

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: N0715A270014 – Materiálové inženýrství a výrobní technologie

Studijní specializace: Bez specializace

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Výzkum vysokoteplotního chování vysoko-entropických materiálů vyrobených pomocí 3D tisku

Autor: Bc. Jan KOUT

Vedoucí práce: prof. Ing. Ján DŽUGAN, Ph.D.

Akademický rok 2023/2024

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
Fakulta strojní
Akademický rok: 2023/2024

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Jan KOUT**
Osobní číslo: **S22N0027P**
Studijní program: **N0715A270014 Materiálové inženýrství a výrobní technologie**
Téma práce: **Výzkum vysoko-teplotního chování vysoko-entropických materiálů vyrobených pomocí 3D tisku**
Zadávající katedra: **Katedra materiálu a strojírenské metalurgie**

Zásady pro vypracování

1. Teoretická část:
 - 1.1. Úvod do problematiky vysoko-entropických slitin (HEA)
 - 2.1. Aditivní technologie pro tvorbu (HEA)
 - 3.1. Metody charakterizace vysoko-teplotních charakteristik zkoumaných materiálů
 - 4.1. Mikrostrukturní analýzy relevantní pro (HEA)

2. Experimentální část:
 - 2.1. Experimentální materiál a jeho výroba
 - 2.2. Mikrostrukturní charakterizace
 - 3.2. Charakterizace vysoko-teplotního chování
 - 4.2. Sumarizace výsledků a jejich diskuse
 - 5.2. Závěry

Rozsah diplomové práce: **50-70 stran**
Rozsah grafických prací: **fotodokumentace, obrázky**
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

Miracle, D.B., Senkov, O.N.: A critical review of high entropy alloys and related concepts, *Acta Materialia*, 2017, 122, pp. 448–511.

Wu, Z., Bei, H., Pharr, G.M., George, E.P.: Temperature dependence of the mechanical properties of equiatomic solid solution alloys with face-centered cubic crystal structures, *Acta Materialia*, 2014, 81, pp. 428–441.

Otto, F., Dlouhý, A., Somsen, C., ...Eggeler, G., George, E.P.: The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy, *Acta Materialia*, 2013, 61(15), pp. 5743–5755.

Otto, F., Yang, Y., Bei, H., George, E.P.: Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys, *Acta Materialia*, 2013, 61(7), pp. 2628–2638.

George, E.P., Curtin, W.A., Tasan, C.C.: High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms, *Acta Materialia*, 2020, 188, pp. 435–474.

Gorsse, S., Hutchinson, C., Gouné, M., Banerjee, R.: Additive manufacturing of metals: a brief review of the characteristic microstructures and properties of steels, Ti-6Al-4V and high-entropy alloys, *Science and Technology of Advanced Materials*, 2017, 18(1), pp. 584–610.

Vedoucí diplomové práce: **Prof. Ing. Ján Džugan, Ph.D.**
Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Konzultant diplomové práce: **Ing. Michal Brázda**
COMTES FHT a.s.

Datum zadání diplomové práce: **16. října 2023**
Termín odevzdání diplomové práce: **24. května 2024**

L.S.

Doc. Ing. Vladimír Duchek, Ph.D.
děkan

Prof. Ing. Ludmila Kučerová, Ph.D.
vedoucí katedry

Prohlášení o autorství

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě diplomovou práci zpracovanou na závěr studia na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této diplomové práce.

V Plzni dne:

.....

podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu práce prof. Džuganovi za vynaložený čas a úsilí. Rovněž moc děkuji za poskytnuté zázemí k realizaci experimentů.

Velmi si vážím a děkuji Ing. Michalovi Brázdovi za trpělivost, snad mu ji někdy budu moci oplatit.

Děkuji všem kolegům z firmy Comtes FHT, kteří pomáhali se získáváním experimentálních dat.

ANOTAČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

AUTOR	Příjmení Kout	Jméno Jan	
STUDIJNÍ PROGRAM	N0715A270014 – Materiálové inženýrství a výrobní technologie		
VEDOUCÍ PRÁCE	Příjmení (včetně titulů) prof. Ing. Džugan, Ph.D.	Jméno Ján	
PRACOVISŤE	ZČU – FST – KMM		
DRUH PRÁCE	DIPLOMOVÁ	BAKALÁŘSKÁ	Nehodící se škrtněte
NÁZEV PRÁCE	Výzkum vysokoteplotního chování vysoko-entropických materiálů vyrobených pomocí 3D tisku		

FAKULTA	strojní	KATEDRA	KMM	ROK ODEVZD.	2024
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

CELKEM	77	TEXTOVÁ ČÁST	57	GRAFICKÁ ČÁST	20
---------------	----	---------------------	----	----------------------	----

STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK) ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY	<p>Tato diplomová práce obsahuje výzkum mikrostruktury a mechanických vlastností vysoko-entropických materiálů vytvořených pomocí 3D tisku metodou přímé laserové depozice. Byly nalezeny optimální podmínky pro depozici slitin s vysokou entropií na bázi Cr-Nb-Ti-Zr, které byly následně podrobeny zkoušce tahem s využitím miniaturních vzorků. Pomocí vzorků s gradientem chemického složení bylo nalezeno složení vykazující slibné vlastnosti.</p>
KLÍČOVÁ SLOVA ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE	<p>Přímá laserová depozice, vysokoteplotní slitiny, slitiny s vysokou entropií, aditivní výroba, gradient chemického složení.</p>

SUMMARY OF DIPLOMA SHEET

AUTHOR	Surname Kout	Name Jan		
STUDY PROGRAMME	N0715A270014 Materials Engineering and Production Technologies			
SUPERVISOR	Surname (Inclusive of Degrees) prof. Ing. Džugan, Ph.D.	Name Ján		
INSTITUTION	ZČU – FST – KMM			
TYPE OF WORK	DIPLOMA	BACHELOR	Delete when not applicable	
TITLE OF THE WORK	AM Deposited High Entropy Alloys High Temperature Behaviour			

FACULTY	Mechanical Engineering	DEPARTMENT	Materials and Engineering Metallurgy	SUBMITTED IN	2024
----------------	------------------------	-------------------	--------------------------------------	---------------------	------

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

TOTALLY	77	TEXT PART	57	GRAPHICAL PART	20
----------------	----	------------------	----	-----------------------	----

BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS	This thesis contains research on microstructure and mechanical properties of high entropy materials manufactured using 3D printing directed energy deposition method. Optimal deposition conditions have been found for deposition of high entropy alloys based on the Cr-Nb-Ti-Zr system. Promising chemical composition has been found using compositionally graded specimens and tensile testing using miniaturized specimens.
KEY WORDS	Laser directed energy deposition (L-DED), refractory alloys, high entropy alloys (HEA), additive manufacturing (AM), compositional gradient

Obsah

Přehled použitých zkratk a symbolů.....	9
Seznam obrázků	10
Seznam tabulek	13
Úvod.....	15
1 Teoretická část.....	16
1.1 Úvod do problematiky vysoko-entropických slitin (HEA)	16
1.2 Aditivní technologie pro tvorbu HEA	17
1.2.1 Metoda přímé laserové depozice (L-DED, LMD, LENS)	17
1.2.2 Metoda L-PBF.....	26
1.2.3 Metoda EB-PBF	27
1.3 Mikrostrukturní analýzy relevantní pro zkoumané materiály	29
1.3.1 Systém Cr-Nb-Ti-Zr	29
1.3.2 Počítačové modelování slitin na bázi Cr-Nb-Ti-Zr.....	32
1.4 Vysokoteplotní chování zkoumaných materiálů	35
1.4.1 Systém Cr-Nb-Ti-Zr	35
2 Experimentální část	37
2.1 Experimentální materiál a jeho výroba	37
2.2 Mikrostrukturní charakterizace	44
2.3 Charakterizace mechanických vlastností	46
2.4 Výsledky.....	48
2.4.1 Ekvimolární CrNbTiZr.....	48
2.4.2 Gradient CrNbTiZr → CrNbTi ₂ Zr	56
2.4.3 Gradient CrNbTi _{1,5} Zr → Cr _{0,6} NbTi _{1,2} Zr	64
2.5 Sumarizace výsledků a diskuse	71
Závěr.....	72
Seznam použitých zdrojů	73

Přehled použitých zkratk a symbolů

- BCC – Body Centered Cubic (kubická prostorově středěná)
- BJ – Binder Jetting
- BPD – Blown Powder Deposition
- BSE – Backscattered Electrons
- CALPHAD – CALculated PHase Diagram
- CCA – Complex Concentrated Alloys (komplexně koncentrované slitiny)
- DIC – Digital Image Correlation (digitální obrazová korelace)
- EBM – Electron Beam Melting
- EB-PBF – Electron Beam Powder Bed Fusion
- EDX (EDS) – Energiově disperzní analýza charakteristického rentgenového záření (Energy Dispersive X-Ray Analysis/Spectroscopy)
- FCC – Face Centered Cubic (kubická plošně středěná)
- G – Gibbsova energie [J]
- H – entalpie [J]
- HEA – High Entropy Alloys (slitiny s vysokou entropií)
- HIP – Hot Isostatic Pressing
- HRSEM – High Resolution Scanning Electron Microscopy
- L-DED – Laser Directed Energy Deposition
- LENS – Laser Engineered Net Shaping
- LMD – Laser Metal Deposition
- L-PBF – Laser Powder Bed Fusion
- MFF UK – Matematicko-fyzikální fakulta Univerzity Karlovy
- MPEA – Multi-*principal Element Alloys*
- Q – teplo [J]
- RHEA – Refractory High Entropy Alloys (žáruvzdorné slitiny s vysokou entropií)
- S – entropie [JK^{-1}]
- T – termodynamická teplota [K]
- TEM – Transmisní elektronová mikroskopie
- U – vnitřní energie [J]
- VAM – Vacuum Arc Melting
- WAAM – Wire Arc Additive Manufacturing
- XRD – X-Ray Diffraction (Rentgenová difrakce)

Seznam obrázků

Obr. 1: Analýza řezu $(\text{MoNbTa})_x\text{W}_{1-x}$ dokumentovaná pomocí (a) snímku z optického mikroskopu, (b) PF rovnoběžného na směr depozice s maximem intenzity 5,85 MRD; (c) IPF mapy označeného výseku na optickém snímku, (d) chemické složení a tvrdost podél výšky vzorku publikovaného v [30]	20
Obr. 2: Průměrné hodnoty a) průměrů, b) hustot výskytu bublinek He pro jednotlivé materiály v závislosti na hloubce pod povrchem po ozařování ionty He^+ za 900 °C. Publikováno v [32]	21
Obr. 3: Vzorek ekvimolární slitiny HfNbTaTiZr připravený pomocí přímé laserové depozice publikovaný v [33]	22
Obr. 4: Koncentrace a tvrdost v závislosti na výšce vzorku HfNbTaTiZr připraveného pomocí přímé laserové depozice publikovaný v [33]	22
Obr. 5: Průběh koncentrace jednotlivých prvků a tvrdosti HV0.1 na výšce vzorku s gradientem chemického složení připraveného postupným navařením 5 směsí elementárních prášků o koncentraci $\text{Nb}_0\text{Ta}_{34}\text{Ti}_{23}\text{Zr}_{43}$, $\text{Nb}_{10.5}\text{Ta}_{34.25}\text{Ti}_{23}\text{Zr}_{32.25}$, $\text{Nb}_{21}\text{Ta}_{34.5}\text{Ti}_{23}\text{Zr}_{21.5}$, $\text{Nb}_{31.5}\text{Ta}_{34.75}\text{Ti}_{23}\text{Zr}_{10.75}$ a $\text{Nb}_{42}\text{Ta}_{35}\text{Ti}_{23}\text{Zr}_0$ publikované v [34]. Červená písmenka ukazují místa, kde byly pořízeny snímky pomocí SEM	23
Obr. 6: Snímky z SEM s využitím BSE horních (a-d) a dolních (e-h) částí vzorků pro depozici s velikostí posuvové rychlosti depoziční hlavice: a, e) 850 mm/min; b, f) 400 mm/min; c, g) 200 mm/min and d, h) 200 mm/min + přehřev Ti substrátu na 500 °C uvedené v publikaci [23]	24
Obr. 7: a) numerická simulace rozpuštění Ta částice při žhání 1400 °C/24 h; b) měření koncentrace Ta od středu částice pomocí EDS. Snímky z SEM pomocí BSE vzorků po homogenizačním žhání 1400 °C/24 h a rychlém ochlazení z teploty 1200 °C: b) horní a e) spodní část vzorku s posuvovou rychlostí 850 mm/min; c) horní a f) spodní část vzorku s posuvovou rychlostí 200 mm/min. Prezentováno v publikaci [23]	25
Obr. 8: (a) schéma záporného zaostření elektronového svazku, povrch vytvořených vzorků s posuvovou rychlostí (b) 4,0 m/s; (c) 3,5 m/s; (d) 3,0 m/s; (e) 2,5 m/s [49]	28
Obr. 9: Automatické zaostření laseru v experimentálním zařízení použité pro depozici vzorků Insstek MX-Lab [47]	29
Obr. 10: Snímky mikrostruktury slitiny CrNbTiZr připravené pomocí VAM+HIP, (a,b) ve stavu po homogenizačním žhání, (b,c) ve stavu po 50 % deformaci po zkoušce tlakem při teplotě 1273 K, pořízené v režimu BSE na SEM. Převzato z [1, 2].	30
Obr. 11: Výsledky kombinované EDS/EBSD analýzy pro odlévanou CrNbTiZr ve stavu po homogenizačním žhání, (a) je hodnocený snímek, (b) fázové mapy (tmavá oblast bcc, světlá fcc) a konečně (c-f) EDS kompoziční mapy pro jednotlivé prvky, přičemž světlejší oblasti odpovídají vyšší koncentraci. Převzato z [1].	31
Obr. 12: Rentgenové difraktogramy slitiny CrNbTiZr připravené pomocí VAM+HIP ve stavu (a) po homogenizačním žhání při teplotě 1473 K, (b) po zkoušce tlakem při teplotě 1273 K [2].	32
Obr. 13: Simulovaný rovnovážné fázový diagram pro slitinu CrNbTiZr publikovaný v [1]. .	33
Obr. 14: Diagram napětí – deformace pro slitinu CrNbTiZr pro vzorky zkoušené tlakem při různých teplotách. Rychlost deformace $0,001 \text{ s}^{-1}$. Převzato z [2]	35

Obr. 15: Měrná mez kluzu vybraných slitin v závislosti na teplotě. Převzato z [2].	36
Obr. 16: Použité zařízení k depozici experimentálního materiálu Insstek MX-Lab [51]	38
Obr. 17: Vzorky ze slitiny CrNbTiZr po depozici. Jsou publikovány výsledky analýzy vzorku 5.1, tj. nejbliže ke čtenáři. Ostatní vzorky sloužily k optimalizaci parametrů a nejsou v této práci zahrnuty.	40
Obr. 18: Příklad vzorků s gradientem chemického složení po depozici.	40
Obr. 19: Trajektorie pohybu depoziční hlavice při tisku výplně.	42
Obr. 20: Kalibrace parametru P pro zásobník 1 (Feeder 1) naplněný směsí CrNbTiZr připravenou smícháním elementárních prášků.	43
Obr. 21: Kalibrace parametru P pro zásobník 2 (Feeder 2) naplněný práškem Ti splňující označení grade 1 dle ASTM B348.	43
Obr. 22: Schéma charakterizace mikrostruktury, fázového a chemického složení.	45
Obr. 23: Geometrie použitých zkušebních těles pro zkoušku tahem. Uvedené rozměry jsou v mm.	46
Obr. 24: Orientace, značení a hladina odběru miniaturních zkušebních tělísek pro zkoušku tahem.	47
Obr. 25: Mikročistota slitiny CrNbTiZr deponované při výkonu 500 W ve stavu po depozici bez tepelného zpracování (as-deposited). Snímek pořízený pomocí OM.	48
Obr. 26: Průběh koncentrace jednotlivých prvků měřené podél osy Z pomocí plošné EDS slitiny CrNbTiZr deponované při 500 W ve stavu po depozici bez tepelného zpracování (as-deposited).	49
Obr. 27: Průběh tvrdosti HV1 měřené podél osy Z slitiny CrNbTiZr deponované při 500 W ve stavu po depozici bez tepelného zpracování (as-deposited).	49
Obr. 28: Pozorovaná mikrostruktura v SEM pomocí BSE režimu slitiny CrNbTiZr deponované při 500 W ve stavu po depozici bez tepelného zpracování (as-deposited). V pravém horním rohu je uvedena pozice v ose Z v mm.	50
Obr. 29: (a) hodnocený snímek, (b) EDS mapy chemického složení, (c-d) EDS kompoziční mapy pro jednotlivé prvky spodní části slitiny CrNbTiZr deponované při 500 W ve stavu bez tepelného zpracování (as-deposited). Světlý kontrast značí vyšší koncentraci.	51
Obr. 30: (a) hodnocený snímek, (b) EDS mapy chemického složení, (c-d) EDS kompoziční mapy pro jednotlivé prvky horní části slitiny CrNbTiZr deponované při 500 W ve stavu bez tepelného zpracování (as-deposited). Světlý kontrast značí vyšší koncentraci.	52
Obr. 31: Rentgenové difraktogramy jednotlivých částí slitiny CrNbTiZr deponované při 500 W ve stavu po depozici bez tepelného zpracování (as-deposited).	53
Obr. 32: Křivky závislosti napětí na deformaci slitiny CrNbTiZr ve stavu as-deposited namáhané tahem při pokojové teplotě (RT) a teplotě 800 °C.	54
Obr. 33: Vlevo: lomová plocha zkušebního tělíska odebraného z horní části slitiny CrNbTiZr po zkoušce tahem při teplotě 800 °C - (a) malé zvětšení ukazuje přehled iniciačních míst štěpných trhlin, (b) detailní snímek dokumentuje výskyt tvárně porušených míst s typicky důlkovou morfologií. Vpravo: lomová plocha zkušebního tělíska odebraného ze spodní části slitiny CrNbTiZr po zkoušce tahem při teplotě 23 °C (RT) - (c) přehled při zvětšení 100×, (d) detailní snímek fazet štěpného lomu.	55

Obr. 34: Mikročistota slitiny s gradientem složení CrNbTiZr → CrNbTi ₂ Zr ve stavu as-deposited. Snímek pořízený pomocí OM.....	56
Obr. 35: Průběh tvrdosti HV1 měřené podél osy Z slitiny s gradientem složení CrNbTiZr → CrNbTi ₂ Zr ve stavu po depozici bez tepelného zpracování (as-deposited).	57
Obr. 36: Průběh koncentrace jednotlivých prvků měřené podél osy Z slitiny s gradientem složení CrNbTiZr → CrNbTi ₂ Zr ve stavu as-deposited.....	57
Obr. 37: Pozorovaná mikrostruktura v BSE režimu slitiny s gradientem složení CrNbTiZr → CrNbTi ₂ Zr ve stavu po depozici bez tepelného zpracování (as-deposited). V pravém horním rohu je uvedena pozice v ose Z v mm.	58
Obr. 38: (a) hodnocený snímek, (b) EDS mapy, (c-d) EDS kompoziční mapy pro jednotlivé prvky spodní části slitiny s gradientem složení CrNbTiZr → CrNbTi ₂ Zr ve stavu po depozici bez tepelného zpracování (as-deposited). Pozice odpovídá přibližně ekvimolárnímu složení CrNbTiZr. Světlý kontrast značí vyšší koncentraci daného prvku.	59
Obr. 39: (a) hodnocený snímek, (b) EDS mapy, (c-d) EDS kompoziční mapy jednotlivých prvků horní části slitiny s gradientem složení CrNbTiZr → CrNbTi ₂ Zr ve stavu po depozici bez tepelného zpracování (as-deposited). Pozice odpovídá přibližně složení CrNbTi ₂ Zr. Světlý kontrast značí vyšší koncentraci daného prvku.	60
Obr. 40: Rentgenové difraktogramy oblastí s rozdílnou koncentrací Ti podél osy Z slitiny s gradientem složení CrNbTiZr → CrNbTi ₂ Zr ve stavu po depozici bez tepelného zpracování (as-deposited).	61
Obr. 41: Křivky závislosti napětí na deformaci slitiny s gradientem složení CrNbTiZr → CrNbTi ₂ Zr ve stavu as-deposited namáhané tahem při pokojové teplotě (RT) a teplotě 800 °C pro jednotlivé zkoumané hladiny.	62
Obr. 42: Mikrostruktura lomových ploch s přítomností vnitřních materiálových defektů studované slitiny po zkoušce tahem provedené při (a,b) RT, (c,d) 800 °C.....	63
Obr. 43: Pozorovaná mikrostruktura pomocí BSE režimu (a) horní části a (b) spodní části studované slitiny, (c) snímek mikročistoty z OM.	64
Obr. 44: (a) hodnocený snímek, (b) EDS mapy, (c-d) EDS kompoziční mapy jednotlivých prvků horní části slitiny studované slitiny, (g) hodnocený snímek, (h) EDS mapy, (i-l) EDS kompoziční mapy jednotlivých prvků spodní části studované slitiny.....	66
Obr. 45: Průběh koncentrací jednotlivých přítomných prvků ve studované slitině podél osy Z.	66
Obr. 46: Průběh tvrdosti HV1 měřené podél osy Z studované slitiny.	67
Obr. 47: Rentgenové difraktogramy získané v jednotlivých hladinách podél osy Z studovaného materiálu.....	68
Obr. 48: Křivky závislosti napětí na deformaci studované slitiny namáhané tahem při pokojové teplotě (RT) a teplotě 800 °C pro jednotlivé zkoumané hladiny.....	69
Obr. 49: Lomové plochy odpovídající zkušební vzorkům z hladiny M zkoušené za (a,b) pokojové teploty (RT) a za (c, d) teploty 800 °C.....	69

Seznam tabulek

Tab. 1: Seznam publikovaných prací o úspěšné depozici RHEA pomocí 3D tisku metodou přímé laserové depozice	26
Tab. 2: Seznam publikovaných prací o úspěšné depozici RHEA pomocí 3D tisku metodou L-PBF.....	27
Tab. 3: Seznam publikovaných prací o úspěšné depozici RHEA pomocí 3D tisku metodou EBM	27
Tab. 4: Chemické složení slitiny jednotlivých oblastí s rozdílným kontrastem slitiny CrNbTiZr ve stavu po homogenizačním žhánání a po zkoušce tlakem při teplotě 1273 K.....	29
Tab. 5: Počítačové modelování teploty likvidu a solidu, podílu fází ve struktuře při nerovnovážném režimu ochlazování slitiny CrNbTiZr. Publikováno v [1].....	33
Tab. 6: Počítačové modelování chemického složení slitiny CrNbTiZr po nerovnovážném ochlazování. Publikováno v [1].....	33
Tab. 7: Počítačová simulace teplot rovnovážných fázových transformací ve slitině CrNbTiZr [1].	34
Tab. 8: Počítačové modelování chemického složení slitiny CrNbTiZr v režimu rovnovážného ochlazování při teplotě 600 °C a 400 °C. Publikováno v [1].	34
Tab. 9: Smluvní mez kluzu $R_{p0.2}$, napětí při deformaci $\varepsilon = 10\%$ R_{p10} , napětí při deformaci $\varepsilon = 20\%$ R_{p20} a deformace při lomu ε_f pro slitinu CrNbTiZr namáhanou při různých teplotách. Převzato z [2].	36
Tab. 10: EDS plošná analýza průměrného chemického složení výše uvedených mikrostruktur (Obr. 29a-spodní část, Obr. 30a-horní část) slitiny CrNbTiZr deponované při 500 W ve stavu bez tepelného zpracování (as-deposited).....	52
Tab. 11: Chemické složení slitiny jednotlivých oblastí s rozdílným kontrastem (Obr. 29a-spodní část, Obr. 30a-horní část) slitiny CrNbTiZr ve stavu po depozici bez tepelného zpracování (as-deposited). Získáno pomocí plošné EDS mikroanalýzy.	53
Tab. 12: Průměrné hodnoty smluvní meze kluzu v tahu $R_{p0.2}$, meze pevnosti v tahu R_m , tažnosti A a kontrakce Z pro slitinu CrNbTiZr ve stavu as-deposited za pokojové teploty a $T = 800\text{ °C}$	55
Tab. 13: Průměrné chemické složení dvou získaných slitin u vzorku s gradientem chemického složení. Získáno pomocí plošné EDS mikroanalýzy snímku na Obr. 38a (spodní část) Obr. 39a (horní část).....	60
Tab. 14: Chemické složení slitiny jednotlivých oblastí s rozdílným kontrastem (Obr. 38a-spodní část, Obr. 39a-horní část) slitiny s gradientem složení CrNbTiZr \rightarrow CrNbTi ₂ Zr ve stavu po depozici bez tepelného zpracování (as-deposited). Získáno pomocí plošné EDS mikroanalýzy.	61
Tab. 15: Průměrné hodnoty smluvní meze kluzu v tahu $R_{p0.2}$, meze pevnosti v tahu R_m , tažnosti A a kontrakce Z pro slitinu CrNbTiZr ve stavu as-deposited za teploty $T = 800\text{ °C}$. Pro RT je uvedena průměrná hodnota meze pevnosti R_m	63
Tab. 16: Chemické složení horní (Obr. 43a) a spodní části (Obr. 43b) studované slitiny získané pomocí plošné EDS mikroanalýzy.	65

Tab. 17: Chemické složení jednotlivých oblastí ve studované slitině s rozdílným kontrastem slitiny získané pomocí plošné EDS mikroanalýzy.	65
Tab. 18: Chemické složení jednotlivých měřených bodů dle Obr. 43 v oblastech s odlišným kontrastem.	65
Tab. 19: Průměrné hodnoty smluvní meze kluzu v tahu $R_{p0,2}$, meze pevnosti v tahu R_m , tažnosti A a kontrakce Z pro slitinu studovanou slitinu za teploty $T = 800$ °C. Pro RT je uvedena průměrná hodnota meze pevnosti R_m pro hladiny B a T, a kompletní získané hodnoty pro zkušební tělíska odebrané z prostřední hladiny (M).	70

Úvod

Statistická termodynamika je nesmírně krásnou fyzikální teorií, kde do popisu makroskopického chování látek nezbytně prosakuje náhodné chování mikrosvěta. Vědci nakonec tuto zjevnou nepředvídatelnost vývoje systému umějí popisovat pomocí kvantové teorie. Teoretické krásy ovšem mohou přinášet i velmi praktické výsledky. Stejně tak tomu je i u slitin s vysokou entropií, kdy celkem jednoduchý termodynamický princip přináší vynikající vlastnosti výsledných materiálů daleko převyšující komerčně dostupné kovové slitiny. Některé ze slitin s vysokou entropií jsou skutečně velmi nadějnými pro budoucí uplatnění jako materiál pro výrobu součástek vyžadujících zvýšenou korozní odolnost, odolnost vůči degradaci radiací, zvýšenou pevnost za nízkých nebo vysokých teplot. Právě na výzkum pro potřeby vysokoteplotních aplikací cílí tato diplomová práce.

Práce je klasicky členěna do dvou částí – teoretické a praktické. V úvodní kapitole jsou velmi stručně nastíněny základní principy a historie výzkumu materiálů s vysokou entropií. Práce posléze pokračuje svou nejrozsáhlejší kapitolou o aditivních technologiích používaných k tvorbě slitin s vysokou entropií složených na prvcích ze skupiny žárovzdorných kovů Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta a W (Refractory High Entropy Alloys–RHEA). Největší pozornost je věnována přímé laserové depozici (L-DED), neboť tato technologie byla použita k přípravě experimentálního materiálu. Následující kapitola je věnována rozboru systému Cr-Nb-Ti-Zr z hlediska mikrostruktury, fázového složení a mechanických vlastností. Uvedené jsou i výsledky termodynamických numerických simulací. Daný systém je studován v rámci experimentální části.

Z níže prezentovaných výsledků plyne, že na poli aditivně vyrobených RHEA metodou přímé laserové depozice chybí data o tahových zkouškách. K tomu vede několik faktorů. Jednak bohužel většina připravených vzorků obsahuje defekty, které tahové zkoušky znevažují. V druhé řadě jsou materiály natolik křehké, že při výrobě vzorků pro zkoušku tahem praskají nebo k lomu dochází během upínání do zkušebního stroje. Za třetí byly doposud vyrobeny pouze vzorky malých rozměrů jejichž zkoušením by došlo k falešným výsledkům neshodných s normativními postupy. Tato práce si klade za cíl navázat zejména na výsledky [1–3] a doplnit je o zkoušky vlastností za pokojových a vysokých teplot provedených na aditivně vyrobených vzorcích. Cíl je rozhodně ambiciózní, příprava daných materiálů je provázena řadou překážek a výzev. Nicméně know-how nestandardního mechanického testování malých vzorků je doménou pracoviště autora a rovněž přístrojové vybavení zejména z pohledu 3D tisku, poskytují výborné zázemí pro jeho realizaci.

Pakliže je uvedeno chemické složení ve tvaru bez specifikace poměrů, vždy se jedná o poměry ekvimolární (ekviatomární). Tedy například CrNbTiZr znamená slitinu s obsahem 25 atomových procent Cr, Nb, Ti a Zr. Dále jsou slitiny v práci uváděny v pořadí prvků dle abecedy, a to i v případě jiných než ekvimolárních složeních, neboť je to nejen dle mého názoru nejprehlednější (viz [4]). Existují nicméně i jiné možnosti. Někteří autoři preferují např. uvádění prvků dle atomového čísla. V práci je pro využíváno množství zkratk tak, jak jsou uváděny v cizojazyčných publikacích. Pro přehlednost jsou uvedeny v seznamu použitých zkratk a symbolů.

1 Teoretická část

1.1 Úvod do problematiky vysoko-entropických slitin (HEA)

Jak je obecně známo, ke stabilizaci určité fáze při dané teplotě a tlaku je nutná minimalizace její Gibbsovy energie [5]. Základním teoretickým konceptem slitin s vysokou entropií (High Entropy Alloys – HEA) je snížení Gibbsovy energie tuhého roztoku složeného ze všech přítomných prvků pomocí maximalizace jeho konfigurační entropie díky většímu počtu složek. To by pak mělo vést ke vzniku stabilního, jednofázového substitučního tuhého roztoku [6]. V principu jde tedy o zvýšení hodnoty menšitele ve vztahu

$$G = H - TS,$$

kde H je entalpie, T je termodynamická teplota a S je právě entropie.

