

**ČESKÉ VYSOKÉ  
UČENÍ TECHNICKÉ  
V PRAZE**

**FAKULTA STROJNÍ**



**BAKALÁŘSKÁ  
PRÁCE**

**2020/2021**

**MINH**

**LA**

## I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **La** Jméno: **Minh** Osobní číslo: **473433**  
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**  
Zadávající katedra/ústav: **Ústav materiálového inženýrství**  
Studijní program: **Výroba a ekonomika ve strojírenství**  
Studijní obor: **Technologie, materiály a ekonomika strojírenství**

## II. ÚDAJE K BAKALÁŘSKÉ PRÁCI

Název bakalářské práce:

**Sintrování multikomponentních slitin vytvrzených nitridy**

Název bakalářské práce anglicky:

**Sintering of multicomponent alloys hardened by nitrides**

Pokyny pro vypracování:

Cíl práce: Detailní charakteristika fázového složení slitiny HfNbTaTiZr po sintrování v dusíkové atmosféře a její vliv na mechanické vlastnosti materiálu. Připravte vzorky multikomponentní slitiny s obsahem Hf, Nb, Ta, Ti a Zr, které budou disperzně vytvrzené precipitáty s obsahem dusíku. Pro přípravu využijte metody práškové metalurgie, zejména mechanické legování v atmosféře umožňující vznik těchto částic a slinování pomocí metody spark plasma sintering. Přítomnost precipitátů a jejich vliv na mechanické vlastnosti a mikrostrukturu slitiny zkoumejte vhodnými metodami materiálové analýzy jako elektronový mikroskop, rentgenovská fázová analýza a tvrdost a srovnajte je s jinými metodami přípravy této slitiny.

Seznam doporučené literatury:

- [1] O. N. Senkov, J. M. Scott, S. V. Senkova, D. B. Miracle, and C. F. Woodward: Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy. *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 6043,
- [2] F. Lukáč, M. Dudr, R. Musalek, J. Klecka, J. Cinert, J. Cizek, T. Chraska, J. Cizek, O. Melikhova, J. Kuriplach, J. Zyka, J. Malek: *J. Mater. Res.* 33 (2018) 3247–3257,
- [3] J. Čížek, P. Haušild, M. Cieslar, O. Melikhova, T. Vlasák, M. Janeček, R. Král, P. Harcuba, F. Lukáč, J. Zýka, J. Málek, J. Moon, H. S. Kim, *J. Alloys Compd.* 768 (2018) 924–937,
- [4] B. S. Murty, J. W. Yeh, S. Ranganathan: *High-entropy alloys*, Elsevier (2014) ISBN 978-0-12-800251-3.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) bakalářské práce:

**prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc., ústav materiálového inženýrství FS**

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) bakalářské práce:

**RNDr. František Lukáč, Ph.D., Ústav fyziky plazmatu Akademie věd České republiky, Matematicko-fyzikální fakulta Univerzity Karlovy**

Datum zadání bakalářské práce: **04.04.2021** Termín odevzdání bakalářské práce: **25.07.2021**

Platnost zadání bakalářské práce: \_\_\_\_\_

prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.  
podpis vedoucí(ho) práce

prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.  
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

prof. Ing. Michael Valášek, DrSc.  
podpis děkana(ky)

## III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

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

\_\_\_\_\_  
Datum převzetí zadání

\_\_\_\_\_  
Podpis studenta

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou 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 vřele poděkoval svému vedoucímu bakalářské práce RNDr. Františku Lukáčovi, Ph.D. za jeho otevřený přístup, trefné připomínky a trpělivost se mnou. Také bych chtěl poděkovat Ing. Jakubu Veverkovi a všem dalším pracovníkům a výzkumníkům na Ústavu fyziky plazmatu, kteří mě prováděli při konání experimentální činnosti.

# Abstrakt

Vysokoentropická slitina HfNbTaTiZr byla vytvořena pomocí práškové metalurgie, kde se při mechanickém legování přidala dusíková atmosféra a následná směs byla sintrovaná metodou SPS. Vzorky byly sintrovány za teplot v rozsahu 1100 až 1600 °C. Elektronová mikroskopie objevila ultra jemnozrnnou mikrostrukturu skládající se z dvou hlavních fází. Chemická bodová analýza zjistila výskyt shlukování niobu a tantalu a shlukování hafnia, titanu, zirkonia a dusíku. Rentgenová difrakce identifikovala tyto fáze jako BCC a FCC struktury. Výsledná slitina dosahuje průměrné tvrdosti až 1089 HV.

**Klíčová slova:** vysokoentropická slitina, fázová analýza, spark plasma sintering, prášková metalurgie

# Abstract

The high entropy alloy HfNbTaTiZr was produced by powder metallurgy. The powder was manufactured from metal powders with the addition of nitrogen atmosphere during mechanical alloying and the subsequent mixture was consolidated by spark plasma sintering. The samples were sintered at the temperatures ranging from 1100 to 1600 °C. The scanning electron microscopy revealed extremely fine microstructure of two main phases. The energy dispersive x-ray spectroscopy analysis determined the occurrence of agglomeration of niobium and tantalum and the agglomeration of hafnium, titanium, zirconium and nitrogen, which were identified by X-ray diffraction phase analysis as BCC and FCC structures, respectively. The resulting alloy reached an average hardness of up to 1089 HV.

**Keywords:** high entropy alloy, phase analysis, spark plasma sintering, powder metallurgy

# Obsah

1	ÚVOD.....	9
2	HISTORIE SLITIN.....	10
3	VYSOKOENTROPICKÉ SLITINY (HEA).....	12
3.1	TITAN.....	14
3.2	ZIRKONIUM.....	15
3.3	HAFNIUM.....	15
3.4	NIOB.....	16
3.5	TANTAL.....	16
3.6	HfNbTaTiZr.....	17
4	TECHNOLOGIE TVORBY SLITINY.....	19
4.1	PRÁŠKOVÁ METALURGIE.....	19
4.2	MECHANICKÉ LEGOVÁNÍ.....	19
4.3	SINTROVÁNÍ.....	20
4.3.1	<i>Spark Plasma Sintering</i> .....	21
5	METODY ANALÝZY.....	24
5.1	RENTGENOVÁ DIFRAKCE.....	24
5.2	SKENOVACÍ ELEKTRONOVÝ MIKROSKOP.....	27
5.3	ZKOUŠKA TVRDOSTI.....	29
5.3.1	<i>Mikrotvrdość dle Vickerse</i> .....	29
6	PRAKTICKÁ ČÁST.....	31
6.1	PŘÍPRAVA SLITINY.....	31
6.2	ANALÝZA SLITINY.....	33
7	DISKUZE K VÝSLEDKŮM.....	34
7.1	VÝSLEDKY SEM.....	34
7.2	VÝSLEDKY XRD.....	39
7.3	VÝSLEDKY MIKROTVRDOSTI HV.....	41
8	ZÁVĚR.....	44
9	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	45
10	SEZNAM POUŽITÝCH OBRÁZKŮ.....	50

# 1 Úvod

Vysokoentropické slitiny se v posledních 20 letech staly velmi atraktivním předmětem zkoumání kvůli jejich vynikajícím mechanickým vlastnostem. Tato bakalářská práce se zabývá slitinou s vysokou entropií HfNbTaTiZr, která je vytvořena za použití práškové metalurgie, mechanického legování a sintrovací metody SPS.

Cílem práce je určit detailní charakteristiku fázového složení slitiny HfNbTaTiZr po sintrování v dusíkové atmosféře a její vliv na mechanické vlastnosti materiálu. K tomu poslouží analýza rentgenovou difrakcí, elektronová mikroskopie, bodová chemická analýza a vyhodnocení mikrotvrdosti dle Vickerse.



## 2 Historie slitin

Vznik prvních slitin lze sledovat až do raných dob lidstva. A jak tomu obvykle bývá při zpětném pozorování historie, i objevení první slitiny bylo pouhým nedopatřením. První slitina z mědi a arsenu, známá pod názvem arsenová bronz je odhadována stářím na 3000 let př. n. l. Už ne tak náhodný proces byl vznik slitiny cínu a mědi, jejíž název pojmenoval celou jednu lidskou etapu – doba bronzová [1].

Sedmi základními kovy v antice byly zlato, měď, stříbro, železo, olovo, cín a rtuť. Mezi tyto základní kovy se někdy řadí i zinek kvůli svému prevalentnímu vlivu v kontextu s Indií a také kvůli tomu, že se na objevení a využití dalších kovů muselo ještě pár století počkat na úsvit vědecké revoluce.

Zajímavost, která by stála za zmínku, je rané využití intermetalické slitiny mědi a cínu. Zrcadla z bronzu byla využívána v různých koutech světa včetně Indie a Číny kvůli jejich zvýšené tvrdosti, což usnadňovalo dokončovací úpravy a poté se zrcadlilo jak stříbro.

Tepelné roztavení sulfidických rud mědi a niklu dalo vzniku slitinám mědi a niklu již na začátku čtvrtého století v Číně. Přídavkem zinku ve 20. století byla vytvořena stříbřitá a korozivzdorná slitina zvaná pak-tong, také známá pod jménem bílá měď, která byla hojně využívána v Evropě před vynalezením nerezových ocelí [1].

Tepané železo bylo produkováno již v roce 1000 př. n. l. a litina a litá ocel následovala až o celé milénium později. Ocel, slitina složená ze železa a uhlíku, byla také produktem náhody, což je o to víc pozoruhodné, jelikož nebyla rozpoznána jako jeden ze základních prvků periodické tabulky až do roku 1789 [3].

S příchodem industrializační revoluce, která započala v druhé polovině 18. století v Anglii, byl objeven narůstající počet prvků. V nynější době existuje něco okolo 30 slitinových systémů, kde každý z těchto systémů si zakládá na stěžejním kovovém prvku a je nyní použit v různých produktech [2]. Michael Faraday vytvořil jedny z prvních slitin oceli, když se snažil zreprodukovat wootzovou ocel, prominentní slitinu, z které se vytvářely damaškové meče, a je tím přezdíván otcem slitinových ocelí. Hliníkové slitiny byly zpopularizovány díky Hall-Héroutově procesu z půlky 80. let 19. století a byly podrobeny velkému pokroku v precipitaci zpevňujících

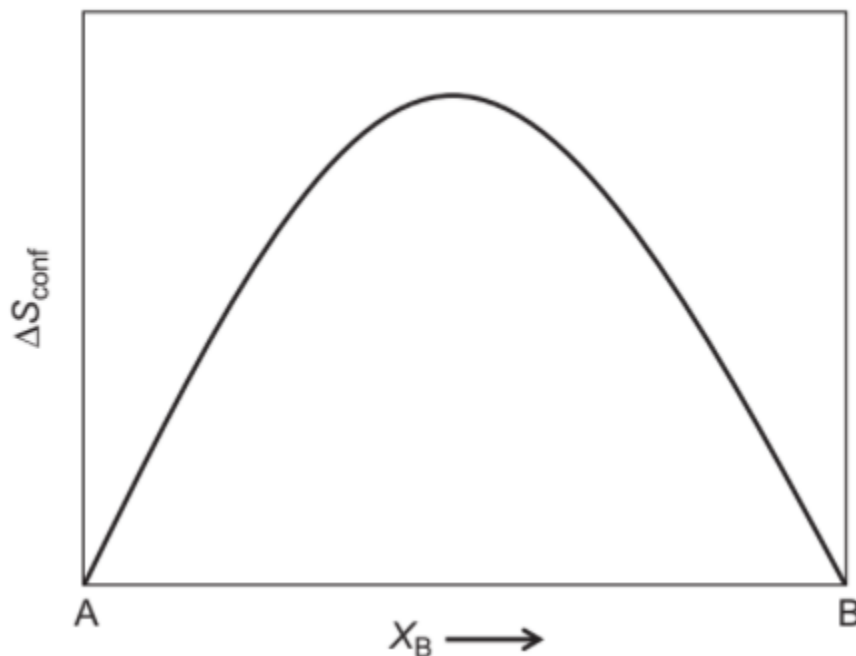
slitin jako je Al-Cu-(Mg) a Al-Zn-Mg-(Cu) k dosažení lehkosti a pevnosti koster letadel v bujném rozvoji leteckého průmyslu při první světové válce.

Rychlořezné oceli byly prvně vyráběny na počátku 20. století. Neustávající poptávka po vyšších řezných rychlostí dala volný průběh ke zrodu cementovaných a sintrovaných karbidických WC/Co kompozitů ve 30. letech 20. století. V těch samých letech započal ve Spojených Státech vývin superslitin, který byl urychlen překotnou poptávkou technologií plynových turbín. Feritické, austenitické a martenzitické nerezové oceli byly takřka současně vyvinuty okolo roku 1910 [1].

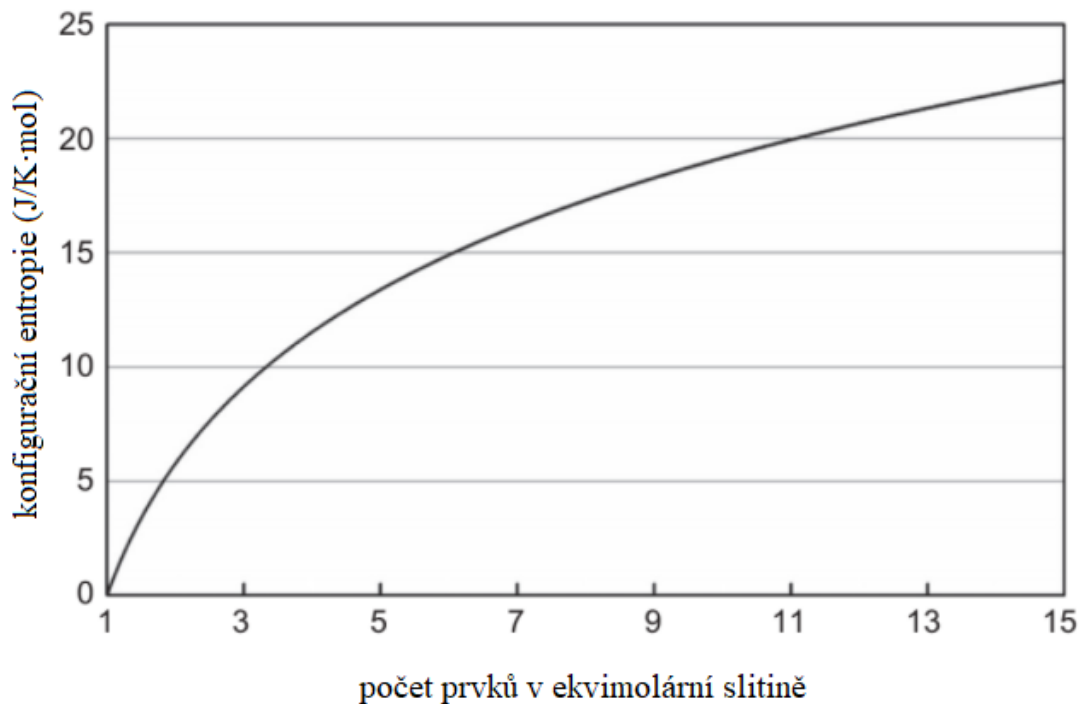
Jak již bylo zmíněno výše, slitiny se skládají z primárního převažujícího kovového prvku, ať už to je hliník, železo či nikl, a je doprovázen jedním nebo více legujících prvků, kde výsledná slitina má lepší vlastnosti než původní prvky separátně. Mezi tyto vlastnosti patří například vyšší tvrdost, pevnost, korozivzdornost či odolnost vůči únavě a opotřebení. Tento koncept v rámci posledních 5 tisíciletích vytvořil množství praktických uplatnění a velmi napomohl vývoji naší civilizace a usnadnil každodenní život. Přesto je ale jeho nevýhodou omezená volnost kompozice daných slitin a tím pádem brzdí rozvoj speciálních mikrostruktur, vlastností a uplatnění. V posledních 20 letech se ale dostává do popředí nový typ slitin a tím jsou vysokoentropické slitiny [1][2].

