

České vysoké učení technické v Praze
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská

Katedra inženýrství pevných látek
Obor: Inženýrství pevných látek



Studium slitin s vysokou entropií
HfNbTaTiZr

Study of high entropy alloys HfNbTaTiZr

Diplomová práce

Vypracoval: Bc. Štěpán Nekvinda
Vedoucí práce: Mgr. Jaroslav Hamrle, Ph.D.
Rok: 2021



ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA JADERNÁ A FYZIKÁLNĚ INŽENÝRSKÁ
Katedra inženýrství pevných látek

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Student: **Bc. Štěpán Nekvinda**

Studijní program: **Aplikace přírodních věd**

Obor: **Inženýrství pevných látek**

Akademický rok: **2020/2021**

Název práce: **Studium slitin s vysokou entropií**
(česky)

Název práce: **Study of high entropy alloys**
(anglicky)

Pokyny pro vypracování:

Cílem práce je studium slitin s vysokou entropií s chemickým složením HfNbTaTiZr. Vrstvy těchto slitin budou vyrobeny pomocí techniky Ionized Jet Deposition na substráty nerezové oceli a skla. Tyto vrstvy budou následně strukturně charakterizovány např. pomocí XRD, EDX, SEM. Následně struktura slitiny bude teoreticky popsána pomocí fenomenologického modelu CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams), kde Gibbsovy energie jednotlivých prvků budou určeny z již publikovaných tabelovaných hodnot nebo spočítány pomocí DFT.

Při řešení postupujte podle následujících bodů:

Experimentální část:

1. Příprava tenkých vrstev slitin s vysokou entropií HfNbTaTiZr.
2. Tyto vrstvy budou strukturně charakterizovány pomocí XRD, EDX a SEM.
3. Budou určeny strukturní fáze, ze kterých se skládají vrstvy HfNbTaTiZr.

Teoretická část:

1. Určete fázový diagram struktury pomocí fenomenologického modelu CALPHAD, založeného na výpočtu minima celkové Gibbsovy energie.
2. Gibbsovy energie jednotlivých prvků ve struktuře, nutné pro model CALPHAD, vyhledejte v literatuře a ověřte pomocí DFT výpočtů.

Doporučená literatura:

- [1] B. S. Murty, J.-W. Yeh, and S. Ranganathan: High-entropy alloys. Elsevier, Amsterdam 2014
- [2] J.I. Lee, K. Tsuchiya, W. Tasaki et al.: Sci Rep **9** (2019) 13140.
- [3] A. Durga, K.C. Hari Kumar, B.S. Murty: Trans Indian Inst Met **65** (2012), 375–380.
- [4] O.N. Senkov, J. M. Scott, S. V. Senkova, D. B. Miracle, C. F. Woodward: J Alloy Compd **509** (2011) 6043-8

Jméno a pracoviště vedoucího práce:

RNDr. Jaroslav Hamrle, Ph.D., Katedra inženýrství pevných látek, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, ČVUT v Praze

Jméno a pracoviště konzultanta:

doc. Ing. Ladislav Kalvoda, CSc., Katedra inženýrství pevných látek, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, ČVUT v Praze

Datum zadání diplomové práce: 26. 10. 2020

Termín odevzdání diplomové práce: 3. 5. 2021

Doba platnosti zadání je dva roky od data zadání.

.....
garant

.....
vedoucí katedry



.....
děkan

V Praze dne 26. 10. 2020

Poděkování:

Děkuji vedoucímu práce Mgr. Jaroslavovi Hamrle Ph.D. za vedení diplomové práce. Velmi si vážím častých konzultací a zápalu do problematiky. Dále bych rád poděkoval mým rodičům a prarodičům za podporu a trpělivost při studiu. Největší díky patří cutiful Barboře Skařupové, která se mnou zvládla projít bakalářskou i diplomovou prací, neustále mě motivovala ke studiu a fandila mi i v okamžiky, kdy jsem si vůbec nevěřil.

Tato práce byla podpořena grantem Studentské grantové soutěže ČVUT
č. SGS19/190/OHK4/3T/14.

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně a uvedl jsem veškerou použitou literaturu.

V Praze dne

Podpis

Štěpán Nekvinda

Název práce: **Studium slitin s vysokou entropií HfNbTaTiZr**

Autor: Bc. Štěpán Nekvinda

Studijní program: Aplikace přírodních věd

Obor: Inženýrství pevných látek

Druh práce: Diplomová práce

Vedoucí práce: Mgr. Jaroslav Hamrle, Ph.D.

Abstrakt: Tato práce je zaměřena na vytvoření termodynamického modelu k modelování slitin, zejména pak slitin s vysokou entropií. Ke hledání stabilních fází ve slitině je napočítána Gibbsova volná energie. Při dané teplotě a tlaku reprezentuje minimum Gibbsovy energie nejstabilnější stav systému. Nami vytvořený model počítá Gibbsovu energii krystalových struktur BCC, FCC, HCP a kapalně fáze. U každé fáze jsou koncentrace jednotlivých prvků volnými parametry. Databáze, kterou jsme vytvořili, obsahuje prvky Hf, Nb, Ta, Ti, Zr, Cr, Mo, W. Podařilo se namodelovat slitiny unární, binární i slitiny s vysokou entropií (5 a více prvků). Koncentrace prvků obsažených ve fázích s nejmenší Gibbsovou energií jsme porovnali s dostupnou literaturou.

Klíčová slova: Slitiny s vysokou entropií, Gibbsova energie, HfNbTaTiZr, CAL-PHAD

Title: **Study of high entropy alloys HfNbTaTiZr**

Author: Bc. Štěpán Nekvinda

Abstract: This work focuses on creating thermodynamic model to simulate alloys, especially high entropy alloys. In order to determine alloys' stable phases we calculate Gibbs free energy. At a given temperature and pressure, the minima of Gibbs free energy represents the most stable state of the system. Our model calculates Gibbs free energy of BCC, HCP, FCC crystal structures and liquid phase. For each phase, the concentrations of the individual elements are free parameters. The database consists of following elements: Hf, Nb, Ta, Ti, Zr, Cr, Mo, W. We succeeded in simulating unary alloys, binary alloys and high entropy alloys. Concentrations of elements in phases with lowest Gibbs free energy were compared with available literature.

Keywords: High entropy alloys, Gibbs free energy, HfNbTaTiZr, CALPHAD

Obsah

1	Slitiny s vysokou entropií	7
1.1	Definice HEAs	7
1.2	Fyzikální metalurgie	9
1.2.1	High entropy effect	9
1.2.2	Severe lattice distortion	11
1.2.3	Sluggish diffusion effect	11
1.2.4	Cocktail effect	12
1.2.5	Faktory ovlivňující rozpustnost jednoho kovu v druhém	12
1.3	Design HEAs	13
1.3.1	CALPHAD modelování	13
1.3.2	DFT výpočty	16
2	Teorie výpočtu fázových diagramů	19
2.1	Úvod	19
2.2	Fázová pravidla	20
2.2.1	Rovnováha dvoufázového systému	20
2.2.2	Rovnováha několikafázového systému	20
2.3	Termodynamika binárních slitin	21
2.3.1	Pravidlo společné tečny	21
2.4	Termodynamika slitin s vysokou entropií	25
2.5	Minimalizace Gibbsovy energie	28
3	Výsledky a jejich diskuze	29
3.1	Gibbsova energie čistých prvků	29
3.1.1	Hafnium	29
3.1.2	Niob	30
3.1.3	Tantal	31
3.1.4	Titan	32
3.1.5	Zirkonium	33
3.2	Gibbsova energie binárních slitin	35
3.3	Gibbsova energie HEAs	43

Úvod

Modelování slitin s vysokou entropií umožňuje rychle a efektivně prozkoumat velké množství různých koncentrací. V této práci jsme se tak zaměřili na vytvoření termodynamického modelu, který umožní na základě empiricky vytvořené databáze dopočítat energie zastoupených fází. Určením minimální Gibbsovy energie lze pak odvodit, které fáze jsou ve slitině při dané koncentraci prvků, tlaku a teplotě nejstabilnější a jaké je jejich složení. Termodynamickou databázi lze lehce rozšířit i o další prvky a lze tak vytvořit predikce na fázové zastoupení ještě málo prozkoumaných slitin.

Výzkum slitin s vysokou entropií patří mezi velmi mladá a rychle se rozvíjející odvětví materiálového inženýrství. Díky efektům projevujícím se u těchto slitin vznikají unikátní kombinace fyzikálních vlastností, jako například vysoká otěruvzdornost, vysoká pevnost, nízká tepelná a elektrická vodivost. Slitina HfNbTaTiZr, která je v této práci analyzována, se řadí mezi žáruvzdorné slitiny s teplotou tavení 2200 °C. Ekvimolární slitina HfNbTaTiZr vytváří tuhý roztok v BCC fázi a vyznačuje se dobrou tvárností a tvrdostí.

Termodynamická databáze, popisující jednotlivé prvky, zatím obsahuje Hf, Nb, Ta, Ti, Zr, Cr, Mo, W. Tuto databázi lze lehce rozšířit o další prvky a využít tak výpočetní sílu ke hledání slitiny se specifickými vlastnotmi. Jedním z hlavních cílů studia slitin s vysokou entropií, je nalezení takové slitiny, která bude při dané teplotě a tlaku jednofázová s co nejrovnoměrnějším zastoupením jednotlivých prvků.

1 Slitiny s vysokou entropií

1.1 Definice HEAs

Tradiční přístup přípravy slitin je založen na jednom majoritním (základním) prvku, ke kterému jsou přidány minoritní (příměšové) prvky o menší koncentraci, než kterou má majoritní prvek. Klasickým příkladem je slitina železa a uhlíku - ocel. V oceli je uhlík zastoupen maximálně 2,14 %. Oceli lze legovat dalšími prvky, které mění sekundární vlastnosti slitiny (korozivzdornost, žáuvzdornost apod.). Vysoce legované oceli obsahují více jak 5 % dalších prvků, jako jsou chróm, nikl, molybden a další. Výhodou těchto klasických slitin je, že do základního prvku stačí přidat pouze malé množství legujících prvků, jsou lehce recyklovatelné a je možné tyto slitiny připravovat ve velkém množství.

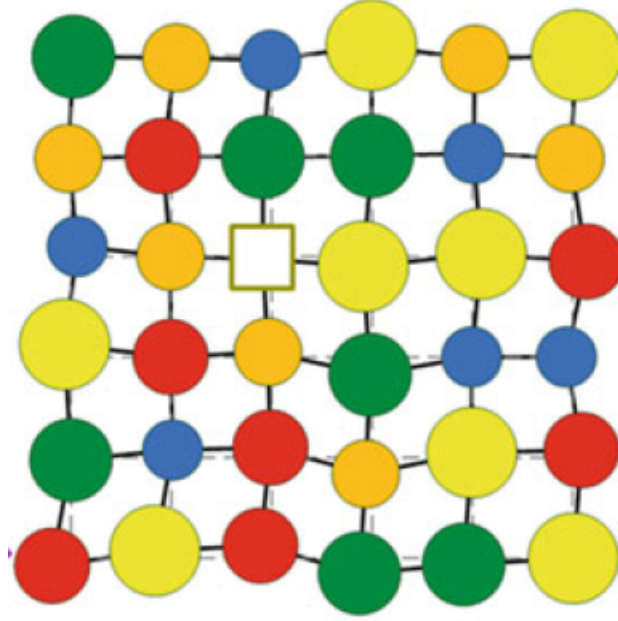
Slitiny s vysokou entropií (High Entropy Alloys - HEAs) jsou oproti konvenčním slitinám založeny na několika majoritních prvcích. Výzkum těchto slitin je založen na pozorování, že slitiny s vysokou entropií míšení mají tendenci vytvářet pouze jednu fázi. Tyto slitiny založené na rovnoměrné koncentraci jednotlivých prvků se nejčastěji vyskytují ve fázích FCC, BCC a HCP [1].

Popsat vznik slitiny s vysokou entropií lze nejlépe pomocí Gibbsovy energie, která je určena změnou entalpie a entropie míšení:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (1)$$

Entalpie se mění v důsledku nahrazování vazeb základního stavu (např. AA vazby) novými vazbami (např. AB). Změna v entropii je škálována teplotou a skládá se z příspěvku vibračního, elektrického, magnetického a konfiguračního [1].

Slitiny s vysokou entropií, jsou slitiny obsahující pět a více prvků, tyto prvky označujeme jako základní. Atomový poměr těchto prvků je v rozmezí 5-35 %. Každý prvek obsažený méně jak 5 % označujeme jako minoritní.



Obrázek 1: 2D znázornění HEAs a pokrivení mřížky. Rovnoměrným zastoupením pěti různých prvků dochází k deformaci okolí jednotlivých atomů [1]

Existují další definice slitin s vysokou entropií založené na celkové konfigurační entropii, která musí pro HEAs splňovat nerovnost:

$$\Delta S_{conf} \geq 1.5R \quad (2)$$

kde R je plynová konstanta, $8.314 \text{ J}/(\text{K mol})$.

Smícháním 2 a více různých komponent dojde ke změně entropie systému, tento rozdíl entropie nazýváme směšovací entropie a značíme ji ΔS_{mix} . Jelikož konfigurační entropie je z těchto čtyř příspěvků (vibračního, elektrického, magnetického a konfiguračního) největší, označuje se často konfigurační entropie jako entropie směšovací. Tato složka odpovídá prostorovému rozložení částic. Celkovou konfigurační entropii systému lze vypočítat jako [1]:

$$\Delta S_{conf} = k_B \ln(w) \quad (3)$$

kde k_B je Boltzmannova konstanta a w vyjadřuje počet všech mikrostavů (mikroskopických uspořádání) odpovídající danému stavu systému.

Pro celkovou konfigurační entropii tuhého roztoku s n prvky a s molárními zlomky x_i pak platí:

$$\Delta S_{conf} = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln(x_i) \quad (4)$$

A pro ekvatomární slitinu:

$$\Delta S_{conf} = R \ln(n) \quad (5)$$

Materiály s $\Delta S_{conf} > 1.5R$ považujeme za slitiny s vysokou entropií, slitiny s entropií v rozmezí $1.0R$ až $1.5R$ za slitiny se střední entropií a slitiny s konfigurační entropií menší než $1.0R$ za slitiny s nízkou entropií.

1.2 Fyzikální metalurgie

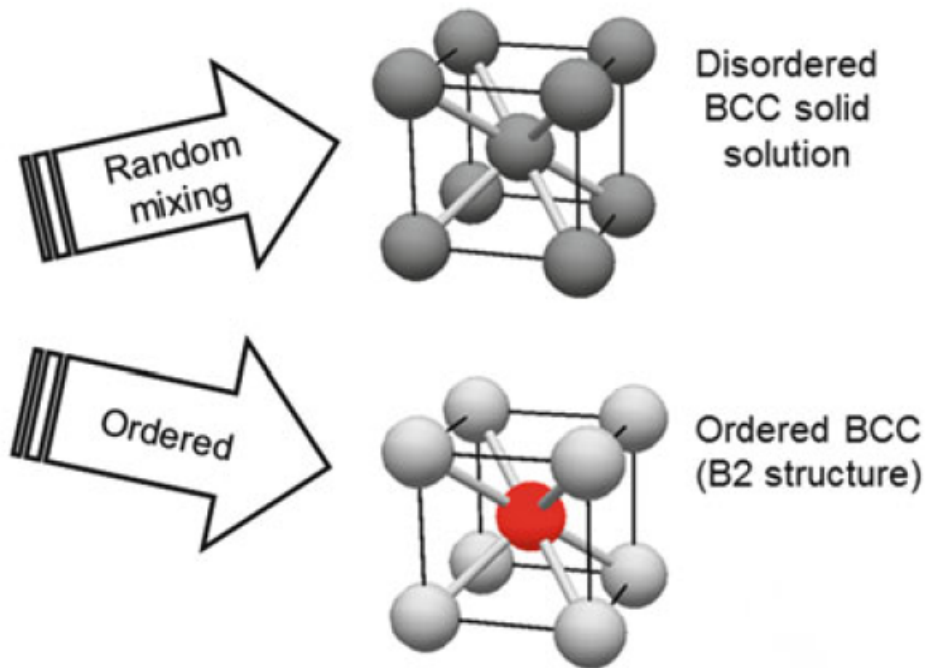
Fyzikální metalurgie se zaměřuje na vztah mezi složením, zpracováním, krystalovou strukturou a mikrostrukturou a fyzikálními a mechanickými vlastnostmi. Jelikož charakter materiálu zásadně ovlivňuje složení, struktura, termodynamika, kinetika a plastická deformace, je na tyto faktory kladen značný důraz při zpracovávání a využívání materiálů [2]. Většina pozorování je ovšem založena na klasických (konvenčních) slitinách. Jelikož složení je klíčovým faktorem při určování vazeb, struktury, mikrostruktury a všech vlastností systému, je potřeba modifikovat principy fyzikální metalurgie i na slitiny s vysokou entropií, tedy na několikaprvkové slitiny. Obvláště výrazné jsou 4 jevy označované jako four core effects. Jedná se o efekt vysoké entropie (high entropy effect), pokřivení krystalové mřížky (severe lattice distortion), pomalou difuzi (sluggish diffusion) a koktejl efekt (cocktail effect) [1].

Složení a zpracování materiálu určuje strukturu a mikrostrukturou, což ovlivní fyzikální a mechanické vlastnosti materiálu. Vztah mezi složením, zpracováním, krystalovou strukturou a mikrostrukturou je určen termodynamikou, kinetikou a deformací. Pochopením fyzikální metalurgie v rámci HEAs tedy usnadní jejich další vývoj a využití v praxi. Teorie za four core effects v HEAs byla poprvé navržena v roce 2006 [3]. Efekt vysoké entropie se projevuje v termodynamice systému, při určování rovnováhy systému a při charakterizaci mikrostruktury. Efekt pomalé difuze se projevuje v kinetice a při fázových transformacích. Pokřivení mřížky se projevuje nejen v deformační teorii a ve vlastnostech na ní založených, ale také v termodynamice a kinetice. Všechny jevy, které nejsou zahrnuté v předchozích, se označují pod souhrnným názvem jako koktejl efekt. Tento efekt vyjadřuje vznik nečekaných vlastností ve struktuře, mikrostruktuře i ve vlastnostech slitiny.