První články týkající se materiálů, které autoři označovali jako multi-komponentní slitiny (dnes anglicky označované jako *Multi-principal Element Alloys* (MPEA)) a posléze označované jako slitiny s vysokou entropií (angl. *High Entropy Alloys* – HEA) vyšly v roce 2004 [7]. Ve slavném článku [8], který de facto položil základy dnešnímu výzkumu HEA, byla nejprve zkoumána slitina s obsahem 20 prvků v ekvatomárních koncentracích. Konkrétně slitina obsahovala 5 at. % Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, W, Mo, Nb, Al, Cd, Sn, Pb, Bi, Zn, Ge, Si, Sb a Mg. Dále pak slitina s 16 prvky stejného složení, pouze bez polokovů Bi, Ge, Si a Sb. Obě tyto slitiny připravené pomocí indukčního tavení a odlévání vykazovaly přítomnost více fází s krystalickou strukturou. Z mechanického hlediska byly velmi křehké. Po zjištění, že primární fázi tvoří fcc struktura bohatá na přechodné kovy, zejména Co, Cr, Fe, Mn a Ni byla připravena slitina CoCrFeMnNi s 20 at. % jednotlivých prvků. Dnes se toto složení v odborné literatuře často nachází pod označením Cantorova slitina. Slitina o tomto složení vykazovala jednofázové složení krystalizující v fcc soustavě. Načež bylo zkoumáno přidávání dalších prvků do tohoto tuhého roztoku. Další publikace vydané v daném roce jsou např. [9–13] od autorů Yeh et al.

Výsledky prezentované v daných publikacích otevřely dveře výzkumu pozoruhodné oblasti materiálů s vysokou entropií. Za téměř dvě dekády existence bylo publikováno značné množství prací. Naštěstí existuje řada přehledových článků, které usnadňují orientaci v dostupné původní literatuře. Velmi citovaný je výborný článek z roku 2017 [7] stručně shrnující vše podstatné a předkládající nové směry výzkumu. Nebo článek o trochu novější, který vyšel v prestižním časopise *Nature* v roce 2019 [14]. Ten kromě historického a teoretického úvodu do problematiky obsahuje detailní rozbor dvou vlastnostmi vynikajících HEA s ekvatomárním složením a jednofázovou strukturou. Konkrétně se jedná o CoCrFeMnNi (Cantorova slitina s fcc strukturou) a HfNbTaTiZr s bcc strukturou. Druhá uvedená patří do podskupiny HEA s dominantním obsahem žáruvzdorných kovů, pro kterou se ujal název *Refractory High Entropy Alloys* (RHEA). Boom výzkumu této oblasti nastal po roce 2010 zejména díky publikaci [15]. Dokonce vyšlo několik rozsáhlých knih, přičemž se již dočkávají i dalších vydání, např. [4] nebo [16]. V roce 2023 vyšlo několik výborných přehledových článků. První z nich se týká aditivní výroby HEA [17]. Druhý shrnuje poznatky o složení, výrobě, vlastnostech, simulacích a modelování RHEA [18] tento článek svým pojetím navazuje na starší přehledový článek z roku 2018 [19]. Další přehledový článek detailně shrnuje publikace týkající se konkrétní problematiky RHEA s přidavkem prvků s nízkou hustotou [20]. Stručné shrnutí významných přehledových článků lze zakončit uvedením publikace, která vyšla v letošním roce [21]. Daný článek se věnuje mikrostruktuře, mechanickým vlastnostem a možnostem výroby HEA. V poslední kapitole shrnuje možnosti uplatnění HEA v konstrukcích leteckých motorů.

1.2 Aditivní technologie pro tvorbu HEA

Počet odborných článků na téma aditivní výroby materiálů s vysokou entropií stále přibývá. Ostatně odborné články na téma aditivní výroby čehokoli jsou publikovány takovou rychlostí, že je pro výzkumníky téměř nemožné mít podrobný přehled o nejnovějších trendech. Nejčastěji je využíváno technologií Laser Powder Bed Fusion (L-PBF)¹ a Laser Directed Energy Deposition (L-DED) - s využitím přídavného materiálu ve formě kovového prášku (Blown Powder Deposition – BPD). Vyskytují se ale i články s použitím technologií Binder Jetting (BJ), extruze materiálu (ME), DED s použitím přídavného drátu nebo navařování vstupního materiálu ve formě drátu pomocí elektrického oblouku (Wire Arc Additive Manufacturing – WAAM) [17].

Převážná část publikací o aditivně vyrobených HEA se zabývá studiem slitin založených na Cantorově systému Co-Cr-Fe-Mn-Ni. Buďto se přidávají další prvky nebo se naopak některé nahrazují. Menší část tvoří výsledky s úspěšnou depozicí HEA ze žáruvzdorných kovů (Ti, V, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W) [22]. Takovéto slitiny se pak v literatuře označují jako RHEA nebo RCCA (viz předchozí kapitola). Aditivní výroba RHEA je značně komplikovaná jednak vysokými body tání jednotlivých prvků, ale také značnými rozdíly mezi těmito hodnotami. Vezměme v úvahu teplotu tání 1857 °C pro Cr a 3422 °C pro W. Pro Cr a W je rozdíl jasný, jedná se přece o prvky s atomovým číslem 24 a 74. Například ale pro Zr (atomové číslo 40, teplota tání 1855 °C) a Nb (atomové číslo 41, teplota tání 2477 °C) je také rozdíl značný. Tyto prvky navíc mají velmi podobné velikosti atomů a jsou tedy spolu často v RHEA aplikovány. V odlévaných slitinách pak tyto nehomogenity vedou k segregacím, pórům a zbytkovým napětím [19].

Aditivní výroba může probíhat jednak depozicí prášku z předslitiny. V rámci snížení nákladů se ale často experimentuje se směsí elementárních prášků. Nicméně tento přístup je náročnější na nastavení technologických parametrů [23]. Při využití technologie PBF se zpravidla využívá přístup použití předslitiny, neboť technologie je náchylnější na rozdíly mezi parametry jednotlivých prášků, dostatečnou kulovitost částic vstupního materiálu a vlastně celkově na nastavení parametrů depozice. Tato technologie, kdy je materiál nejprve nanášen na substrát a až poté působením energie spojen, neumožňuje efektivně měnit chemické složení jednotlivých vrstev. Technologie DED umožňuje snadno během procesu nastavit množství dodávaného prášku, a tak docílit změny požadovaného chemického složení. Díky tomu lze vytvářet slitiny in-situ včetně materiálů funkčně graduovaných. Pak je možné efektivně charakterizovat mikrostrukturu a mechanické vlastnosti v závislosti na chemickém složení. Z tohoto hlediska je DED pro výzkum HEA vhodnější [24].

1.2.1 Metoda přímé laserové depozice (L-DED, LMD, LENS)

Nejspíše první výsledky o RHEA, jež se podařilo připravit pomocí technologie přímé laserové depozice, jsou o slitině CrFeNiTiVZr, která pak byla testována pro skladování vodíku [25]. Připravena byla ze směsi elementárních prášků v ekvimolárních poměrech, které přibližně zůstaly i po DED a následném žhání na 1000 °C po dobu 24 h. Výsledná struktura je dvoufázová s dominující Lavesovou fází se Strukturbericht označením C14 a malým množstvím tuhého roztoku prvků v α -Ti. Maximum rozpuštěného H bylo 1,81 hm. % pro stav bez tepelného zpracování. Po vyžhání kleslo maximální rozpustitelné množství H na 1,56 hm. % [25]. Lepší vlastnosti z hlediska skladování vodíku má MoNbTiVZr vyrobená pomocí DED, jejíž maximum rozpuštěného H bylo 2,3 hm. % ve stavu bez tepelného zpracování [26].

¹ Často se lze také setkat s pojmem Selective Laser Melting (SLM). V této práci se ale držím nomenklatury uvedené v ISO/ASTM 52900:2021

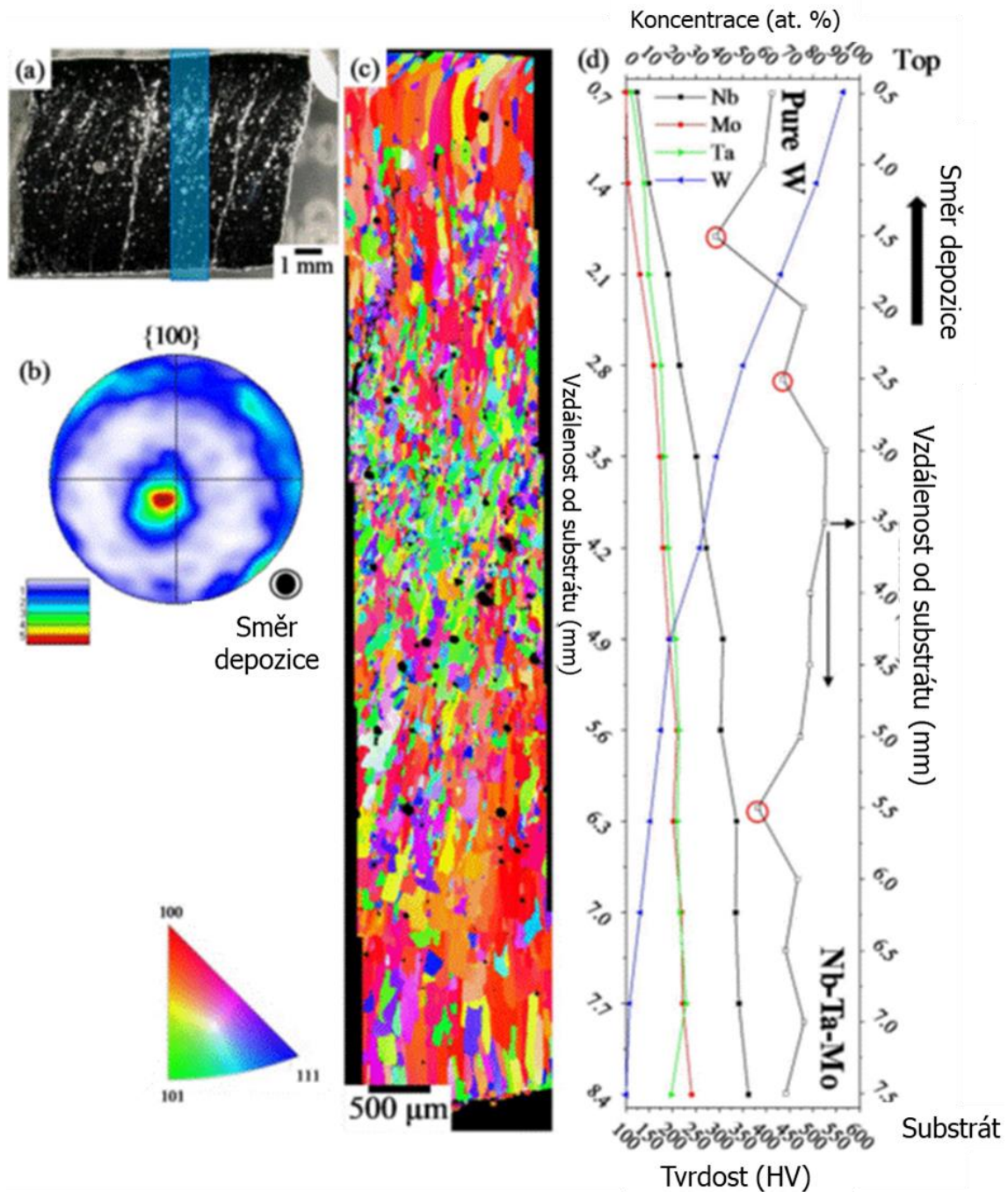
První výsledky na základě MoNbTaW byly publikovány v roce 2016 [27]. Dané složení odpovídá jedním z prvních připravených RHEA pomocí obloukového tavení ve vakuu, slavné Senkovově slitině publikované v [15] a [28]. Tým Dobbstein et al. slitinu připravil z předmíchané ekvimolární směsi elementárních prášků. K výrobě tenké stěny deponované na Mo substrát výzkumníci použili pulzní Nd:YAG laser. Mo substrát byl uložen v držáku z korozivzdorné oceli, který byl předehřát na 500 °C. Pracovní komora byla po celou dobu procesu proplachována argonem. Interntní atmosféra, zejména pak nízká koncentrace O₂, je pro přípravu RHEA stěžejní, neboť dané prvky za zvýšených teplot rychle oxidují. Autoři nejprve vyzkoušeli jednovrstvý návar, který ale na svém povrchu vykazoval velké množství nerozpuštěných částic a neodpovídal kvalitě předchozích experimentů tohoto týmu s jinými materiály. Testováním parametrů a přidáním dalších přetavovacích přejezdů laseru bez dodávání prášku byl vyvinut postup, který byl následně použit pro přípravu tenké stěny. Po navaření jedné vrstvy s výkonem 800 W, frekvencí laserových pulzů 120 Hz, délkou trvání pulzu 2 ms a posuvovou rychlostí 150 mm/min, vždy následovaly 3 přetavovací přejezdy s výkonem 4500 W, frekvencí laserových pulzů 61 Hz, dobou trvání pulzu 1 ms a posuvovou rychlostí 500 mm/min (nižší posuvové rychlosti již vedly k odpařování materiálu). Následně se depoziční hlavice zvedla o 60 μm. Tento proces byl následně 30× zopakován a ukončen. Výsledné chemické složení slitiny, měřené pomocí EDX analýzy po celé výšce vzorku, vykazuje odchylky od původní ekvimolární koncentrace vstupních prášků. Nejvíce je zastoupen Nb s průměrnou hodnotou zhruba 40 at. % a nejméně W s průměrnou hodnotou pod 20 at. %. Výsledný vzorek navíc obsahuje podstatné množství trhlin, které jsou nejvíce patrné u rozhraní s Mo substrátem. Upravením vstupního složení na Mo₃₂Nb₁₃Mo₂₀W₃₅ a zvýšením předehřevu skupina dosáhla přibližně ekvimolární koncentrace podél výšky vzorku. Ačkoli výsledné vzorky vykazují trhliny, nehomogenity a nekvalitní povrch, tým dokázal, že příprava RHEA s prvky s vysokou teplotu tání pomocí DED je možná, a to navíc s použitím směsi z elementárních prášků. Sami autoři v závěru vypichují fakt, že by další výzkum DED HEA měl probíhat na vzorcích s gradientním složením, neboť tak lze nejlépe optimalizovat chemické složení, strukturu a jejich vliv na mechanické vlastnosti [27].

Další výsledky o úspěšné DED ekvimolární MoNbTaW přinesl tým vědců a inženýrů z univerzity ve Wisconsinu v roce 2019 [29]. Skupina v publikaci uvádí metodu přípravy celého pole vzorků, které jsou následně zkoumány pomocí SEM, EDS a XRD, přičemž vzorky nebyly odříznuty z depozičního substrátu oceli AISI 316 k umožnění následných doplňkových testů. Tým k přípravě použil prášky jednotlivých kovů uložených v oddělených podavačích se šnekovým systémem dodávání do meltpoolu. Tisk proběhl ve třech iteracích s cílem optimalizovat parametry k přesné predikci výsledného chemického složení jako funkce otáček šnekového ozubeného kola. Ve třetí iteraci se skupině povedlo deponovat vzorky s přesností ± 5 at. % pro Mo a W a ±10 at. % pro Nb a Ta. Výsledné vzorečky s nominálními rozměry 6,35×6,35×3,175 mm byly chemicky homogenní s minimálním množstvím neroztavených, resp. nerozpuštěných částic prášku. Některé vzorky vykazovaly malé množství intergranulárních trhlin. Pomocí strukturní analýzy bylo zjištěno, že vykazují neuspořádanou bcc krystalovou strukturu. Výsledky jsou v souladu s matematickým modelováním pomocí CALPHAD, který bylo členy týmu provedeno k předpovědi rovnovážných fází pro jednotlivá složení a teplotu 300 °C. Téměř všechna připravená složení měla dle výpočtů vykazovat jednofázové složení s bcc krystalovou strukturou. Nicméně složení s vyšším obsahem Ta a nižší koncentrací Nb měla tvořit sekundární intermediální fáze. Skupina ovšem v závěru předpokládá, že z důvodu nízkých hodnot difúzních koeficientů by k experimentálnímu potvrzení přítomnosti intermediálních fází nedošlo [29].

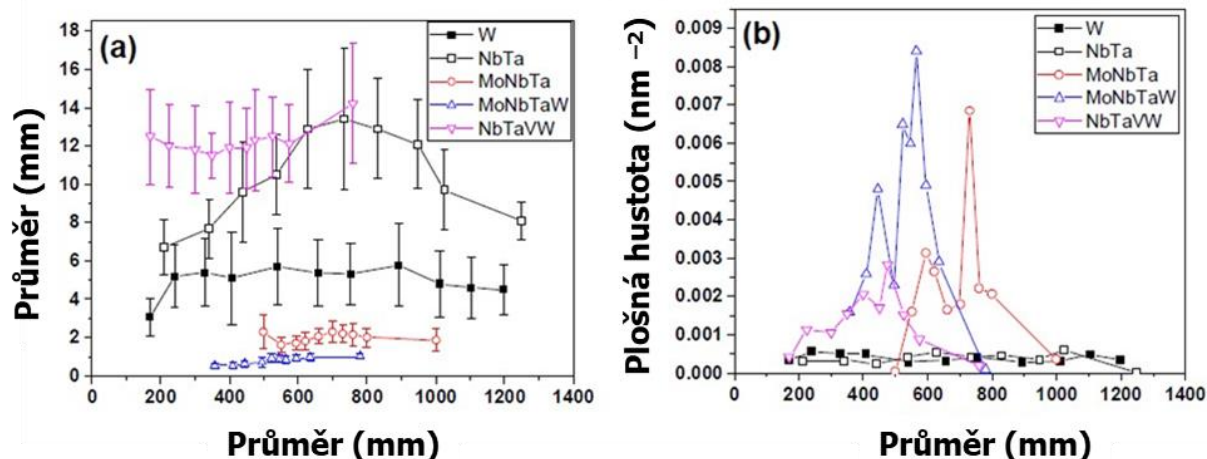
První výsledky s úspěšnou depozicí jiných, než ekvimolárních složení na systému MoNbTaW přinesly týmy ze Sandia National Laboratories v USA [30] a čínské univerzity Xi'an Jiaotong [31]. Čínský tým připravil čtyři vzorky s konstantním složením MoNbTaW_x; kde $x = 0; 0,16; 0,33; 0,53$. Po strukturní analýze pomocí XRD bylo zjištěno, že všechny vzorky vykazují jednofázovou bcc krystalovou strukturu. V porovnání s publikovanými výsledky vzorků připravených pomocí tavení ve vakuové obloukové peci (VAM), dosahují aditivně vyrobené slitiny menší velikosti zrn a dendritických struktur. Z hlediska vlivu na mechanické vlastnosti koncentrace W zvyšuje hodnoty Vickersovy mikrotvrdoosti HV0.5 ($459,2 \pm 9,7$ pro MoNbTa a $497,6 \pm 5,6$ pro MoNbTaW_{0.53}). Jako další metoda charakterizace základních mechanických vlastností byla provedena zkouška tlakem. Výsledky vycházejí nejlépe pro složení bez W, tj. slitinu MoNbTa v ekvimolárních koncentracích. Hodnota meze kluzu při zkoušce provedené při 1000 °C je 530 MPa, mez pevnosti v tlaku 684 MPa při 8,5 % deformaci. Tyto hodnoty jsou dle autorů článku lepší než v letecké technice běžně používaných žáruvzdorných slitin T-111, C103 a Nb-1Zr. Za pokojových teplot ovšem vykazuje křehké chování, po lomu byla naměřena deformace 5,8 % [31].

Americký tým již připravil slitiny s gradientním složením. Celkově bylo vyrobeno 5 vzorků ve formě tenkých stěn s použitím elementárních prášků v ochranné atmosféře Ar s obsahem O₂ < 50 ppm a H₂O < 10 ppm. Nejprve byl připraven vzorek s cílem dosáhnout ekvimolárního složení. Tento cíl ovšem naplněn nebyl. Následovaly vzorky, kde bylo postupně graduováno složení jednotlivých vstupních prášků, tj. např. do MoNbTa byl přidáván W až se dosáhlo složení čistého W atd. Bohužel všechny vzorky vykazují trhliny a praskliny, což autoři přisuzují nízké hodnotě nárazové práce za pokojových teplot. Značná je také pórovitost a výskyt nerozpuštěných částic prášku. U všech vzorků byla strukturní analýzou zjištěna jednofázová bcc struktura s proměnou velikostí zrn, texturou a morfologií zrn v závislosti na chemickém složení, přičemž všechny vzorky vykazují jemnou buněčnou/dendritickou strukturu s průměrem 10-20 μm. Nicméně se vyskytují oblasti, kde došlo k segregaci jednotlivě Mo, Nb a W. I gradientní vzorky podél výšky vykazují odchylky od cíleného chemického složení dle analýzy pomocí EDX [30]. Příklad analýzy prezentované v článku, tj. snímek z optického mikroskopu, PF rovnoběžný na směr depozice s maximem intenzity 5,85 MRD, IPF mapu označeného výseku, chemické složení a tvrdost podél výšky vzorku pro vzorek s gradientem W, tedy (MoNbTa)_xW_{1-x}, je na Obr. 1. I přes nepříliš pozitivní výsledky z hlediska výskytu vad autoři ukazují cestu, jak provádět screening nových složení HEA, a hlavně dokazují účinnost DED pro efektivní přípravu vzorků pro takovýto postup [30].

Aditivně vyrobené RHEA založené na systému MoNbTaW byly rovněž podrobeny výzkumu ozařování kationty He, z důvodu jejich případné aplikace na konstrukce fúzních reaktorů. Ve studii [32] byly postupně zkoumány ekvimolární slitiny MoNb, MoNbTa, MoNbTaW a NbTaVW po vystavení působení záření částic He⁺ urychlených na 200 keV při 900 °C. Přidáváním postupně Ta a W k binárnímu systému MoNb došlo ke snížení velikosti výsledných He bublin, ale zvýšila se jejich hustota výskytu, jak je ukázáno na Obr. 2. Nicméně následnou záměnou Mo za V dochází k mikrosegregaci nejen V, ale i Nb a W na hranice zrn a do mezidendritických oblastí. To pak vede k největší velikosti výsledných bublin He. Výsledky jsou pak srovnány s hodnotami pro čistý W [32].

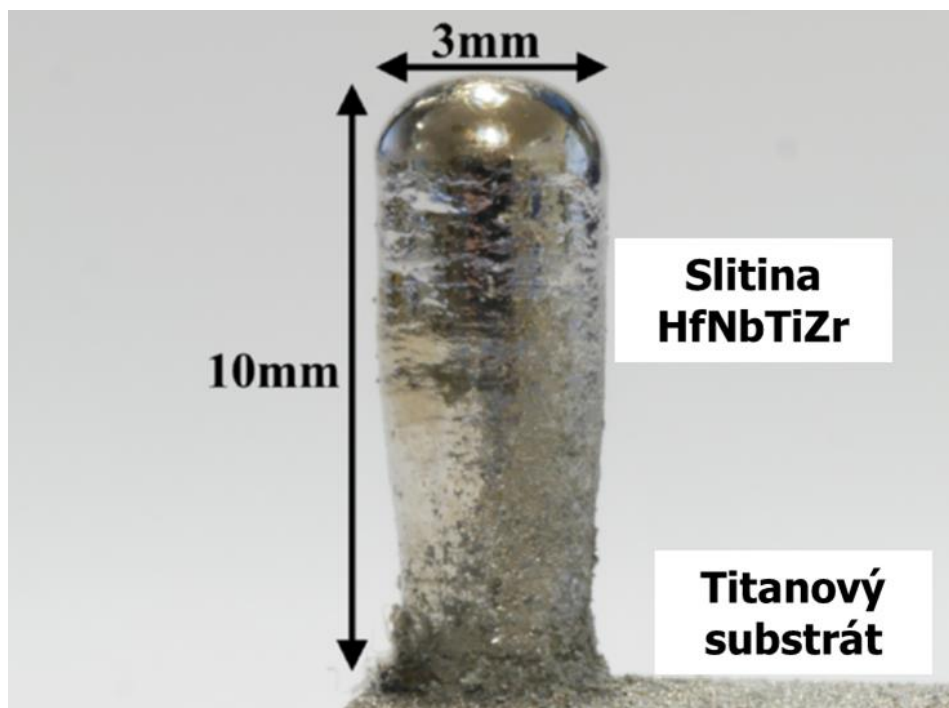


Obr. 1: Analýza řezu $(\text{MoNbTa})_x\text{W}_{1-x}$ dokumentovaná pomocí (a) snímku z optického mikroskopu, (b) PF rovnoběžného na směr depozice s maximem intenzity 5,85 MRD; (c) IPF mapy označeného výseku na optickém snímku, (d) chemické složení a tvrdost podél výšky vzorku publikovaného v [30]

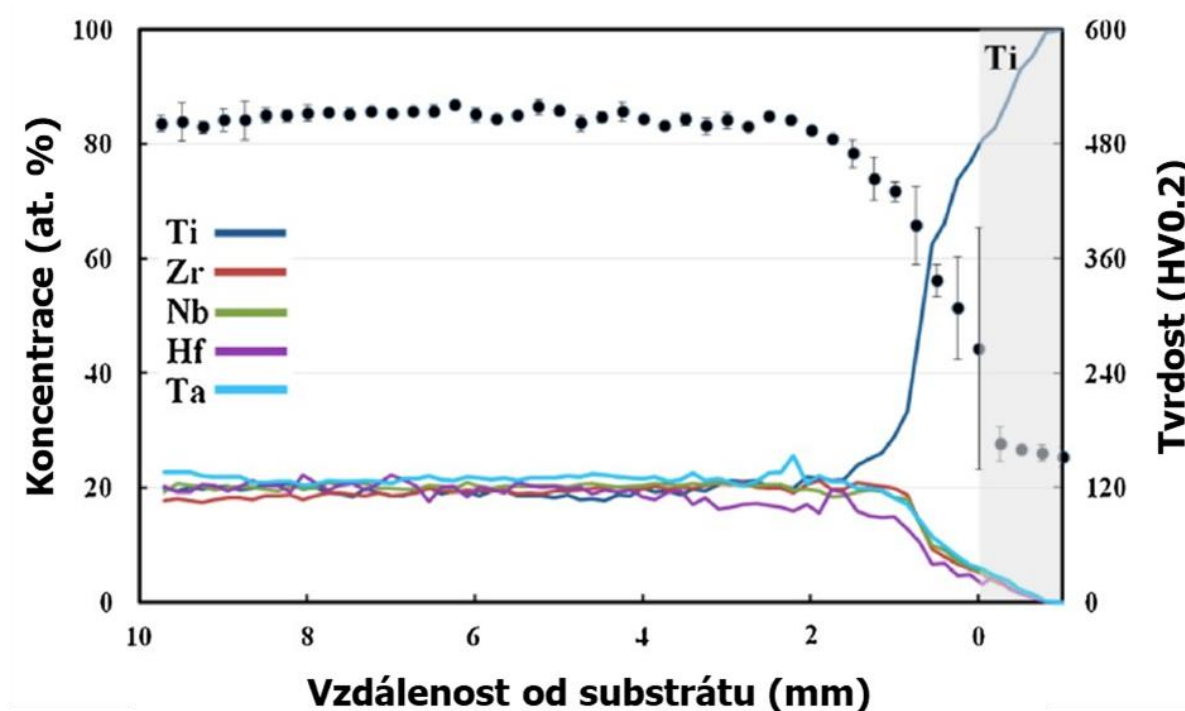


Obr. 2: Průměrné hodnoty a) průměrů, b) hustot výskytu bublinek He pro jednotlivé materiály v závislosti na hloubce pod povrchem po ozařování ionty He⁺ za 900 °C. Publikováno v [32]

Tým Dobbstein et al., tedy autoři publikace [27] o DED ekvimolární MoNbTaW, provedl další úspěšné depozice. Nejprve publikoval výsledky analýz vzorku o průměru 3 mm a výšce 10 mm ze slitiny HfNbTiTaZr, viz Obr. 3. Na základě předchozích zkušeností nejprve proběhly testy k určení potřebné koncentrace vstupních prášků, tak aby bylo ve výsledku dosaženo ekvimolárního složení, kterého bylo skutečně dosaženo. Úpravou složení vstupní směsi na Hf_{19,7}Nb_{19,8}Ta_{30,1}Ti_{14,1}Zr_{16,3} se podařilo v rozmezí od 3 do 10 mm dosáhnout homogenního téměř ekvimolárního výsledného složení 19,7 ± 1,3 at. % Hf; 20,3 ± 0,6 at. % Nb; 21,6 ± 1,0 at. % Ta; 19,3 ± 0,8 at. % Ti; 19,1 ± 1,1 at. % Zr. Nižší výška vykazuje jiné hodnoty vlivem znečištění způsobené depozicí na Ti substrát viz Obr. 4. Strukturní analýzou pomocí EBSD byla zjištěna jednofázová bcc krystalová struktura pro ekvimolární složení. Zrna jsou rovnoosá s náhodnou orientací. V nižších částech vzorku, s vyšším poměrem zastoupení Ti (viz Obr. 4), převažuje struktura hcp. Ve spodní části se rovněž nacházejí kulovité póry, které nejspíše vznikly odpařováním částic Ti při lokálním překročení teploty varu tohoto prvku a jejich uvězněním v meltpoolu. S chemickým složením, resp. strukturou rovněž souvisí hodnota tvrdosti, která pro rozpětí 3 až 10 mm od substrátu dává průměrnou hodnotu 509 ± 6 HV0.2. Tato hodnota je vyšší, než publikované hodnoty pro vzorky vyrobené pomocí VAM (335 HV5) a vzorky vyrobené pomocí VAM+HIP (390 H0.5). Autoři článku tento jev přisuzují rozdílné velikosti zrn a přítomnosti nečistot jako C, N a O, přičemž připouštějí, že množství mohou být větší v jimi vyrobeném vzorku pomocí přímé laserové depozice [33].



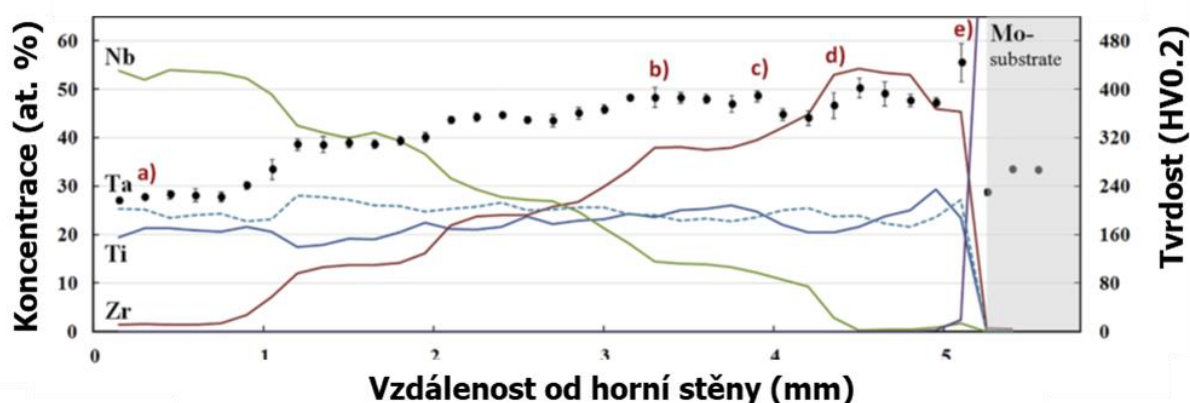
Obr. 3: Vzorek ekvimolární slitiny HfNbTaTiZr připravený pomocí přímé laserové depozice publikovaný v [33]



Obr. 4: Koncentrace a tvrdost v závislosti na výšce vzorku HfNbTaTiZr připraveného pomocí přímé laserové depozice publikovaný v [33]

Na pozitivní výsledky depozice ekvimolárního složení tým navázal přípravou gradientů. Nejprve publikoval výsledky o přípravě a analýze vzorků s gradientním složením slitiny obsahující pouze 4 z prvků výše uvedené slitiny (NbTaTiZr) [34], načež pak publikoval rozsáhlý článek, ve kterém mimo jiné popisuje právě původní slitinu 5 prvků HfNbTaTiZr s gradientem chemického složení [35].