### 3 Vysokoentropické slitiny (HEA)

Vysokoentropické slitiny, z angličtiny high entropy alloys (HEA), je speciální druh slitin, ve valné většině obsahující 5 a více prvků, které jsou v ekvimolární rovnováze, jinými slovy je ve slitině stejné zastoupení všech prvků. Konfigurační entropie ale narůstá s počtem prvků ve složení (obrázek 1) a její hodnota je nejvyšší právě při rovnoměrném zastoupení prvků (obrázek 2). Tento nový koncept otevřel dveře k zcela novému a bezměrnému množství nových slitin, jejich probádáním se intenzivně zabývají vědci z celého světa v posledních dvou desetiletích. Dosavadně se povedlo vytvořit slitinu s maximem 20 různých prvků, kde každý drží zastoupení 5 % [1][2].



Obrázek 1: Závislost konfigurační entropie na počtu prvků [1]



Obrázek 2: Maximum konfigurační entropie při ekvimolárním složení binárního systému [1]

K ohlasu těchto slitin přispěli zcela nezávisle na sobě dva vědci, Brian Cantor a Jien-Wei Yeh. Brian Cantor započal svůj výzkum vysokoentropických slitin již v roce 1981 se svým tehdejším studentem Alainem Vincentem. Bylo zjištěno, že pouze slitina  $\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Co}_{20}$  vytváří jednofázovou FCC (face centered cubic) mřížku. Oficiální publikace se dočkali až v roce 2004 v žurnálu *Material Science nad Engineering A*. Článek s titulem „Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys“ pojednával o tom, že slitina  $\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Co}_{20}$  při zvláknování z taveniny vytváří jednofázový FCC pevný roztok, který dendriticky tuhne. Stejně chování lze pozorovat i u slitin, které by obsahovaly prvky jako Cu, W, Ta, Ge a Mo. FCC primární dendritická fáze dokáže v sobě rozpustit i podstatné množství přechodových kovů jako jsou Nb, Ti či V [1][2].

Profesor Jien-Wei Yeh se začal zabývat problematikou vysokoentropických slitin od roku 1995. Předpokládal, že vysokoentropický míchací faktor bude hrát důležitou roli ve snížení počtu fází ve slitině a vydá chtěné vlastnosti. Se svým studentem tedy vytvořili 40 vzorků slitin s počtem prvků mezi pěti až devíti tavným obloukem. Posléze udělali sérii testů jako jsou zkoumání mikrostruktury, zkouška tvrdosti a korozivzdornosti

na vzorku, který byl buďto odlitý nebo v plně žíhaném stavu. Slitiny měly obecně vysokou tvrdost v rozmezí 590-890 HV v závislosti na složení a způsobu přípravy ať už byly odlité či žíhané. S navyšujícím se množstvím prvků ve složení narůstala tvrdost, pouze vzorky s 9 prvky zaznamenali menší pokles v tvrdosti. Malá příměs boru vedla k navýšení tvrdosti [1].

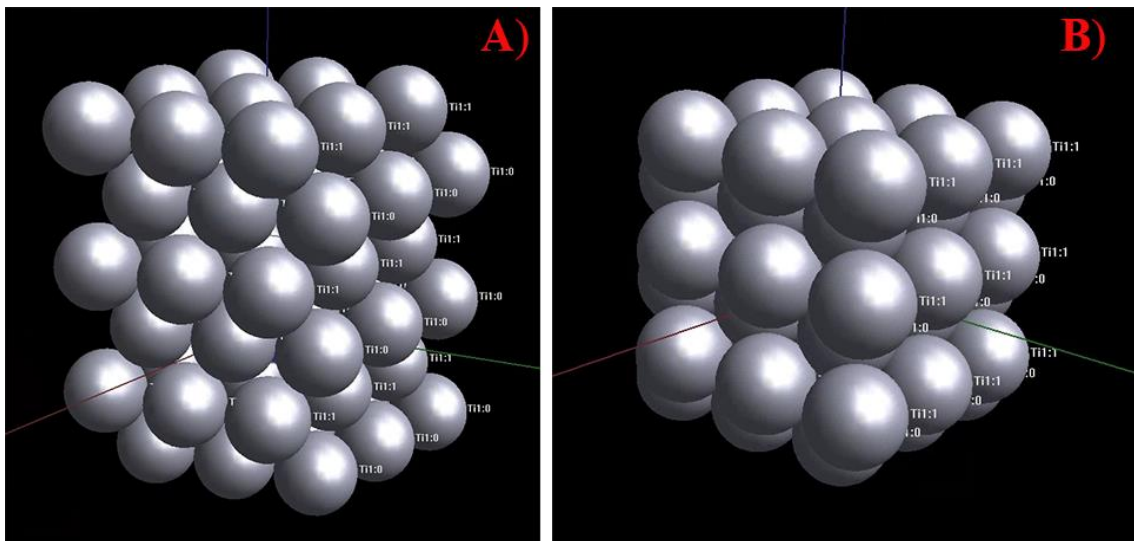
Tato bakalářská práce se bude zaměřovat na vysokoentropickou slitinu refrakční, tedy slitinou složenou z refrakčních prvků, v tomto konkrétním případě z Hf, Nb, Ti, Ta a Zr. Refrakční materiály se vyznačují v drtivé většině vysokou teplotou tání nad 1850 °C a s tím tedy spojenou vynikající pevností za zvýšené teploty a odolnosti vůči tečení. Jejich tažnost při nízkých teplotách, odolnost vůči oxidaci za zvýšené teploty a vysoká hustota je omezuje v jejich možné aplikaci [4].

### 3.1 Titan

Titan (Ti) je lehký, a přesto velmi pevný kov s teplotou tání 1670 °C. Slitiny titanu se používají v letectví a kosmonautice, k nalezení by byly ale i v golfových tyčích či na jízdním kole. Kondenzátory elektráren používají titanové trubky kvůli jejich odolnosti proti korozi. Protože titan má vynikající odolnost proti korozi i v mořské vodě, používá se v odsolovacích zařízeních a k ochraně trupů lodí, ponorek a jiných konstrukcí vystavených mořské vodě [5].

Při běžných teplotách zaujímá čistý titan hexagonální těsně uspořádanou strukturu HCP (hexagonal close packed) (obrázek 3a), která ale provede alotropickou přeměnu při překročení teploty 882 °C a změní se na kubickou tělesově centrovanou strukturu BCC (body centered cubic) (obrázek 3b). Slitiny titanu se dělí do tří skupin:  $\alpha$ -slitiny,  $\beta$ -slitiny a  $\alpha$ - $\beta$  slitiny. Slitiny  $\alpha$  se vyznačují HCP strukturou a slitiny  $\beta$  zas BCC strukturou. Vhodným zvolením příměsového prvku lze posouvat teplotu alotropické přeměny. Existují  $\alpha$  stabilizátory, které tuto teplotu navyšují a  $\beta$  stabilizátory,

kteřé teplotu naopak snižují. Stabilizaci beta fáze se strukturou BCC lze docílit i na pokojové teplotě přidáním značného množství příměsí [6].



Obrázek 3: Znáornění struktury titanu a) HCP; b) BCC

## 3.2 Zirkonium

Zirkonium (Zr) je tvrdý kov stříbřité barvy s teplotou tání 1854 °C. Je chráněn tenkou oxidovou vrstvou, která ho činí velmi odolným proti korozi způsobené kyselinami, zásadami i mořskou vodou. Zirkonium neabsorbuje neutrony, čímž z něho dělá ideálního kandidáta na využití v jaderných elektrárnách. Tímto způsobem je využívána víc než 90 % všeho zirkonia.

Spolu s Niobem je supravodivý při nízkých teplotách, a proto se podílí na tvorbě supravodivých magnetů [7]. Strukturálně se chová podobně jako prvky 4. skupiny periodické tabulky niob a titan, tedy za nižších teplot má strukturu HCP a při překročení teploty 840 °C se jeho struktura mění na BCC.

## 3.3 Hafnium

Hafnium (Hf) je tvárný kov stříbřitého lesku s teplotou tání 2233 °C. Díky této vysoké teplotě tání se z hafnia vyrábí elektrody pro plazmové řezání.

Kvůli své schopnosti absorbovat neutrony je využíván jako materiál vhodný pro řídicí tyče reaktorů jaderných ponorek [8]. Kontaktem s kyslíkem či dusíkem

si vytváří buďto oxidační nebo nitridovou povrchovou vrstvu, takže je velmi odolný vůči korozi [9]. Za běžných teplot se vyskytuje ve struktuře HCP a na teplotě vyšší než 1743 °C postupně přechází do BCC struktury, čímž se chováním velmi podobá ostatním prvkům ve 4. skupině periodické tabulky prvků jako jsou titan a zirkonium.

### 3.4 Niob

Čistý Niob (Nb) je měkký a tažný kov, který se vzhledem podobá oceli či při přeleštění platině. Jeho teplota tání je 2477 °C, oxidací na vzduchu si vytváří vrstvu, která ho chrání před korozi a přidává se jako legující prvek do nerezových ocelí a zlepšuje pevnost slitin zejména při nízkých teplotách.

Niob je také supravodivý, takže se používá na tvorbu supravodivých magnetů pro urychlovače částic, magnetickou resonanci a zařízení pro nukleární magnetickou resonanci [10]. Niob je prvek patřící do 5. skupiny periodické tabulky stejně jako tantal, z čehož pramení jejich velmi podobné chování a oba se vyskytují pouze ve struktuře BCC při atmosferickém tlaku.

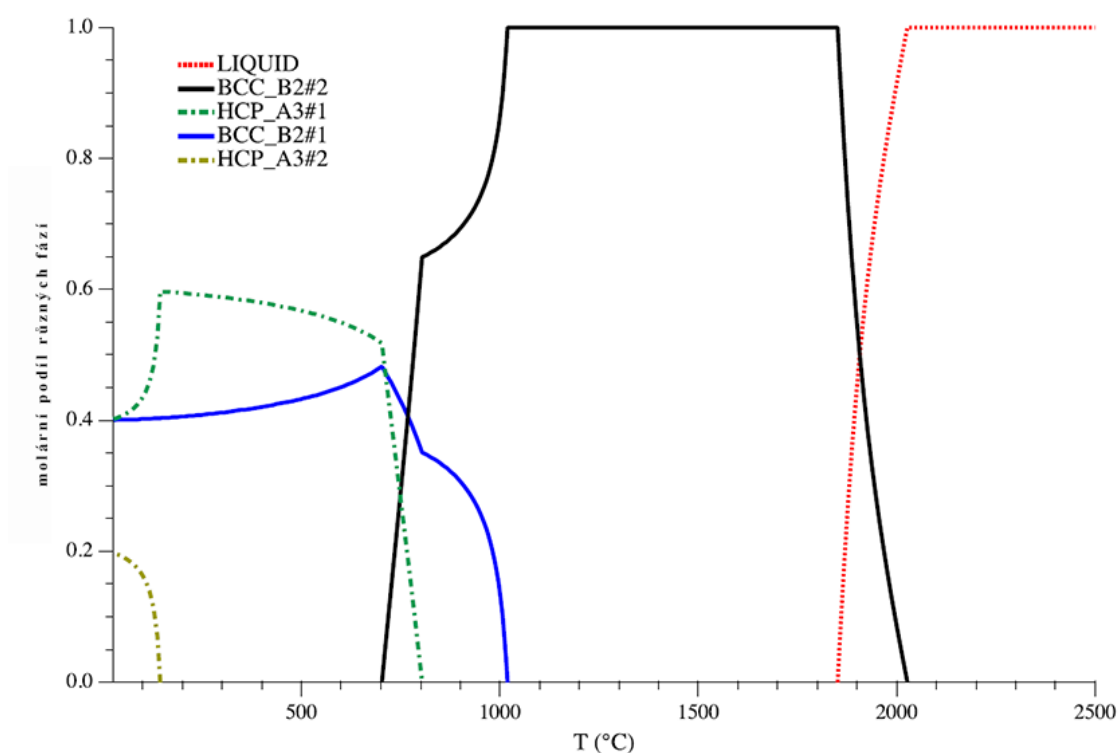
### 3.5 Tantal

Tantal (Ta) je svítivý stříbrný kov charakteristický pro svou vysokou tvrdost, hustotu, odolnost proti široké škále kyselin, korozivzdornost a velmi vysokou teplotou tání 3017 °C [11]. Vyskytuje se jen jako BCC struktura obdobně jako niob.

Hlavní využití tantalu je v produkci elektrických součástek. Jeho tenká oxidická vrstva slouží jako dielektrikum a můžou se jím povlakovat jiné kovy k navýšení kapacitance na malé ploše, která je využívána například u mobilních telefonů. Tantal nezpůsobuje u savců žádnou imunitní odezvu, takže našel široké využití při výrobě chirurgických implantátů. Může nahradit kost, například část lebky, jako fólie nebo drát spojující potřhané nervy a jako tkaná gáza váže břišní sval [12].

### 3.6 HfNbTaTiZr

Tato refrakční vysokoentropická slitina je hlavním předmětem bakalářské práce. Zastoupení každého z prvků bude činit 20 atomových %. Slitina má po odlití dendritickou strukturu [13]. Po homogenizačním žhání při teplotách nad 1000 °C se utváří jednofázová BCC struktura (obrázek 4) [4,13-16, 45].



Obrázek 4: Podíl různých fází ve slitině HfNbTaTiZr při dané teplotě [14]

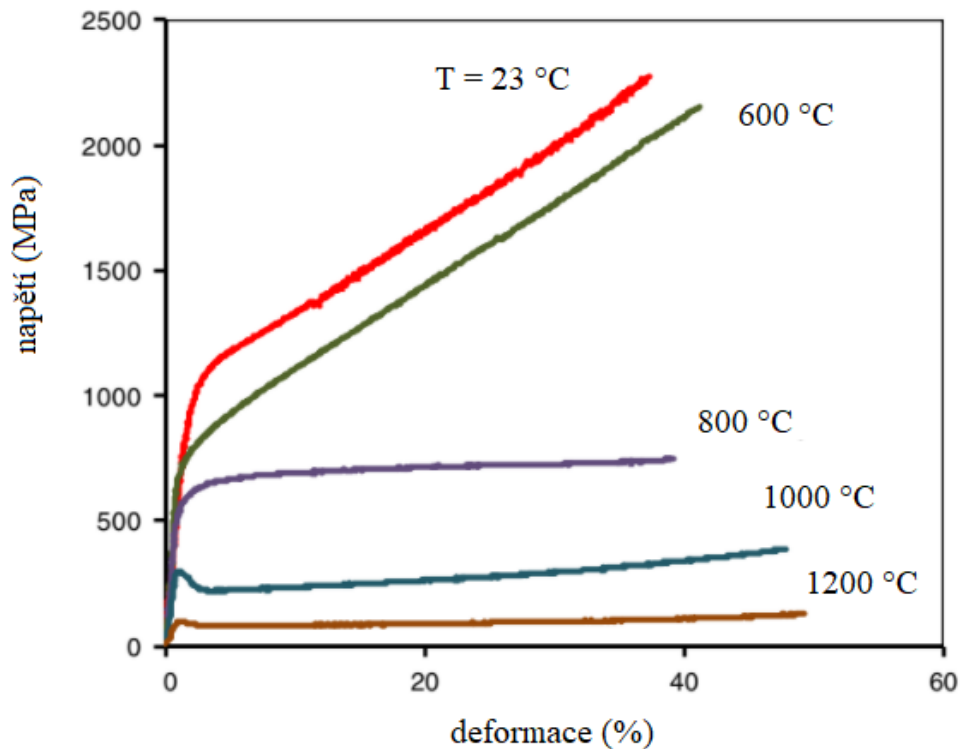
Dle výsledku měření na obrázku 4 provedené Schuhem [14], lze očekávat při nižších teplotách do 800 °C strukturu HCP a při vyšších teplotách dvě nebo jednu strukturu BCC.

