



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská



Určování mechanických vlastností vysokoentropických slitin metodami instrumentované indentace

Determination of mechanical properties of high-entropy alloys by instrumented indentation

Bakalářská práce

Autor: **Maria Baryshnikova**
Vedoucí práce: **Ing. Jaroslav Čech, Ph.D.**
Konzultant: **prof. Dr. Ing. Petr Haušild**
Akademický rok: 2022/2023

Katedra: materiálů

Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student: Maria Baryshnikova

Studijní program : Aplikace přírodních věd

Obor: Diagnostika materiálů

Název práce: Určování mechanických vlastností vysokoentropických slitin metodami
(česky) instrumentované indentace

Název práce: Determination of mechanical properties of high-entropy alloys by
(anglicky) instrumented indentation

Pokyny pro vypracování:

- 1) Proved'te rešerši na téma vysokoentropické slitiny a určování mechanických veličin metodami instrumentované indentace (nanoindentace).
- 2) Určete a porovnejte lokální mechanické vlastnosti vzorků vysokoentropických slitin pomocí technik instrumentované indentace.
- 3) Výsledky měření mechanických vlastností interpretujte v závislosti na mikrostruktuře materiálů.
- 4) Porovnejte s výsledky v literatuře.

Doporučená literatura:

- [1] W. C. Oliver, G. M. Pharr: Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, Journal of Materials Research, 2004, vol. 19, no. 1, pp. 3-20.
- [2] A. C. Fischer-Cripps: Nanoindentation, 3rd ed., New York: Springer, 2011, p. 301.
- [3] P. Haušild, A. Materna, J. Nohava : On the identification of stress–strain relation by instrumented indentation with spherical indenter, Materials and Design, 2012, vol. 37, no. 1, pp. 373-378.
- [4] M. H. Tsai, J. W. Yeh, High-Entropy Alloys: A Critical Review, Materials Research Letters, 2014, vol. 2, no. 3, pp. 107-123.
- [5] B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, et al.: Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, Materials Science and Engineering: A, 2004, vol. 375-377, pp. 213-218.

Jméno a pracoviště vedoucího práce:

Ing. Jaroslav Čech, Ph.D., Katedra materiálů, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT v Praze

Jméno a pracoviště konzultanta:


Prof. Dr. Ing. Petr Haušild, Katedra materiálů, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT v Praze

Datum zadání bakalářské práce: 6. 10. 2021

Termín odevzdání bakalářské práce: 7. 7. 2022

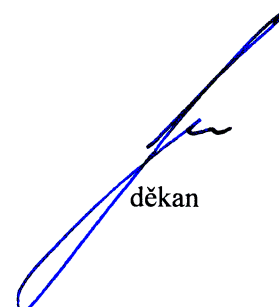
Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání

V Praze dne 6. 10. 2021


garant oboru


vedoucí katedry




děkan

Poděkování:

Chtěla bych zde poděkovat svému školiteli Ing. Jaroslavu Čechovi, Ph.D. za odborné vedení mé bakalářské práce a pravidelné konzultace. Také bych ráda poděkovala mému konzultantovi prof. Dr. Ing. Petru Haušildovi za cenné rady při přípravě vzorků.

Čestné prohlášení:

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracovala samostatně a uvedla jsem všechnu použitou literaturu.

V Praze dne 2. srpna 2023

Maria Baryshnikova

Název práce:

Určování mechanických vlastností vysokoentropických slitin metodami instrumentované indentace

Autor: Maria Baryshnikova

Studijní program: Aplikace přírodních věd

Obor: Diagnostika materiálů

Druh práce: Bakalářská práce

Vedoucí práce: Ing. Jaroslav Čech, Ph.D., FJFI ČVUT v Praze, Katedra materiálů

Konzultant: prof. Dr. Ing. Petr Haušild, FJFI ČVUT v Praze, Katedra materiálů

Abstrakt: Tato bakalářská práce se zaměřuje na sledování mikrostruktury a určování mechanických veličin vybraných vysokoentropických slitin pomocí technik instrumentované indentace. Nejprve je provedena rešerše na téma vysokoentropických slitin, metod jejich přípravy, pozorování mikrostruktury a testování mechanických vlastností. V experimentální části je nejdříve popsán způsob přípravy vzorků slitin CoCrFeNiAl10, CoCrFeNiAl20 a CoCrFeNiAl30. Následně je uveden postup pozorování jejich mikrostruktury a měření testy instrumentované indentace (určení tvrdosti, indentačního elastického modulu, křivek reprezentativní napětí-representativní deformace). Nakonec jsou prezentována získaná data a je provedena jejich diskuze, v rámci které byl učiněn závěr, že s rostoucím obsahem Al ve slitině souvisí změna fázového složení z FCC na BCC, která je hlavním důvodem stojícím za zvýšením tvrdosti.

Klíčová slova: CoCrFeNiAl_x, vysokoentropické slitiny, instrumentovaná indentace, mechanické legování, kompaktizace slinováním v plazmatu

Title:

Determination of mechanical properties of high-entropy alloys by instrumented indentation

Author: Maria Baryshnikova

Abstract: This bachelor's thesis focuses on the microstructural observations and the determination of the mechanical properties of selected high-entropy alloys using the instrumented indentation technique. First, review is conducted on the subject of high-entropy alloys, methods of their preparation and their testing. The experimental part first describes the method used to prepare samples of CoCrFeNiAl10, CoCrFeNiAl20 and CoCrFeNiAl30 alloys. Subsequently, the procedures for observing their microstructure and measuring mechanical properties (hardness, indentation elastic modulus, representative stress-representative strain curves) by instrumented indentation tests are given. Finally, the acquired data are presented and discussed, concluding that the increase of Al content in the alloy is associated with the phase transformation from FCC to BCC, which is the main factor behind the increase in hardness.

Key words: CoCrFeNiAl_x, high-entropy alloys, instrumented indentation testing, mechanical alloying, spark plasma sintering

Obsah

Úvod	9
1 Rešeršní část	10
1.1 Vysokoentropické slitiny	10
1.2 Příprava vzorků	12
1.2.1 Mechanické legování	12
1.2.2 SPS	16
1.3 Metoda instrumentované indentace	17
1.3.1 Měření Vickersovým indentorem	20
1.3.2 Měření kulovým indentorem	20
1.4 SEM	21
1.5 XRD analýza	22
2 Experimentální část	24
2.1 Materiál a experimentální metody	24
2.1.1 Materiál	24
2.1.2 XRD analýza	24
2.1.3 Pozorování mikrostruktury	25
2.1.4 Měření testy instrumentované indentace	25
2.2 Výsledky a diskuze	26
2.2.1 Pozorování mikrostruktury	26
2.2.2 Chemické složení	32
2.2.3 Fázové složení	32
2.2.4 Měření testy instrumentované indentace	33
Závěr	44

Seznam použitých zkratk a symbolů

A	Promítnutá kontaktní plocha [nm ²]
A _s	Rozvinutá plocha [nm ²]
a	Poloměr vtisku [μm]
at.%	Atomová procenta
BCC	Body – centered cubic (kubická prostorově středěná)
BSE	Backscattered electrons (zpětně odražené elektrony)
d	Úhlopříčka kontaktní plochy [μm]
E _i / E _{IT} / E _r	Modul pružnosti indentoru / zkoušeného materiálu / redukovaný [GPa]
EDS	Energy-dispersive X-ray spectroscopy (energieově disperzní spektrometrie)
FCC	Face – centered cubic (kubická plošně středěná)
HEA	High Entropy Alloys (vysokoentropické slitiny)
hm.%	Hmotnostní procenta
H	Instrumentovaná tvrdost [MPa]
h _c	Kontaktní hloubka vtisku [nm]
h _f	Konečná hloubka vtisku [nm]
h _{max}	Maximální hloubka vtisku [nm]
HV	Vickersova tvrdost [-]
HV _{IT}	Vickersova tvrdost přepočtená z instrumentované tvrdosti [-]
IIT	Instrumented indentation testing (testy instrumentované indentace)
kp	Kilopond
MA	Mechanical alloying (mechanické legování)
P	Zatížení [N]
P _{max}	Maximální zatížení [N]

PC	Primitive cubic (kubická primitivní)
PCA	Process control agent (prostředek pro řízení procesu)
R	Poloměr kulového indentoru [μm]
S	Kontaktní tuhost [$\text{mN} \cdot \text{nm}^{-1}$]
SE	Secondary electrons (sekundární elektrony)
SEM	Scanning electron microscope (řádovací elektronový mikroskop)
SPS	Spark plasma sintering (kompaktizace slinováním v plazmatu)
XRD	X – ray diffraction (difrakce rentgenového záření)
β	Bezrozměrný parametr (závislý na typu indentoru) [-]
ε	Reprezentativní deformace [-]
ν_i / ν_s	Poissonův koeficient indentoru / vzorku [-]
σ	Indentační (reprezentativní) napětí [MPa]

Úvod

Již od pradávna lidé vytvářeli slitiny za účelem získání materiálu s příznivějšími vlastnostmi. Ten byl poté využit k výrobě nástrojů usnadňujících jejich život. Objev bronzu dal dokonce název jedné z etap lidské historie. Na přelomu století se v materiálových vědách upřela pozornost na vysokoentropické slitiny díky jejich vlastnostem [1]. Tyto materiály mají perspektivu využití v různých oblastech, například v jaderných zařízeních, řezných nástrojích, spalovacích motorech, výměnících tepla, ve výrobě žáruvzdorných kovů pro vysokoteplotní aplikace a konstrukčních kovů s nízkou hustotou pro letectví a dopravu. Tento velký seznam možných aplikací způsobil skloňování tohoto pojmu ve vědeckých pracích posledních několika let [1], [2]. Vysoký počet možných kombinací prvků, ze kterých lze tyto slitiny vytvářet, má velký potenciál pro další výzkum. Například, skupina 13 vzájemně mísitelných kovů umožňuje navrhnout až 7099 systémů slitin, obsahujících od 5 do 13 prvků v ekvatomárním poměru, jako je CuCoCrNiFeAl [3].

V první podkapitole rešeršní části se práce zabývá úvodem do tématu vysokoentropických slitin. Další podkapitoly se věnují popisu dvou metod jejich přípravy, jež byly použity pro výrobu vzorků pro experimenty v této bakalářské práci. Tyto metody jsou jmenovitě mechanické legování a kompaktizace slinování v plazmatu. Výhodou jejich použití je dosažení homogenní, velmi jemné struktury materiálu [2]. Dále byla popsána metoda instrumentované indentace, která slouží pro testování různých vlastností daného materiálu. Metoda spočívá v zatlačování hrotu se známými vlastnostmi do zkoumaného materiálu. Její výhodou je možnost testování malých vzorků, které nelze testovat klasickými mechanickými zkouškami, například v situaci nedostatečného množství materiálu u vzorků připravených práškovou metalurgií. Na konci této kapitoly se práce zmiňuje o řádkovacím elektronovém mikroskopu (SEM) a o technice s názvem difrakce rentgenového záření (XRD), které byly použity pro zkoumání vzorků v další kapitole.

V experimentální části je nejdříve popsán proces přípravy vybraných vzorků pomocí zmíněných metod a analýza těchto vzorků metodou XRD. Dále je vylíčen postup pozorování mikrostruktury a zkoumání chemického složení pomocí řádkovací elektronové mikroskopie (SEM). Poté je popsán průběh měření tvrdosti, Youngova modulu pružnosti a křivky závislosti napětí na deformaci pomocí metody instrumentované indentace. Na konci práce jsou uvedeny změřené výsledky a jejich diskuze.

Cílem předkládané práce bylo popsat vlastnosti skupiny slitin Co-Cr-Fe-Ni-Al s různým obsahem hliníku a prozkoumat je se zaměřením na testy instrumentované indentace a mikrostrukturu.

Kapitola 1

Rešeršní část

1.1 Vysokoentropické slitiny

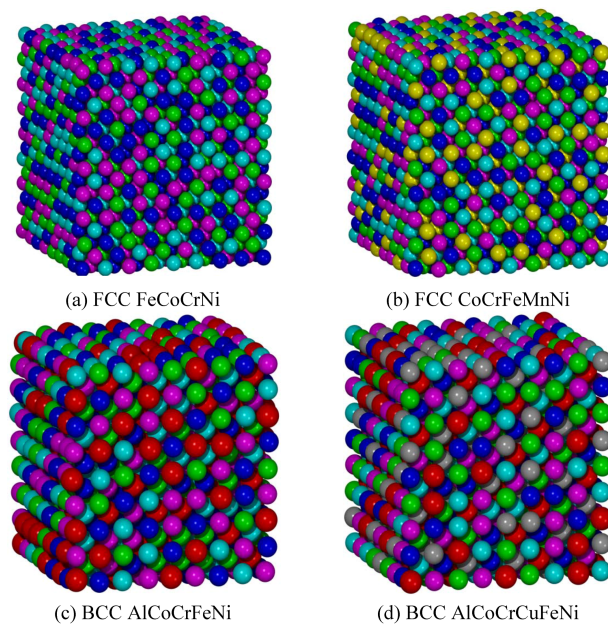
Mezi vysokoentropické slitiny (*high entropy alloys* - HEA) se řadí takové, které obsahují 5 nebo více hlavních prvků. Každý prvek má koncentraci mezi 5 a 35 at.% (atomových procent) [3]. Poprvé byly představeny v roce 1995 [4] a pojmenovány v roce 2004 [3], [5].

Vysokoentropické slitiny získaly svůj název kvůli významně vyšší směšovací entropii v kapalném nebo tuhém roztoku oproti konvenčním slitinám. Ming-Hung Tsai a Jien-Wei Yeh se ve své kritické recenzi [5] zmiňují o experimentálních výsledcích, ze kterých vychází, že vyšší směšovací entropie v těchto slitinách usnadňuje tvorbu fází tuhého roztoku s jednoduchými strukturami a tím se snižuje počet fází [5].

Ve výzkumu HEA je důraz soustředěn hlavně na dosažení jednofázových systémů slitin, tj. tuhých roztoků. Tím se zvyhodňuje jejich použití v konstrukčních dílech a také se obcházejí další komplikace spojené s přísnou kontrolou mikrostruktury, např. objemový podíl, velikost a rozložení druhé fáze [6], [1].

Důsledkem vyšší entropie v HEA jsou takové speciální vlastnosti, které mají zásadní význam pro vývoj a aplikaci těchto slitin. K nim patří vysoká pevnost/tvrdość, vynikající odolnost proti opotřebení [7], výjimečná pevnost při vysokých teplotách, dobrá strukturní stabilita, odolnost proti korozi a oxidaci [5]. Proto je nesmírně důležité zkoumat složení a způsoby zpracování, které mají vliv na využití slitin s vysokou entropií a pochopit vliv různých prvků a jejich obsahu na mikrostrukturu, fázové složení a vlastnosti výsledných slitin. Některé z těchto vlastností nejsou běžně pozorované u konvenčních slitin, díky čemuž jsou vysokoentropické slitiny atraktivní v mnoha oblastech. Možnost používat je při vysokých teplotách rozšiřuje spektrum aplikací ještě dále. Navíc jejich příprava nevyžaduje speciální techniky zpracování nebo speciální zařízení, což naznačuje, že výroba může být snadno implementována pomocí známých zařízení a technologií [5]. Rozsáhlá škála možných složení vysokoentropických slitin však představuje potíže při hledání vhodného a optimálního složení slitiny pro určené použití nebo předpokládanou mikrostrukturu. Experimentální zkoumání těchto slitin může být časově i finančně náročné [6].

V řadě HEA se objevují především dvě jednofázové struktury, tj. kubická plošně středěná (*face-*



Obrázek 1.1: Modely atomové struktury čtyř typických HEA. Atomy Al, Fe, Co, Cr, Ni, Mn a Cu jsou v červené, purpurové, zelené, modré, azurové, žluté a šedé barvě [8].

centered cubic – FCC) a kubická prostorově středěná (*body-centered cubic* – BCC) – viz Obr.1.1. Struktury FCC obecně dávají vzniknout nízké pevnosti, ale vysoké tažnosti, zatímco BCC struktury se vyznačují vysokou pevností, ale tažnost je značně omezena [9]. Jednofázový tuhý roztok HEA je třeba vnímat z hlediska deformačních mechanismů, které se řídí složením slitiny, což umožňuje předpovídat jejich mechanické vlastnosti [1]. Zpevnění jednofázových pevných roztoků HEA již teoreticky popsali Varenne a jeho spolupracovníci v publikaci [10], kde se úspěšně shodovali experimentální a předpovězené meze kluzu pro tuhý roztok FCC slitiny CoCrFeMnNi. Tato teorie tvrdila, že pevnost přímo nesouvisí s počtem prvků v HEA a není maximální pro ekvatomární složení. Kromě toho byl v této studii učiněn závěr, že lokální strukturní neuspořádanost vytváří další faktor přispívající k pevnosti. Pickering a Jones [11] však zjistili, že nejstudovanější systém slitiny CoCrFeMnNi tvoří precipitáty ve FCC matici, a to po dlouhé době žhání při středních teplotách.

Například, včlenění hliníku a titanu do CoCrFeNi vede k precipitaci nanorozměrné koherentní fáze v matici FCC CoCrFeNi a termomechanické zpracování této slitiny vede k dosažení meze kluzu 1 GPa při 17% prodloužení [12].

Ve výzkumu [13] byly vyrobeny slitiny $Al_xCoCrCuFeNi$ s různým obsahem hliníku (tj. hodnoty x v molárním poměru, $x = 0$ až 3,0) pomocí metody obloukového tavení a lití. Při malém přídávku hliníku ($x = 0,5$) byly slitiny tvořeny jednoduchou FCC strukturou pevného roztoku. Jakmile obsah hliníku dosáhl hodnoty $x = 0,8$, objevila se BCC struktura spolu se smíšenými FCC a BCC eutektickými fázemi. Pro obsahy hliníku větší než $x = 2,8$ byla získána pouze uspořádaná BCC struktura.

