférický tvar prášku pro zajištění dobré tekutosti a schopnosti povlakování
- Velikost částic většinou pod velikostí 50 μm či pod 150 μm v závislosti na typu zařízení a potřebné povrchové úpravě
- Rozložení velikosti částic přizpůsobené aplikaci a chtěným vlastnostem
- Kontrolované chemické složení a obsah plynů

3.2.4 Metal Injection Molding

Formování kovu vstřikováním (MIM) dokáže vyprodukovat součásti komplexních tvarů s vysokou úrovní kvality. Tolerance rozměrů se pohybuje v mezích $\pm 0,3$ až $\pm 0,5$ %, čímž je metoda silně konkurenceschopná vůči obrábění či přesnému lití. Nadále má lepší rozměrové a produktivní limity než HIP, míru defektů a toleranční pásmo lepší než přesné lití, lepší pevnost než při lití pod tlakem do formy a nemá tvarové omezení tradičních práškových vylisků [31].

Výroba součástí metodou MIM je složena ze 4 základních kroků:

1. Tvorba vstupní suroviny

Vstupní surovina pro MIM je složena z homogenní granulové směsi kovového prášku a organického pojiva. Kovový prášek a pojivo se smíchají za horka nad bodem měknutí složek pojiva pro zajištění rovnoměrného povlaku na povrchu prášku. Smykové působení kontinuálního extrudéru či dávkového mixéru napomáhá homogenizovat směs. Směs se formuje do vhodného tvaru pro plnění formovacího stroje. Typický objemový podíl pojiva ve vstupní surovině je 0,3 až 0,45 [31]. Směs má schopnost poskytnout tuhost lisovanému dílu, snadnější odstranění z lisu, recyklovatelnost a netoxicitu.

2. Formování

Proces formování vstřikováním kovů je v podstatě identický ke konvenčnímu vstřikování plastů, jen je potřeba změnit hardware stroje ke zpracování specifické vstupní suroviny v závislosti na stlačitelnost a viskozitu. Formovaný díl se nazývá „zelený“ a je předimenzovaný, kvůli následnému smrštění způsobenému sintrováním.

3. Odstranění pojiva

Organické pojivo lze odstranit třemi způsoby: termálně, rozpouštědlem či katalyticky v závislosti na složení pojiva. Termálně se pojivo odstraní aplikací tepla, čímž se pojivo odstraní degradací či vypařením. Teplota se pohybuje v rozsahu 60 až 600 °C se začleněním doby prodlevy ve vybraných teplotách specifických pro termální rozklad pojivové složky [31]. Metody lze kombinovat pro zkrácení doby odpojování pojiva od prášku (termální způsob + rozpouštědlo).

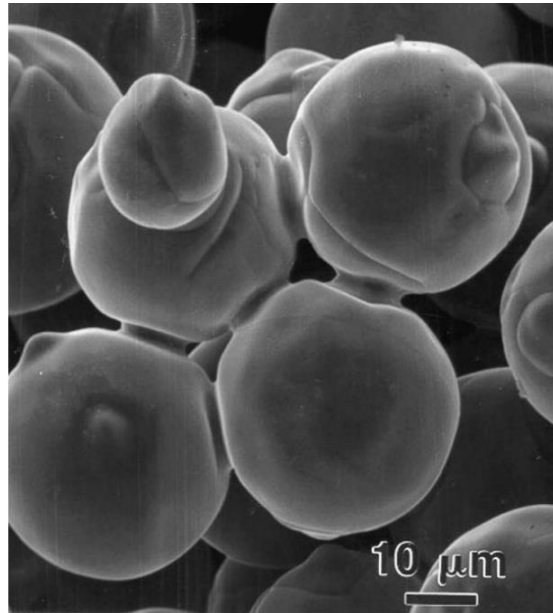
4. Sintrování

V závislost na slitině se součásti sintrují při teplotě v rozmezí 1200 až 1350 °C [31] [32]. Sintrovaná hustota se teoreticky pohybuje v rozmezí 95 až 99 %, což poskytuje zlepšení mechanické a korozní vlastnosti oproti jednoduše stlačenému a sintrovanému prášku.

3.2.5 Sintrování

Sintrování, také nazývané slinování, je termální proces pro spojení kontaktních částic do pevné součásti (obrázek 11).

Ke slinování částic dochází při teplotách přesahujících přibližně jednu polovinu absolutní teploty tání, ale může nastat i při nízkých teplotách u prášků s velikostí v nanometrech. Jelikož se strojírenské materiály taví v širokém rozsahu teplot, existuje i odpovídající široký rozsah teploty sintrování, např. led se sintruje při nízkých teplotách, když vytváří ledovec a hliněná keramika se sintruje při 1000 °C [33].



Obrázek 11: SEM snímek sintrovaných spojů mezi sférickými částicemi, které byly původně v bodovém kontaktu. [33]

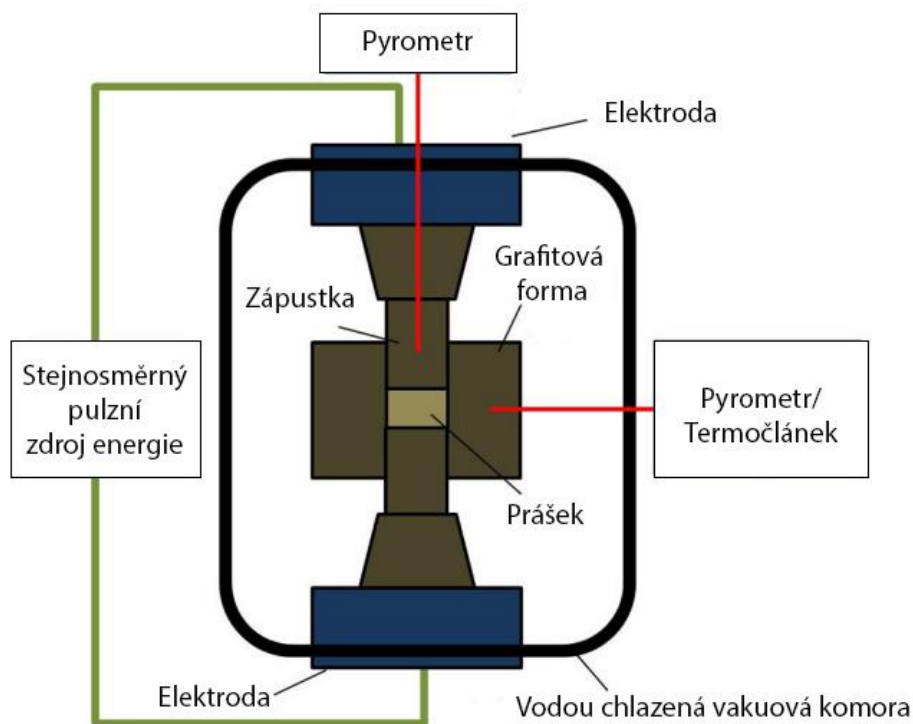
Sintrování snižuje povrchovou energii redukcí velikosti plochy povrchu prostřednictvím tvorby mezičásticových vazeb. Vazby rostou mechanismy na atomové úrovni. Sintrování je nevratný proces, který propůjčuje součásti vysokou pevnost, kompaktní hustotu v důsledku smrštění a při němž se částice navzájem přitahují vlivem kapilárních sil, což vede k samokompresi a odstranění pórů [33].

Existují dva hlavní způsoby sintrování – beztlaké či s asistencí tlaku. Beztlaké procesy se dále dělí mezi pevné a kapalně fázové procesy. Jednofázové slinování s pevnou fází je nejlépe pochopenou metodou sintrování. Průmyslové sintrování obvykle zahrnuje kapalnou fázi, která zlepšuje rychlost sintrování, a představuje téměř 90 % všech slinovaných výrobků [34]. Kapalná fáze se ještě dělí na trvalou či tranzitní. Trvalá kapalná fáze existuje přes celou část vysokoteplotního cyklu sintrování a vzniká pomocí předlegovaného prášku či směsi prášků. Tranzitní kapalná fáze se vytváří při zahřívání, ale následně se rozpustí v pevné látce. Mezi procesy tlakově asistovaného sintrování patří HIP, lisování za tepla a SPS.

3.2.6 Spark Plasma Sintering

Spark Plasma Sintering (SPS), též známá pod názvem field-assisted sintering (FAST), je speciální metoda sinterování, která pomocí nízkonapěťového stejnosměrného pulzního proudu a tlaku dokáže vytvořit nové součásti či zkompaktizovat materiál v jednom kroku. Mezi výhody metody patří rychlé zhutnění prášku s minimálním nárůstem zrna v krátkém časovém úseku a s nižší pracovní teplotou ve srovnání s jinými sinterovacími metodami.

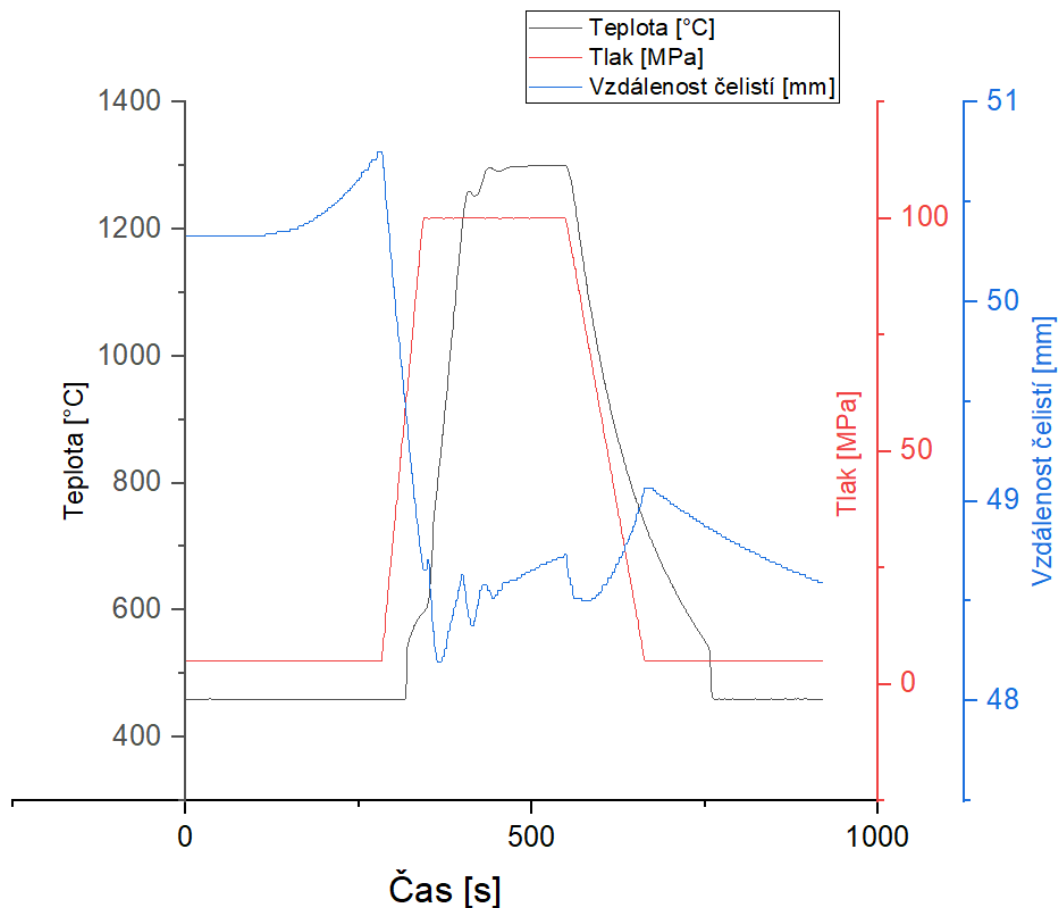
Pokud je zelené těleso (viz Kapitola 3.6 MIM – formování) elektricky vodivé, energie se rozptyluje přímo ve vzorku a v elektricky vodivých částech lisovacího stroje. V opačném případě je třeba použít elektricky vodivý nástroj a teplo vyprodukované Jouleovým ohřevem se přenáší vedením do prášku [35].



Obrázek 12: Schematické znázornění zařízení SPS (Spark plasma sintering) [35]

SPS se skládá z mechanického zatěžovacího systému, který současně působí jako vysoce výkonný elektrický obvod, umístěný v řízené atmosféře (obrázek 12). Díky dobré elektrické vodivosti používaných nástrojů, nízké napětí (obvykle pod 10 V, aplikované na celou sestavu) produkuje vysoké proudy (1 až 10kA), což vede k efektivnímu Jouleovu ohřevu. I v případech elektricky nevodivých

sintrovaných prášků se teplo rychle a efektivně přenese do vzorku. Vzhledem ke kompaktní geometrii formy a razníku jsou možné sintrovací cykly s rychlostí ohřevu 1000 °C/min, což výrazně zkracuje celkovou dobu procesu a energetické náklady. Současně lze aplikovat jednoosý tlak ke zvýšení zhutnění vzorku (s maximálním zatížením typicky mezi 50 a 250 kN). Proces může probíhat ve vakuu nebo ochranném plynu při atmosférickém tlaku, všechny ohřívané části jsou uchovány ve vodou chlazené komoře. Na obrázku 13 je zobrazený možný průběh teploty, tlaku a pohybu čelistí zápustky v závislosti na čase sintrování. Vzdálenost čelistí zápustky zpočátku mírně roste vlivem teplotní roztažnosti prášku, pak je prášek silně stlačen, kdy v průběhu sintrování se zas mírně rozpíná a v konečné fázi se vzorek smršťuje vlivem chlazením.



Obrázek 13: Příklad průběhu sintrovací teploty, tlaku a vzdálenosti čelistí v závislosti na čase

4 Testování mechanických a chemických vlastností

4.1 Tvrдость

Tvrдость je odolnost materiálu vůči trvalé deformaci průnikem jiného tvrdšího materiálu. Tvrдость není základní vlastností materiálu, proto by se při vyvozování závěrů zkoušky tvrdosti měly vždy vyhodnocovat kvantitativní hodnoty ve vztahu k zatížení na indentoru, době zatížení a geometrii indentoru [36].

Zkouška tvrdosti obvykle probíhá vtlačení specificky dimenzovaného a zatíženého indentoru do povrchu testovaného materiálu. Tvrдость se určí měřením hloubky vniknutí indentoru nebo měřením velikosti otisku zanechaného po indentoru.

Mezi nejběžnější metody měření tvrdosti patří:

1. Rockwellova zkouška – Rockwell je rychlá metoda testování tvrdosti vyvinutá pro řízení výroby s přímým odečítáním, používaná hlavně pro kovové materiály. Tvrдость podle Rockwella (HR) se vypočítá změřením hloubky vtisku po vtlačení vlačovacího tělesa do materiálu vzorku při daném zatížení.
2. Vickersova zkouška – Vickers je test tvrdosti pro všechny pevné materiály, včetně kovových. Tvrдость podle Vickerse (HV) se vypočítá změřením diagonálních délek vtisku ve vzorku materiálu, který zůstane po vložení diamantového jehlanu s daným zatížením. Úhlopříčky vtisku se měří opticky za účelem stanovení tvrdosti pomocí tabulky nebo vzorce.
3. Knoopova zkouška – Knoop (HK) je alternativou k Vickersově testu v rozsahu testování mikrotvrdsti. Používá se hlavně k tomu, aby se předešlo praskání v křehkých materiálech, a také k usnadnění testování tvrdosti tenkých vrstev. Indentor je asymetrický pyramidový kosočtverec a vtisk se měří optickým vyhodnocením dlouhé úhlopříčky.
4. Brinellova zkouška – Zkouška tvrdosti podle Brinella se používá pro zkoušení tvrdosti větších vzorků v materiálech s hrubou nebo nehomogenní strukturou zrna. Zkouška tvrdosti podle Brinella (HBW) zanechává poměrně velký vtisk při použití kuličky z karbidu wolframu. Velikost odsazení se odečte opticky.

Nejdůležitější faktory ovlivňující test tvrdosti:

- Vnější faktory, jako je osvětlení, nečistoty, vibrace, teplota a vlhkost
- Tester a stolek by měly být zajištěny na pevném vodorovném stole a vzorek by měl být upnut nebo držen v držáku
- Indentor by měl být kolmý ke zkoušenému povrchu
- Nastavení osvětlení by mělo být během testu při použití Vickerse, Knoopu nebo Brinella konstantní
- Tester by měl být překalibrován/ověřen při každé výměně indentoru nebo čočky objektivu

Termín testování mikrotvrdosti se obvykle používá, když je vlačovací zatížení nižší nebo rovné 9,807 N, naopak zkouška makrotvrdosti znamená, že je zatížení vyšší než 9,807 N. Lze se setkat i s historickým značením kgf a kp, kdy $1 \text{ kgf} = 1 \text{ kp} = 9,807 \text{ N}$.