Při tvorbě obloukovým tavením ve vakuu a po následném izostatickém lisování za tepla (HIP) při 1200 °C a tříhodinovém tlakovém napětí  $P = 207$  MPa se struktura nemění. Dosahuje vysoké meze kluzu  $\sigma_{0.2} = 929$  MPa a výborné tažnosti  $\varepsilon > 50$  % při pokojové teplotě [15].



Na obrázku 5 lze pozorovat při kompresní deformační zkoušce kontinuální zpevňovací proces až do teploty 600 °C. S navyšující se teplotou pevnost klesá, při teplotě 1200 °C je mez kluzu na pouhé desetinné hodnotě a při téže teplotě je pozorovatelná úplná dynamická rekrystalizace [15].

Válčováním za studena lze docílit skutečného tahového napětí až 1295 MPa [4].



Obrázek 5: Závislost deformace na napětí slitiny HfNbTaTiZr při různých teplotách [15]

Existuje víc možností, jak vytvořit vysokoentropickou slitinu. Mezi tyto metody se řadí například sintrování, izostatické lisování za tepla (HIP) nebo spark plasma sintering (SPS) a všechny přitom využívají perspektivní technologii práškové metalurgie. Velký zřetel se přitom musí dát na kontaminaci kyslíkem, kvůli které je výsledná slitina náchylná ke křehnutí. Jako nejslibnější se ukázala být metoda výroby slitiny HfNbTaTiZr pomocí SPS s práškem atomizovaným plynem [45], která je ale závislá na nákladné atomizaci ingotů do práškové podoby. Proto je v této práci zkoumaná optimalizace dostupnější metody sintrování z komerčních prášků čistých prvků.

## 4 Technologie tvorby slitiny

### 4.1 Prášková metalurgie

Kov v práškové formě má značné výhody, mezi něž se řadí takřka plné využití výchozího materiálu na finální produkt, nízká spotřeba energie strojů a možnost vynechat řadu technologických postupů tvorbou komplexních tvarů již blízkých k hotové součásti, čímž se razantně snižuje cena výroby [18][19].

Prášková metalurgie je jedna z mála způsobů, jak lze zpracovat refrakční materiály jako wolfram a jeho slitiny kvůli jejich vysoké teplotě tání. Velký ohlas získala prášková metalurgie díky vzestupu aditivních technologií, primárně myšlen kovový 3D tisk.

### 4.2 Mechanické legování

Proces mechanického legování prve začíná správným namícháním požadované směsi prášku s velkým zřetelem na přesnost. Hojně jsou využívány kovy s vysokou afinitou ke kyslíku, čímž utvořené oxidy negativně ovlivňují mechanické vlastnosti výsledné slitiny. Proto již v prvním kroku bývá míchání směsi pod ochranou atmosférou či ve vakuu, aby možný kontakt se vzduchem byl co nejmenší a tím pádem bylo dosaženo nejlepších vlastností.

Ne vždy je ale tvorba oxidů nežádoucí. Kupříkladu slitiny vytvrzené disperzí oxidů se vyrábějí mechanickým legováním nanočástic oxidu yttria ( $Y_2O_3$ ) s danými kovovými prášky. V závislosti na slitině jsou přidány další prvky včetně hliníku, titanu, wolframu, molybdenu, tantalu, uhlíku, bóru a zirkonu. Prášky jsou poté zpracovány do finálního tvaru za pomoci různých metod práškové metalurgie a za doprovodu tepelného zpracování se dosáhne požadované struktury zrna a mechanických vlastností. Předními vlastnostmi jsou vynikající odolnost proti tečení a korozi za vysokých teplot [20].

Prášek čistého prvku lze jednoduše koupit a velikost částic je v pásmu 1 až 200  $\mu m$ . Namíchaný prášek se posléze přendá do kulového mlýnku s mlecím médiem, kterým většinou bývají ocelové nebo wolfram karbidové kuličky a typicky je

poměr hmotnosti média vůči prášku 10:1. V kulovém mlýnku se posléze opakují procesy svařování za studena a drcení. S průběhem času se částice zmenšují a jsou schopny mít velikost nanometrů. Navýšení kinetické energie vstupující do procesu a zkrácení času potřebného k dovršení požadované směsi lze ovlivnit velikostí kuliček či rychlostí otáčení mlýnku. Malé mlýnky s vysokou kinetickou energií vyprodukují 10-20 g smíchaného prášku během jedné várky, kdežto ty největší zvládnou vytvořit až 5000 kg za hodinu. Samotné mlýnky jsou většinou ze zpevněné oceli, nerezové oceli (Cr-Ni ocel) či tvrdokov karbidu wolframu (WC+Co). Volba měkčích materiálů by měla za možný následek odštěpování malých částic vnitřku mlýnku drticím médiem, což by znehodnotovalo výsledné chemické složení [21-23].

Rychlost otáčení by se měla držet pod hodnotou kritické rychlosti, kde zrychlení je tak vysoké, že se kuličky drží po obvodu vnitřních stěn mlýnku a tím pádem nevyvolávají nárazovou sílu na prášek. Dalším omezením rychlosti by mohlo být vznikající teplo třením. Někdy toto teplo bývá výhodné, jelikož difuzí přispívá k homogenizaci či legování ve slitině, naopak v jiných případech dochází vlivem zvýšené teploty k urychlení transformace a následující předčasné degradace přesycených tuhých roztoků či metastabilních fází vytvořených mletím [22].

### 4.3 Sintrování

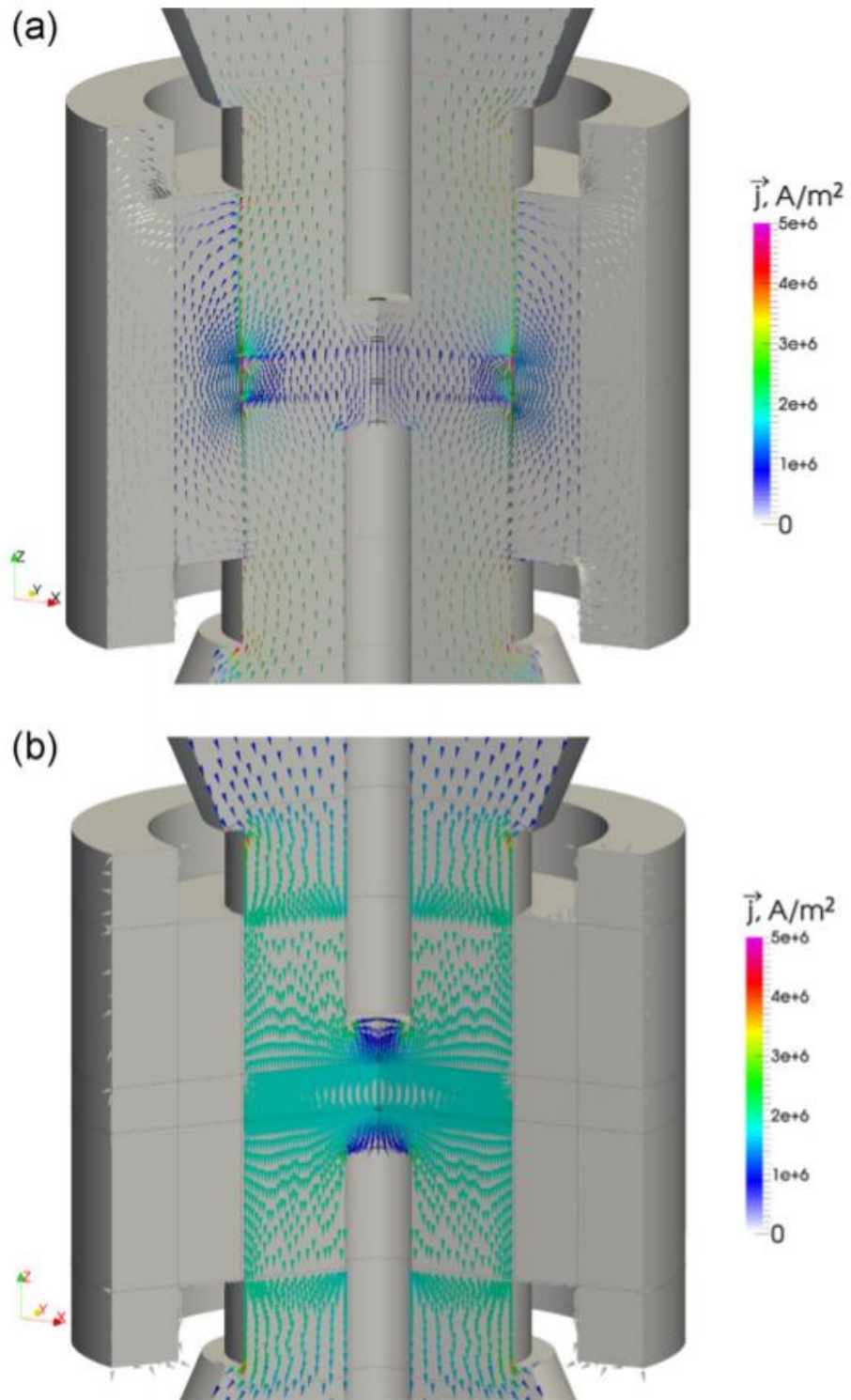
Sintrování, též známé pod pojmy slinování či spékání, je termální proces, při kterém se za vysokého tlaku stlačí kovový prášek a získá se materiál s požadovanou hustotou a mikrostrukturou. Mikrostruktura se ovlivňuje velikostí zrna, sintrovanou hustotou a velikostí a distribucí různých fází včetně pórovitosti vzniklé slitiny. Ve většině případů je cílem získat celek s jemnozrnnou strukturou a bez pórů. Důležité přitom je, aby teplota při sintrování byla nižší než teplota tání daného materiálu.

Parametry sintrování lze ovlivnit dvěma způsoby. Prvním je výchozí materiál, kde proměnnými jsou tvar, velikost, distribuce, aglomerace a míra promíchání kovového prášku, jeho složení, míra nečistot, stechiometrie, homogenita a další. Druhý způsob je změna procesních podmínek, což jsou kupříkladu teplota, čas, tlak a atmosféra sintrování, doba ohřevu a chlazení [24][25].

### 4.3.1 Spark Plasma Sintering

Spark plasma sintering (SPS), také známé pod názvem field-assisted sintering technique (FAST), je sintrovací metoda, při které je využit kromě jednoosého tlaku (mezi 50 a 250 kN) pulzní stejnosměrný proud, obvykle v rozmezí 1 až 10 kA. Mezi výhody metody patří rychlé zhutnění produktu s minimálním nárůstem zrna v krátkém časovém úseku a nižší pracovní teplotou ve srovnání s jinými sintrovacími metodami. Komora, ve které probíhá proces, je zaplněna ochranným plynem při atmosférickém tlaku, sníženém tlaku ( $10^{-4}$  –  $10^{-5}$  baru) nebo je ve vakuu. Snížením tlaku plynu v sintrovací komoře se snižuje povrchová míra kontaminace částic prášku nežádoucími plyny, což je zvláště důležité u kovů. Práci ve vakuu se předchází reakcím s dusíkem, vodíkem či kyslíkem a to především u kovových materiálů [26-28].

Všechny zahřívané části aparatury jsou chlazeny vodou. Pokud je směs prášku elektricky vodivá, energie se přímo rozptýluje přes celou směs a do elektricky vodivých částí přístroje (obrázek 6a). Pro dosažení nejlepších výsledků je žádané, aby boční stěny zápusky v kontaktu s práškem byly nevodivé a tím pádem se docílilo průchodu nejvyššího možného elektrického toku skrz materiál (obrázek 6b). Tohoto efektu lze docílit tím, že boční stěny zápusky budou vyrobeny z grafitu a posléze povlakovány elektricky nevodivou vrstvou. Není-li samotná směs prášku vodivá, musí se použít asistující vodivá pomůcka, která následně vzniklé Joulovo teplo předá kondukcí prášku [26].



Obrázek 6: zápuska se stěnami vodivými (a) a nevodivými (b) [26]

Kriticky důležitou veličinou je řízení a kontrola teploty. Hlavní požadavky na spolehlivý odečet teploty jsou rychlá reakční doba, nízké zpoždění a vysoká reprodukovatelnost. Dalším cílem je měření co nejbližšího vzorku, což vede k nutnosti použít různé měřicí metody pro různé typy aplikace. Nejběžnější metody měření teploty jsou termočlánky vsazené do díry ve vnitřku boční stěny komory, radiální pyrometr zaměřený z vnějšku komory nebo axiální pyrometr nad středem vzorku. Pyrometry na rozdíl od termočlánku nedokážou měřit hodnoty blízké pokojové teplotě, některé mají nastavenou minimální hranici až 600 °C. Dalšími omezeními jsou čistota zaměřené plochy, cesta snímání nesmí být nijak blokována a musí být známá emisivita komory [26][28].

Přestože jsou v názvu slova jiskra (spark) a plazma, je doposud existence výskytu jiskřivého výboje sporná [26,29,30] a plazma se v procesu neprojevuje [26][29].

## 5 Metody analýzy

### 5.1 Rentgenová difrakce

Prášková rentgenová difrakce, z anglického X-ray diffraction (XRD), je v současné době již běžnou technikou v materiálovém inženýrství ke stanovení krystalografické struktury, tedy složení krystalické fáze a její orientace, mřížkový parametr, napětí, velikost zrna a v některých případech i morfologii [31-34].