1.2.1 High entropy effect

Ve slitinách mezi sebou soupeří tři rozdílné kategorie fází - elemental phase (prvková fáze), intermetallic compound (intermetalické sloučeniny) a solid solutions phase (tuhé roztoky). Elemental phase jsou prvky segregované od směsi. Intermetallic com-

pound je tuhý roztok s pravidelným obsazováním uzlových bodů krystalové mříže. Takový krystal má specifickou stechiometrii a specifickou krystalovou mřížkou, například NiAl se strukturou B2, nebo Ni₃Ti s D0₂₄ strukturou. Solid solution (tuhý roztok) je fáze s namixováním všech prvků do struktur BCC, FCC, HCP. Tuhé roztoky nemají oproti intermetalikám preference v obsazování určitých poloh jen některými atomy, dochází tak ke stejné pravděpodobnému obsazování uzlových bodů všemi prvky [4].



Obrázek 2: Schématické znázornění uspořádané a neuspořádané BCC struktury. Šedé koule reprezentují místa obsazená náhodnými prvky, červená koule uprostřed reprezentuje pozici přednostně obsazovanou konkrétním prvkem nebo prvky [1].

Ujasnění efektu vysoké entropie a jeho role ve formování intermetalik, segregovaných prvků a tuhých roztoků je nejlépe pochopitelná z vyjádření vlivu entalpie a entropie jednotlivých slitin. Elemental phases mají skoro nulovou entalpii směšování ΔH_{mix} a entropii směšování ΔS_{mix} , jelikož jsou založeny na jednom majoritním prvku. Intermetalické sloučeniny mají vysokou zápornou ΔH_{mix} , ale nízkou kladnou ΔS_{mix} , jelikož uspořádané struktury mají nízkou konfigurační entropii. Náhodné tuhé roztoky obsahující několik složek mají střední negativní ΔH_{mix} a vysokou ΔS_{mix} , ve které se projevuje zejména konfigurační entropie [1, 4, 5].

Z klasické metalurgie očekáváme, že atomy slitin s vysokou entropií budou různými způsoby interagovat a vytvářet různé druhy binárních, ternárních a kvartérních sloučenin a/nebo oddělených fází. Takové slitiny by měly komplikovanou strukturu

složitou na analýzu a zároveň by byly křehké.

Pro změnu směšovací Gibbsovy volné energie obecně platí:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (6)$$

kde ΔH_{mix} je entalpie směšování a ΔS_{mix} entropie směšování. S větším počtem prvků klesá volná energie v důsledku zvětšující se ΔS_{mix} . Podle druhého termodynamického zákona je rovnovážný stav slitiny charakterizován nejmenší Gibbsovou volnou energií směšování. Stabilizační efekt vysoko entropických materiálů s vysokou ΔS_{mix} u tuhých roztoků, složených z několika prvků, začne tak být jasný. Zároveň však s rostoucím počtem prvků obecně dochází k mírnému snížení pravděpodobnosti formování tuhých roztoků, jelikož roste pravděpodobnost interakce dvojic prvků tvořících slitinu [4].

1.2.2 Severe lattice distortion

Severe lattice distortion lze přeložit jako silné pokřivení mřížky. Jedná se o efekt očekávaný u HEAs. Každý atom látky je obklopen jinými atomy s různou atomovou velikostí, vazebnou energií, elektronovou strukturou a krystalickou strukturou. V důsledku nesymetrického okolí každého atomu dochází v mřížce k vnitřnímu pnutí. Pokřivení krystalové mřížky ovlivňuje řadu vlastností, které může jak zesílit, tak zeslabit. V silně pokřivené mřížce v důsledku vytvrzování vzroste pevnost a odolnost slitiny. Zároveň v takto pokřivené mřížce dochází ke značnému snížení tepelné a elektronové vodivosti, elektrony a fonony jsou rozptylovány na kmitech mřížky více než u nepokřivené mřížky [6].

1.2.3 Sluggish diffusion effect

Efekt pomalé difuze se projevuje zejména u fázových transformací. Jelikož fázová transformace v HEAs vyžaduje společnou difuzi několika různých elementů, je obtížné vytvořit dostatečný rozdíl v koncentracích, tak aby se začala nová fáze formovat. Zároveň je koncentrace vakancí v substitučních tuhých roztocích limitovaná, stejně jako v tradičních slitinách, jelikož ke každé vakanci je asociována kladná entalpie formování a entropie míšení. Soupeření těchto dvou faktorů dává za vznik určité rovnováže s minimální volnou energií při dané teplotě. Jelikož vakance i atomy jsou ve svém okolí ovlivňovány dalšími atomy různého charakteru, mají fluktuující atomy i vakance pomalejší difuzi než u klasických slitin. Zároveň mají vyšší aktivační energii než u klasických slitin. Vše tak implikuje fakt, že efekt pomalé difuze vede k pomalejším fázovým transformacím [7].

1.2.4 Cocktail effect

Koktejl efekt je známý i pro konvenční slitiny. Ty využívají toho, že přidáním legovacích prvků dochází k výrazné změně vlastností slitiny. Tento jev je umocněn v HEAs. Jelikož se HEAs skládají z alespoň 5 prvků a fázové zastoupení a rozložení silně závisí na koncentraci a zpracování, jsou celkové vlastnosti systému ovlivněny morfologií zrn, rozdělením zrn, rozhraním fází a zrn a vlastnostmi jednotlivých fází. Zároveň jednotlivé fáze mají pozměněné vlastnosti oproti čistým prvkům také interakcí s ostatními prvky a z pokřivení krystalové mřížky. Koktejl efekt se tak projevuje jak na atomárních úrovních tak na mikroškále a makroškále [8].

1.2.5 Faktory ovlivňující rozpustnost jednoho kovu v druhém

Mřížka je pravidelné uspořádání bodů v prostoru. Krystalová struktura je pak vytvořena tak, že báze (atom nebo skupina atomů) je obsazena identicky do každého bodu mřížky. Neboli:

$$\text{Mřížka} + \text{Báze} = \text{Krystalová struktura} \quad (7)$$

Vzájemnou rozpustností rozpouštěné látky a rozpouštědla u binárních slitin popisují Hume-Rotheryho pravidla. Je potřeba, aby jak rozpouštědlo tak rozpouštěná látka měly podobný poloměr atomů (experimentálně se ukazuje do 15 %). Čisté rozpouštědlo i rozpouštěná látka zároveň musí krystalizovat ve stejné soustavě. Obě látky musí mít stejnou valenci a elektronegativitu. Tyto faktory ovlivňují interakci mezi prvky a tvoří tak entalpii míšení buď negativní (přitažlivá síla mezi prvky, v důsledku které dochází k uspořádání a formování intermetalických sloučenin), pozitivní (odpudivá síla mezi prvky, v důsledku které dochází ke tvorbě clusterů a segregaci prvků) a nebo téměř nulovou (tvorba neuspořádaných tuhých roztoků). Soupeření mezi entalpií míšení a entropií míšení dále ovlivňuje rozpustnost různých prvků. Pokud je rozpustnost omezená, mohou být ve fázovém diagramu získány konečné tuhé roztoky založené na každé složce. Pokud vznikají tuhé roztoky za jakéhokoliv složení, označují se tyto roztoky jako isomorfní systémy. Tyto ale nejsou v binárních sloučeninách velmi časté, jelikož pravidla pro jejich formování jsou velmi přísná. Dostupných binárních a ternárních systému je pouze 153 a 248 v tomto pořadí [1].

1.3 Design HEAs

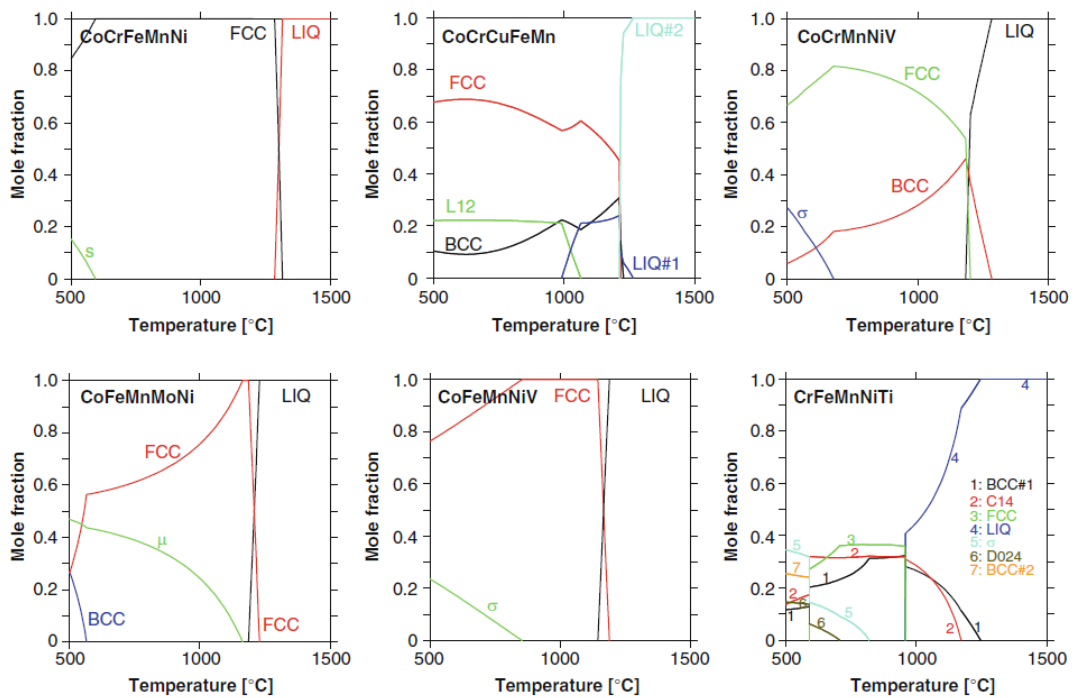
Studium jednofázových slitin HEAs je zásadní k pochopení formování HEAs a k objasnění vlastností těchto slitin. Jelikož k nalezení jednofázové slitiny zatím neexistuje ucelený návod, je počet těchto slitin malý [1]. K nalezení a modelování HEAs se tak začínají používat postupy zažité pro konvenční slitiny. Nejčastěji se HEAs předpokládají pomocí CALPHAD modelování (Calculation of Phase Diagrams), ab initio molekulární dynamiky, DFT výpočtů, empirických pravidel a pomocí analyzování fázových diagramů experimentálně připravených slitin. Většina známých slitin s vysokou entropií obsahuje po přípravě nebo po žíhání více jak jednu fázi [6, 7, 8, 9].

1.3.1 CALPHAD modelování

Cílem CALPHAD modelování je sestavit termodynamickou databázi, která obsahuje Gibbsovy energie jednotlivých fází systému. Gibbsovy energie jsou popsány semi empirickými rovnicemi, které jsou funkcí teploty a složení. Tyto rovnice vychází z experimentálních zkušeností a z DFT výpočtů. Taková databáze je vhodná k vytvoření a analyzování fázových diagramů a termodynamických vlastností systému.

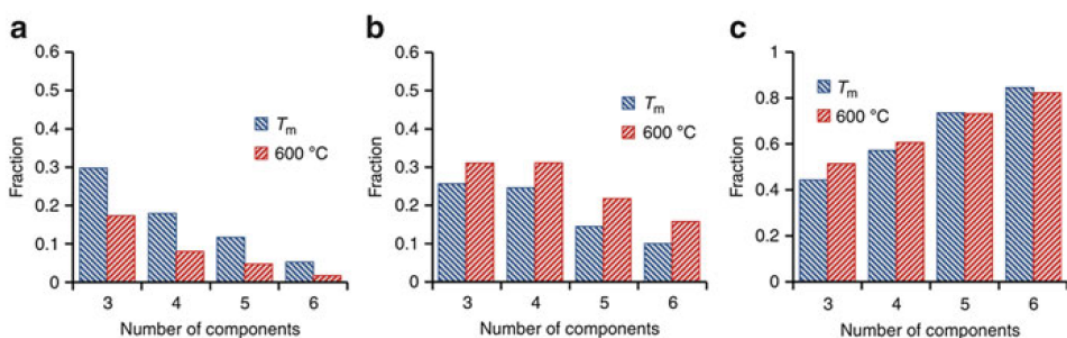
Fázové diagramy zobrazují podmínky, při kterých se termodynamicky různé fáze mohou vyskytovat v rovnovážném stavu. Tyto diagramy jsou známe pro jednovprvkové a část dvouprvkových slitin. Toho využívá CALPHAD, který na základě dvouprvkových fázových diagramů extrapoluje na několikaprvkové slitiny. Lze tak vykreslit závislost na složení, teplotě a tlaku, což jsou přirozené proměnné pro Gibbsovu volnou energii, se kterou CALPHAD pracuje. Gibbsova energie má v neuspořádaném systému tři složky - složku odpovídající míšení čistých komponent, složku odpovídající ideálnímu míšení všech komponent a složku odpovídající nadbytečnému příspěvku energie, která hraje u formování fází značnou roli [10]. Při numerických simulacích je potřeba spolupracovat s experimentem, je obtížné tento přístup použít pro modelování naprosto neznámé slitiny. Naopak, ze znalosti některých fází je možné pomocí CALPHAD extrapolovat a tím doplnit fázový diagram [10].

Experimentální studium šesti slitin s vysokou entropií, konkrétně CoCrFeMnNi, CoCrCuFeMn, CoCrMnNiV, CoFeMnMoNi, CoFeMnNiV a CrFeMnNiTi [11], ukázalo, že pouze slitina CoCrFeMnNi je při pokojových teplotách jednofázová. Toto měření umožnilo zpřesnit CALPHAD fázové výpočty a zároveň rozhodnout o mikrostruturě systémů. Fáze, které do té doby nebyly pomocí modelování předpovězeny, umožnily zpřesnit termodynamické rovnice.



Obrázek 3: Vypočítané rovnovážné stavy slitin CoCrFeMnNi, CoCrCuFeMn, CoCrMnNiV, CoFeMnMoNi, CoFeMnNiV a CrFeMnNiTi v závislosti molárního množství na teplotě [11]

Dalším důležitým výsledkem tohoto experimentu bylo prozkoumání podílu vzniklých tuhých roztoků (SS - solid solution), intermetalických fází (IM - intermetallic phases) a SS + IM fází.



Obrázek 4: Rozdělení několika prvkových slitin podle zastoupení fází. a) Podíl SS fází, b) podíl IM fází, c) (SS + IM) podíl fází v 3 a 6 prvkové slitině při pokojové teplotě (T_m) až do 600 °C [12]

S rostoucím počtem obsažených prvků klesá podíl SS fází, zatímco podíl SS + IM fází roste, jak je vidět na obrázku 4. Toto naznačuje, že ačkoliv rostoucí počet

prvků (N) zvětšuje maximální konfigurační entropii SS o $R \ln(N)$, kde R je plynová konstanta, zároveň dochází ke snižování entalpie intermetalik, takže se preferovaným zastoupením stává SS + IM zastoupení fází.

Prvky Cr, Hf, Mo, Nb, Ta, Ti, V, W, Zr jsou vhodné pro sestavování termodynamických modelů a rovnic, jelikož existuje jen malé množství stabilních binárních a ternárních slitin obsahující tyto prvky. Zároveň je nutné podotknout, že ačkoliv binární a některé ternární systémy jsou nám mnohem více známy, zdaleka všechny ještě nejsou vyšetřeny a pro přesné modelování by bylo potřeba i kvaternárních fázových diagramů. Zároveň je většina komerčně nabízených programů založena na často používaných prvcích (Al, Mg, Fe, Ni, Ti) a jsou velmi přesné zejména pro okraje fázových diagramů. Pro přesné modelování je tedy potřeba spolupráce jak teorie tak experimentu.

Vzhledem k vysokému počtu kombinací všech možných slitin je numerická metoda přípravy slitiny a předpovědi vlastností této slitiny vysoce potřebná. Hlavně kvůli efektu vysoké entropie se HEAs vyskytují jako jeden tuhý roztok s BCC, FCC či HCP buňkou nebo jako tuhý roztok s malým zastoupením intermetalik. Konkrétně slitina, se kterou pracujeme, obsahuje prvky hafnium, niob, tantal, titan a zirkonium. Výsledná slitina má výborné vlastnosti - vysoká pevnost, vysoká odolnost vůči otěru i korozi, biokompatibilita a další [13]. Nicméně nevýhodou této slitiny je vysoká hustota a tedy i hmotnost. Odlehčením této slitiny by bylo možné rozšířit její využití do transportního sektoru, kde je odlehčení klíčové. K tomuto by mohl být použit právě systém CALPHAD. Slitina HfNbTaTiZr už má několik známých fází, z těchto znalostí a nahrazením některých prvků by mohla být provedena extrapolace a tak rozhodnout, který prvek by slitinu ponechal s původními vlastnostmi a přitom ji odlehčil. Potenciální prvky jsou například hliník, křemík a alkalické kovy. To by celkově mohlo urychlit vývoj a modelování materiálů zejména v průmyslové oblasti.