Deklarovaným cílem studie prezentované v [34] bylo připravení gradientního vzorku $Ta_{25}Ti_{25}Zr_{50}$ do $Nb_{50}Ta_{25}Ti_{25}$, který byl přibližně splněn, jak ukazuje graf koncentrace jednotlivých prvků a tvrdosti v závislosti na výšce na Obr. 5. Vzorek ve formě tenké stěny (výsledná tloušťka je o trochu větší než laser spot size $400\ \mu\text{m}$) byl připraven postupným navařením 8 návarů o výšce přibližně $125\ \mu\text{m}$ každé z 5 předmícháných směsí. Koncentrace prvků ve vstupních směsích byly opět upraveny tak, aby se dosáhlo požadovaného chemického složení výsledného vzorku. Nicméně koncentrace Nb a Zr jsou zpočátku mírně vyšší než cílených 50 at. %, a to i přesto, že jejich koncentrace ve vstupních směsích tvořila 42 at. % Nb a Zr 43 at. %. Dosažení cíleného chemického složení je závislé na efektivním tavení, a tak možnosti homogenního promíchání, tedy pro Ta s nejvyšší teplotou tání je účinnost takového procesu nejnižší. Na druhou stranu zase může dojít k odpaření částic Ti. V nižších částech vzorku je rovněž naměřen výskyt Mo, to je dáno použitím substrátu z tohoto prvku, jehož přítomnost strukturu vytvrdí viz Obr. 5. Strukturní analýzou pomocí EBSD doplněnou o EDX bylo zjištěno, že v oblastech s vyšší koncentrací Zr dochází k tvorbě dvou fází s bcc krystalovou strukturou. V oblastech s vyšším podílem Nb, tedy mezi $NbTaTiZr$ a $Nb_{50}Ta_{25}Ti_{25}Zr_0$ se tvoří jednofázová bcc struktura. Dle autorů je tento jev v souladu s výsledky ekvimolární slitiny $HfNbTaTiZr$ prezentovaných v literatuře. Zejména pak s výsledky na základě výzkumu tepelného zpracování ekvimolární slitiny $HfNbTaTiZr$ publikovaném v [36], kde při $900\ ^\circ\text{C}$ došlo k rozpadu původní jednofázové bcc struktury na vznik další bohaté právě na Zr a Hf. Stejně tak v binárním systému Ta-Zr dochází za vyšších teplot ke vzniku dvou fází s bcc strukturou pro téměř celý rozsah koncentrace, a právě druhá bcc fáze s vyšší koncentrací byla objevena na hranicích zrn v oblasti mezi $NbTaTiZr$ a $Nb_0Ta_{25}Ti_{25}Zr_{50}$. Tímto jevem pak dochází v dané oblasti k zjemnění zrna, což je jedním z aspektů, které mají vliv na výslednou naměřenou hodnotu tvrdosti. Dalším příspěvkem je samotná přítomnost atomů Zr v tuhém roztoku. Lze si toho všimnout na Obr. 5 zejména v oblastech s koncentrací Zr menší než 25 at. %, kde hodnoty tvrdosti takřka kopírují křivku koncentrace Zr. Dle autorů článku jev nastává nejspíše proto, že čisté Zr má z přítomných prvků největší mřížkovou konstantu, a tak nejvíce přispívá k deformaci výsledné mřížky vzniklého tuhého roztoku. Důležitým poznatkem, a do dalšího výzkumu velmi povzbuzujícím, je fakt, že výsledný vzorek nevykazuje žádné trhliny ani praskliny [34].

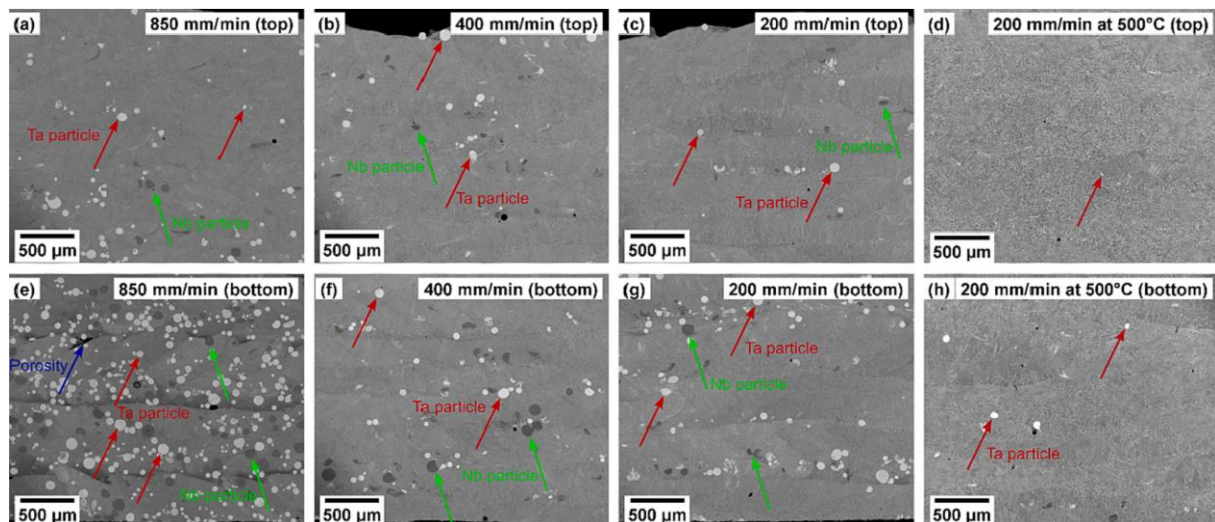


Obr. 5: Průběh koncentrace jednotlivých prvků a tvrdosti HV0.1 na výšce vzorku s gradientem chemického složení připraveného postupným navařením 5 směsí elementárních prášků o koncentraci $Nb_0Ta_{34}Ti_{23}Zr_{43}$, $Nb_{10.5}Ta_{34.25}Ti_{23}Zr_{32.25}$, $Nb_{21}Ta_{34.5}Ti_{23}Zr_{21.5}$, $Nb_{31.5}Ta_{34.75}Ti_{23}Zr_{10.75}$ a $Nb_{42}Ta_{35}Ti_{23}Zr_0$ publikované v [34]. Červená písmenka ukazují místa, kde byly pořízeny snímky pomocí SEM

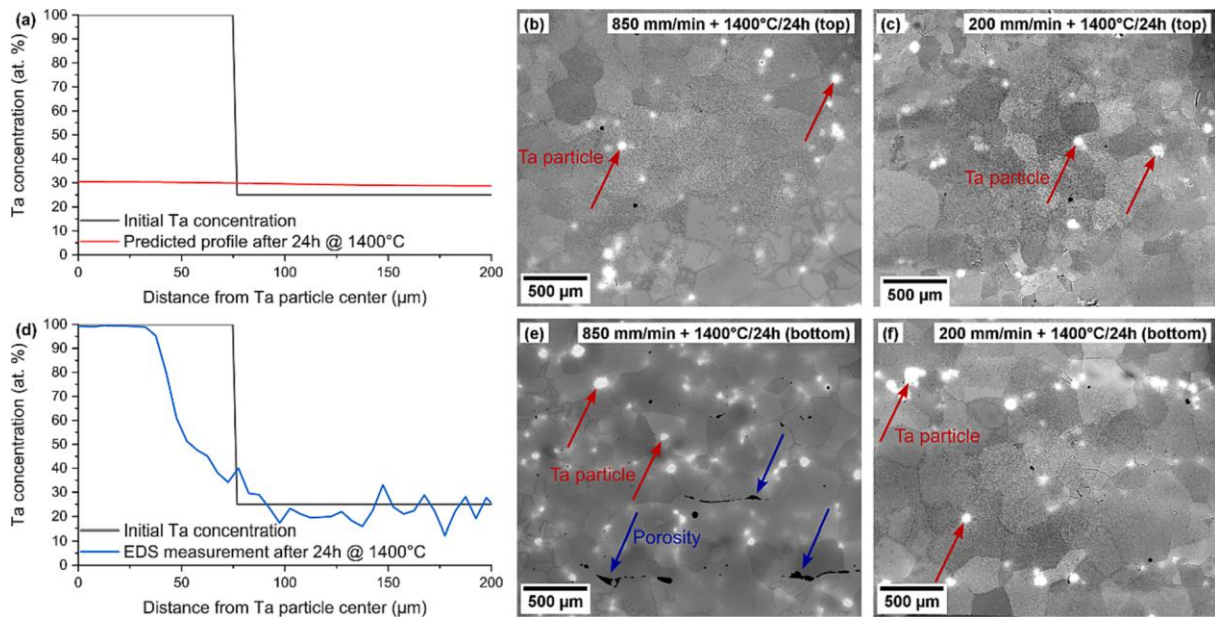
V [35] tým připravil opět sloupovité vzorky s průměry 5-7,5 mm. Průměry vzorků jsou závislé na teplotě likvidu dané slitiny. Slitiny s nízkou hodnotou teploty likvidu mají nízkou

viskozitu, a tak dosahují větších průměrů a nižší výšky. Autoři studie k dosažení požadovaných rozměrů navrhují, aby se parametry depozice měnily nejen v závislosti na chemickém složení, ale rovněž na výšce již deponovaného vzorku. Řešení založené na měření teploty a výšky melt poolu in-situ vyvíjí korejský výrobce 3D tiskáren pro DED Insstek pod názvem DMT. Použití tohoto depozičního módu bylo testováno např. v [37, 38]. Ve vzorcích s vysokou teplotou tání a širokým pásmem krystalizace byly pozorovány póry, které jsou navíc přisuzovány právě rozdílným příspěvkům jednotlivých prvků k celkové viskozitě a době tuhnutí melt poolu. Oproti studii [33] byla použita navíc sada prášků s vyšší koncentrací intersticiálních příměsí (O, N atd.), jejichž původní koncentrace se nezměnila ani po procesu DED. Horní části všech vzorků byly strukturně tvořeny bcc, což je příkládáno žhání nad teplotou solidu způsobenou navařováním dalších vrstev spojenou s rychlým odvodem tepla do nižších oblastí vzorku. V nižších oblastech docházelo k tvorbě precipitátů s dominantním podílem HfZr na hranicích a v malém množství i uvnitř zrn. Zmíněné intersticiální příměsi pak tyto precipitáty stabilizovaly. K pevnosti nejvíce přispívá přítomnost intersticiálních příměsí, která roste s jejich podílem ve struktuře. Posouzení vlivu jednotlivých prvků na mechanické vlastnosti nelze efektivně posoudit [35].

Systém NbTaTiZr zkoumal i český tým složený z vědců výzkumné společnosti COMTES FHT a Katedry fyziky materiálů MFF UK [23]. Slitinu se jim podařilo připravit pomocí komerční 3D tiskárny Insstek MX-600. Nicméně i při nejvyšším možném výkonu laseru při posuvové rychlosti 200 mm/min se ve vzorku stále vyskytují nerozpuštěné částice Nb a Ta. Jejich podíl se ale snížením posuvové rychlosti a použitím předehřevu Ti substrátu na 500 °C výrazně zmenšil, jak je vidět na Obr. 6. Stejně tak je patrný jejich nižší výskyt v horních částech deponovaných vzorků. Pomocí software Thermo-Calc verze 2020b s modulem DICTRA a databází TCHEA4 a MOBHEA2 byla provedena numerická simulace vlivu homogenizačního žhání při 1400 °C a době 24 h na rozpustnost Ta částice s průměrem 150 μm, která předpovídá její úspěšné rozpuštění. Experimentálně to ale nebylo potvrzené a částice jsou i po provedení daného žhání ve struktuře stále přítomny, což je potvrzené i měřením s využitím EDS viz Obr. 7 [23].



Obr. 6: Snímky z SEM s využitím BSE horních (a-d) a dolních (e-h) částí vzorků pro depozici s velikostí posuvové rychlosti depoziční hlavičky: a, e) 850 mm/min; b, f) 400 mm/min; c, g) 200 mm/min and d, h) 200 mm/min + předehřev Ti substrátu na 500 °C uvedené v publikaci [23]



Obr. 7: a) numerická simulace rozpuštění Ta částice při žhání 1400 °C/24 h; b) měření koncentrace Ta od středu částice pomocí EDS. Snímky z SEM pomocí BSE vzorků po homogenizačním žhání 1400 °C/24 h a rychlém ochlazení z teploty 1200 °C: b) horní a e) spodní část vzorku s posuvovou rychlostí 850 mm/min; c) horní a f) spodní část vzorku s posuvovou rychlostí 200 mm/min. Prezentováno v publikaci [23]

Další informace o DED RHEA lze nalézt v autorovi známých dosud publikovaných prací uvedených v Tab. 1.

Tab. 1: Seznam publikovaných prací o úspěšné depozici RHEA pomocí 3D tisku metodou přímé laserové depozice

Chemické složení	Struktura	Zdroj
CrFeNiTiVZr	C14 Lavesova fáze + α -Ti (HCP)	[25]
HfNbTaTiZr	BCC	[33, 35]
MoNbTaW	BCC	[29]
	BCC (MoNbTaW _x , x = 0, 0.16, 0.33, 0.53)	[31]
	BCC gradient (MoNbTaW, (MoNbTa) _x W _{1-x} , (MoTaW) _x Nb _{1-x} , 0 <x<0.9)	[30]
	neurčeno	[27]
	BCC	[32]
MoNbTiVZr	BCC + ortorombická NbTi ₄ + precipitáty α -Zr	[26]
NbTaTiZr	BCC	[35]
	BCC gradient (Nb _x Ta ₂₅ Ti ₂₅ Zr _{50-x} , 0 ≤ x ≤ 50)	[34]
	BCC	[23]
MoNbTiV	neurčeno	[39]
NbTaVW	BCC	[32]

1.2.2 Metoda L-PBF

Pro přehlednost jsou autorovi známé doposud připravené RHEA pomocí metody PBF shrnuty v **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**, kde jsou k nalezení rovněž odkazy na původní publikace a jejich zjištěná krystalová struktura.

Tab. 2: Seznam publikovaných prací o úspěšné depozici RHEA pomocí 3D tisku metodou L-PBF

Chemické složení	Struktura	Zdroj
MoNbTaW	BCC	[40, 41]
MoNbNiTa	BCC	[42]
MoNbTaTi	BCC	[42]
MoTaTiW	BCC+HCP	[43]
MoNbTaVW	BCC	[44, 45]
MoNbTaTi _{2.3} Zr _{2.3}	BCC	[46]

1.2.3 Metoda EB-PBF

Do skupiny PBF patří i metody, kde je jako zdroj energie k tavení využito nikoli laserového paprsku, nýbrž svazku elektronů. Tato technologie je pak často označována jako EBM (Electron Beam Melting) nebo SEBM (Selective Electron Beam Melting). RHEA připravené pomocí EBM, byť jich zatím mnoho není, jsou shrnuty níže v **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**

Tab. 3: Seznam publikovaných prací o úspěšné depozici RHEA pomocí 3D tisku metodou EBM

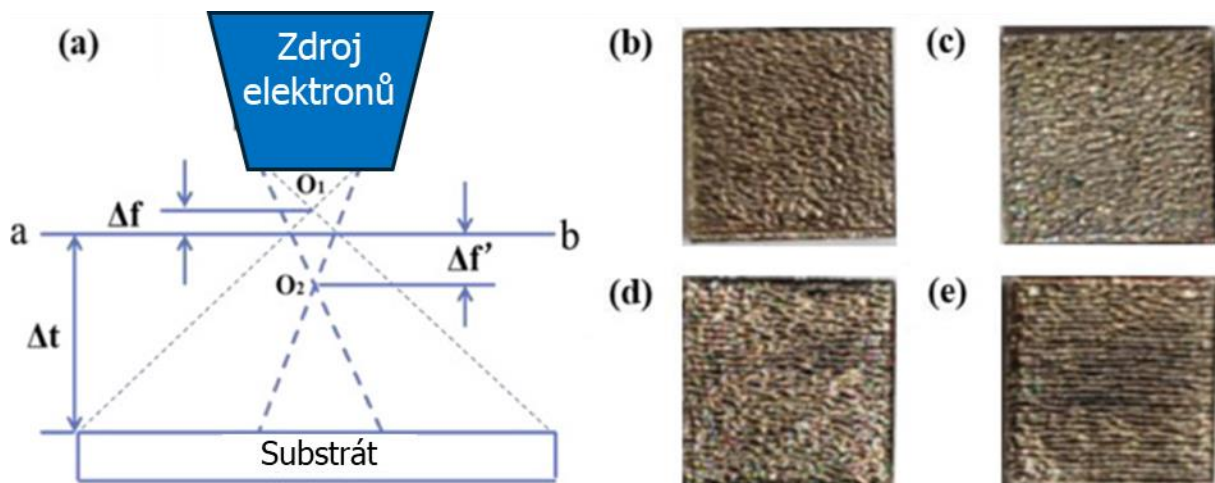
Chemické složení	Struktura	Zdroj
Al _{0.5} CrMoNbTa _{0.5}	BCC+FCC	[47, 48]
MoNbTaTiW	BCC	[49]

Mikrostrukturu slitiny Al_{0.5}CrMoNbTa_{0.5} připravenou pomocí této technologie ze směsi elementárních prášků tvoří de facto matriční fáze na bázi tuhého roztoku CrMoNbTa s množstvím přibližně 1,4 at. % rozpuštěného Al. Druhou minoritní fází tvoří tuhý roztok s průměrnou naměřenou hodnotou 11,8 at. % Al. As-build vzorky vykazují značnou porozitu, kterou výzkumníci přisuzují nevhodnému nastavení procesních parametrů. Následné žihání při 1000 °C a 1300 °C ve vakuu vedlo k podstatnému zlepšení mikrostrukturní homogenity, nicméně na porozitu nemělo tepelné zpracování měřitelný vliv [47].

V [48] jsou porovnávány výsledky mikrostrukturních analýz systému stejného složení Al_{0.5}CrMoNbTa_{0.5} v závislosti na způsobu výroby a průběhu tepelného zpracování. V závěru jsou pak výsledky porovnány s termodynamickými numerickými simulacemi, s nimiž jsou v dobrém souladu. Část výsledků o první sérii vzorků vyrobené pomocí EB-PBF byla již prezentována v [47], druhá série byla vyrobena pomocí obloukového tavení v ochranné atmosféře argonu, přičemž směs byla přetavena celkem 5×, jak je pro přípravu RHEA typické [18]. Pozorované mikrostruktury výsledných vzorků jsou pro obě technologie velmi podobné, jen při použití EB-PBF jsou zrna jemnější. U odlévaných vzorků bylo po žihání na 1300 °C

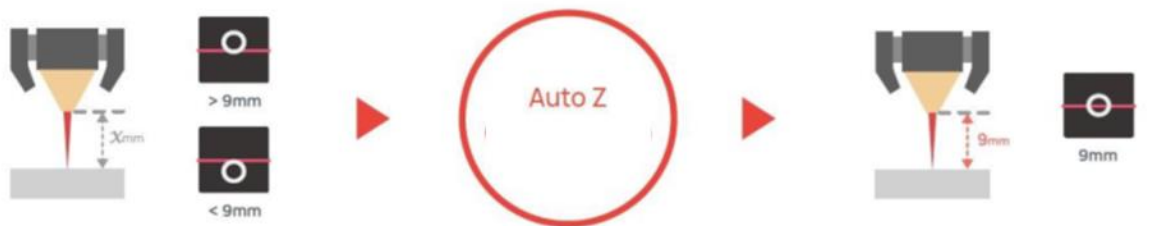
zjištěno částečné odpaření Al zejména v mezidendritických oblastech, což vedlo ke značné porozitě. U vzorků vyrobených pomocí EB-PBF takovýto jev pozorován nebyl. Výzkumníci to přisuzují lepší rozpustnosti Al u EB-PBF, přičemž u odlití došlo k jeho odmíšení právě do mezidendritických oblastí. Pomocí XRD a pokročilých metod jako TEM a HRSEM byly ve struktuře pozorovány bcc fáze komplexního tuhého roztoku s intermetalickými fázemi s označením C14, C15, C36 a 6H ve Strukturbericht notaci. V odlévaných vzorcích byla navíc pozorována fáze komplexního tuhého roztoku s fcc strukturou [48].

Čínský tým Xiao et al. v [49] studoval systém MoNbTaTiW. Do předslitiny z MoNbTaW byl přidán prášek z Ti. Slitinu tým připravil s použitím záporného zaostření svazku elektronů, jak je vyznačeno na Obr. 8. Tímto bylo dosaženo hlubšího protavení. Vpravo jsou pak vyznačeny povrchy výsledných vzorků v závislosti na snižování posuvové rychlosti. Pro posuvovou rychlost 2,5 m/s se dosáhlo kompletního roztavení směsi. Pozorováno ovšem bylo výrazné vypaření Nb a Ti. Nicméně z krystalografického hlediska neekvivalentní složení výslednou strukturu neovlivnilo a byla vyhodnocena jako bcc. Částečné odpaření snížilo zpevnění tuhého roztoku, které vedlo k lokálnímu zvýšení tažnosti. Pro vzorek s nejvyšší posuvovou rychlostí 4 m/s byla naměřena hodnota 578 ± 17 HV, zatímco pro vzorek deponovaný s posuvovou rychlostí 2,5 m/s byla naměřena tvrdost 511 ± 2 HV. Tento vzorek byl následně testován v tlaku při pokojové teplotě, k čemuž byl využito výřezu o průměru 4 mm a výšce 6 mm. Naměřená mez pevnosti dosáhla 1312 MPa [49].



Obr. 8: (a) schéma záporného zaostření elektronového svazku, povrch vytvořených vzorků s posuvovou rychlostí (b) 4,0 m/s; (c) 3,5 m/s; (d) 3,0 m/s; (e) 2,5 m/s [49]

Metoda záporného zaostření, respektive přenesení ohniska níže do materiálu, byla využita i v experimentálním programu této práce. Kvůli nutnému snížení posuvové rychlosti ovšem dochází velmi rychle k degradaci trysky, která navádí prášek a ochranný plyn do meltpoolu. Tím je pak zcela nemožné dokončit depozici většího vzorku k mechanickým zkouškám. Ani analýzou mikrostruktury nebyl zjištěn pozitivní efekt na protavení a rozpuštění částic s vysokou teplotou tání. Pokračováno tak bylo výrobcem doporučeným odstupem 9 mm trysky od materiálu, kterou si zařízení dokáže samo hlídat díky pozičním detektorům (viz Obr. 9). Patentovanou technologii výrobce označuje jako Auto Z.



Obr. 9: Automatické zaostření laseru v experimentálním zařízení použité pro deposici vzorků Insstek MX-Lab [47]

1.3 Mikrostrukturní analýzy relevantní pro zkoumané materiály

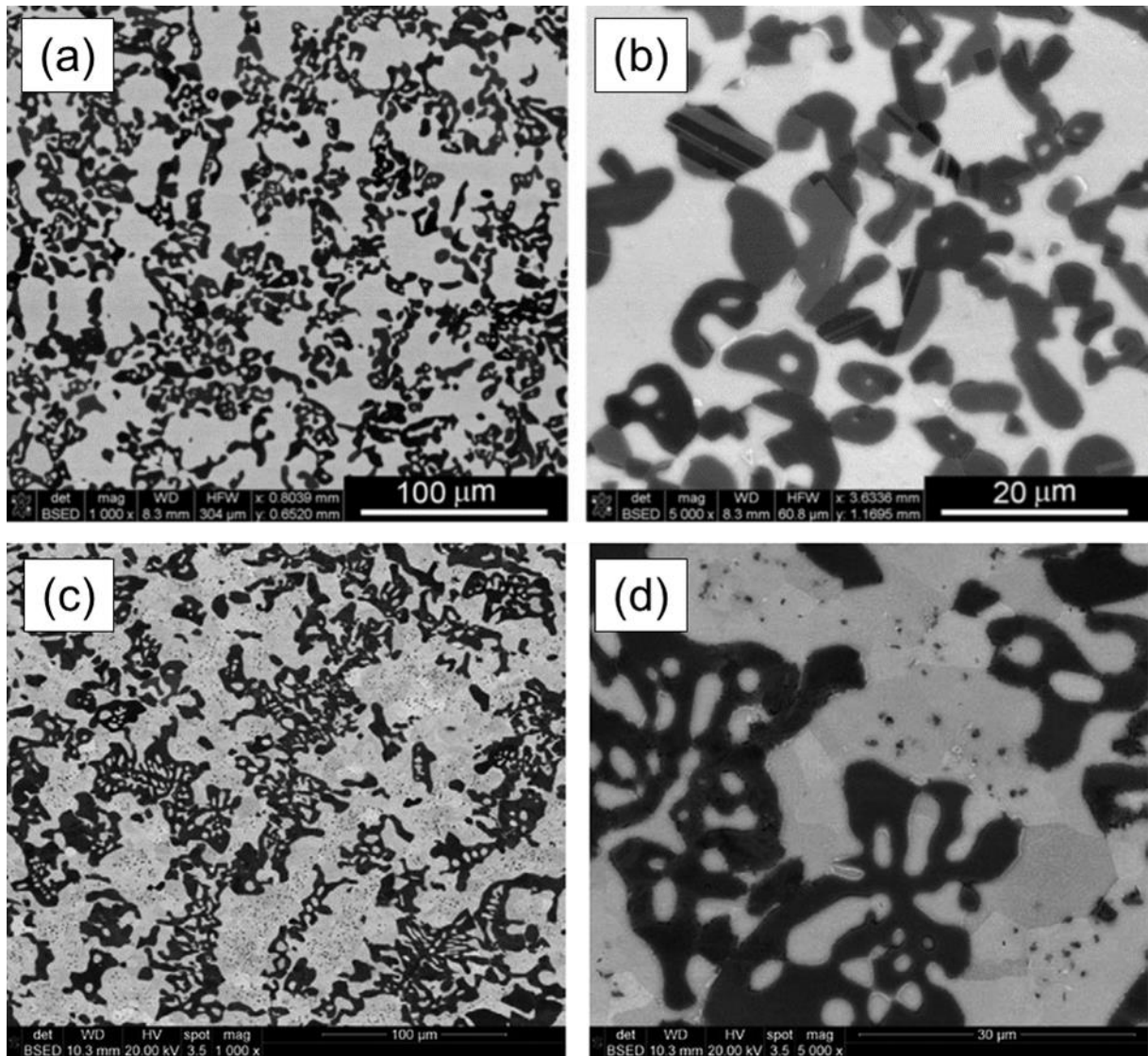
1.3.1 Systém Cr-Nb-Ti-Zr

Slitina s ekvimolárním složením CrNbTiZr s hustotou $6,67 \text{ g/cm}^3$ byla zkoumána legendárním průkopníkem vývoje RHEA Olegem Senkovem a jeho týmem ve výzkumném centru Letectva Spojených států amerických. Slitina byla připravena pomocí VAM+HIP při tlaku 207 MPa a teplotě $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Posléze vzorky podstoupily homogenizační žhání na téže teplotě po dobu 24 hodin. Po tomto procesu byla naměřena hodnota tvrdosti $4,10 \pm 0,04 \text{ GPa}$. Typická pozorovaná mikrostruktura slitiny v tomto stavu je vyobrazena na Obr. 10a a Obr. 10b. Je patrné, že je složena ze dvou fází s odlišným kontrastem. Světlé oblasti jsou bohatší na Nb a Ti s malou koncentrací Cr (naměřeno asi 7,9 at. %). Tmavě zbarvené oblasti naopak obsahují zhruba 51,5 % at. Cr. Kompletní chemické složení fází ve vyžháném stavu a ve stavu po zkoušce tlakem při teplotě $T = 1273 \text{ K}$ je uvedené v [Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.](#) Pomocí kombinované EBSD/EDS analýzy, jejíž výstup je znázorněn na

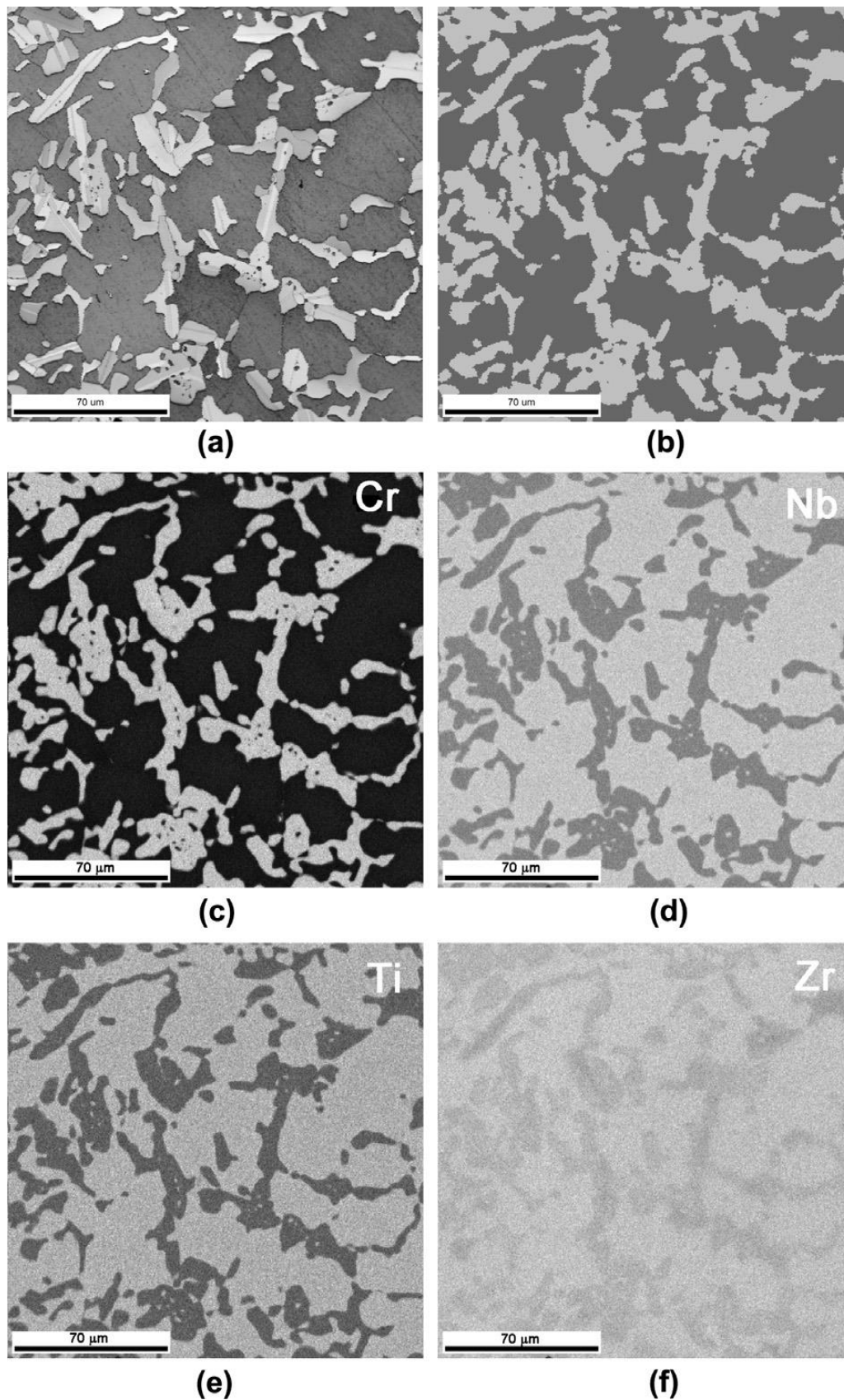
, bylo zjištěno, že světlé oblasti mají bcc strukturu a zaujímají asi 65 % podílu. Tmavé oblasti pak mají fcc strukturu. Po 50 % deformaci provedené během zkoušky tlakem za vysoké teploty 1273 K , tedy $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ zůstává fázové složení obdobné (viz Obr. 10c, Obr. 10d a XRD na Obr. 12). Dochází zde jen se změnou morfologie mikrostruktury, kdy přechody mezi jednotlivými fázemi jsou zaoblenější a došlo k precipitaci tmavých fcc fází na bázi Lavesovy Cr_2Zr do světlejší fáze s bcc strukturou. Během deformace taktéž došlo ke vzniku deformačních dvojčat, jak je patrné na detailním Obr. 10d [1, 2].