Například ve článku [7] byly studovány vlastnosti vysokoentropických slitin z prvků Al, Co, Cr, Fe a Ni připravených mechanickým legováním a metodou SPS. Nejvyšší pevnost v tlaku 3920 MPa byla u slitiny $Al_{25}Co_{25}Cr_{25}Fe_{25}$ doprovázena zvýšenou mezí kluzu 3500 MPa a nízkou tažností 0,7 %. Při-

dání Ni vedlo k tvorbě plastických FCC fází zodpovědných za pokles pevnosti při zvýšení tažnosti, která u neekviatomární slitiny Al10Co30Cr20Fe35Ni5 dosáhla 6,3 % při mezi kluzu 1890 MPa a pevnosti v tlaku 2230 MPa. U slitiny Al20Co20Cr20Fe20Ni20 byla naměřena mez kluzu 2400 MPa při pevnosti v tlaku 2780 MPa a tažnosti 5,2 %. Tato slitina měla tvrdost 710 ± 15 HV. Nižší pevnost a vyšší plasticita (deformace v tlaku) ve srovnání s Al25Co25Cr25Fe25 souvisela s přítomností Ni, který stabilizuje strukturu tuhého roztoku FCC.

Bylo také pozorováno, že, například, odolnost slitiny Al_{0,5}CuCoNiCrFeB proti opotřebení je podobná jako u železných slitin stejné tvrdosti [14] a má perspektivu využití ve formách, nástrojích a konstrukčních materiálech za pokojových a vysokých teplot.

Vysokoentropické slitiny obsahující zejména Cu, Ti, Cr, Ni nebo Co vykazují stejně dobrou odolnost proti korozi jako nerezové oceli. HEA obsahující Cr nebo Al projevily vynikající odolnost proti oxidaci, a to až do 1100 °C [14], [15].

1.2 Příprava vzorků

1.2.1 Mechanické legování

Mechanické legování (*mechanical alloying* – MA) je technika zpracování prášku různých kovů nebo slitin/sloučenin, která umožňuje výrobu homogenních materiálů smíšením elementárních práškových směsí [16]. John Benjamin a jeho kolegové [17], [18], [19] vyvinuli tuto metodu kolem roku 1966. Tato technika byla výsledkem dlouhého hledání způsobu výroby superslitiny na bázi niklu pro použití v plynových turbínách. Do slitiny byla vhodnými legovacími přísadami zahrnuta i požadovaná odolnost proti korozi a oxidaci.

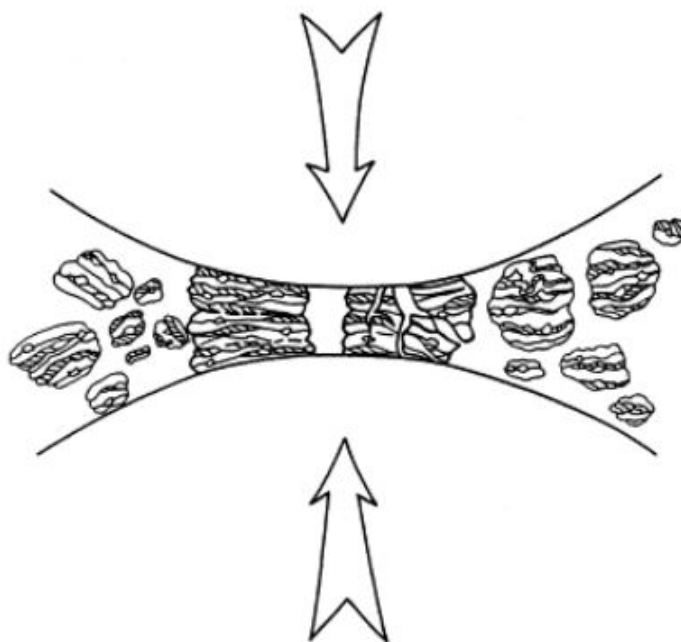
Proces začíná smícháním prášků ve správném poměru a přidáváním práškové směsi do mlýna spolu s tzv. mlecím médiem – tvrdá tělesa určená pro drčení a rozměňování materiálů, nejčastěji ve tvaru ocelových kuliček. Tato směs se potom mele po požadovanou dobu, dokud se nedosáhne ustáleného stavu, kdy je složení v každé jednotce objemu prášku stejné jako podíl prvků ve výchozí práškové směsi. Důležitými faktory procesu mechanického legování jsou tedy suroviny, mlýn a procesní proměnné. Suroviny používané pro mechanické legování jsou široce dostupné komerčně čisté prášky, které mají velikost částic v rozmezí 1 – 200 μm. Velikost částic prášku však není příliš kritická, kromě toho, že by měla být menší než velikost mlecí koule. Je to proto, že velikost částic prášku klesá exponenciálně s časem a dosahuje malé hodnoty několika mikronů pouze po několika minutách mletí [16].

Mechanické legování je stochastický proces a počet zapojených proměnných je velmi vysoký. Mezi nejdůležitější parametry patří [16]:

- typ mlýnu
- typ mlecího média
- doba a teplota mletí
- hmotnostní poměr kuliček a prášku

- atmosféra, ve které se prášek mele
- čistota prášků
- intenzita mletí (rychlost mlecího média, frekvence nárazů, účinnost přenosu energie atd.)
- povaha a množství použitého prostředku pro řízení procesu (PCA – *process control agent*)

Všechny výše uvedené faktory mají významný vliv na složení prášku.



Obrázek 1.2: Srážka práškové směsi s kuličkou při mechanickém legování [16].

1.2.1.1 Mechanismus mechanického legování

Během mechanického legování dochází k vysokoenergetickému mletí. Během něho jsou částice prášku opakovaně zplošťovány, svařovány za studena, lámány a znovu svařovány. Při každém sražení dvou ocelových kuliček se určité množství prášku plasticky deformuje, což vede k jeho zpevnění a lomu (Obr.1.2). Nově vzniklé povrchy umožňují svaření částic do nových větších částic. Protože v počátečních fázích mletí jsou částice měkké, je jejich tendence svařovat se a vytvářet velké částice vysoká. Vzniká široká škála velikostí částic, přičemž některé jsou až třikrát větší než výchozí částice [16].

Při pokračující deformaci částice ztvrdnou a lámou se mechanismem únavového porušení a/nebo rozdrobením křehkých vrstev. Fragменты vzniklé tímto mechanismem se mohou při absenci silných soudruzných sil dále zmenšovat. V této fázi převažuje tendence k lomu nad svařováním za studena. V důsledku pokračujícího působení mlecích kuliček se struktura částic neustále zjemňuje, ale velikost částic je stále stejná [16]. Po určité době mletí dojde k ustálení rovnovážného stavu, kdy je zajištěna

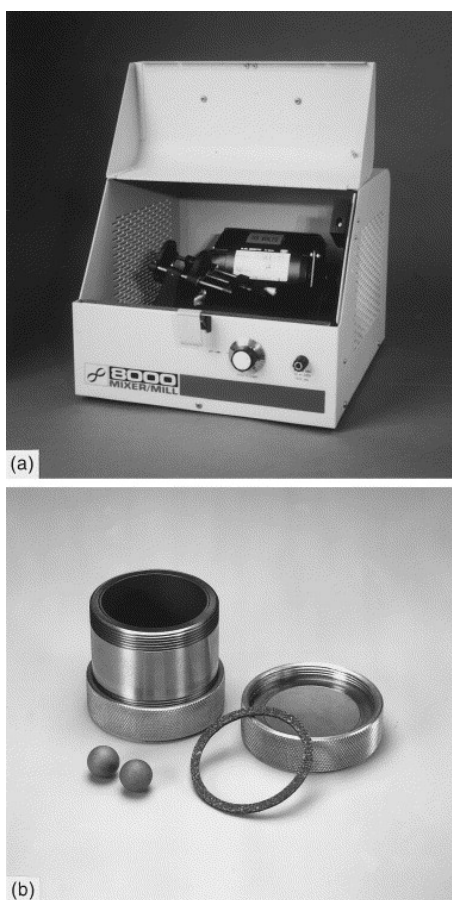
rovnováha mezi rychlostí svařování, která má tendenci zvyšovat průměrnou velikost částic, a rychlostí štěpení, která má naopak ambici snižovat průměrnou velikost částic [16].

1.2.1.2 Druhy mlýnů

K výrobě mechanicky legovaných prášků se používají různé typy vysokoenergetických mlecích zařízení. Liší se kapacitou, účinností mletí a přidávanými zařízeními pro chlazení, ohřev atd.

Pro laboratorní výzkum a třídění slitin se nejčastěji používají vibrační mlýny (*Shaker mills*), jako jsou mlýny SPEX (Obr.1.3), které najednou rozemelou přibližně 10 až 20 g prášku. Běžná varianta mlýnu má jednu ve svorce upevněnou nádobu, do které se vloží vzorek a mlecí kuličky. Během procesu mletí se s ní kmitá tam a zpět několik tisíckrát za minutu. Pohyb vpřed a vzad je kombinován s bočními pohyby stěn tak, že se zdá, že nádoba při pohybu opisuje osmičku [16].

Při každém pohybu mlecí nádoby narážejí kuličky na vzorek a stěny nádoby, čímž dochází k rozmělnění a promíchání vzorku. Vzhledem k amplitudě (asi 5 cm) a rychlosti (přibližně 1200 ot./min) pohybu upínacího zařízení jsou rychlosti kuliček vysoké (řádově 5 m/s) a v důsledku toho je síla nárazu kuličky neobvykle velká. Proto lze tyto mlýny považovat za vysokoenergetickou kategorii mlýnu [16].

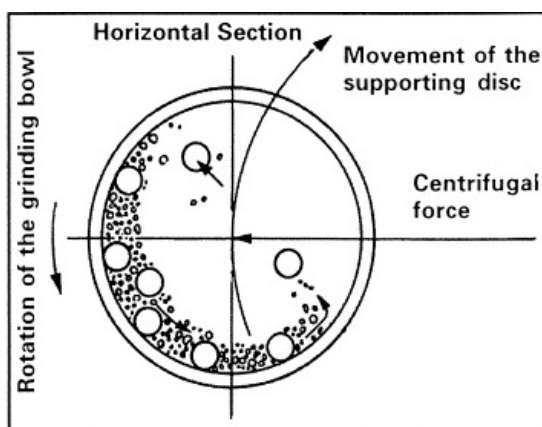


Obrázek 1.3: (a) Mlýn SPEX 8000 ve smontovaném stavu. (b) Sada nádob z karbidu wolframu sestávající se z mlecí nádoby, víčka, těsnění a kuliček [16].

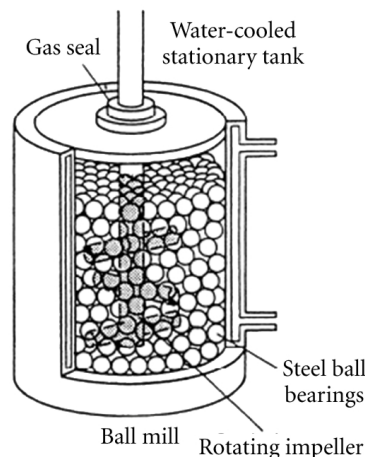
Dalším hojně využívaným mlýnem pro provádění mechanického legování je planetový kulový mlýn (Obr.1.4), ve kterém lze najednou rozemlít několik set gramů prášku. Nádoby jsou umístěny na rotujícím nosném disku a speciální pohonný mechanismus způsobuje jejich otáčení kolem vlastních os. Planetární kulový mlýn dostal svůj název podle tohoto pohybu, který připomíná oběh planet kolem slunce. Odstředivá síla, kterou vytvářejí nádoby otáčející se kolem vlastní osy a síla, kterou vytváří rotující nosný disk, působí na obsah nádoby, který se skládá z mletého materiálu a mlecích koulí. Kvůli tomu, že se nádoby a nosný disk otáčejí v opačných směrech, odstředivé síly působí střídavě ve shodném a opačném směru. Tím dochází k tzv. třecímu účinku – mlecí kuličky sjíždějí po vnitřní stěně nádoby. Dále následuje náraz – rozemletý materiál a mlecí kuličky se zvedají, volně projíždějí vnitřní komorou nádoby a dopadají na protilehlou vnitřní stěnu (Obr.1.5) [16].



Obrázek 1.4: Planetární kulový mlýn PM 100 značky Retsch [20].



Obrázek 1.5: Schéma znázorňující pohyb koulí uvnitř kulového mlýna [16].



Obrázek 1.6: Část mlýnu Attritor s rotující lopatkou, směsí a mlecím médiem [21].

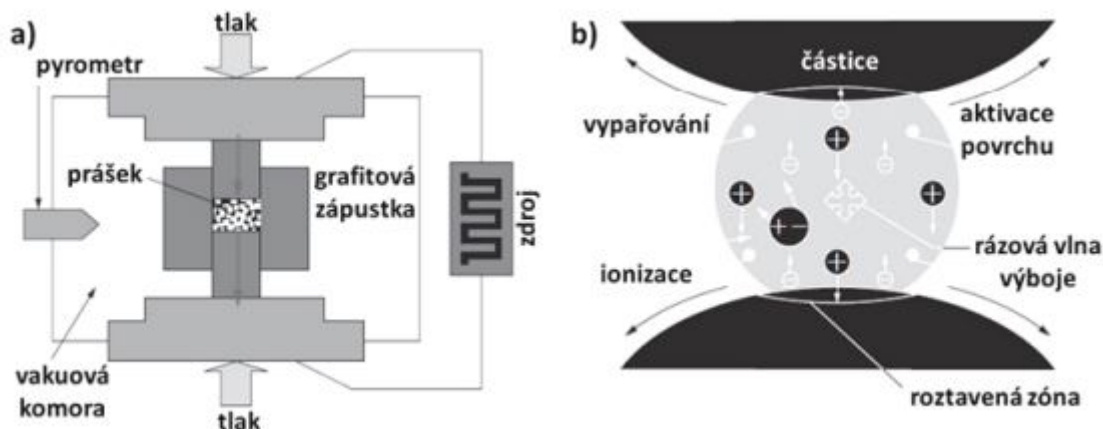
Mlýn typu Attritor (Obr.1.6) se skládá z rotujícího vodorovného bubnu z poloviny naplněného malými ocelovými kuličkami a z řady lopatek umístěných uvnitř bubnu. Prášek určený k mletí se umístí do stacionární nádrže s mlecím médiem. Tato směs je pak míchána lopatkami, které se otáčejí vysokou rychlostí přibližně 250 otáček za minutu. Attritor je kulový míchací mlýn, schopný generovat vyšší energie a lze v něm najednou rozemlít velké množství prášku (přibližně od 0,5 do 40 kg).

Komerční přístroje pro MA jsou mnohem větší než výše popsané mlýny a mohou zpracovávat několik set kilogramů najednou. Mechanické legování pro komerční výrobu se provádí v kulových mlýnech o kapacitě až do přibližně 1250 kg.

1.2.2 SPS

Kompaktizace slinováním v plazmatu (*spark plasma sintering* – SPS), známé také jako technika spékání aktivovaná polem a spékání pulzním elektrickým proudem, je poměrně nový proces, který umožňuje výrobu materiálů z prášků pomocí rychlého ohřevu (až 1000 °C/min) a krátké doby udržování (ve většině případů 0 – 10 min) při nízkých teplotách spékání (o 200 – 300 °C nižších než u většiny konvenčních spékacích technik) [22], [23], [24], [25]. Vzhledem ke svým velkým výhodám je SPS jednou z nejoblíbenějších z ultra-rychlých spékacích technik a používá se ke zpracování nanostrukturálních materiálů, amorfních materiálů, intermetalických sloučenin, kompozitů s kovovou maticí a keramickou maticí, vysoce žáruvzdorných kovů a keramiky atd., které se běžnými metodami obtížně vyrábějí [25].

Princip metody spočívá v kontrolovaném průchodu velkých hodnot elektrického proudu vodivou zápuskou obsahující prášek, který se nachází pod tlakem. Vzniká plazmatický výboj mezi částicemi prášku a dochází k uvolnění větší části energie přeměnou na Jouleovo teplo a rychlému ohřevu vzorku [26].



Obrázek 1.7: a) Schéma přístroje pro techniku SPS; b) teoretická představa procesu kompaktizace [26] (upraveno dle [27]).

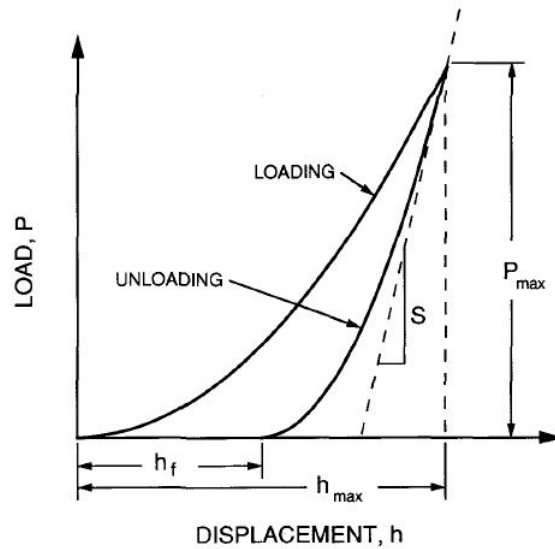
1.3 Metoda instrumentované indentace

Indentační zkouška je jednoduchá metoda, která spočívá v kontaktu zkoumaného materiálu s neznámými mechanickými vlastnostmi, jako je modul pružnosti a tvrdost, s materiálem, jehož vlastnosti jsou již známé. V průběhu 20. století byly zdokonaleny a definovány konvenční hlavní klasické vnikací metody zkoušení tvrdosti materiálu – Brinellova, Vickersova, Rockwellova a Knoopova [28]. Zavedení těchto zkoušek vyplynulo ze zdokonalení metody vtlačování jednoho materiálu do druhého [29]. Nevýhody těchto technik se projeví v případech charakterizace nátěrů a tenkých vrstev, kdy jsou vtisky příliš malé pro optické vyhodnocení.