1.3.2 DFT výpočty

Každá termodynamická fáze α má odpovídající Gibbsovu energii G_α , která je závislá na složení a teplotě. Abychom při dané teplotě a koncentraci našli minimum, je potřeba vypočítat volné energie jednotlivých fází nebo kombinací fází. CALPHAD metoda k tomuto hledání minima využívá termodynamické rovnice a vztahy, které byly určeny empiricky a numericky interpolovány do neznámých oblastí. Alternativním přístupem je využít kvantovou mechaniku k výpočtu celkových energií jednotlivých krystalových struktur při nulové teplotě. Tyto výpočty se poté rozšíří na nenulové teploty pomocí statistické mechaniky tak, aby došlo k započítání různých zdrojů entropie. Obě metody mají své výhody a nevýhody, nejvýhodnějším přístupem je kombinace obou. Kvantově mechanické výpočty vynikají v předpokladech za nízkých teplot. Hlavní výhodou je nalezení hodnot entalpií při nízkých teplotách, které nelze získat experimentem. CALPHAD vyniká v modelování přechodových stavů a k modelování fázových diagramů [1].

Kvantově mechanické výpočty umožňují modelovat slitinu při $T = 0$ K. Je to umožněno výpočtem celkové energie systému a nalezením minima. U tohoto přístupu je ovšem potřeba vyřešit dvě základní otázky: (1) jak vypočítat energii dané krystalové struktury a (2) jak vybrat, které krystalové struktury je potřeba napočítat. První problém lze vyřešit aplikováním pravidel kvantové mechaniky a použitím dobře zažitých aproximací v teorii funkcionálu potenciálu (DFT - density functional theory) [14]. Druhý problém nemá jednoznačné řešení. Ačkoliv by při dané teplotě měla existovat struktura s minimální energií, neumíme určit, o kterou strukturu se jedná. Jelikož existuje vysoké množství možných struktur, nelze vypočítat energii všech. Místo toho se používá konečné množství odhadů, založených na kombinaci intuice, chemické analogie a počítačem asistovaného hledání.

Kvantová mechanika nám říká, že základní stav energie systému interagujících částic je vlastním číslem Hamiltoniánu systému. Hamiltonián je operátor, který vyjadřuje celkovou energii systému. Bulk materiálu lze rozdělit na pozitivně nabitá jádra, která mají dostatečně velkou hmotnost na to, abychom je považovali za fixní bodové náboje a na negativně nabitě elektrony, jejichž hmota je nízká a jejich polohu popisuje vlnová funkce závislá na poloze. Elektrony interagují s okolními elektrony i s jádry Coulombickou interakcí. Rovnice popisující vlastní stavy systému je:

$$H\Psi(r_1, \dots, r_N) = E\Psi(r_1, \dots, r_N) \quad (8)$$

kde Ψ je vlnová funkce.

Hohenberg a Kohn [15] zjednodušili výpočet mnohoelektronové vlnové funkce

na výpočet elektronové hustoty $\rho(r)$, která minimalizuje funkcionál celkové energie $E[\rho(r)]$. Kohn a Sham [16] pozměnili minimalizační problém na výpočet několika jednoelektronových vlnových funkcí, které lze řešit separátně:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_r^2 + V_e(r) + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + V_{xc}[\rho(r)]\right)\Psi_i(r) = \epsilon_i\Psi_i(r) \quad (9)$$

Člen na levé straně rovnice reprezentuje jednoelektronovou kinetickou energii, vnější potenciál, elektron-elektron interakci a výměně korelační potenciál. Rovnice pro vlnové funkce jednotlivých elektronů jsou spárovány elektronovou hustotou:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (10)$$

Výměně korelační koeficient $V_{xc}[\rho(r)]$ lze v rámci přiblížení aproximovat pomocí LDA (Local Density Approximation) [4], které nahrazuje funkcionál hodnotou potenciálu, odpovídajícímu elektronovému plynu, jehož hustota odpovídá $\rho(r)$, nebo pomocí GGA (Generalized Gradient Approximation), které v LDA opravuje závislost na gradientu hustoty v bodě.

Nejnižší energetický stav, při kterém je látka stabilní, označovaný jako ground state, odpovídá limitě $T \rightarrow 0$ K. Z třetího termodynamického zákona vychází, že struktura při teplotách blízko nuly bude jednoznačně určena složením a tlakem. Jelikož tlak často považujeme za fixní ($P = 0$ Pa), je celková energie systému rovna entalpii:

$$H = U(V) + PV \quad (11)$$

a odpovídající Gibbsova volná energie:

$$G(T, P) = H - TS \quad (12)$$

K analýze chování fází a struktur při konečných teplotách je potřeba zkombinovat kvantový přístup se statistickou mechanikou a termodynamikou. Za konstantního objemu je Helmholtzova volná energie $F(V, T)$ obdobou entalpie:

$$G(T, P) = F(V, T) + PV \quad (13)$$

Helmholtzovu energii lze určit jako logaritmus kanonické partiční funkce:

$$F = -k_B T \ln(Q) \quad (14)$$

kde partiční funkce:

$$Q = \frac{1}{N!} \left(\frac{2\pi m k_B}{h^2} \right)^{\frac{3N}{2}} Z \quad (15)$$

a Z je konfigurační integrál:

$$Z = \int \prod_{i=1}^N dr_i \exp\left(\frac{-E(r_1, \dots, r_N)}{k_B T}\right) \quad (16)$$

známý také jako Boltzmanův faktor.

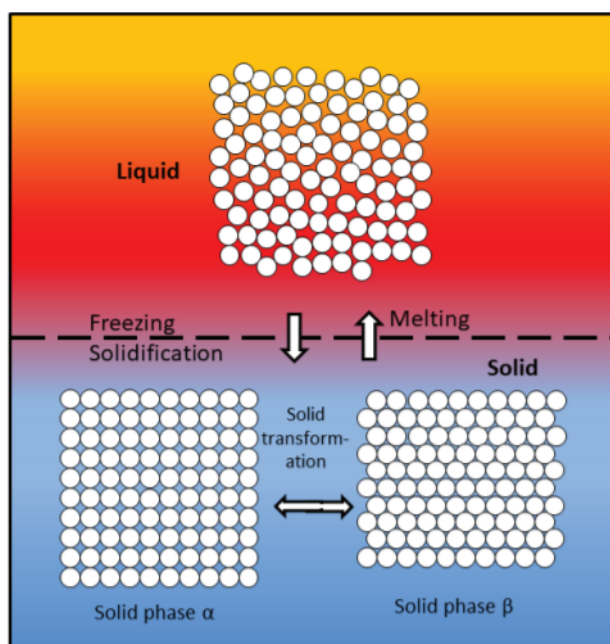
Vyjádření konfiguračního integrálu je hlavním cílem. Pozičně závislé energie $E(r_1, \dots, r_N)$ lze určit z DFT. Jelikož tyto výpočty jsou časově náročné, využívají se pro konkrétní pevné látky modely odpovídající danému systému.

2 Teorie výpočtu fázových diagramů

2.1 Úvod

Fázové diagramy popisují chování pevných látek, kapalin a plynů různého složení v různých termodynamických podmínkách (např. tlak, teplota). Do fázového diagramu vynášíme rovnovážné fázové stavy vzhledem ke stavovým veličinám. Stavové veličiny jsou nejčastěji teplota, tlak, složení a aktivita. Rovnovážným stavem rozumíme takový stav, při kterém jsou časové změny stavových veličin nulové. Fázový diagram si lze představit jako vícerozměrný geometrický útvar, ve kterém jsou vyneseny rovnovážné stavy.

Fáze má v celém objemu stejnou strukturu a je oddělena od dalších fází fázovým rozhraním. Nejznámější fáze hmoty jsou plynná, kapalná a pevná fáze. Plyn je vždy jednofázový, kapaliny mohou být jednofázové (např. voda a alkohol), nebo dvoufázové (např. voda a olej). Nejčastější struktury pevných látek jsou BCC (body centered cubic), FCC (face centered cubic) a HCP (hexagonal close packing). Často se fáze označují řeckými písmeny, jako např. α fáze, β fáze apod. [17, 18]. Přechod mezi fázemi označujeme jako fázovou transformaci.



Obrázek 5: Reprezentace fázové transformace tuhnutí a tání. Z jednofázové kapalně fáze mohou za různých podmínek vzniknout odlišné pevné fáze (Solid phase α a Solid phase β) [17].

2.2 Fázová pravidla

Gibbsovo fázové pravidlo, též Gibbsův zákon fází, je základní rovnice určující vztahy mezi fázemi v rovnovážném stavu. Fázová rovnováha vyjadřuje stav, kdy se nemění složení jednotlivých fází a tím se tedy nemění počet fází v soustavě.

2.2.1 Rovnováha dvoufázového systému

Máme-li systém obsahující dvě fáze, ozn. A a B, budou tyto fáze v rovnováze, jsou-li splněny následující podmínky:

1. Mechanická rovnováha - tlak v obou fázích musí být stejný:

$$P^A = P^B \quad (17)$$

2. Tepelná rovnováha:

$$T^A = T^B \quad (18)$$

3. Rovnováha hmoty:

$$\mu_j^A = \mu_j^B \quad (19)$$

kde $j = 1, 2, \dots, c$ označuje různé prvky a μ je chemický potenciál. Pro chemický potenciál platí:

$$\mu_j^A = \left(\frac{\partial G^A}{\partial N_j} \right)_{T, V, N_{i \neq j}} \quad (20)$$

kde μ_j^A je chemický potenciál komponenty j ve fázi A , G^A je Gibbsova energie fáze A , T je teplota a V je objem.

Chemický potenciál jako stavová veličina vyjadřuje energetické změny termodynamického systému spojené se změnou počtu částic jednotlivých složek systému.

2.2.2 Rovnováha několikafázového systému

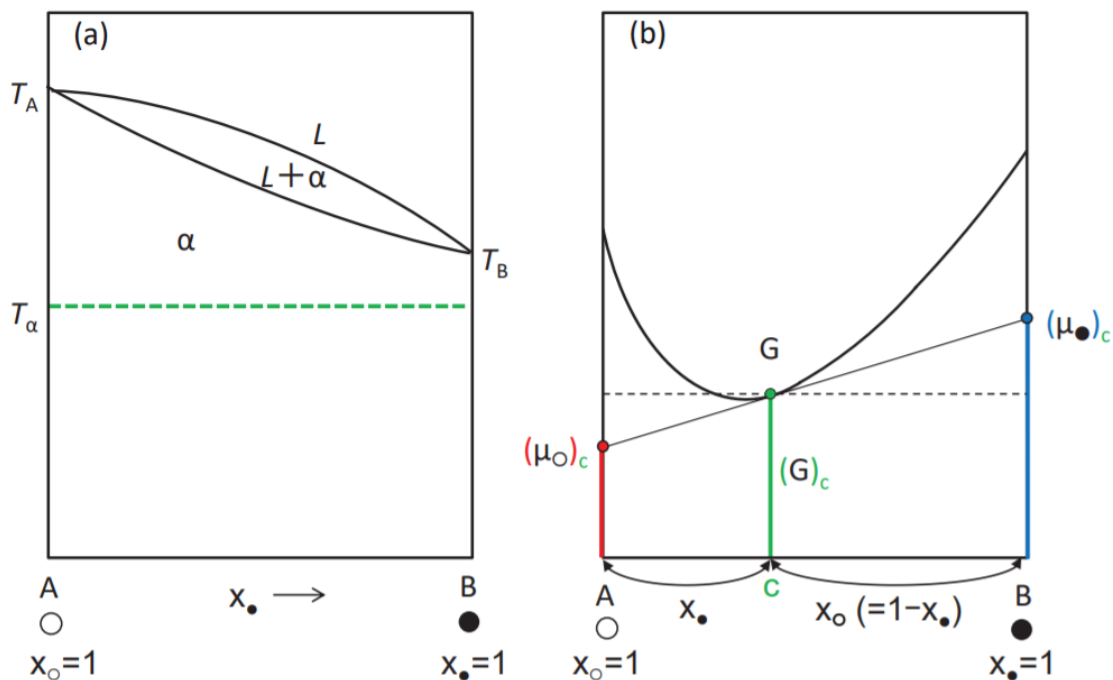
Mějme v rovnováze systém složený z p fází a c prvků (komponent). Počet stupňů volnosti je určen jako [17]:

$$f = c - p + 2 \quad (21)$$

Počet stupňů volnosti vyjadřuje počet proměnných (teplota, tlak, chemické složení), které lze nezávisle měnit při zachování rovnovážných podmínek.

2.3 Termodynamika binárních slitin

Systém v termodynamické rovnováze zaujímá minimální volnou energii. Chemický potenciál prvku A (dále označovaného symbolem \circ) a prvku B (dále označovaného symbolem \bullet) jsou si rovny. Předpokládejme, že složky A a B mají v čistém stavu stejnou krystalovou strukturu a že tvoří v celém rozsahu koncentrací nepřetržitou řadu tuhých roztoků viz obrázek 6.



Obrázek 6: (a) Fázový diagram izomorfního (dokonale mísitelného) systému. (b) Vztah Gibbsovy volné energie (G) a chemického potenciálu μ při teplotě T_{α} [17]

Na obrázku 6(b) je Gibbsova volná energie fáze α tuhého roztoku při teplotě T_{α} , která je nižší, než teplota T_A a T_B . T_A označuje teplotu tání kovu A (\circ) a T_B teplotu tání kovu B (\bullet). Chemický potenciál atomů kovu A v α fázi při koncentraci $c (= x_{\circ})$ je určen průsečíkem tečny v $x_{\circ} = 1$, $x_{\bullet} = 0$. Analogicky je určen chemický potenciál kovu atomů kovu B v α fázi při koncentraci $c (= x_{\circ})$ jako průsečík tečny $G - x_{\bullet}(x_{\bullet} = 1)$. Pro Gibbsovu energii v bodě c platí [17, 18]:

$$(G)_c = (\mu_{\circ})_c \cdot x_{\circ} + (\mu_{\bullet})_c \cdot x_{\bullet} \quad (22)$$

2.3.1 Pravidlo společné tečny

Uvažujme koexistenci dvou fází α a β v binárním fázovém diagramu viz. obrázek 7. Křivky volná energie/koncentrace fází α a β zobrazuje minima při koncentracích

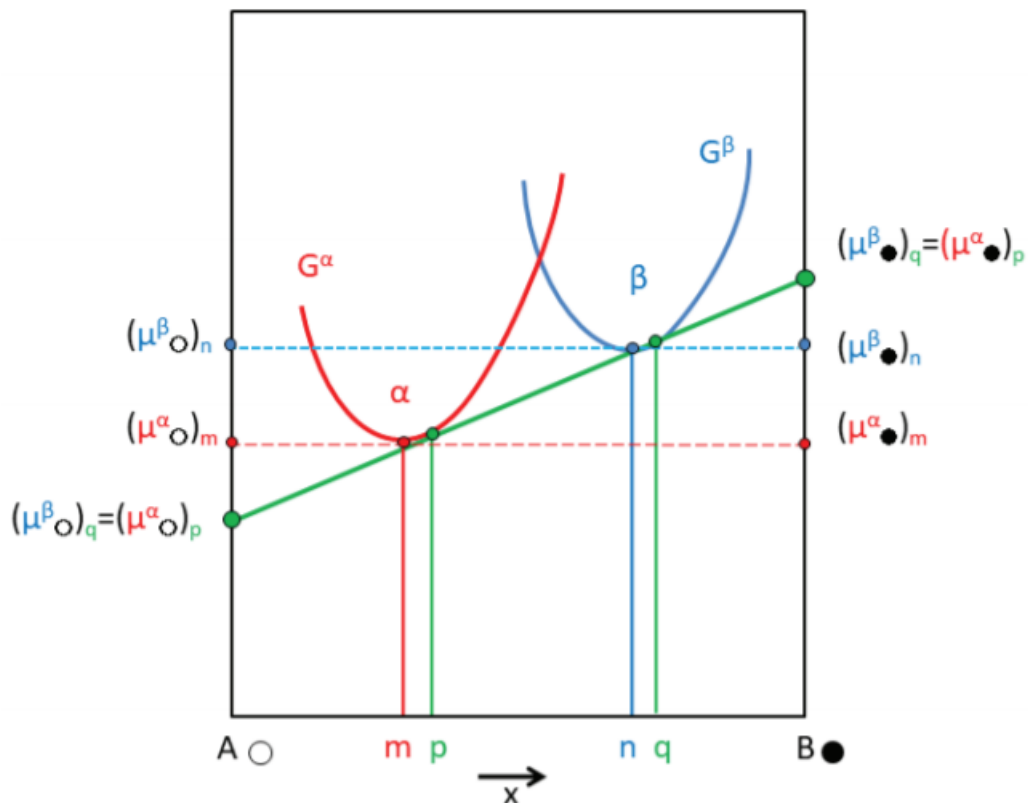
m a n . Tento systém, kde α fáze má koncentraci m a β fáze koncentraci n , ale není v rovnováze. Je tomu tak, jelikož chemický potenciál A atomů ve fázi α o koncentraci m (μ_{\circ}^{α}) je menší než chemický potenciál A atomů ve fázi β o koncentraci n (μ_{\circ}^{β}), tj. $(\mu_{\circ}^{\alpha})_m < (\mu_{\circ}^{\beta})_n$. Stejný vztah platí i pro chemický potenciál atomů B, tj. $(\mu_{\bullet}^{\alpha})_m < (\mu_{\bullet}^{\beta})_n$. V rovnovážném stavu mezi α fází ($x_{\bullet} = p$) a β fází ($x_{\bullet} = q$) jsou chemické potenciály atomů A a B stejné pro obě fáze, tj.:

$$(\mu_{\circ}^{\alpha})_p = (\mu_{\circ}^{\beta})_q \quad (23)$$

platí pro A atomy, pro B atomy platí:

$$(\mu_{\bullet}^{\alpha})_p = (\mu_{\bullet}^{\beta})_q \quad (24)$$

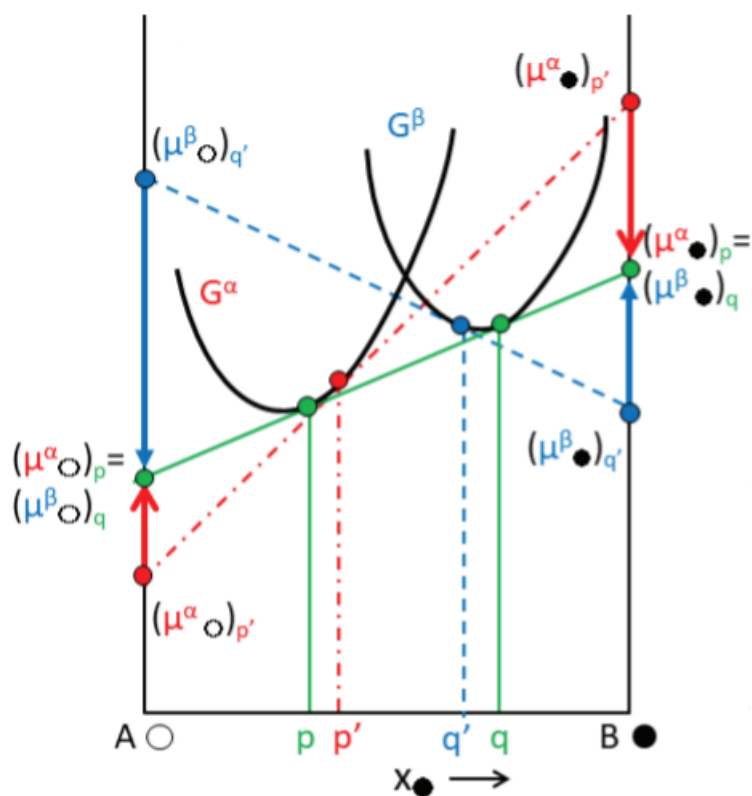
Koncentrace p a q jsou body na společné tečně křivky volná energie/složení pro α a β fáze.