Tab. 4: Chemické složení slitiny jednotlivých oblastí s rozdílným kontrastem slitiny CrNbTiZr ve stavu po homogenizačním žhání a po zkoušce tlakem při teplotě 1273 K .

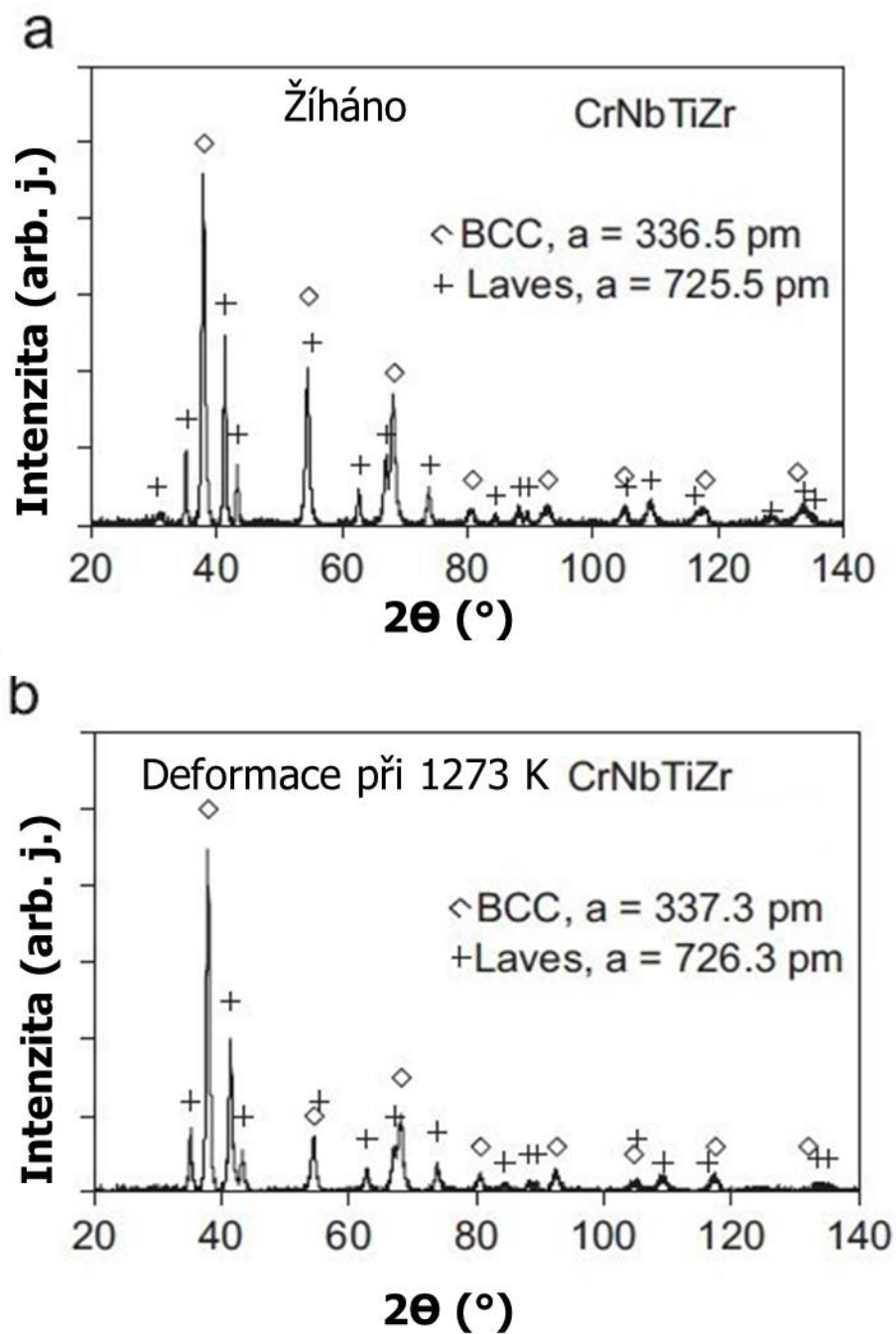
Stav	Homogenizační žhání				Po zkoušce tlakem			
	Cr	Nb	Ti	Zr	Cr	Nb	Ti	Zr
at. %								
Světlé oblasti	7,9	34,6	31,4	26,1	4,7	33,8	35,3	26,2
Tmavé oblasti	51,5	15,8	12,1	20,6	53,7	14,1	12,6	19,6



Obr. 10: Snímky mikrostruktury slitiny CrNbTiZr připravené pomocí VAM+HIP, (a,b) ve stavu po homogenizačním žhání, (b,c) ve stavu po 50 % deformaci po zkoušce tlakem při teplotě 1273 K, pořízené v režimu BSE na SEM. Převzato z [1, 2].



Obr. 11: Výsledky kombinované EDS/EBSD analýzy proo odlévanou CrNbTiZr ve stavu po homogenizačním žhání, (a) je hodnocený snímek, (b) fázové mapy (tmavá oblast bcc, světlá fcc) a konečně (c-f) EDS kompoziční mapy pro jednotlivé prvky, přičemž světlejší oblasti odpovídají vyšší koncentraci. Převzato z [1].



Obr. 12: Rentgenové difraktogramy slitiny CrNbTiZr připravené pomocí VAM+HIP ve stavu (a) po homogenizačním žihání při teplotě 1473 K, (b) po zkoušce tlakem při teplotě 1273 K [2].

1.3.2 Počítačové modelování slitin na bázi Cr-Nb-Ti-Zr

V rámci studií [1, 2] a na ně navazující [3] vznikla řada numerických termodynamických simulací. Výzkumníci se pokusili vyvinout model pro predikci metastabilních fází vzniklých během nerovnovážného ochlazování. Stejně tak prezentovali modelování rovnovážných dějů. Pro tento režim ochlazování dokonce vytvořili rovnovážný fázový diagram. Dané počítačové modelování probíhalo pomocí komerčně dostupného výpočetního softwaru Pandat v 8. verzi s využitím termodynamické databáze PanTi. Během nerovnovážného ochlazování je předpovězená teplota $T_L^{NE} = 1572$ °C pro počátek krystalizace. Předpovídaná teplota solidu T_S^{NE} je 1391 °C (viz Tab. 5). Po tuhnutí by slitina měla obsahovat 91,2 % neuspořádaného

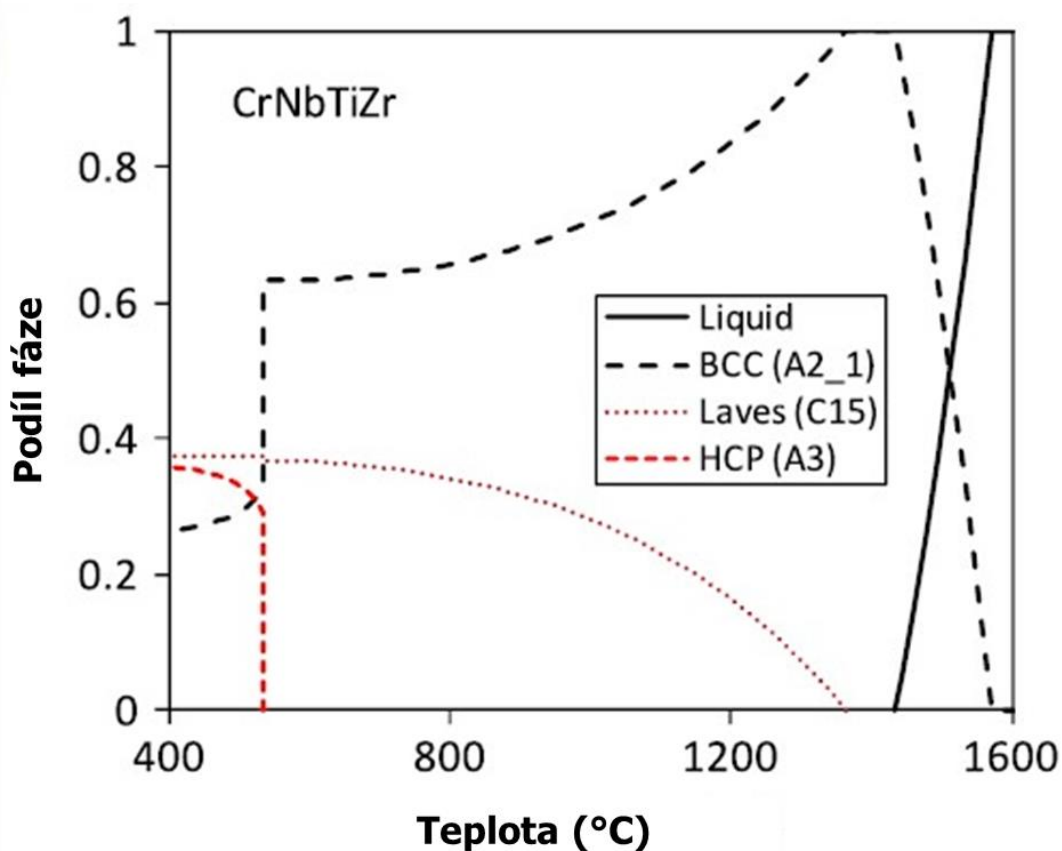
tuhého roztoku s bcc (A2) krystalovou strukturou se složením uvedeným v Tab. 6. Tato fáze vykazuje lehce vyšší množství Nb a Ti, zatímco je ochuzena o Cr. Dále by měla být přítomna Lavesova fáze na bázi Cr₂Zr s malým množstvím substitučně rozpuštěného Ti namísto atomů Zr [1].

Tab. 5: Počítačové modelování teploty likvidu a solidu, podílu fází ve struktuře při nerovnovážném režimu ochlazování slitiny CrNbTiZr. Publikováno v [1].

T_L^{NE}	T_S^{NE}	Objemový podíl fáze ve struktuře	
		A2-1 (bcc)	Lavesova C15
1572 °C	1391 °C	91,2 %	8,8 %

Tab. 6: Počítačové modelování chemického složení slitiny CrNbTiZr po nerovnovážném ochlazování. Publikováno v [1].

Fáze	Cr (at.%)	Nb (at.%)	Ti (at.%)	Zr (at.%)
A2-1 (bcc)	21,0	27,4	27,2	24,4
Lavesova C15	66,4	0,0	2,8	30,9



Obr. 13: Simulovaný rovnovážný fázový diagram pro slitinu CrNbTiZr publikovaný v [1].

Na Obr. 13 je výsledek počítačové simulace rovnovážného režimu ochlazování – rovnovážný unární diagram slitiny CrNbTiZr. Dodána byla teplota solidu pro Lavesovu fázi $T_S^{C15} = 1363$ °C. Dále je předpovězena částečná překrystalizace fáze bcc (A2-1) na fázi hcp (A3) pod teplotou $T_S^{A3} = 535$ °C [1]. Je patrné, že experimentálně její výskyt potvrzený není. Výše uvedené teploty fázových transformací jsou přehledně shrnuty v Tab. 7. V Tab. 8 jsou pak uvedeny objemové podíly a chemické složení jednotlivých fází přítomných ve struktuře pro teploty 600 °C a 400 °C.

Tab. 7: Počítačová simulace teplot rovnovážných fázových transformací ve slitině CrNbTiZr [1].

Fázová transformace	Teplota
Tavenina → A2-1 (bcc)	1572 °C (teplota likvidu)
Tavenina → A2-1 (bcc)	1432 °C (teplota solidu)
A2-1 (bcc) → C15	1363 °C
A2-1 (bcc) → A3 (hcp)	535 °C

Tab. 8: Počítačové modelování chemického složení slitiny CrNbTiZr v režimu rovnovážného ochlazování při teplotě 600 °C a 400 °C. Publikováno v [1].

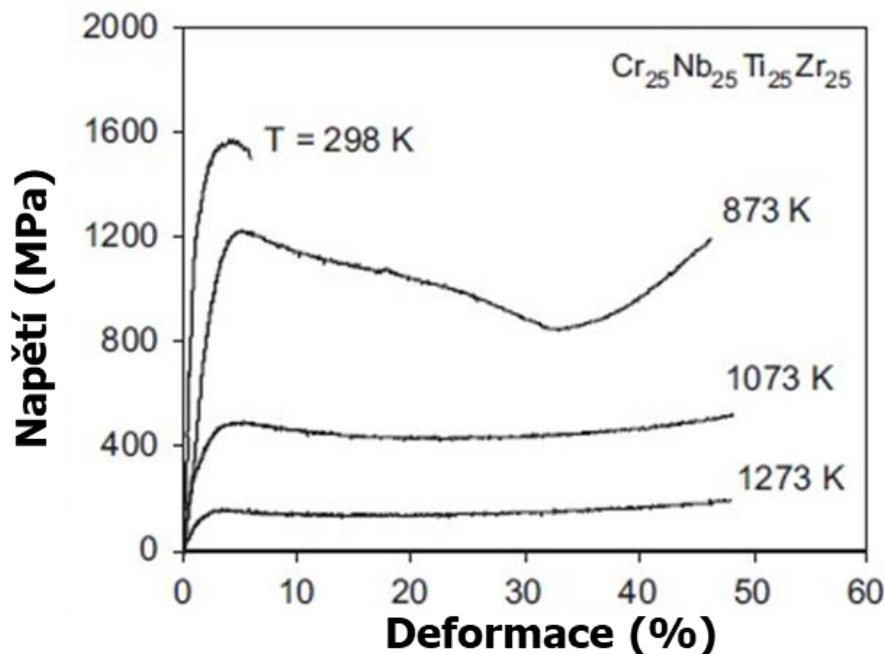
$T = 600$ °C					
Fáze	Cr (at.%)	Nb (at.%)	Ti (at.%)	Zr (at.%)	Objemový podíl (%)
A2-1 (bcc)	0,9	39,5	39,5	20,2	63,3
Lavesova C15	66,6	0,0	0,04	33,3	36,7
$T = 400$ °C					
Fáze	Cr (at.%)	Nb (at.%)	Ti (at.%)	Zr (at.%)	Objemový podíl (%)
A2-1 (bcc)	0,0	93,9	3,8	2,3	26,4
Lavesova C15	66,6	0,0	0,02	33,3	37,5
A3 (hcp)	0,0	0,5	66,5	33,0	36,1

1.4 Vysokoteplotní chování zkoumaných materiálů

1.4.1 Systém Cr-Nb-Ti-Zr

Studium mechanických vlastností slitiny CrNbTiZr připravené pomocí VAM+HIP za vysokých teplot bylo prezentováno ve studii [2]. Autoři ještě krom této slitiny zkoumali další podmnožiny systému Cr-Nb-Ti-V-Zr, přičemž zde jsou shrnuty pouze výsledky relevantní pro experimentální část této práce. Na Obr. 14 jsou vyneseny křivky získané zkouškou tlakem pro různé testovací teploty 298 K, 873 K, 1073 K a 1273 K. V Tab. 9 jsou pak shrnuty naměřené hodnoty. Zkouška tlakem byla provedena na vzorcích s miniaturními rozměry cca $4,7 \times 4,7 \times 7,7$ mm. Pakliže po dosažení 50 % deformace nedošlo k lomu, byla zkouška zastavena. Nominální rychlost deformace byla $0,001 \text{ s}^{-1}$. Při zkoušce za teploty 298 K vzorky vykazovaly smluvní mez kluzu $R_{p0.2} = 1260 \text{ MPa}$. Meze pevnosti bylo dosaženo při 1575 MPa při 4 % deformaci. Hodnota dosažené deformace při lomu (ϵ_f), který proběhl na hodnotě napětí 1500 MPa, byla 6 %. Větší míru plasticity vykazují až vzorky deformované při teplotě $T = 873 \text{ K}$. Na této zkušební teplotě byla vyhodnocena mez kluzu přes 1000 MPa. Ostatní týmem zkoumané slitiny měly sice lepší plastické vlastnosti, ale neudržely si tak vysokou pevnost do vyšších teplot, která je nejspíše ovlivněna výskytem sekundární fáze na bázi Lavesovy fáze Cr_2Zr . Ta by navíc dle numerických simulací měla být ve struktuře přítomna až do teploty 1363 °C. Slitiny s obsahem Cr pak dosahovaly až dvakrát vyšších pevností během zkoušek za teplot 1073 K a 1273 K než slitiny, jež jej neobsahují [2].

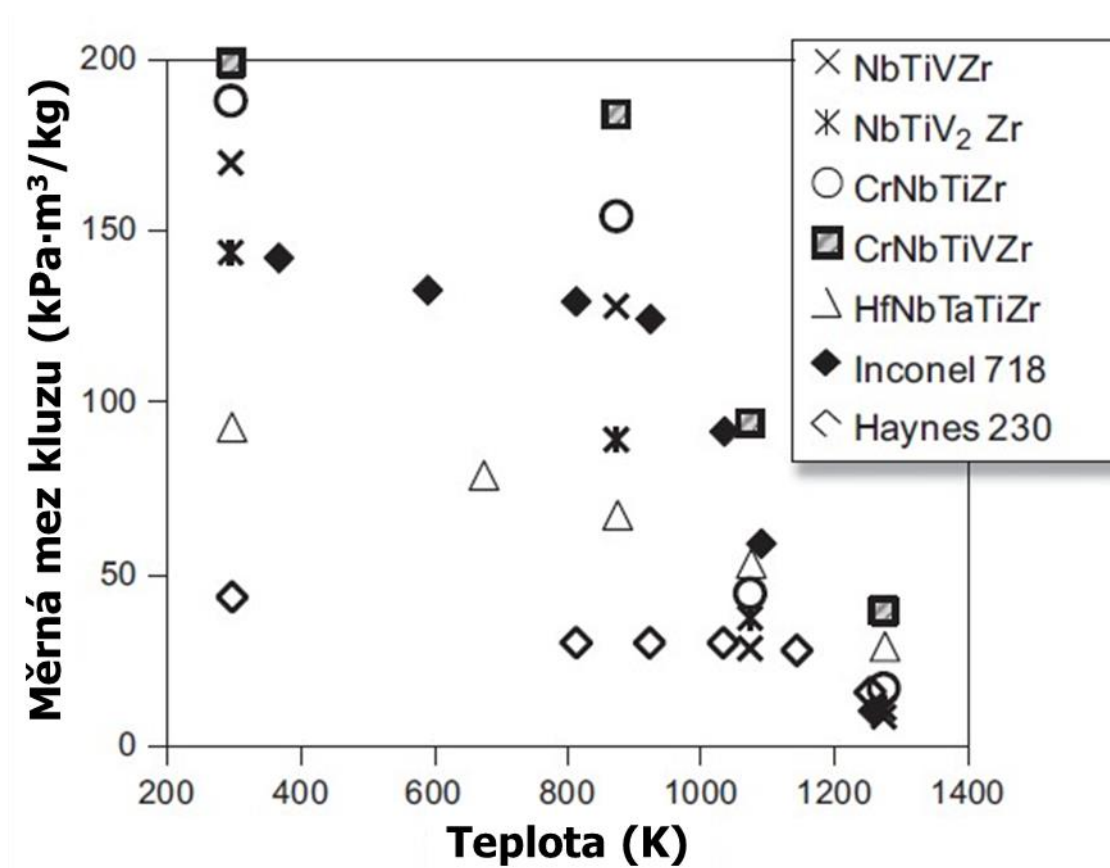
V závěru prezentované studie jsou výsledky porovnány s komerčně dostupnými Ni superslitinami Inconel 718 a Haynes 230. To je pro přehled uvedeno také zde na Obr. 15. Také je uvedené srovnání s jednou z perspektivních RHEA HfNbTaTiZr. Za teploty 298 K je měrná mez kluzu všech týmem studovaných slitin alespoň 3× vyšší než u slitiny Haynes 230. CrNbTiZr má při 298 K a 873 K vyšší měrnou mez kluzu než Inconel 718. Za ještě vyšších teplot dosahuje nižších hodnot než tato superslitina. Udrží si ale lepší hodnoty než Haynes 230 [2].



Obr. 14: Diagram napětí – deformace pro slitinu CrNbTiZr pro vzorky zkoušené tlakem při různých teplotách. Rychlost deformace $0,001 \text{ s}^{-1}$. Převzato z [2].

Tab. 9: Smluvní mez kluzu $R_{p0.2}$, napětí při deformaci $\varepsilon = 10\%$ R_{p10} , napětí při deformaci $\varepsilon = 20\%$ R_{p20} a deformace při lomu ε_f pro slitinu CrNbTiZr namáhanou při různých teplotách. Převzato z [2].

Teplota/vlastnosti	$T = 298\text{ K}$	$T = 873\text{ K}$	$T = 1073\text{ K}$	$T = 1273\text{ K}$
$R_{p0.2}$ (MPa)	1260	1035	300	115
R_{p10} (MPa)	–	1130	455	138
R_{p20} (MPa)	–	1030	435	136
ε_f (%)	6	> 50	> 50	> 50



Obr. 15: Měrná mez kluzu vybraných slitin v závislosti na teplotě. Převzato z [2].

2 Experimentální část

Systém Cr-Nb-Ti-Zr byl vybrán, neboť v ekvatomárním složení má hustotu poměrně nízkou hustotu $6,67 \text{ g/cm}^3$, udrží si vynikající pevnost za zvýšených teplot a krystalizuje ve vícefázové struktuře. Představuje tedy vhodného kandidáta na další výzkum, jehož výsledkem snad budou ještě lepší vlastnosti. Zejména pak lepší plasticita za standardních teplot. Je zřejmé, že ideální složení nebude to se stejnými atomárními poměry. Stejně vhodných vlastností bude nutno docílit tepelným zpracováním a řízenou precipitací sekundárních fází. K těmto cílům je ale nejprve nutné připravit si technologické podmínky pro jeho výrobu. To je také hlavním předmětem vzniku této práce.

Cílem experimentální části je v první řadě úspěšně připravit vzorek ze systému Cr-Nb-Ti-Zr s ekvatomárním složením na komerčně dostupném stroji bez extrémních technologických podmínek nesplnitelných pro běžný strojírenský provoz. Dále deponovat vzorek s gradientem chemického složení začínající na nominálním ekvatomárním složením CrNbTiZr s pozvolným přechodem do CrNbTi₂Zr. Následně přinést původní výsledky o mikrostrukturu, fázovém složení a mechanických vlastnostech (za standardní teploty a za teploty $800 \text{ }^\circ\text{C}$) aditivně vyrobených slitin na základě systému Cr-Nb-Ti-Zr. Právě výsledky tahových zkoušek za vysokých teplot jsou velmi žádaným artiklem na poli výzkumu RHEA. Existuje spousta dat ohledně zkoušek tlakem, přičemž autoři většinou uvádějí, že kvůli nízké plasticitě je tahová pevnost zanedbatelná [50]. Není ovšem publikováno mnoho studií, kde jsou skutečně tyto výsledky uvedeny. Rovněž je třeba mapovat fázové prostory čtyř složkového fázového diagramu systému Cr-Nb-Ti-Zr. Na výsledky této práce pak bude navazovat série článků, kde jsou podrobněji zkoumány různé režimy ohřevu a ochlazování.

2.1 Experimentální materiál a jeho výroba

Všechny vzorky byly připravené pomocí technologie přímé laserové depozice (L-DED). K depozici zkušebních vzorků byla použita komerčně dostupná 3D tiskárna kovů od jihokorejského výrobce Insstek MX-Lab (viz Obr. 16). Dané zařízení je přímo koncipováno k výrobě malých vzorků pro potřeby materiálového výzkumu. Lze připravit slitinu až ze šesti různých materiálů umístěných v oddělených zásobnících na kovový prášek. Průtok prášku je řízen patentovaným vibračním systémem, který umožňuje hmotnostní průtok od $0,05 \text{ g/min}$ do 20 g/min . Tiskárna umožňuje pohyb depoziční hlavičky ve třech osách pracovního prostoru $150 \times 150 \times 150 \text{ mm}$. Obrovskou výhodou kompaktních rozměrů je snadné plnění pracovní komory ochrannou atmosférou. Zařízení je vybaveno laserem s maximálním výkonem 500 W při práci v kontinuálním režimu. Ytterbiem dopovaný diodový laser generuje elektromagnetické záření v infračerveném spektru s vlnovou délkou přibližně 1070 nm a průměrem paprsku $0,4 \text{ mm}$ [51].



Obr. 16: Použité zařízení k depozici experimentálního materiálu Insstek MX-Lab [51]

Byla připravena slitina s cíleným složením CrNbTiZr ve stejných poměrech atomárních hmotností daných prvků. Tento vzorek byl připraven přímou laserovou depozicí předmíchané směsi prášků z následujících čistých kovů: titan splňující označení dle ASTM B348 grade 1 od kanadského výrobce AP&C s distribucí průměrů částic 45 – 150 μm , Cr s udávanou čistotou > 99,9 hm. % od amerického výrobce Stanford Advanced Materials, Nb a Zr od českého výrobce CAMEX rovněž s čistotou > 99,9 hm.% s distribucí průměrů částic 50 – 150 μm . Před nasypáním do zásobníku prášku depozičního zařízení byla směs 3 \times promíchána po dobu 1 hodiny v laboratorní mechanické míchače.

Dále byla připravena slitina s gradientem chemického složení počínajícím v ekvimolárním složení CrNbTiZr a končící v CrNbTi₂Zr. Tisk tohoto vzorku probíhal následovně. Jeden zásobník byl naplněn výše zmíněnou směsí prvků v ekvatomárních poměrech. V druhém zásobníku byl samotný prášek Ti. Postupně byl pak hmotnostní průtok Ti zvyšován na úkor snižování hmotnostního průtoku ekvatomární směsi. Jako neúspěšný pokus o tento gradientní přechod rovněž vznikla další zde analyzovaná slitina. Dá se stanovit, že se jedná o slitinu s gradientem složení od Cr_{0.6}NbTi_{1.2}Zr do CrNbTi_{1.5}Zr. Ačkoli se nepodařilo dosáhnout kýženého gradientního chemického složení CrNbTiZr do CrNbTi₂Zr, je z hlediska výzkumu zajímavým předmětem k analýze, neboť je prokázána silná závislost mechanických vlastností na koncentraci Cr.

Všechny vzorky byly deponovány na substrát z Ti s označením grade 2 dle ASTM B348, velikostí 95 \times 95 \times 5 mm. Substrát byl ještě navíc umístěn na podložku ze sibralu, aby se minimalizovalo množství odvedeného tepla do pracovního stolu stroje. Cíl minimalizovat

množství odvedeného tepla ze vzorku má prosté důvody. Prvním z nich je nutnost roztavit a ve struktuře rozpustit těžce tavitelné prvky – Nb, tj. zlepšit celkovou homogenitu. Za druhé je snaha dosáhnout zmírnění účinků nerovnovážného průběhu ochlazování, který je pro aditivní technologie typický. V neposlední řadě minimalizovat vzniklá zbytková napětí, které kvůli nízké plasticitě vedou ke vzniku trhlin. Bohužel z povahy systémů na základě RHEA jsou takovéto slitiny na podobné chování velmi náchylné, a k jejich úspěšné výrobě je nutné technologii přizpůsobit.