V roce 1992 vydali Warren Oliver a George Pharr článek [30] o testech instrumentované indentace (*instrumented indentation testing – IIT*), známé také jako hloubkově snímaná indentace (*depth sensing indentation – DSI*), ve kterém popsali metodiku měření tvrdosti a modulu pružnosti materiálu pomocí instrumentované indentace. Na rozdíl od klasického testování tvrdosti se stanoví kontaktní plocha měřením hloubky vtisku indentoru do testovaného povrchu s postupným zatížením. Během tohoto vtisku se také sleduje i normálové zatížení po celou dobu vtisku a vytahování hrotu. Výsledkem je zobrazení křivky zatěžování a odlehčování působícího zatížení v závislosti na hloubce vtisku. Známa geometrie indentoru pak umožňuje určit velikost kontaktní plochy. Tento postup rovněž umožňuje získat modul pružnosti materiálu vzorku na základě měření kontaktní tuhosti.

Nanoindentace je vnikací zkouška, při níž je velikost výsledného vtisku v řádu nanometrů až mikrometrů. Metodu nanoindentace lze považovat za speciální případ již výše zmíněných obecnějších metod instrumentované indentace.

Metoda Oliver – Pharr byla vyvinuta pro měření tvrdosti a modulu pružnosti materiálu na základě záznamu dat o zatížení a hloubce při vtisku, získaných během jednoho cyklu zatěžování a odlehčování. Z křivek zatěžování a odlehčování působícího zatížení v závislosti na hloubce vtisku je třeba změřit tři



Obrázek 1.8: Schematické znázornění závislosti zatížení P na hloubce vtisku indentoru h podle [30].

důležité veličiny: maximální zatížení P_{max} , maximální hloubka h_{max} a kontaktní tuhost

$$S = \frac{dP}{dh}, \quad (1.1)$$

kteřá je definována jako sklon horní části křivky při zahájení odlehčení (Obr.1.8) a počítá se pomocí derivace. Přesnost měření tvrdosti a modulu pružnosti závisí na tom, jak dobře lze tyto parametry experimentálně změřit. Další důležitou veličinou je konečná hloubka h_f , která charakterizuje trvalou hloubku vtisku po úplném vytažení indentoru (Obr.1.9). Z experimentů a pozorování [30] vycházelo, že křivky odlehčení jsou zřetelně zakřivené a obvykle se dobře aproximují následujícím mocninným vztahem:

$$P = \alpha(h - h_f)^m, \quad (1.2)$$

kde α a m jsou konstanty, získané aproximací dat pomocí polynomické regrese (tzv. fitování). Významnou veličinou je i kontaktní hloubka h_c dána předpisem

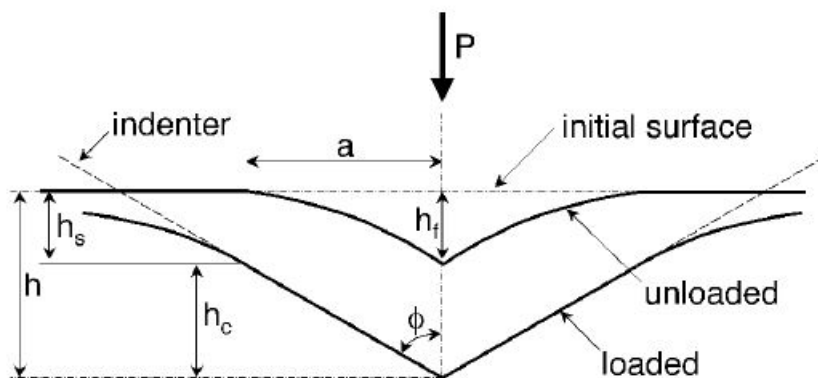
$$h_c = h_{max} - \epsilon \frac{P_{max}}{S}, \quad (1.3)$$

kde ϵ nabývá hodnot okolo 0,75 [31]. Potom se promítnutá kontaktní plocha A vyjádří jako funkce závislá na kontaktní hloubce při znalosti tvaru hrotu:

$$A = f(h_c). \quad (1.4)$$

Nejčastěji používaná definice tvrdosti pro nanoindentační zkoušky je Meyerova tvrdost [29]. Vyjadřuje se poměrem

$$H = \frac{P_{max}}{A}, \quad (1.5)$$



Obrázek 1.9: Schematické znázornění působení ostrého indentoru [31].

kde P_{max} je maximální působící zatížení v N a A je kontaktní plocha. Měření tvrdosti se obvykle provádí ve stavu kompletně rozvinuté plastické zóny, protože právě v této oblasti se stává střední kontaktní tlak obecně nezávislým na zatížení.

Modul pružnosti zkoušeného materiálu E_{IT} lze vypočítat z redukovaného modulu E_r podle následujícího vzorce:

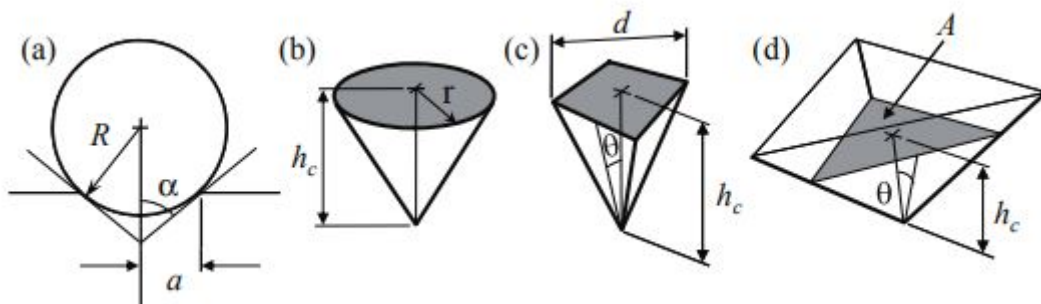
$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}, \quad (1.6)$$

kde ν_s je Poissonův koeficient pro vzorek, E_i je modul pružnosti indentoru a ν_i je Poissonův koeficient indentoru. E_r se určí ze vztahu

$$E_r = \frac{S \sqrt{\pi}}{2\beta \sqrt{A}}, \quad (1.7)$$

kde β je konstanta, která je závislá na typu indentoru [31], A je výše zmíněna (1.4) kontaktní plocha a S je kontaktní tuhost.

Nejběžnějšími typy indentorů jsou kulové indentory nebo pyramidové indentory: třístranný Berkovichův nebo čtyřstranný Vickersův indentor. Také se používá indentor ve tvaru kužele (Obr.1.10).



Obrázek 1.10: Indentory: a) kulový, b) ve tvaru kužele, c) Vickersův, d) Berkovichův [29].

1.3.1 Měření Vickersovým indentorem

Mezi jednotkami HV opticky změřené Vickersovy tvrdosti a tvrdosti, změřené při instrumentované indentaci v MPa za pomoci Vickersova indentoru, existuje přímá úměrnost. Kontaktní plocha je projekce rozvinuté plochy na rovinu počátečního povrchu materiálu a pro Vickersův indentor je tedy dána jako

$$A = A_s \sin \frac{136^\circ}{2} = \frac{d^2}{2},$$

kde d je úhlopříčka kontaktní plochy A a 136° je velikost vrcholového úhlu stěn jehlanu, jež tvoří Vickersův indentor. Vickersova tvrdost je podíl zatížení F v kp a rozvinuté plochy A_s v mm^2 .

$$HV = \frac{F}{A_s} = \frac{2F}{d^2} \sin \frac{136^\circ}{2} \approx 1,8544 \frac{F}{d^2}$$

Za použití definice kilopondu $1\text{kp} = 9,806 \text{ N}$ lze tvrdost H (1.5) odvodit pomocí zatížení F jako

$$H = \frac{2F}{d^2} 9,806.$$

Z této skutečnosti pak vyplývá

$$HV_{IT} = 1,8544 \frac{F}{d^2} = \frac{1,8544}{2 \cdot 9,806} \underbrace{\frac{2F}{d^2} 9,806}_H = 0,0945 H.$$

Předchozím odvozením byl získán vzorec pro přepočítání tvrdosti naměřené během instrumentované indentace H [MPa] na instrumentovanou Vickersovu tvrdost HV_{IT} :

$$HV_{IT} = 0,0945 H. \quad (1.8)$$

1.3.2 Měření kulovým indentorem

Kulový indentor (Obr.1.11) je široce používán v testech instrumentované indentace pro charakterizaci lokálních mechanických vlastností různých materiálů a nabízí několik výhod ve srovnání s ostrými indentory. Pod kulovým indentorem se plastická deformace postupně mění s rostoucí hloubkou vtisku. Při používání pyramidálních nebo kuželových indentorů zůstává tato deformace konstantní.

Tabor v práci [32] navrhl definici reprezentativní deformace

$$\varepsilon_{repr} = 0,2 \frac{a}{R}, \quad (1.9)$$

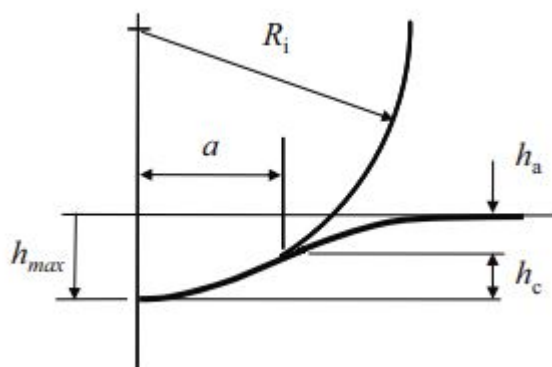
kde R je poloměr kulového indentoru, $0,2$ je jím určený empirický koeficient a a je poloměr vtisku

$$a = \sqrt{2Rh_c - h_c^2}, \quad (1.10)$$

který se vypočítá z geometrie dotyku (Obr.1.11) a kontaktní hloubky h_c . Dále Tabor [32] také definoval indentační (reprezentativní) napětí

$$\sigma_{repr} = \frac{P}{C\pi a^2}, \quad (1.11)$$

kde P je zatížení, C je koeficient stísnění, který dosahuje hodnoty 3 při plně rozvinuté plastické zóny u většiny inženýrských materiálů [33] a a je poloměr vtisku.

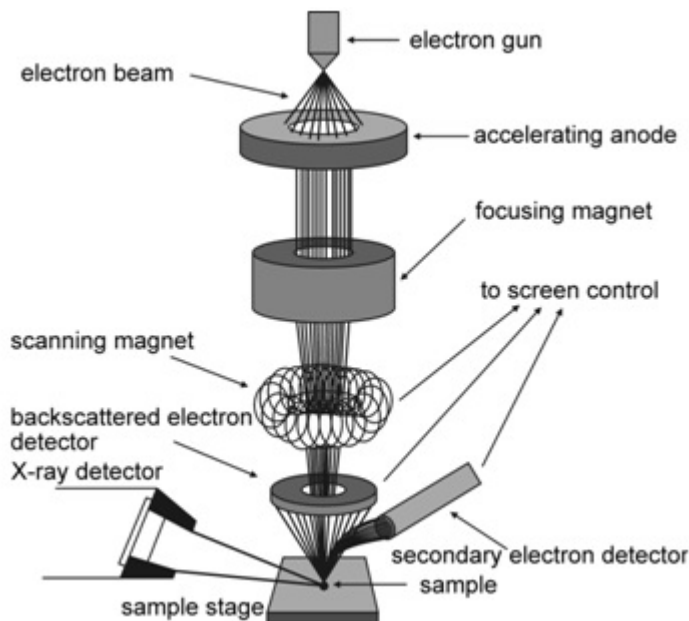


Obrázek 1.11: Schematické znázornění působení kulového indentoru o poloměru R na povrch zkoumaného materiálu. Poloměr vtisku je a (kružnice, procházející místem dotyku), celková hloubka vniku je h_{max} a h_c je kontaktní hloubka [29].

1.4 SEM

Řádkovací elektronový mikroskop (*scanning electron microscope* - SEM) využívá elektronový paprsek k zobrazení vzorků s rozlišením až v nanometrové škále. Jednou z hlavních částí řádkovacího (rastrovacího) elektronového mikroskopu je vysokoenergetický zdroj elektronů umístěný nad řadou kondenzovacích čoček a clon (Obr.1.12). Elektrony jsou emitovány, urychleny v elektronovém zdroji a následně sloučeny do svazku. Poté je svazek zaostřen soustavou čoček v elektronovém sloupci. Dále paprsek dopadá na jeden bod na povrchu vzorku, pak se od místa soustředění pohybuje a ozařuje povrch zkoumaného materiálu po řádcích, což způsobuje vznik obrazu [34], [35]. Elektrony interagují s atomy ve vzorku a vznikají sekundární elektrony (*secondary electrons* – SE), zpětně odražené elektrony (*backscattered electrons* – BSE) a také rentgenové záření [35], [36].

BSE jsou vysokoenergetické elektrony, které se rozptýlí ze vzorku a ztratí jen malé množství energie. Pocházejí z hloubky vzorku (několik mikrometrů pod povrchem) a se vzorkem silně interagují. Snímky signálu BSE vykazují vysokou citlivost na rozdíly v atomovém čísle: čím vyšší je atomové číslo, tím světlejší se materiál na snímku jeví. BSE pocházejí z hlubších oblastí vzorku, zatímco SE pocházejí z povrchových oblastí a jsou důsledkem nepružných interakcí mezi elektronovým svazkem a vzorkem. Sekundární elektrony mají nižší energii než zpětně rozptýlené elektrony. SE jsou velmi citlivé na topografii a zobrazení jejich signálu může poskytnout podrobnější informace o povrchu [36].



Obrázek 1.12: Schéma sestavení SEM [38].

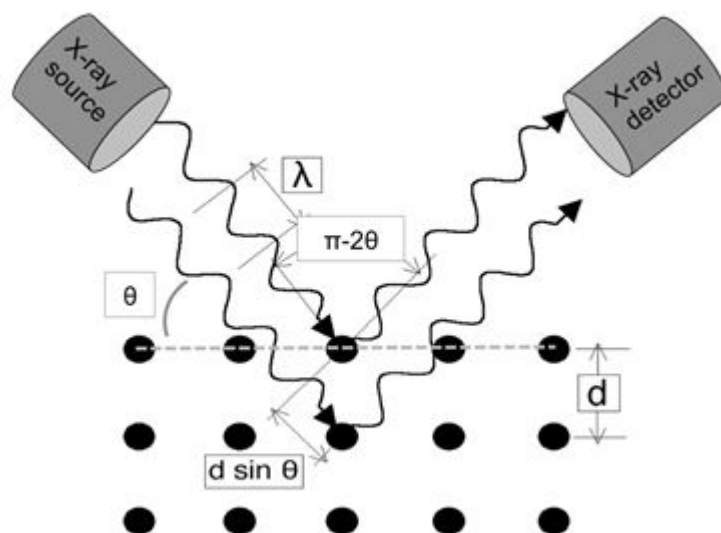
Charakteristické rentgenové záření vzniká při dopadu elektronů na povrch vzorku. Tento typ signálu poskytuje informace o chemickém složení vzorku [36]. Energiově disperzní spektrometrie (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy* – EDS) je analytická technika, která umožňuje prvkovou analýzu materiálů až na atomární úrovni přidáním detektoru EDS k elektronovému mikroskopu. Poloha píku ve spektru identifikuje prvek a intenzita signálu odpovídá koncentraci daného prvku. Kvalita výsledků závisí na síle signálu a čistotě spektra [37].

1.5 XRD analýza

Difrakce rentgenového záření (*X-ray diffraction* - XRD) je technika používaná v materiálových vědách k určení struktury materiálu. Provádí se ozářením vzorku materiálu dopadajícím rentgenovým zářením a následným měřením intenzity a úhlu odrazu rentgenového záření, které je tímto materiálem rozptýleno. Intenzita odraženého rentgenového záření se vykreslí jako funkce úhlu odrazu a z analýzy umístění, úhlu a intenzity píků se určí struktura materiálu [39]. Když na krystalovou mřížku dopadají vlny světla o dostatečně malé vlnové délce, dochází k jejich difrakci v bodech mřížky. Při určitých úhlech dopadu difraktované paralelní vlny konstruktivně interferují a vytvářejí detekovatelné vrcholy intenzity. W. H. Bragg určil vztah znázorněný na Obr.1.13 a odvodil odpovídající rovnici:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta,$$

kde d_{hkl} je vzdálenost mezi difrakčními rovinami, θ je úhel dopadu, při kterém se měří difrakční pík, n je celé číslo a λ je vlnová délka paprsku použitého rentgenového záření [40].



Obrázek 1.13: Znázornění Braggova zákona [40].

Kapitola 2

Experimentální část

2.1 Materiál a experimentální metody

2.1.1 Materiál

Slitiny CoCrFeNiAl10, CoCrFeNiAl20 a CoCrFeNiAl30 byly připravené z 20 g prášku (v ekvatomárním složení prvků Co, Cr, Fe, Ni a s 10 at.% Al pro CoCrFeNiAl10, respektive 20 at.% Al pro CoCrFeNiAl20 a 30 at.% Al pro CoCrFeNiAl30) metodou mechanického legování v planetovém mlýnu Retsch 100 PM (Obr.1.4) s přidáním PCA – 4 hm% n-heptan. Hmotnostní poměr mlecích koulí a prášku byl 15:1. Rychlost mletí byla nastavená na 400 ot./min. Před legováním byly prášky propláchnuté alespoň 1,5 minuty v argonové atmosféře s průtokem 2 l/min. Proces legování trval 8 hodin, ale po každých 30 minutách legování následovala 10 minutová pauza. Dohromady legování zabralo 10 hodin a 30 minut včetně přestávek.