Během testování tvrdosti je vtláčením deformován okolní materiál a mění se jeho vlastnosti. Aby se předešlo chybné interpretaci, normy předepisují určitou vzdálenost mezi jednotlivými vtisky. Pro oceli, mědi a její slitiny musí být vzdálenost mezi vtisky minimálně tři diagonální délky, pro zinek, hliník a cín to je šest diagonálních délek.

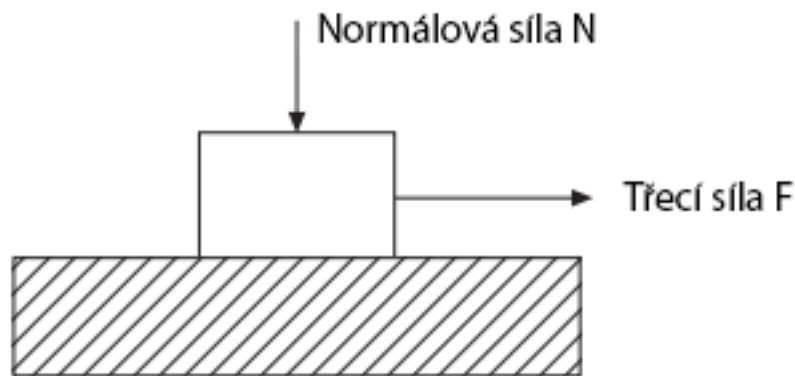
4.2 Tribologie

4.2.1 Koeficient tření

Koeficient tření je poměr mezi třecí a normálovou silou. Dle Amontonsových zákonů lze vyjádřit koeficient tření jako:

$$\mu = \frac{F}{N} \quad (1)$$

kde μ je koeficient tření, F je třecí síla a N je normálová síla (obrázek 14)



Obrázek 14: Normálová a třecí síla v kluzném styku [37]

Hodnoty koeficientů tření se v normálním prostředí pohybují v rozsahu 0,1 až 1, při použití malého množství maziva se koeficient tření obvykle sníží. Síla potřebná k iniciaci kluzu (pohybu dvou těles mezi kterými dochází ke tření) se nazývá statické tření μ_s , síla potřebná k udržení kluzového pohybu se nazývá kinetická či dynamická síla tření μ_k . Kinetická síla tření bývá obvykle nižší než statická. Pokud není řečeno jinak, μ udává kinetický koeficient tření [37].

Přestože je všeobecně přijímáno, že při zvýšení koeficientů tření vzroste i míra opotřebení, doposud se nikomu nepovedlo vytvořit matematický vztah mezi těmito dvěma veličinami [38].

4.2.2 Opotřebení

Opotřebení lze definovat jako progresivní ztrátu materiálu z povrchu provozního tělesa vznikající v důsledku relativního pohybu jednoho tělesa po povrchu druhého. Obdobně jako u koeficientu tření neexistuje spolehlivý způsob predikce míry opotřebení materiálů než na základě laboratorních a následně terénních testů.

Druhy opotřebení

Existují čtyři hlavní mechanismy opotřebení, které se mohou mezi sebou kombinovat:

- Adhezivní – vytváří se silné studené mikrosvary mezi lokálními výstupky povrchů dvou na sebe působících těles, které jsou následně střiženy smykem kluzného pohybu. Míra opotřebení závisí na místě stříhu. Pokud je stříh na původním rozhraní mezi materiály, opotřebení je nulové. Pokud stříh nastane mimo toto rozhraní, část materiálu se přenáší z jednoho na povrch druhého, obvykle z měkčího na tvrdší.
- Abrazivní – dělí se na dvoutělesový a třítělesový. U dvoutělesového abrazivního opotřebení se tvrdý povrch otírá o měkčí, u třítělesového abrazivního opotřebení existují tvrdé částice zachycené mezi dvěma povrchy a otírají jeden nebo oba [37].
- Únavový – důležité ve dvou měřítkách: makroskopickém a mikroskopickém. Makroskopické únavové opotřebení vzniká na nekonformně zatěžovaných plochách jako je kluzný/rolovací kontakt ozubených kol. Mikroskopické únavové opotřebení vzniká v kontaktu mezi prokluzujícími nerovnostmi [37].
- Korozivní – vzniká při otěru těles v korozním prostředí, produkty reakce se formují na jednom či obou površích. Produkty se mohou otěrem odstranit a cyklus formace a odstranění může pokračovat donekonečna. Korozivní opotřebení může mít daleko závažnější následky než odloučené působení koroze a opotřebení.

Rychlost opotřebení

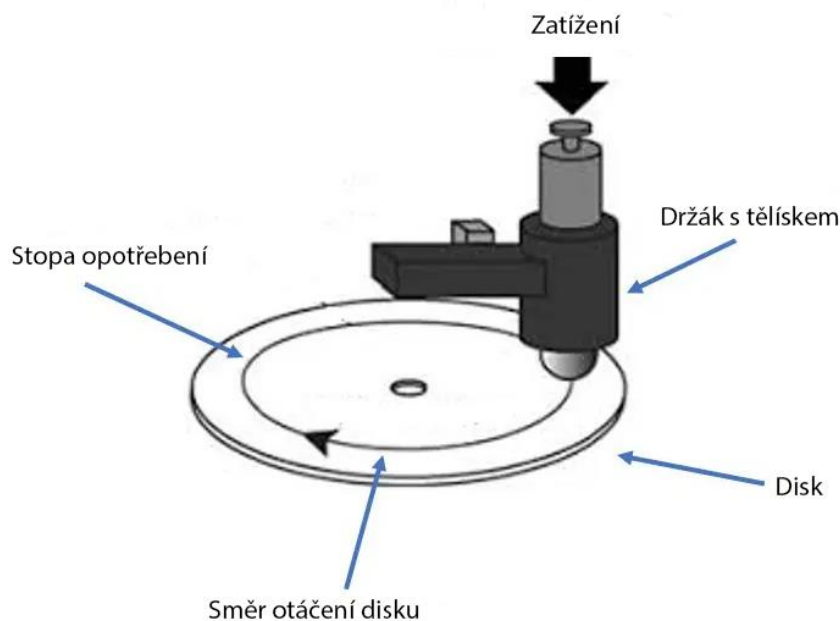
Rychlost (intenzita) opotřebení je množství odebraného materiálu za jednotku času a vychází z Archardovy rovnice [41]. Po úpravě k potřebám diplomové práce získáme:

$$I = \frac{V}{n \cdot F \cdot \frac{2\pi r}{1000}} \text{ [mm}^3\text{/Nm]} \quad (2)$$

kde I je intenzita opotřebení, V je objem opotřebení, $2\pi r$ je obvod kružnice, po které je vykonáván pohyb, F je použitá zátěžná síla a n je počet cyklů.

Tribologické testy

Mezi nejběžnější metody měření opotřebení patří tribologický test Pin-on-Disc [39] [40]. Princip metody je dosti jednoduchý. Tělísko (Pin) ve formě válečku či nerotující kuličky je pevně umístěno ve stacionárním držáku a je přitlačováno k rotujícímu kotouči (Disc) (obrázek 15).



Obrázek 15: Schematické znázornění metody Pin-on-Disc [40]

Tělísko je zatěžováno předem stanoveným zatížením a obepisuje kružnicovou dráhu v určité vzdálenosti od středu vzorku. Tělísko je většinou z oceli, slinutého karbidu

či keramiky. V programu si lze nastavit otáčky disku (rpm), počet kol cyklu, frekvenci zisku dat a u vysokoteplotního tribometru pracovní teplotu. Přímým výstupem testu je závislost koeficientu tření na čase, díky stopě opotřebení lze ale dodatečně vyhodnotit míru opotřebení.

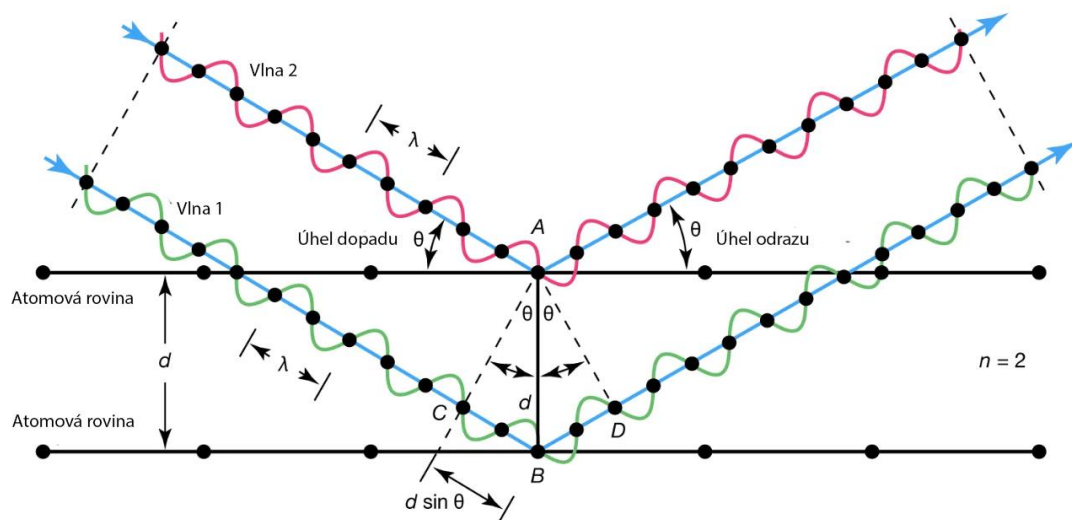
4.3 Rentgenová difrakce (XRD)

Rentgenová difrakce je nedestruktivní metoda sloužící primárně k identifikaci fáze materiálu s krystalickou strukturou, která dokáže poskytnout informace ohledně strukturních vlastností jako je například mřížkový parametr [43-45].

Základní princip difrakce je založen na Braggově zákoně:

$$2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (3)$$

kde d je meziorovinná vzdálenost, $\sin \theta$ je úhel dopadu záření na roviny, hkl jsou hodnoty Millerových indexů příslušné roviny, n značí celé číslo a λ vlnovou délku záření (obrázek 16). K difrakci se používá rentgenové záření, jelikož jeho vlnová délka řádově odpovídá meziorovinné vzdálenosti d mezi krystaly (1-100 angstromů).



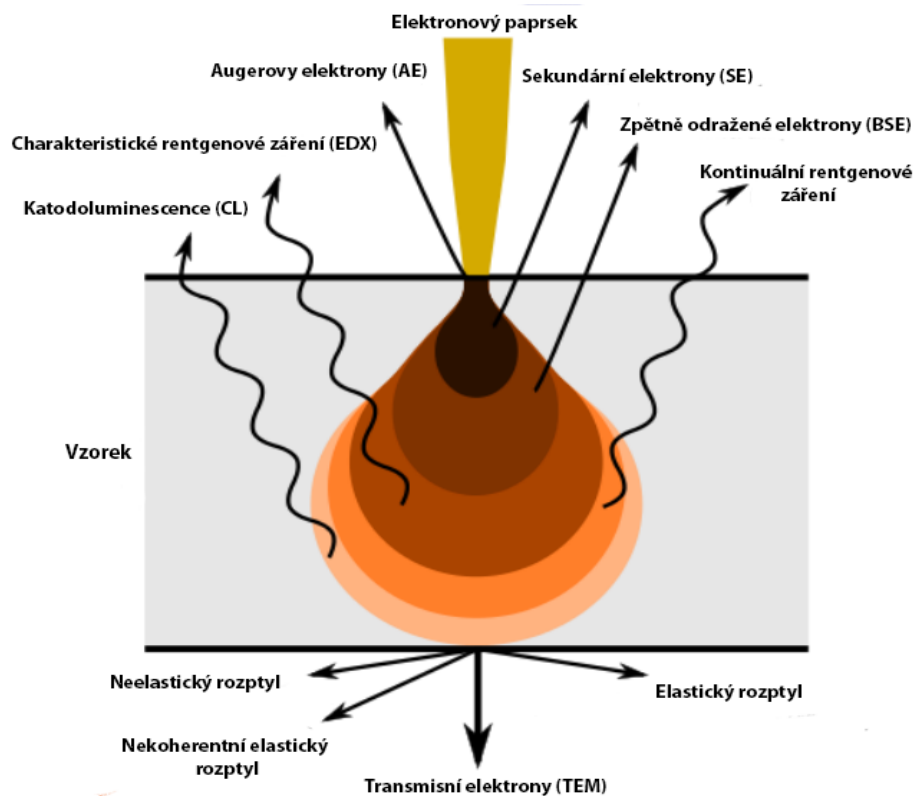
Obrázek 16: Schematické znázornění difrakce dle Braggova zákona [42]

Fázový posun emitovaného záření způsobený dopadem na atom v paralelní rovině krystalu vytvoří ve většině případů destruktivní interferenci. Při konstruktivní interferenci roste intenzita koherentně rozptýlených rentgenových paprsků, které jsou následně detektorem měřeny a skládány do vrcholů (peaků) difrakčních záznamů v závislosti na úhlu 2θ . Jelikož každý prvek a krystalická struktura mají unikátní polohu peaků

v závislosti na úhlu 2θ , lze tyto údaje najít v databázi již odzkoušených prvků/struktur. Pomocí metody Rietveldovy kvantitativní analýzy [45] [46] lze určit poměrné fázové zastoupení identifikovaných fází.

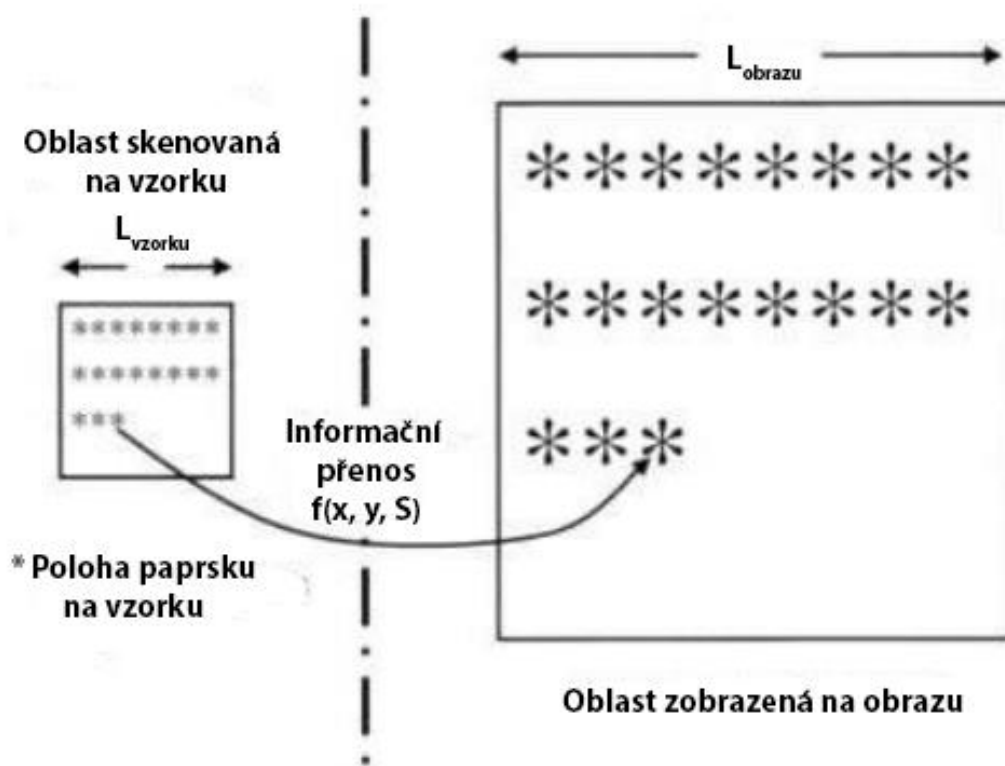
4.4 Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronový mikroskop je zařízení pro pozorování a analýzu povrchové mikrostruktury vzorku pomocí jemně zaostřeného svazku elektronů. Elektron-optický systém se používá k vytvoření elektronového sondování, které může být skenováno přes povrch vzorku v rastrovaném vzoru [47]. Množství signálů je generováno interakcí paprsku se vzorkem (obrázek 17), a snímáno vhodnými detektory. Získat lze informace o složení povrchu, topografii, atomovém čísle a mnoha dalších hodnotách.