Obrázek 7: Chemické potenciály fází α a β [17]

Uvažujme případ, kdy α fáze má koncentraci $x_{\bullet} = p'$ a β fáze koncentraci $x_{\bullet} = q'$ kde p' a q' jsou mimo rovnováhu, viz obrázek 8. V tomto případě platí: $(\mu_{\circ}^{\alpha})_{p'} < (\mu_{\circ}^{\beta})_{q'}$. V důsledku rozdílnosti chemických potenciálů dochází k migraci atomů A z

β fáze (s vyšším chem. potenciálem) do fáze α . Pro atomy B platí: $(\mu_{\bullet}^{\beta})_{q'} < (\mu_{\bullet}^{\alpha})_{p'}$, takže atomy B migrují z místa s vyšším chem. potenciálem ve fázi α do místa nižšího chemického potenciálu ve fázi β . Neboli β fáze je obohacena o atomy B a α fáze je obohacena o atomy A. Postupem času dojde k rovnováze systému a fáze přejdou do rovnovážného stavu koncentrací (p, q) .

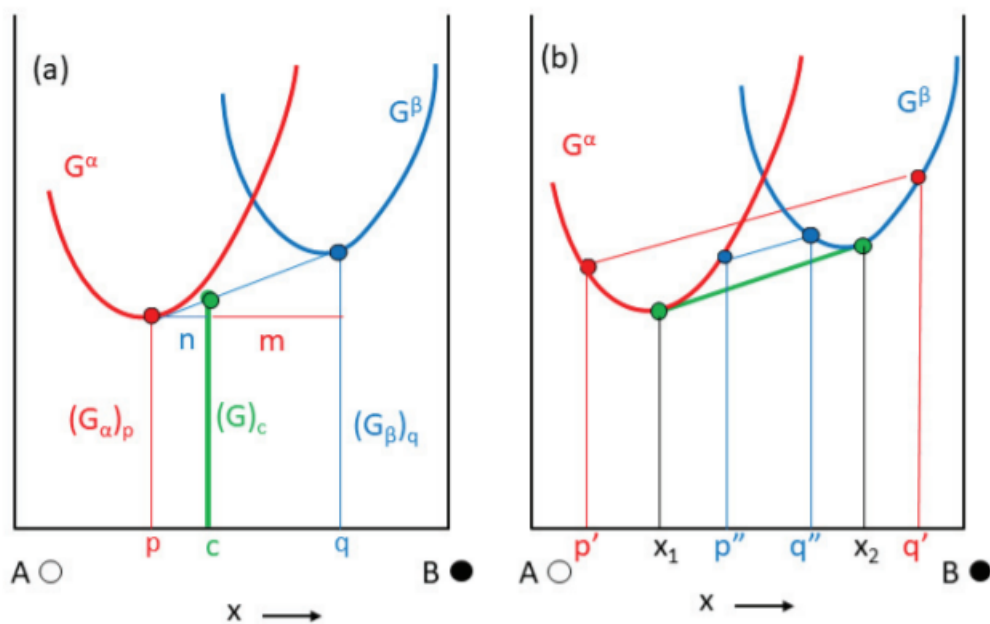


Obrázek 8: Chemické potenciály v α a β fázích, jejichž koncentrace nejsou v rovnovážném stavu (rovnovážný stav naznačen zelenou čarou) [17].

Volná energie systému složeného ze směsi dvou různých fází odpovídá koncentraci, která leží na tečně spojující obě volné energie samostatných fází, tj. $(G_{\alpha})_p$ a $(G_{\beta})_q$. Celková energie směsi obou fází při koncentraci c je určena $(G)_c$:

$$(G)_c = (G_{\alpha})_p \cdot \frac{m}{m+n} + (G_{\beta})_q \cdot \frac{n}{m+n} \quad (25)$$

kde body p a q odpovídají bodům dotyku tečny.



Obrázek 9: (a) Určení rovnovážné koncentrace pomocí společné tečny. (b) Při koexistenci fází α a β , které nejsou v rovnováze, je volná energie směsi α a β fází větší než volná energie odpovídající rovnovážnému stavu [17].

Jak je vidět na obrázku 9(b), jakákoliv kombinace α a β fází jiná než (p, q) , jako například (p', q') nebo (p'', q'') vede na energii systému vyšší, než je při rovnováze $(G)_c$.

2.4 Termodynamika slitin s vysokou entropií

Fázové diagramy slitin s vysokou entropií jsou obvykle určeny za pomoci experimentů, při kterých se využívá difrakce a mikroskop k určení fázového složení. CALPHAD [19, 20, 21] umožňuje získat několikaprvkové fázové diagramy nejen k určení fázových transformací, ale také k vylepšení zpracování a navrhování slitin se specifickými vlastnostmi. Metoda je založena na známém termodynamickém zákoně, který říká, že systém zaujímá rovnovážné polohy v takovém bodě, kde Gibbsova energie systému je nejmenší při dané teplotě, tlaku a koncentraci. Známe-li Gibbsovu energii jednotlivých fází, je možné určit rovnovážný stav pomocí minimalizace energie.

Jednou z výhod CALPHAD metody je schopnost předpovídat fázové diagramy vyšších řádů z binárních a ternárních systémů. CALPHAD předpověď tak může usnadnit určování celého fázového diagramu oproti metodě pokus omyl.

Gibbsova energie G při teplotě T a tlaku P je dána rovnicí:

$$G_{T,P} = H_{T,P} - T \cdot S_{T,P} \quad (26)$$

Kde $H_{T,P}$ a $S_{T,P}$ jsou entalpie a entropie systému při teplotě T a tlaku P .

Pro čisté prvky je často používaný zápis Gibbsovy energie ve formě[23]:

$$G_{m,T}^0 - H_m^{SER} = a + bT + cT \ln(T) + \sum_2^n d_n T^n \quad (27)$$

kde $G_{m,T}^0 - H_m^{SER}$ je molární Gibbsova energie vzhledem ke standardní referenční hodnotě (Standard Element Reference State - SER) při teplotě 298.15 K a tlaku 0.1 MPa. Jelikož se jedná o často používaný zápis, označuje se celá molární Gibbsova energie výrazem GHSER. Koeficienty a , b , c , a d_n jsou empiricky určené z entropie, entalpie a tepelné kapacity, koeficient n obvykle nabývá hodnot 2,3 a -1. Většinu koeficientů lze nalézt ve volně dostupné termodynamické databázi [22, 23]

Modely používané pro modelování HEAs jsou převážně empirického charakteru. Jeden z modelů je model náhodné substituce (random substitutional model). Ten je založen na předpokladu, že komponenty mohou zaujímat jakoukoliv mřížkovou pozici v dané fázi. V rámci tohoto modelu lze roztoky modelovat buď jako pravidelné roztoky (regular solution model) nebo nepravidelné roztoky (non-regular solution model)[20]. Model pro pravidelné roztoky předpokládá, že velikost a směr interakce komponent fáze jsou nezávislé na složení fáze. Gibbsova energie je pak složena ze tří částí - energie odpovídající čistým prvkům, energie odpovídající entropii míšení a přebytečná energie (excess Gibbs energy) odpovídající teplotní závislosti vazeb pomocí teplotně závislého interakčního parametru L .

$$G_m = \sum_i x_i G_i^0 + RT \sum_i x_i \ln x_i + \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j L_{ij} \quad (28)$$

Tento model dává dobré výsledky pro plynnou a kapalnou fázi, pro pevnou fázi je ale potřeba použít model pro nepravidelné roztoky. Ten předpokládá, že interakční energie je lineárně závislá na složení fáze. Nejčastěji se pro tento model používá Redlich-Kister přiblížení [24]:

$$G_m = \sum_i x_i G_i^0 + RT \sum_i x_i \ln x_i + \sum_i x_i x_j \sum_{j>i} L_{ij}^v (x_i - x_j)^v \quad (29)$$

kde L_{ij}^v je člen binární interakce závislý na hodnotě v . Pro $v = 0$ přejde rovnice do tvaru pro pravidelné roztoky, pro $v = 1$ je rovnice vyjádřením pro nepravidelné roztoky. V praxi hodnota v nebývá větší než 2. Binární interakce se často zapisuje ve tvaru: $L_{i,j} = \sum_{j>i} L_{ij}^v (x_i - x_j)^v$ a pro binární interakční člen platí:

$$L_{ij}^v = a_{ij}^v + b_{ij}^v T + c_{ij}^v T \ln(T) + \dots$$

Kde parametry a , b , c je potřeba určit z experimentu [1]. Interakční parametry ternární a vyšších řádů lze v rovnici 29 zanedbat, jelikož jejich příspěvek je malý a určení těchto parametrů je obtížné.

Extrapolace termodynamických vlastností z binárních slitin na několikaprvkové slitiny je založena na sumaci binárních interakčních parametrů. Rovnice pro extrapolaci jsou většinou založené na geometrických modelech, které berou v potaz molární zastoupení prvků [25, 26]. Nejčastěji se pro slitiny s vysokou entropií využívá Muggianu metoda [20, 26]. Extrapolace přebytečné Gibbsovy energie z binárních slitin na ternární slitiny je pro nepravidelné roztoky ve tvaru:

$$G_{mix}^{xs} = x_A x_B [L_{AB}^0 + L_{AB}^1 (x_A - x_B)] + x_B x_C [L_{BC}^0 + L_{BC}^1 (x_B - x_C)] + x_A x_C [L_{AC}^0 + L_{AC}^1 (x_A - x_C)] \quad (30)$$

Což pro slitiny o pěti prvcích přejde na tvar:

$$G_m^{xs} = \sum_{i=1}^5 x_i x_j \sum_{j>i} L_{ij}^v (x_i - x_j)^v$$

Pro výpočet celkové Gibbsovy energie slitiny HfNbTaTiZr, na které určujeme fázové zastoupení, jsou potřeba funkce odpovídající jednotlivým prvkům:

$$G_{Hf}^0, G_{Nb}^0, G_{Ta}^0, G_{Ti}^0, G_{Zr}^0$$

kde G_i^0 je Gibbsova energie čistého prvku. Zároveň je potřeba určit binární interakční členy:

$$L_{Ti,Zr}, L_{Ti,Ta}, L_{Ti,Nb}, L_{Ti,Hf}, L_{Ta,Zr}, L_{Ta,Nb}, L_{Ta,Hf}, L_{Zr,Nb}, L_{Zr,Hf}, L_{Nb,Hf}.$$

2.5 Minimalizace Gibbsovy energie

Nejčastěji se minimum Gibbsovy energie hledá při konstantním tlaku, teplotě a složení. K nalezení minima je potřeba vyjádřit Gibbsovu energii každé fáze. Při daných podmínkách může v systému existovat několik minim. Nejmenší z nich “globální minimum” odpovídá stabilní rovnováze, ostatní “lokální minima” odpovídají metastabilním stavům. Liší se od stabilní fáze množstvím fází, ovšem často se od globálního minima liší pouze koncentrací prvků ve fázi [27]. Z minima Gibbsovy energie nevíme, v jakém prvkovém složení dané fáze existují, můžeme ale určit, které fáze jsou stabilní a budou se při daných podmínkách objevovat.

Termodynamická rovnováha systému za konstantního tlaku je určena minimem Gibbsovy energie, G . Pro několikaprvkový systém to znamená, že suma molárních Gibbsových energií stabilních fází je minimální:

$$\min(G_m) = \min\left(\sum_{\theta} G_m^{\theta}(T, p, x_i^{\theta})\right) \quad (31)$$

kde x_i^{θ} je molární zlomek prvku x_i ve fázi θ a G_m^{θ} je molární energie fáze θ .

Minimum funkce 31 se hledá buď použitím gradientního algoritmu, nebo za použití různých omezení pro zastoupení prvků a fází. Sadu takto zadaných nelineárních rovnic lze pak řešit pomocí iterací. V případě, že jako jediné proměnné ponecháme molární zlomky, lze vyjádřit podmínku 31 ve zjednodušeném zápisu:

$$G_i^{\alpha}(T, p, x_i^{\alpha}) = G_i^{\beta}(T, p, x_i^{\beta}) \quad (32)$$

V rovnováze se Gibbsovy energie všech komponent i musí pro každý pár odlišných fází α a β musí rovnat.

Výhodou této podmínky je fakt, že veškerá omezení na Gibbsovu energii jsou už zahrnuta v molárních zlomcích x_i .

3 Výsledky a jejich diskuze

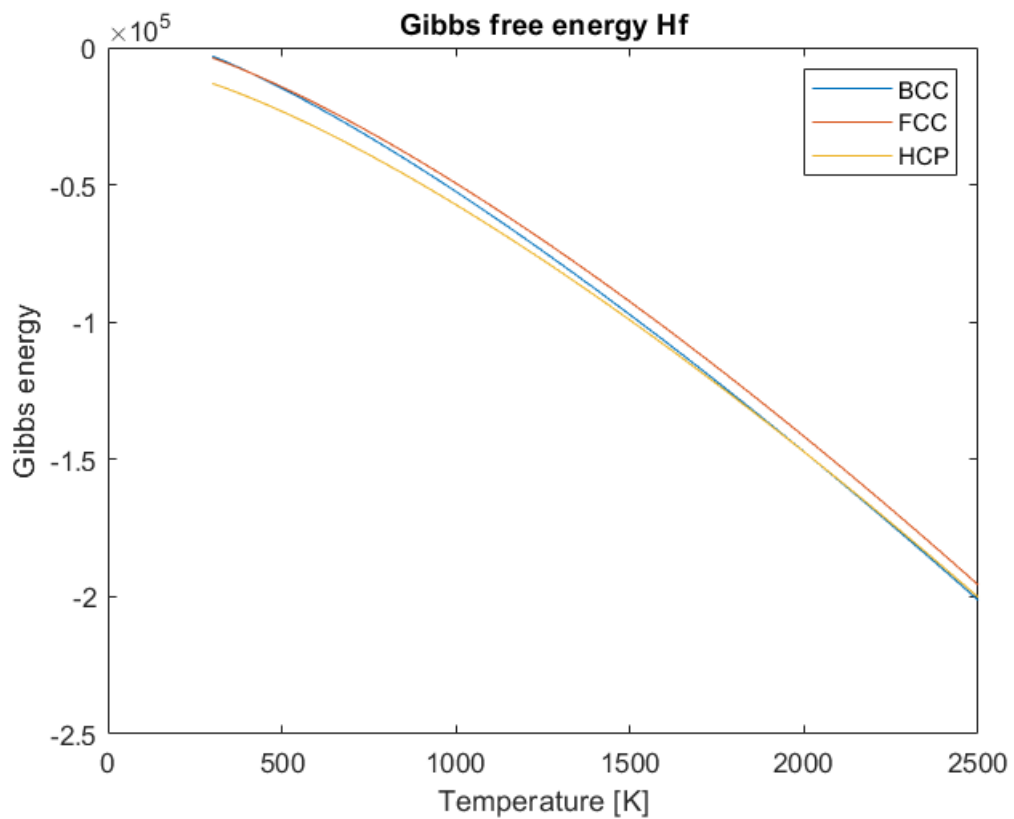
V následující části porovnávám s literaturou výsledky dosažené modelováním pro čisté prvky, binární slitiny a slitiny s vysokou entropií.

3.1 Gibbsova energie čistých prvků

Z výpočtu Gibbsovy energie lze přímo určit, v jaké krystalové struktuře se bude nacházet element při dané teplotě. Prozkoumali jsme teplotní závislost Gibbsovy energie pro všech osm prvků: Hf, Nb, Ta, Ti, Zr, Mo, Cr, W. Jelikož mi šlo zejména o slitinu HfNbTaTiZr a jelikož výsledky pro všechny prvky odpovídají empirickým měřením, prezentuji pouze tyto elementy v čisté podobě.