Každý jednotlivý zlegovaný prášek byl zpracován následujícím způsobem. Nejprve byl nasypán do grafitové zápustky o průměru 20 mm a následně byl zkompaktizován ve vakuu pod tlakem 48 MPa metodou SPS v přístroji FCT Systeme HP-D 10. Rychlost ohřevu byla nastavena na 100 °C/min a kompaktizace probíhala na maximální teplotě 1000 °C po dobu 10 minut. Dále byl každý vzorek žhán při teplotě 600 °C po dobu 7,5 hodin. Výše popsaná příprava vzorku byla realizovaná zaměstnanci Ústavu kovových materiálů a korozního inženýrství VŠCHT.

Následně byly povrchy slitin CoCrFeNiAl10, CoCrFeNiAl20 a CoCrFeNiAl30 připravovány pro pozorování mikrostruktury a měření testy instrumentované indentace v laboratoři KMAT FJFI. Umístěné do svorek z mosazi, byly vzorky broušené brusnými papíry počínaje zrnitostí 240, dále 400, 600, 1200, a nakonec s nejjemnější zrnitostí 2500 a 4000. Poté se leštily diamantovou suspenzí o velikosti částic 3 μm, pak 1 μm a nakonec přípravkem OP-U. Požadovaná kvalita byla kontrolována průběžně ve světelném mikroskopu Neophot 32 mezi poslední etapou broušení s jemností 4000 a finálním leštěním.

2.1.2 XRD analýza

Fázové složení vzorků bylo stanoveno metodou rentgenové difrakce (XRD) ve spolupráci s pracovištěm KIPL FJFI na přístroji Emphyrean společnosti Malvern Panalytical B.V. s využitím Co záření. Namě-

řená data byla vyhodnocena softwarem X'Pert HighScore Plus. Kvantitativní analýza byla provedena Rietveldovou metodou v softwaru MStruct [41].

2.1.3 Pozorování mikrostruktury

Pro pozorování mikrostruktury byly vzorky umístěny po jednom do světelného mikroskopu Neophot 32. Povrch slitin byl pozorován při zvětšení 200x (Obr.2.1: levý sloupec) a 1000x (Obr.2.2). Výsledné snímky povrchu byly zkoumané následovně: při zvětšení 200x byla zkoumána míra porozity. Snímky byly zpracované v programu ImageJ po převedení do odstínu šedé. Pro odstranění šumu bylo použité prahování a dále byl každý snímek převeden do binárního módu pro vyhodnocení porozity (Obr.2.1: pravý sloupec). Ani maximální možné zvětšení optického mikroskopu (1000x) nebylo dostatečné pro studium mikrostruktury, proto bylo následující pozorování provedeno ve skenovacím elektronovém mikroskopu Jeol JSM IT500HR.

Nalepené na uhlíkovou pásku, byly vzorky po jednom umístěné do komory SEM. Po dosažení požadovaného vakua bylo nastaveno urychlovací napětí 15 kV a bylo zahájeno pozorování.

Celý povrch vzorku byl prozkoumán v signálu SE a BSE (v režimu COMPO, který je citlivý na průměrné atomové číslo). Po zvolení reprezentativní oblasti bylo provedeno zaostření pro zvětšení 20000x a následně byly pořízeny snímky v signálu SE a BSE. Další snímky byly vyfocené během postupného snížení zvětšení na 10000x, 3000x, 1000x a 300x.

Dále byla pomocí přístroje EDAX Octane Elite Super, který zachycuje RTG signál, provedena chemická EDS analýza vzorků. Data obsahující seznam prvků a jejich množství v atomových procentech byly vyexportované (viz Tab.2.1).

2.1.4 Měření testy instrumentované indentace

Před každým měřením IIT byl vzorek slitiny upnut do svorek přístroje Anton Paar MHT a srovnán do roviny, kolmo k ose indentoru. Vickersovým hrotem byly změřené tvrdost a modul pružnosti slitin. Jako typ měření bylo zadáno zatížení s částečnými odlehčeními (na 20 % maximálního zatížení) a s následujícími nastavenými parametry:

- 4 cykly
- maximální zatížení P v každém cyklu - 1, 2, 5, 10 N
- doba zatížení - 10 s, zastavení na maximálním zatížení - 5 s, doba odlehčení na 20 % maximálního zatížení - 10 s
- frekvence vzorkování - 12 Hz
- předpokládaný Poissonův koeficient - $\nu_s = 0,3$ [42]
- konstanta $\beta = 1,012$

Data byla zpracovaná metodikou Oliver – Pharr a vyhodnocena podle vzorců (1.5) – (1.8) pro každý cyklus, a tak byly získány hodnoty pro různé hloubky vtisku. Pro každý materiál bylo provedeno pole 3x3 vtisků a data statisticky zpracována.

Kulovým indentorem o poloměru $R = 100 \mu\text{m}$ byla změřená tvrdost. Typ měření byl nastaven stejný – zatížení s částečnými odlehčeními (na 20 % maximálního zatížení). Zadané parametry byly následující:

- 15 cyklů
- maximální zatížení P v rozsahu od 0,1 N do 20 N
- doba zatížení - 10 s, zastavení na maximálním zatížení - 5 s, doba odlehčení na 20 % maximálního zatížení - 10 s
- frekvence vzorkování - 12 Hz
- předpokládaný Poissonův koeficient - $\nu_s = 0,3$ [42]
- konstanta $\beta = 1$

Pro každý materiál bylo provedeno pole 2x2 vtisků. Tvrdost byla opět určena metodou Oliver – Pharr a dále byla přepočítána na křivky reprezentativní napětí – reprezentativní deformace pomocí Taborových vztahů (1.9) – (1.11).

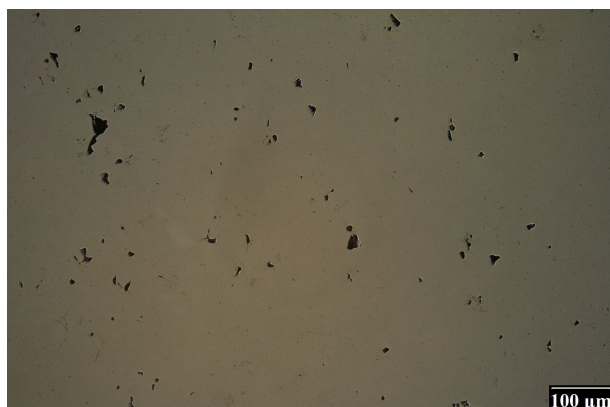
2.2 Výsledky a diskuze

2.2.1 Pozorování mikrostruktury

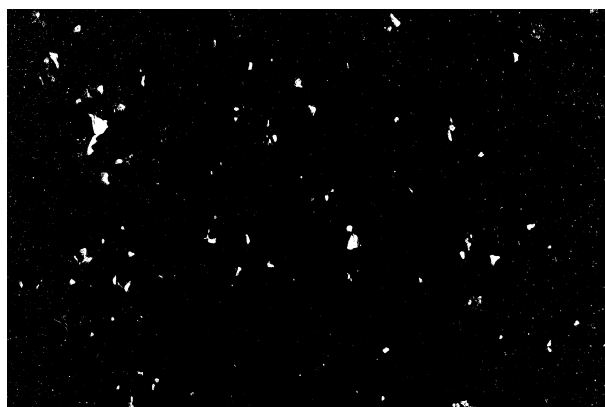
U slitiny CoCrFeNiAl10 (Obr.2.1: (a),(b)) byla určena míra porozity 1 % (směrodatná odchylka 0,5 %). Oproti slitině CoCrFeNiAl10 byla porozita u vzorků CoCrFeNiAl20 a CoCrFeNiAl30 výrazně nižší. Slitina CoCrFeNiAl20 dosáhla pouze desetin procenta, a to kolem 0,2 %. Míra porozity vzorku CoCrFeNiAl30 byla v řádu až setin procenta. Její hodnota nabyla 0,06 %.

Optická mikroskopie neumožňuje sledovat detaily mikrostruktury v dostatečném rozlišení (Obr.2.2), proto bylo dále použito SEM. Během pozorování vzorku slitiny CoCrFeNiAl10 pomocí SEM byly při menších zvětšeních viditelné póry (Obr.2.3: (a), (b)).

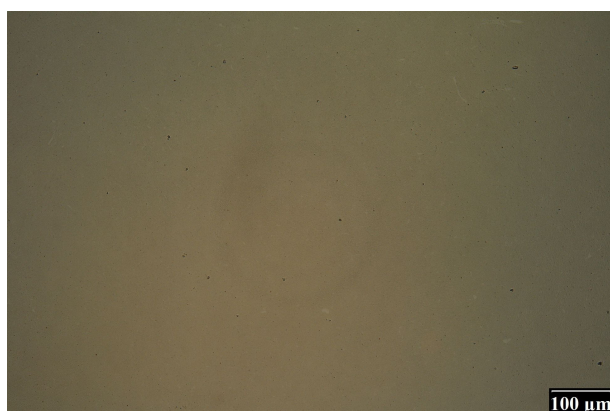
Mikrostruktura byla pozorována především v signálu zpětně odražených elektronů (BSE), které umožnily rozlišení jednotlivých zrn materiálu. U všech 3 slitin byla struktura velmi jemná. Zrna byla rovnoosá a jejich velikost byla menší než $1 \mu\text{m}$. Ve všech slitinách (Obr.2.3, 2.4 a 2.5) byly kromě fáze základního materiálu pozorovány také oxidy (tmavé částice v signálu BSE). Slitina CoCrFeNiAl10 měla navíc částice karbidů těžkých prvků Nb, Mo – viz analýza chemického složení (světlé částice v signálu BSE). Snímky mikrostruktury v signálu SE byly přidány ve zvětšení 20000x pro možnost porovnání se snímkem ve stejném zvětšení v signálu BSE.



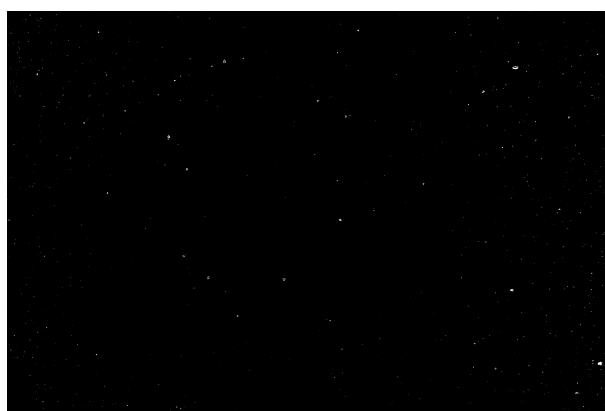
a).



b).



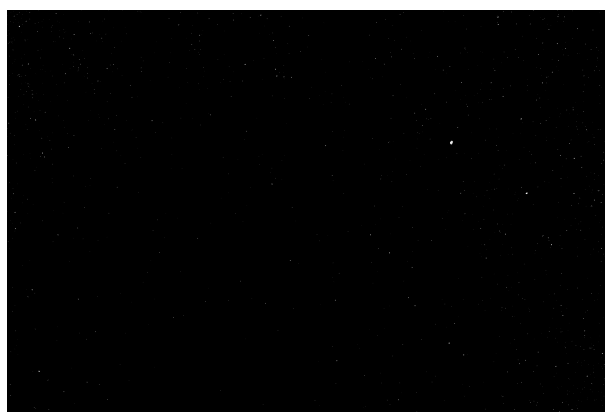
c).



d).

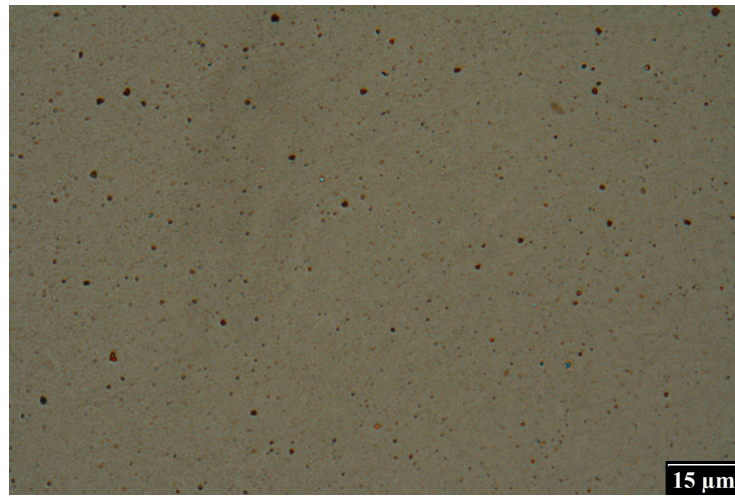


e).

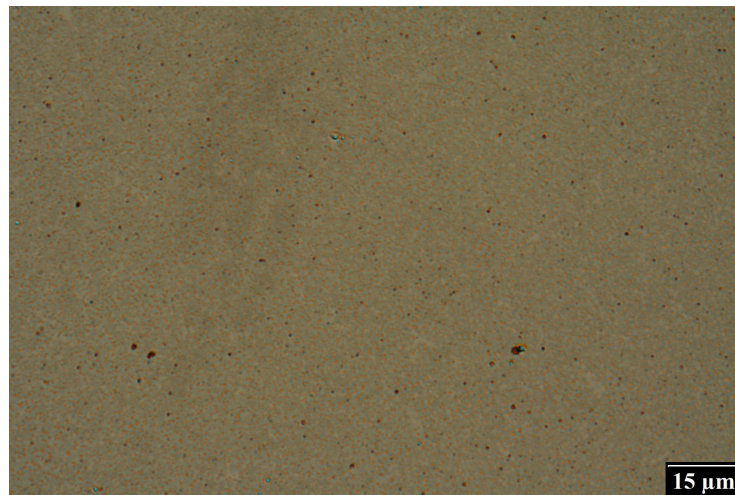


f).

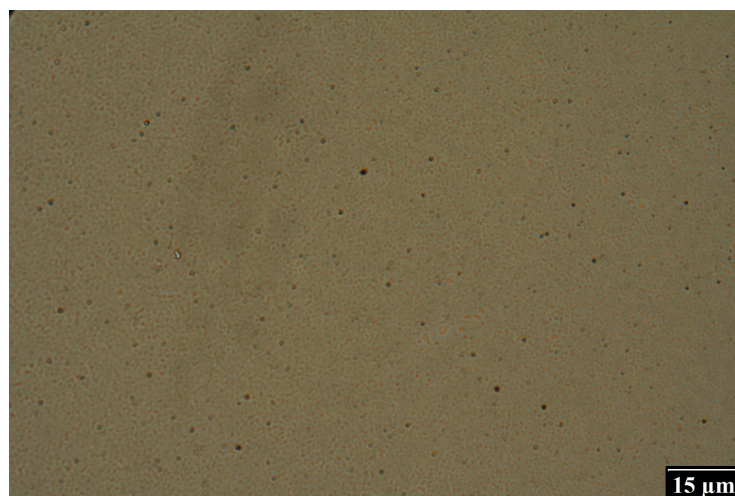
Obrázek 2.1: V levém sloupci jsou snímky slitin ve světelném mikroskopu ve zvětšení 200x. V pravém sloupci jsou zpracované snímky pro analýzu porozity. a), b) – CoCrFeNiAl10; c), d) – CoCrFeNiAl20; e), f) – CoCrFeNiAl30.



(a).

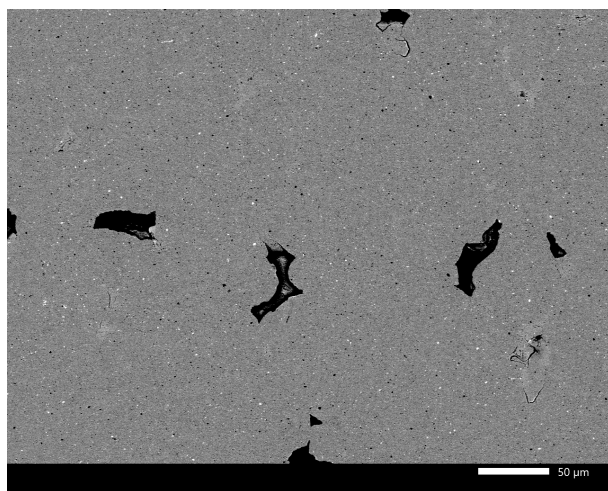


(b).

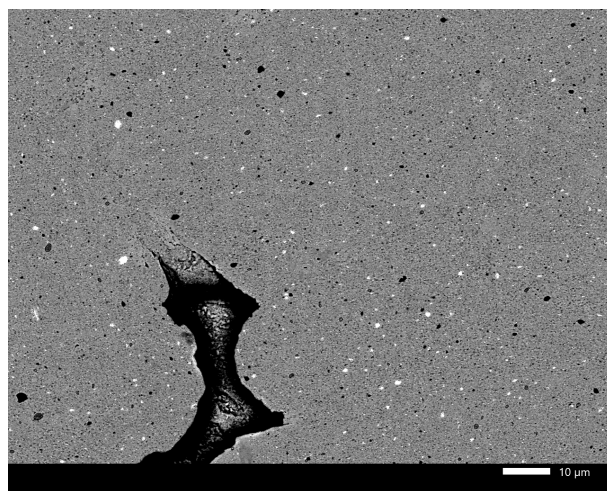


(c).