Obrázek 17: Schématické zobrazení generace signálů vlivem interakce paprsku s povrchem vzorku [47]

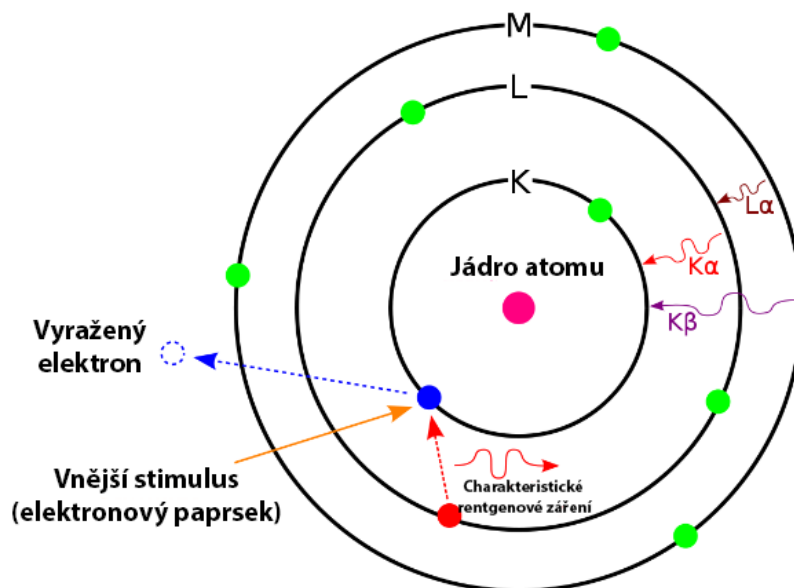
Amplituda signálu získaná v každé poloze rastrovaného vzorku může být sestavena dohromady k tvorbě obrazu. Skenování elektronového paprsku a digitalizace hodnot obrazových pixelů jsou synchronizovány s intenzitou úměrnou shromážděnému signálu. Zvětšení je dáno poměrem délky řádku na zobrazovacím zařízení k délce snímané na skutečném vzorku (obrázek 18).



Obrázek 18: Schematické zobrazení tvorby obrazu [47]

4.4.1 Energeticky disperzní spektroskopie (EDS)

Interakce elektronového paprsku a vzorku na atomové úrovni je taková, že elektronový paprsek vyrazí vnitřní elektron z elektronového obalu atomu (obrázek 19), a zůstane kladně nabitá elektronová díra. Vzniklá díra přitáhne elektron z vnější vrstvy a generuje se charakteristické rentgenové záření specifické pro daný prvek. Atom může mít až tři vrstvy (K, L, M) s různým počtem elektronů. Charakteristické rentgenové záření uvolněné mezi vrstvami M a L se značí L_α , mezi L a K K_α a mezi M a K K_β [48]. Detektor EDS toto záření sbírá a umožňuje jak kvantitativní, tak kvalitativní analýzu (identifikuje prvek a podíl prvku ve vzorku) [49].



Obrázek 19: Schematické znázornění principu EDS [48]

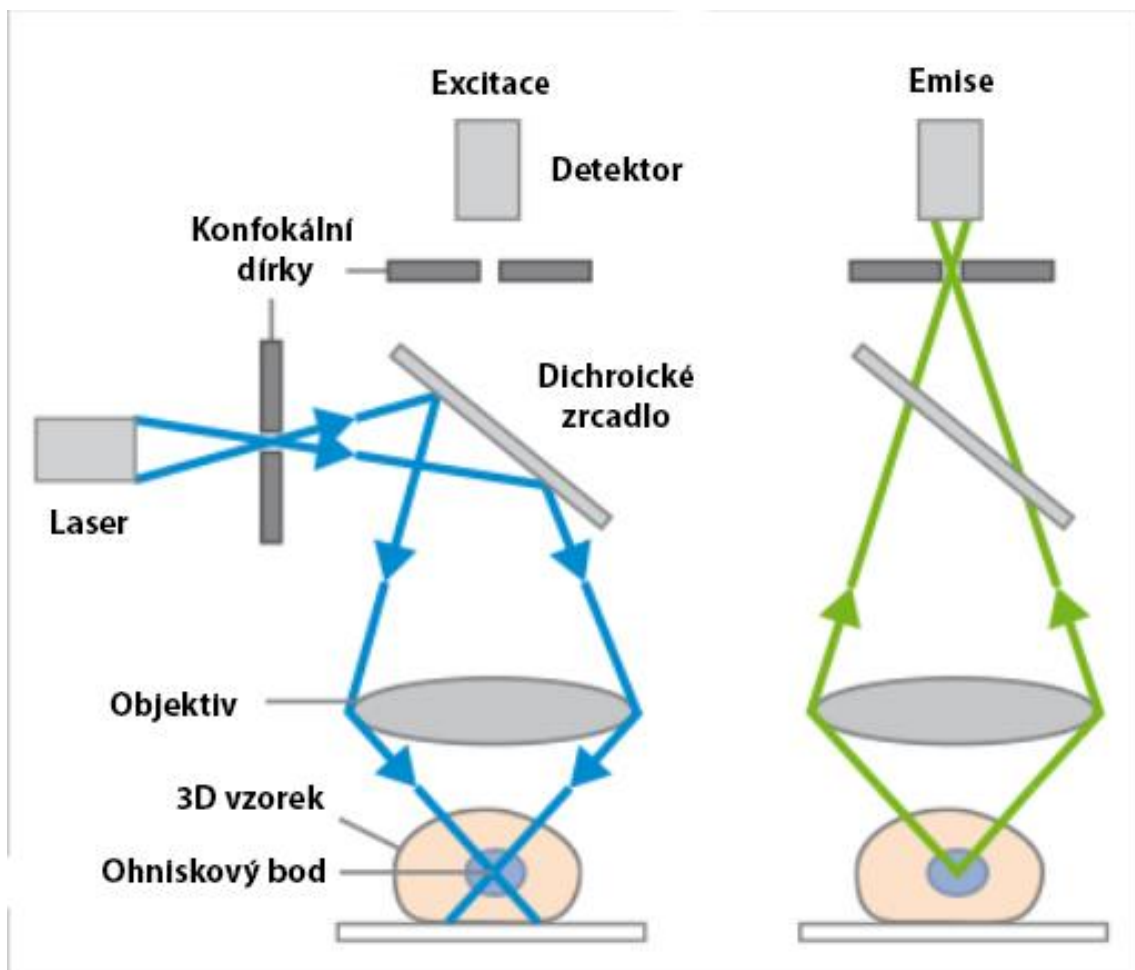
4.5 Vyhodnocení velikosti zrna

Velikost zrna se běžně vyhodnocuje dle normy ASTM-E112 či ISO 643. Existují tři základní způsoby určení velikosti zrna [50]:

1. Komparativně – Velikost zrna reálného vzorku se porovná s etalonem, etalon následně určí průměrnou velikost zrna
2. Planimetricky – V předem vymezeném prostoru se sečte počet zrn s polovinou zrn, která jsou protnuta obvodem vymezeného prostoru. Vynásobením počtu zrn Jeffriesovým koeficientem se získá N_A = počet zrn na mm^2 . Průměrná velikost zrna je reciproká hodnota k N_A .
3. Protínáním – přímka či kružnice o známé délce protíná určité množství zrn. Průměrná velikost zrna se spočítá podílem délky přímky/obvodu kružnice a počtem protnutých zrn.

4.6 Konfokální mikroskopie

Konfokální mikroskop obecně používá laserové světlo o dané vlnové délce, např. zelené světlo, modrozelené, modré atd. Namísto osvětlení celého vzorku najednou je laserové světlo zaostřeno na definovaný bod ve specifické hloubce vzorku. To vede k emisi světla přesně v tomto bodě. Malá dírka filtruje neostré signály z optické dráhy a umožňuje tak vstup pouze signálům z osvětleného bodu do detektoru světla (obrázek 20). Skenováním vzorku v rastrovaném vzoru se vytvoří obrazy v jedné jediné optické rovině. Skenováním několika optických rovin a jejich vrstvení pomocí vhodného programu lze vizualizovat 3D objekty [51] [52].



Obrázek 20: Excitační a emisní cesty světla v běžné konfiguraci konfokálního mikroskopu [52]

5 Praktická část

5.1 Příprava slitiny

Jednotlivé kovy byly koupeny v práškové formě s čistotou 99,5 % a vsypané do mlýnku v gloveboxu zaplněném argonem s vysokou hladinou čistoty ($O_2 < 1,5$ ppm, $H_2O < 0,5$ ppm) pro omezení přístupu nežádoucích prvků jako je kyslík, jelikož použité refrakční kovy velmi ochotně oxidují.

Mlýnek se směsí prášků, který byl vsazen do stroje Pulverisette 5 (Fritch), také obsahoval 50 kuliček z WC+Co, které dodaly potřebnou kinetickou energii k mechanickému legování. Jako osvědčená metoda pro omezení nalepení prášku na povrch kuliček se ukázalo přidání několika kapek ethanolu do směsi.

Všechny směsi byly nejprve mlety po dobu 30 minut rychlostí 100 ot./min a následně se spustily dva programy legování. První program trval 30 h, rychlost byla nastavena na 160 ot./min a směr míchání se měnil po hodině. Druhý program trval 12 h, rychlost byla navýšena na 200 ot./min a směr míchání se taktéž měnil po hodině. Byly připraveny 4 směsi prášku s různým obsahem dusíku, z kterých se vytvořili kompaktní vzorky sintrováním za různé teploty (tabulka 1). Dusík se do směsi přidával přes ventil na mlecí nádobě připojením tlakové lahve s dusíkem 5.0 (čistota $> 99,999$ %) na zvolený čas dusíkování.

Tabulka 1: Parametry mletí jednotlivých vzorků

teplota sintrování [°C]	proud dusíku [l/min]	čas dusíkování [s]			
		před mletím	před prvním programem	při změně programu	celkem
1300	6	10	-	-	10
1300	6	30	-	-	30
1300	6	120	-	-	120
1100	6	60	120	120	300
1300	6	60	120	120	300
1600	6	60	120	120	300

Po mechanickém legování bylo potřeba smíchaný prášek spéct. Bylo využito technologie SPS na stroji SPS 10-4 v grafitové zápustce, která byla dodatečně obalena uhlíkovým filcem (obrázek 21) pro zlepšení homogenity teploty uvnitř a pro snížení tepelných ztrát způsobených vysokoteplotním vyzařováním.

Tenká wolframová fólie byla vložena mezi grafitovou zápustku a prášek HEA pro omezení vzájemné interakce, aby nedošlo k tvorbě karbidů.



Obrázek 21: Grafitová zápustka s filcem

Celkem bylo vytvořeno 6 vzorků. Všechny byly sintrovány ve vakuu při externím zatížení 100 MPa a vysokých rychlostech ohřevu (700 °C/min) a dobou prodlevy 2 minuty na žádané teplotě.

Po kompaktizaci vzorků bylo třeba vrstvu wolframu odstranit broušením, nejprve ručně a posléze automatizovaně na brusných papírech. Vzorky byly leštěny jak na leštičce diamantovou suspenzí, tak na vibrační leštičce s přídatkem emulze koloidní siliky 0,06 μm .

5.2 Chemické složení

Analýza chemického složení byla zjištěna pomocí metody EDS v programu TrueQ zařízení Apreo 2 (Thermofisher) z oblasti o velikosti 13,24 μm^2 . V tabulce 2 jsou uvedeny přibližné hodnoty prvků jak v atomovém % zastoupení, tak v hmotnostním % zastoupení.

Tabulka 2: Hmotnostní a atomární podíl jednotlivých prvků ve slitině

název	čas dusíkování [s]	Hmotnostní %						
		N	O	Hf	Nb	Ta	Ti	Zr
RHEA-0N	10	0,21	1,75	30,60	15,01	29,73	7,98	15,01
RHEA-2N	30	2,42	1,89	29,99	14,46	28,99	7,87	14,46
RHEA-3N	120	2,75	2,14	29,82	14,50	28,87	7,72	14,50
RHEA-4N	300	3,50	1,84	29,56	14,43	29,00	7,62	14,05
název	čas dusíkování [s]	Atomové %						
		N	O	Hf	Nb	Ta	Ti	Zr
RHEA-0N	10	1,60	11,50	18,05	17,02	17,30	17,55	16,98
RHEA-2N	30	15,77	10,78	15,32	14,19	14,60	14,98	14,37
RHEA-3N	120	17,37	11,83	14,80	13,82	14,13	14,27	13,79
RHEA-4N	300	21,58	9,91	14,29	13,40	13,83	13,72	13,28

Vzorky byly pojmenovány RHEA-XN, kde RHEA značí refrakční vysokoentropickou slitinu a XN hmotnostní podíl v jednotlivé slitině zaokrouhlený k nejbližšímu celému číslu. Vzorky RHEA-4N byly sintrovány za různé teploty, proto budou ještě děleny jako RHEA-4N-1100, -1300 a -1600 reflektující jejich teplotu sintrování ve °C.

Atomové zastoupení prvků ve všech vzorcích reflektuje předpoklad HEA o ekvimolárním zastoupení, přítomností dusíku a kyslíku se podíl kovových prvků pohybuje v různých vzorcích mezi hodnotami 13 – 18 %.

Data s hmotnostním podílem slouží ke znázornění množství dusíku přítomného v jednotlivých vzorcích. Velmi slabě dopovaný vzorek RHEA-0N má pouze 0,21 hm. %, zatímco silně dopovaný vzorek RHEA-4N má 3,5 hm. % dusíku, tedy přes 16,5x více než vzorek RHEA-0N.

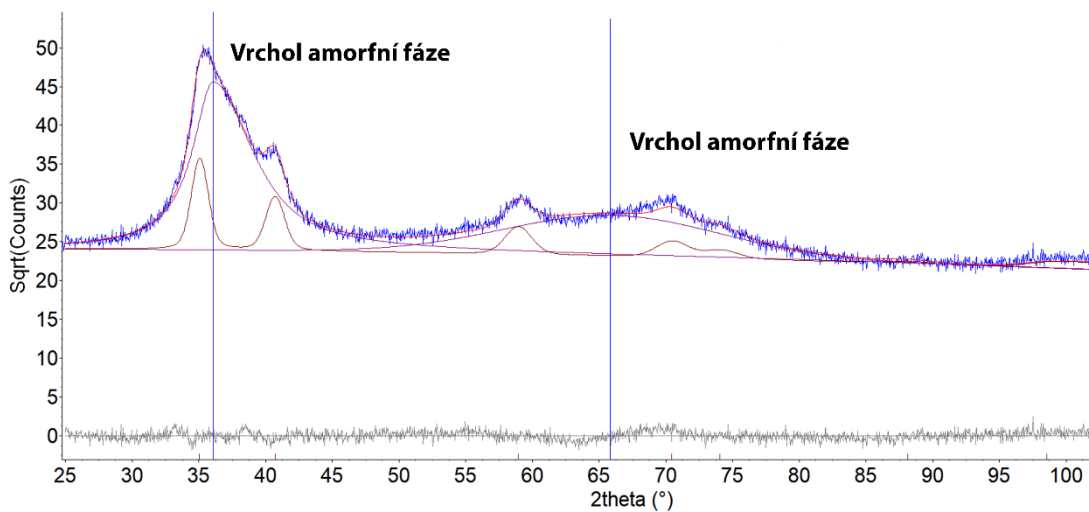
Čas dopování slitiny neodpovídá množství obsaženého dusíku – čas dopování RHEA-4N a RHEA-0N je 30:1 zatímco hmotnostní podíl je 16,5:1. Míra nasycení je již pozorovatelná mezi vzorky RHEA-2N a RHEA-3N, kdy RHEA-2N má hmotnostní obsah dusíku 2,42 % při 30 s dusíkování a RHEA-3N má obsah dusíku pouze 2,75 %, přestože byla dusíkována 4x delší dobu.

Výskyt stopového množství kyslíku ve slitině je způsoben nedokonalostí procesu tvorby slitiny (výroba prášku, netěsnost nádoby, přenos prášku mezi zařízeními atd.).

5.3 Fázové složení

Difrakční záznam kovového prášku RHEA-4N (obrázek 22) a difrakční záznamy jednotlivých vzorků (obrázek 23A až 26F) byly získané pomocí zařízení D8 Discover (Bruker) za použití kvantitativní Rietveldovy metody v program TOPAS V5 v rozpětí 20° až $160^\circ 2\theta$.

V silně dopovaném prášku RHEA-4N vznikaly nitridy již v prášku, kvantitativně jejich přesný podíl nelze určit. Silná deformace mechanického legování způsobí vznik amorfni fáze (obrázek 22) a nanojemného nitridu. Lze předpokládat, že při zvolených sintonovacích teplotách se fáze nitridu zachová a amorfni fáze způsobená silnou deformací se působením zvýšené teploty vykrytalizuje na kovovou matici.