K pochopení principu difrakce nám pomůže Braggův zákon:

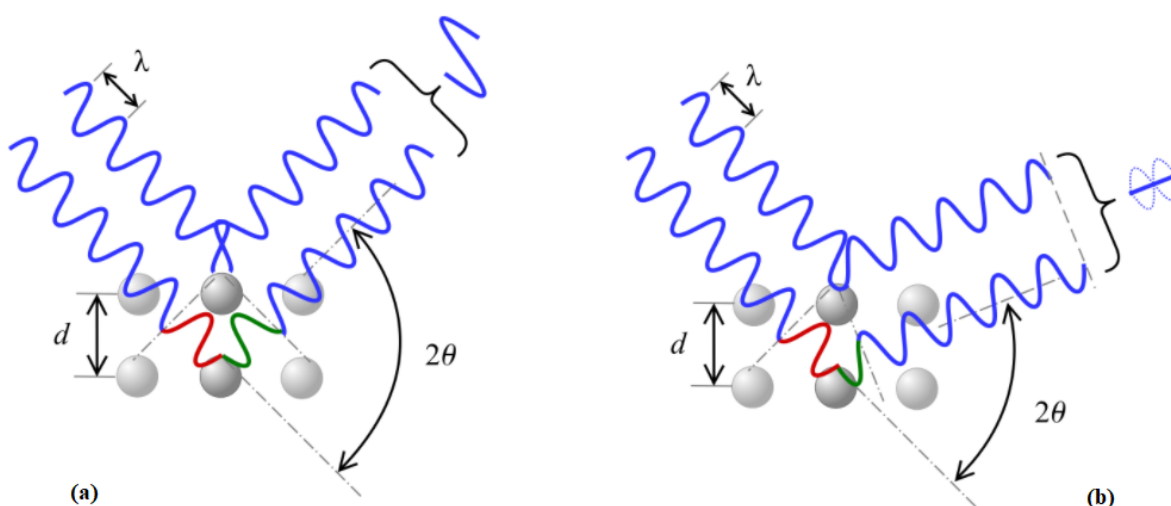
$$2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (1)$$

kde  $d$  je mezirovinná vzdálenost,  $\theta$  úhel dopadu záření na roviny,  $hkl$  jsou hodnoty Millerových indexů příslušné roviny,  $n$  značí celé číslo a  $\lambda$  vlnovou délku. Rentgen se používá k difrakci, jelikož jeho vlnová délka odpovídá řádově stejným hodnotám jako je mezirovinná vzdálenost  $d$  mezi krystaly (1-100 angstromů) [34].

Laboratorní rentgenový difraktometr se skládá ze 3 hlavních částí, ze zdroje záření, úchytu se vzorkem a detektoru intenzity difrakčního záření. Rentgenové záření se generuje ve vakuové trubici zahříváním wolframového vlákna na teplotu, kdy je schopný od sebe uvolňovat elektrony. Vakuum je nezbytné k navýšení volné dráhy elektronového průchodu. Elektrony jsou obvykle urychlovány k měděné katodě, kde díky jejich vzájemné kolizi dochází k ionizaci vnitřního pláště, které produkuje rentgenové záření, když elektrony s vysokou energií zapadají do nízkoenergetických vakancí. Elektrony s různou velikostí energie vytvářejí elektromagnetické vlny rozdílné intenzity. Nejběžnějším typem těchto rozličných vlnění jsou  $K\beta$  a  $K\alpha$ , kde se  $K\alpha$  ještě dělí na  $K\alpha_1$  a  $K\alpha_2$ . Pro rentgenovou difrakci je třeba filtrovat  $K\beta$  záření, což se docílí za pomoci niklové destičky. Žádaná jsou pouze zbylá záření  $K\alpha_1$  a  $K\alpha_2$  [32][33].

Rentgenové záření dopadající na atomy krystalů prášku je rozptylováno interakcí elektronů ze záření s elektrony atomů. Tento jev je známý jako elastický rozptyl. Při interakci záření s atomy nacházejícími se v různých paralelních rovinách krystalu dochází k fázovému posuvu. Ve velké většině jsou tyto vlny rušeny vzájemnou destruktivní interferencí (obrázek 7b), pouze pár specifických z nich utváří konstruktivní interferenci (obrázek 7a) danou Braggovým zákonem (1) [34].

Rentgenová difrakce naměří vůči pozadí zvýšenou intenzitu koherentně rozptýlených rentgenových paprsků, které vrcholí tam, kde vlny konstruktivně interferují. Faktor rozptylu atomu může být definován jako poměr amplitudy vlny rozptýlené atomem ku amplitudě vlny rozptýlené jediným elektronem. Tento poměr popisuje účinnost rozptylu daného atomu [32].



Obrázek 7: dopad rentgenového záření na atom krystalu a tvorba (a) konstruktivní interference, (b) destruktivní interference [32]

Jednou z funkcí XRD je identifikace fáze, které je docíleno srovnáním experimentálního vzorku se vzorkem referenčním, který je buďto simulovaný či převzatý z databáze. Mezi těmito vzorky musí být shoda úplná a jednoznačná. Jakékoliv vrcholy předvídané referenčním vzorem, které by se nevyskytovali ve vzorku experimentálním, musí být vždy dobře odůvodněny. Stejně tak by se měl najít racionální důvod k rozličné intenzitě vrcholů, například preferovaná orientace krystalu. K přesnému získání experimentálního vzorku je zapotřebí dostatečného poměru signálu k šumu, aby byly objeveny i vrcholy s nízkou intenzitou. Někdy i přes dodržení metodiky měření je obtížné zjistit rozdíl difrakčních vzorů mezi látkami, kupříkladu zlato a stříbro jsou oba kovy s plošně centrovanou krystalickou mřížkou, které mají natolik podobnou velikost mřížkové konstanty, že rozlišení jejich vrcholů v XRD je zhora nemožné [31].

Materiály s amorfni strukturou také nelze rozlišit pomocí rentgenové difrakce, jelikož postrádají krystalografický řád na velkou vzdálenost a tím pádem neprodukují



difrakční vzor s rozpoznatelnými vrcholy. Vzor XRD pro vzorek s obsahem nečistot ve formě amorfni složky s jednou či více nanoskopických krystalických složek může být nerozlišitelný od vzorku obsahující pouze nanokrystalické složky. Je tedy třeba provádět další zkoušky týkající se čistoty vzorku či zkoušky k určení amorfni složky. Detekce nečistot a její kvantifikace se pohybuje u běžných laboratoří s rentgenovými difraktometry v řádech 5-10 %. Jsou to ale hodnoty přibližné a výrazně se liší v závislosti na přístroji a zkoumaném vzorku, mnohdy jsou nižší, než je udávaná horní hranice. Vzorky s nízkým poměrem signálu ku šumu, včetně špatně krystalických materiálů a materiálů v nanoměřítku s výrazně rozšířenými vrcholy, mohou obsahovat značné množství komponent, které neutvářejí vrcholy větší, než jsou vrcholy okolního šumu. Vrcholy s nízkou intenzitou, které by mohli poukázat na obsažené nečistoty, jsou většinou obtížně pozorovatelné [31].

Pro vysoce krystalické materiály s velkým poměrem signálu k šumu a ostrými vrcholy se určuje mřížkový parametr na 3 až 4 desetinná čísla s nejistou na poslední cifře. K dosažení této hodnoty je potřeba fitování.

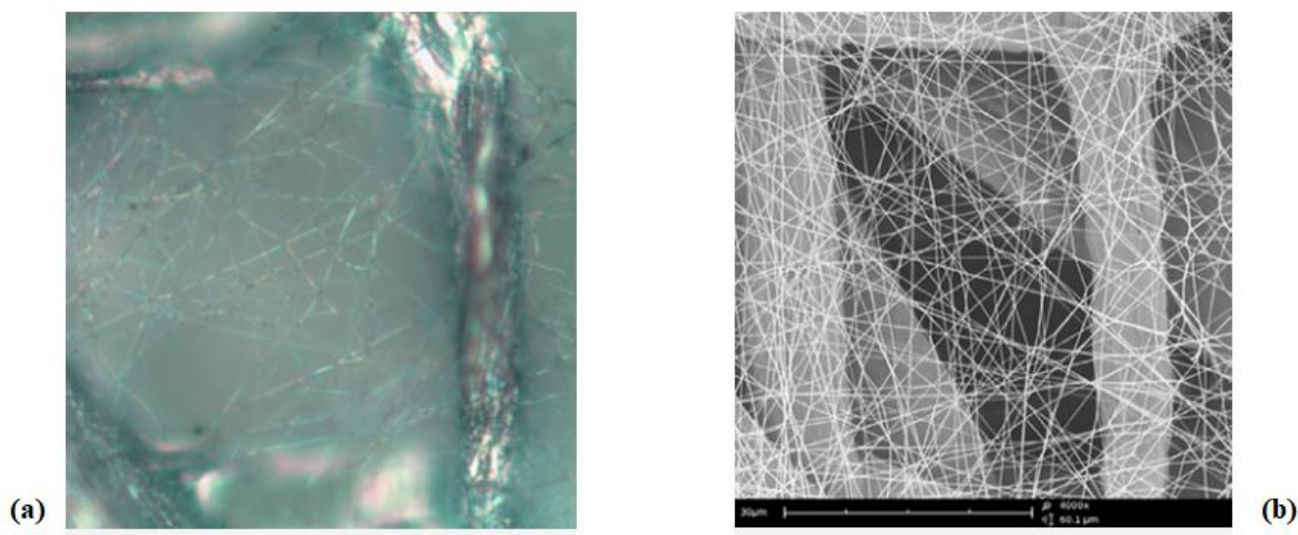
Kvantitativní rentgenová difrakční analýza (QXRD) je metoda analýzy založená na skutečnosti, že intenzity vrcholů z dané fáze se vztahují k četnosti fáze v dané směsi. Pro QXRD byla převzata takzvaná Rietveldova metoda. Rietveldova kvantitativní analýza zahrnuje výpočet difrakčních obrazců jednotlivých složek ve směsi pomocí modelu krystalové struktury. Výsledný simulovaný model je přizpůsoben pozorovanému modelu pozměněním parametrů. Tato metoda poskytuje i informace ohledně mřížkového parametru jednotlivých buněk, velikosti krystalů, mikropnutí, pozice atomů a jejich okupace. Pro Rietveldovu metodu je třeba znát krystalovou strukturu všech fází složek a aby byly trojrozměrně uspořádané, což tedy mnohdy vylučuje materiály jako jsou skloviny, polymery a přírodní geologické materiály jako je například jíla [35].

Minimální limit detekce fáze se obvykle pohybuje okolo 0,2 váhového procenta.

## 5.2 Skenovací elektronový mikroskop

Skenovací elektronový mikroskop, z anglického scanning electron microscopy (SEM), zprostředkovává informace týkající se mikrostruktury, vnější morfologie, chemického složení, krystalické struktury a orientace materiálu daného vzorku. Velikost zvětšení pomocí konvenčních SEM technik je v rozmezí 20x až 30 000x, čím lze získat snímek o šířce až 5 mikronů s rozlišením 50 až 100 nm [36].

Moderní světelný mikroskop má maximální zvětšení asi 1000x. Rozlišovací schopnost mikroskopu není omezena pouze počtem a kvalitou čoček, ale také vlnovou délkou světla použitého k osvětlení. Bílé světlo má vlnovou délku od 400 do 700 nanometrů (nm). Průměrná vlnová délka je 550 nm, což vede k teoretickému limitu rozlišení světelného mikroskopu na 200 - 250 nm. Elektronový mikroskop byl vyvinut, když se vlnová délka stala limitujícím faktorem ve světelných mikroskopech. Elektrony mají mnohem kratší vlnové délky, což umožňuje lepší rozlišení. Vzhledem k tomu, že se rozměry a materiály zmenšují, mnoho struktur již nelze charakterizovat pomocí světelné mikroskopie. Například k zjištění integrity vrstvy nanovláken určených k filtraci je k charakterizaci vzorku nutná elektronová mikroskopie (obrázek 8) [37].



Obrázek 8: nanovláčna (a) světelnou mikroskopií, (b) elektronovou mikroskopií se zvětšením 4000x [37]

SEM skenuje povrchu vzorku vysokoenergetickým paprskem elektronů. Elektrony působí na vzorek a produkují sekundární elektrony, zpětně rozptýlené elektrony a charakteristické rentgenové paprsky. Tyto signály jsou sbírány jedním nebo více detektory, které posléze vytvářejí obrazy na počítači. Při srážce elektronového proudu s povrchem vzorku pronikne paprsek do hloubky několika mikronů v závislosti na urychlovaném napětí a hustotě vzorku. Mnoho signálů, jako jsou sekundární elektrony a rentgenové paprsky, vznikají jako produkt této interakce uvnitř vzorku. Stejně jako u transmisních elektronových mikroskopů musí být konvenční nástroje provozovány ve vakuu, aby mohl svazek elektronů cestovat na povrch vzorku bez kolize s molekulami plynu [36-38].

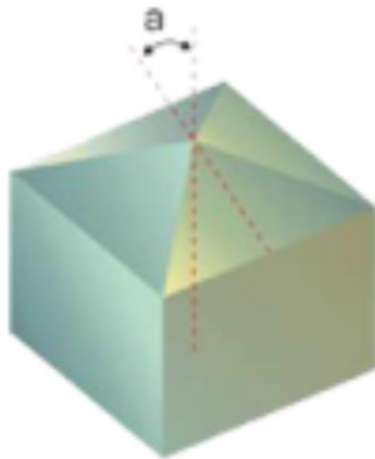
SEM vytváří digitalizované obrázky, které lze zpracovávat a analyzovat na počítači. Zpracování obrázků zahrnuje filtrování a zlepšování konečné kvality obrazu. Analýza slouží k získání kvantitativních dat přímo ze získaného obrazu týkající se velikosti, distribuce a tvaru zrn. Obrazy SEM často způsobují problémy z důvodu velmi širokého rozsahu úrovně šedi, kterou se od sebe odlišují různé oblasti a rysy. Použití vysoce kontrastních technik, zejména zpětně rozptýleného zobrazování, může pomoci problém odstranit [38].

Bodová chemická analýza (EDS) je technika chemické mikroanalýzy, která se provádí ve spojení se SEM. EDS zkoumá záření, které jsou emitované ze vzorku díky působení elektronového paprsku, k charakterizaci elementárního složení analyzovaného objemu na mikro- nebo nanoměřítku. Detektor EDS měří počet emitovaných paprsků ku jejich energii. Energie záření je charakteristická pro chemický prvek, ze kterého byl paprsek emitován. Stanovením energií paprsků emitovaných z excitovaných oblastí lze stanovit jednotlivé prvky obsažené ve vzorku [39].

## 5.3 Zkouška tvrdosti

### 5.3.1 Mikrotvrdomost dle Vickerse

Zkouška mikrotvrdomosti podle Vickerse je zkouška tvrdosti zahrnující aplikované zatížení 10 N nebo méně indentorem ve tvaru špičaté pyramidy z diamantu se čtvercovou základnou (obrázek 9), jehož boční strany mezi sebou svírají úhel 136 °. Hloubka indentizace je < 70-100 μm [40].