3.1.1 Hafnium

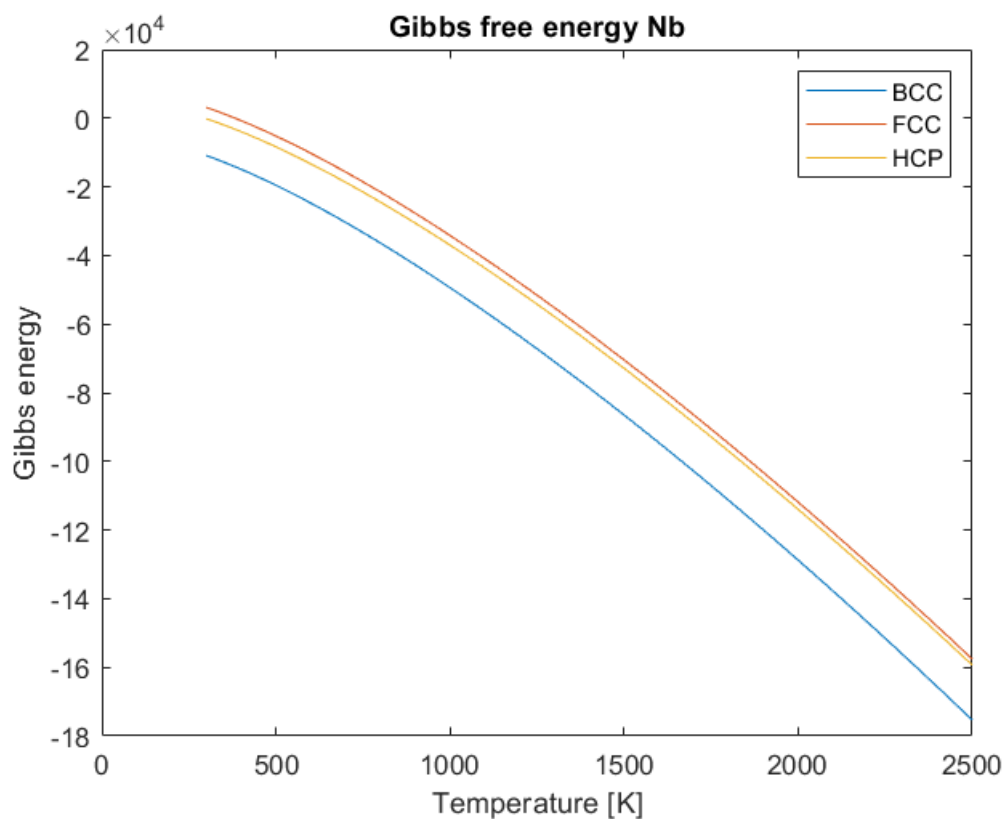
Hafnium má teplotu tání 2506 K s krystalovou strukturou HCP do 2180 K, která přechází do BCC až do teploty tání [28]. Tomu odpovídají křivky Gibbsovy energie na obrázku 10. Křivka HCP se protíná s křivkou BCC na 2100 K. Křivka FCC je celou dobu nad křivkami HCP i BCC, v čistém prvku se tato krystalová struktura při daných teplotách a atmosférickém tlaku nevyskytuje.



Obrázek 10: Teplotní závislost Gibbsovy volné energie hafnia. Energie odpovídající HCP je značena žlutě, energie odpovídající BCC modře a FCC červeně. Křivka HCP a BCC se protíná na 2100 K.

3.1.2 Niob

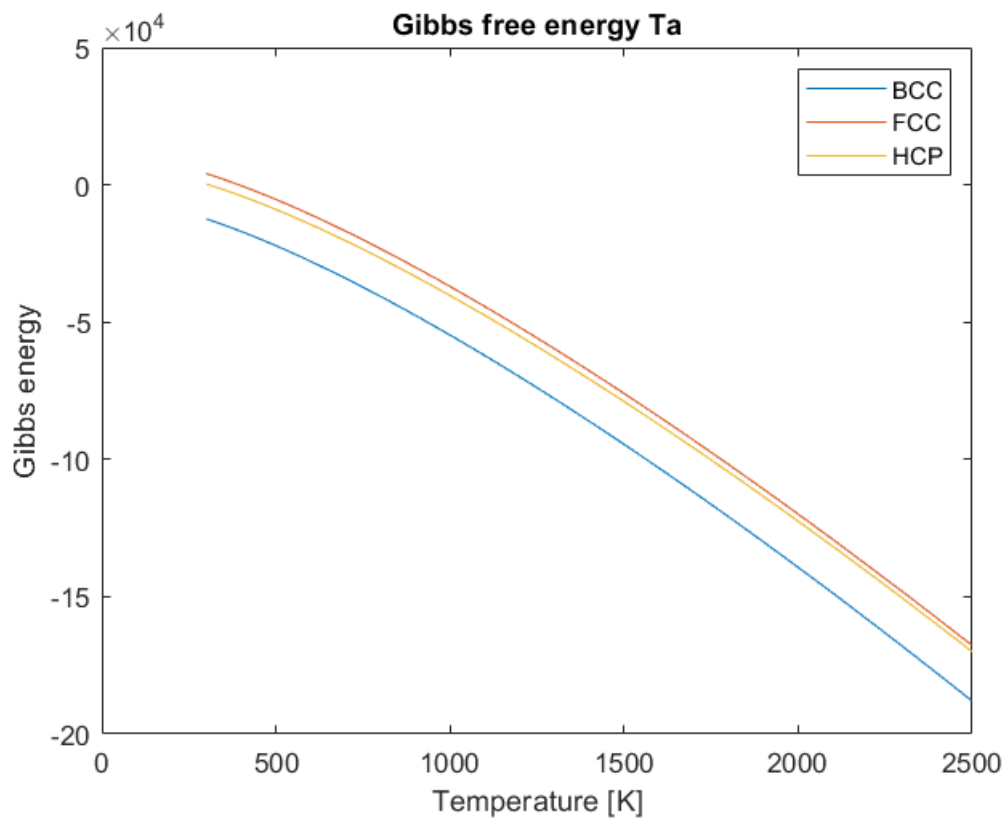
Niob má teplotu tavení 2750 K a po celou dobu je v BCC krystalové struktuře [29]. Křivky Gibbsovy energie v závislosti na teplotě obrázek 11 ukazují, že BCC struktura má pro celý teplotní interval nejnižší energii.



Obrázek 11: Teplotní závislost Gibbsovy energie pro niob. Energie odpovídající HCP je značena žlutě, energie odpovídající BCC modře a FCC červeně.

3.1.3 Tantal

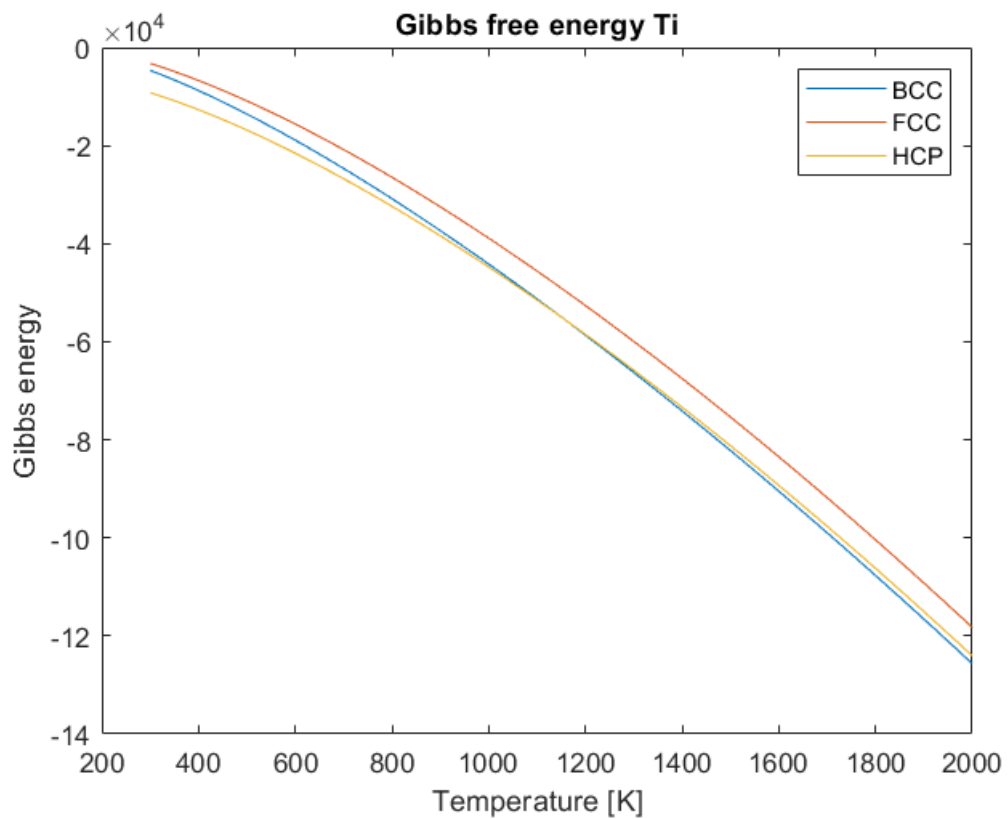
Tantal má teplotu tavení 3290 K a jako bulk se vyskytuje pouze v BCC krystalové struktuře. Tantal se vyskytuje v tenkých vrstvách také v tetragonální struktuře při teplotách do 500 K [30]. V našem experimentu jsme tetragonální strukturu nezahrnuli a pozorujeme tak pouze BCC, jejíž křivka Gibbsovy energie je níže, než zbývající dvě křivky.



Obrázek 12: Teplotní závislost Gibbsovy energie pro tantal. Energie odpovídající HCP je značena žlutě, energie odpovídající BCC modře a FCC červeně.

3.1.4 Titan

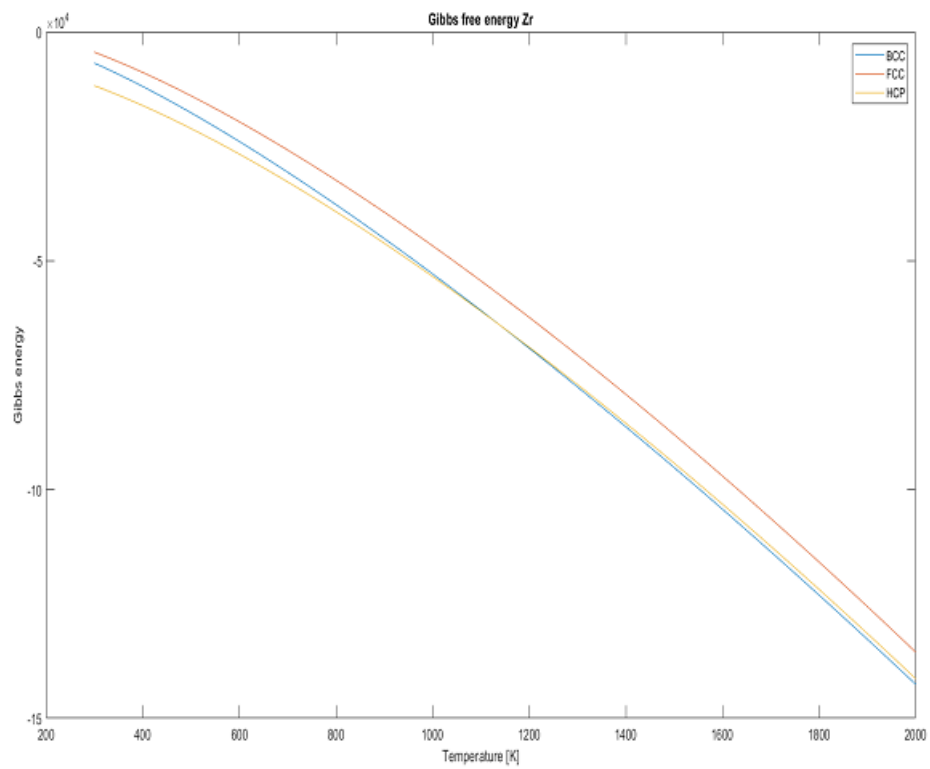
Titan má teplotu tavení 1941 K a nachází se ve dvou krystalových strukturách. Do 1150 K je titan ve struktuře HCP, nad 1150 K až do teploty tavení je v BCC struktuře [31].



Obrázek 13: Teplotní závislost Gibbsovy energie pro titan. Energie odpovídající HCP je značena žlutě, energie odpovídající BCC modře a FCC červeně. HCP a BCC křivky se protínají na 1150 K.

3.1.5 Zirkonium

Zirkonium má teplotu tavení 2131 K. Při teplotách do 1138 K se vyskytuje za atmosférického tlaku v HCP struktuře, nad 1138 K až do teploty tání je v BCC struktuře [32].

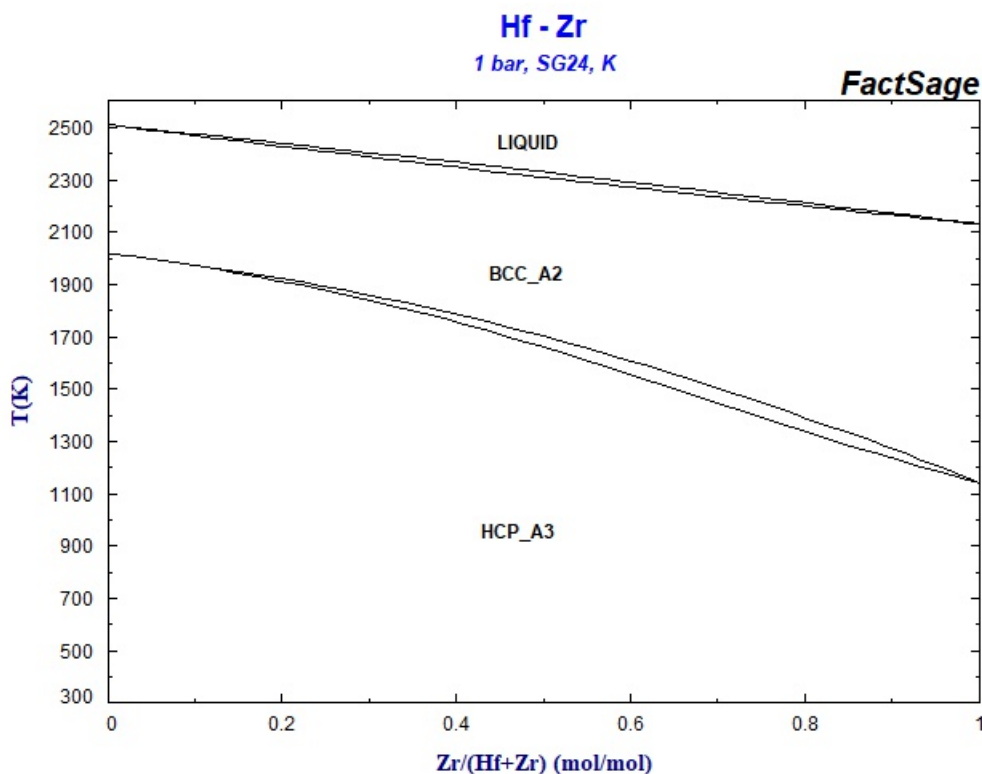


Obrázek 14: Teplotní závislost Gibbsovy energie pro titan. Energie odpovídající HCP je značena žlutě, energie odpovídající BCC modře a FCC červeně. HCP a BCC křivky se protínají na 1138 K.

3.2 Gibbssova energie binárních slitin

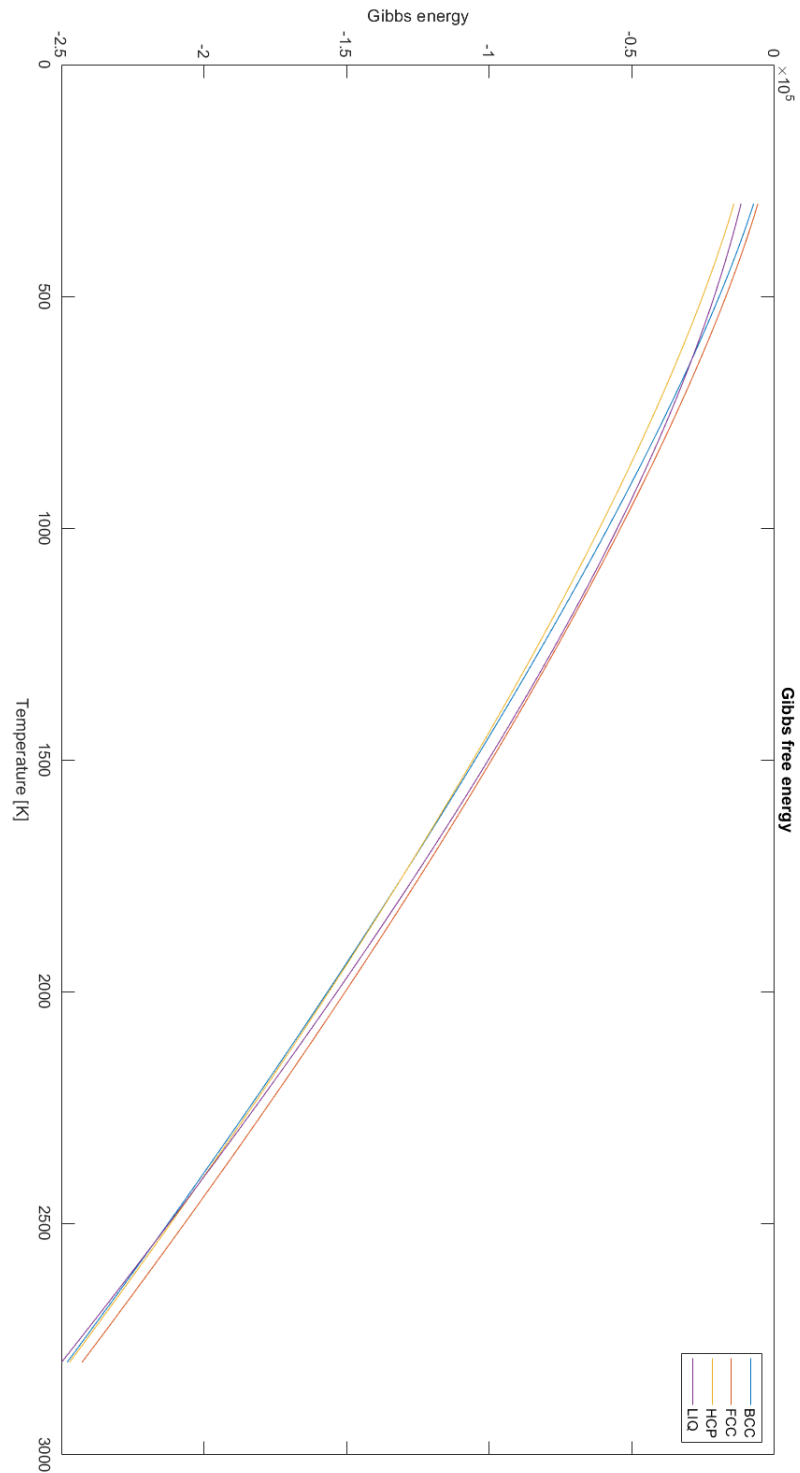
V této části prezentujeme porovnání fázových diagramů některých binárních slitin s napočítanými Gibbsovými energiemi. Koncentrace se při těchto výpočtech volně mění tak, abychom našli globální minimum Gibbsovy energie dané fáze. Oproti kompletním fázovým diagramům vidíme z Gibbsovy energie pouze stav s nejnižší možnou energií, tedy takový stav, který je při dané teplotě, tlaku a složení nejstabilnější. Pro lepší porovnání fázových diagramů by tedy bylo potřeba ještě z teplotních závislostí energie fázový diagram dotvořit. To je ale nad rámec této práce a slouží to jako námět k dalšímu pokračování.