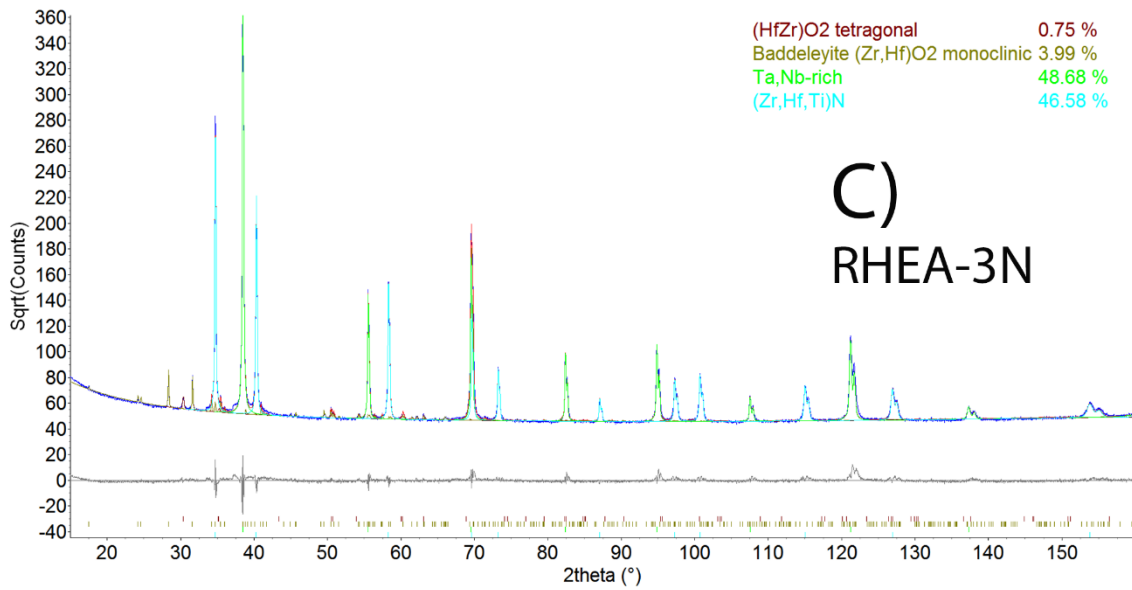
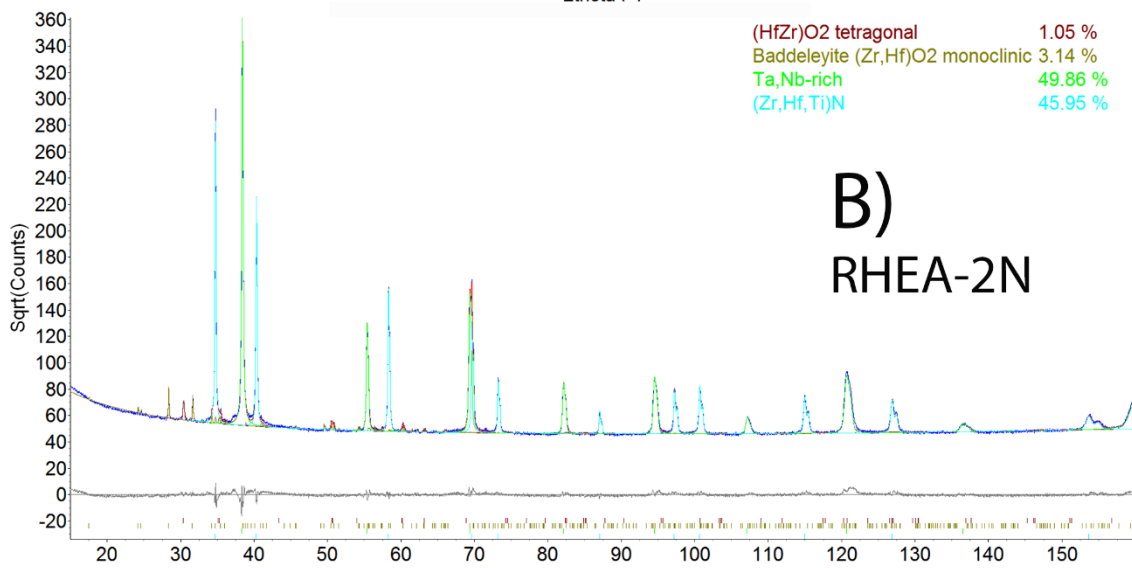
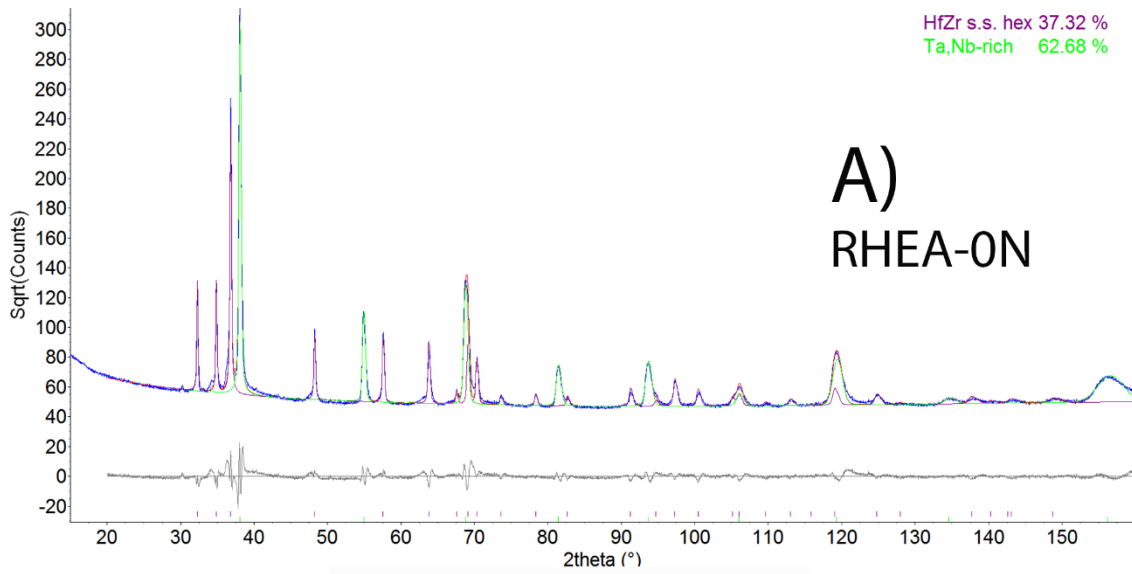
Obrázek 22: Difrakční záznam nesintrovaného prášku RHEA-4N

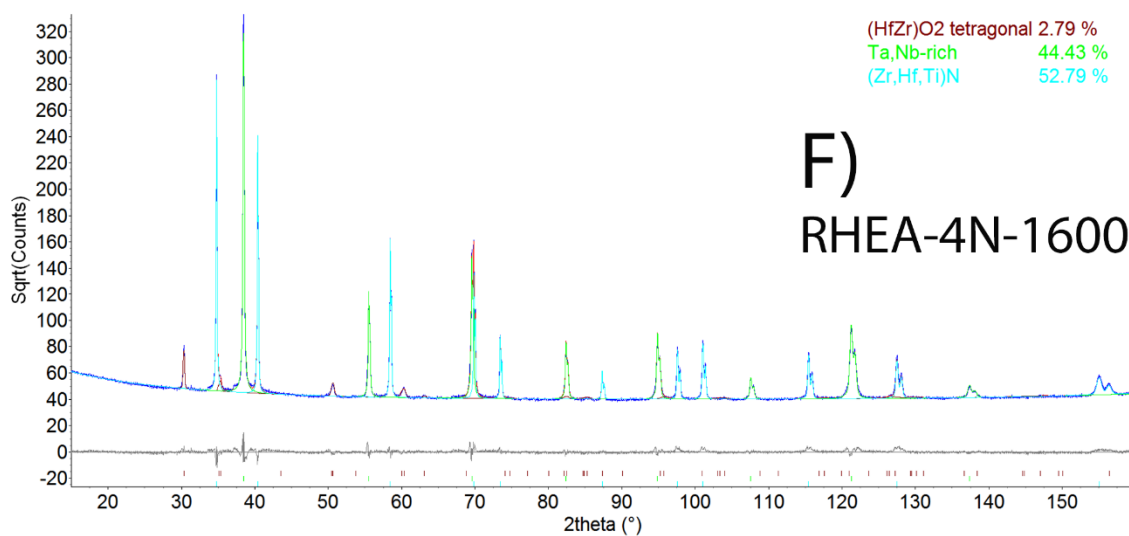
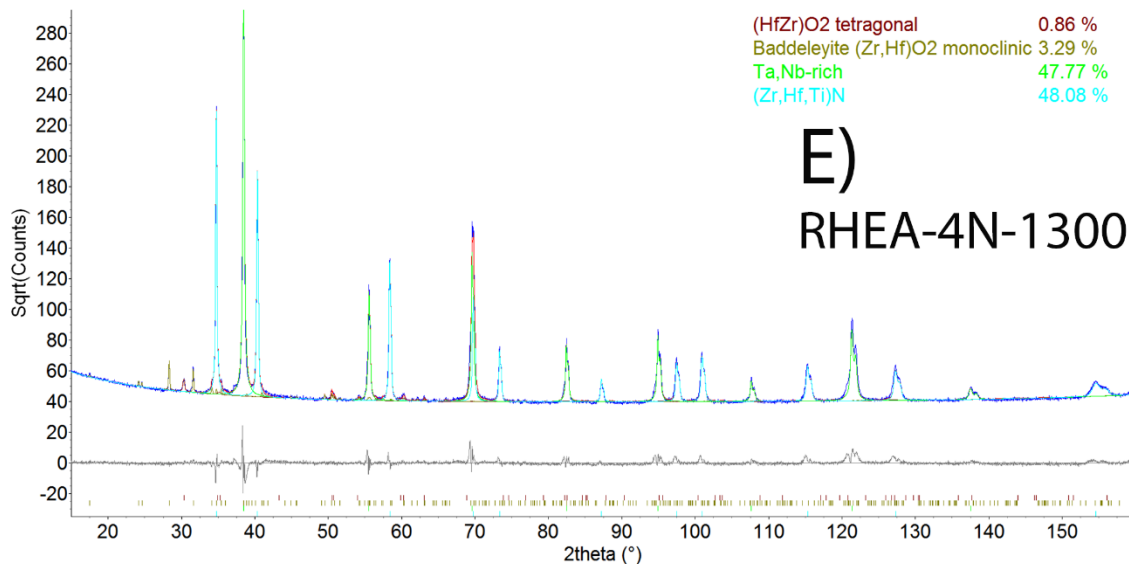
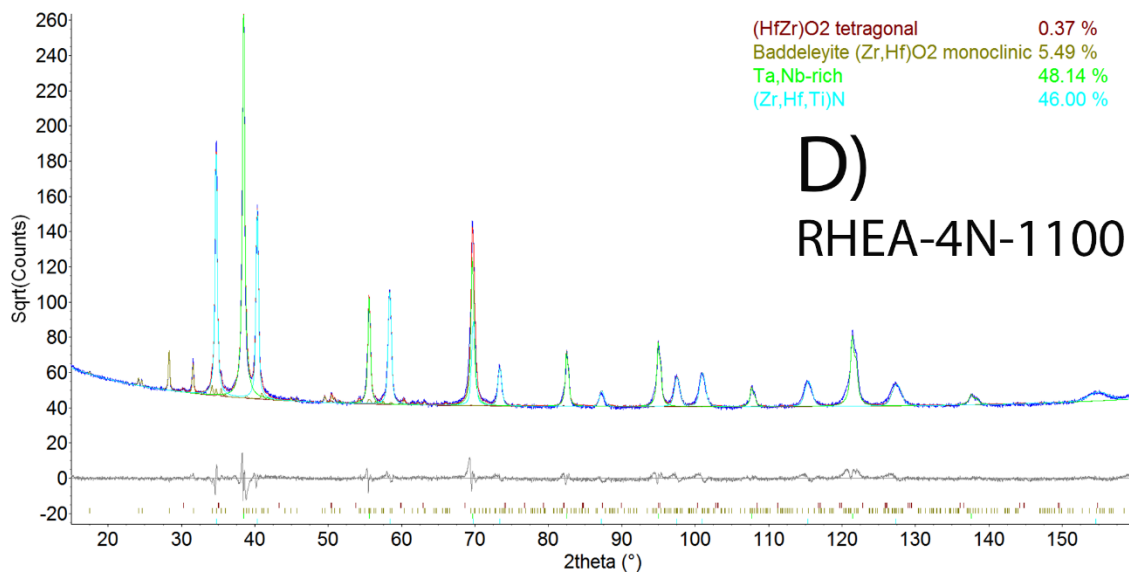
Záznam vzorku RHEA-0N (obrázek 23A) vykazuje asi 2/3 podíl fáze Ta,Nb-rich, tedy fáze bohaté na niob a tantal se strukturou BCC, a zhruba 1/3 zastoupení fáze HfZr s.s. hex., tedy fáze obsahující hafnium a zirkonium v těsně uspořádané hexagonální struktuře HCP. Titan je jemně rozprostřen v obou fázích. Absence formace nitridů, která je pozorovatelná u zbytku vzorků, je způsobena nedostatečným dopováním dusíku při tvorbě směsi prášku, prášek byl vystaven proudu dusíku jen po dobu 10 sekund. To odpovídá běžné kontaminaci okolním vzduchem i při manipulaci s práškem

v gloveboxu plněném argonem. Tuto slitinu lze tedy považovat za “čistou” a referenční slitinu, bez vlivné přítomnosti dusíku [14].

Sintrováním směsi refrakčních kovových prášků dopovaných dusíkem vznikla HEA slitina s dvěma druhy struktur – FCC strukturou nitridů (Zr, Hf, Ti)N a BCC strukturou bohatou na Ta a Nb – Ta,Nb-rich. S navyšující se teplotou vznikal větší podíl FCC nitridů, a postupně se přeměňovala monoklinická struktura (Zr, Hf)O₂ na tetragonální. Při teplotě 1600 °C monoklinická struktura zcela vymizela (Obrázek 23D-F).

Záznamy vzorků RHEA-02N (obrázek 23B) a RHEA-03N (obrázek 23C) mají velmi podobné fázové složení jako RHEA-04N, kde zhruba jednu polovinu slitiny tvoří kovová matrice Ta,Nb-rich a druhou rovnoměrně rozložené nitridy (Zr, Hf, Ti)N. Přestože vzorky byly dopované znatelně odlišnou dobu, fázový podíl vzniklých nitridů ve vzorcích, kde nitridy vznikly, vzrostl mezi vzorky pouze o ~1 %. Z inkrementálního přírůstku podílu nitridů lze tedy vyvodit, že byla dovršená jistá míra nasycení slitiny. Nalezení hodnoty dopování dusíkem, kdy by ve fázi byly přítomny všechny tři struktury (FCC, BCC a HCP), tedy kritické hodnoty přeměny struktury HCP na FCC, by mohlo být předmětem dalšího zkoumání.



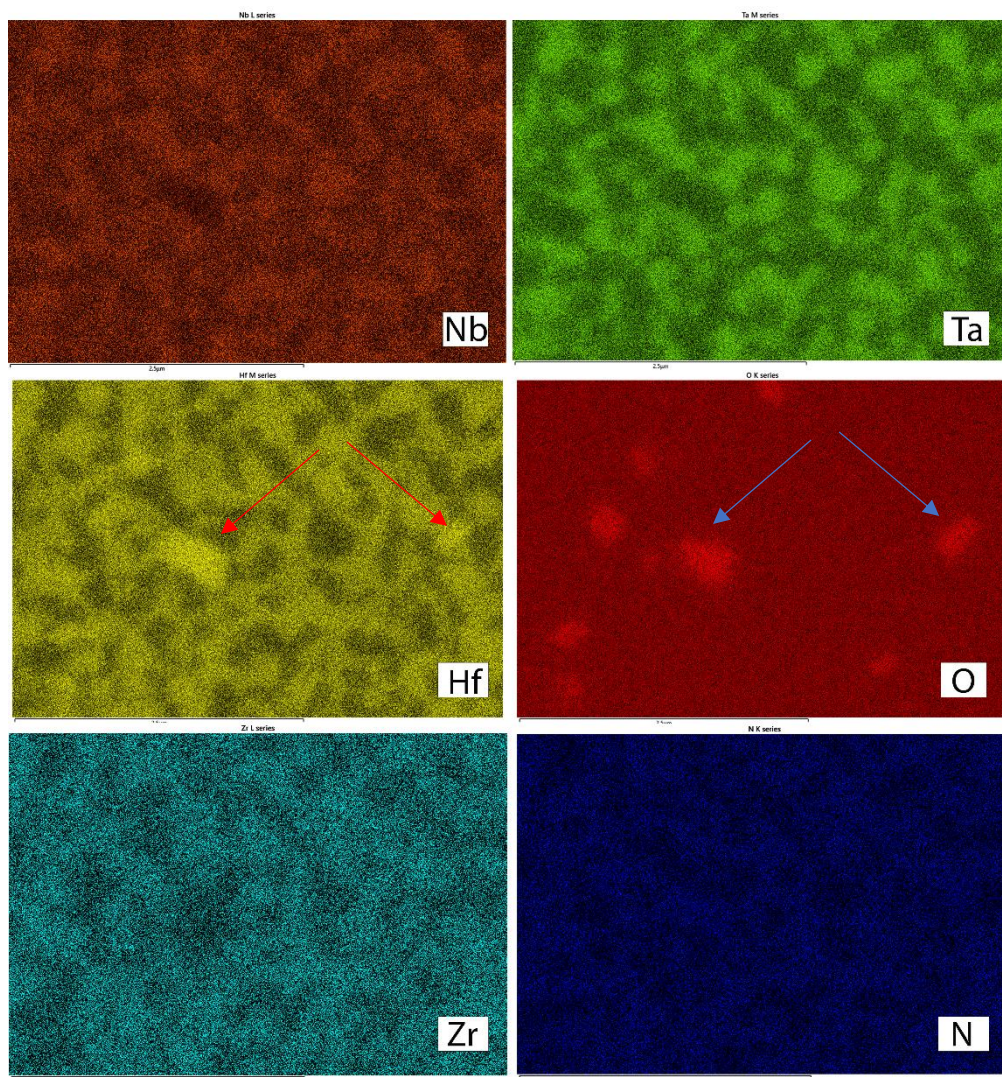


Obrázek 23: Difrakční záznamy vzorků

5.4 Mikrostruktura

Elektronové mikroskopy EVO MA15 (Zeiss), a Apreo 2 (Thermofisher) umožnily vytvořit snímky z oblasti o velikosti $82,4 \mu\text{m}^2$ (viz obrázky 25 a 26), na kterých jsou viditelné světlé a tmavé fáze. Mikroskopy také dokázaly provést lokální chemickou analýzu metodou EDS a pomocí programu TrueQ výsledně vytvořit mapy koncentrace prvků v jednotlivých místech.