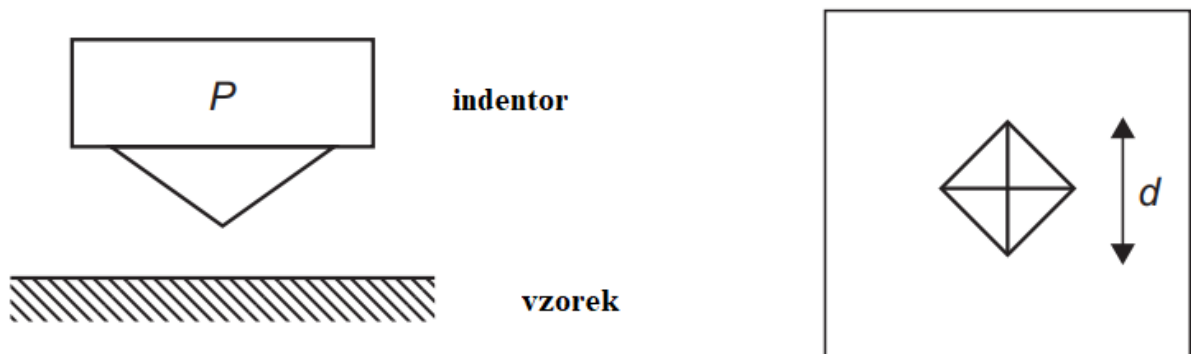


Obrázek 9: schéma Vickersova indentoru [42]

Tvrdomost dle Vickerse lze spočítat ze vztahu:

$$H_v = 1854.4 \left( \frac{P}{d^2} \right) \quad [kgf \cdot mm^{-2}] \quad (2)$$

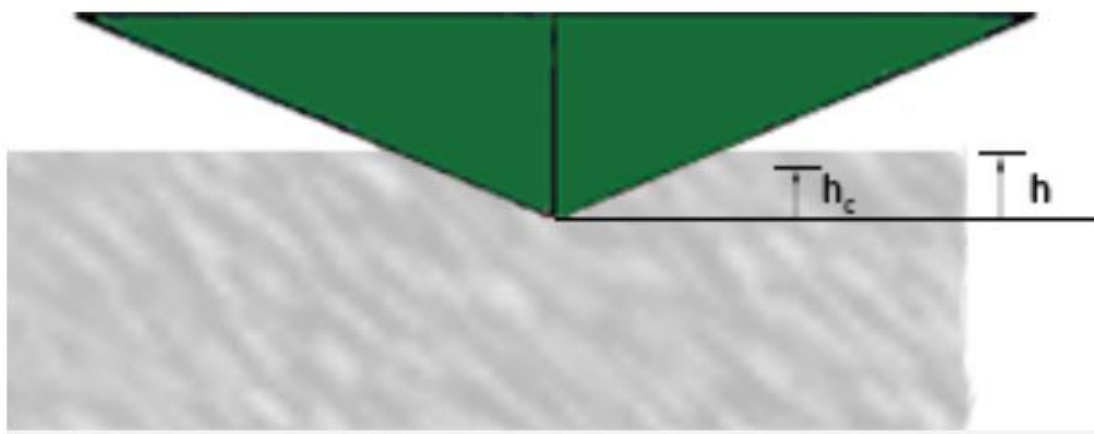
kde P je zatížení a d je průměrná velikost vtisku úhlopříček (obrázek 10) [40][41].



Obrázek 10: schéma indentoru se vzorkem, (vlevo) boční pohled, (vpravo) pohled seshora [41]

Zkouška mikrotvrlosti musí být pečlivě kontrolována a replikována s použitím největšího možného zatížení. Drsný povrch snižuje přesnost získaných dat. Povrch vzorku by měl být zcela čistý, např. leštěný elektrolyticky, rovný a kolmý k ose indentoru. Ten je pomalu spouštěn rychlostí menší než 1 mm za minutu v prostředí bez vibrací, dokud nezačne deformovat povrch analogicky srovnatelný s ustáleným creepem. Vydrž deformace je obvykle do 15 s [41][42].

U mnoha typů vzorků není kontaktní hloubka ( $h_c$ ) identická s hloubkou deformačně ovlivněné zóny ( $h$ ) v důsledku elastického vychýlení okolního materiálu během indentace (obrázek 11). Tento efekt má stejný vliv na přesnost měřených údajů jako výše zmíněné požadavky na zkušební povrch a okolí.



Obrázek 11: Schéma indentace s kontaktní hloubkou a hloubkou deformačně ovlivněné zóny [42]

## 6 Praktická část

### 6.1 Příprava slitiny

Vysokoentropická slitina HfNbTaTiZr vznikla z individuálních kovových prášků o čistotě 99,5 % mechanickým legováním. To bylo vykonáno v zařízení Pulverisette 5 (Fritsch) planetary ball mill, do kterého se vkládá nádoba z karbidu wolframu s přídavkem kobaltu (6 %) o objemu 250 ml, která je zaplněna 50 kuličkami složené také z WC+Co o průměru 1 cm (obrázek 12). Míchání prášku proběhlo v gloveboxu, který je zaplněn argonem s vysokou hladinou čistoty ( $O_2 < 1,5$  ppm,  $H_2O < 0,5$  ppm). U této konkrétní slitiny býval problém s tím, že smíchaný prášek zůstával na kuličkách, což se vyřešilo malým přídavkem ethanolu.



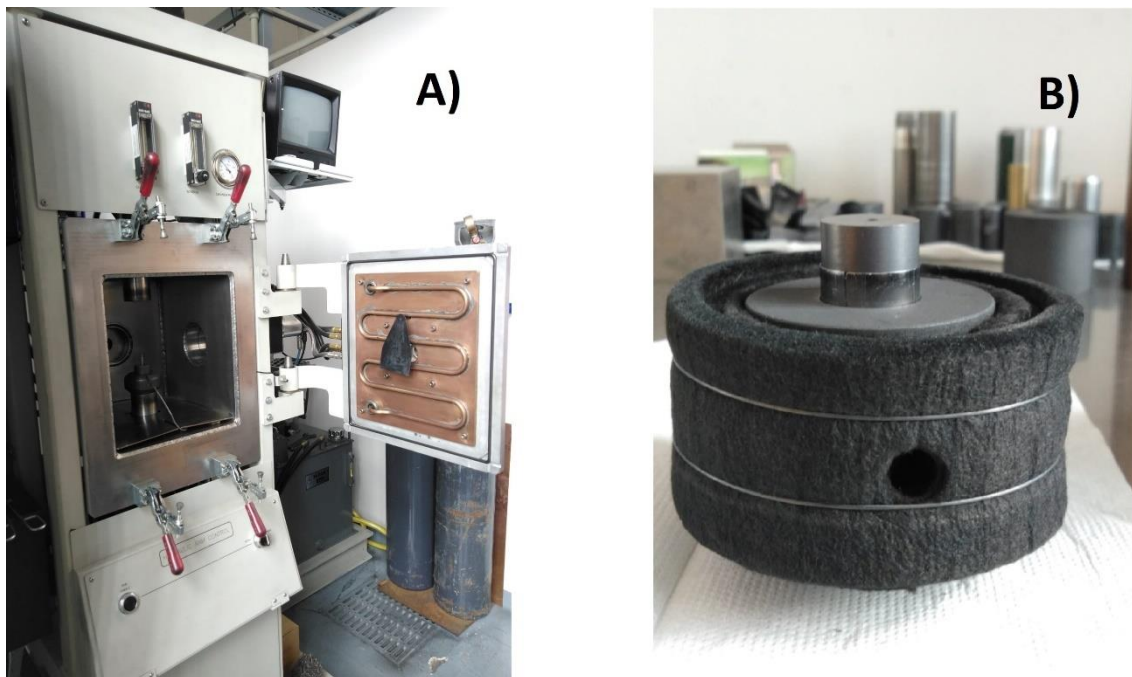
Obrázek 12: Mlecí komora s nádobami a kuličkami z WC+Co

Byly použity následovné atmosféry vyplňující zbytek prostoru nádoby: argon s vysokou čistotou a směs argonu a dusíku. Prášek byl míšen rychlostí 100 ot/min po dobu 30 minut a následně legován při rychlosti 160 ot/min po dobu 30 hodin a rychlostí

200 ot/min po dobu 12 hodin. Nádoby s práškem se otáčeli kolem vlastní osy a také kolem společné osy. Při legování se každou hodinu měnil směr otáčení ke zlepšení promíchání.

Konsolidace vzniklé směsi prášku byla provedena v zařízení SPS 10-4 (obrázek 13a) v grafitové zápustce. Na obrázku 13b je grafitová zápustka, která je dodatečně obalena uhlíkovým filcem, který zlepšuje homogenitu teploty uvnitř a snižuje tepelné ztráty vyzařováním na vyšších teplotách. Byla použita tenká wolframová fólie, která sloužila k ochraně prášku od grafitové zápustky sintrovací komory.

Vzorky byly sintrovány ve vakuu za použití doby prodlevy 2 minut a teploty 1100, 1300 a 1600 °C s externím zatížením 100 MPa a vysoké rychlosti ohřevu (700 °C/min).



Obrázek 13: a) sintrovací komora; b) grafitová zápustka s filcem

## 6.2 Analýza slitiny

Před tím, než došlo k jakékoliv analýze slitiny bylo třeba odstranit slabou wolframovou vrstvu z povrchu vzorku, což bylo docíleno leštěním, jak ručním na brusných papírech s chladícím médiem vody, tak automatizovaným na vibrační leštičce za přídavku emulze koloidní siliky 0,06 mikrometru.

Po odstranění wolframové vrstvy se přešlo na řadu elektronových mikroskopů (SEM, EVO MA15, Auriga compact, Zeiss), které byly vybaveny detektorem EDAX (Energy Dispersive X-ray detector), za jejichž pomoci se soustředěným iontovým paprskem zjistila mikrostruktura, elementární analýza a zajistila příprava tenkých lamel.

Fázové složení a parametry mřížky byly stanoveny ze vzorků rentgenové difrakce (XRD, Bruker D8 Discover) pomocí  $\text{CuK}\alpha$  záření. Kvantitativní Rietveldova metoda byla použita v TOPAS V5 na datech získaných v rozpětí  $20^\circ$  až  $160^\circ 2\theta$ .

Tvrдость dle Vickerse (HV, Qness Q10A+) byla měřena v souladu s normou ISO-6507 se zatížením 1 kilo (kgf), což je v přepočtu 9,80665 N.



## 7 Diskuze k výsledkům

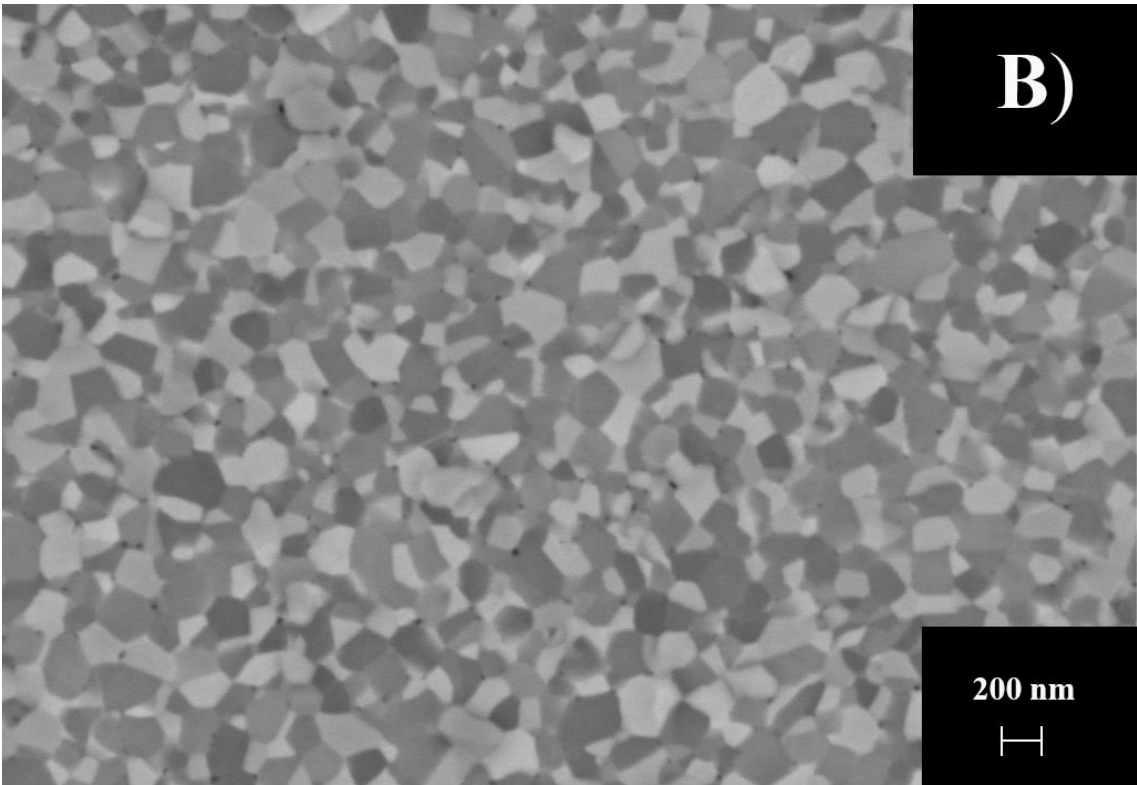
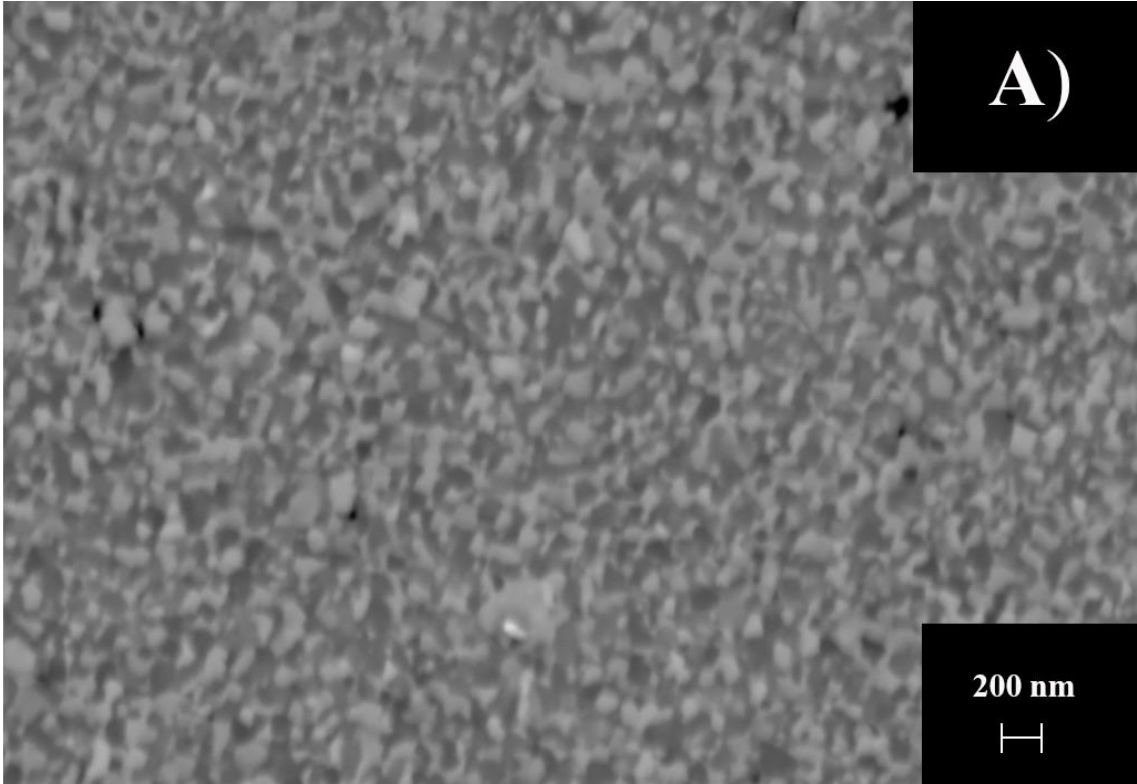
### 7.1 Výsledky SEM

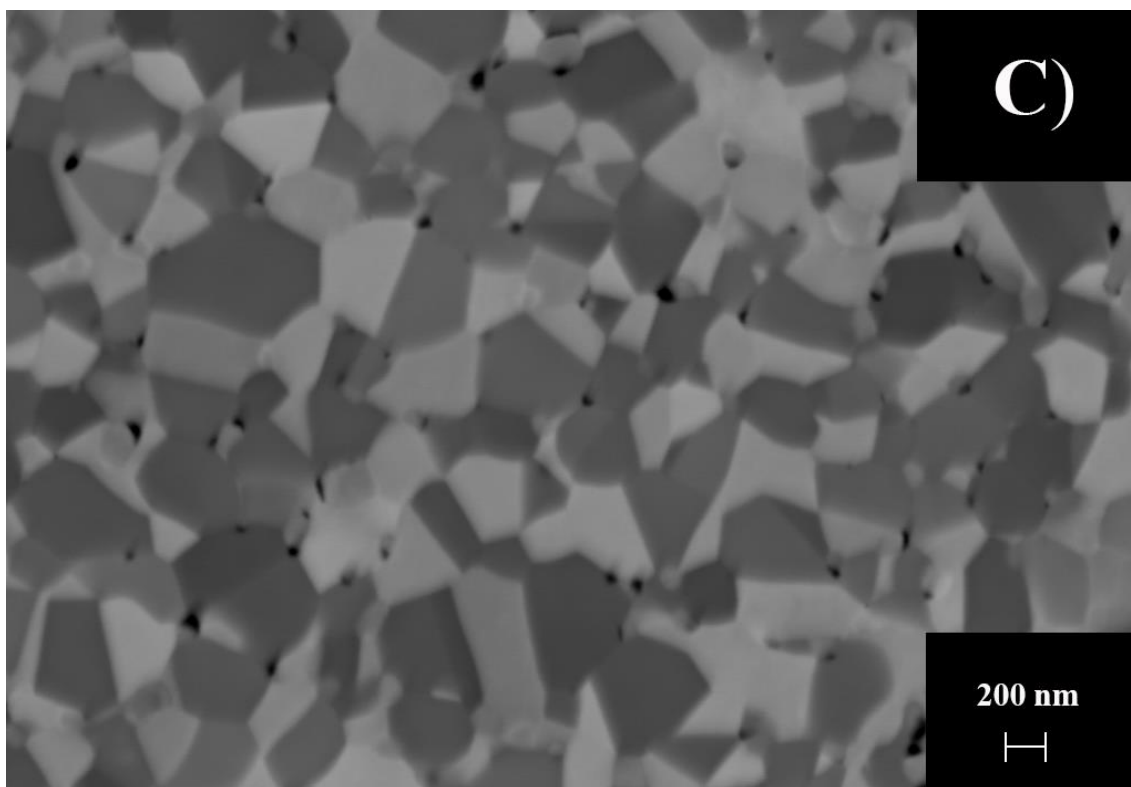
Na obrázku 14 jsou uvedeny snímky SEM s jednotlivými vzorky. Na všech je pozorovatelná bílá a černá fáze o různých velikostech nanozrn s tím, že se s navyšující teplotou mění jemnozrná struktura na strukturu hrubozrnější.