Z minima Gibbsovy energie můžeme určit, které fáze jsou stabilní a budou se při daných podmínkách objevovat. První systém, který jsme prozkoumali je slitina Hf-Zr. Fázový diagram této slitiny je na obrázku 15. Slitina Hf-Zr je dokonale mísitelná na celé škále koncentrací, je tedy vhodným příkladem pro porovnání napočítané energie s fázovým diagramem.

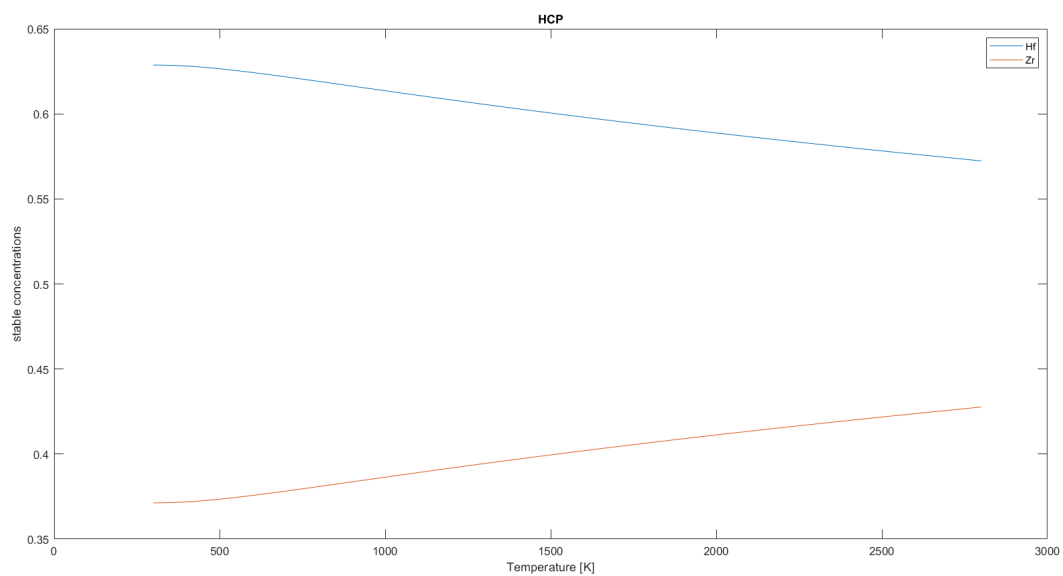


Obrázek 15: Fázový diagram slitiny Hf-Zr získaný z databáze fázových diagramů [33]. Na diagramu s rostoucí teplotou vidíme výskyt 3 fází - HCP, BCC a kapalnou fázi.

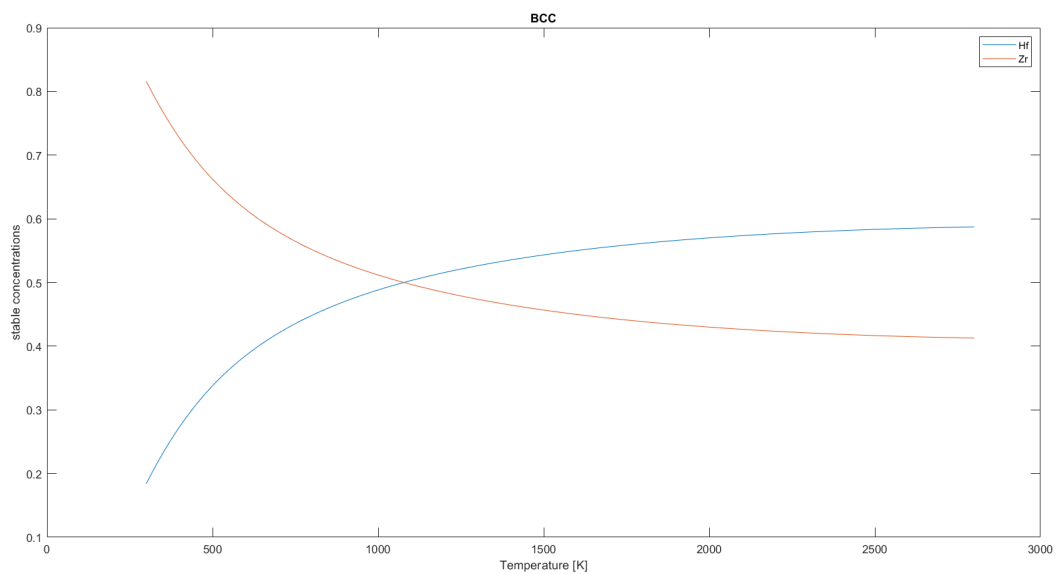
Výsledky, které jsme pro tuto slitinu získali, jsou na obrázcích 16, 17, 18, 19.



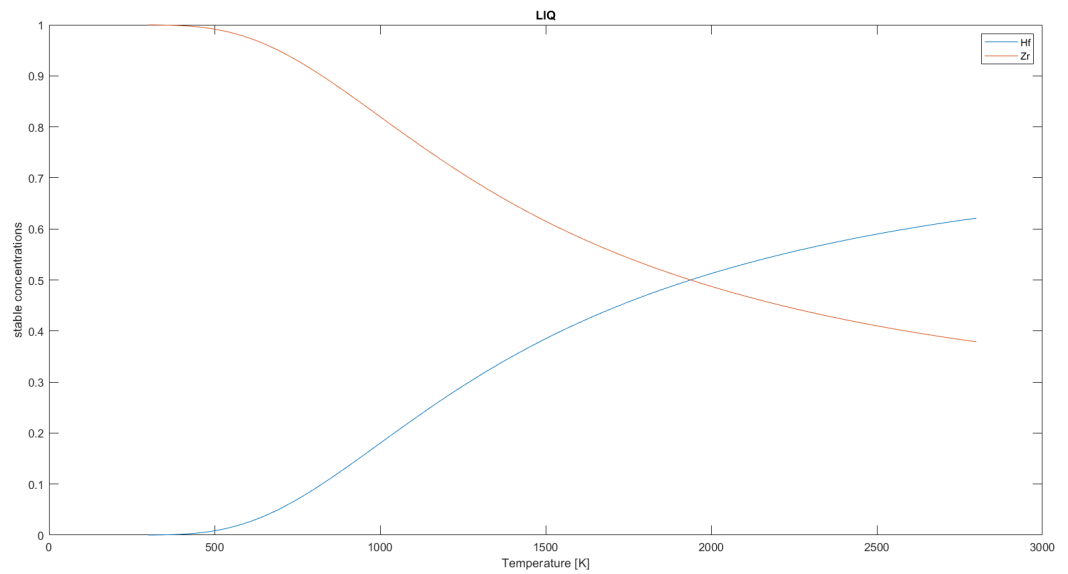
Obrázek 16: Napočítaná Gibbsova energie pro slitinu Hf - Zr při volné koncentraci prvků. Na obrázku jsou křivky BCC (modrá), FCC (červená), HCP (žlutá) a kapalná fáze (fialová). Křivka BCC a HCP se protínají nad 1500 K, křivka kapalná fáze a BCC nad 2500 K.



Obrázek 17: Složení HCP fáze napočítané z Gibbsovy energie. Graf ukazuje koncentraci, při které je energie systému v dané fázi nejnižší.



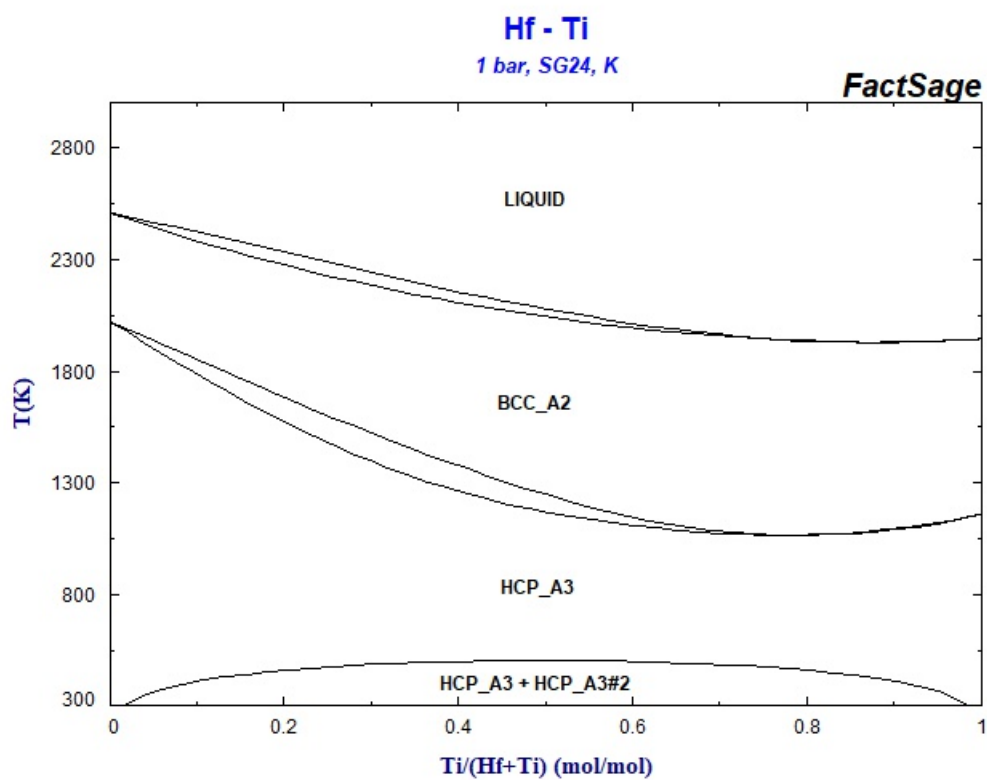
Obrázek 18: Složení BCC fáze napočítané z Gibbsovy energie. Graf ukazuje koncentraci, při které je energie systému v dané fázi nejnižší.



Obrázek 19: Složení kapalné fáze napočítané z Gibbsovy energie. Graf ukazuje koncentraci, při které je energie systému v dané fázi nejnižší.

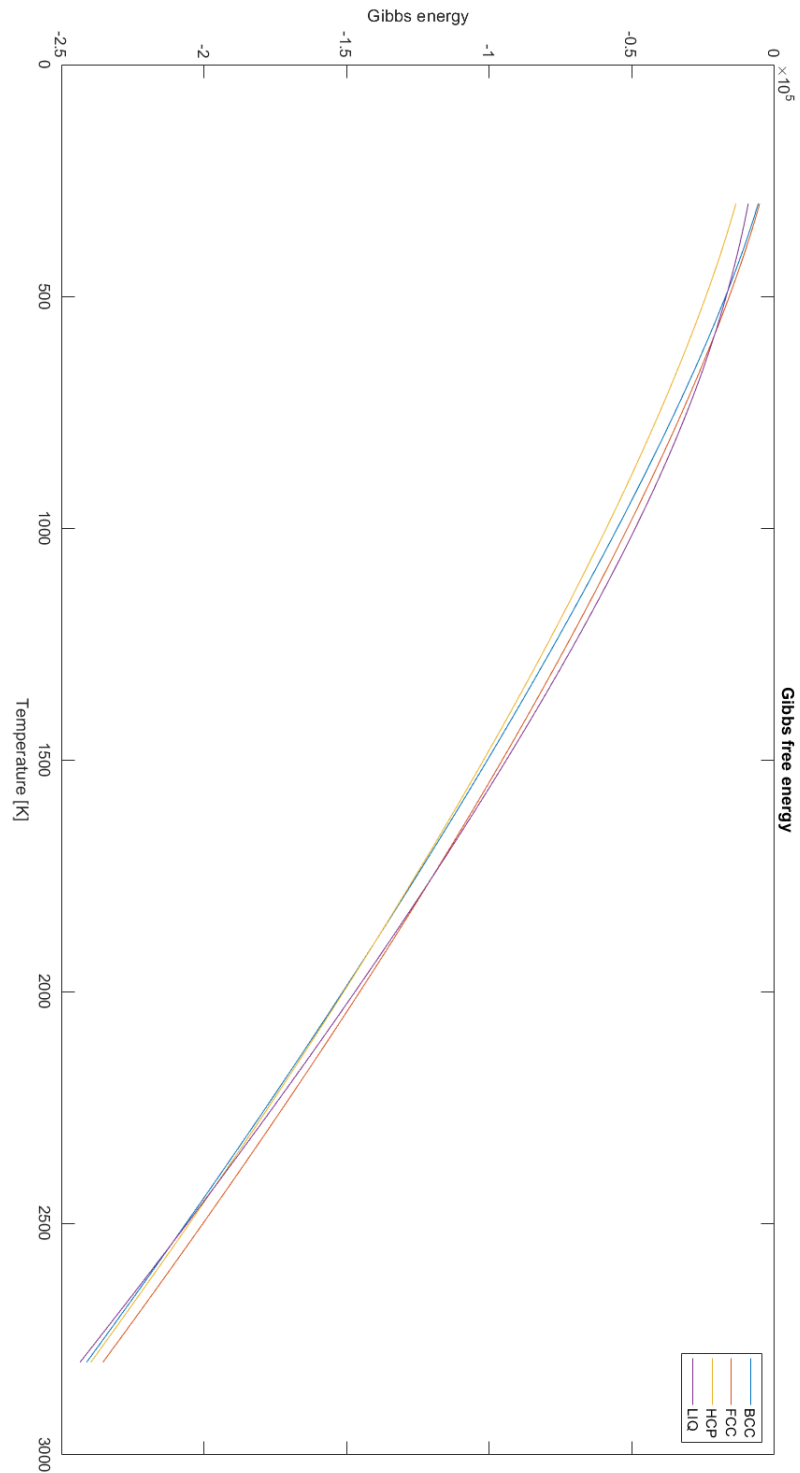
Dle našich výpočtů nabývá slitina minimální energie při teplotě do 1500 K v HCP fázi, poté přechází v BCC fázi a nad 2500 K v kapalnou fázi. Zároveň jsme schopni určit rovnovážnou koncentraci jednotlivých fází.

Další systém, který jsme prozkoumali, je slitina Hf - Ti. Fázový diagram této slitiny je na obrázku 20.

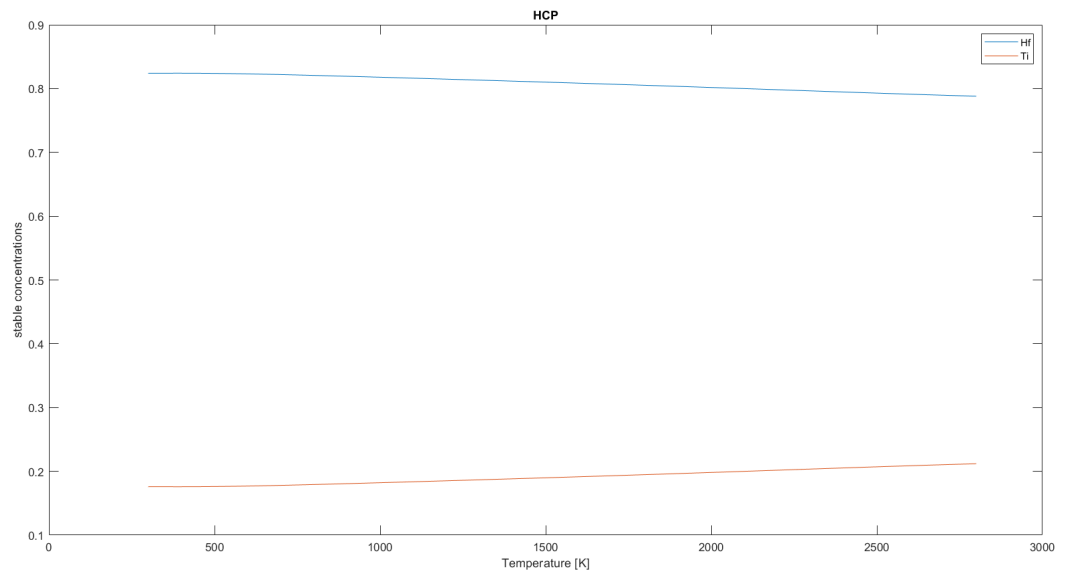


Obrázek 20: Fázový diagram slitiny Hf-Ti získaný z databáze fázových diagramů [33]. Na diagramu s rostoucí teplotou vidíme výskyt 3 fází - HCP, BCC a kapalnou fázi. Fáze HCP_A3 a HCP_A3#2 se liší koncentrací prvků.