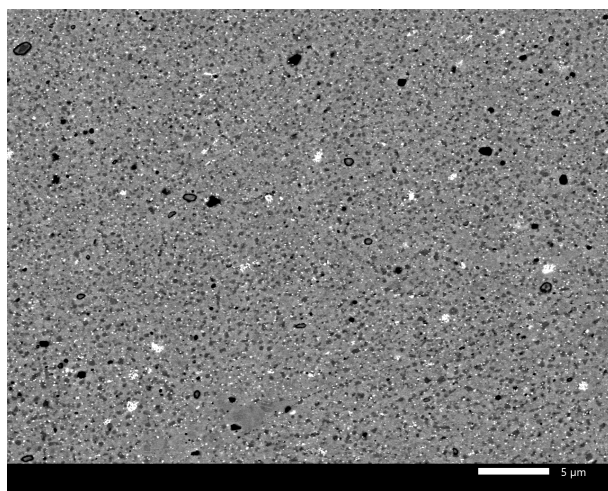
Obrázek 2.2: Snímky slitin ve světelném mikroskopu ve zvětšení 1000x: (a) – CoCrFeNiAl10; (b) – CoCrFeNiAl20; (c) – CoCrFeNiAl30.



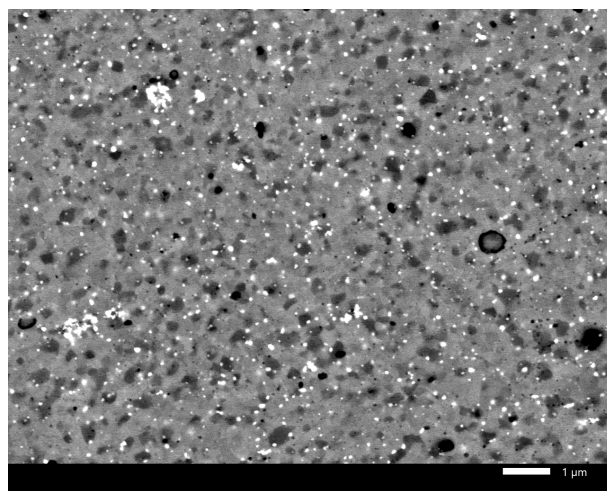
(a) zvětšení 300x (signál BSE).



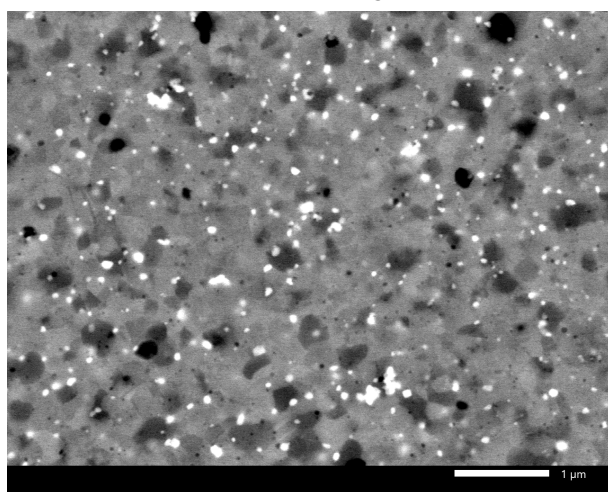
(b) zvětšení 1000x (signál BSE).



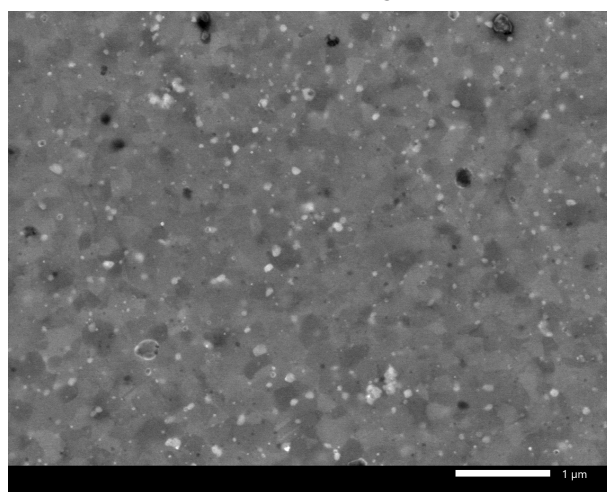
(c) zvětšení 3000x (signál BSE).



(d) zvětšení 10000x (signál BSE).

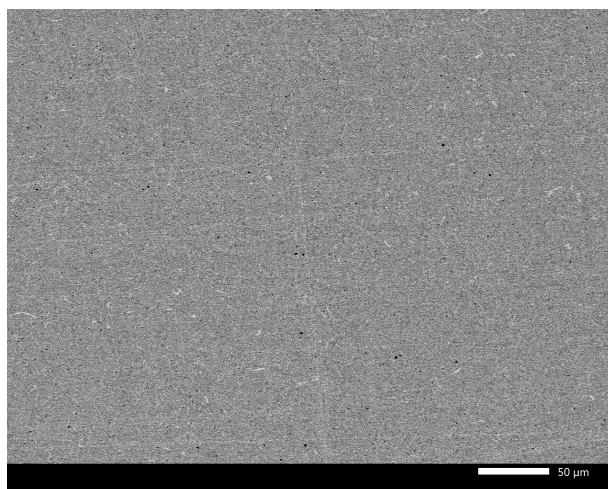


(e) zvětšení 20000x (signál BSE).

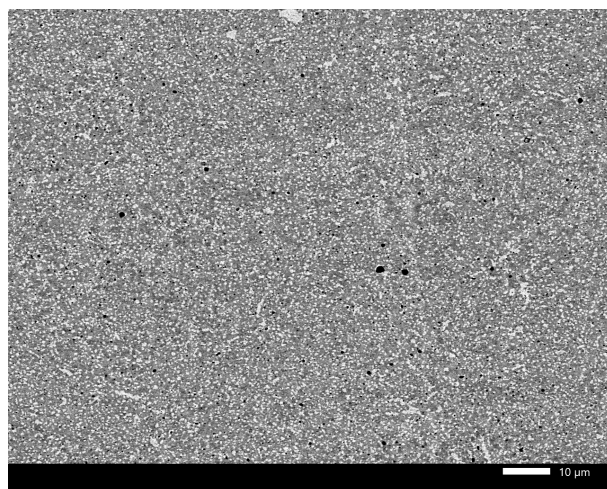


(f) zvětšení 20000x (signál SE).

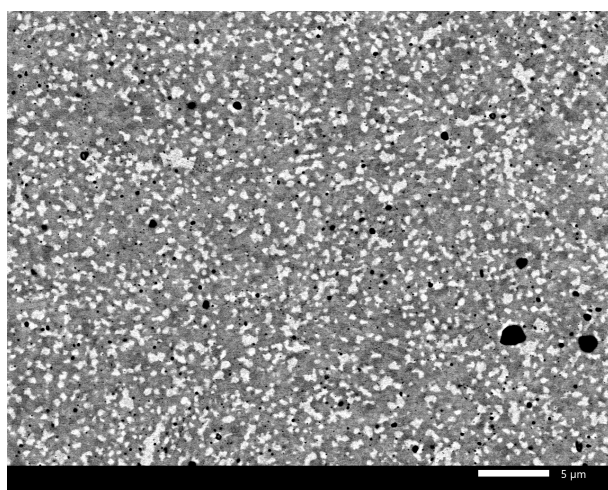
Obrázek 2.3: Snímky mikrostruktury CoCrFeNiAl10 v SEM.



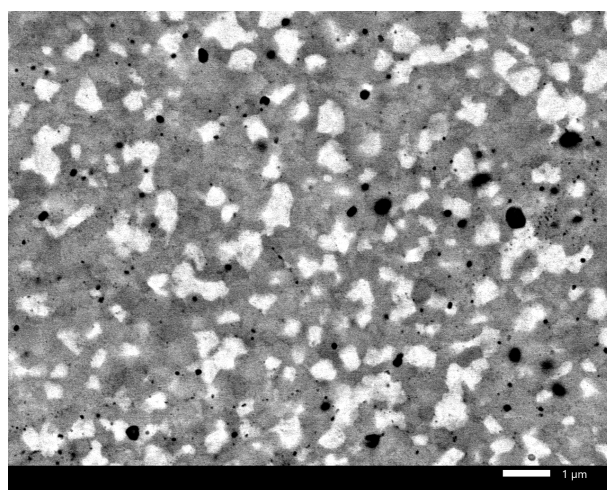
(a) zvětšení 300x (signál BSE).



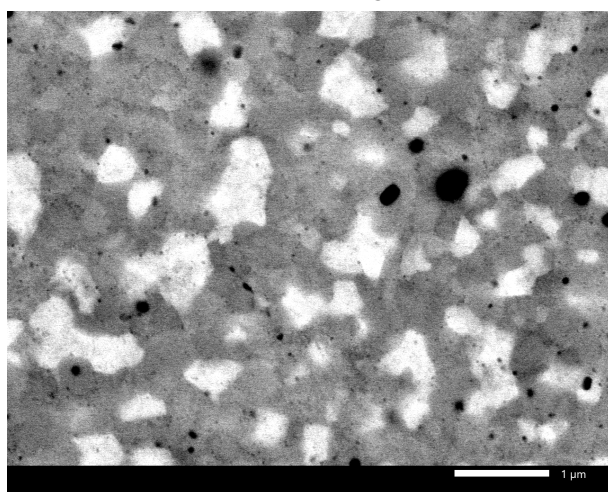
(b) zvětšení 1000x (signál BSE).



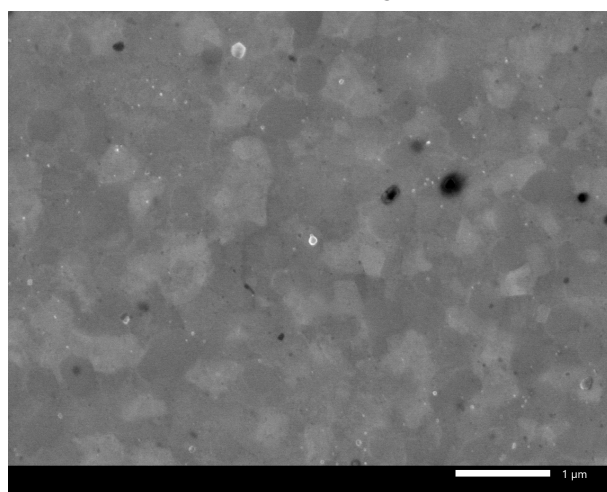
(c) zvětšení 3000x (signál BSE).



(d) zvětšení 10000x (signál BSE).

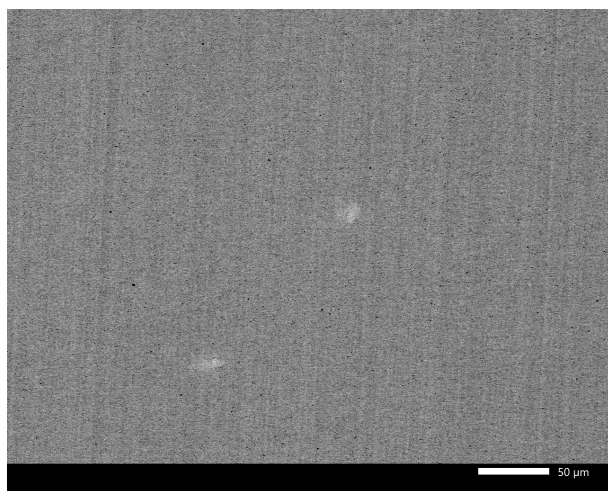


(e) zvětšení 20000x (signál BSE).

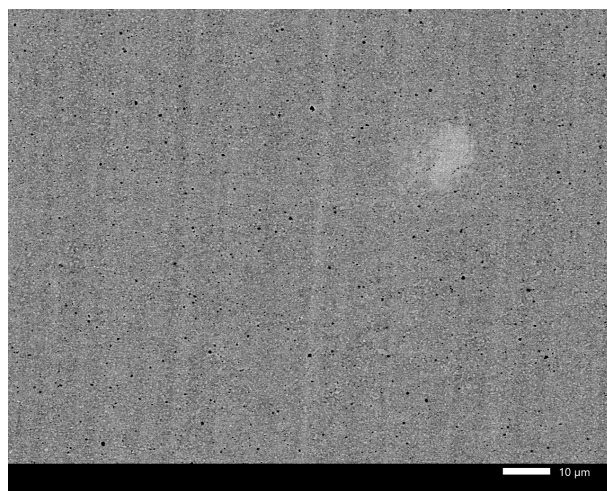


(f) zvětšení 20000x (signál SE).

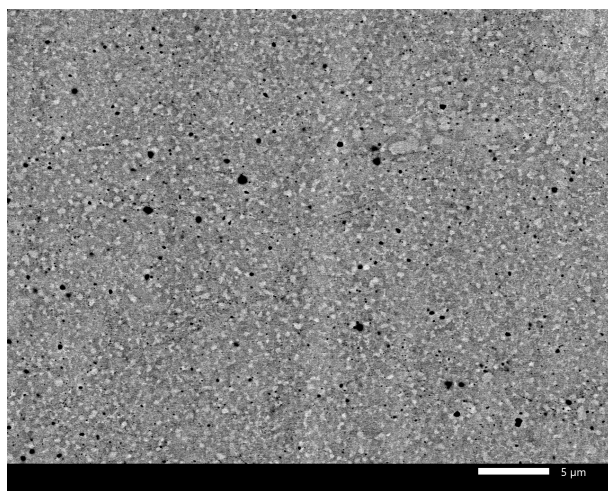
Obrázek 2.4: Snímky mikrostruktury CoCrFeNiAl₂₀ v SEM.



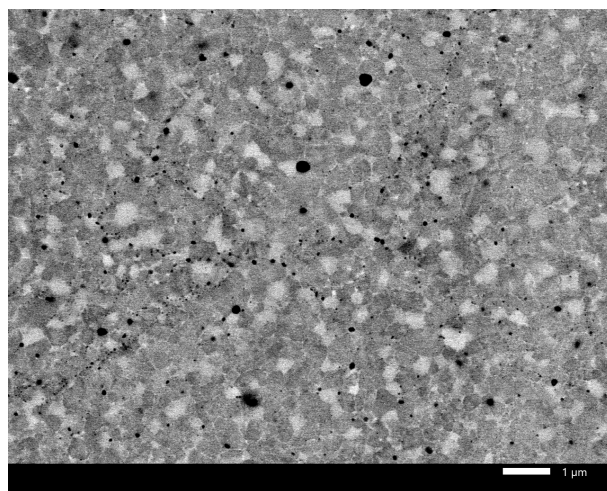
(a) zvětšení 300x (signál BSE).



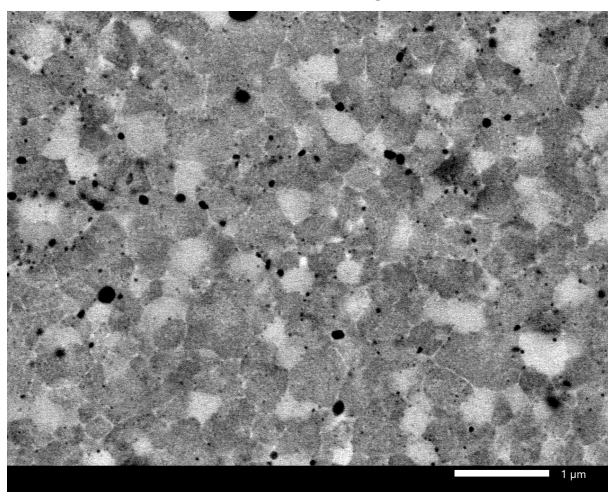
(b) zvětšení 1000x (signál BSE).



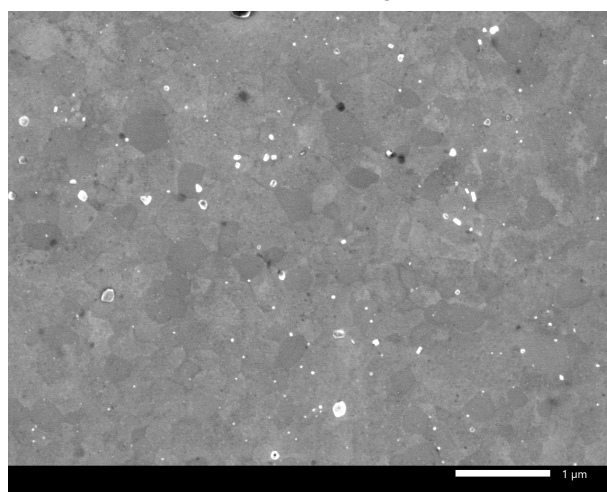
(c) zvětšení 3000x (signál BSE).



(d) zvětšení 10000x (signál BSE).



(e) zvětšení 20000x (signál BSE).



(f) zvětšení 20000x (signál SE).

Obrázek 2.5: Snímky mikrostruktury CoCrFeNiAl30 v SEM.

2.2.2 Chemické složení

Data z EDS analýzy jsou uvedena v Tab.2.1. Poměr Co, Cr, Fe, Ni a Al odpovídá požadovanému složení. Prvek Fe je nadhodnocen u všech vzorků kvůli otěru mlýna a mlecích koulí během mechanického legování. V řádku Fe této tabulky přitahuje hlavní pozornost slitina CoCrFeNiAl30, u níž je podíl železa výrazně vyšší než očekávaný. To je pravděpodobně způsobeno větší tvrdostí materiálu, která má za následek otěr mlecího média do prášku. Vysoký obsah C ve všech vzorcích může také být odůvodněn procesem mechanického legování, kde mohlo dojít ke kontaminaci vzorků uhlíkem z PCA. Další nezanebatelné znečištění vzorků uhlíkem mohlo být způsobeno pozorováním v SEM. Přítomnost kyslíku mezi prvky slitiny mohla být způsobena kontaminací z atmosféry v důsledku nedostatečné ochrany prášků argonem během proplachování před mechanickým legováním. Křemík se mohl uvolnit z brusného papíru, který se používá k čištění přístroje. Přítomnost malého množství Nb a Mo ve slitině CoCrFeNiAl10 může být odůvodněna znečištěním použitého mlýnu předcházejícím mletím prášku, který tyto prvky obsahoval.