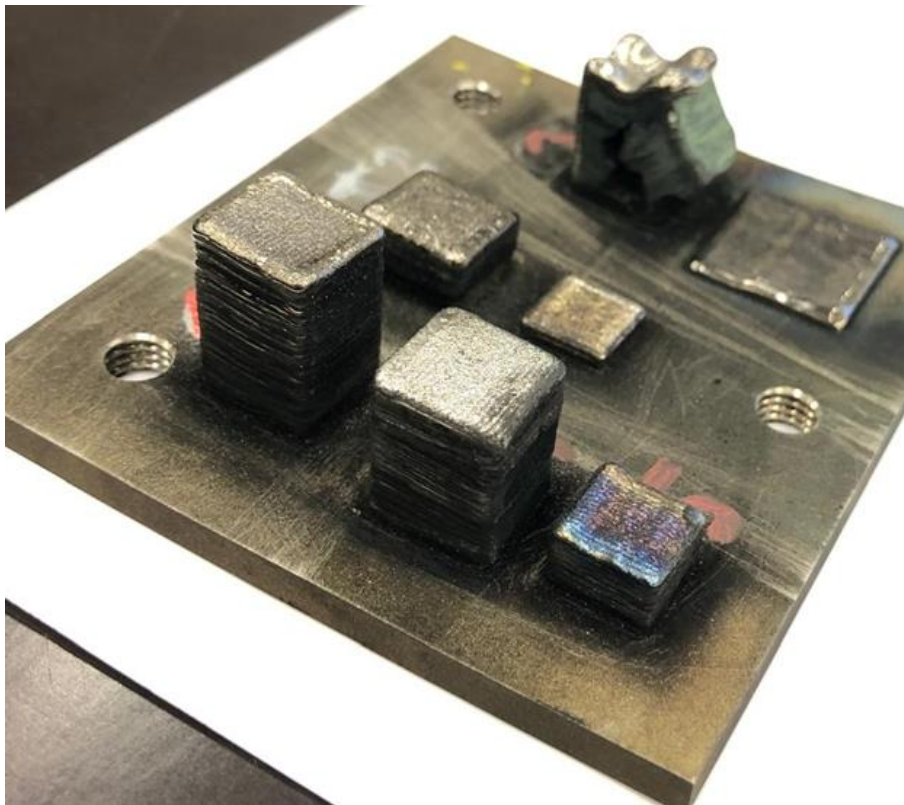
Měřením pomocí dvojice přivařených termočlánků bylo zjištěno, že se teplota substrátu pohybovala mezi 500–600 °C během depozice všech vzorků. Nebylo tudíž nutné používat předehřevu, jež vyžaduje externí zdroj napájení, čímž se jednak komplikuje podmínka provádět depozici kompletně v ochranné atmosféře, za druhé je vyžadován zásah do stroje, který je v nesouladu se zárukou. K jeho instalaci by buďto musely být během tisku otevřeny ochranné dveře pracovního prostoru nebo uměle vytvořen prostor, který by umožnil průchod kabeláže. K větší akumulaci tepla byl rovněž zásahem do NC programu vypnut tzv. Dwell Time, tj. prodleva mezi depozicemi kontury a výplně.

Depozice probíhala v ochranné atmosféře argonu, přičemž pracovní komora byla před zahájením procesu celá tímto plynem naplněna, tak aby bylo dosaženo obsahu kyslíku menšího než 200 ppm. Tato hodnota byla během celého procesu měřena pomocí zabudovaného čidla na bázi elektrochemického článku. Stroj si na základě těchto dat sám reguloval průtok argonu do pracovní komory. Hodnota obsahu kyslíku se v průběhu procesu snižovala, většinou na konci procesu bylo naměřené množství cca 45 ppm. Po dokončení tiskové úlohy byla ještě 2 hodiny komora plněna tímto způsobem. Po uplynutí této doby byl automatický systém plnění ukončen. I přes tuto snahu eliminovat vysoko-teplotní oxidaci, byly vzorky s ekvatomárním složením po vychladnutí pokryty zelenou oxidickou vrstvou (viz **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**). V zorky s gradientem složení ovšem tento jev nevykazují (viz **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**). Jediným vzorkem z této série, který takovéto chování vykazoval byl prasklý vzorek s gradientem Cr².

² Jeho analýza není v této práci publikována.



Obr. 17: Vzorky ze slitiny CrNbTiZr po depozici. Jsou publikovány výsledky analýzy vzorku 5.1, tj. nejbližše ke čtenáři. Ostatní vzorky sloužily k optimalizaci parametrů a nejsou v této práci zahrnuty.



Obr. 18: Příklad vzorků s gradientem chemického složení po depozici.

Kromě naplněné komory byla svarová lázeň chráněna ještě pomocí proudění argonu v depoziční hlavici – koaxiálně s laserovým paprskem a jako ochranný plyn přiváděn okolo vhněného prášku. Jejich průtok byl shodně nastaven na 8 l/min. Proudění plynu dopravujícího prášek do melt poolu bylo 3 l/min. Tyto hodnoty jsou vlastně základním nastavením stroje, výsledné vlastnosti výrobku takřka neovlivňují. Stěžejními jsou následující parametry:

- **Výkon laseru:** 500 W – maximální možný výkon. Nižší výkon laseru pro roztavení Nb ani nelze uvažovat. Samozřejmě, lze namítat, že menší množství vneseného tepla by vedlo k nižším teplotním gradientům, a tedy nižším hodnotám zbytkového napětí, tudíž k eliminaci vzniku a propagaci trhlin. Naopak ale vyšší hustota výkonu vedla z hlediska integrity k lepším výsledkům.
- **Průměr paprsku laseru:** 400 μm . Dáno konstrukcí laseru, nelze měnit.
- **Posuvová rychlost depoziční hlavice (scanning velocity):** 850 mm/min. Spolu s výkonem laseru tvoří vlastně nejdůležitější parametr pro výsledné vlastnosti výrobku. Logickou úvahou lze dospět k závěru, že jejím snižováním se zvyšuje množství dodaného tepla, a tedy zvyšuje pravděpodobnost roztavení všech částic směsi, zejména těžko tavitelného Nb. Nicméně její snižování vede k celé řadě komplikací. Hlavním problémem je, že dochází k příliš velkému množství odražených paprsků zpět do optického vlákna laseru. Z výrobního nastavení je pak tisk přerušen. Jakýmkoli prodlevám a pozastavením tisku bylo v podstatě ze základních požadavků na výrobní technologii nutno předejít. Navíc výsledky se snížením této hodnoty nevedly k výrazně lepším výsledkům z hlediska zbytkového množství nerozpuštěných částic Nb. Toto množství je tedy nejspíše dáno zejména dosaženou teplotou, jež je nejvíce ovlivněna hustotou výkonu laserového paprsku. Depozice experimentálních vzorků pak tedy probíhala v podstatě na základním nastavení posuvové rychlosti doporučené výrobcem.
- **Geometrie depozice:** ZigZag link CFC+CF + 90° rotace mezi vrstvami. Daná geometrie je ilustrována na Obr. 19. Slovo link značí, že přejezdy depoziční hlavice jsou na sebe spojitě navázané, resp. nedochází k vypnutí laseru mezi jednotlivými deponovanými liniemi. CFC+CF znamená, že je nejprve deponována kontura (C), posléze výplň (F) strategií dle Obr. 19, a dále opět kontura (C) atd. Po dokončení vrstvy se směr první linie změni o 90°. Použito opět pro maximalizaci akumulace vneseného tepla a minimalizaci teplotních gradientů.
- **Hatch Distance:** 300 μm . Vzdálenost mezi trajektoriemi jednotlivých přejezdů laseru. Pro průměr laserového paprsku 400 μm to dává 100 μm překryv s předchozím depozičním přejezdem. Výrobcem doporučená hodnota pro optimální kvalitu výrobků pro danou konstrukci optického modulu.
- **Nominální výška vrstvy:** 150 μm . Posun v ose Z po dokončení depozice jednotlivých vrstev. Výrobcem doporučená hodnota.
- **Hmotnostní průtok prášku:** 0,5–0,6 g/min pro ekvimolární slitinu. Přibližně 1 g/min pro vzorky s gradientem složení. U této veličiny bylo nutné najít kompromis mezi požadavkem na co nejnižší hodnotu a minimální potřebné množství pro zachování nepřerušného chodu stroje. Orientačním výpočtem se lze pro danou hustotu 6,67 g/cm³, posuvovou rychlost a výšku vrstvy dostat k hodnotě $\approx 0,34$ g/min. Optimálních výsledků bylo dosaženo právě pro hodnotu přibližně 0,5 g/min. Pro úspěšnou depozici vzorků s gradientem chemického složení bylo potřeba provést přesná kalibrační měření k čemuž byla použita váha Kern PFB 200-3. Kalibrace probíhala ve třech iteracích, přičemž při každé byly provedeny tři měření pro danou hodnotu P. Výsledky

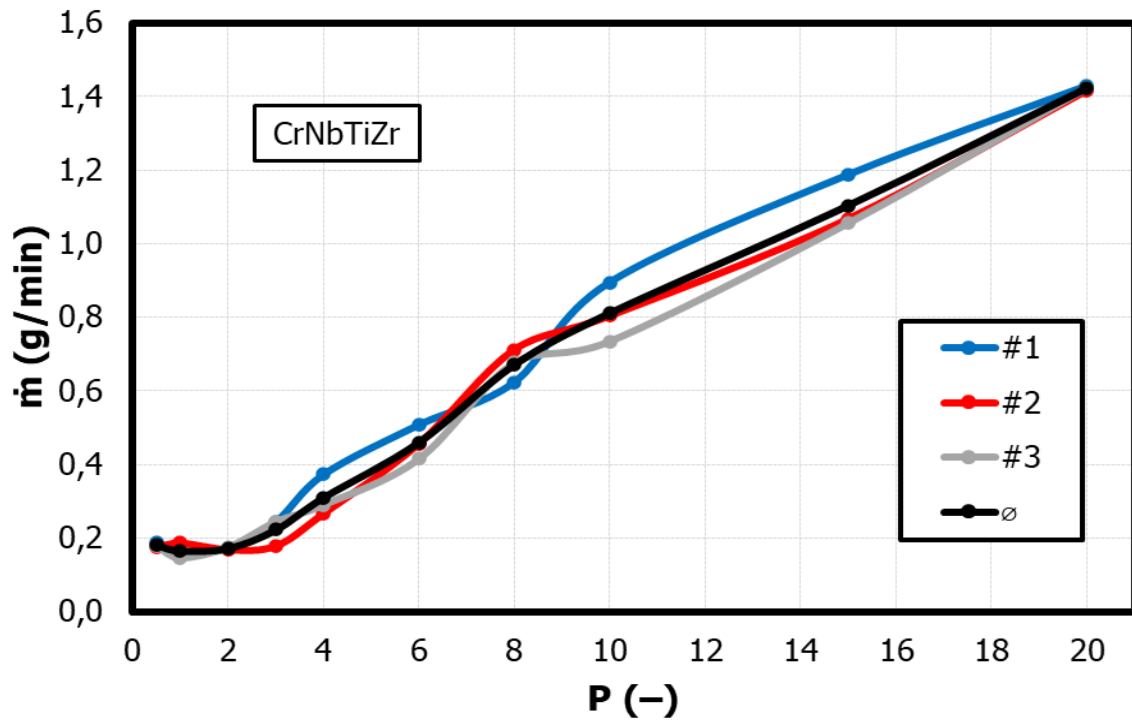
jsou k vidění na Obr. 20 a Obr. 21. Měřený parametr P je nastavitelná veličina stroje, které odpovídá frekvenci vibrací podávacího zařízení. Přesný mechanismus není znám a je výrobcem patentován. Jeho nastavitelný rozsah je od 0,01 do 100. Je zřejmé, že přesnost dodávaného množství prášku do melt poolu není ideální. Lineární chování lze pozorovat až od hodnoty parametru P 2. A i tak jsou odchylky patrné. Pro cíle této práce lze ale chování považovat za dostačující pro přípravu potřebného experimentálního materiálu. Pro tisk vzorků s cíleným gradientem složení byly poměry hmotnostního toku prášku pro jednotlivé vrstvy upraveny tak, aby dodávané množství do melt poolu přibližně odpovídalo požadovanému chemickému složení.

- **Nominální rozměry vzorků:** 12×12×12 mm. Dané minimalistické rozměry splňují podmínku výroby co nejmenšího vzorku, tak aby bylo možné pozorovat proměnu mikrostruktury v dostatečné ploše, a zároveň dávaly dostatek prostoru k výrobě miniaturních vzorků pro zkoušku tahem dle příslušných požadavků akreditovaných zkoušek. Geometrie vzorků pro zkoušku tahem je zobrazena níže v kapitole o mechanických vlastnostech.

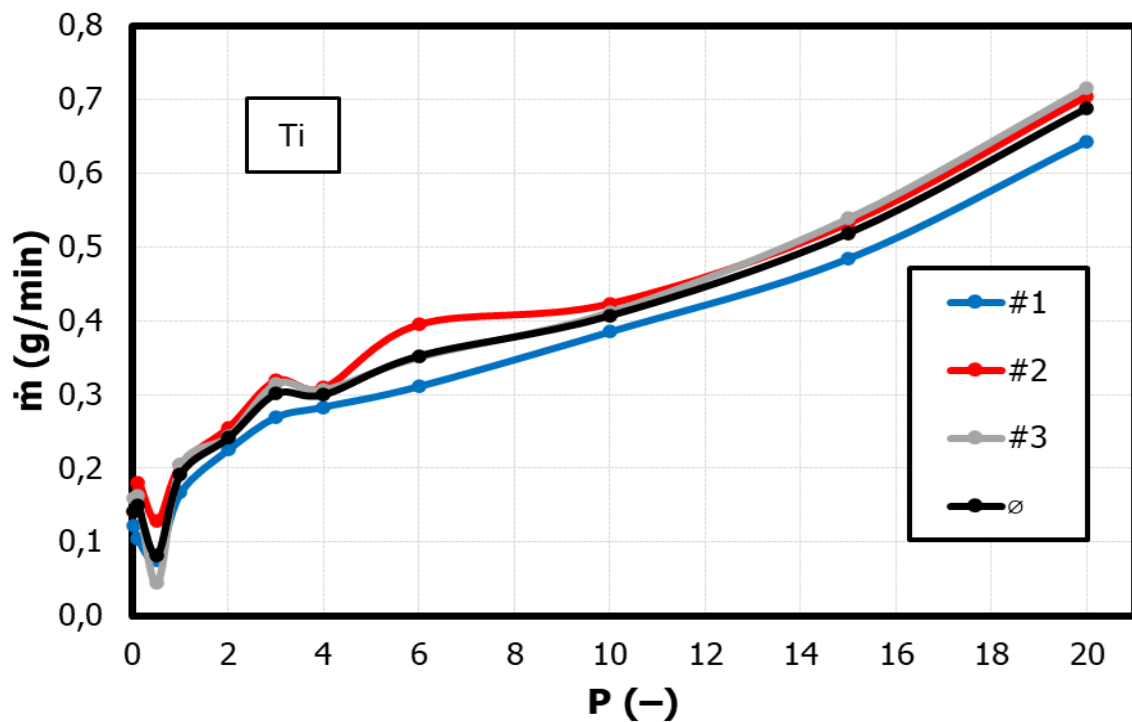


Obr. 19: Trajektorie pohybu depoziční hlavičky při tisku výplně.

Deponované krychličky s výše uvedenými rozměry byly následně pomocí elektroerozivního obrábění odříznuty těsně nad substrátem a rozříznuty napůl v rovině XZ. Na jedné takovéto polovině byly provedeny níže uvedené analýzy. Druhé poloviny byly ponechány pro další experimenty s tepelným zpracováním. Nutno podotknout, že vzorek s gradientem Ti měl výrazně vyšší výšku, než byla plánovaná. Dosáhl cca 18,5 mm.



Obr. 20: Kalibrace parametru P pro zásobník 1 (Feeder 1) naplněný směsí CrNbTiZr připravenou smícháním elementárních prášků.



Obr. 21: Kalibrace parametru P pro zásobník 2 (Feeder 2) naplněný práškem Ti splňující označení grade 1 dle ASTM B348.

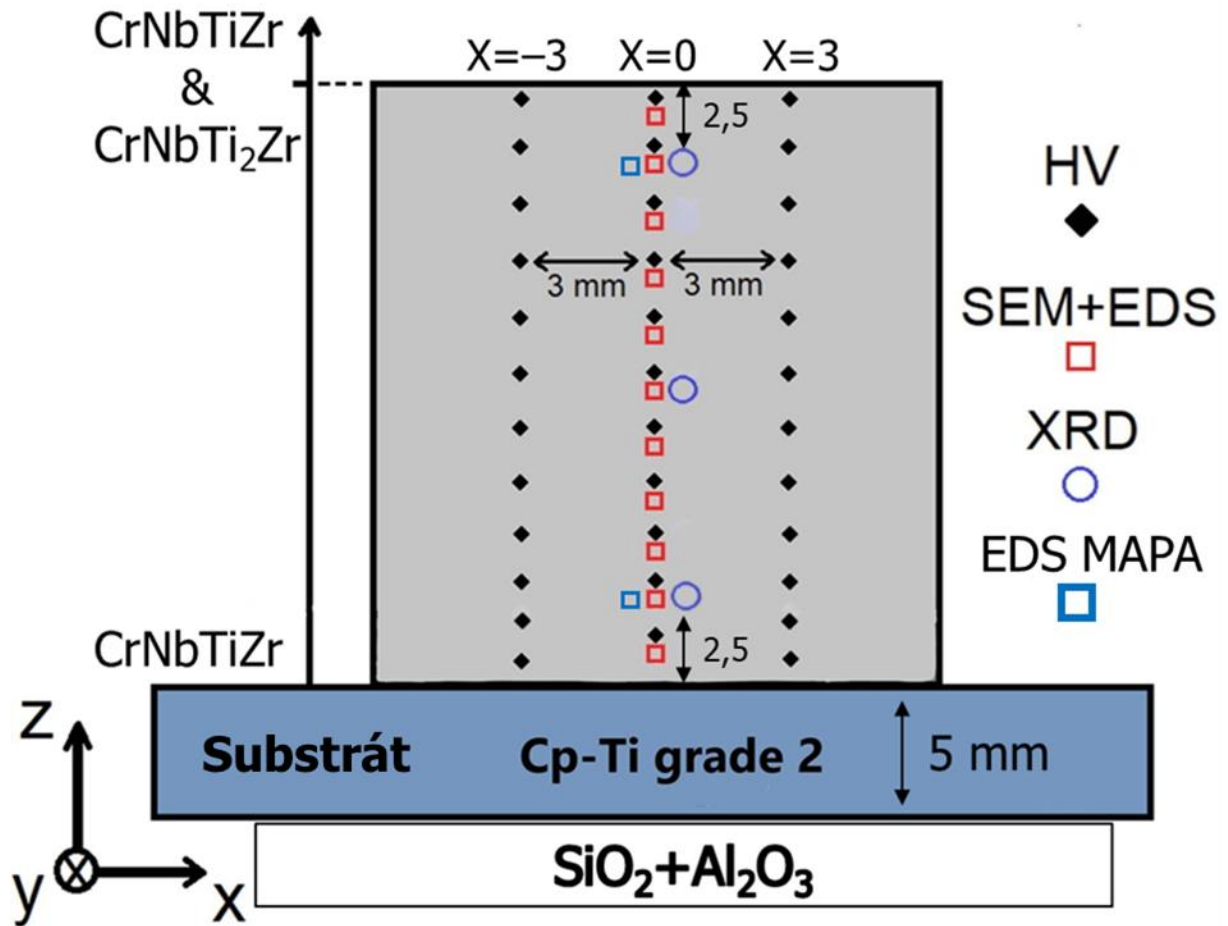
2.2 Mikrostrukturní charakterizace

Jako úvodní experimentální metoda charakterizace mikrostruktury bylo provedeno pozorování v optickém mikroskopu (OM) Carl Zeiss Axio Observer Z1m v neleptaném stavu. Před pozorováním byly vzorky broušeny pomocí SiC brusných papírů až do hrubosti 2000 a následně leštěny na jemném plátně s OP–S suspenzí. Takovýto stav je ideální zejména pro studium nerozpuštěných částic, narušení integrity povrchu, porozity, vměstků a dalších nečistot.

Pro další sledování mikrostruktury a charakterizaci chemického složení bylo využito řádkovacího elektronového mikroskopu (SEM) JEOL IT 500 HR s detektorem pro energiově disperzní spektroskopii (EDS) od výrobce EDAX. Před pozorováním v SEM byly ještě vzorky dodatečně leštěny pomocí iontové leštičky.

Uvedené detailní snímky mikrostruktury byly pořízené během pozorování v režimu zpětně rozptýlených elektronů (Backscattered Electrons – BSE). Použité urychlovací napětí bylo 25 kV a zvětšení 2000násobné. Ve výšce 2,5 mm od spodní hrany a 2,5 mm od horní hrany vzorku bylo provedeno mapování chemického složení pomocí EDS mikroanalýzy. Stejná vzdálenost přibližně odpovídá výšce odběru vzorku pro zkoušku tahem. Tento postup byl zvolen na základě zkušeností s předchozími analýzami aditivně vyrobených slitin, kdy se mikrostruktura vzorků s homogenním chemickým složením spodní a horní části vzorků podstatně liší, viz např. [37]. Mapování probíhalo se stejným urychlovacím napětím 25 kV na snímcích zvětšených 3000×. K získání přehledu o průběhu chemického složení podél osy Z byly provedeny EDS mikroanalýzy oblastí o velikosti přibližně 40×40 mm s rozestupem 1 mm. Použité zvětšení bylo 250násobné a urychlovací napětí rovno 25 kV. Použití bodové či liniové analýzy by nedávalo směrodatné výsledky, neboť mikrostruktura obsahuje dvě fáze s odlišným chemickým složením, jak plyne z výsledků [1–3]. Tímto způsobem se měřené složení zprůměruje pro celou sledovanou oblast.

Rentgenová strukturní analýza Bragg-Brentanovou metodou proběhla pomocí RTG difraktometru Bruker D8 Discover osazeného měděnou anodou vyzařující záření Cu K_α s vlnovou délkou přibližně 1,5406 Å. Použitý měřicí rozsah 2θ byl nastaven na 20–140°. Spot size 2 mm. Samotná analýza probíhala komplementárně ve stejných výškách jako získané EDS mapy, a navíc zhruba uprostřed celkové výšky vzorku v ose Z. Pro přehlednost je výše zmíněné vizualizováno grafikou na Obr. 22.

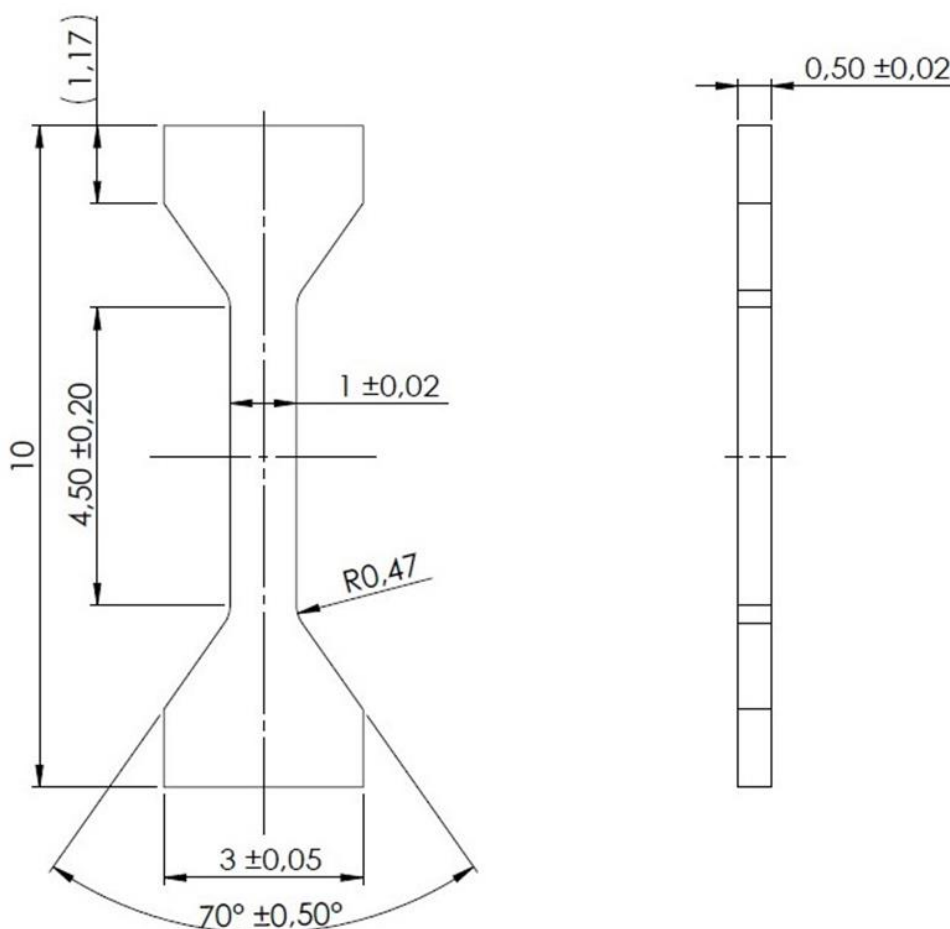


Obr. 22: Schéma charakterizace mikrostruktury, fázového a chemického složení.

2.3 Charakterizace mechanických vlastností

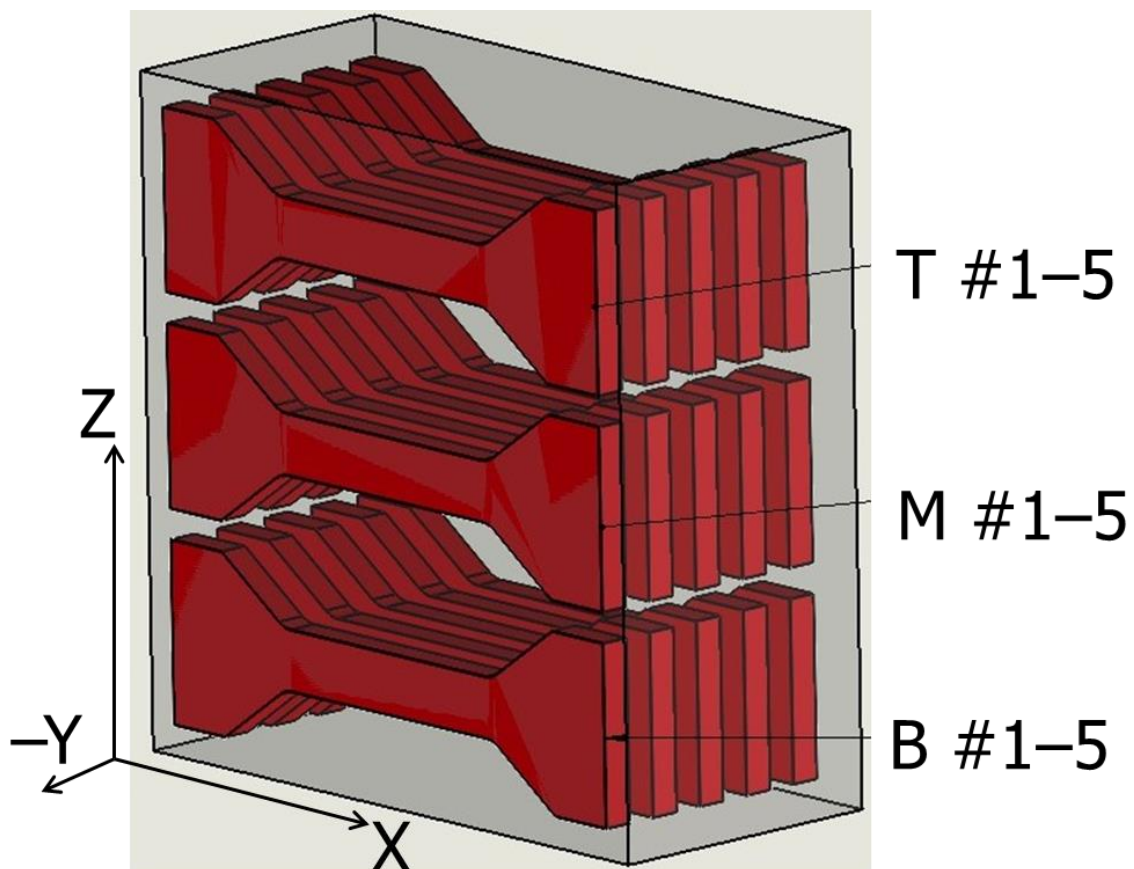
K získání prvotní představy o deformačním chování za pokojové teploty byla provedena zkouška tvrdosti podle Vickerse při nízkém zatížení dle ISO 6507. Linie měření tvrdosti tvoří lokální souřadnicovou soustavu, která usnadňovala orientaci během provádění dalších analytických metod. Samotné měření probíhalo ve třech liniích pod zatížením odpovídající HV1 pomocí automatického zařízení Strues Durascan 50. Vzdálenost mezi jednotlivými liniemi, tj. posun v ose X je 3 mm. Rozestup mezi vtisky ve směru osy Z je 250 μm . Profily tvrdosti poskytují taktéž jistou představu o chemické homogenitě zkoumané oblasti.

Jako primární charakterizační metoda mechanických vlastností byla provedena zkouška tahem pomocí stroje Zwick Roell Z250 s maximální kapacitou siloměru 10 kN. Zkouška byla provedena za pokojové teploty (označeno RT, naměřená teplota v laboratoři 23 °C) a při teplotě 800 °C pro charakterizaci vysokoteplotního chování. Během zkoušky byla udržována konstantní rychlost přičníku 0,27 mm/min. Před samotným provedením zkoušky byla provedena deseti minutová výdrž na zkušební teplotě. Průběh zkoušky byl proveden na základě ČSN EN ISO 6892-1 pro pokojové teploty a na základě ČSN EN ISO 6892-2 pro výzkum za zvýšené teploty. Nicméně použité zkušební vzorky neodpovídají geometrii prezentované v těchto normách, neboť ta neobsahuje doporučení pro zkoušení vzorků s miniaturními rozměry. Geometrie použitých zkušebních těles odpovídá interně vyvinutému akreditovanému postupu firmy Comtes FHT a je uvedena na Obr. 23. K jejich výrobě bylo využito elektroerozivního obrábění. K měření deformace bylo využito optického systému od stejného výrobce Zwick Roell. Použitý virtuální extenzometr měl délku 4 mm. Snímání probíhalo na základě metody digitální obrazové korelace (Digital Image Correlation – DIC).



Obr. 23: Geometrie použitých zkušebních těles pro zkoušku tahem. Uvedené rozměry jsou v mm.

Odběr zkušebních těles pro vzorek s gradientem složení a pro vzorek s neekviatomárním složením na bázi Cr-Nb-Ti-Zr proběhl ve třech hladinách (spodní části (B), střední části (M) a vrchní části (T)) s orientací dle Obr. 24. U vzorku deponovaného použitím předpřipravené ekviatomární směsi, kvůli jeho nižší výšce, proběhl odběr pouze v hladinách B a T. Odběr vzorků z hladiny B začínal přibližně 1 mm od substrátu, tedy osa zkušebních tělísek by měla odpovídat cca hladině $Z = 2,5$ mm. Odběr zkušebních tělísek z vrchní části (hladina T) byl naopak proveden přibližně 1 mm od horní plochy deponovaného vzorku, tj. osa zkušebního tělíska by měla odpovídat 2,5 mm od horní plochy. Osa zkušebních tělísek z hladiny M odpovídá zhruba polovině výšky (rozměru v ose Z). Tělíska pro jednotlivé zkušební hladiny jsou číslována dle pořadí od plochy, na které byly prováděny mikrostrukturní a fázové analýzy. Přičemž čelní plocha tělesa 1 je od této plochy vzdálena přibližně 1 mm. Rozestup mezi dalšími tělísky je minimální možný daný průměrem použité elektrody k odběru. Tělesa 1-3 byla testována při teplotě 800 °C, 4 a 5 při pokojové teplotě. Během odběru došlo k rozpadu některých tělísek, neboť nebyl přesně znám rozsah vnitřních defektů. Po zkoušce tahem byly příslušné lomové plochy sledované pomocí SEM s využitím pozorovacího režimu SE a BSE. Použité urychlovací napětí opět bylo 25 kV.