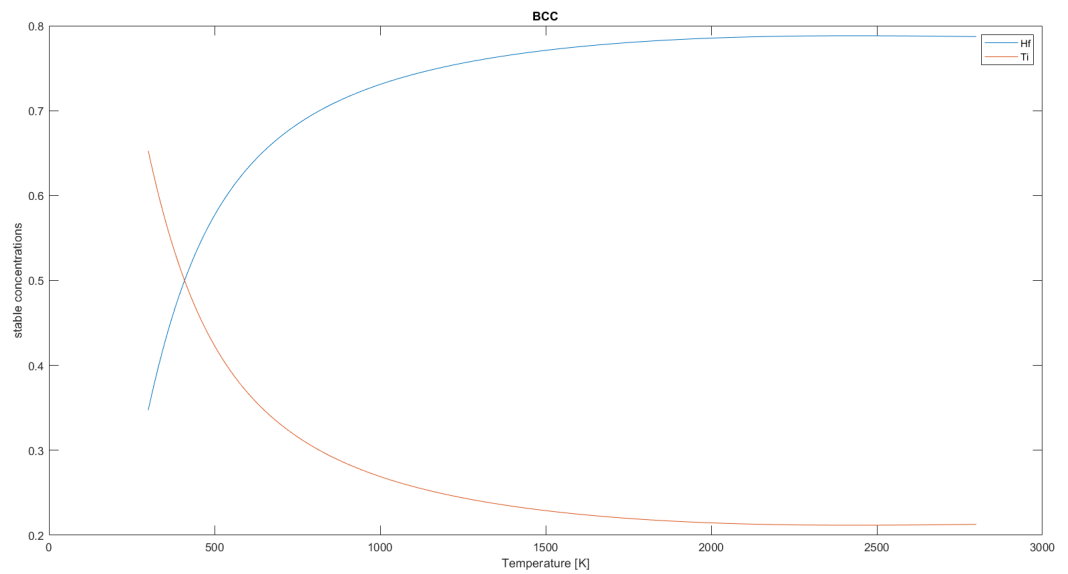
Napočítané výsledky, Gibbsova energie a složení jednotlivých fází, jsou na obrázcích 21, 22, 23, 24.



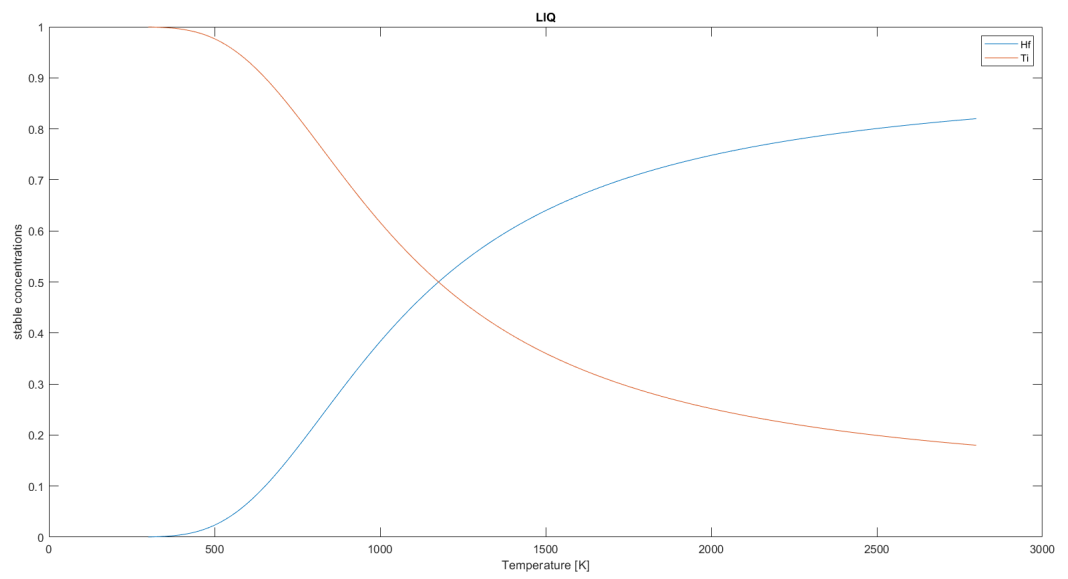
Obrázek 21: Napočítaná Gibbsova energie pro slitinu Hf - Ti při proměnné koncentraci. Na obrázku jsou křivky BCC (modrá), FCC (červená), HCP (žlutá) a kapalné fáze (fialová). Křivka BCC a HCP se protínají nad 1700 K, křivka kapalné fáze a BCC nad 2500 K.



Obrázek 22: Složení HCP fáze napočítané z Gibbsovy energie. Graf ukazuje koncentraci, při které je energie systému v dané fázi nejnižší.



Obrázek 23: Složení BCC fáze napočítané z Gibbsovy energie. Graf ukazuje koncentraci, při které je energie systému v dané fázi nejnižší.



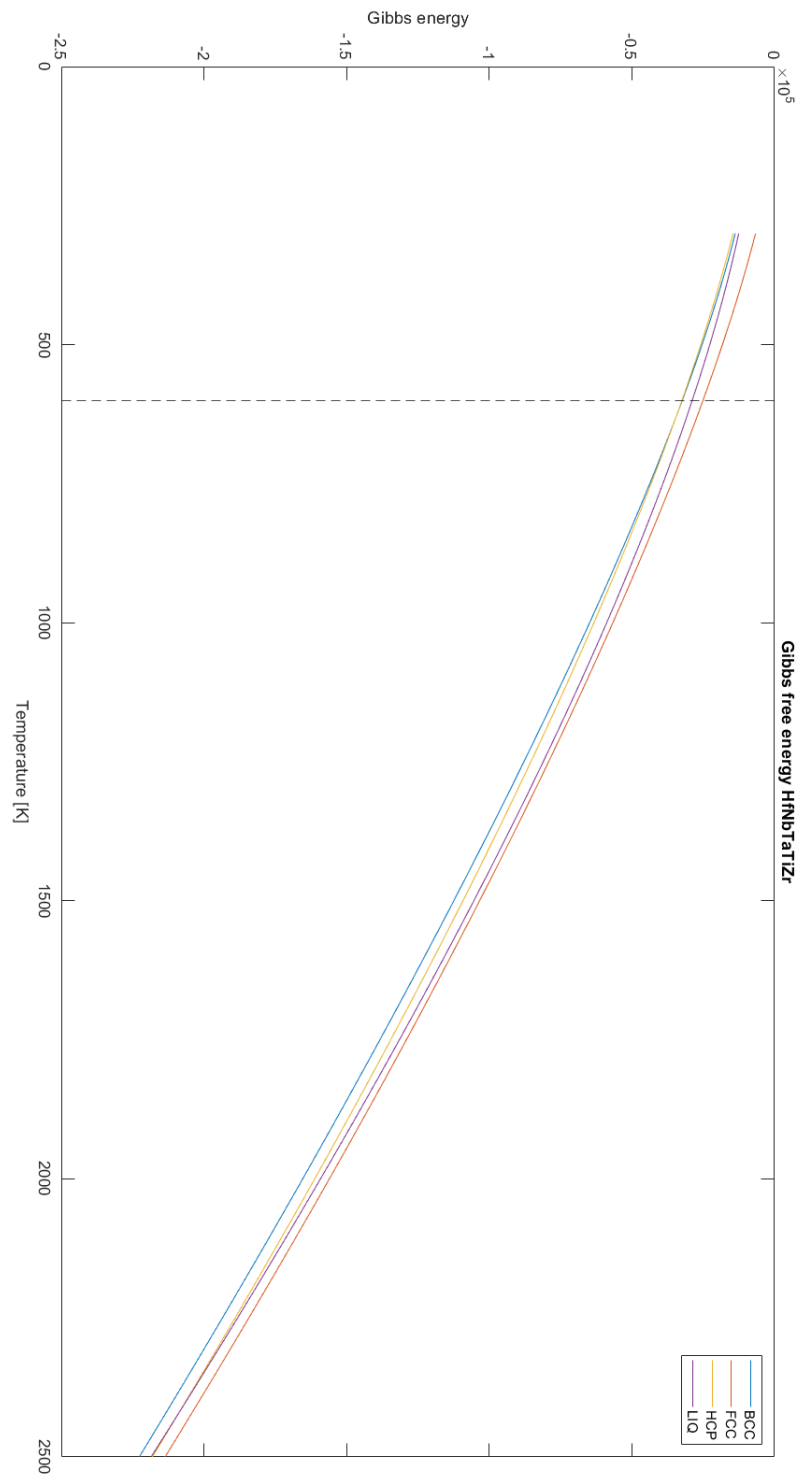
Obrázek 24: Složení kapalné fáze napočítané z Gibbsovy energie. Graf ukazuje koncentraci, při které je energie systému v dané fázi nejnižší.

3.3 Gibbsova energie HEAs

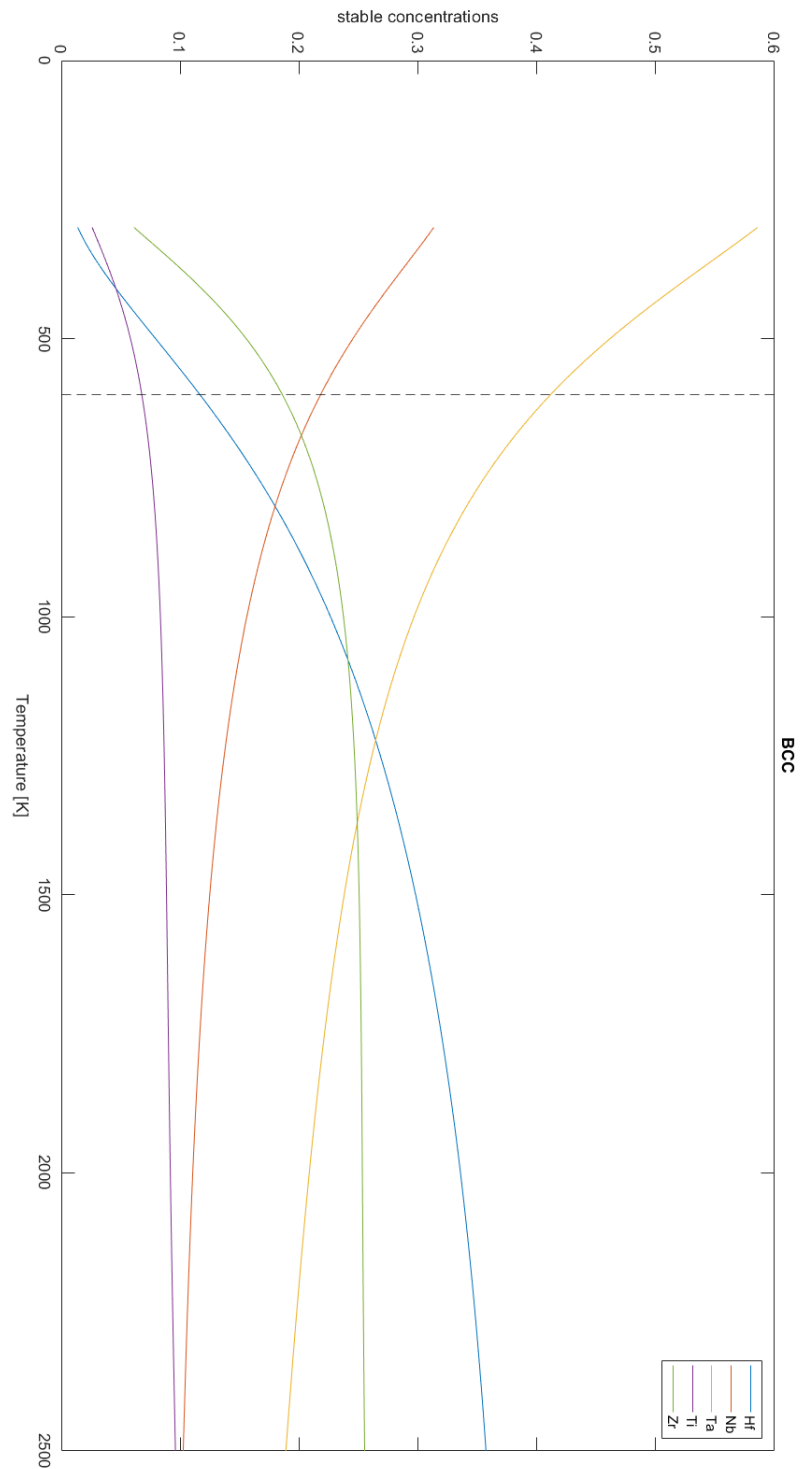
Pravdivost našeho modelu jsme porovnávali s články, které se zabývají analýzou fázového složení slitiny HfNbTaTiZr při pokojových a vyšších teplotách. Zejména se jedná o články [34, 35]. Analyzována byla ekvimolární slitina HfNbTaTiZr připravena obloukovým tavením v argonové atmosféře. Vzorky byly žháný pro dosažení maximální homogenity. Poté byly nařezány a pomocí rentgenové difrakce byla provedena fázová analýza. Bylo zjištěno, že slitina je při pokojové teplotě jednofázová s BCC mřížkou. Zahříváním nad 820 K dochází k rozpadu BCC fáze na BCC matrix, BCC Ta-Nb rich a HCP Zr-Hf rich fáze. BCC matrix je fáze s převážně rovnoměrným zastoupením prvků, BCC Ta-Nb rich je obohacena o tantal a niob, HCP Zr-Hf rich je obohacena o zirkonium a hafnium, jak je naznačeno na obrázku 1. Analýza fází v rozsahu 1300 - 1750 K naznačuje rozpad HCP i BCC obohacených fází, místo kterých začínají vznikat Hf-Zr-Ti FCC fáze. Základní BCC fáze je stále přítomná [34, 35]. Složení napočítaných fází je v porovnání s tabulkou 1 a se články [34, 35] v soulasu. HCP Hf-Zr rich by měla obsahovat okolo 40 % hafnia a zirkonia, minoritní prvky do 10 %. BCC matrix by měla obsahovat všechny prvky rozsahu 15-25 %. FCC Hf-Zr-Ti fáze by měla mít okolo 30 % hafnia a zirkonia a okolo 15 % titanu.

Phase		Ta (at.%)	Nb (at.%)	Ti (at.%)	Zr (at.%)	Hf (at.%)
Ta-Nb-rich BCC	TEM-EDX	42.81	29.67	15.27	5.32	6.93
	APT	38.52	33.44	17.46	4.05	6.53
	CALPHAD	40.95	40.57	12.22	3.54	2.73
Hf-Zr-rich HCP	TEM-EDX	7.62	0.75	10.43	43.99	37.21
	APT	5.87	0.39	9.31	49.04	35.39
	CALPHAD	0.57	0.92	27.21	35.27	36.02
Matrix BCC	TEM-EDX	21.10	13.37	22.09	20.28	23.16
	APT	20.53	21.10	20.10	19.50	18.77

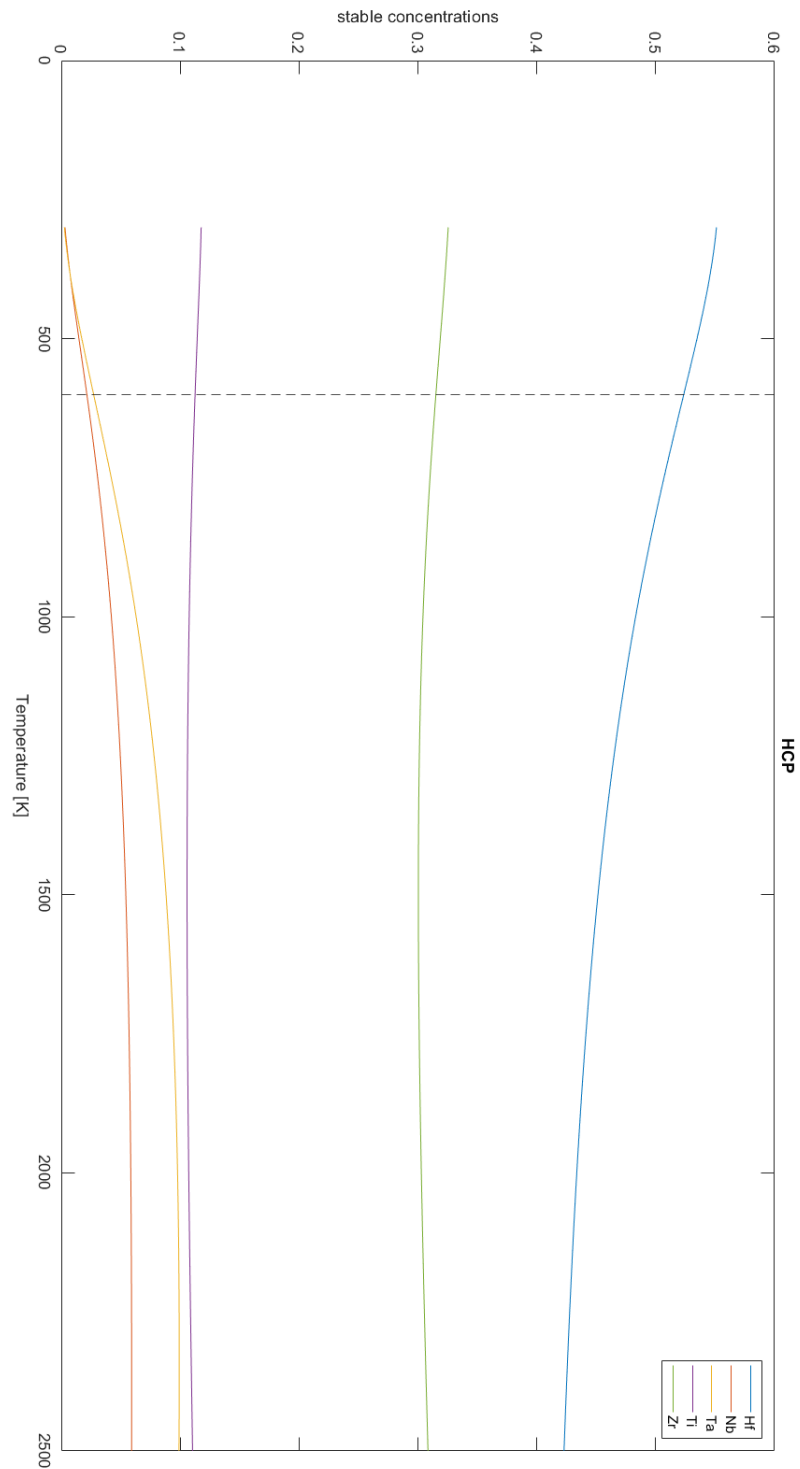
Tabulka 1: Zastoupení fází ve slitině HfNbTaTiZr při 1000 K. Zastoupení prvků ve fázích bylo určeno pomocí Atom Probe Tomography (APT), Transmission Electron Microscopy (TEM) a pomocí modelování (CALPHAD) [34, 35].