Na obrázku 24 je vyobrazena mikrostruktura vzorku RHEA-3N a barevně odlišena koncentrace jednotlivých prvků ve slitině. Lze pozorovat shlukování tantalu a niobu a shlukování hafnia a zirkonia s dusíkem, což odpovídá difrakčním záznamům o výskytu fází TaNb-rich a (Hf,Zr)N. Titan byl rovnoměrně rozprostřen v obou fázích. Přestože analýza fázového složení potvrdila výskyt oxidů hafnia a zirkonia, analýza EDS odhalila převážně tvorbu oxidů hafnia (na obrázku 24 vyznačeno šípkami).



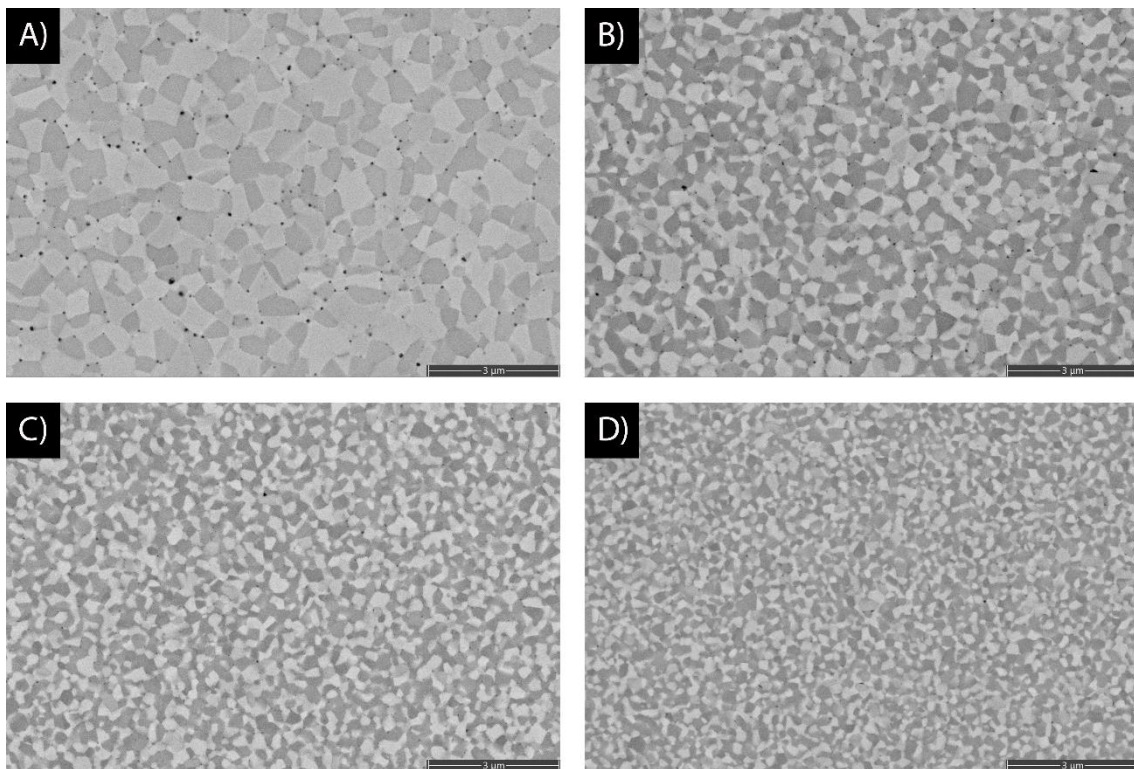
Obrázek 24: Mikrostruktura vzorku RHEA-3N a shlukování jednotlivých prvků ve slitině

Rozdělení fází v jednotlivých vzorcích je popsáno níže:

Tabulka 3: Popis fází v jednotlivých vzorcích

název	světlá fáze		tmavá fáze	
RHEA-0N	Ta,Nb-rich	BCC	HfZr s.s hex.	HCP
RHEA-2N	Ta,Nb-rich	BCC	(Zr, Hf, Ti)N	FCC
RHEA-3N	Ta,Nb-rich	BCC	(Zr, Hf, Ti)N	FCC
RHEA-4N	Ta,Nb-rich	BCC	(Zr, Hf, Ti)N	FCC

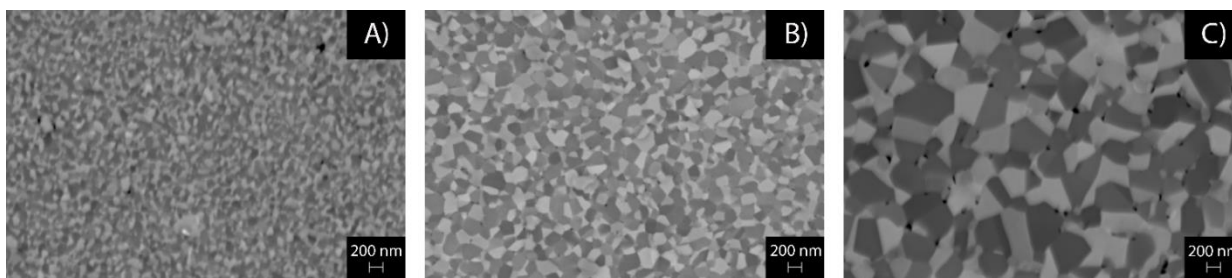
Není zde uveden popis světlé a tmavé fáze slitin sintrovaných za teplot 1100 a 1600 °C složení RHEA-4N, jelikož teplota sintrování sice má vliv na procentuální zastoupení jednotlivých fází, ale nikoliv na druh či počet fází.



Obrázek 25: Mikrostruktura při zvětšení X20000 vzorků a) RHEA-0N; b) RHEA-2N; c) RHEA-3N a d) RHEA-4N

Na obrázku 25 jsou vyobrazeny snímky vzorků sintrovaných za teploty 1300 °C. Lze z nich vypožorovat, že s navyšujícím se obsahem dusíku (RHEA-0N → RHEA-4N) byla mikrostruktura zjemňovaná. Dopování dusíkem a vznik nitridů tedy pozitivně přispívá k dosažení jemnozrné mikrostruktury (viz tabulka 4 a obrázek 27).

Slitina RHEA-4N byla sintrovaná při třech různých teplotách, což je také pozorovatelné mírným hrubnutím zrna (obrázek 26), vzorky si ale stále ponechávají velmi jemnozrnnou strukturu. Díky sintrování metodou SPS není pozorovatelná žádná pórovitost.



Obrázek 26: Mikrostruktura při zvětšení X10000 vzorků a) RHEA-4N-1100; b) RHEA-4N-1300 a c) RHEA-4N-1600

Z obrázků 25 a 26 byla posléze spočtena průměrná velikost jednotlivých fází a zrn (tabulka 4). Největší průměrná velikost zrna byla zaznamenána u RHEA-0N, nejmenší u RHEA-4N-1100.

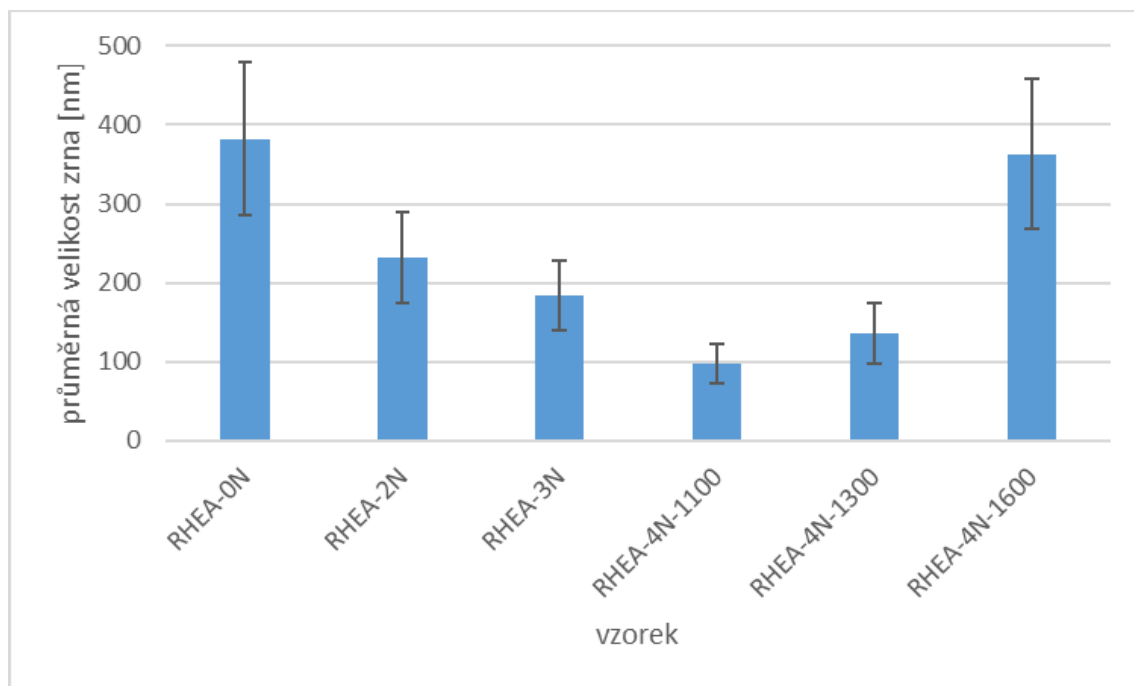
Tabulka 4: Průměrná velikost zrna jednotlivých vzorků

název	průměrná velikost [nm]		průměrná velikost zrna [nm]
	tmavá fáze	světlá fáze	
RHEA-0N	357	401	382 ± 194
RHEA-2N	221	240	232 ± 117
RHEA-3N	209	154	184 ± 88
RHEA-4N-1100	97	99	98 ± 50
RHEA-4N-1300	143	128	136 ± 75
RHEA-4N-1600	417	301	363 ± 190

Vzorky RHEA-2N a RHEA-3N, které měly podobné fázové složení jako RHEA-4N, mají poněkud větší velikost zrna (RHEA-3N o 35 %, RHEA-2N o 70 %) než RHEA-4N 1300 °C, přestože byly sintrovány za stejné teploty. Rozdíl ve velikosti zrna neodpovídá poměrově rozdílu v obsahu nitridů mezi těmito vzorky, který je velmi nízký (~1 %), ani času dusíkování (30 s: 120 s: 300 s). Je ale nutné brát v potaz velký rozptyl hodnot průměrné velikosti zrna, která se pohybuje kolem 50 %.

U vzorků RHEA-4N s navyšující se teplotou vzrostla velikost zrna na trojnásobnou hodnotu mezi 1100 a 1600 °C. Velikost zrna se ale nadále pohybuje v nanoměřítku, proto ji lze stále můžeme považovat za mikrostrukturu UFG.

Na obrázku 27 je graficky znázorněn vliv množství nitridů a teploty sintrování na velikost zrna.



Obrázek 27: Grafické znázornění průměrné velikosti zrna jednotlivých vzorků

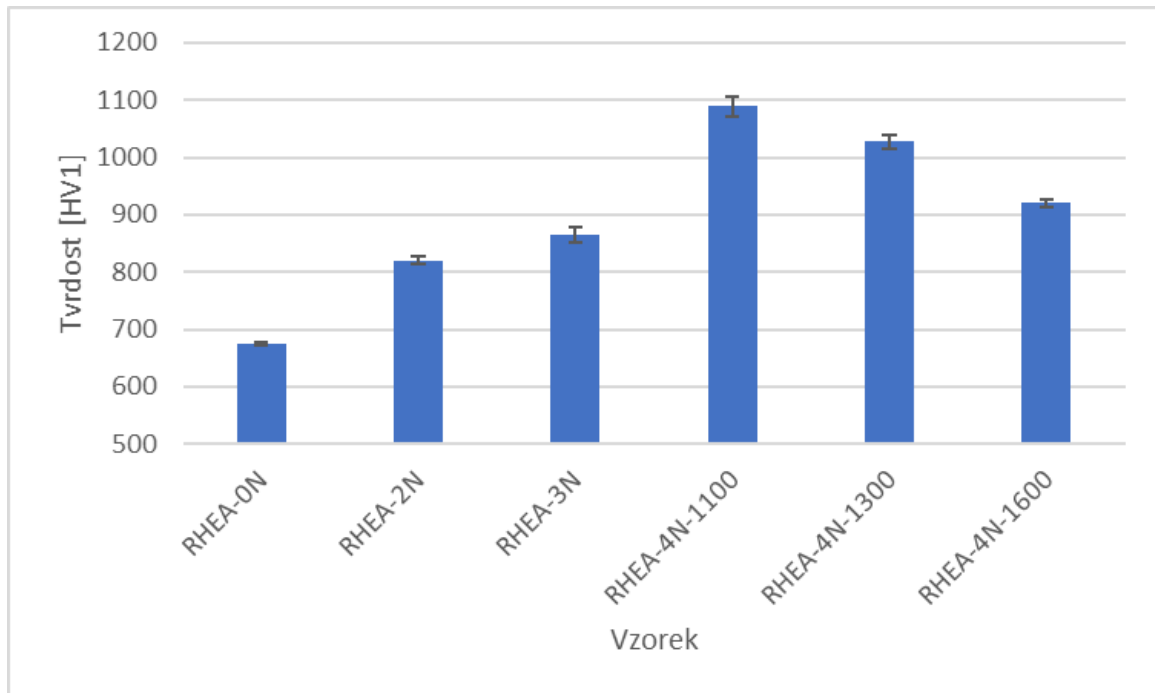
5.5 Tvrdość

Mikrotvrdość slitiny byla měřena na stroji Q10A+ (Qness) v souladu s normou ISO-6507 při zatížení odpovídajícímu HV1 (tabulka 5, obrázek 28).

Tabulka 5: Průměrná tvrdość vzorků

název	průměrná tvrdość [HV1]
RHEA-0N	675 ± 6
RHEA-2N	820 ± 14
RHEA-3N	865 ± 28
RHEA-4N-1100	1089 ± 34
RHEA-4N-1300	1028 ± 24
RHEA-4N-1600	920 ± 13

Vzorek RHEA-0N, ve kterém nejsou přítomny nitridy, má nejnižší zaznamenanou průměrnou tvrdost 675 HV1, zatímco vzorek RHEA-4N-1100 má tvrdost dosahující 1089 HV1, což je rozdíl větší než 60 %. Tvrdost jednotlivých vzorků roste s obsahem dusíku ve slitině což lze připsat vyššímu podílu nitridů a klesá s navyšující se teplotou sintrování vlivem hrubnutí zrna. Nárůst tvrdosti lze připsat i mechanickému legování, jelikož legovaný prášek způsobuje vícefázovou nanostrukturu s vysokou tvrdostí [14]. Atomizovaný prášek sintrovaný metodou SPS má tvrdost pouze 350 HV1 [11].



Obrázek 28: Grafické znázornění průměrné tvrdosti vzorků

5.6 Tribologické vlastnosti

Koeficient tření

Zkouškou opotřebení Pin-on-Disc byl změřen koeficient tření při pokojové a zvýšené teplotě 800 °C na vysokoteplotním tribometru (CSM Instruments). Byla použita keramická kulička z Al_2O_3 , která opisovala kružnici o poloměru 4 mm, pohybovala se lineární rychlostí 5 cm/s s normálovým zatížením 5 N a celkovým počtem kol 5000. Data byla snímána frekvencí 10 Hz.