Prvek	CoCrFeNiAl10 [at.%]	CoCrFeNiAl20 [at.%]	CoCrFeNiAl30 [at.%]
Co	13,87	11,10	9,72
Cr	14,24	11,50	10,47
Fe	16,39	12,88	15,55
Ni	14,02	11,37	10,07
Al	6,04	10,73	16,44
C	27,20	35,48	31,66
O	6,35	5,23	5,48
Si	1,75	1,73	0,61
Nb	0,03	-	-
Mo	0,10	-	-

Tabulka 2.1: Chemické složení slitin naměřené EDS analýzou.

hm. %	CoCrFeNiAl10	CoCrFeNiAl20	CoCrFeNiAl30
BCC	7,0	40,8	59,8
FCC	62,9	23,8	-
PC(AlNi)	4,2	20,5	28,3
Cr ₇ C ₃	-	15,1	-
Cr ₂₃ C ₆	10,8	-	11,9
SiO ₂	15,1	-	-

Tabulka 2.2: Fázové složení slitin CoCrFeNiAl10, CoCrFeNiAl20 a CoCrFeNiAl30 v hmotnostních procentech.

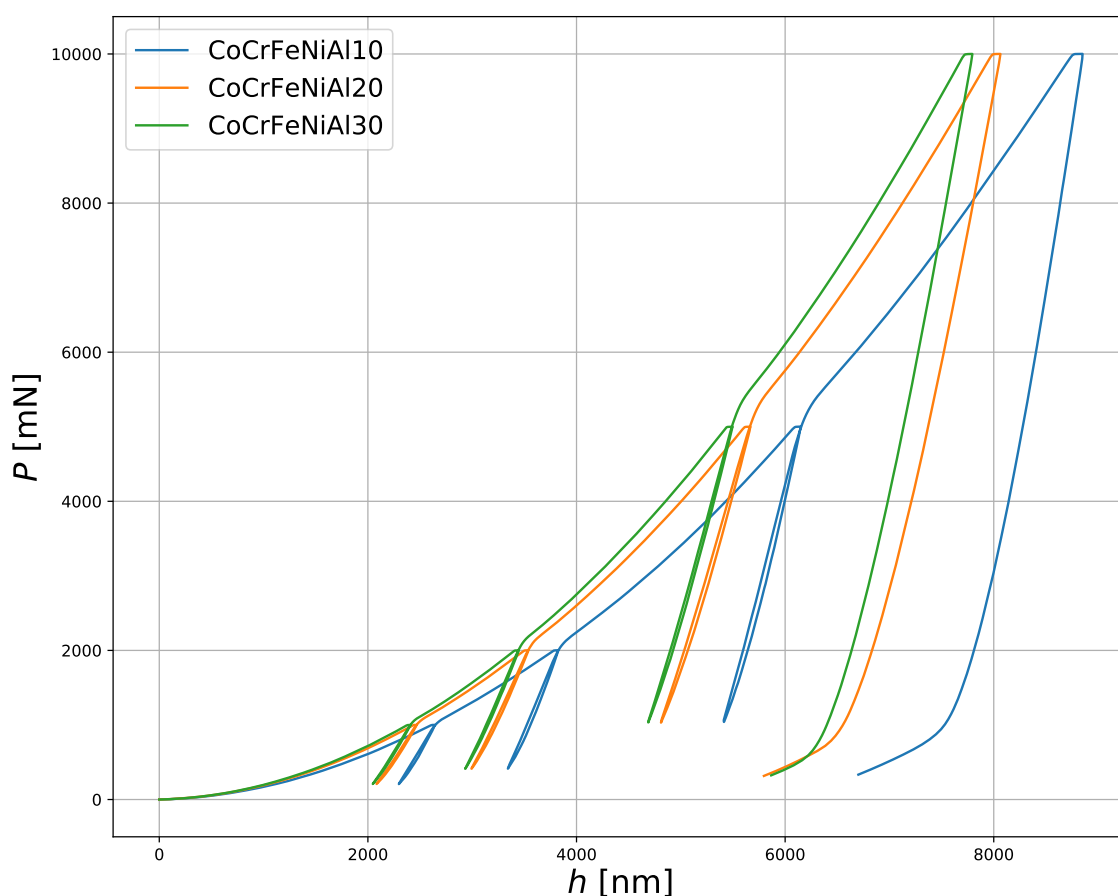
2.2.3 Fázové složení

Data získaná XRD analýzou jsou uvedena v Tab.2.2. Bylo zjištěno, že s rostoucím obsahem Al v poměru k ostatním prvkům ve slitinách roste množství kubické primitivní (*primitive cubic* – PC) a BCC fáze a

zároveň klesá podíl FCC fáze. Fázová analýza také ukázala přítomnost karbidů chromu ve všech vzorcích a oxidu křemíku ve slitině CoCrFeNiAl10 (také podle analýzy chemického složení (Tab.2.1) je tato slitina nejvíce kontaminovaná prvky Si a O).

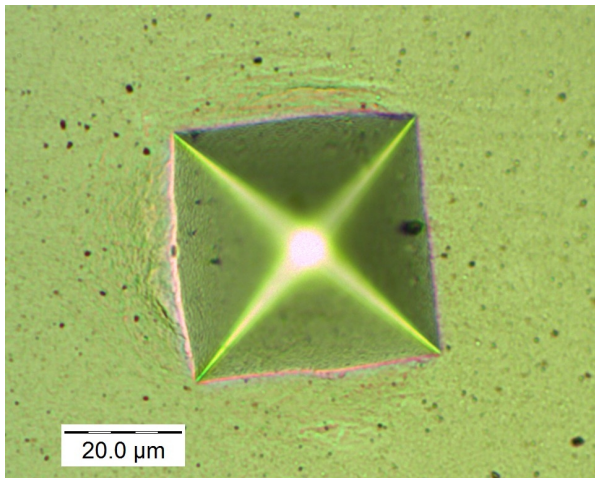
2.2.4 Měření testy instrumentované indentace

Indentační křivka (závislost síla – hloubka vtisku) měřená Vickersovým indentorem je znázorněna na Obr.2.6. Slitina s nejmenším obsahem Al se výrazně liší od ostatních materiálů vyššími hodnotami hloubek při stejných silách vtisku. Mezi CoCrFeNiA20 a CoCrFeNiAl30 tento rozdíl už není tak velký.

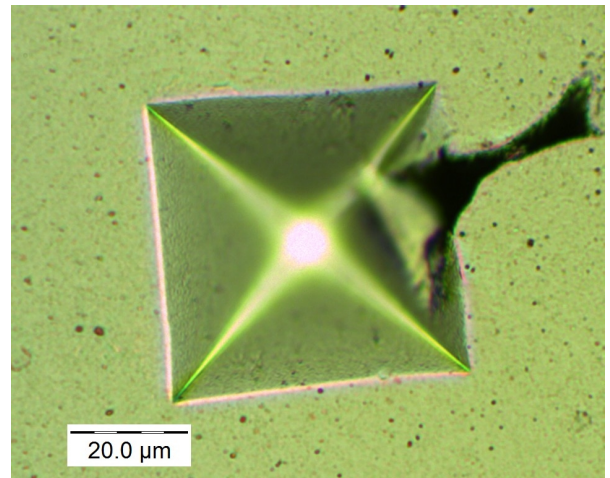


Obrázek 2.6: Indentační křivky 4 cyklů s částečnými odlehčeními naměřené Vickersovým indentorem, které znázorňují průběh působícího zatížení P v závislosti na hloubce vtisku h .

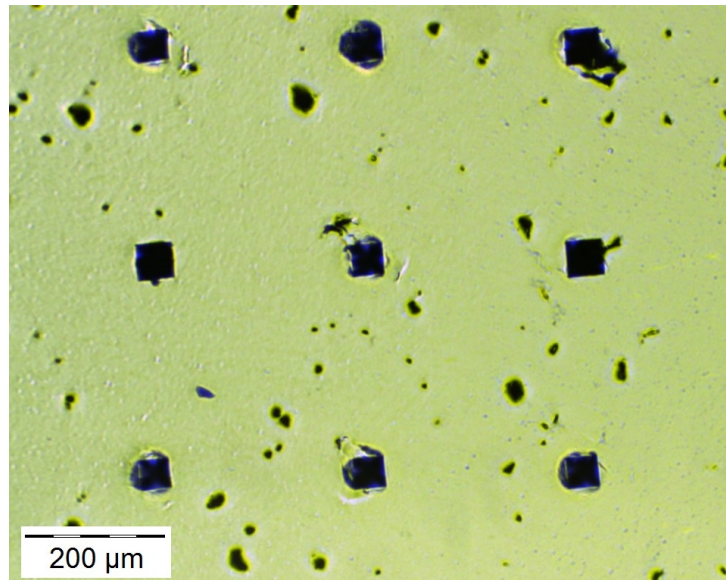
Snímky výsledných vtisků jsou uvedené na Obr.2.7, Obr.2.8 a Obr.2.9. Všechny korektní vtisky v rámci jedné slitiny jsou podobné, což implikuje dobrou homogenitu slitiny. Vtisky v oblasti pórů, například na Obr.2.7: (b), nebyly korektní a byly vyloučeny z analýzy dat. Povrch se znatelnou mírou porozity (jež byla ohodnocená v sekci Pozorování mikrostruktury) je dobře zachycen i na přehledovém snímku vtisků na Obr.2.7: (c).



(a) Detailní snímek

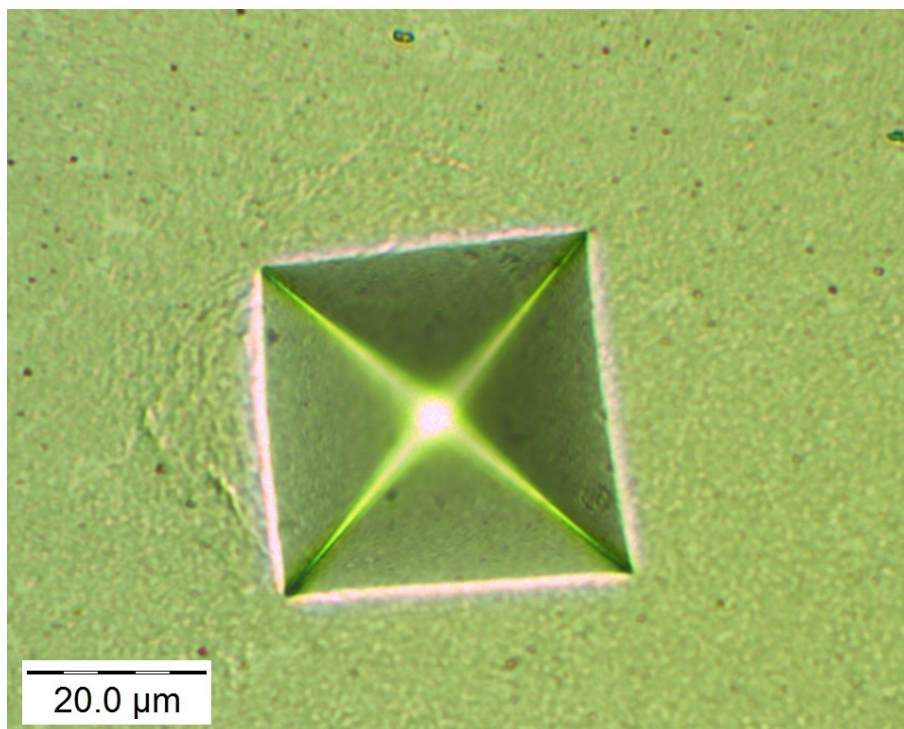


(b) Detailní snímek: vtisk v oblasti póru.

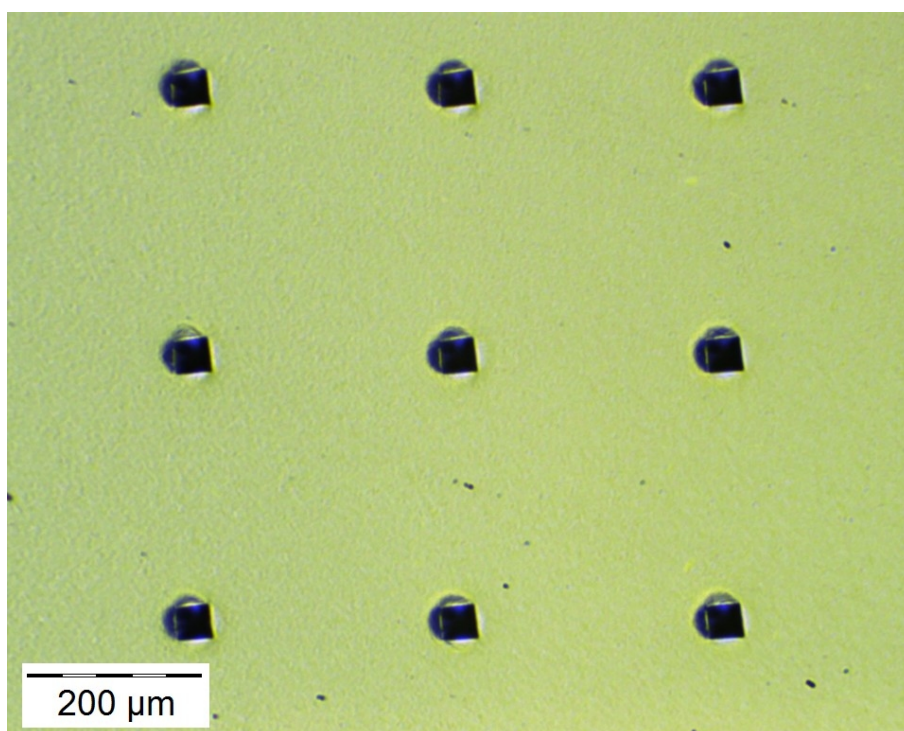


(c) Přehledový snímek

Obrázek 2.7: Vtisky po indentačním měření Vickersovým indentorem ve slitině CoCrFeNiAl10.

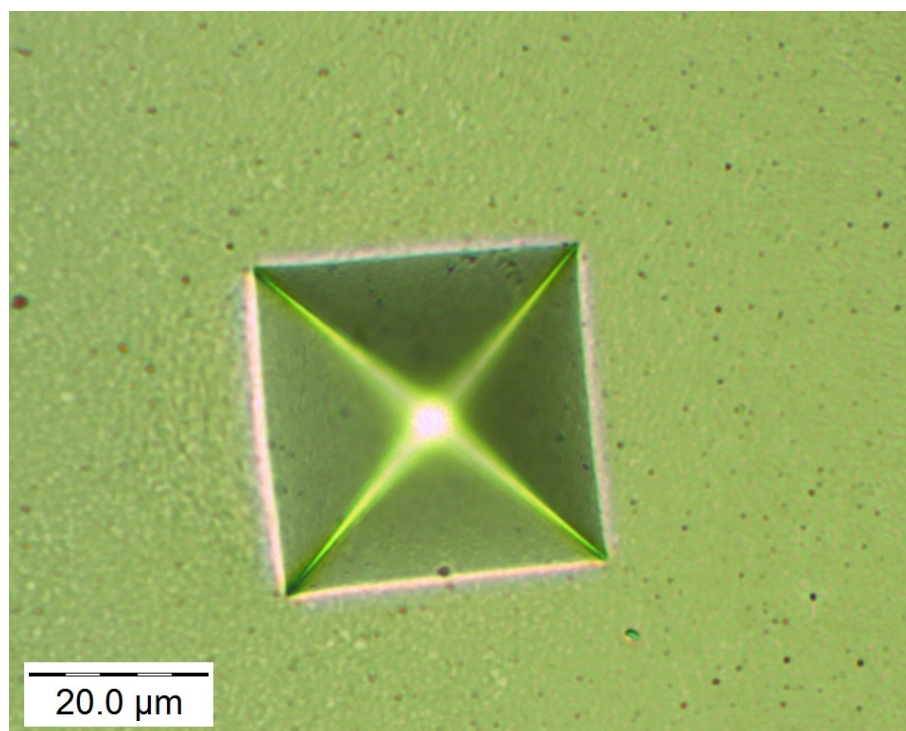


(a). Detailní snímek

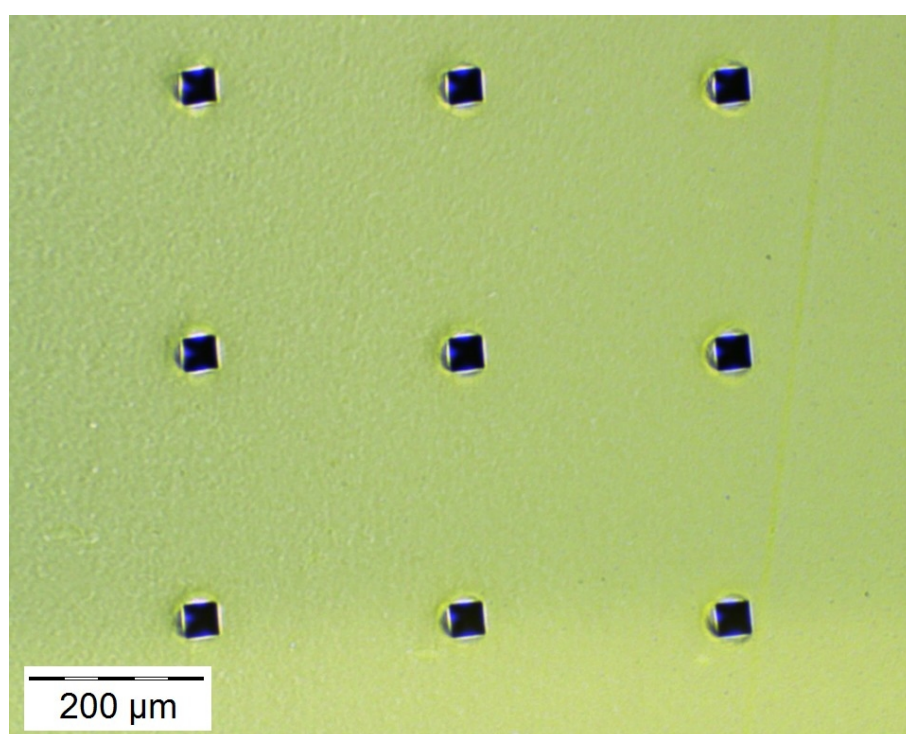


(b). Přehledový snímek

Obrázek 2.8: Vtisky po indentačním měření Vickersovým indentorem ve slitině CoCrFeNiAl20.