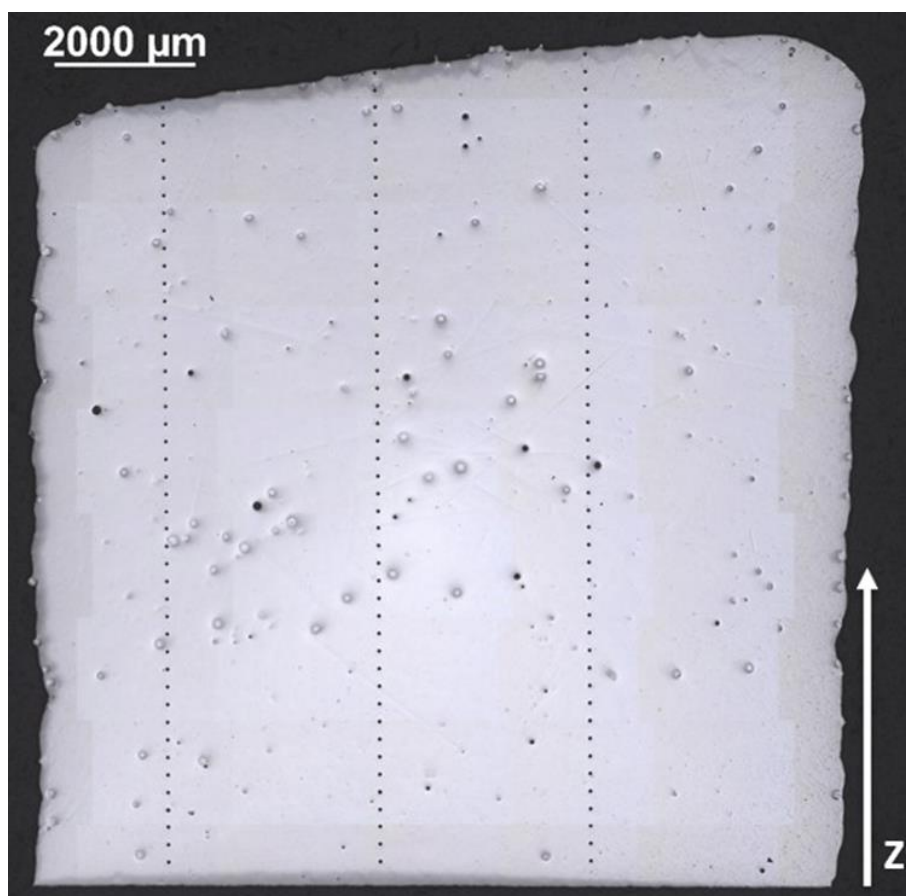


Obr. 24: Orientace, značení a hladina odběru miniaturních zkušebních tělísek pro zkoušku tahem.

2.4 Výsledky

2.4.1 Ekvimolární CrNbTiZr

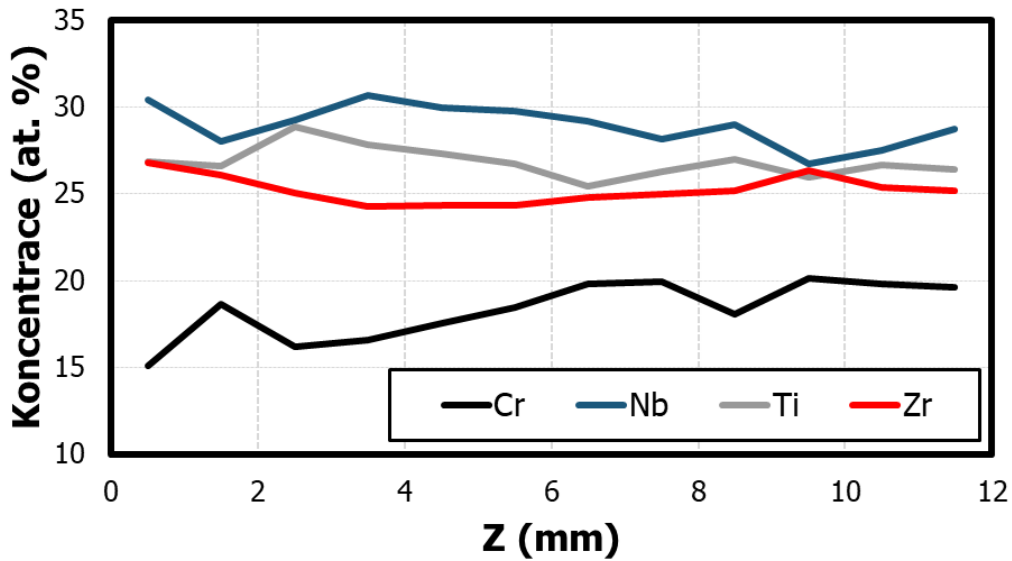
Na Obr. 25 je znázorněn snímek slitiny CrNbTiZr s přibližně ekvimolárním složením z optického mikroskopu ve vyleštěném stavu. Pozorování proběhlo po měření tvrdosti, jejíž reziduální linie jsou na snímku patrné. Nejdůležitějším prvkem je, že na první pohled vzorek nevykazuje známky existence trhlin ani prasklin. Určité množství nerozpuštěných částic je patrné, ale není nikterak závažné. Umožňuje tedy provedení zkoušek mechanických vlastností. Četnost výskytu nerozpuštěných (neroztavených či částečně natavených částic) je v porovnání s prostředkem o poznání nižší ve spodní a horní části vzorku. Měření porozity pomocí obrazové analýzy, po odebrání chybně vyhodnocených částic, vychází na hodnotu 0,68 % hodnocené plochy.



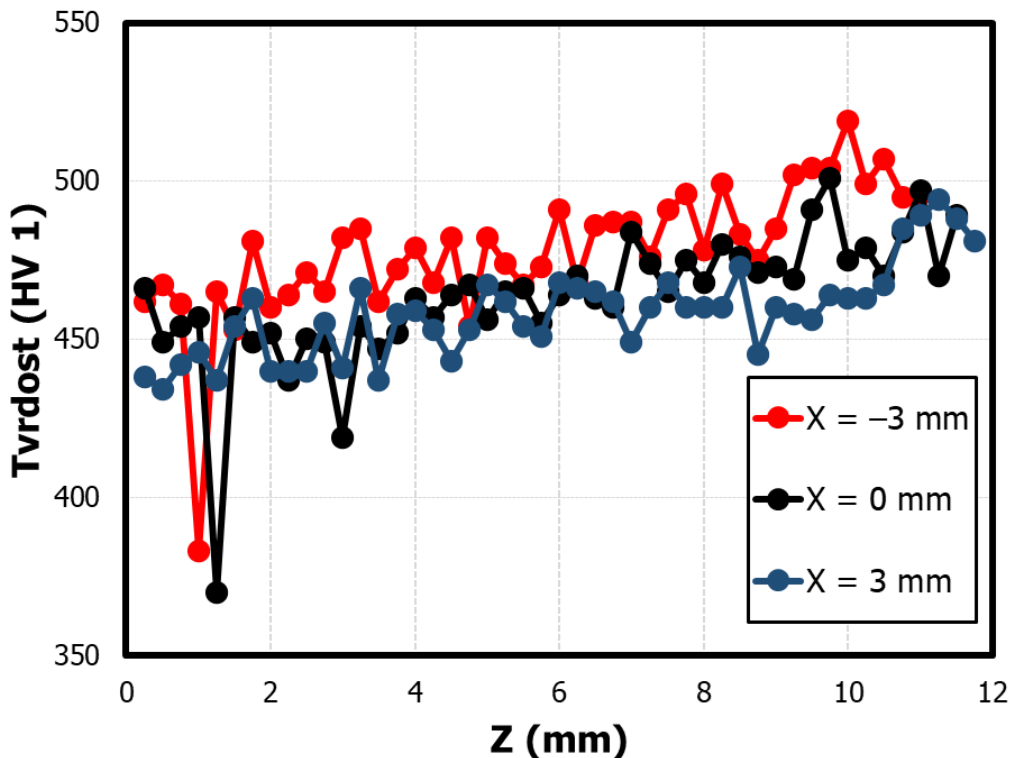
Obr. 25: Mikročistota slitiny CrNbTiZr deponované při výkonu 500 W ve stavu po depozici bez tepelného zpracování (as-deposited). Snímek pořízený pomocí OM.

Výsledný průběh chemického složení podél osy Z na Obr. 26 ukazuje, že nebylo dosaženo ideálního ekvatomárního poměru prvků. Pro první iteraci tisku lze ovšem tvrdit, že je to velmi zdařilý pokus. Zde patrná odchylka ovšem může být dána zvoleným způsobem měření. Nicméně z těchto dat je patrné, že podíl Cr začíná na hodnotě 15 at. %, posléze osciluje mezi 15-20 at. %, až se ustálí na přibližné hodnotě 20 at. %. Určité množství odpařeného Cr se dalo předpokládat, byť ho nebylo do připravené směsi přidáno více než ekvatomární množství. Zajímavé je, že jeho úbytek přišel již v nižších částech, kde by nemělo docházet k tak silnému opětovnému žhání vlivem menšího množství akumulovaného tepla. Je ale možné, že technologie výroby nahrávala naopak větší akumulaci tepla ve spodních částech, díky redukci

součinitele tepelné vodivosti mezi spodkem substrátu a pracovním stolem. Sledovat lze i klesající tendenci koncentrace Ti. To lze přisuzovat jistě míře znečištění od použitého substrátu.



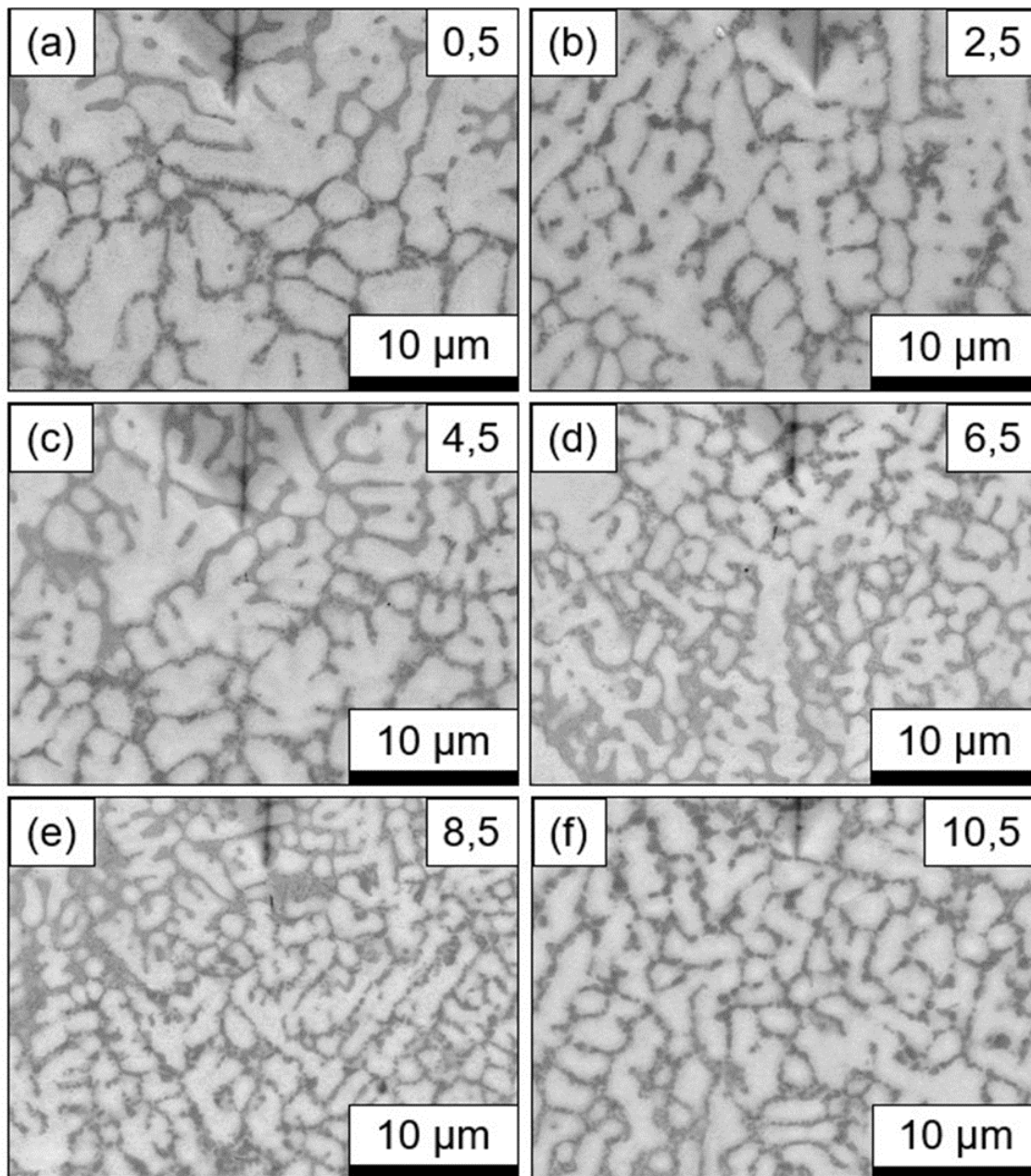
Obr. 26: Průběh koncentrace jednotlivých prvků měřené podél osy Z pomocí plošné EDS slitiny CrNbTiZr deponované při 500 W ve stavu po depozici bez tepelného zpracování (as-deposited).



Obr. 27: Průběh tvrdosti HV1 měřené podél osy Z slitiny CrNbTiZr deponované při 500 W ve stavu po depozici bez tepelného zpracování (as-deposited).

Nárůst hodnot tvrdosti podél osy Z (viz Obr. 27) je v korelaci s pozorovaným nárůstem podílu Cr. Stejně tak kopíruje proměnu pozorované mikrostruktury na Obr. 28, kdy se dendrity zjemňují. Jistá souvislost je i s vyšším zastoupením tmavých oblastí, které vzrostly z 30 % na 40 % zaujímané plochy analyzované pomocí EDS. Trend je lineární s rozdílem cca 50 HV1 mezi spodní a vrchní částí měřené oblasti. Rozptýl hodnot mezi jednotlivými měřeními liniemi

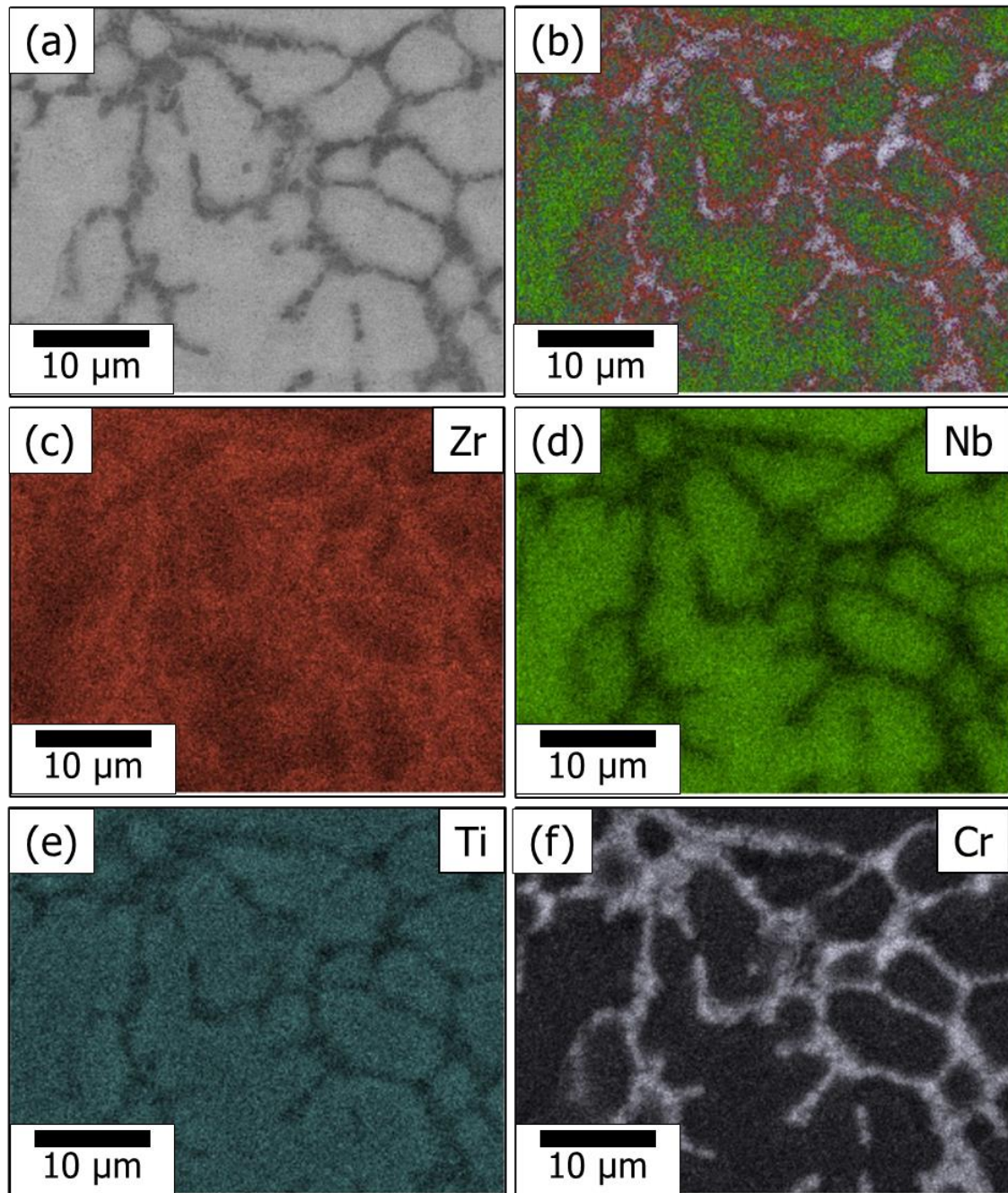
je patrný, ale není nikterak markantní. V některých bodech došlo k lokálnímu poklesu naměřené tvrdosti, která je způsobena vlivem nečistoty nebo nerozpuštěné částice.



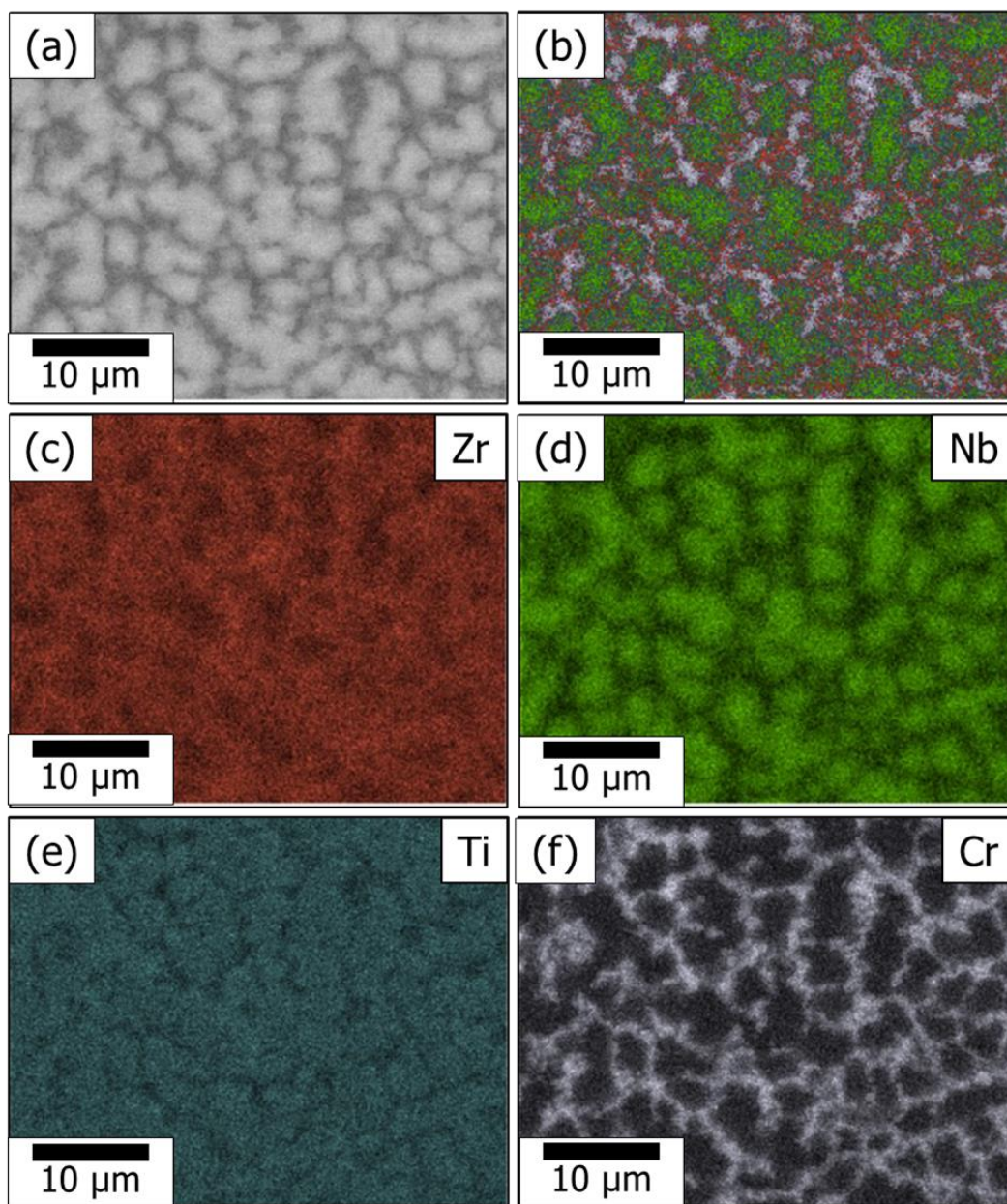
Obr. 28: Pozorovaná mikrostruktura v SEM pomocí BSE režimu slitiny CrNbTiZr deponované při 500 W ve stavu po depozici bez tepelného zpracování (as-deposited). V pravém horním rohu je uvedena pozice v ose Z v mm.

Provedené mapování chemického složení dvou vybraných oblastí cca 2,5 mm od spodní hrany a 2,5 mm od horní hrany pozorované plochy vzorku je uvedené postupně na Obr. 29 a Obr. 30. Průměrné chemické složení hodnocených snímků v dolní a vrchní pozici je uvedené v Tab. 10. BSE režim pozorování odhaluje zřejmou existenci dvou fází s odlišným kontrastem. Plošný podíl fází získaný identifikací pomocí EDS mikroanalýzy tvoří 70/30 % ve spodní části a 60/40 % v horní analyzované oblasti. Světlá fáze je bohatší na Nb a Ti, zatímco je ochuzena o Cr. V oblasti s tmavým kontrastem, která zapříčiňuje nárůst tvrdosti, je nejvíce zastoupen právě Cr. Vyhodnocenou existenci Mn nelze brát jako chybu měření. Mírné znečištění do 1 at. % může být dáno dvěma faktory. Prvním je neideální chemické složení vstupních prášků

použitých k přípravě směsi. Druhou možností je znečištění samotného systému podávání prášků do melt poolu.



Obr. 29: (a) hodnocený snímek, (b) EDS mapy chemického složení, (c-d) EDS kompoziční mapy pro jednotlivé prvky spodní části slitiny CrNbTiZr deponované při 500 W ve stavu bez tepelného zpracování (as-deposited). Světlý kontrast značí vyšší koncentraci.



Obr. 30: (a) hodnocený snímek, (b) EDS mapy chemického složení, (c-d) EDS kompoziční mapy pro jednotlivé prvky horní části slitiny CrNbTiZr deponované při 500 W ve stavu bez tepelného zpracování (as-deposited). Světlý kontrast značí vyšší koncentraci

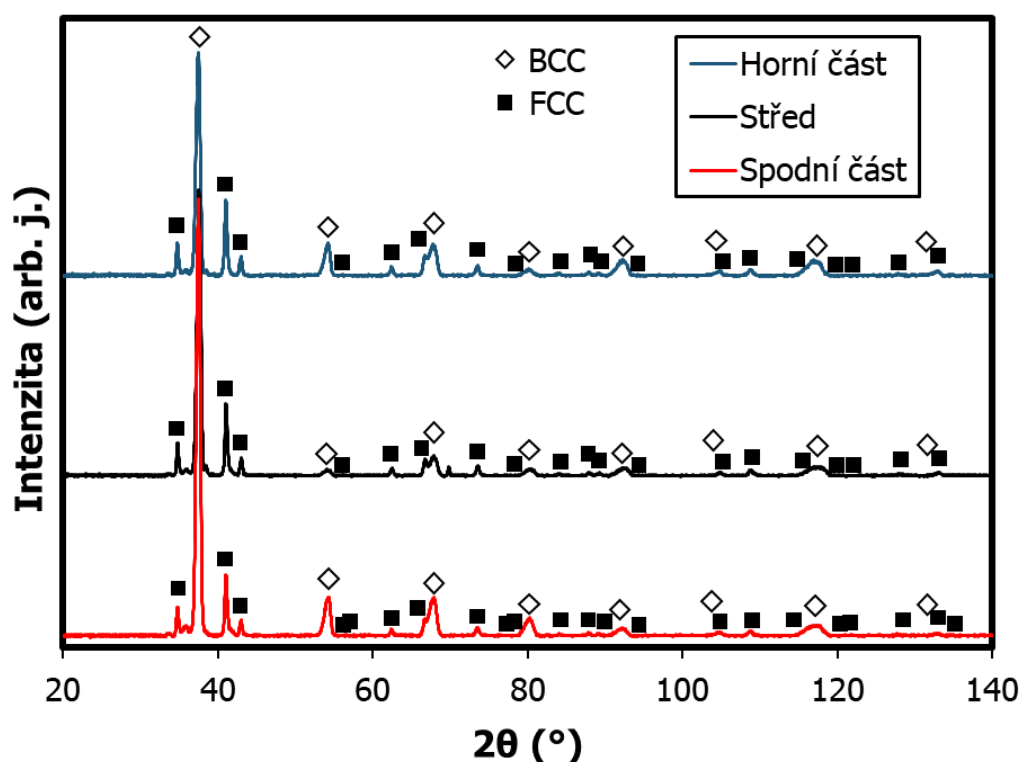
Tab. 10: EDS plošná analýza průměrného chemického složení výše uvedených mikrostruktur (Obr. 29a-spodní část, Obr. 30a-horní část) slitiny CrNbTiZr deponované při 500 W ve stavu bez tepelného zpracování (as-deposited).

Pozice	Cr (at.%)	Nb (at.%)	Ti (at.%)	Zr (at.%)	Mn (at.%)
Horní část	20,54	28,49	26,99	29,62	0,70
Spodní část	17,46	29,06	27,87	31,13	0,96

Tab. 11: Chemické složení slitiny jednotlivých oblastí s rozdílným kontrastem (Obr. 29a-spodní část, Obr. 30a-horní část) slitiny CrNbTiZr ve stavu po depozici bez tepelného zpracování (as-deposited). Získáno pomocí plošné EDS mikroanalýzy.

Pozice	Spodní část					Horní část				
	Cr	Nb	Ti	Zr	Mn	Cr	Nb	Ti	Zr	Mn
Světlá oblast	12,24	32,41	29,88	24,59	0,89	14,86	32,46	29,24	22,97	0,47
Tmavá oblast	28,79	21,71	23,38	25,25	0,87	28,26	23,11	24,03	23,93	0,68

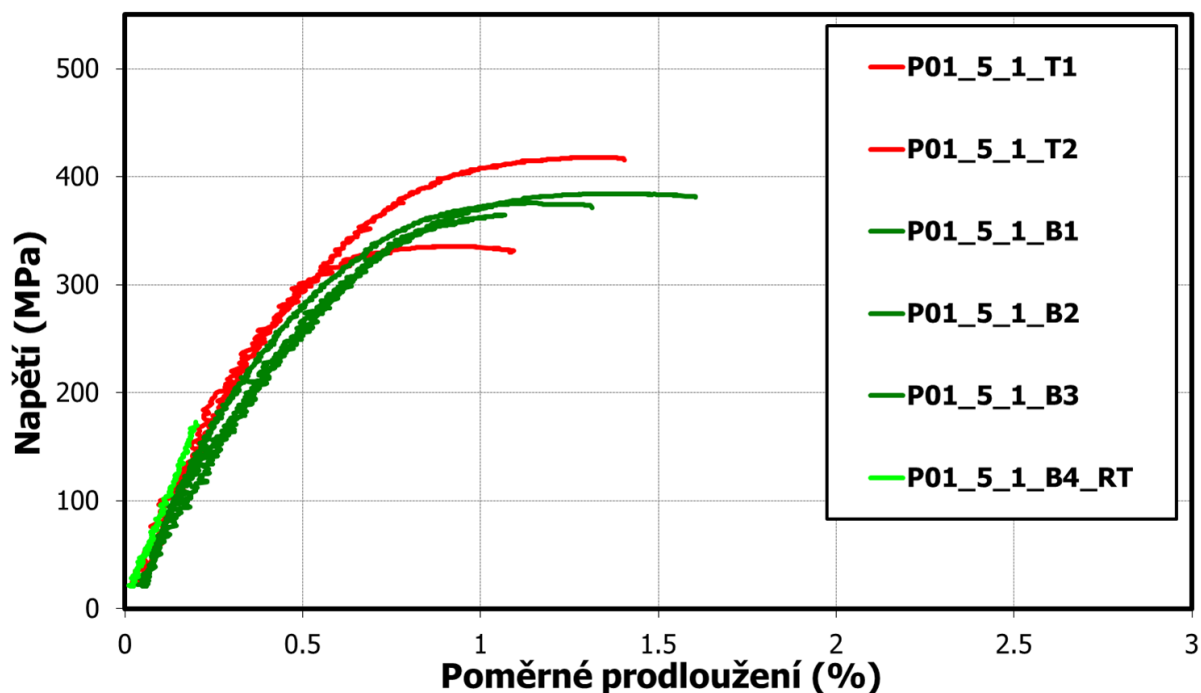
Získané rentgenové difraktogramy pro 3 pozice podél osy Z slitiny deponované z ekvimolární směsi jsou na Obr. 31. Struktura všech uvedených oblastí je tvořena směsí dvou fází. První z nich byla vyhodnocena jako neuspořádaná fáze s bcc strukturou. Druhá je fáze s fcc strukturou. Získaný mřížkový parametr pro bcc fázi je 338,1 pm a fázi s fcc strukturou 727,5 pm. Z výsledků rešeršní části lze usuzovat, že oblasti se světlým kontrastem ochuzené o Cr krystalizovaly s bcc strukturou a tmavší krystalizovaly v fcc uspořádání. Zdá se jako by existovala jistá tendence systému tvořit uspořádanou C15 Lavesovu fázi, ale vzniká neuspořádaný tuhý roztok s ekvimolárními koncentracemi prvků.