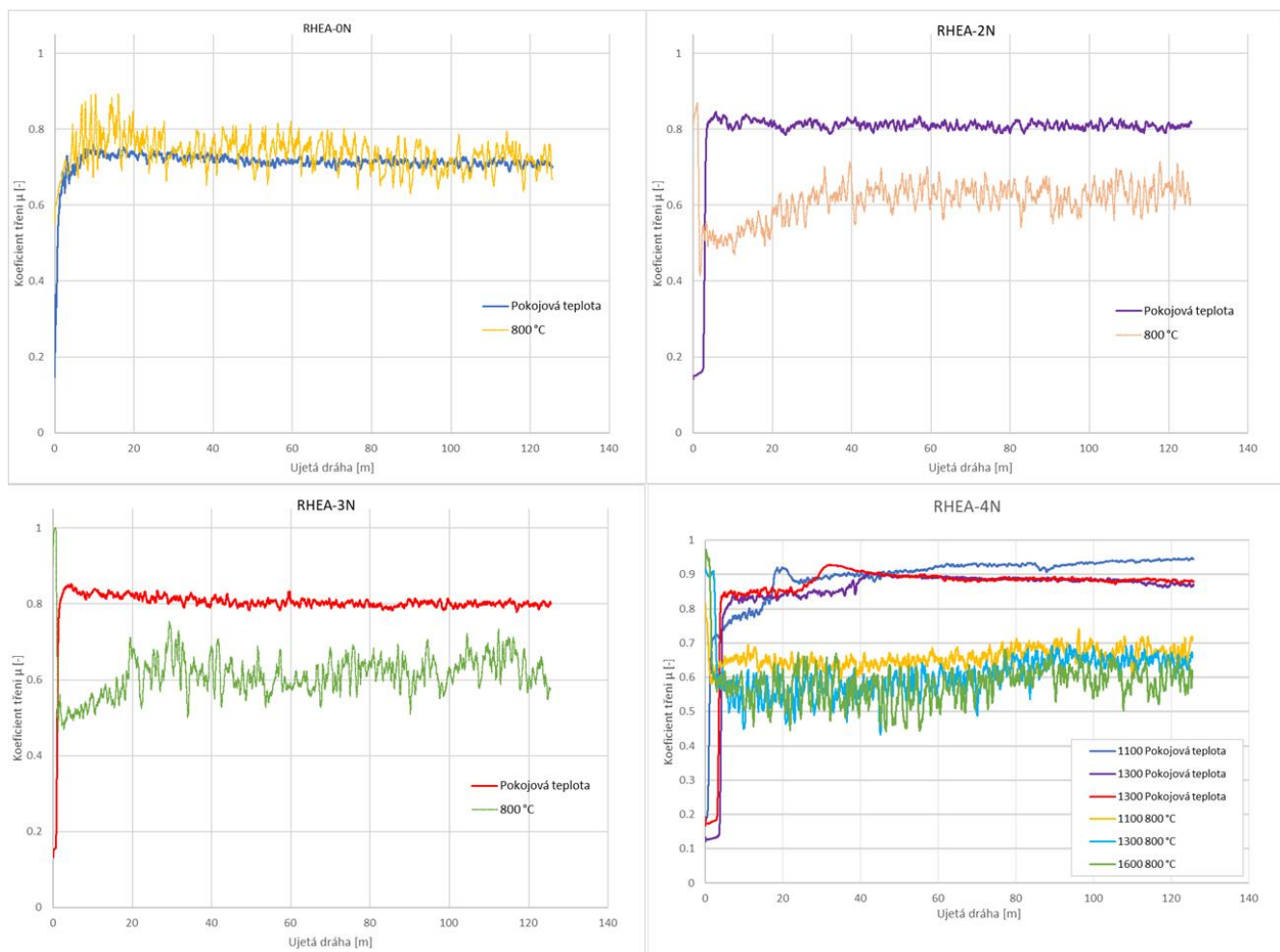
Při pokojové teplotě s rostoucím obsahem dusíku roste koeficient tření vzorků, kdy nejnižší koeficient tření 0,714 má RHEA-0N a nejvyšší zaznamenaný koeficient tření

0,896 má RHEA-4N-1100, což tvoří rozdíl cca 20 % (tabulka 6). Opačný charakter je zaznamenán za teploty 800 °C kdy koeficient tření klesá s rostoucím obsahem dusíku. Koeficient tření 0,736 RHEA-0N se výrazně nemění kdežto koeficient tření RHEA-4N-1100 klesl na hodnotu 0,658. Sintrovací teplota vykazuje možný menší podíl na snižování koeficientu tření, vzhledem k odchylce dat ale může být i nulový.

Tabulka 6: Koeficienty tření vzorků

	název	koeficient tření
pokojová teplota	RHEA-0N	0,714 ± 0,032
	RHEA2N	0,796 ± 0,097
	RHEA-3N	0,801 ± 0,058
	RHEA-4N-1100	0,896 ± 0,078
	RHEA-4N-1300	0,850 ± 0,135
	RHEA-4N-1600	0,865 ± 0,116
zvýšená teplota 800 °C	RHEA-0N	0,736 ± 0,042
	RHEA2N	0,614 ± 0,053
	RHEA-3N	0,613 ± 0,058
	RHEA-4N-1100	0,658 ± 0,025
	RHEA-4N-1300	0,608 ± 0,064
	RHEA-4N-1600	0,583 ± 0,059

Na obrázku 29 jsou znázorněny průběhy koeficientu tření v závislosti na čase jednotlivých HE vzorků při pokojové a zvýšené teplotě. Test trvající 5000 cyklů (5000 oběhů po kružnici) trval zhruba 42 minut. Pro test za zvýšené teploty 800 °C bylo třeba tribometr zahřát po dobu 1,5 hodiny pro dosažení a stabilizaci žádané teploty měření.

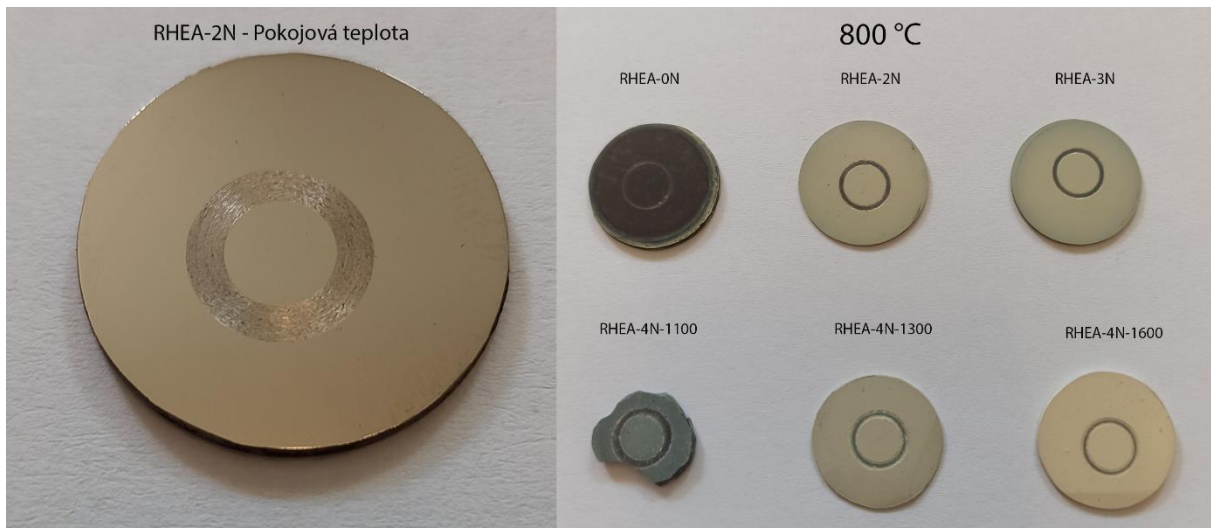


Obrázek 29: Závislost koeficientu tření na čase za pokojové a zvýšené teploty

Při záběhu lze u vzorků měřených za pokojové teploty vidět prudký nárůst a posléze stabilizaci na určité hodnotě koeficientu tření. U vzorků měřených za zvýšené teploty lze naopak vyzorovat, že koeficient tření začínal na vysoké hodnotě (někdy i $\mu = 1$) a následně klesl na ustálenou hodnotu. Vlivem přehřevu se totiž na vzorcích vytvořila tenká vrstva oxidů s vyšším koeficientem tření, než má měřený materiál a kulička určitou dobu trvalo, než abrazí odebrala vrstvu oxidů až ke slitině. Vliv zoxidovaného prášku je také pozorovatelný na grafech s větším rozptylem dat u měření koeficientu tření při zvýšené teplotě, jelikož se prášek dostával mezi kuličku a povrch slitiny.

Barevná změna povrchu vzorků

Při zkoušce za zvýšené teploty docházelo k barevné změně vzorků (obrázek 30). Vzorek RHEA-0N již nemá původní kovový lesk, ale ztmavnul, zbylé vzorky nabyly nažloutlého až žlutého odstínu. Mezi vzorky RHEA-4N-1100 až -1600 lze pozorovat postupný nárůst zabarvení dožluta. Jak již odhalilo XRD, žluté zabarvení je způsobeno tvorbou oxidické vrstvy na povrchu vzorků. Jelikož se na vzorku RHEA-0N nevytvořila skoro žádná oxidická vrstva, lze tedy vyvodit, že výskyt nitridů ve zbylých vzorcích může za zvýšenou reakci kyslíku se vzorkem za vzniku oxidů. Napovídá tomu i skutečnost, že obsah podílu nitridů roste se zvyšující se teplotou sintrování ve vzorcích RHEA-4N-1100 až -1600 a zároveň nabývá žluté diskolorace na povrchu vzorků.



Obrázek 30: Vzorek po zkoušce za pokojové teploty (vlevo) a diskolorace vzorků podrobených zkoušce při 800 °C (vpravo)

Porušení integrity materiálu

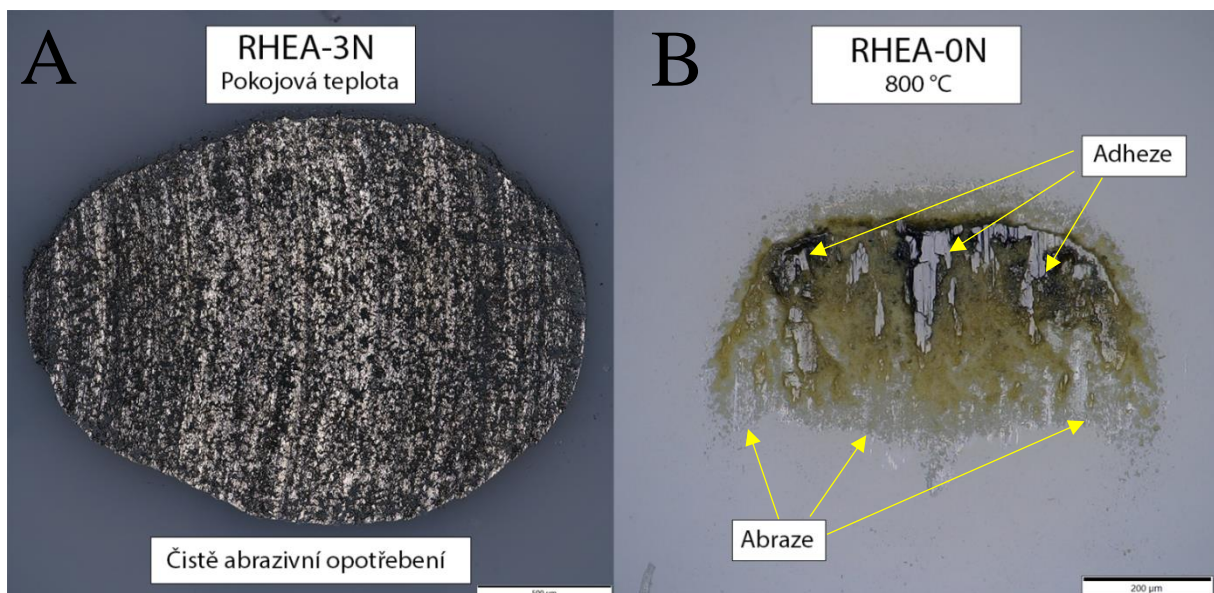
Po zkoušce Pin-on-Disc při zvýšené teplotě se také zjistilo, že byla porušena integrita vzorku RHEA-4N 1100. K porušení došlo převážně na vnějších částech vzorku, k lomu skrz vzorek nedošlo. Zároveň vzniklo velké množství vedlejšího produktu ve formě zoxidovaného prášku (obrázek 31). Možným důvodem porušení je nedostatečné slinutí v okrajových částech vzorku, což by způsobilo výskyt pórů. Při měření tvrdosti byl u tohoto vzorku zaznamenán pokles tvrdosti na okrajích na 800 HV1 z průměru 1089 HV1.



Obrázek 31: Porušení integrity vzorku RHEA-4N-1100

Druh opotřebení mezi kuličkou a povrchem

Mezi kuličkou a povrchem slitiny docházelo při zkoušce Pin-on-Disc při pokojové teplotě k abrazivnímu otěru (obrázek 32A) a při zkoušce při 800 °C ke kombinovanému otěru abrazivního s adhezním (obrázek 32B). Zvýšená teplota tedy měla vliv na tvorbu mikrosvarů, které se periodicky vytvářely a odlupovaly.



Obrázek 32: Opotřebení vzniklé na keramické kuličce mezi slitinou podrobenou zkoušce za pokojové teploty (A) a při 800 °C (B)

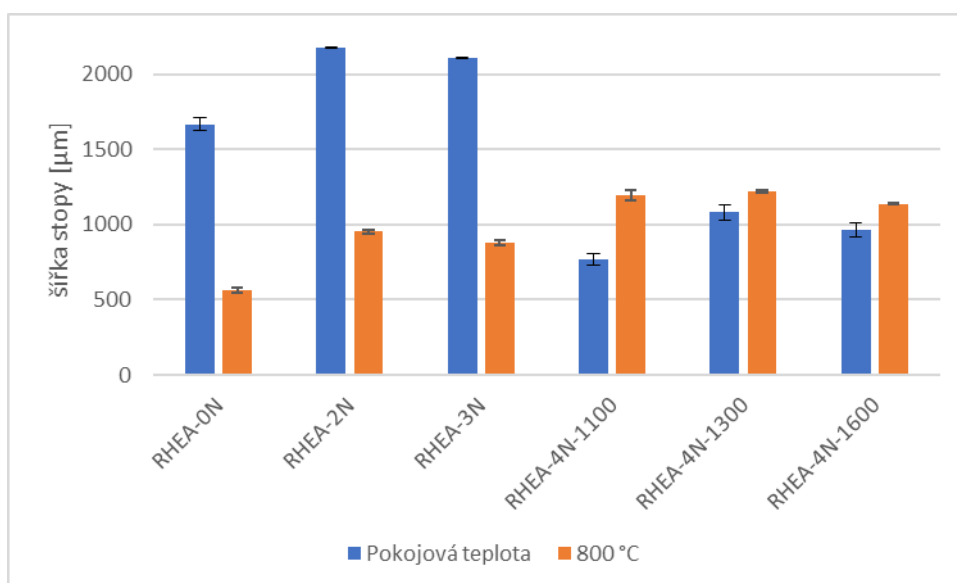
Šířka otěrové stopy

Byly zvoleny dvě metody měření opotřebení vzorků. První, rychlejší metodou bylo změření šířky drážky zanechané po keramické kuličce testu Pin-on-Disc. Vyhodnocení proběhlo pomocí digitálního mikroskopu při zvětšení 105X (tabulka 7, obrázek 33).

Tabulka 7: Průměrná šířka stopy jednotlivých HEA vzorků

	název	průměrná šířka stopy [μm]
pokojová teplota	RHEA-0N	1668 \pm 80
	RHEA-2N	2176 \pm 13
	RHEA-3N	2105 \pm 8
	RHEA-4N-1100	767 \pm 78
	RHEA-4N-1300	1081 \pm 104
	RHEA-4N-1600	965 \pm 94
zvýšená teplota 800 °C	RHEA-0N	563 \pm 38
	RHEA-2N	954 \pm 27
	RHEA-3N	878 \pm 28
	RHEA-4N-1100	1193 \pm 69
	RHEA-4N-1300	1219 \pm 12
	RHEA-4N-1600	1139 \pm 9

Vzorky RHEA-0N, RHEA-2N a RHEA-3N vytvořily užší stopy při zvýšené teplotě než při teplotě pokojové (u RHEA-0N skoro až trojnásobně), zatímco vzorky RHEA-4N-1100 až -1600 zaznamenaly rozšíření mezi 12 až 50 %.