V tabulce 1 jsou údaje o průměrné velikosti zrn získaných obrazovou analýzou ze snímků SEM za pomoci programu ImageJ. Velikost zrn byla obecně velmi rozmanitá, směrodatná odchylka vzorků se rovná v podstatě poloviční hodnotě průměrné velikosti zrna. Vzorek 211112-1 (obrázek 14a) sintrovaný za teploty 1100 °C měl nejmenší velikost zrna. U vzorku 201110-1 (obrázek 14b) teploty 1300 °C je již pozorovatelný nárůst velikosti. U vzorku 201125-2 (obrázek 14c), který byl zpracován za nejvyšší teploty 1600 °C, vzrostla velikost zrna až na trojnásobnou hodnotu oproti vzorku sintrovanému za nejnižší teploty.

Tabulka 1: průměrná velikost zrna vzorků

vzorek	teplota [°C]	průměrná velikost [nm]		průměrná velikost zrna [nm]
		černá fáze	bílá fáze	
201112-1	1100	97	99	98 ± 50
201110-1	1300	143	128	136 ± 75
201125-2	1600	417	301	363 ± 190



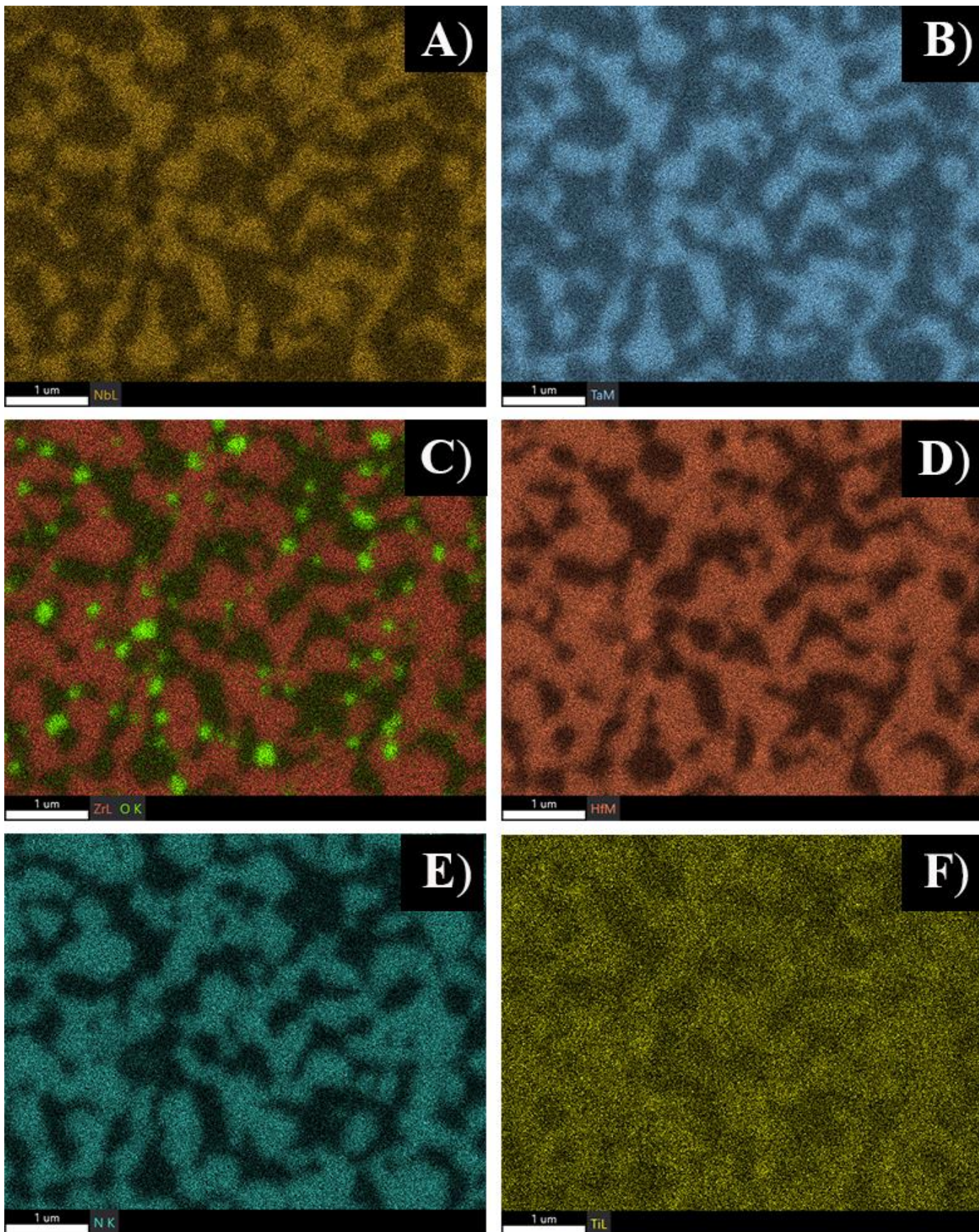


Obrázek 14: Snímky vzorků z SEM při a) 1100 °C; b) 1300 °C; c) 1600 °C

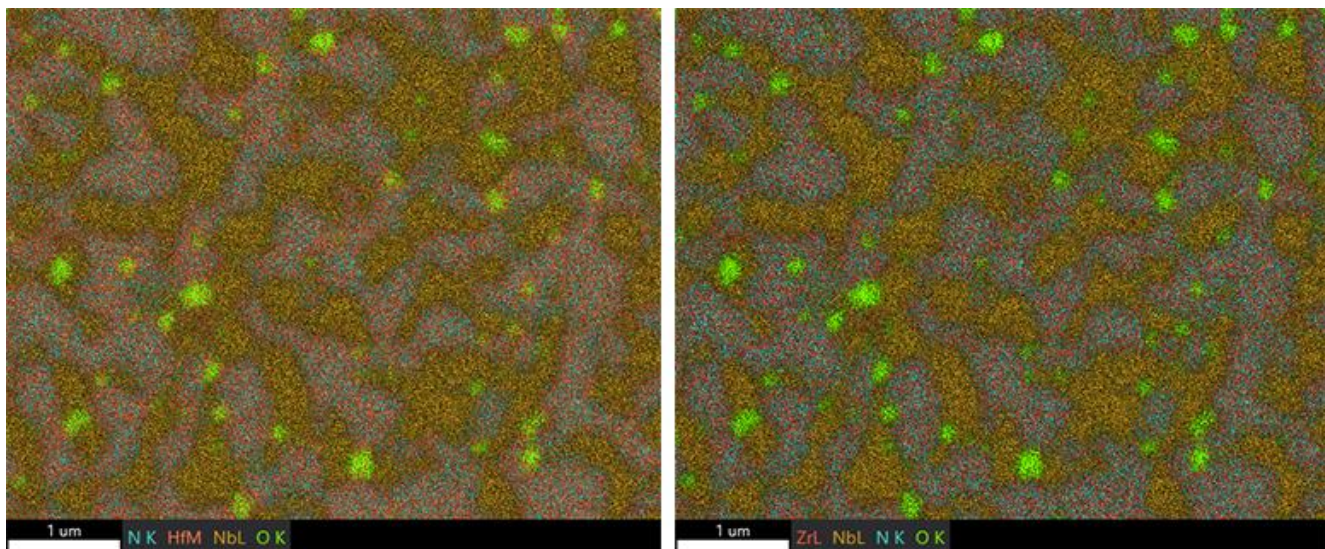
Na obrázku 15 jsou snímky z mapovací chemické analýzy pomocí EDS. Z obrázků 15a a 15b, kde je niob a tantal, lze vyčíst, že se shlukují ve stejných místech, což je zapříčiněno tím, že spadají do stejné skupiny v periodické tabulce a tedy se chováním velmi podobají, např. vyskytují se výhradně v BCC struktuře. Obdobný proces platí pro zirkonium (obrázek 15c) a hafnium (obrázek 15d), ale ve stejných oblastech se ještě dodatečně koncentruje dusík (obrázek 15e a 16). Titan (obrázek 15f) více tíhne k seskupování se zirkoniem a hafniem, ale jeho koncentrace je mnohem více rozprostřená a zasahuje i do oblastí s niobem a tantalem i když s mnohem menším zastoupením.

Dusík má větší afinitu k Hf, Ti a Zr a většina dusíku, který se absorboval do prášku při mechanickém legování, se po SPS vyskytuje ve fázi obsahující prvky s vyšší afinitou k tvorbě nitridů.

Porovná-li se obrázek obrazové analýzy SEM při 1600 °C (obrázek 14c) z kterého vycházejí korespondující obrazce z EDS (obrázek 15 a 16), lze tedy přiřadit černou fázi ke shluku vytvářející nitridy (Hf, Ti, Zr) a bílou fázi ke shluku fáze bohaté na niob a tantal.



Obrázek 15: Snímky z EDS pro vzorek sintrovaný na 1600 °C vyznačující: a) niob; b) tantal; c) zirkonium a kyslík; d) hafnium; e) dusík; f) titan



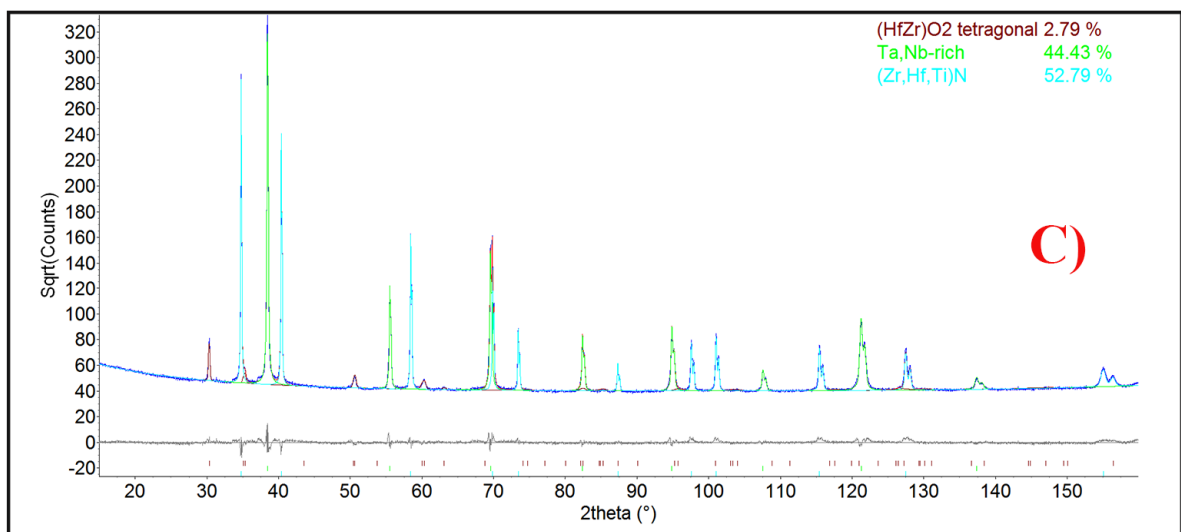
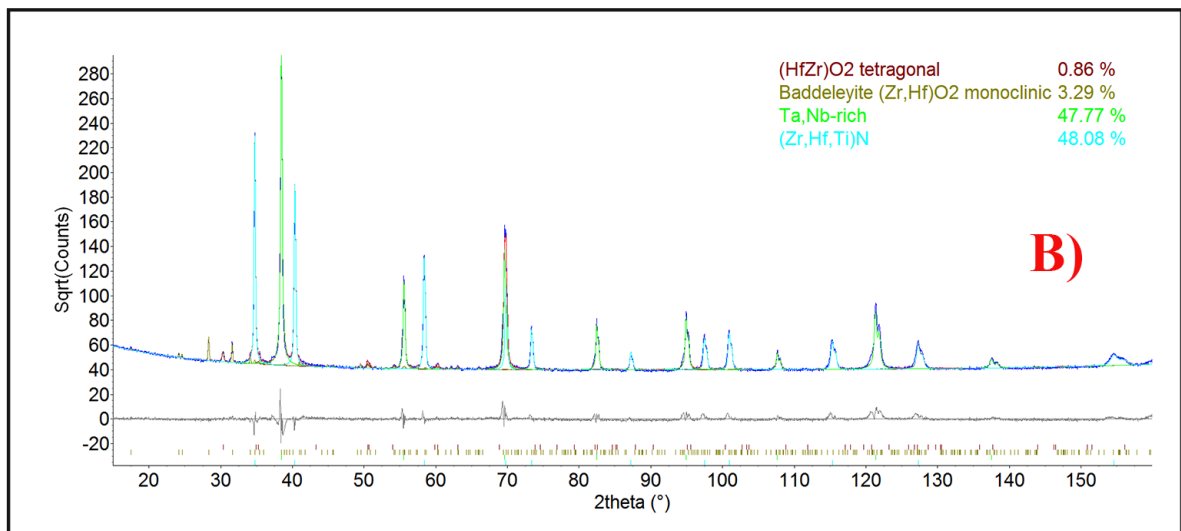
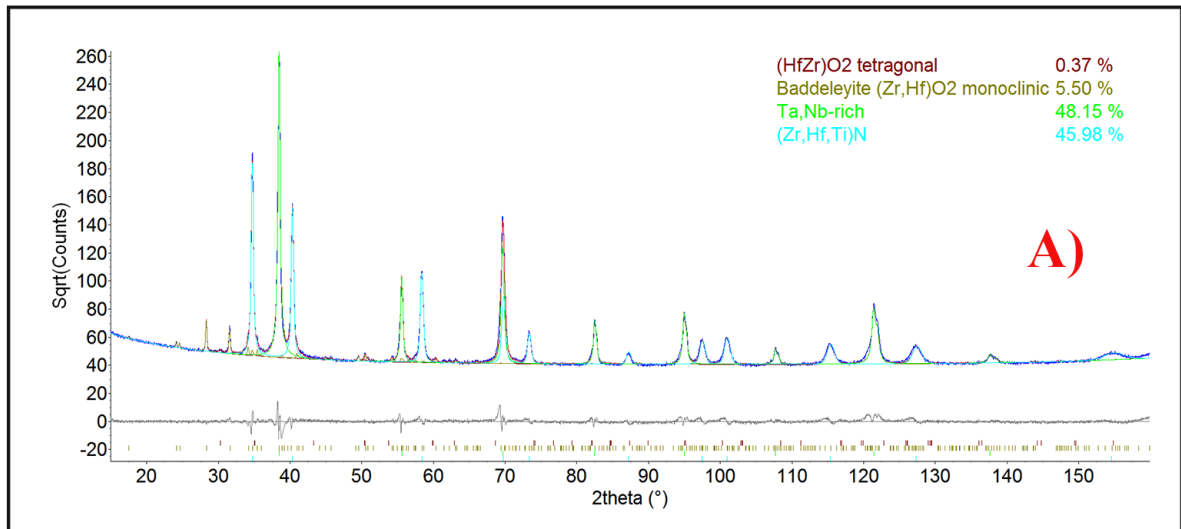
Obrázek 16: EDS snímky pro vzorek sintrovaný na 1600 °C s hafniem a niobem (vlevo) a zirkoniem a niobem (vpravo)