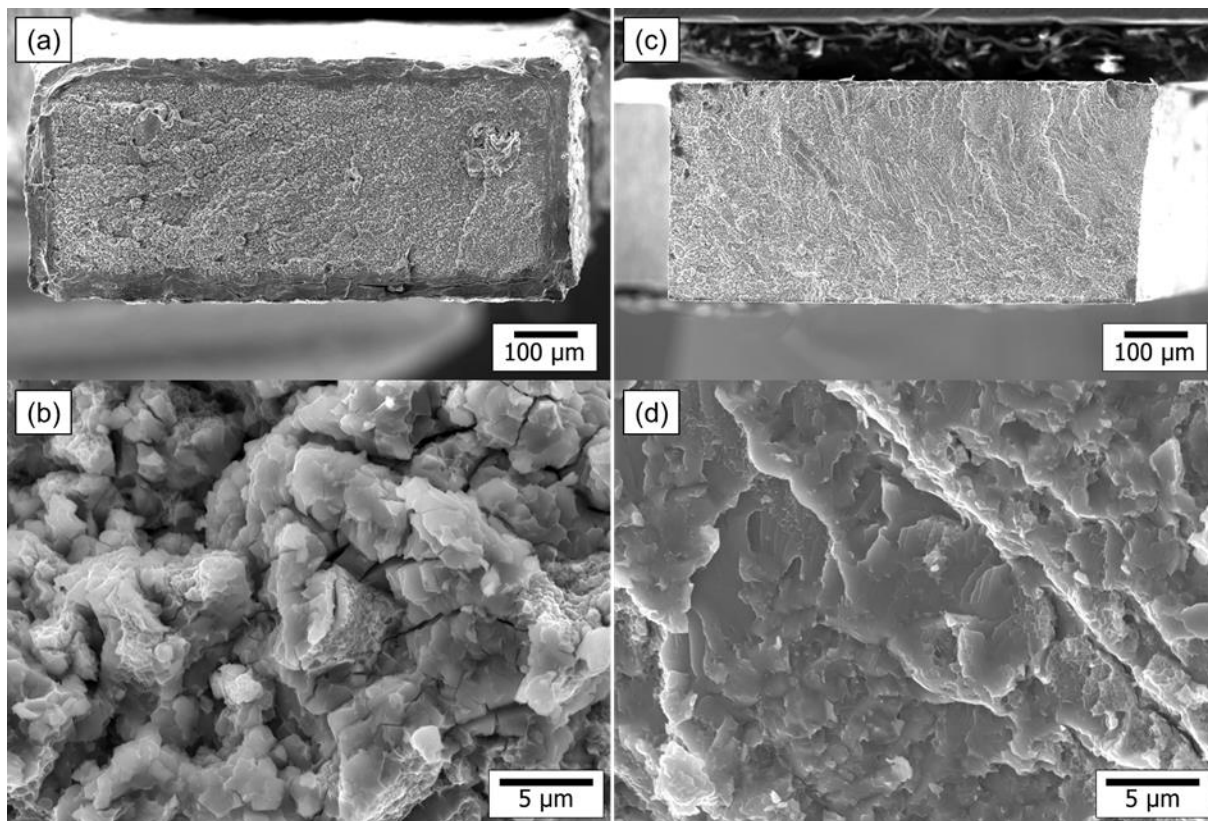
Obr. 31: Rentgenové difraktogramy jednotlivých částí slitiny CrNbTiZr deponované při 500 W ve stavu po depozici bez tepelného zpracování (as-deposited).

Na Obr. 32 jsou křivky závislosti zkoumané slitiny získané zkouškou tahem miniaturních vzorků pro teplotu $T = 23 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (RT) a $T = 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Červené křivky odpovídají hladině odběru zkušebních tělísek v horní části vzorku (T) a zelené odpovídají spodní části (B). Získané průměrné hodnoty mechanických vlastností jsou v Tab. 12. Samotná výroba některých

zkušebních tělísek nebyla úspěšně dokončena. Za pokojové teploty se podařilo vyzkoušet pouze vzorek odebraný ze spodní části, ten křehce praskl při 173 MPa. Rozpad při odběru je způsoben vlivem kombinace existence vnitřních trhlin a necelistvostí způsobenou přítomností pórů a neroztavených částic. Zkušební tělesa namáhaná za teploty 800 °C již jeví určitou míru plastické deformace. Vyhodnocená průměrná mez kluzu pro horní oblast (T) dosáhla hodnoty 345 MPa a $R_m = 377$ MPa, přičemž vzorek T1 dosáhl hodnoty $R_{p0,2} = 367$ MPa, a meze pevnosti $R_{p0,2} = 418$ MPa s kontrakcí $Z = 14$ % a tažností $A = 0,8$ %. Jeho lomová plocha je na Obr. 33 – vlevo. Detailní snímek ukazuje porušení štěpným lomem, ale jsou vidět i oblasti s důlkovou morfologií naznačující existenci mikroplastických deformací. Na snímku s menším přiblížením jsou patrná místa, kde došlo k iniciaci lokální štěpné trhliny. Dle očekávání to byla nekoherentní místa s nerozpuštěnými částicemi. Zkušební tělesa odebraná ze spodní části vzorku vykazují obdobné pevnostní vlastnosti jako horní část slitiny. Výsledky, ale tvoří jakýsi průměr mezi vzorky T1 a T2, tudíž nelze komplexně posoudit rozdíly mezi spodní a horní částí slitiny. V pravé části Obr. 33 je dokumentovaná lomová plocha zkušebního tělíska odebraného ze spodní části slitiny CrNbTiZr po zkoušce tahem při teplotě 23 °C (RT). Detailní snímek morfologie představuje vzhled typický pro štěpný lom. Fazety jsou pokryty jemnými fragmenty štěpně porušených fází.



Obr. 32: Křivky závislosti napětí na deformaci slitiny CrNbTiZr ve stavu as-deposited namáhané tahem při pokojové teplotě (RT) a teplotě 800 °C.



Obr. 33: Vlevo: lomová plocha zkušebního tělíska odebraného z horní části slitiny CrNbTiZr po zkoušce tahem při teplotě 800 °C - (a) malé zvětšení ukazuje přehled iniciačních míst štěpných trhlin, (b) detailní snímek dokumentuje výskyt tvárně porušených míst s typicky důlkovou morfologií. Vpravo: lomová plocha zkušebního tělíska odebraného ze spodní části slitiny CrNbTiZr po zkoušce tahem při teplotě 23 °C (RT) – (c) přehled při zvětšení 100×, (d) detailní snímek fazet štěpného lomu.

Tab. 12: Průměrné hodnoty smluvní meze kluzu v tahu $R_{p0,2}$, meze pevnosti v tahu R_m , tažnosti A a kontrakce Z pro slitinu CrNbTiZr ve stavu as-deposited za pokojové teploty a $T = 800$ °C.

Teplota	Hladina	$R_{p0,2}$ (MPa)	R_m (MPa)	A (%)	Z (%)
800 °C	T	345	377	0,7	12,2
	B	334	375	0,7	10,4
23 °C	T	-	-	-	-
	B	-	173	-	-

2.4.2 Gradient $\text{CrNbTiZr} \rightarrow \text{CrNbTi}_2\text{Zr}$

Mikročistota tohoto vzorku je výrazně horší než v předchozím případě. Nutnost použití vyššího hmotnostního toku dodávaného prášku vedla ke značnému nárůstu množství neroztavených částic. EDS mikroanalýzou jejich chemického složení bylo zjištěno, že jsou tvořeny převážně Nb, jak bylo předpokládáno. Vyskytuje se ale několik částic Ti, které se na Obr. 34 jeví jako malé šedivé tečky.

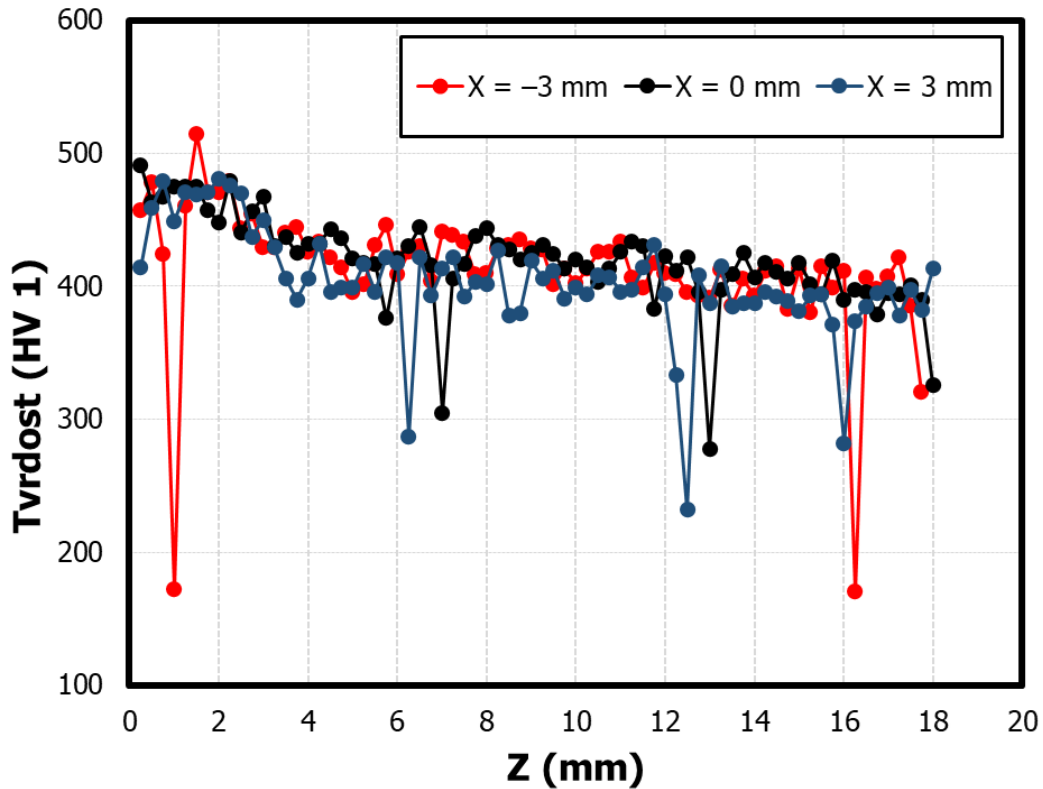
S nedokonalou mikročistotou úzce souvisí pozorované odchylky v průběhu tvrdosti podél osy Z na Obr. 35. Náhlý propad až pod hodnotu 200 HV₁ ukazuje na vadu koherence struktury. Takto výrazně nižší hodnoty jsou nejspíše zapříčiněny výše zmíněnými nerozpuštěnými částicemi Ti. Zdá se, že částice Nb ani póry takový jev nevykazují, a jejich vliv na hodnoty tvrdosti má stejné chování jako v případě vzorku deponovaného z ekvimolární směsi. Homogenita hodnot tvrdosti mezi jednotlivými liniemi, tedy v ose X, ukazuje na možné existence heterogenit v chemickém složení.



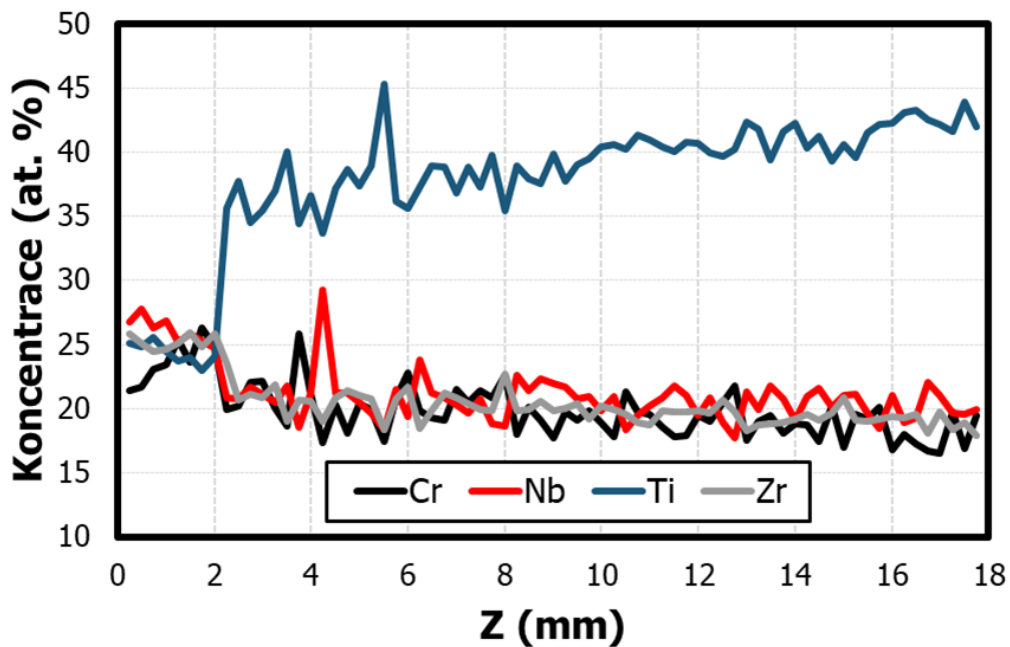
Obr. 34: Mikročistota slitiny s gradientem složení $\text{CrNbTiZr} \rightarrow \text{CrNbTi}_2\text{Zr}$ ve stavu as-deposited. Snímek pořízený pomocí OM.

Na Obr. 36 je získaný průběh chemického složení podél osy Z. Gradientu s požadovaným pozvolným přechodem v koncentraci Ti podél průřezu celého vzorku nebylo dosaženo. Nicméně se podařilo připravit přechod mezi jasně oddělitelnými oblastmi přibližného chemického složení $\text{CrNbTiZr} \rightarrow \text{CrNbTi}_{1.5}\text{Zr} \rightarrow \text{CrNbTi}_2\text{Zr}$, které ovlivňuje pozorovanou mikrostrukturu podél osy Z na Obr. 37. V zhruba prvních dvou mm výšky v ose Z má vzorek přibližně ekvimolární složení s určitým ochuzením o Cr v oblasti těsně nad substrátem. Obsah Ti je následně navýšen na hodnotu cca 35 at. %. Dále je gradient pozvolný

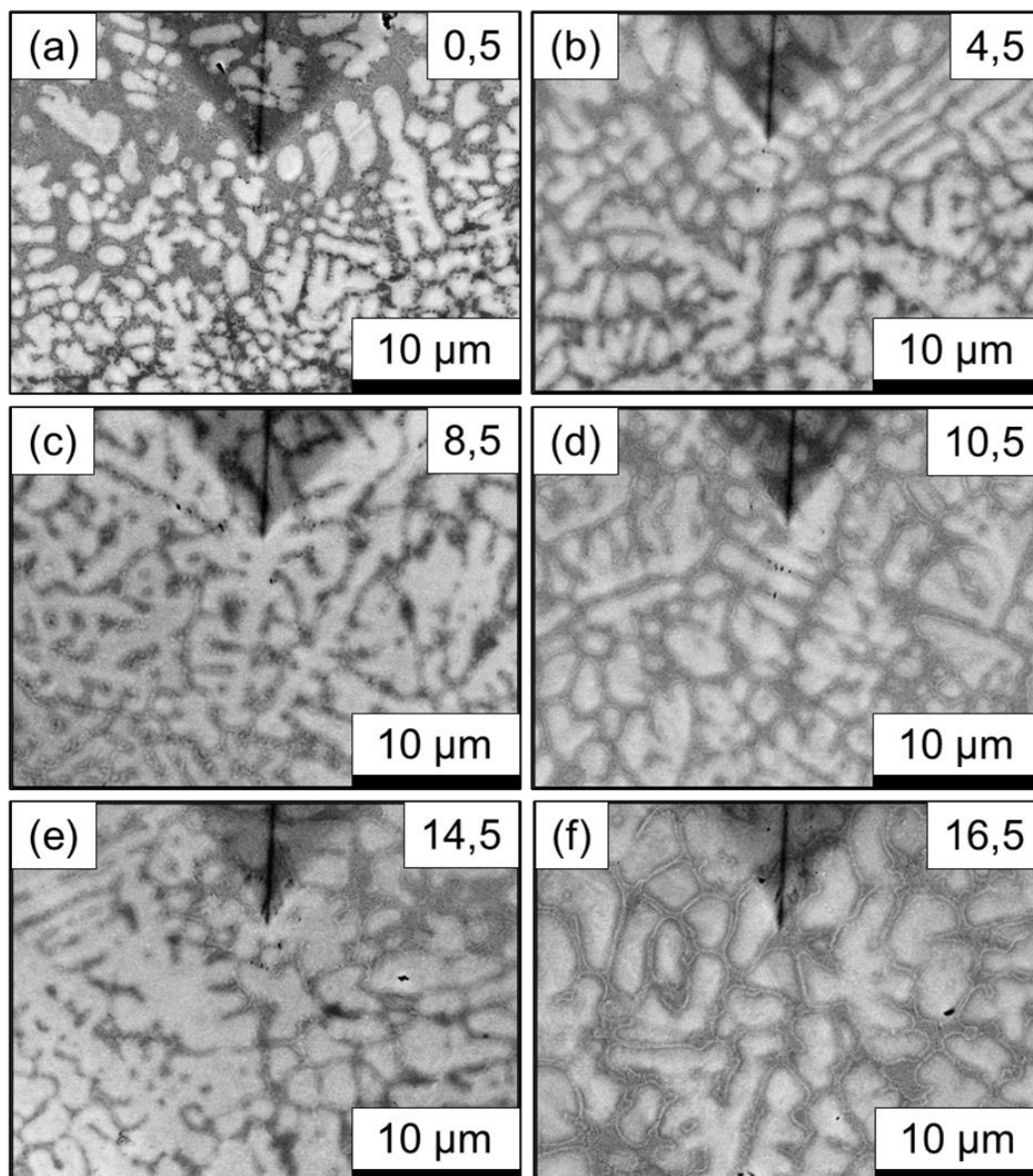
podél osy Z až do finálního složení horní části s přibližně 44 at. % Ti. Patrné jsou přítomné píky koncentrace Nb a Ti, které jsou nejspíš zapříčiněny větším množstvím lokálně roztavených částic prášku.



Obr. 35: Průběh tvrdosti HV1 měřené podél osy Z slitiny s gradientem složení CrNbTiZr -> CrNbTi₂Zr ve stavu po depozici bez tepelného zpracování (as-deposited).



Obr. 36: Průběh koncentrace jednotlivých prvků měřené podél osy Z slitiny s gradientem složení CrNbTiZr → CrNbTi₂Zr ve stavu as-deposited.

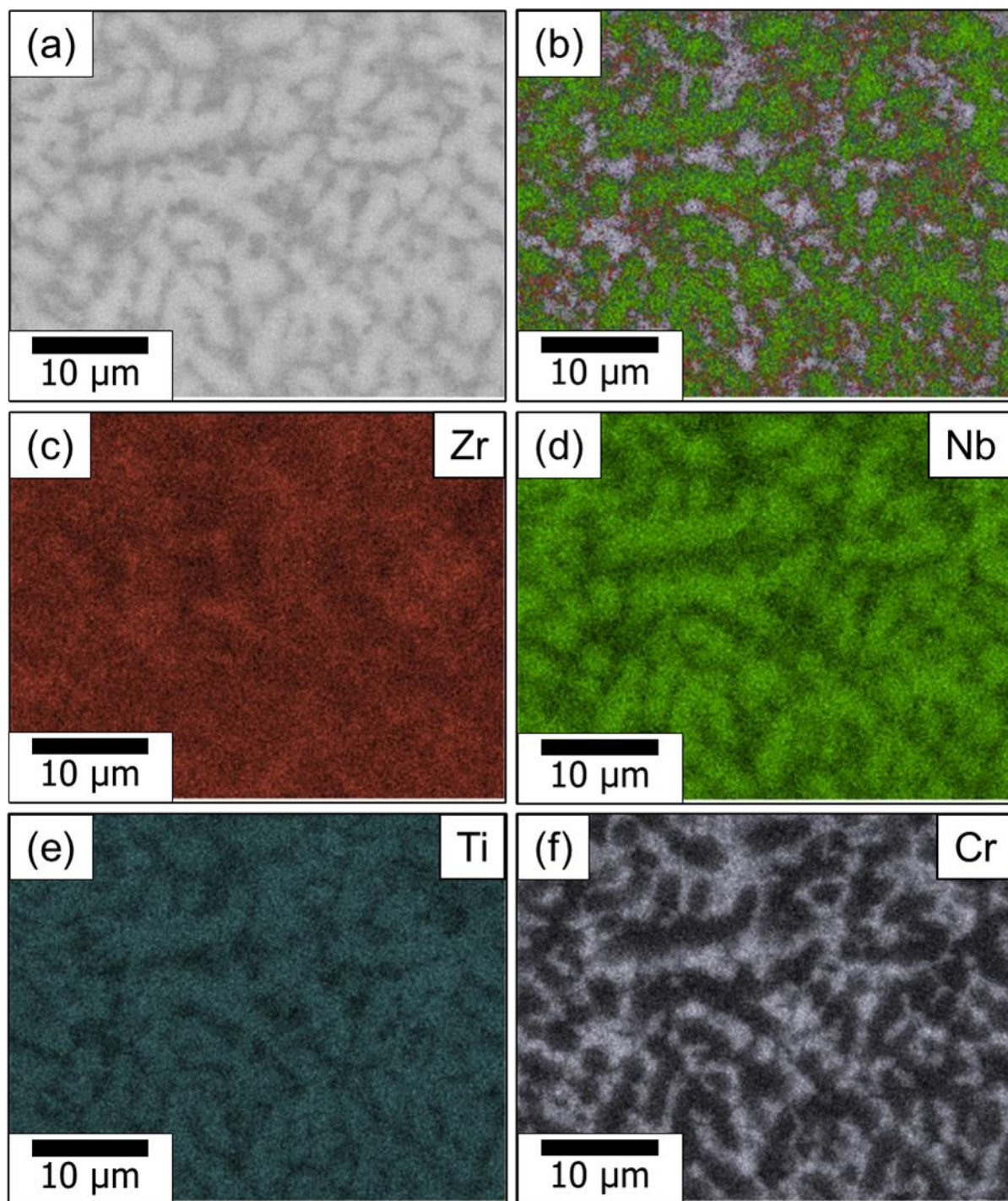


Obr. 37: Pozorovaná mikrostruktura v BSE režimu slitiny s gradientem složení $\text{CrNbTiZr} \rightarrow \text{CrNbTi}_2\text{Zr}$ ve stavu po depozici bez tepelného zpracování (as-deposited). V pravém horním rohu je uvedena pozice v ose Z v mm.

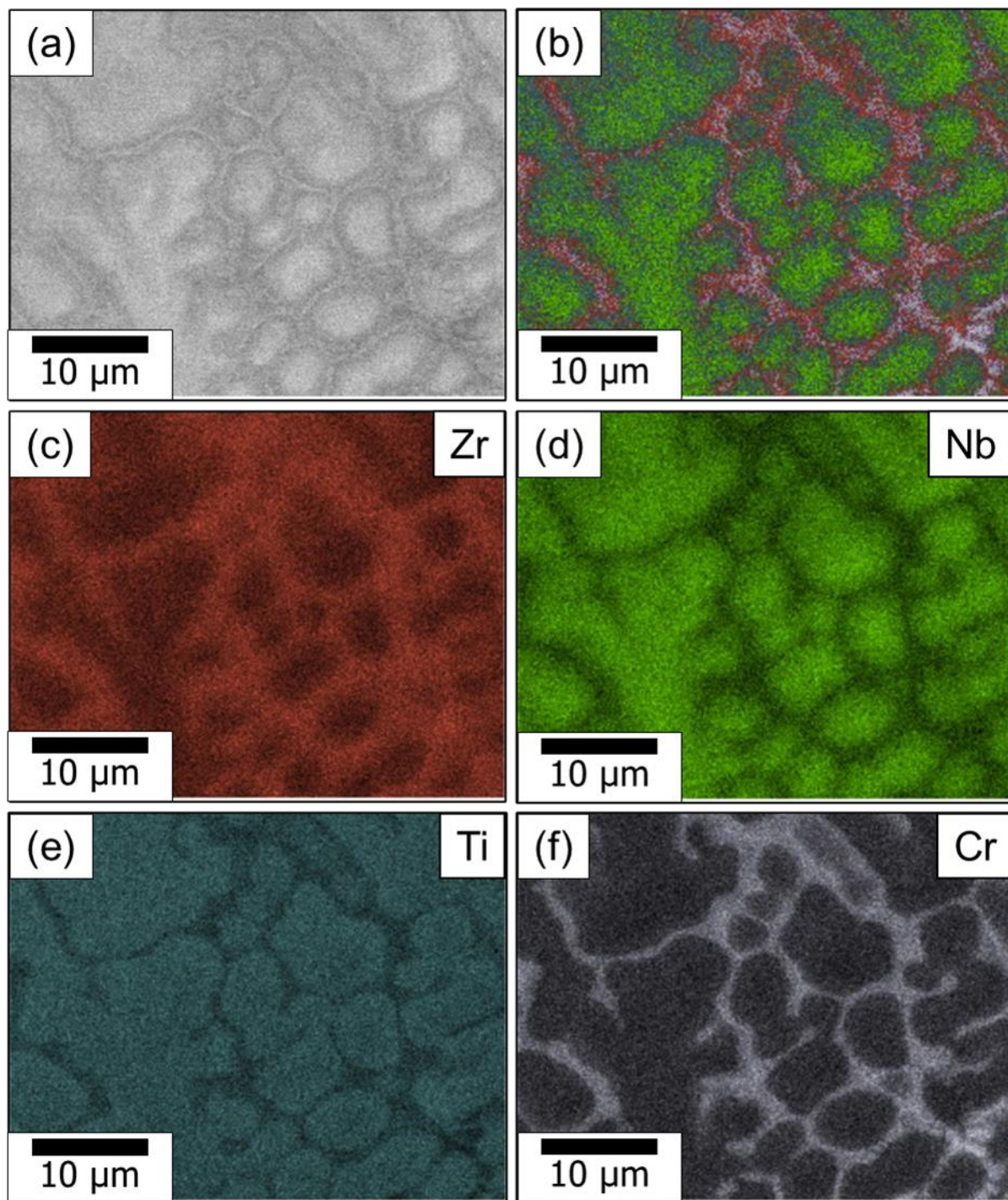
Na Obr. 37 je uvedená pozorovaná mikrostruktura ve směru osy Z. Jednotlivé snímky ukazují pohled na dendritickou strukturu. Gradient chemického složení se v pozorované mikrostruktuře výrazně podepisuje. S rostoucím podílem Ti se zvyšuje podíl oblastí se světlým kontrastem (bcc), která tvoří zpočátku 59 % ve spodní snímané oblasti (Obr. 38a) a 67 % ve výšce složením odpovídající slitině CrNbTi_2Zr . Došlo také k proměně morfologie tmavých oblastí, která zdá se krystalizuje jako síťoví v mezidendritických oblastech.

Lepší představu o vlivu chemického složení na mikrostrukturu podávají uvedené EDS mapy z jednotlivých částí vzorku. Dle naměřeného chemického složení (viz Tab. 13) pomocí plošné EDS mikroanalýzy vyplývá, že Obr. 38 je pohledem na ekvimolární slitinu CrNbTiZr . Na Obr. 39 je vyobrazena horní část gradientního vzorku s přibližným složením CrNbTi_2Zr . Analyzované detailní snímky identifikovaly dvě fáze s odlišným složením. Jejich lokaci nejlépe ukazují mapy rozložení Cr, kde je mezi fázemi stále patrný jasný kontrast. Jen je oproti snímkům pořízeným pomocí BSE opačný, protože EDS zobrazuje vyšší koncentraci prvku jako světlejší zabarvení.

V Tab. 14 je zjištěné chemické složení obou odlišitelných fází. V horní části fcc fáze dokázala rozpustit přibližně 39 at. % Ti na úkor snížení množství Nb, které tvoří asi 15 at. % celkového chemického složení. Světlé oblasti s bcc krystalovou strukturou odpovídají de facto tuhému roztoku prvků v β -Ti. Cr a Zr zaujímají shodně přibližně 15 at. %.



Obr. 38: (a) hodnocený snímek, (b) EDS mapy, (c-d) EDS kompoziční mapy pro jednotlivé prvky spodní části slitiny s gradientem složení CrNbTiZr \rightarrow CrNbTi₂Zr ve stavu po depozici bez tepelného zpracování (as-deposited). Pozice odpovídá přibližně ekvimolárnímu složení CrNbTiZr. Světlý kontrast značí vyšší koncentraci daného prvku.



Obr. 39: (a) hodnocený snímek, (b) EDS mapy, (c-d) EDS kompoziční mapy jednotlivých prvků horní části slitiny s gradientem složení CrNbTiZr → CrNbTi₂Zr ve stavu po depozici bez tepelného zpracování (as-deposited). Pozice odpovídá přibližně složení CrNbTi₂Zr. Světlý kontrast značí vyšší koncentraci daného prvku.

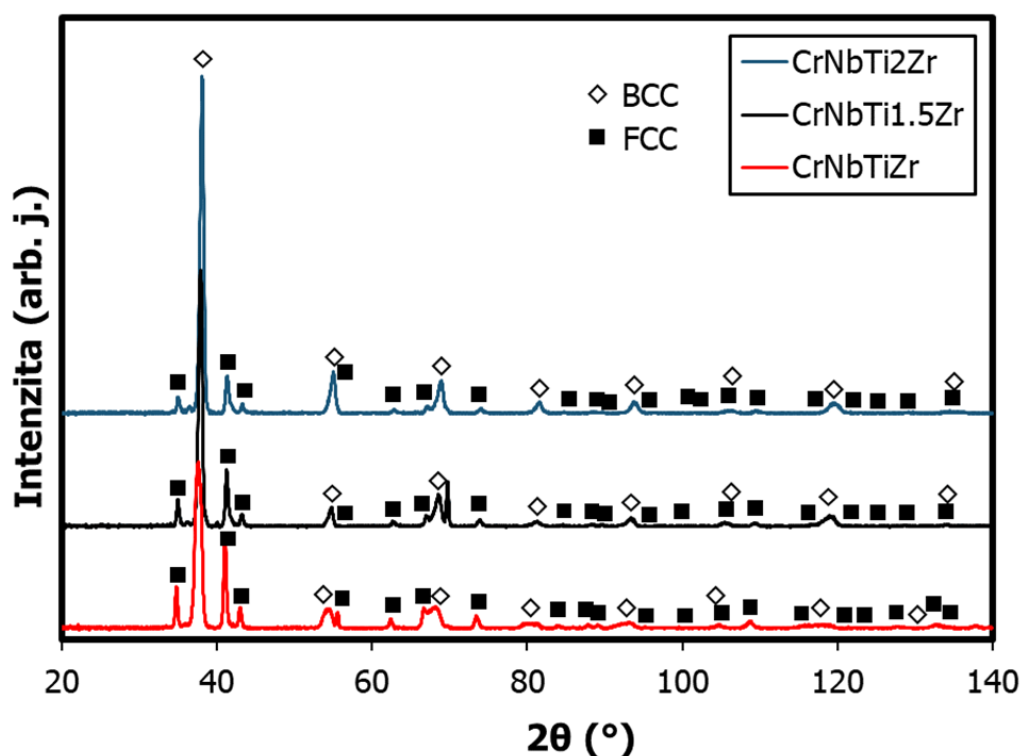
Tab. 13: Průměrné chemické složení dvou získaných slitin u vzorku s gradientem chemického složení. Získáno pomocí plošné EDS mikroanalýzy snímku na Obr. 38a (spodní část) Obr. 39a (horní část).