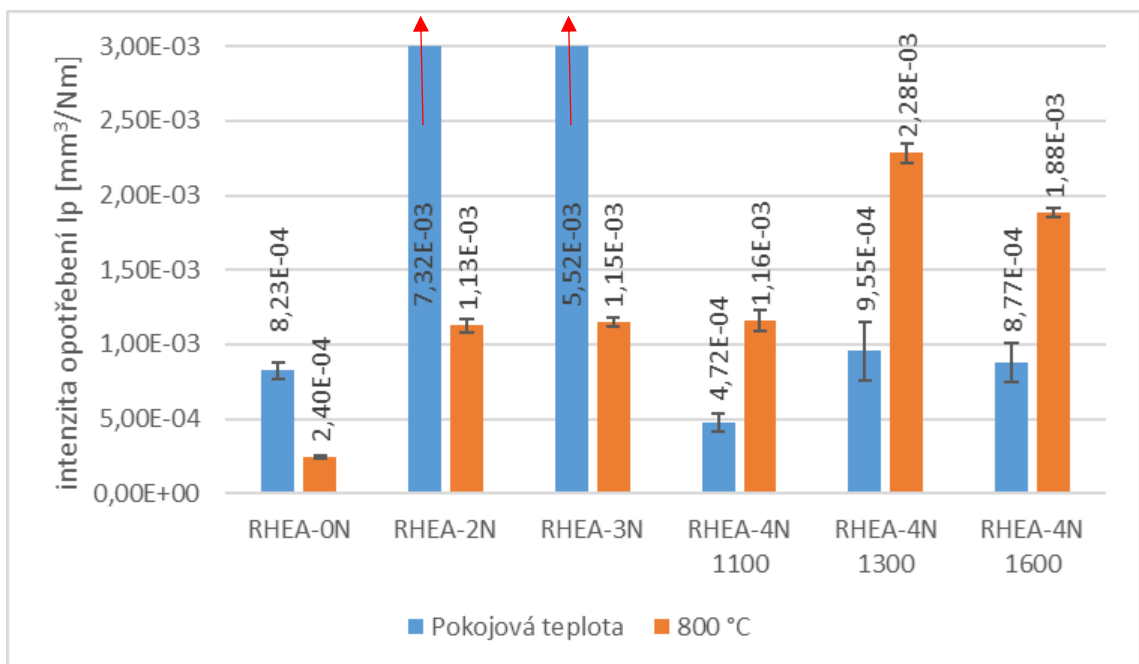


Obrázek 33: Grafické srovnání šířky drážky opotřebení za pokojové teploty a při teplotě 800 °C

Tato metoda měření ale není dostatečně sofistikovaná pro tvorbu závěrů ohledně opotřebení materiálu, jelikož nám udává hodnoty jen v jedné rovině a není znám hloubkový profil otěrové stopy. Můžou nastat situace, kde je sice stopa velmi široká ale velmi mělká, či naopak úzká a hluboká. Jelikož bylo potřeba zvolit metodu, z které lze získat komplexnější výsledky, byla zvolena analýza na konfokálním mikroskopu.

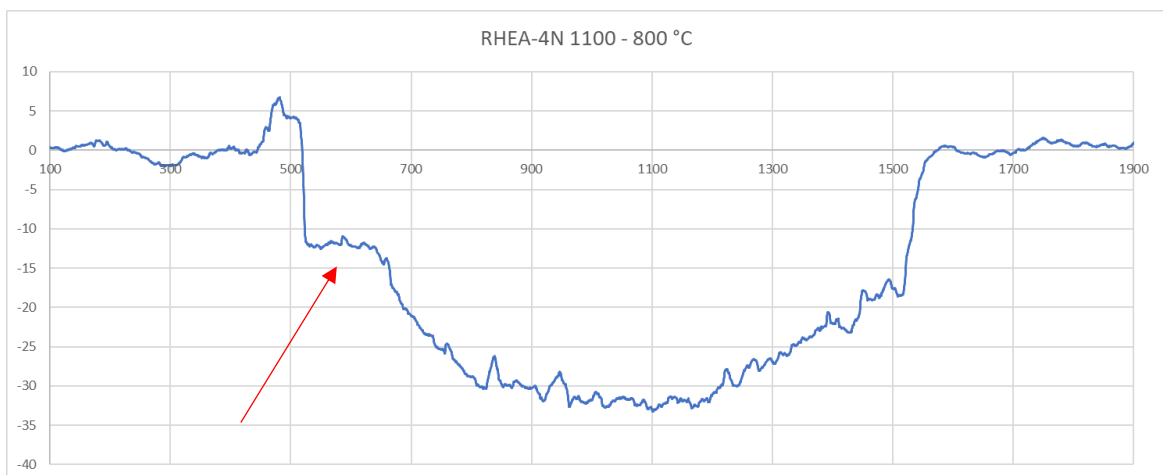
Rychlost opotřebení

Druhou metodou pro zjištění rychlosti opotřebení bylo použití konfokálního mikroskopu LEXT OL5000 (Olympus). Skenováním povrchu byl utvořen profil vzorku, z kterého se následovně dopočítala plocha stopy. Plocha stopy se vynásobila obvodem stopy $2\pi r$ pro získání objemu opotřebení, a následně po dosazení do rovnice (2) byla dopočtena rychlost opotřebení (obrázek 34).



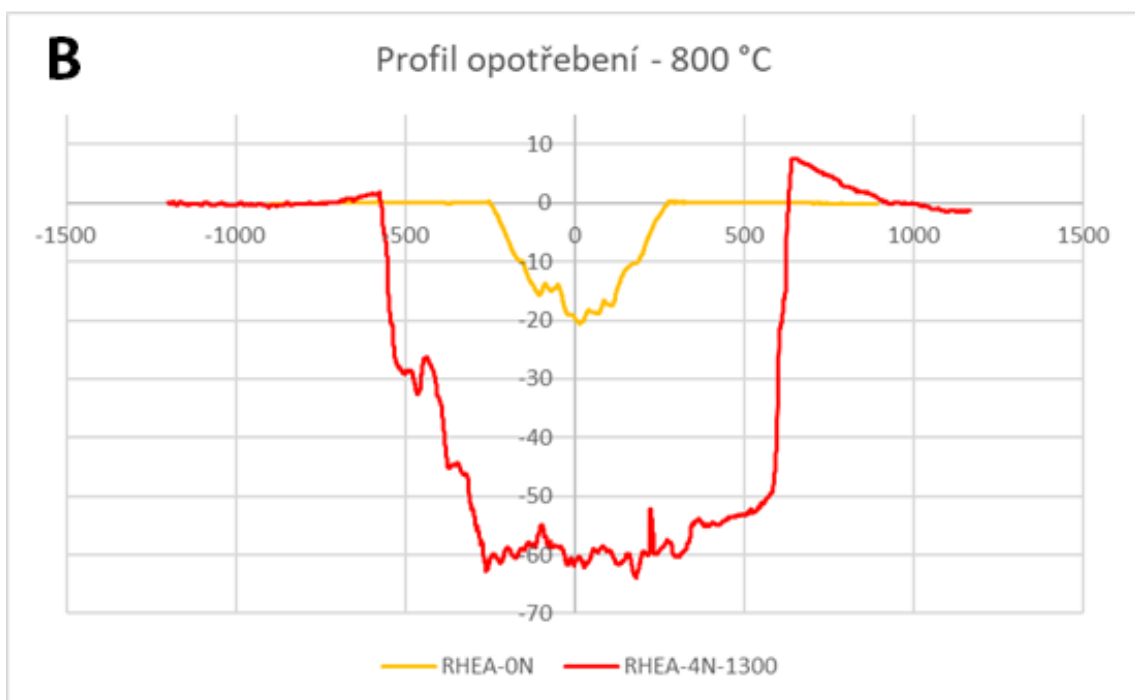
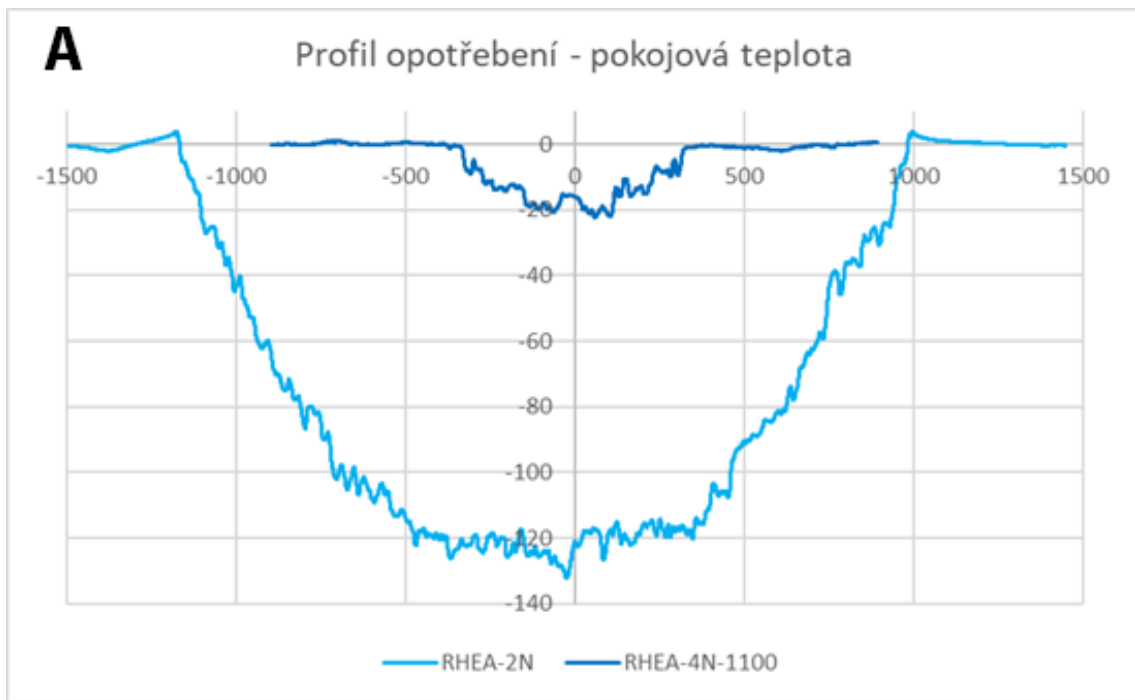
Obrázek 34: Grafické srovnání rychlosti opotřebení vzorků za pokojové teploty a při teplotě 800 °C
Poznámka: červené šipky značí pokračující hodnotu sloupce

Metoda měření opotřebení pomocí šířky stopy (Obrázek 33) a metoda měření rychlosti opotřebení (obrázek 34) se shodly v tom, že vzorky RHEA-0N, RHEA-2N a RHEA-3N mají lepší otěruodolnost při zvýšené teplotě, zatímco vzorky RHEA-4N-1100 až -1600 naopak horší. Metoda měření objemu opotřebení ale ukazuje mnohonásobně větší rozdíl v míře opotřebení mezi pokojovou teplotou a teplotou 800 °C, kde rozdíl mezi zkouškami na vzorku RHEA-2N je až sedminásobný. Rozdíl profilů vzorků mezi vzorky zkoušenými za pokojové teploty a za zvýšené teploty je na obrázku 36A a 36B. Profily opotřebení byly relativně souměrné při pokojové teplotě, nenastal případ širokého a mělkého či úzkého a hlubokého profilu. U vysokoteplotního opotřebení je vidět tvorba schodů, kde se pravděpodobně oxidická vrstva odloupala (obrázek 35).



Obrázek 35: Profil opotřebení RHEA-4N-1100 při 800 °C s jasně viditelným schodem

Hloubka otěrové stopy je zkreslena vlivem tvorby oxidické vrstvy na vzorcích RHEA-4N-1100 až -1600 a tím pádem je referenční rovina posunuta. Vzorky RHEA-2N a RHEA-3N již mají lepší zaznamenanou míru opotřebení i s oxidickou vrstvou. Skutečnou hloubku otěrových stop vzorků RHEA-4N-1100 až -1600 se nepodařilo zjistit, skenováním povrchu vzorků se povedlo v některých místech zaznamenat odtrženou vrstvu oxidů s vytvořenou rovinou ve formě schodu. Nedalo se ale s jistotou říct, jestli vzniklá rovina je již rovina vzorku slitiny či náhodně vytvořená rovina stále ve vrstvě oxidu.



Obrázek 36: Srovnání profilů mezi nejmenším a největším opotřebením při A) pokojové teplotě a při B) 800 °C

5.7 Optimální sintrovací parametry a obsah dusíku

Volba optimálních sintrovacích parametrů z dostupné rešerše je velmi omezená vzhledem k tomu, že slitina je stále aktivně zkoumaná. Z výsledků experimentů se jeví jako nejlepší varianta pro sintrování HEA HfNbTaTiZr teplota sintrování 1300 °C a obsah dusíku 3,5 hm. %. Teplota 1100 °C se jeví jako nedostatečná pro spékání kovového prášku, ve kterém vznikají póry, teplota 1600 °C má nepříznivý vliv na růst zrn. Beznitridová RHEA-0N má nízkou pevnost v porovnání s ostatními vzorky a RHEA-2N a RHEA-3N mají vysoké hodnoty míry opotřebení při pokojové teplotě.

6 Závěr

Refrakční vysokoentropická slitina HfNbTaTiZr dopovaná různým obsahem dusíku byla vytvořena pomocí práškové metalurgie a metodou SPS. Analyzováno bylo její fázové složení, mikrostruktura, průměrná velikost zrna, tvrdost a tribologické vlastnosti. Z dosažených výsledků lze vyvodit následující závěry:

- 1) Vzorky s dostatečným množstvím dusíku obsahovaly dva druhy fází – matrice Ta,Nb-rich v BBC struktuře a nitridy (Hf,Ti,Zr)N v FCC struktuře. Obsah nitridů mírně roste se zvyšujícím se časem dopování a s rostoucí teplotou sintrování. Mnohem zásadnější vliv na mechanické vlastnosti má velikost zrn než objemový podíl nitridové fáze. Slitina, kde se nitridy nevytvořily, má standardní složení fází BCC a HCP, jak je uvedeno v předešlých publikacích o této slitině. Kritické množství dusíku potřebné k počáteční formaci nitridů se nepodařilo zjistit.
- 2) Pomocí EDS bylo vyzorováno shlukování tantalu s niobem a dusíku s hafniem a zirkonem. Titan byl rovnoměrně rozptýlen v celém objemu. Velikost zrna rostla s navyšující se teplotou sintrování a naopak klesala s množstvím dusíku. Nitridy tedy pozitivně působí na tvorbu jemnozrnné mikrostruktury s nejmenší velikostí zrna 98 nm a tvrdostí 1089 HV1.
- 3) Koeficient tření vzorků zaznamenaný za zvýšené teploty 800 °C byl nižší než za teploty pokojové. Rychlost opotřebení vzorků obsahujících do 3 hm. % dusíku byla nižší za zvýšené teploty než za pokojové teploty, vzorky s vyšším obsahem dusíku mají naopak opotřebení větší za zvýšené teploty. Zvýšená teplota vyvolala u vzorků s nitridy tvorbu povrchové oxidické vrstvy, která může zkreslit výsledky opotřebení.

Nejlépejší kombinace mechanických a tribologických vlastností vykazoval vzorek RHEA-4N sintrovaný za teploty 1300 °C s velikostí zrna 136 nm, tvrdostí 1028 HV1, mírou opotřebení $9,55 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ při pokojové teplotě a $2,88 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ při teplotě 800 °C.

Seznam použité literatury

1. GAO, Michael C., Peter K. LIAW, Jien-Wei YEH a Yong ZHANG, ed. *High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications.*: Springer International Publishing, 2016. ISBN 978-3-319-27013-5.
2. Tomer Ron, Amnon Shirizly, Eli Aghion. *Additive Manufacturing Technologies of High Entropy Alloys (HEA): Review and Prospects.*: Materials 16, no. 6: 2454, 2023. <https://doi.org/10.3390/ma16062454>.
3. MURTY, B. S., J. W. YEH a S. RANGANATHAN. *High-entropy alloys.* [2014]. ISBN 978-0-12-800251-3.
4. Cantor, B., Chang, I. T. H., Knight, P., & Vincent, A. J. B. *Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys.*: Materials Science and Engineering: A Volumes 375–377, Pages 213-218, (2004). doi:10.1016/j.msea.2003.10.257 .
5. Senkov, O. N., Scott, J. M., Senkova, S. V., Miracle, D. B., & Woodward, C. F. *Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy.*: Journal of Alloys and Compounds Volume 509, Issue 20, Pages 6043-6048, (2011). doi:10.1016/j.jallcom.2011.02.17.
6. O.N. Senkov, S.L. Semiatin. *Microstructure and properties of a refractory high-entropy alloy after cold working.*: Journal of Alloys and Compounds Volume 649, Pages 1110-1123c, 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.209>.
7. O.N. Senkov et.al. *Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaNbHfZrTi alloy.*: Journal of Materials Science 47, 4062–4074, (2012). 4062–4074.
8. B. Schuh, B. Volker, J. Todt, N. Schell, L. Perriere, J. Li, J.P. Couzinie, A. Hohenwarter. *Thermodynamic instability of a nanocrystalline, single-phase*

TiZrNbHfTa alloy and its impact on the mechanical properties.: Acta Materialia Volume 142, Pages 201-212, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.09.035>.

9. Cheng Yang, Kenta Aoyagi, Huakang Bian, Akihiko Chiba. *Microstructure evolution and mechanical property of precipitation-strengthened refractory high-entropy alloy HfNbTaTiZr.*: Materials Letters Volume 254, Pages 46-49, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.07.027>.

10. N.D. Stepanov, N.Yu. Yurchenko, S.V. Zherebtsov, M.A. Tikhonovsky, G.A. Salishchev. *Aging behavior of the HfNbTaTiZr high entropy alloy.*: Materials Letters Volume 211, Pages 87-90, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.09.094>.