## 7.2 Výsledky XRD

Na obrázku 17 jsou vyobrazeny difrakční záznamy zkoumaných vzorků. Byly zkoumány celkem 3 vzorky, které byly sintrovány za různé teploty a to při 1100 °C (obrázek 17a), 1300 °C (obrázek 17b) a 1600 °C (obrázek 17c). Po fitování difrakčních záznamů byla určena přítomnost struktur FCC a BCC a za pomoci EDS byla určena přítomnost následujících fází: (Zr, Hf, Ti)N ve struktuře FCC, Ta,Nb-rich, tedy struktura BCC bohatá na Ta a Nb, nízkoteplotní monoklinický oxid (Zr, Hf)O<sub>2</sub> a jeho tetragonální modifikace (Zr, Hf)O<sub>2</sub> vyskytující se za zvýšené teploty.

Byla očekávaná přítomnost rovnovážné HCP fáze vznikající při chlazení v SPS při sintrování čistého prášku připraveného mechanickým legováním [43], jelikož se ve slitině vyskytuje kyslík a dusík, tedy prvky, které teplotu polymorfni přeměny této slitiny posouvají k vyšším hodnotám. HCP struktura ale nebyla nalezena. Přítomnost dusíku tedy způsobila vznik FCC struktury namísto HCP.

S přiložených výsledků fázového zastoupení je pozorovatelné, že se s navyšující teplotou přeměňuje monoklinický (Zr, Hf)O<sub>2</sub> na tetragonální a při teplotě 1600 °C je tato přeměna kompletní. Procentuální zastoupení struktur BCC a FCC se s narůstající teplotou také mění a přiklání se více k FCC, kde znova převažuje afinita použitých kovů ve slitině k tvorbě nitridů. Znovu tedy nebyly potvrzeny výsledky z předešlých publikací [13-16,45], kde se s navyšující teplotou očekává u čisté slitiny HfNbTaTiZr dominantní podíl BCC struktury.



Obrázek 17: Difrakční snímky vzorků při teplotě a) 1100 °C; b) 1300 °C; c) 1600 °C

### 7.3 Výsledky mikrotvrdomosti HV

Bylo zkoumáno, jaký vliv na tvrdost budou mít nitridové precipitáty. Kupříkladu povlakování nitridy titanu nebo nitridy zirkonia má obdobnou velikost tvrdosti pohybující se okolo hodnoty 2050 HV [44]. Pro každý vzorek bylo pomocí SEM a XRD určeno složení, které se skládá z velmi tvrdých nitridů rozptýlených rovnoměrně v kovové matici. Průměrné hodnoty tvrdosti po vytvrzení nitridy u zkoumaných vzorků jsou uvedeny v tabulce 2.

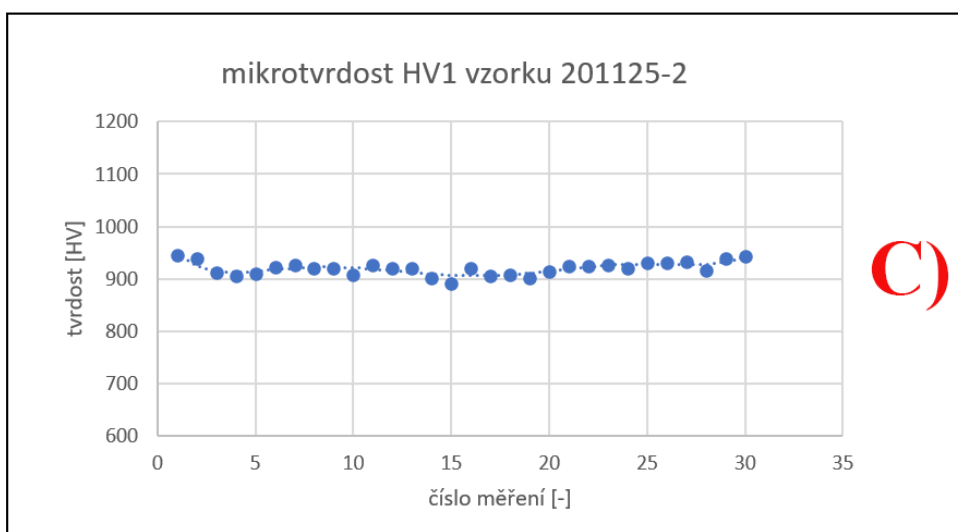
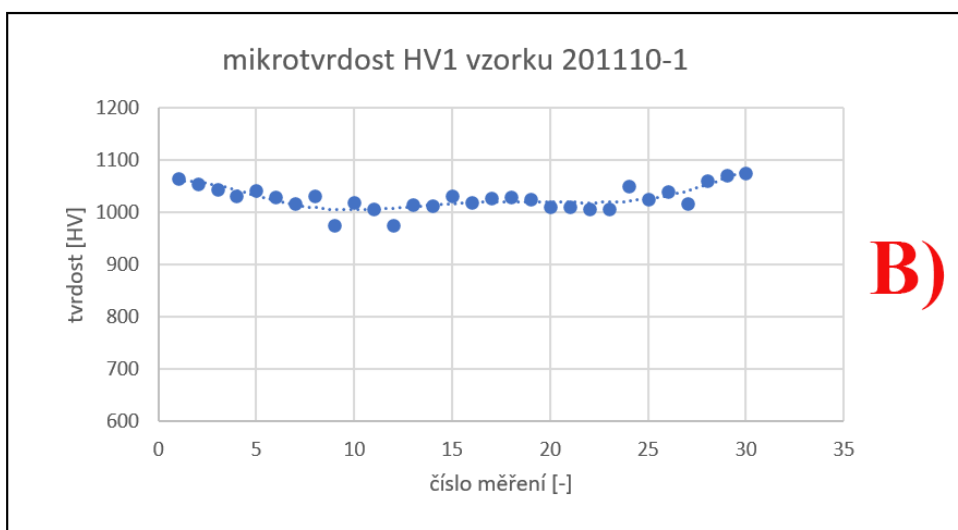
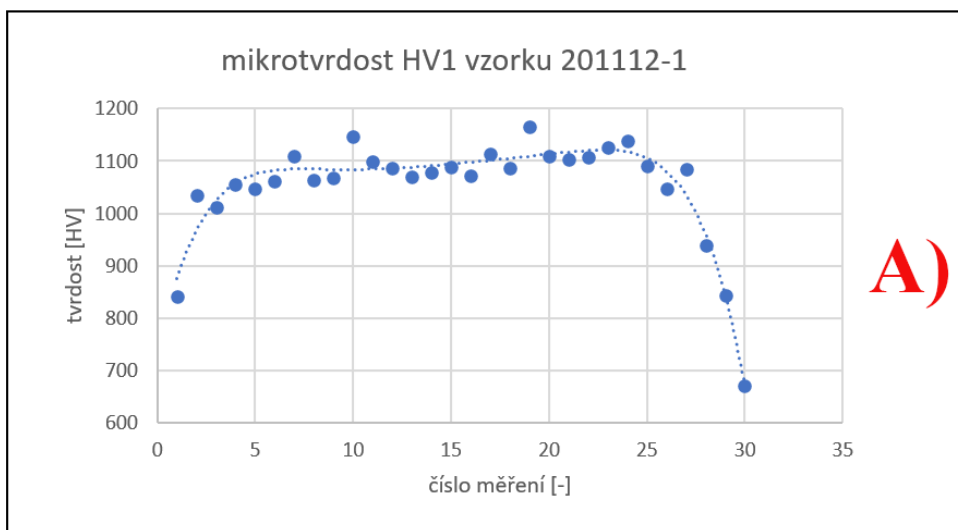
Tabulka 2: průměrná tvrdost vzorků

Vzorek	teplota [°C]	průměrná $H_v$ [HV1]	$H_v$ [MPa]
201112-1	1100	1089 ± 34	10683 ± 333
201110-1	1300	1027 ± 24	10074 ± 235
201125-2	1600	920 ± 12	9025 ± 118

Z tabulky 2 lze vyčíst, že nejvyšší průměrné tvrdosti bylo dosaženo u vzorku 201112-1 s teplotou sintrování 1100 °C, která se rovná trojnásobku hodnoty tvrdosti čisté slitiny. Čistá slitina po sintrování SPS atomizovaného prášku má tvrdost 350 HV1 [45].

Na obrázku 18 lze pozorovat jednotlivé hodnoty měření, kde při teplotách 1300 °C (obrázek 18b) a 1600 °C (obrázek 18c) je průběh měření tvrdosti v podstatě konstantní. U obrázku 18a si lze všimnout, že u krajních hodnot tvrdost prudce klesá. To je způsobeno nedostatečným ohřevem slitiny, která tedy hůř zabíhá do okrajů a vytváří se tím pórovitost.





Obrázek 18: Měření mikrotvrdosti HV1 při teplotě a) 1100 °C; b) 1300 °C; c) 1600 °C

S navyšující se sintrovací teplotou klesá tvrdost vzorků v důsledku růstu zrn, což zmenšuje celkovou délku hranic zrn, které brání v pohybu dislokací. Tento jev popisuje Hall-Petchův vztah [46]:

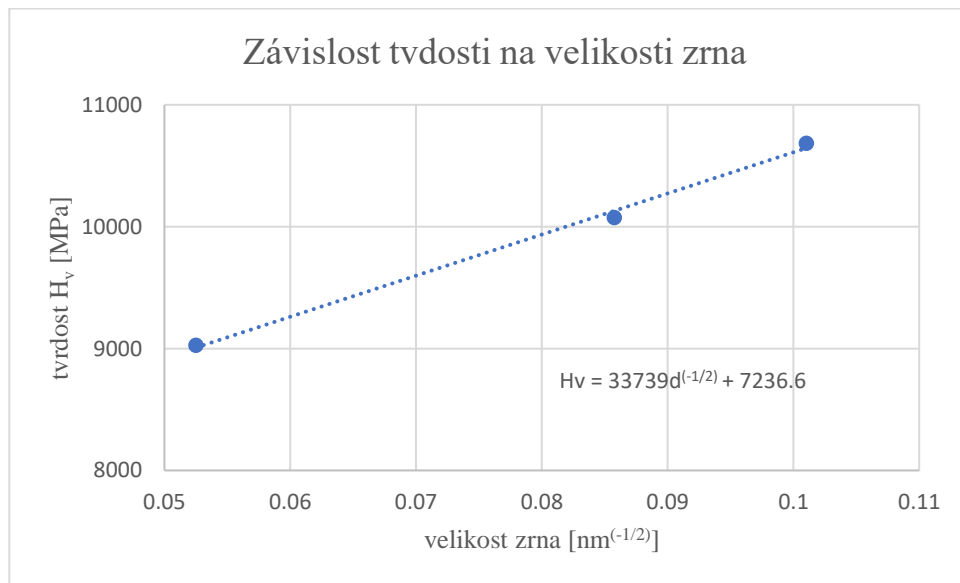
$$\sigma = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{d}} \quad (3)$$

kde  $\sigma$  je mez kluzu,  $\sigma_0$  je počáteční napětí značící odpor mřížky vůči šíření pohybu dislokací,  $k$  je koeficient zpevnění charakteristický pro každý materiál a  $d$  je průměrná velikost zrna.

Pro tvrdost a mez kluzu existuje Taborův vztah [45]:

$$\sigma = \frac{H_v}{C} \left[ \frac{kp_f}{mm^2} \right] = \frac{9,81 H_v}{C} [MPa] \quad (4)$$

kde HV je tvrdost podle Vickerse a C je konstanta v hodnotách od 2,9 do 3 pro většinu materiálů. Po dosazení konstanty tedy vychází, že hodnoty meze kluzu jsou zhruba 3,27-násobek hodnoty HV.



Obrázek 19: Graf závislosti tvrdosti na velikosti zrna

Z grafu na obrázku 19 lze vyčíst z rovnice (3) a ze směrnice přímky hodnotu tvrdosti bez zpevnění hranicemi zrn  $H_{v0} = 7236,6$  MPa a hodnotu koeficientu zpevnění hranicemi zrn  $k = 33739$  MPa·nm<sup>1/2</sup>. Pomocí Taborova vztahu (4) lze tedy dopočítat přibližnou hodnotu meze kluzu  $\sigma = 2412$  MPa.

## 8 Závěr

Tato práce se zabývala vysokoentropickou slitinou HfNbTiTaZr připravenou pomocí práškové metalurgie. Byl zkoumán zejména vliv přidání dusíkové atmosféry při přípravě prášku mechanickým legováním a následným sintrováním metodou SPS. Sintrování takového prášku vedlo ke vzniku unikátní ultra jemnozrné mikrostruktury dvou hlavních fází, kde velikost zrna při 1100 °C je průměrně 100 nm. Kombinací elektronové mikroskopie, chemické bodové analýzy a rentgenové difrakce bylo zjištěno shlukování hafnia, titanu a zirkonu s dusíkem se strukturou FCC a shlukování niobu a tantalu za vytváření struktury BCC. Vůbec tedy nebyla vytvářena rovnovážná struktura HCP, která byla očekávaná dle předešlých publikací na čisté slitině a přítomnost dusíku způsobila přeměnu HCP fáze na FCC. Vysoký obsah dusíku v jedné ze vzniklých fází tedy způsobil tvorbu tvrdých a jemnozrných nitridů (Hf,Ti,Zr)N rozptýlených rovnoměrně v kovové matici.

Z hlediska mechanických vlastností byla zkoumána mikrotvrdość, která dosáhla při sintrování za relativně nízké teploty 1100 °C hodnoty až 1089 HV při minimální porositě. Byla dopočtena mez kluzu o hodnotě  $\sigma = 2412$  MPa. Závislost tvrdosti na velikosti zrna splňuje Hall-Petchův vztah a byl vypočten koeficient vytvrzení velikostí hranicemi zrna.