(a). Detailní snímek



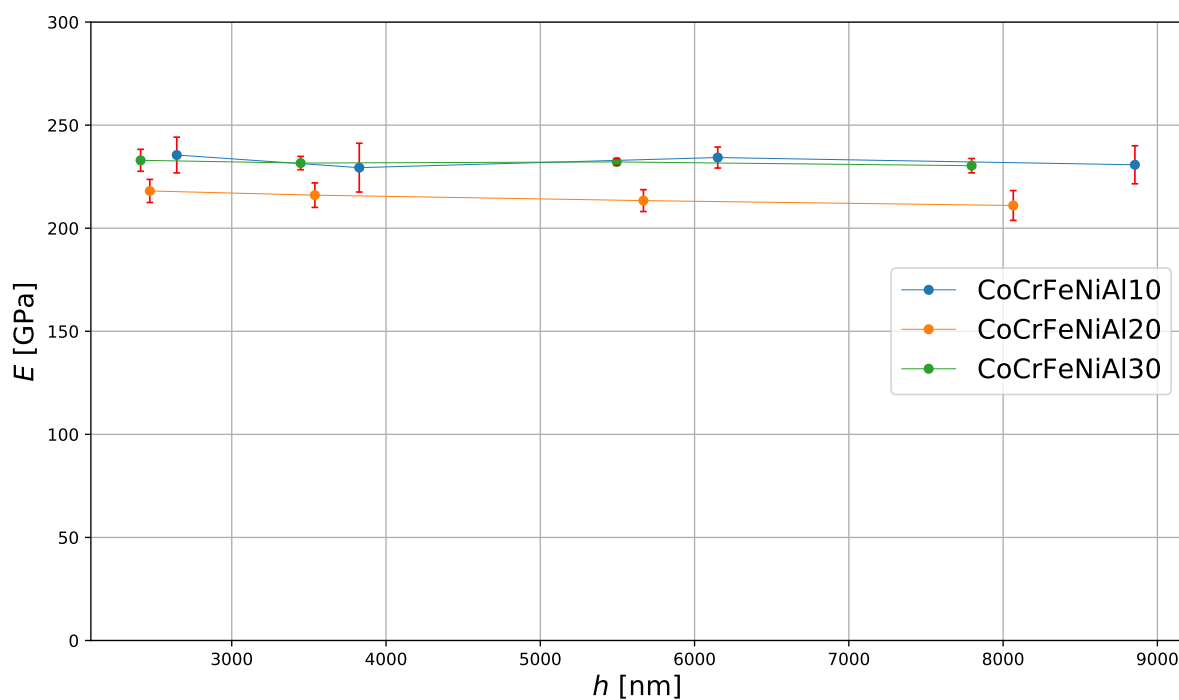
(b). Přehledový snímek

Obrázek 2.9: Vtisky po indentačním měření Vickersovým indentorem ve slitině CoCrFeNiAl30.

Z exportovaných dat byly pro každý vzorek vypočtené průměrné hodnoty modulu pružnosti E (Tab.2.3) a hodnoty tvrdosti H (Tab.2.4) pro každé zatížení P . Vývoj těchto veličin v závislosti na hloubce vtisku h je vyneseno do grafů: modul pružnosti E na Obr.2.10 a tvrdost H na Obr.2.11. U modulu pružnosti nebyl pozorován žádný systematický trend.

P[N]	CoCrFeNiAl10	CoCrFeNiAl20	CoCrFeNiAl30
1	236 ± 9	218 ± 6	233 ± 5
2	229 ± 12	216 ± 6	232 ± 3
5	234 ± 5	213 ± 5	232 ± 2
10	231 ± 9	211 ± 7	230 ± 4

Tabulka 2.3: Hodnoty modulu pružnosti E [GPa] studovaných slitin v závislosti na velikosti zatížení.

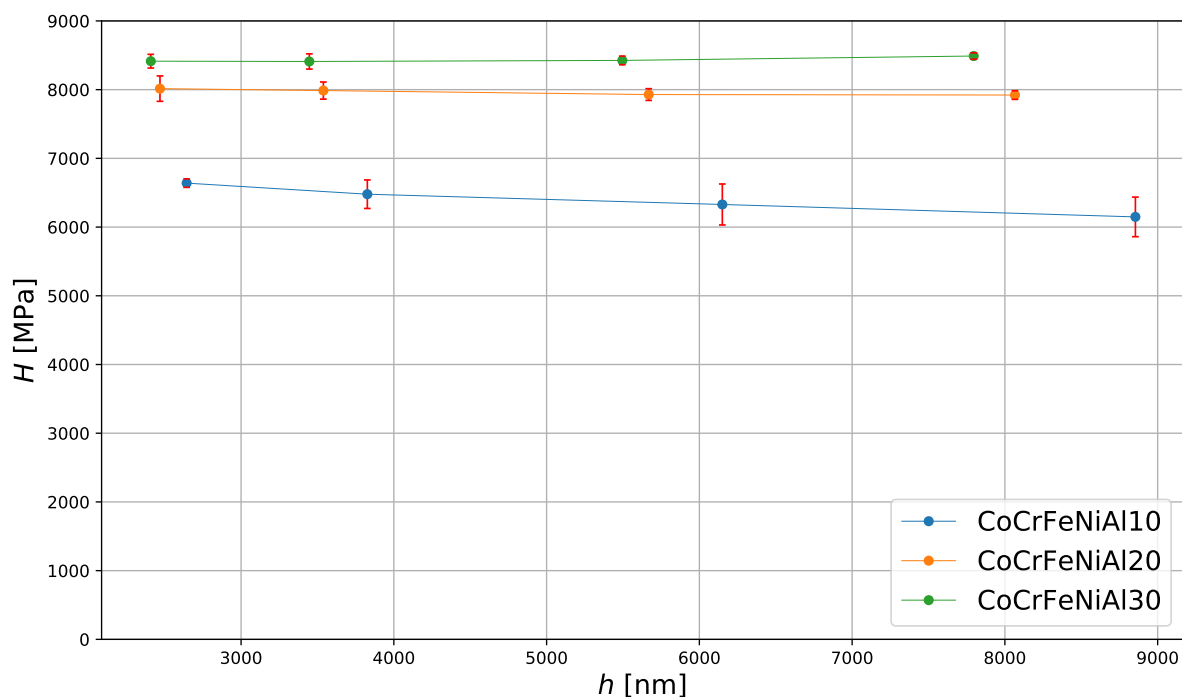


Obrázek 2.10: Vývoj modulu pružnosti E v závislosti na hloubce vtisku h .

Hodnoty tvrdosti a modulu pružnosti se pro každou danou slitinu s hloubkou vtisku prakticky neměnila, což potvrzuje homogenitu materiálu a korektnost měření. S rostoucím obsahem Al roste hodnota tvrdosti, přičemž rozdíl v hodnotách tvrdosti mezi CoCrFeNiAl10 a CoCrFeNiAl20 je větší, než mezi CoCrFeNiAl20 a CoCrFeNiAl30. S tímto korespondují i výše zmíněné vyšší rozdíly v hodnotách hloubek vtisku mezi jednotlivými materiály: čím větší hloubka vtisku, tím větší promítnutá kontaktní plocha A a menší tvrdost H (viz vzorce (1.4) a (1.5)). Fakt, že s rostoucím obsahem hliníku se mění i fázové složení z FCC na BCC naznačuje, že tato změna v mikrostruktuře způsobuje zmíněné zvýšení tvrdosti. V článku [43], kde se popisuje vliv hliníku na mikrostrukturu a mechanické vlastnosti HEA, také došli k tomuto závěru.

P[N]	CoCrFeNiAl10	CoCrFeNiAl20	CoCrFeNiAl30
1	6640 ± 61	8015 ± 185	8414 ± 100
2	6478 ± 207	7987 ± 125	8410 ± 111
5	6329 ± 298	7929 ± 85	8425 ± 63
10	6148 ± 288	7922 ± 63	8489 ± 46

Tabulka 2.4: Hodnoty tvrdosti H [MPa] studovaných slitin v závislosti na velikosti zatížení.



Obrázek 2.11: Vývoj tvrdosti H v závislosti na hloubce vtisku h .

Recenze [44] o systému slitin Co-Cr-Fe-Ni-Al uvádí data z různých výzkumných prací (včetně již zmíněné [43]), zabývajících se vlivem různých obsahů hliníku na mechanické vlastnosti. V této publikaci bylo také ukázáno, že nárůst obsahu Al ve složení slitiny koresponduje s její větší tvrdostí.

V Tab.2.5 jsou uvedené Vickersovy tvrdosti HV, které byly změřené opticky na konci měření, a tvrdosti, které byly vypočtené z IIT pro poslední zatížení $P = 10$ N (odpovídá přibližně hodnotám HV 1) a byly vyjádřené v HV_{IT} pomocí vztahu 1.8. Trend růstu tvrdosti se zvětšením podílu Al ve slitině se zachovává i v opticky naměřených hodnotách. Přibližný rozdíl 10% mezi hodnotou tvrdosti naměřené opticky a během indentace může být odůvodněn metodikou vyhodnocení. Hodnoty HV_{IT} jsou vztažené k bodu maximálního zatížení, ale optické měření tvrdosti je provedeno až po úplném odlehčení vzorku.

Z třech slitin systému Co-Cr-Fe-Ni-Al, studovaných v rámci této bakalářské práce, je ve vědeckých pracích ([1], [44]) nejčastěji zkoumaná ekvatomární slitina CoCrFeNiAl. Vzorek CoCrFeNiAl20 ze [7] byl připraven také metodou mechanického legování a SPS, ale s odlišnými procesními proměnnými (MA: poměr ocelových mlecích koulí a prášku byl 10:1, mletí probíhalo po dobu 35 h při rychlosti 200 ot./min. SPS: proběhlo při teplotě 1050 °C po dobu 15 min pod tlakem 3,5 MPa). Hodnota jeho tvrdosti 710 ± 15 HV řadové spadá mezi hodnoty 671 ± 4 HV a 749 ± 6 HV_{IT} , které byly vypočtené v této práci.

Další příklad stejné ekvatomární slitiny připravené metodou MA a SPS, byl nalezen v publikaci [45]. Tvrdost v tomto článku byla také měřena za pomoci testů instrumentované indentace. Hodnota tvrdosti pro vzorek CoCrFeNiAl20, kompaktní za stejné teploty jako vzorky v této práci (1000 °C), byla kolem 8 GPa, což přibližně odpovídá výsledkům v Tab.2.4.

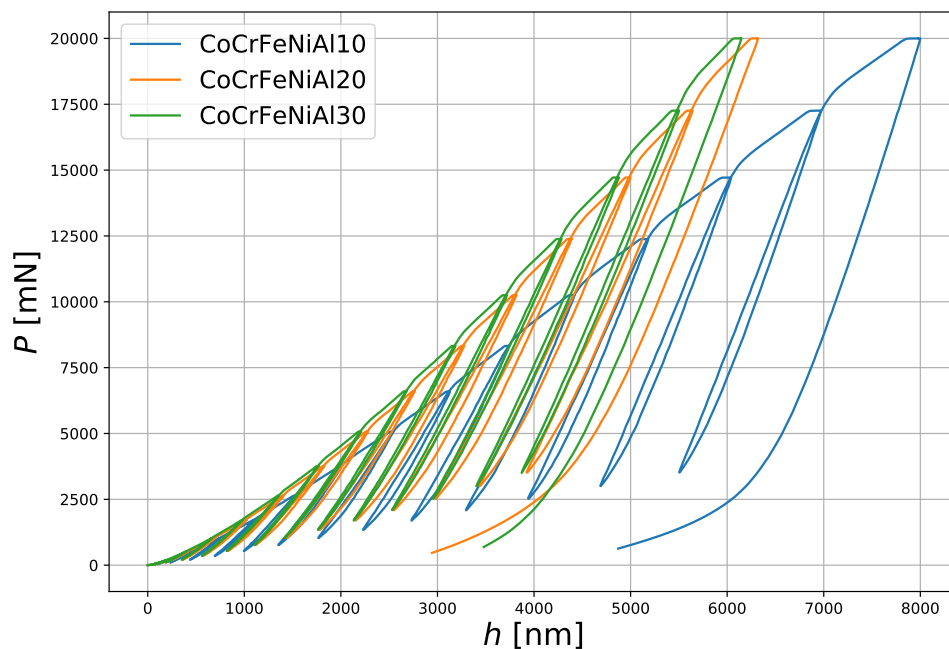
Tvrdost	CoCrFeNiAl10	CoCrFeNiAl20	CoCrFeNiAl30
HV	525 ± 14	671 ± 4	711 ± 5
HV_{IT}	581 ± 27	749 ± 6	802 ± 4

Tabulka 2.5: Hodnoty Vickersovy tvrdosti, které byly změřené opticky, a přepočtené hodnoty tvrdosti HV_{IT} naměřené indentací v maximálním zatížení $P = 10$ N.

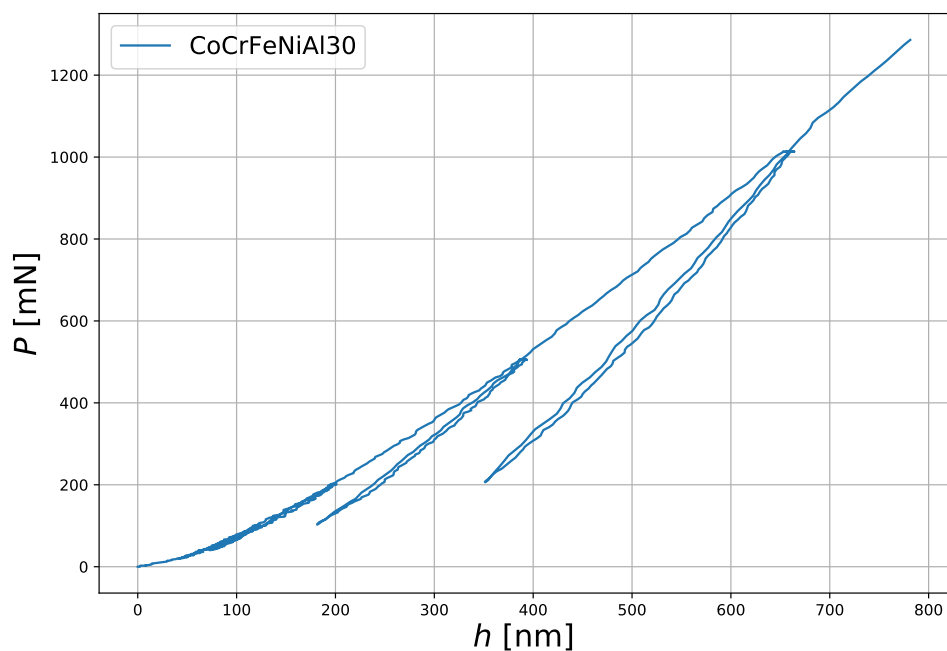
Indentací křivka (závislost síla – hloubka vtisku) měřená kulovým indentorem je znázorněna na Obr.2.12. V tomto měření se také projevilo podobné rozmístění poloh křivek na grafu v závislosti na obsahu hliníku jako u měření Vickersovým indentorem. Dokonce je mnohem výrazněji znázorněn rozdíl mezi vzorkem CoCrFeNiAl10 a ostatními dvěma slitinami. Toto potvrzují nejmenší hodnoty tvrdosti slitiny CoCrFeNiAl10.

Snímky výsledných vtisků jsou uvedené na Obr.2.13. Z vyexportovaných dat, která obsahovala naměřené hodnoty H a hloubky h_c zatížení, byly vyjádřeny reprezentativní napětí σ_{repr} pomocí vzorce (1.11) a reprezentativní deformace ε_{repr} pomocí vztahu (1.9). Jejich závislost je uvedena na Obr.2.14. Body, kde nebylo zaručeno plné rozvinutí plastické zóny (například v prvních cyklech měření na Obr.2.12: (b), byly z analýzy vyloučeny [46]. Bez přesné znalosti meze kluzu nelze přesně stanovit hodnoty reprezentativní deformace, při kterých je plně rozvinutá plastická zóna a platí předpoklad $C = 3$. Za předpokladu meze kluzu okolo 2000 MPa [7] pro slitiny CoCrFeNiAl20 a CoCrFeNiAl30 a vztahu pro vývoj koeficientu C uvedeného v [46] (závislost koeficientu C na poměru $Ea/\sigma R$) je však možné, že k plnému rozvoji plastické zóny nedochází ani při nejvyšších hodnotách reprezentativní deformace. To by mělo

za následek nadhodnocení koeficientu C pro nižší hloubky vtisků a tím podhodnocení určeného reprezentativního napětí pro vzorky CoCrFeNiAl20 a CoCrFeNiAl30. Tento problém by bylo možné omezit použitím kulového hrotu o menším poloměru nebo většího maximálního zatížení. S rostoucím obsahem Al v materiálu se křivka reprezentativní napětí - reprezentativní napětí deformace posouvá nahoru.