11. F. Lukac et. al. *Spark plasma sintering of gas atomized high-entropy alloy HfNbTaTiZr.*: Journal of Materials Research , Volume 33 , Issue 19: Focus Issue: Fundamental Understanding and Applications of High-Entropy Alloys , pp. 3247 - 3257, (2018). DOI: <https://doi.org/10.1557/jmr.2018.320>.

12. Jaroslav Málek, Jiří Zýka, František Lukáč, Jakub Čížek, Lenka Kunčická, Radim Kocich. *Microstructure and Mechanical Properties of Sintered and Heat-Treated HfNbTaTiZr High Entropy Alloy.*: Metals 9, no. 12: 1324., 2019. doi:10.3390/met9121324.

13. Jaroslav Málek, Jiří Zýka, František Lukáč, Monika Vilémová, Tomáš Vlasák, Jakub Čížek, Oksana Melikhova, Adéla Macháčková, Hyoung-Seop Kim. *The Effect of Processing Route on Properties of HfNbTaTiZr High Entropy Alloy.*: Materials 12, no. 23: 4022, 2019. <https://doi.org/10.3390/ma12234022>.

14. F. Lukac et. al. *The origin and the effect of the fcc phase in sintered HfNbTaTiZr.*: Materials Letters Volume 286, 129224, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.129224>.

15. Čížek, J., Haušild, P., Cieslar, M., Melikhova, O., Vlasák, T., Janeček, M., ... Kim, H. S. *Strength enhancement of high entropy alloy HfNbTaTiZr by severe plastic deformation.*: Journal of Alloys and Compounds Volume 768, Pages 924-937, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.319>.

16. Frantisek Lukac, Radek Musalek, Monika Vilemova, Jakub Cizek, Jan Kuriplach, Jitka Straska, Jiri Zyka, Jaroslav Malek. *Defects in the high entropy alloy*

HfNbTaTiZr prepared by spark plasma sintering.: AIP Conference Proceedings 2182, 050013, 2019. <https://doi.org/10.1063/1.5135856>.

17. David. Vacuum Arc Melting. *911 Metallurgist*. 13. February 2021. <https://www.911metallurgist.com/vacuum-arc-melting/>.

18. Economic Advantage. *European powder metallurgy association*. <https://www.epma.com/powder-metallurgy-economic-advantages>.

19. Powder Manufacture. *European powder metallurgy association*. <https://www.epma.com/powder-metallurgy-powder-manufacture>.

20. Powder production technologies. *PM REVIEW*. <https://www.pm-review.com/introduction-to-powder-metallurgy/powder-production-technologies/>.

21. SURYANARAYANA, C. *Mechanical alloying and milling.*: Progress in Materials Science Volume 46, Issues 1–2, Pages 1-184, 2001. doi:10.1016/S0079-6425(99)00010-9.

22. LÜ, L., M. O. LAI. *Mechanical Alloying*. místo neznámé : SPRINGER SCIENCE+BUSINESS MEDIA, LLC , 1998. ISBN 978-0-7923-8066-5., doi:10.1007/978-1-4615-5509-4.

23. Hot Isostatic Pressing (HIP). *European Powder Metallurgy Association*. <https://www.epma.com/hot-isostatic-pressing>.

24. Silani Sahoo, Bharat Bhushan Jha, Animesh Mandal. *Powder metallurgy processed TiB 2 -reinforced steel matrix composites: a review.*: Materials Science and Technology Volume 37, Issue 14, Pages 1153-1173, 2021. DOI:10.1080/02670836.2021.1987705.

25. Additive Manufacturing. *European Powder Metallurgy Association*. <https://www.epma.com/additive-manufacturing>.

26. Luo, S., Gao, P., Yu, H., Yang, J., Wang, Z., & Zeng, X. *Selective laser melting of an equiatomic AlCrCuFeNi high-entropy alloy: Processability, non-equilibrium microstructure and mechanical behavior.* : Journal of Alloys and Compounds Volume 771, Pages 387-397, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.290>.

27. Cagirici, M., Wang, P., Ng, F. L., Nai, M. L. S., Ding, J., & Wei, J. *Additive manufacturing of high-entropy alloys by thermophysical calculations and in situ alloying.*: Journal of Materials Science & Technology Volume 94, Pages 53-66, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.03.038>.

28. Karlsson, D., Lindwall, G., Lundbäck, A., Amnebrink, M., Boström, M., Riekehr, L., ... Jansson, U. *Binder jetting of the AlCoCrFeNi alloy.*: Additive Manufacturing Volume 27, Pages 72-79, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.02.010>.

29. Dobbstein, H., Gurevich, E. L., George, E. P., Ostendorf, A., & Laplanche, G. *Laser metal deposition of a refractory TiZrNbHfTa high-entropy.*: Additive Manufacturing Volume 24, Pages 386-390, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.10.008>.

30. Arif, Z. U., Khalid, M. Y., ur Rehman, E., Ullah, S., Atif, M., & Tariq, A. *A review on laser cladding of high-entropy alloys, their recent trends and potential applications.*: Journal of Manufacturing Processes Volume 68, Part B, Pages 225-273, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.06.041>.

31. Tandon, R. *Metal Injection Molding.*: Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition), Pages 5439-5442, 2001. doi:10.1016/b0-08-043152-6/00949-9 .

32. Zhang, Y., Bian, T., Shen, X., Wang, Z., Ye, S., Feng, S., ... Yu, P. *Sintering mechanism and microstructure evolution of a CoCrFeNiMn high entropy alloy fabricated by metal injection molding.*: Journal of Alloys and Compounds Volume 868, 158711, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158711>.

33. German, R. M. *Sintering.*: Encyclopedia of Materials: Science and Technology, 8641-8643, 2001. 10.1016/b0-08-043152-6/01542-4.

34. —. *Introduction.*: Sintering: From Empirical Observations to Scientific Principles, 1-12, 2014. doi:10.1016/b978-0-12-401682-8.00001-x .

35. Guillon, O., Gonzalez-Julian, J., Dargatz, B., Kessel, T., Schierring, G., Räthel, J., & Herrmann, M. *Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments.*: Advanced

Engineering Materials Volume 16, issue 7, Pages 830-849, 2014. DOI: 10.1002/adem.201300409.

36. **HARDNESS TESTING.** Struers: Ensuring Certainty. <https://www.struers.com/en/Knowledge/Hardness-testing#hardnesstestingabout>.

37. Arnell, D. *Mechanisms and laws of friction and wear.*: Tribology and Dynamics of Engine and Powertrain Pages 41-72, (2010). doi:10.1533/9781845699932.1.41 .

38. Rus, D., Capitanu, L., & Badita, L.-L. *A qualitative correlation between friction coefficient and steel surface wear in linear dry sliding contact to polymers with SGF.*: Friction 2, 47–57, (2014). doi:10.1007/s40544-014-0038-2 .

39. Kříž, Antonín. TRIBOLOGICKÁ ANALÝZA PIN-ON-DISC PIN-ON-DISC TRIBOLOGICAL TEST. 2004. <https://docplayer.cz/38869688-Tribologicka-analyza-pin-on-disc-pin-on-disc-tribological-test-antonin-kriz.html>.

40. Pin on Disk Test. *TriboNet*. 2022. <https://www.tribonet.org/wiki/pin-on-disk-test/>.

41. Archard, J. F. *Contact and Rubbing of Flat Surfaces.*: Journal of Applied Physics 24, 981-988, (1953). doi:10.1063/1.1721448 .

42. X-ray diffraction. *Britannica*. <https://www.britannica.com/science/X-ray-diffraction>.

43. Barbara L Dutrow, Christine M. Clark. X-ray Powder Diffraction (XRD). *Geochemical Instrumentation and Analysis*. https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html.

44. Jordan, Jeremy. Jeremy Jordan. *What is x-ray diffraction?* 2016. <https://www.jeremyjordan.me/what-is-x-ray-diffraction/>.

45. Howard, R. J. Hill and C. J. *Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method.*: J. Appl. Crystallogr., vol. 20, no. 6, pp. 467–474, 1987. <https://doi.org/10.1107/S0021889887086199>.

46. Rietveld, H. M. *Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement.*: Acta Crystallogr., vol. 22, no. 1, pp. 151–152, 1967. <https://doi.org/10.1107/S0365110X67000234>.

47. Asadi, Dr. Navid. Scanning Electron Microscopy (SEM). <https://faculty.eng.ufl.edu/navid-asadi/wp-content/uploads/sites/84/2021/09/lecture-3-SEM-Principle.pdf>.

48. Bobby Gaston, Connor Protter. Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS). *LibreText*. [https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization__CHM_412_Collaborative_Text/Spectroscopy/Energy-Dispersive_X-ray_Spectroscopy_\(EDS\)](https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization__CHM_412_Collaborative_Text/Spectroscopy/Energy-Dispersive_X-ray_Spectroscopy_(EDS)).

49. Nanakoudis, Antonis. EDX Analysis with SEM: How Does it Work? *Thermofisher*. 2019. <https://www.thermofisher.com/blog/materials/edx-analysis-with-sem-how-does-it-work/>.

50. Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. <https://www.fushunspecialsteel.com/wp-content/uploads/2015/09/ASTM-E112-2010-Standard-Test-Methods-for-Determining-Average-Grain-Size.pdf>.

51. Elliott, A. D. *Confocal Microscopy: Principles and Modern Practices.*: Curr Protoc Cytom.; 92(1): e68., 2019. doi:10.1002/cpcy.68 .

52. Confocal Microscopy. *Ibidi*. <https://ibidi.com/content/216-confocal-microscopy>.

Seznam použitých obrázků a tabulek

OBRÁZEK 1: SCHÉMATICKÉ ZNÁZORNĚNÍ KRYSTALICKÉ STRUKTURY HEA S 10 RŮZNÝMI PRVKY (A) [1]; SROVNÁNÍ STRUKTURY KONVENČNÍ SLITINY A HEA (B) [2]	11
OBRÁZEK 2: KONFIGURAČNÍ ENTROPIE JE MAXIMÁLNÍ PŘI ROVNOMĚRNÉM ZASTOUPENÍ V BINÁRNÍM SYSTÉMU (A) A KONFIGURAČNÍ ENTROPIE ROSTE S POČTEM PRVKŮ VE SLITINĚ (B) [3]	11
OBRÁZEK 3: NAPĚŤOVÁ CHARAKTERISTIKA SLITINY HFNBTATIZR PŘI RŮZNÝCH MODIFIKACÍ VÁLCOVÁNÍ A ŽÍHÁNÍ [6]	13
OBRÁZEK 4: NAPĚŤOVÁ CHARAKTERISTIKA VYBRANÝCH HE SLITIN [5]	13
OBRÁZEK 5: NAPĚŤOVÁ CHARAKTERISTIKA SLITINY HFNBTATIZR MĚŘENÁ V KOMPRESI ZA RŮZNÝCH TEPLOT [7]	14
OBRÁZEK 6: PODÍL FÁZÍ BCC A HCP VE SLITINĚ HFNBTATIZR V ZÁVISLOSTI NA TEPLOTĚ [8]	15
OBRÁZEK 7: SCHEMATICKÉ ZNÁZORNĚNÍ VNITŘKU OBLOUKOVÉ PECE [17]	18
OBRÁZEK 8: SCHEMATICKÉ ZNÁZORNĚNÍ VNITŘKU MLECÍHO MLÝNKU [22]	21
OBRÁZEK 9: SCHÉMA ZAŘÍZENÍ PRO HIP [23]	22
OBRÁZEK 10: ADITIVNÍ TECHNOLOGIE A) SLM B) BJ C) LC [25]	24
OBRÁZEK 11: SEM SNÍMEK SINTROVANÝCH SPOJŮ MEZI SFÉRICKÝMI ČÁSTICEMI, KTERÉ PŮVODNĚ BYLY V BODOVÉM KONTAKTU. [33]	28
OBRÁZEK 12: SCHEMATICKÉ ZNÁZORNĚNÍ ZAŘÍZENÍ SPS [35]	29
OBRÁZEK 13: PŘÍKLAD PRŮBĚHU SINTROVACÍ TEPLOTY A TLAKU V ZÁVISLOSTI NA ČASE	30
OBRÁZEK 14: NORMÁLOVÁ A TŘECÍ SÍLA V KLUZNÉM STYKU [37]	33
OBRÁZEK 15: SCHEMATICKÉ ZNÁZORNĚNÍ METODY PIN-ON-DISC [40]	35
OBRÁZEK 16: SCHEMATICKÉ ZNÁZORNĚNÍ DIFRAKCE DLE BRAGGOVA ZÁKONA [42]	36
OBRÁZEK 17: SCHÉMATICKÉ ZOBRAZENÍ GENERACE SIGNÁLŮ VLIVEM INTERAKCE PAPRSKU S POVRCHEM VZORKU [47]	37
OBRÁZEK 18: SCHEMATICKÉ ZOBRAZENÍ TVORBY OBRAZU [47]	38
OBRÁZEK 19: SCHEMATICKÉ ZNÁZORNĚNÍ PRINCIPU EDS	39
OBRÁZEK 20: EXCITAČNÍ A EMISNÍ CESTY SVĚTLA V BĚŽNÉ KONFIGURACI KONFOKÁLNÍHO MIKROSKOPU	40
OBRÁZEK 21: GRAFITOVÁ ZÁPUSTKA S FILCEM	42
OBRÁZEK 22: DIFRAKČNÍ ZÁZNAM NESINTROVANÉHO PRÁŠKU RHEA-4N	44
OBRÁZEK 23: DIFRAKČNÍ ZÁZNAMY VZORKŮ	47
OBRÁZEK 24: MIKROSTRUKTURA VZORKU RHEA-3N A SHLUKOVÁNÍ JEDNOTLIVÝCH PRVKŮ VE SLITINĚ	48
OBRÁZEK 25: MIKROSTRUKTURA PŘI ZVĚTŠENÍ X20000 VZORKŮ A) RHEA-0N; B) RHEA-2N; C) RHEA-3N A D) RHEA-4N	49
OBRÁZEK 26: MIKROSTRUKTURA PŘI ZVĚTŠENÍ X10000 VZORKŮ A) RHEA-4N-1100; B) RHEA-4N-1300 A C) RHEA-4N-1600	50
OBRÁZEK 27: GRAFICKÉ ZNÁZORNĚNÍ PRŮMĚRNÉ VELIKOSTI ZRNA JEDNOTLIVÝCH VZORKŮ	51

OBRÁZEK 28: GRAFICKÉ ZNÁZORNĚNÍ PRŮMĚRNÉ TVRDOSTI VZORKŮ	52
OBRÁZEK 29: ZÁVISLOST KOEFICIENTU TŘENÍ NA ČASE ZA POKOJOVÉ A ZVÝŠENÉ TEPLoty	54
OBRÁZEK 30: VZOREK PO ZKOUŠCE ZA POKOJOVÉ TEPLoty (VLEVO) A DISKOLORACE VZORKŮ PODROBENÝCH ZKOUŠCE PŘI 800 °C (VPRAVO)	55
OBRÁZEK 31: PORUŠENÍ INTEGRITY VZORKU RHEA-4N-1100	56
OBRÁZEK 32: OPOTŘEBENÍ VZNIKLÉ NA KERAMICKÉ KULIČCE MEZI SLITINOU PODROBENOU ZKOUŠCE ZA POKOJOVÉ TEPLoty (A) A PŘI 800 °C (B).....	56
OBRÁZEK 33: GRAFICKÉ SROVNÁNÍ ŠÍŘKY DRÁŽKY OPOTŘEBENÍ ZA POKOJOVÉ TEPLoty A PŘI TEPLotĚ 800 °C	57
OBRÁZEK 34:GRAFICKÉ SROVNÁNÍ INTENZITY OPOTŘEBENÍ VZORKŮ ZA POKOJOVÉ TEPLoty A PŘI TEPLotĚ 800 °C POZNÁMKA: ČERVENÉ ŠIPKY ZNAČÍ POKRAČUJÍCÍ HODNOTU SLOUPCE	58
OBRÁZEK 35: PROFIL OPOTŘEBENÍ RHEA-4N-1100 PŘI 800 °C S JASNĚ VIDITELNÝM SCHODEM.....	59
OBRÁZEK 36: SROVNÁNÍ PROFILŮ MEZI NEJMENŠÍM A NEJVĚTŠÍM OPOTŘEBENÍM	60
TABULKA 1: PARAMETRY MLETÍ JEDNOTLIVÝCH VZORKŮ	41
TABULKA 2: Hmotnostní a atomární podíl jednotlivých prvků ve slitině	43
TABULKA 3: POPIS FÁZÍ V JEDNOTLIVÝCH VZORCÍCH	49
TABULKA 4: PRŮMĚRNÁ VELIKOST ZRNA JEDNOTLIVÝCH VZORKŮ	50
TABULKA 5: PRŮMĚRNÁ TVRDOST VZORKŮ	51
TABULKA 6: KOEFICIENTY TŘENÍ VZORKŮ.....	53
TABULKA 7: PRŮMĚRNÁ ŠÍŘKA STOPY JEDNOTLIVÝCH HEA VZORKŮ.....	57