Kyslík přítomný v prášcích elementárních kovů z výroby nebo z manipulace s práškem způsobil výskyt oxidu (Hf,Zr)O<sub>2</sub>.

Hlavním závěrem této bakalářské práce je zjištění, že při přípravě čisté slitiny HfNbTaTiZr mletím je zásadním zdrojem znečištění i dusík z okolního vzduchu, nejen kyslík způsobující oxidaci kovového prášku. Po čas mletí na pokojové teplotě se dusík zabudovává do kovové mřížky z důvodu zvýšené lokální teploty způsobené silnou plastickou deformací v místě kontaktu při vysokoenergetických srážkách prášku s mlecími kuličkami a mlecí nádobou.

Všechny předem stanovené cíle bakalářské práce byly splněny.

## 9 Seznam použité literatury

[1] MURTY, B. S., J. W. YEH a S. RANGANATHAN. High-entropy alloys [online]. Amsterdam: Elsevier, [2014] [cit. 2020-12-02]. ISBN 978-0-12-800251-3.

[2] GAO, Michael C., Peter K. LIAW, Jien-Wei YEH a Yong ZHANG, ed. High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications [online]. Switzerland: © Springer International Publishing, 2016, 524 s. [cit. 2020-12-02]. ISBN 978-3-319-27013-5. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-27013-5

[3] *Carbon* [online]. [cit. 2020-12-02]. Dostupné z: <http://science.marshall.edu/castella/chm448/elements2.pdf>

[4] SENKOV, O.N. a S.L. SEMIATIN. Microstructure and properties of a refractory high-entropy alloy after cold working. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2015, 649, 1110-1123 [cit. 2020-12-03]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2015.07.209

[5] Titanium [online]. [cit. 2020-12-02]. Dostupné z: <https://www.rsc.org/periodic-table/element/22/titanium>

[6] Introduction to Titanium Alloys [online]. [cit. 2021-5-23]. Dostupné z: <http://www.dierk-raabe.com/titanium-alloys/>

[7] Zirconium [online]. [cit. 2020-12-02]. Dostupné z: <https://www.rsc.org/periodic-table/element/40/zirconium>

[8] Hafnium [online]. [cit. 2020-12-02]. Dostupné z: <https://www.rsc.org/periodic-table/element/72/hafnium>

[9] GREGERSEN, Erik. Hafnium: chemical element [online]. Nov 4, 2020 [cit. 2020-12-02]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/hafnium>

[10] Niobium [online]. [cit. 2020-12-02]. Dostupné z: <https://www.rsc.org/periodic-table/element/41/niobium>

[11] Tantalum: chemical element [online]. [cit. 2020-12-02]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/tantalum>

[12] Tantalum [online]. [cit. 2020-12-02]. Dostupné z: <https://www.rsc.org/periodic-table/element/73/tantalum>

[13] SENKOV, O.N., J.M. SCOTT, S.V. SENKOVA, D.B. MIRACLE a C.F. WOODWARD. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2011, 509(20), 6043-6048 [cit. 2020-12-03]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2011.02.171

[14] SCHUH, B., VÖLKER, B., TODT, J., SCHELL, N., PERRIÈRE, L., LI, J., ... HOHENWARTER, A. (2018). Thermodynamic instability of a nanocrystalline, single-phase TiZrNbHfTa alloy and its impact on the mechanical properties. *Acta Materialia*, 142, 201–212. doi:10.1016/j.actamat.2017.09.035

[15] SENKOV, O. N., J. M. SCOTT, S. V. SENKOVA, F. MEISENKOTHEN, D. B. MIRACLE a C. F. WOODWARD. Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaNbHfZrTi alloy. *Journal of Materials Science* [online]. 2012, 47(9), 4062-4074 [cit. 2020-12-03]. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-012-6260-2

[16] SENKOV, O.N. a D.B. MIRACLE. A new thermodynamic parameter to predict formation of solid solution or intermetallic phases in high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2016, 658, 603-607 [cit. 2020-12-03]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2015.10.279

[17] MÁLEK, Jaroslav, Jiří ZÝKA, František LUKÁČ, et al. The Effect of Processing Route on Properties of HfNbTaTiZr High Entropy Alloy. *Materials* [online]. 2019, 12(23) [cit. 2020-12-03]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma12234022

[18] Why Powder Metallurgy? [online]. [cit. 2020-12-03]. Dostupné z: <https://www.mpif.org/IntrotoPM/WhyPowderMetallurgy.aspx>

[19] Why Use Powder Metallurgy? [online]. [cit. 2020-12-03]. Dostupné z: <https://www.pickpm.com/introduction-powder-metallurgy/advantages-powder-metallurgy/>

[20] Caron, J. L., & Sowards, J. W. (2014). Weldability of Nickel-Base Alloys. *Comprehensive Materials Processing*, 151–179. doi:10.1016/b978-0-08-096532-1.00615-4

[21] SURYANARAYANA, Challapalli. Mechanical Alloying: A Novel Technique to Synthesize Advanced Materials. Research [online]. 2019, 2019, 1-17 [cit. 2020-12-03]. ISSN 2639-5274. Dostupné z: doi:10.34133/2019/4219812

[22] SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. Progress in Materials Science [online]. 2001, 46(1-2), 1-184 [cit. 2020-12-03]. ISSN 00796425. Dostupné z: doi:10.1016/S0079-6425(99)00010-9

[23] LÜ, L. a M. O. LAI. Mechanical Alloying [online]. Boston, MA: Springer US, 1998 [cit. 2020-12-03]. ISBN 978-0-7923-8066-5. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-4615-5509-4

[24] KANG, Suk-Joong L. SINTERING PROCESSES. *Sintering* [online]. Elsevier, 2005, 2005, s. 3-8 [cit. 2020-12-04]. ISBN 9780750663854. Dostupné z: doi:10.1016/B978-075066385-4/50001-7

[25] THÜMMLER, F. a W. THOMMA. The sintering process. *Metallurgical Reviews* [online]. 2013, 12(1), 69-108 [cit. 2020-12-04]. ISSN 0076-6690. Dostupné z: doi:10.1179/mtlr.1967.12.1.69

[26] GUILLON, Olivier, Jesus GONZALEZ-JULIAN, Benjamin DARGATZ, Tobias KESSEL, Gabi SCHIERNING, Jan RÄTHEL a Mathias HERRMANN. Field-Assisted Sintering Technology/Spark Plasma Sintering: Mechanisms, Materials, and Technology Developments. *Advanced Engineering Materials* [online]. 2014, 16(7), 830-849 [cit. 2020-12-05]. ISSN 1438-1656. Dostupné z: doi:10.1002/adem.201300409

[27] MAMEDOV, V. Spark plasma sintering as advanced PM sintering method. *Powder Metallurgy* [online]. 2013, 45(4), 322-328 [cit. 2020-12-05]. ISSN 0032-5899. Dostupné z: doi:10.1179/003258902225007041

[28] CAVALIERE, Pasquale, B. SADEGHI a A. SHABANI. Spark Plasma Sintering: Process Fundamentals. CAVALIERE, Pasquale, ed. *Spark Plasma Sintering of Materials* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2019, 2019-02-19, s. 3-20 [cit. 2020-12-05]. ISBN 978-3-030-05326-0. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-030-05327-7\_1

[29] HULBERT, Dustin M., André ANDERS, Joakim ANDERSSON, Enrique J. LAVERNIA a Amiya K. MUKHERJEE. A discussion on the absence of plasma in spark

plasma sintering. Scripta Materialia [online]. 2009, 60(10), 835-838 [cit. 2020-12-06]. ISSN 13596462. Dostupné z: doi:10.1016/j.scriptamat.2008.12.059

[30] ZHANG, Zhao-Hui, Zhen-Feng LIU, Ji-Fang LU, Xiang-Bo SHEN, Fu-Chi WANG a Yan-Dong WANG. The sintering mechanism in spark plasma sintering – Proof of the occurrence of spark discharge. Scripta Materialia [online]. 2014, 81, 56-59 [cit. 2020-12-06]. ISSN 13596462. Dostupné z: doi:10.1016/j.scriptamat.2014.03.011

[31] HOLDER, Cameron F. a Raymond E. SCHAAK. Tutorial on Powder X-ray Diffraction for Characterizing Nanoscale Materials. ACS Nano [online]. 2019, 13(7), 7359-7365 [cit. 2020-12-07]. ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/acsnano.9b05157

[32] JORDAN, Jeremy. What is x-ray diffraction? [online]. 27 oct 2016n. 1. [cit. 2020-12-07]. Dostupné z: <https://www.jeremyjordan.me/what-is-x-ray-diffraction/>

[33] DUTROW, L Barbara a Christine M. CLARK. X-ray Powder Diffraction (XRD) [online]. Louisiana State University [cit. 2020-12-07]. Dostupné z: [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/XRD.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html)

[34] WHAT IS X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS (XRD) AND HOW DOES IT WORK? [online]. [cit. 2020-12-07]. Dostupné z: <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/x-ray-diffraction>

[35] Chipera, S. J., & Bish, D. L. (2013). Fitting Full X-Ray Diffraction Patterns for Quantitative Analysis: A Method for Readily Quantifying Crystalline and Disordered Phases. Advances in Materials Physics and Chemistry, 03(01), 47–53. doi:10.4236/ampc.2013.31a007

[36] SWAPP, Susan. Scanning Electron Microscopy (SEM) [online]. 2017 [cit. 2020-12-08]. Dostupné z: [https://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/SEM.html](https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html)

[37] Scanning Electron Microscopy [online]. [cit. 2020-12-08]. Dostupné z: <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/>

[38] WEBB, J. a J.H. HOLGATE. MICROSCOPY | Scanning Electron Microscopy. Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition [online]. Elsevier, 2003, 2003,

s. 3922-3928 [cit. 2020-12-08]. ISBN 9780122270550. Dostupné z: doi:10.1016/B0-12-227055-X/00779-3

[39] BERGSTRÖM, J. (2015). Experimental Characterization Techniques. *Mechanics of Solid Polymers*, [online]. [cit. 2021-04-24] 19–114. doi:10.1016/b978-0-323-31150-2.00002-9

[40] SUNDARARAJAN, G. a M. ROY. Hardness Testing. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology* [online]. Elsevier, 2001, 2001, s. 3728-3736 [cit. 2020-12-08]. ISBN 9780080431529. Dostupné z: doi:10.1016/B0-08-043152-6/00665-3

[41] SMALLMAN, R.E. a A.H.W. NGAN. Characterization and Analysis. *Modern Physical Metallurgy* [online]. Elsevier, 2014, 2014, s. 159-250 [cit. 2020-12-08]. ISBN 9780080982045. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-098204-5.00005-5

[42] Microhardness Testing [online]. [cit. 2020-12-08]. Dostupné z: <https://www.nanoscience.com/techniques/mechanical-testing/microhardness-testing/>

[43] MÁLEK, J., ZÝKA, J., LUKÁČ, F., ČÍŽEK, J., KUNČICKÁ, L., & KOCICH, R. (2019). Microstructure and Mechanical Properties of Sintered and Heat-Treated HfNbTaTiZr High Entropy Alloy. *Metals*, 9(12), 1324. doi:10.3390/met9121324

[44] UL-HAMID, A. (2020). Microstructure, Properties and Applications of Zr-Carbide, Zr-Nitride and Zr-Carbonitride Coatings - A Review. *Materials Advances*. doi:10.1039/d0ma00233j

[45] Lukac, F., Dudr, M., Musalek, R., Klecka, J., Cinert, J., Cizek, J., ... Malek, J. (2018). Spark plasma sintering of gas atomized high-entropy alloy HfNbTaTiZr. *Journal of Materials Research*, 1–11. doi:10.1557/jmr.2018.320

[46] HALL, E. O. (1951). The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion of Results. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 64(9), 747–753. doi:10.1088/0370-1301/64/9/303



## 10 Seznam použitých obrázků

OBRÁZEK 1: ZÁVISLOST KONFIGURAČNÍ ENTROPIE NA POČTU PRVKŮ [1].....	12
OBRÁZEK 2: MAXIMUM KONFIGURAČNÍ ENTROPIE PŘI EKVIMOLÁRNÍM SLOŽENÍ BINÁRNÍHO SYSTÉMU [1] .....	13
OBRÁZEK 3: ZNÁZORNĚNÍ STRUKTURY TITANU A) HCP; B) BCC .....	15
OBRÁZEK 4: PODÍL RŮZNÝCH FÁZÍ VE SLITINĚ HFNBTATIZR PŘI DANÉ TEPLOTĚ [14]....	17
OBRÁZEK 5: ZÁVISLOST DEFORMACE NA NAPĚTÍ SLITINY HFNBTATIZR PŘI RŮZNÝCH TEPLOTÁCH [15].....	18
OBRÁZEK 6: ZÁPUSTKA SE STĚNAMI VODIVÝMI (A) A NEVODIVÝMI (B) [26].....	22
OBRÁZEK 7: DOPAD RENTGENOVÉHO ZÁŘENÍ NA ATOM KRYSTALU A TVORBA (A) KONSTRUKTIVNÍ INTERFERENCE, (B) DESTRUKTIVNÍ INTERFERENCE [32].....	25
OBRÁZEK 8: NANOVLÁKNA (A) SVĚTELNOU MIKROSKOPIÍ, (B) ELEKTRONOVOU MIKROSKOPIÍ SE ZVĚTŠENÍM 4000X [37] .....	27
OBRÁZEK 9: SCHÉMA VICKERSOVA INDENTORU [42] .....	29
OBRÁZEK 10: SCHÉMA INDENTORU SE VZORKEM, (VLEVO) BOČNÍ POHLED, (VPRAVO) POHLED SESHORA [41] .....	29
OBRÁZEK 11: SCHÉMA INDENTACE S KONTAKTNÍ HLOUBKOU A HLOUBKOU DEFORMAČNĚ OVLIVNĚNÉ ZÓNY [42].....	30
OBRÁZEK 12: MLECÍ KOMORA S NÁDOBAMI A KULIČKAMI Z WC+CO .....	31
OBRÁZEK 13: A) SINTROVACÍ KOMORA; B) GRAFITOVÁ ZÁPUSTKA S FILCEM.....	32
OBRÁZEK 14: SNÍMKY VZORKŮ Z SEM PŘI A) 1100 °C; B) 1300 °C; C) 1600 °C.....	36
OBRÁZEK 15: SNÍMKY Z EDS PRO VZOREK SINTROVANÝ NA 1600 °C VYZNAČUJÍCÍ: A) NIOB; B) TANTAL; C) ZIRKONIUM A KYSLÍK; D) HAFNIUM; E) DUSÍK; F) TITAN.....	37
OBRÁZEK 16: EDS SNÍMKY PRO VZOREK SINTROVANÝ NA 1600 °C S HAFNIEM A NIOBEM (VLEVO) A ZIRKONIEM A NIOBEM (VPRAVO).....	38
OBRÁZEK 17: DIFRAKČNÍ SNÍMKY VZORKŮ PŘI TEPLOTĚ A) 1100 °C; B) 1300 °C; C) 1600 °C .....	40
OBRÁZEK 18: MĚŘENÍ MIKROTVRDOSTI HV1 PŘI TEPLOTĚ A) 1100 °C; B) 1300 °C; C) 1600 °C .....	42
OBRÁZEK 19: GRAF ZÁVISLOSTI TVRDOSTI NA VELIKOSTI ZRNA .....	43