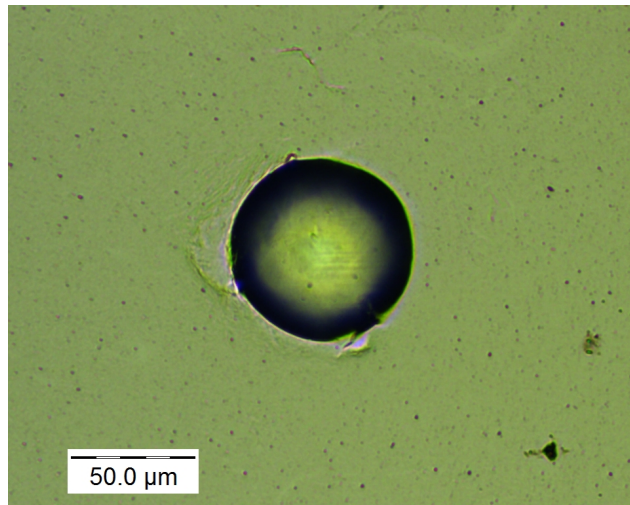


(a). Výsledné křivky 15 cyklů, které znázorňují průběh působícího zatížení P v závislosti na hloubce vtisku h .

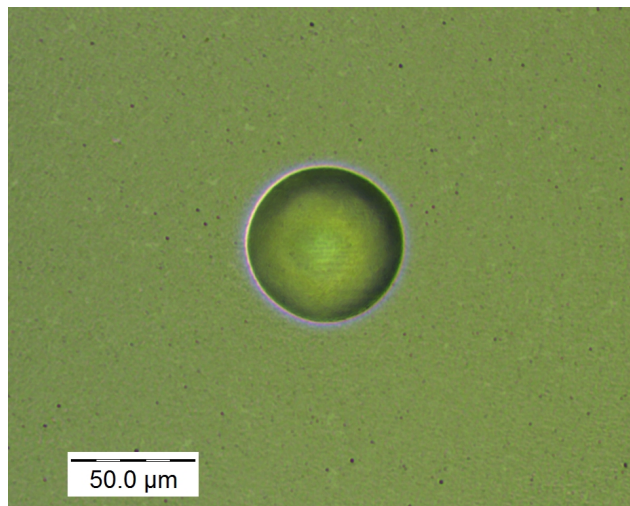


(b). Detail začátku indentační křivky.

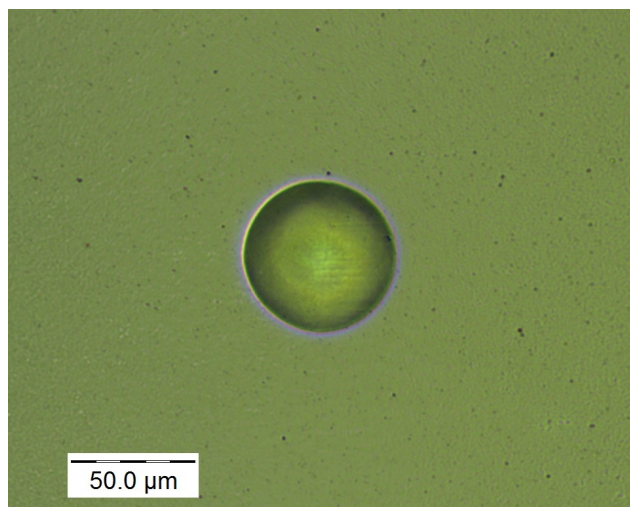
Obrázek 2.12: Indentační křivky naměřené kulovým indentorem.



(a). CoCrFeNiAl10

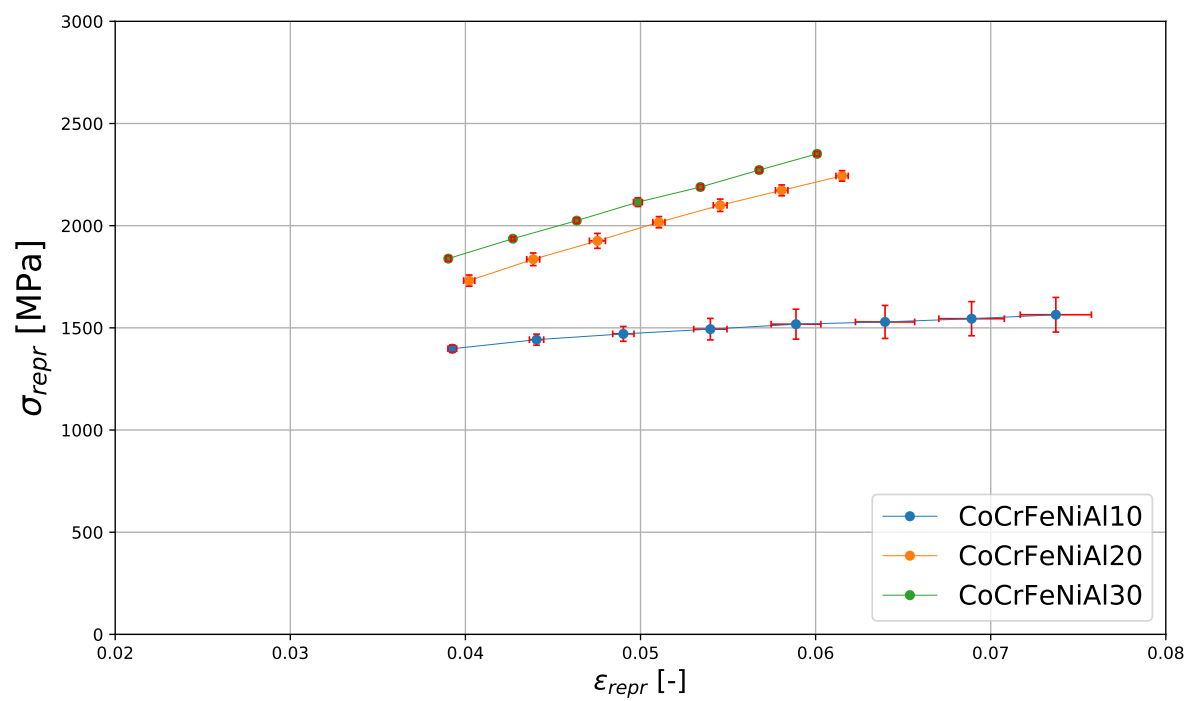


(b). CoCrFeNiAl20



(c). CoCrFeNiAl30

Obrázek 2.13: Vtisky po indentačním měření kulovým indentorem.



Obrázek 2.14: Křivky reprezentativní napětí - reprezentativní deformace.

Závěr

Cílem práce bylo provést rešerši na téma vysokoentropických slitin a určování mechanických vlastností metodami instrumentované indentace, provést měření a vyhodnotit výsledky v závislosti na mikrostruktuře.

V první kapitole byla provedena rešerše, ve které byly nastíněny poznatky o některých vysokoentropických slitinách a byly popsány metody přípravy pomocí mechanického legování a kompaktizace slinováním v plazmatu.

V druhé kapitole byla popsána příprava vzorků CoCrFeNiAl10, CoCrFeNiAl20 a CoCrFeNiAl30. Byla provedena fázová analýza, dále měření tvrdosti, modulu pružností a křivek reprezentativní napětí – reprezentativní deformace metodou instrumentované indentace. Mikrostruktura byla pozorována ve světelném mikroskopu a SEM, ve kterém také byla provedena EDS analýza. Následná data byla zpracována a vyhodnocena na konci kapitoly. Tato bakalářská práce dospěla především k těmto závěrům:

- Velmi jemná homogenní struktura byla pozorována u všech třech vzorku materiálu.
- Největší míru porozity měla slitina CoCrFeNiAl10 (kolem 1 %), u zbylých dvou slitin byla zanedbatelná.
- S rostoucím obsahem Al se mění fázové složení z dominující FCC na BCC a to způsobuje nárůst tvrdosti a také křivek reprezentativní napětí – reprezentativní deformace.
- Naměřená tvrdost slitiny CoCrFeNiAl20 je podobná hodnotám stejných slitin nalezených v literatuře, které byly také vyrobené metodami MA a SPS.

Literatura

- [1] M. GUPTA, T. SRIVATSAN, *High Entropy Alloys; Innovations, Advances, and Applications*, CRC Press, Boca Raton, 2020.
- [2] A. KUMAR, A. SINGH, A. SUHANE, *Mechanically alloyed high entropy alloys: existing challenges and opportunities*, *Journal of Materials Research and Technology*, 17 (2022), pp. 2431–2456.
- [3] J.-W. YEH, S.-K. CHEN, S.-J. LIN, J.-Y. GAN, T.-S. CHIN, T.-T. SHUN, C.-H. TSAU, S.-Y. CHANG, *Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes*, *Advanced engineering materials*, 6 (2004), pp. 299–303.
- [4] K.-H. HUANG, J.-W. YEH, *A study on the multicomponent alloy systems containing equal-mole elements*, Hsinchu: National Tsing Hua University, 1 (1996).
- [5] M.-H. TSAI, J.-W. YEH, *High-entropy alloys: A critical review*, *Experimental Techniques*, 2 (2014), pp. 107–123.
- [6] D. B. MIRACLE, J. D. MILLER, O. N. SENKOV, C. WOODWARD, M. D. UCHIC, J. TILEY, *Exploration and development of high entropy alloys for structural applications*, *Entropy*, 16 (2014), pp. 494–525.
- [7] B. P. ROGAL Ł., SZKLARZ Z., *Microstructure and Mechanical Properties of Al–Co–Cr–Fe–Ni Base High Entropy Alloys Obtained Using Powder Metallurgy*, *Met. Mater. Int.*, 25 (2019), p. 930–945.
- [8] S. WANG, *Atomic structure modeling of multi-principal-element alloys by the principle of maximum entropy*, *Entropy*, 15 (2013), pp. 5536–5548.
- [9] O. SENKOV, G. WILKS, D. MIRACLE, C. CHUANG, P. LIAW, *Refractory high-entropy alloys*, *Intermetallics*, 18 (2010), pp. 1758–1765.
- [10] C. VARVENNE, A. LUQUE, W. A. CURTIN, *Theory of strengthening in fcc high entropy alloys*, *Acta Materialia*, 118 (2016), pp. 164–176.
- [11] E. PICKERING, R. MUÑOZ-MORENO, H. STONE, N. JONES, *Precipitation in the equiatomic high-entropy alloy CrMnFeCoNi*, *Scripta Materialia*, 113 (2016), pp. 106–109.
- [12] J. HE, H. WANG, H. HUANG, X. XU, M. CHEN, Y. WU, X. LIU, T. NIEH, K. AN, Z. LU, *A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties*, *Acta Materialia*, 102 (2016), pp. 187–196.

- [13] C.-J. TONG, Y.-L. CHEN, J.-W. YEH, S.-J. LIN, P.-H. LEE, T.-T. SHUN, C.-H. TSAU, S.-Y. CHANG, *Microstructure characterization of AlXCoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements*, Metallurgical and Materials Transactions A, 36 (2005), pp. 881–893.
- [14] C.-Y. HSU, J.-W. YEH, S.-K. CHEN, T.-T. SHUN, *Wear resistance and high-temperature compression strength of Fcc CuCoNiCrAl 0.5 Fe alloy with boron addition*, Metallurgical and Materials Transactions A, 35 (2004), pp. 1465–1469.
- [15] P.-K. HUANG, J.-W. YEH, T.-T. SHUN, S.-K. CHEN, *Multi-principal-element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating*, Advanced Engineering Materials, 6 (2004), pp. 74–78.
- [16] C. SURYANARAYANA, *Mechanical alloying and milling*, Progress in Materials Science, 46 (2001), pp. 1 – 184.
- [17] J. BENJAMIN, *Mechanical alloying*, Scientific American, 234 (1976), pp. 40–49.
- [18] J. BENJAMIN, E. ARZT, *New materials by mechanical alloying techniques*, Oberursel, Germany: DGM Informationgesellschaft, (1989), pp. 3–18.
- [19] J. S. BENJAMIN, *Mechanical alloying — a perspective*, Metal Powder Report, 45 (1990), pp. 122–127.
- [20] *PLANETOVÝ KULOVÝ MLÝN PM 100*. Dostupné z: "<https://www.retsch.cz/cz/produkty/mleti/kulove-mlyny/pm-100/>". [cit. 2023-06-09].
- [21] G. KHANRA, A. K. JHA, S. GIRIKUMAR, D. MISHRA, T. SARVANAN, S. SHARMA, *Development of MoSi₂-SiC component for satellite launch vehicle*, International Scholarly Research Notices, 2012 (2012).
- [22] I. BOGOMOL, H. BORODIANSKA, T. ZHAO, T. NISHIMURA, Y. SAKKA, P. LOBODA, O. VASYLKIV, *A dense and tough (B₄C–TiB₂)–B₄C ‘composite within a composite’ produced by spark plasma sintering*, Scripta Materialia, 71 (2014), pp. 17–20.
- [23] S.-H. LEE, H.-C. OH, B.-H. AN, H.-D. KIM, *Ultra-low temperature synthesis of Al₄SiC₄ powder using spark plasma sintering*, Scripta Materialia, 69 (2013), pp. 135–138.
- [24] J. G. SANTANACH, A. WEIBEL, C. ESTOURNÈS, Q. YANG, C. LAURENT, A. PEIGNEY, *Spark plasma sintering of alumina: Study of parameters, formal sintering analysis and hypotheses on the mechanism(s) involved in densification and grain growth*, Acta Materialia, 59 (2011), pp. 1400–1408.
- [25] Z.-H. ZHANG, Z.-F. LIU, J.-F. LU, X.-B. SHEN, F.-C. WANG, Y.-D. WANG, *The sintering mechanism in spark plasma sintering – proof of the occurrence of spark discharge*, Scripta Materialia, 81 (2014), pp. 56–59.

- [26] F. PRŮŠA, D. VOJTĚCH, V. KUČERA, A. BERNATIKOVÁ, *Příprava ultrajemnozrných a nanokrystalických materiálů mechanickým legováním a slinováním v plazmatu*, Chemické listy, 111 (2017), p. 314–321.
- [27] A. SERGUEEVA, D. HULBERT, N. MARA, A. MUKHERJEE, *Mechanical properties of nanocomposite materials*, Frontiers of Nanoscience, 1 (2009), pp. 127–172.
- [28] *Instrumented indentation testing (IIT)*. Dostupné z: "<https://wiki.anton-paar.com/cz-cs/testy-instrumentovane-indentace-iit/>". [cit. 2023-05-28].
- [29] A. C. FISCHER-CRIPPS, *Nanoindentation*, 3rd ed., New York: Springer, 2011.
- [30] W. C. OLIVER, G. M. PHARR, *An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments*, Journal of Materials Research, 7 (1992), pp. 1564–1583.
- [31] W. OLIVER, G. PHARR, *Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology*, Journal of Materials Research, 19 (2004), p. 3–20.
- [32] D. TABOR, *A simple theory of static and dynamic hardness*, Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 192 (1948), pp. 247 – 274.
- [33] P. HAUŠILD, A. MATERNA, J. NOHAVA, *On the identification of stress–strain relation by instrumented indentation with spherical indenter*, Materials and Design, 37 (2012), p. 373–378.
- [34] V. BOUČEK, *Struktura a vlastnosti intermetalik Fe-Al-Si připravených mechanickým legováním*, diplomová práce, KMAT FJFI ČVUT v Praze, 2019.
- [35] *Scanning electron microscopy*. Dostupné z: "<https://jordilabs.com/lab-testing/technique/microscopy/sem/>". [cit. 2023-06-19].
- [36] *Principles of scanning electron microscopy*. Dostupné z: "<https://www.thermofisher.com/cz/en/home/materials-science/learning-center/applications/scanning-electron-microscope-sem-electron-column.html>". [cit. 2023-06-19].
- [37] *Energy dispersive spectroscopy*. Dostupné z: "<https://www.thermofisher.com/cz/en/home/materials-science/eds-technology.html>". [cit. 2023-07-20].
- [38] *High-resolution scanning electron microscopy*. Dostupné z: "<https://www.technoorg.hu/news-and-events/articles/high-resolution-scanning-electron-microscopy-1/>". [cit. 2023-06-29].
- [39] *X-ray diffraction*. JoVE Science Education Database. *Materials Engineering*. JoVE, Cambridge, MA, (2023). Dostupné z: "<https://www.jove.com/v/10446/x-ray-diffraction>". [cit. 2023-06-23].

- [40] *WHAT IS X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS (XRD) AND HOW DOES IT WORK?* Dostupné z: "<https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/x-ray-diffraction>". [cit. 2023-06-23].
- [41] Z. MATĚJ, R. KUŽEL, *MStruct—Software/Library for MicroStructure Analysis by Powder Diffraction*. X-ray Group, School of Physics, Charles University: Prague, Czech Republic; Lund University: Lund, Sweden. Dostupné z: "<http://www.xray.cz/mstruct>". [accessed on 2022-10-17].
- [42] J. HAY, *Introduction to instrumented indentation testing*, *Experimental Techniques*, 33 (2009), pp. 66 – 72.
- [43] W.-R. WANG, W.-L. WANG, S.-C. WANG, Y.-C. TSAI, C.-H. LAI, J.-W. YEH, *Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys*, *Intermetallics*, 26 (2012), pp. 44–51.
- [44] TOKAREWICZ, MARZENA AND GRĄDZKA-DAHLKE, MAŁGORZATA, *Review of Recent Research on AlCo-CrFeNi High-Entropy Alloy*, *Metals*, 11 (2021).
- [45] S. MOHANTY, T. MAITY, S. MUKHOPADHYAY, S. SARKAR, N. GURAO, S. BHOWMICK, K. BISWAS, *Powder metallurgical processing of equiatomic AlCoCrFeNi high entropy alloy: Microstructure and mechanical properties*, *Materials Science and Engineering: A*, 679 (2017), pp. 299–313.
- [46] Y. PARK, G. PHARR, *Nanoindentation with spherical indenters: finite element studies of deformation in the elastic–plastic transition regime*, *Thin Solid Films*, 447-448 (2004), pp. 246–250.