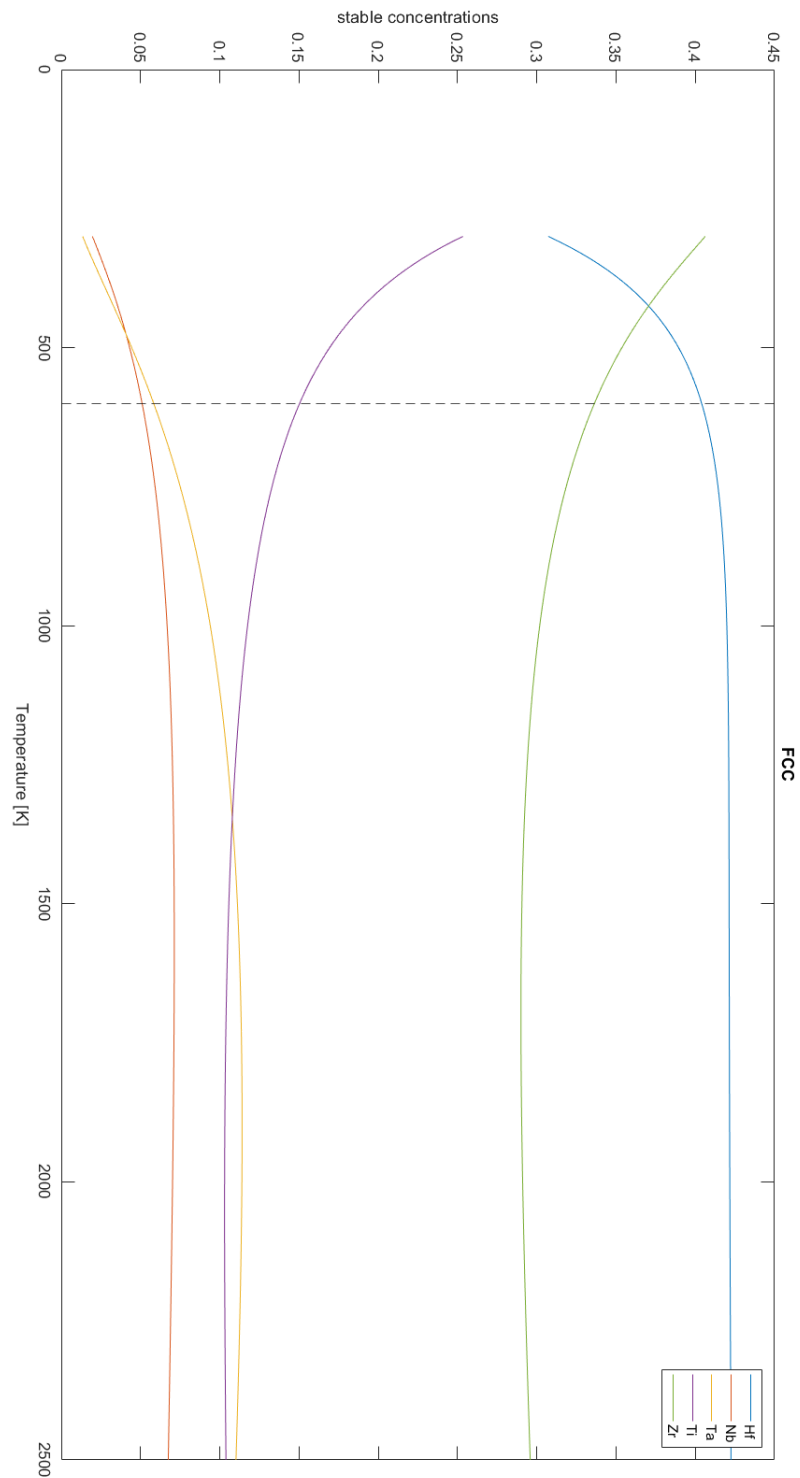
Obrázek 25: Napočítaná Gibbsova energie pro slitinu HfNbTaTiZr při volných koncentracích. Na obrázku jsou křivky BCC (modrá), FCC (červená), HCP (žlutá) a kapalná fáze (fialová). Křivka BCC a HCP se protínají nad 600 K (černá křivka).



Obrázek 26: Napočítané složení stabilní BCC fáze. Na obrázku jsou křivky Hf (modrá), Nb (červená), Ta (žlutá), Ti (fialová) a Zr (zelená). Přechod z HCP do BCC je znázorněn černou křivkou.



Obrázek 27: Napočítané složení stabilní HCP fáze. Na obrázku jsou křivky Hf (modrá), Nb (červená), Ta (žlutá), Ti (fialová) a Zr (zelená). Přechod z HCP do BCC je znázorněn černou křivkou.



Obrázek 28: Napočítané složení stabilní FCC fáze. Na obrázku jsou křivky Hf (modrá), Nb (červená), Ta (žlutá), Ti (fialová) a Zr (zelená). Přechod z HCP do BCC je znázorněn černou křivkou.

Z obrázku 25 vyplývá, že nejstabilnější fází je při teplotách do 600 K fáze HCP a nad 600 K je to fáze BCC. Koncentrace prvků v HCP i BCC fázích je na obrázcích 26 a 27. HCP fáze je dominantně složená z hafnia (40 - 50 %) a zirkonia (30 %). Titan je zastoupen zhruba 10 %. Zbylé prvky jsou zastoupeny minimálně. BCC fáze obsahuje zirkonium, hafnium i tantal okolo 20 - 30 %, titan se drží stabilně na 10 % a niob s teplotou klesá z 20 % na 10 %. FCC má vyšší Gibbsovu energii než BCC a HCP fáze a by tak měla být méně stabilní. Její složení je primárně 35 - 40 % hafnia a zirkonia, ostatní prvky jsou okolo 10 %.

Závěr

V úvodu práce jsem se zabýval teoretickým popisem slitin s vysokou entropií. Je popsán charakter těchto slitin z pohledu fyzikální metalurgie, zásadní jevy při formování slitin a jsou zmíněny možnosti modelování těchto slitin, zejména pak metoda CALPHAD a DFT. Dále jsou objasněna fázová pravidla a zejména podmínky rovnováhy několikafázového systému. V podkapitole termodynamika slitin s vysokou entropií byl objasněn model, ze kterého vychází CALPHAD modelování. Klíčovým elementem je výpočet Gibbsovy volné energie. Dále jsou probrány stabilní a metastabilní stavy, odpovídající lokálním a globálním maximům Gibbsovy energie.

Práce pokračuje analýzou výsledků dosažený modelováním pro unární, binární a více prvkové slitiny. Pro unární slitiny Hf, Nb, Ta, Ti, Zr jsou vykresleny závislosti Gibbsovy energie na teplotě. Z minima energie lze najít takový stav systému, ve kterém je systém v rovnováze. Výsledky pro unární slitiny odpovídají experimentálním poznatkům o těchto prvcích. Dále jsou popsány binární slitiny Hf-Zr, Hf-Ti. Pro dané slitiny byly napočítány Gibbsovy energie a stabilní koncentrace prvků ve strukturách BCC, FCC, HCP a v kapalně fázi. Na závěr byla prozkoumána slitina HfNbTaTiZr, zejména jsem se zaměřil na hledání minima energie a nejstabilnější fáze. Jako pro binární slitiny jsou napočítány stabilní koncentrace prvků ve strukturách BCC, FCC, HCP a v kapalně fázi.

Pro další pokračování je potřeba zpřesnit výpočet celkové energie. Pro přesnější výpočet je potřeba nalézt binární interakční členy. Tyto členy by bylo nejpřesnější určit z DFT výpočtů a to jako členy rozvoje entalpie, entropie a tepelné kapacity. Pro binární slitiny je potřeba dokončit výpočty Gibbsovy energie pro celé spektrum koncentrací a určit závislost Gibbsovy energie na koncentraci. Do termodynamické databáze je potřeba zahrnout další fáze, zejména intermetaliky a fáze se stejnou strukturou ale odlišnou koncentrací. Zároveň lze databázi rozšířit o další prvky. V poslední řadě bych doporučil připravit slitinu bulk slitiny HfNbTaTiZr a experimentálně ověřit fázové složení při různých teplotách.

Reference

- [1] GAO, Michael C., Jien-Wei YEH, Peter K. LIAW a Yong ZHANG, ed. High-Entropy Alloys [online]. Cham: Springer International Publishing, 2016 [cit. 2021-03-09]. ISBN 978-3-319-27011-1. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-27013-5
- [2] ABBASCHIAN, Reza, Lara ABBASCHIAN a Robert REED-HILL. Physical Metallurgy Principles. 4th ed. Stamford: Cengage Learning, 2009. ISBN 978-0-495-08254-5.
- [3] LI-SHENG, Zhang, Mao GUO-LIANG, Fu LI-CHAO a Tian JING-YI. Recent Progress in High-entropy Alloys. *Advanced Materials Research*. 2013, 2013(631-632), 227-232. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.631-632.227
- [4] MURTY, B.S., J.W. YEH a S. RANGANATHAN. High-Entropy Alloy Solid Solutions. *High Entropy Alloys* [online]. Elsevier, 2014, 2014, s. 91-118 [cit. 2021-6-29]. ISBN 9780128002513. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-800251-3.00006-7
- [5] SWALIN, R. A. a Allen L. KING. Thermodynamics of Solids. *American Journal of Physics* [online]. 1962, 30(10), 778-778 [cit. 2021-6-30]. ISSN 0002-9505. Dostupné z: doi:10.1119/1.1941797
- [6] ZHANG, Y., X. YANG a P. K. LIAW. Alloy Design and Properties Optimization of High-Entropy Alloys. *JOM* [online]. 2012, 64(7), 830-838 [cit. 2021-7-2]. ISSN 1047-4838. Dostupné z: doi:10.1007/s11837-012-0366-5
- [7] YE, Y.F., C.T. LIU a Y. YANG. A geometric model for intrinsic residual strain and phase stability in high entropy alloys. *Acta Materialia* [online]. 2015, 94, 152-161 [cit. 2021-7-2]. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2015.04.051
- [8] ZHANG, Y., Z. P. LU, S. G. MA, P. K. LIAW, Z. TANG, Y. Q. CHENG a M. C. GAO. Guidelines in predicting phase formation of high-entropy alloys. *MRS Communications* [online]. 2014, 4(2), 57-62 [cit. 2021-7-2]. ISSN 2159-6859. Dostupné z: doi:10.1557/mrc.2014.11
- [9] ZHANG, Yong, Ting Ting ZUO, Zhi TANG, Michael C. GAO, Karin A. DAHMEN, Peter K. LIAW a Zhao Ping LU. Microstructures and properties of

- high-entropy alloys. *Progress in Materials Science* [online]. 2014, 61, 1-93 [cit. 2021-7-2]. ISSN 00796425. Dostupné z: doi:10.1016/j.pmatsci.2013.10.001
- [10] LUO, Qun, Cong ZHAI, Dongke SUN, Wei CHEN a Qian LI. Interpolation and extrapolation with the CALPHAD method. *Journal of Materials Science & Technology* [online]. 2019, 35(9), 2115-2120 [cit. 2021-7-3]. ISSN 10050302. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmst.2019.05.016
- [11] OTTO, F., Y. YANG, H. BEI a E.P. GEORGE. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys. *Acta Materialia* [online]. 2013, 61(7), 2628-2638 [cit. 2021-7-3]. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2013.01.042
- [12] SENKOV, O.N., J.D. MILLER, D.B. MIRACLE a C. WOODWARD. Accelerated exploration of multi-principal element alloys with solid solution phases. *Nature Communications* [online]. 2015, 6(1) [cit. 2021-7-3]. ISSN 2041-1723. Dostupné z: doi:10.1038/ncomms7529
- [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. 2021-7-3]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2011.02.171
- [14] MARTIN, Richard M. *Electronic Structure* [online]. Cambridge University Press, 2012 [cit.2021-7-5]. ISBN 9780521534406. Dostupné z: doi:10.1017/CBO9780511805769
- [15] LUNDQVIST, Stig a Norman H. MARCH. *Theory of the inhomogeneous electron gas*. New York: Plenum Press, c1983. ISBN 0306412071.
- [16] KOHN, W. a L. J. SHAM. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Physical Review* [online]. 1965, 140(4A), A1133-A1138 [cit. 2021-7-7]. ISSN 0031-899X. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRev.140.A1133
- [17] SAKA, Hiroyasu. *Introduction to phase diagrams in materials science and engineering*. Hackensack: World Scientific Publishing Company, 2019. ISBN 9789811203701.
- [18] PTÁČEK, Luděk. *Nauka o materiálu I. 2., opr. a rozš. vyd.* Brno: Akademické nakladatelství CERM, c2003. ISBN 80-7204-283-1.

- [19] CANTOR, B. Multicomponent high-entropy Cantor alloys. *Progress in Materials Science* [online]. 2020 [cit. 2021-03-09]. ISSN 00796425. Dostupné z: doi:10.1016/j.pmatsci.2020.100754
- [20] SAUNDERS, N. a A.P. MIODOWNIK, ed. CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide, Volume 1 [online]. 1. Pergamon, 1998 [cit. 2021-03-22]. ISBN 9780080528434.
- [21] KAUFMAN, Larry a Harvey NESOR. Coupled phase diagrams and thermochemical data for transition metal binary systems — V. *Calphad* [online]. 1978, 2(4), 325-348 [cit. 2021-7-12]. ISSN 03645916. Dostupné z: doi:10.1016/0364-5916(78)90020-2
- [22] VAN DE WALLE, Axel, Chiraag NATARAJ a Zi-Kui LIU. The Thermodynamic Database Database. *Calphad* [online]. 2018, 61, 173-178 [cit. 2021-03-12]. ISSN 03645916. Dostupné z: doi:10.1016/j.calphad.2018.04.003
- [23] DINSDALE, A.T. SGTE data for pure elements. *Calphad* [online]. 1991, 15(4), 317-425 [cit. 2021-03-19]. ISSN 03645916. Dostupné z: doi:10.1016/0364-5916(91)90030-N
- [24] REDLICH, Otto a A. T. KISTER. Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions. *Industrial & Engineering Chemistry* [online]. 1948, 40(2), 345-348 [cit. 2021-03-22]. ISSN 0019-7866. Dostupné z: doi:10.1021/ie50458a036
- [25] LUO, Qun, Cong ZHAI, Dongke SUN, Wei CHEN a Qian LI. Interpolation and extrapolation with the CALPHAD method. *Journal of Materials Science & Technology* [online]. 2019, 35(9), 2115-2120 [cit. 2021-03-23]. ISSN 10050302. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmst.2019.05.016
- [26] CHOI, Soon-Don. Extension of binary analytical equations to ternary ones. *Calphad* [online]. 1988, 12(1), 25-31 [cit. 2021-03-23]. ISSN 03645916. Dostupné z: doi:10.1016/0364-5916(88)90026-0
- [27] LUKAS, Hans Leo, Suzana G. FRIES a Bo SUNDMAN. *Computational thermodynamics: the Calphad method*. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. ISBN 978-0-521-86811-2.
- [28] O'HARA, Andrew a Alexander A. DEMKOV. Oxygen and nitrogen diffusion in α -hafnium from first principles. *Applied Physics Letters* [online]. 2014, 104(21) [cit. 2021-8-1]. ISSN 0003-6951. Dostupné z: doi:10.1063/1.4880657

- [29] BOLLINGER, R. K., B. D. WHITE, J. J. NEUMEIER, et al. Observation of a Martensitic Structural Distortion in V, Nb, and Ta. *Physical Review Letters* [online]. 2011, 107(7) [cit. 2021-8-1]. ISSN 0031-9007. Dostupné z: doi:10.1103/PhysRevLett.107.075503
- [30] MOSELEY, P. T. a C. J. SEABROOK. The crystal structure of β -tantalum. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry* [online]. 1973, 29(5), 1170-1171 [cit. 2021-8-1]. ISSN 0567-7408. Dostupné z: doi:10.1107/S0567740873004140
- [31] HAMPEL, Clifford A. The encyclopedia of the chemical elements. New York: Reinhold Book, [1968].
- [32] HAYNES, William M. a David R. LIDE, ed. CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data. 92nd ed. Boca Raton: CRC Press, c2011. ISBN 978-1-4398-5511-9.
- [33] SGTE - SGTE 2020 Alloy Phase Diagrams. CRCT Centre for Research in Computational Thermochemistry [online]. [cit. 2021-8-2]. Dostupné z: https://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/SGTE2020/SGTE2020_Figs.htm
- [34] YANG, Cheng, Kenta AOYAGI, Huakang BIAN a Akihiko CHIBA. Microstructure evolution and mechanical property of a precipitation-strengthened refractory high-entropy alloy HfNbTaTiZr. *Materials Letters* [online]. 2019, 254, 46-49 [cit. 2021-8-9]. ISSN 0167577X. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2019.07.027
- [35] CHEN, S.Y., Y. TONG, K.-K. TSENG, et al. Phase transformations of HfNbTaTiZr high-entropy alloy at intermediate temperatures. *Scripta Materialia* [online]. 2019, 158, 50-56 [cit. 2021-8-9]. ISSN 13596462. Dostupné z: doi:10.1016/j.scriptamat.2018.08.032