Pozice	Cr (at.%)	Nb (at.%)	Ti (at.%)	Zr (at.%)	Mn (at.%)
Horní část	18,93	19,64	44,52	16,34	0,58
Spodní část	23,39	26,58	26,25	23,18	0,60

Tab. 14: Chemické složení slitiny jednotlivých oblastí s rozdílným kontrastem (Obr. 38a-spodní část, Obr. 39a-horní část) slitiny s gradientem složení CrNbTiZr → CrNbTi₂Zr ve stavu po depozici bez tepelného zpracování (as-deposited). Získáno pomocí plošné EDS mikroanalýzy.

Pozice	Spodní část					Horní část				
	Cr	Nb	Ti	Zr	Mn	Cr	Nb	Ti	Zr	Mn
Světlá oblast	17,88	29,14	28,68	23,39	0,91	15,19	22,12	47,21	15,19	0,39
Tmavá oblast	31,02	22,64	22,89	22,89	0,57	26,16	14,72	39,39	18,69	1,03

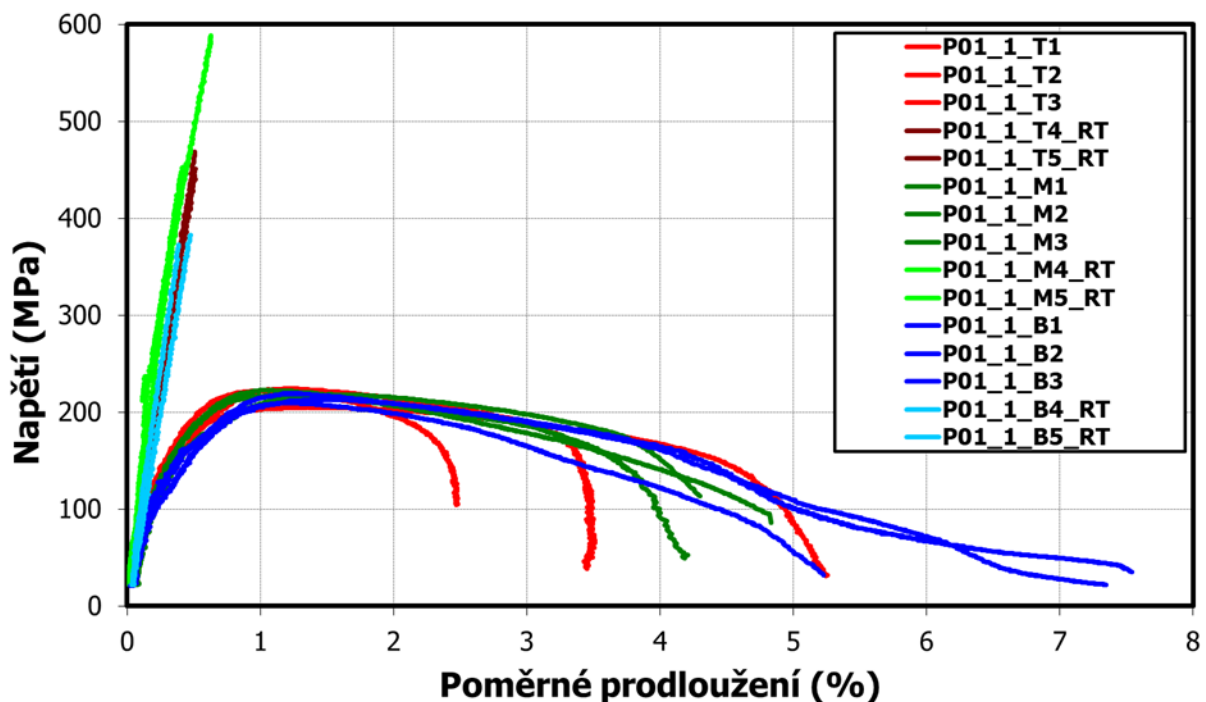
Rentgenové difraktogramy uvedené na Obr. 40 jen dokazují existenci dvoufázové struktury tvořenou bcc a fcc krystalovou strukturou, ale intenzita bcc píků je v hladině odpovídající CrNbTi₂Zr výrazně silnější. Mřížkový parametr bcc fáze ve spodní ekvimolární oblasti totožný s předchozím výsledkem 338 pm, fcc má podobnou hodnotu 728 pm. Ve vrchní části je mřížkový parametr bcc 333,6 pm a fáze s fcc strukturou má mřížkový parametr roven 723,5 pm.



Obr. 40: Rentgenové difraktogramy oblastí s rozdílnou koncentrací Ti podél osy Z slitiny s gradientem složení CrNbTiZr → CrNbTi₂Zr ve stavu po depozici bez tepelného zpracování (as-deposited).

Výsledné křivky tahové zkoušky jsou vyneseny v Obr. 41. Křivky vynesené modrou barvou odpovídají složení CrNbTiZr, odstíny zelené odpovídají přibližně CrNbTi_{1,5}Zr a červená barva odpovídá slitině CrNbTi₂Zr. Přestože pozorovaná mikročistota slitiny neodpovídala zcela ideálnímu stavu, podařilo se vyrobit a úspěšně vyzkoušet všechna plánovaná zkušební tělíska. Lze tedy již provádět určité statistické vyhodnocení získaných dat. Výsledné hodnoty zkoušky tahem jsou přehledně shrnuty v Tab. 15. Tělesa zkoušená při teplotě

23 °C byla porušena křehkým lomem bez známek plastické deformace. Pakliže se zohlední pouze nejhorší hodnoty pro zkušební tělesa ze střední hladiny, jsou dosažené pevnosti pro střední a horní hladiny obdobné. Oproti spodní části vykazují nárůst. Výsledky zkoušky prováděné za teploty 800 °C ukazují podstatné zlepšení plastických vlastností. Mez pevnosti je pro všechny zkoumané hladiny téměř totožná a dosahuje hodnoty přes 200 MPa. Smluvní mez kluzu pro spodní hladinu (B) je o trochu nižší než pro střed (M), což se projeví v nepatrně vyšší tažnosti pro spodní část vzorku. Výsledky tažnosti v horní části deponované slitiny jsou bohužel lehce znehodnoceny. Nelze je zcela přesvědčivě diskutovat s nižšími zkoumanými hladinami. Nejvyšší dosažená hodnota tažnosti 5 % pro hladinu T totiž odpovídá nejnižší naměřené tažnosti pro hladinu B. Daný rozptyl je nejspíše daný rozsahem vnitřních vad. Nelze ovšem vyloučit ani lokální rozdíly v chemickém složení.

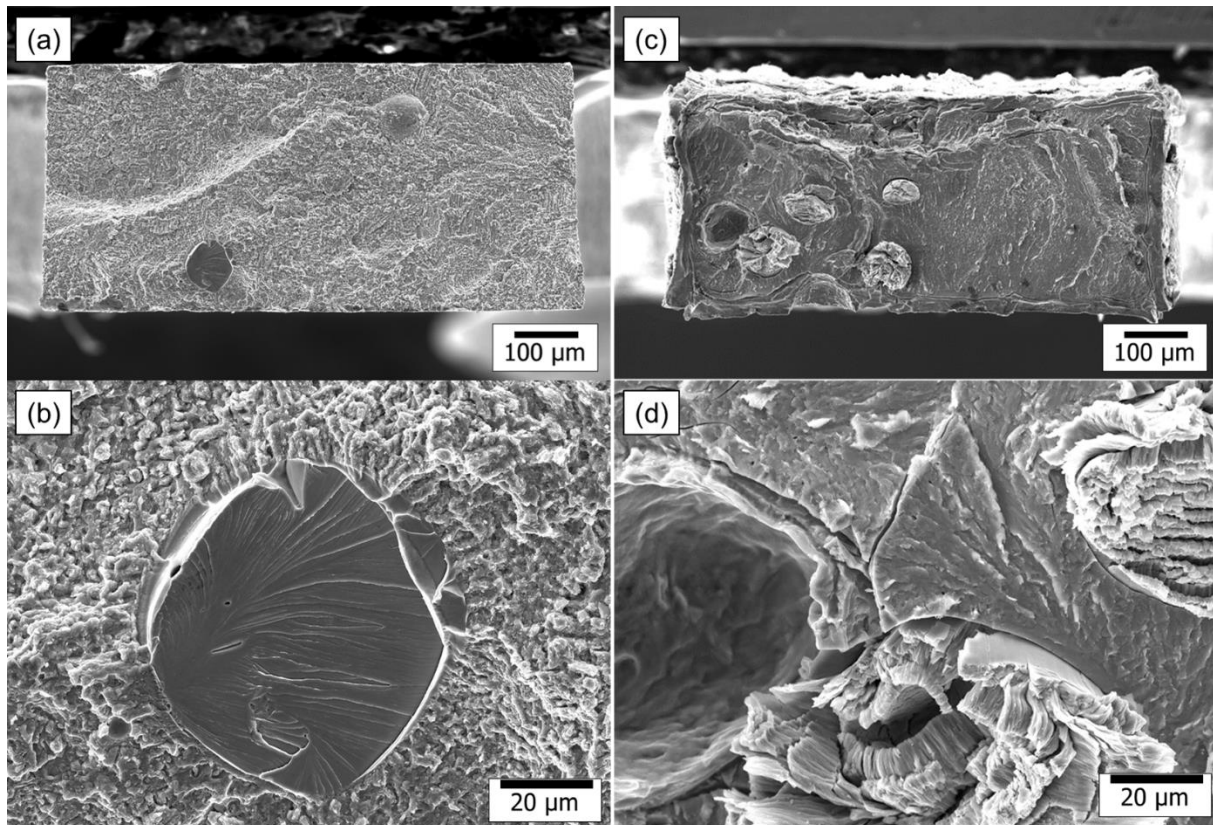


Obr. 41: Křivky závislosti napětí na deformaci slitiny s gradientem složení CrNbTiZr → CrNbTi₂Zr ve stavu as-deposited namáhané tahem při pokojové teplotě (RT) a teplotě 800 °C pro jednotlivé zkoumané hladiny.

Na Obr. 42 jsou uvedeny příklady pozorovaných lomových ploch s výskytem vnitřních vad. V levé části (a,b) je lomová plocha vzorku zkoušeného za pokojové teploty. Dané snímky názorně ilustrují přítomnost dvou vnitřních defektů. V detailu (Obr. 42b) je zobrazená částečně natavená částice Ti (zjištěno pomocí EDS). Na rozhraní s okolím je pozorovatelná iniciační oblast lokální štěpné trhliny. Druhý přítomný defekt je pór. V pravé části obrázku je uveden příklad lomové plochy s neroztavenými částicemi Nb. Detailní snímek na Obr. 42d rovněž ukazuje přiblížení póru. Kolem těchto defektů jsou patrné oblasti štěpného lomu. Iniciační místa lokální štěpné trhliny jsou pozorovatelná na rozhraní oblastí.

Tab. 15: Průměrné hodnoty smluvní meze kluzu v tahu $R_{p0,2}$, meze pevnosti v tahu R_m , tažnosti A a kontrakce Z pro slitinu CrNbTiZr ve stavu as-deposited za teploty $T = 800\text{ °C}$. Pro RT je uvedena průměrná hodnota meze pevnosti R_m .

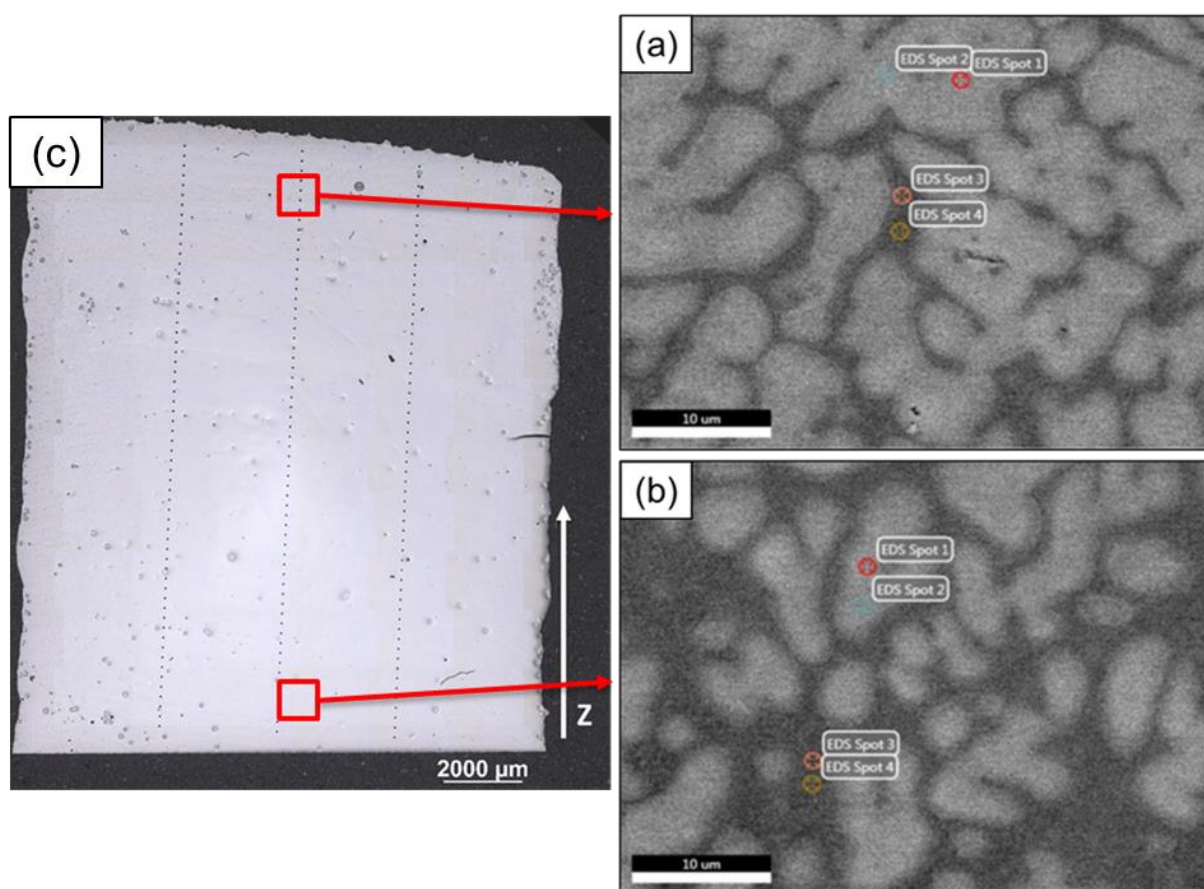
Teplota	Hladina	$R_{p0,2}$ (MPa)	R_m (MPa)	A (%)	Z (%)
800 °C	T	186 ± 10	217 ± 9	3 ± 2	9 ± 6
	M	186 ± 8	219 ± 4	4,3 ± 0,3	21 ± 3
	B	163 ± 6	214 ± 2	6 ± 1	19 ± 3
23 °C	T	-	460 ± 9	-	-
	M	-	521 ± 68	-	-
	B	-	378 ± 5	-	-



Obr. 42: Mikrostruktura lomových ploch s přítomností vnitřních materiálových defektů studované slitiny po zkoušce tahem provedené při (a,b) RT, (c,d) 800 °C.

2.4.3 Gradient $\text{CrNbTi}_{1.5}\text{Zr} \rightarrow \text{Cr}_{0.6}\text{NbTi}_{1.2}\text{Zr}$

Cílem depozice bylo dosáhnout pozvolného gradientu chemického složení $\text{CrNbTiZr} \rightarrow \text{CrNbTi}_2\text{Zr}$. Tohoto cíle nebylo dosaženo, ale podařilo se připravit slitinu s gradientem chemického složení mezi spodní částí $\text{CrNbTi}_{1.5}\text{Zr}$ a horní částí se složením $\text{Cr}_{0.6}\text{NbTi}_{1.2}\text{Zr}$ (Tab. 16), jak bylo zjištěno pomocí plošné EDS mikroanalýzy. Na Obr. 43 je uvedeno umístění studovaných oblastí a jejich korespondence s mikročistotou materiálu v makroměřítku. Mikročistota je na nejlepší úrovni ze všech studovaných vzorků. Vzorky vykazují nejmenší podíl neroztavených částic Nb prášku. Pomocí pozorování v BSE režimu lze opět identifikovat dvě fáze s odlišným kontrastem, jak je patrné na Obr. 43. Jejich rozhraní je oproti výše uvedeným výsledkům více zaoblené. Uvedené detailní snímky byly podrobeny EDS analýze, která identifikovala rozdílné chemické složené oblasti. Výsledky jsou shrnuty v Tab. 17 a na Obr. 44. Na první pohled se může zdát, že se jedná pouze o oblasti s odlišnou rovinou řezu dendritů, nicméně tahové zkoušky vykazují konzistentní výsledky pro jednotlivé zkušební hladiny, a tudíž lze usuzovat konzistenci v chemickém složení a morfologii mikrostruktury.



Obr. 43: Pozorovaná mikrostruktura pomocí BSE režimu (a) horní části a (b) spodní části studované slitiny, (c) snímek mikročistoty z OM.

V horní části byl naměřen 65 % plošný podíl fáze se světlým kontrastem, zatímco ve spodní části je poměr téměř stejný. V jednotlivých oblastech byly rovněž provedeny EDS mikroanalýzy bodů, jejichž pozice jsou na Obr. 43. Všechny získané hodnoty jsou uvedeny v Tab. 18. Bodové měření je v poměrně dobré korelaci s analýzou plochy. Jen plošná analýza mapuje rozložení prvků, tedy zabírá i oblasti přesahující do druhé fáze, tudíž je získána maličko odlišná hodnota. Dané výsledky jsou také v dobré korelaci s výše uvedenými vzorky. Světlá oblast s bcc strukturou je bohatá na Nb a Ti. Tmavá oblast s fcc strukturou je bohatá na Cr a Zr.

Tab. 16: Chemické složení horní (Obr. 43a) a spodní části (Obr. 43b) studované slitiny získané pomocí plošné EDS mikroanalýzy.

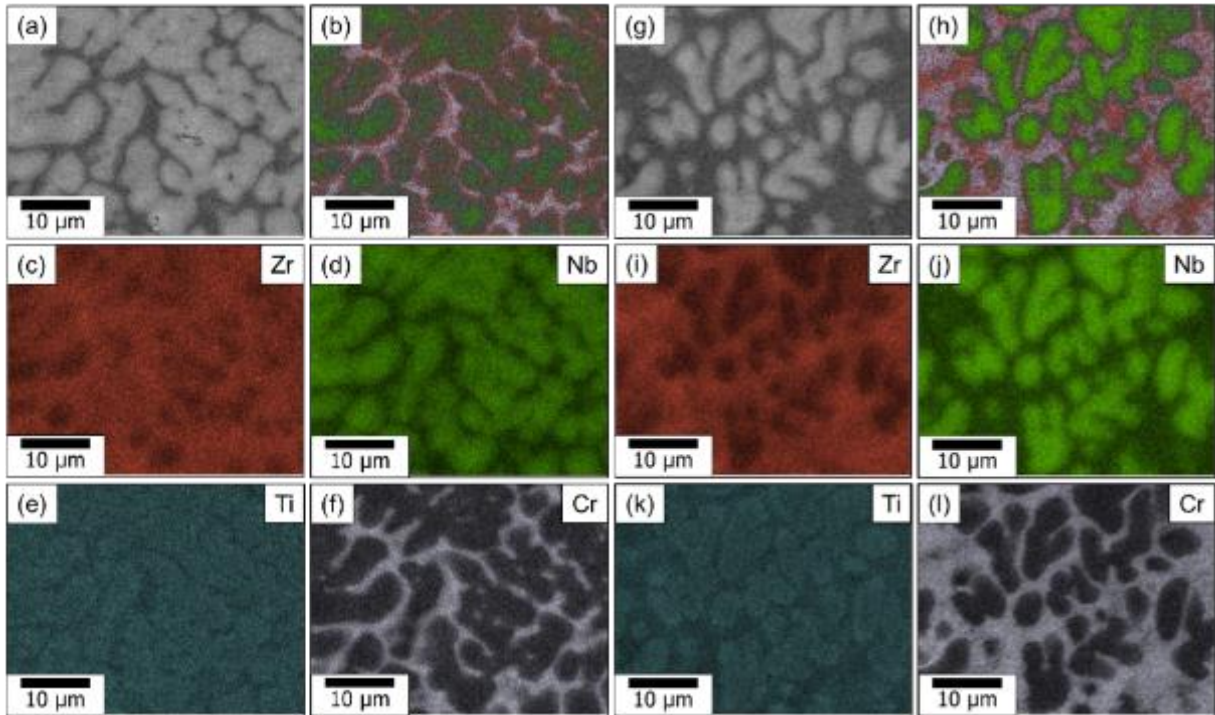
Pozice	Cr (at.%)	Nb (at.%)	Ti (at.%)	Zr (at.%)	Mn (at.%)
Horní část	15,26	26,15	32,65	25,43	0,50
Spodní část	22,50	23,66	32,07	20,64	1,13

Tab. 17: Chemické složení jednotlivých oblastí ve studované slitině s rozdílným kontrastem slitiny získané pomocí plošné EDS mikroanalýzy.

Pozice	Spodní část					Horní část				
	Cr	Nb	Ti	Zr	Mn	Cr	Nb	Ti	Zr	Mn
Světlá oblast	15,75	29,34	35,01	19,13	0,77	11,51	29,30	33,99	24,78	0,41
Tmavá oblast	29,05	18,22	29,57	22,45	0,71	21,84	20,39	30,24	26,52	1,00

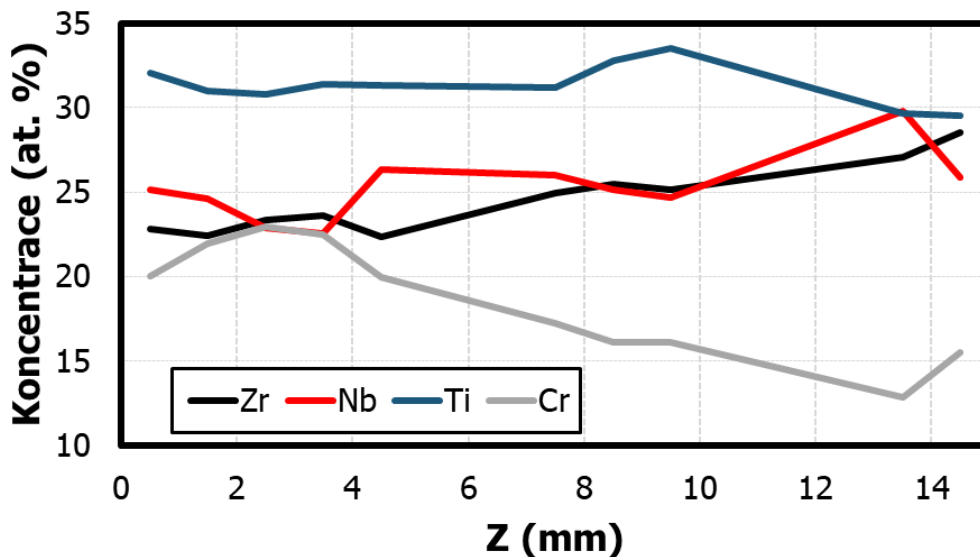
Tab. 18: Chemické složení jednotlivých měřených bodů dle Obr. 43 v oblastech s odlišným kontrastem.

Pozice	Spodní část (b)					Horní část (a)				
	Cr	Nb	Ti	Zr	Mn	Cr	Nb	Ti	Zr	Mn
Světlá oblast (bod 1)	12,14	35,05	33,18	19,08	0,56	9,81	30,59	32,03	27,57	-
Světlá oblast (bod 2)	12,13	35,36	33,04	18,92	0,56	9,34	31,77	32,05	26,29	0,55
Tmavá oblast (bod 3)	26,69	22,82	18,30	32,19	-	26,41	16,56	27,29	29,74	-
Tmavá oblast (bod 4)	32,70	16,89	26,23	24,18	-	23,71	17,93	28,85	29,50	-

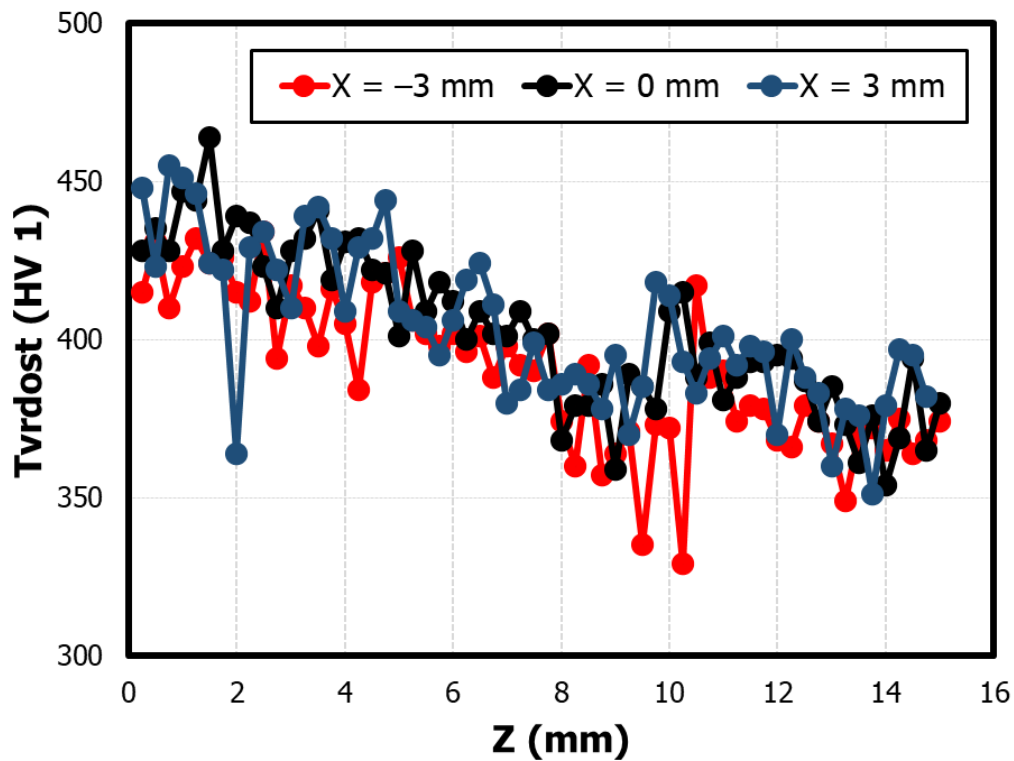


Obr. 44: (a) hodnocený snímek, (b) EDS mapy, (c-d) EDS kompoziční mapy jednotlivých prvků horní části slitiny studované slitiny, (g) hodnocený snímek, (h) EDS mapy, (i-l) EDS kompoziční mapy jednotlivých prvků spodní části studované slitiny.

Průběh koncentrací jednotlivých přítomných prvků ve studované slitině podél osy Z je uveden na Obr. 45. Tato data o chemickém složení jsou v těsné korelaci s níže uvedenými mechanickými zkouškami. Jako první se podepisuje na výsledných datech zkoušky tvrdosti. Hodnoty HV1 klesají na základě klesajícího podílu Cr. I jeho drobný nárůst mezi 12,5 a 14,5 mm.

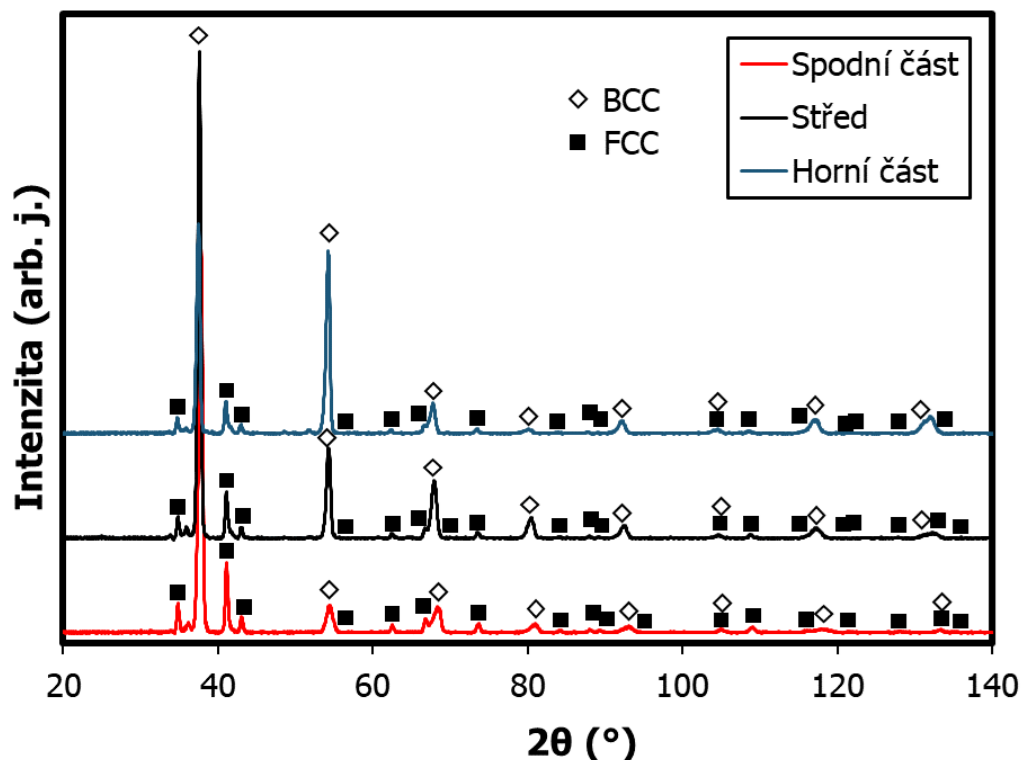


Obr. 45: Průběh koncentrací jednotlivých přítomných prvků ve studované slitině podél osy Z.



Obr. 46: Průběh tvrdosti HV1 měřené podél osy Z studované slitiny.

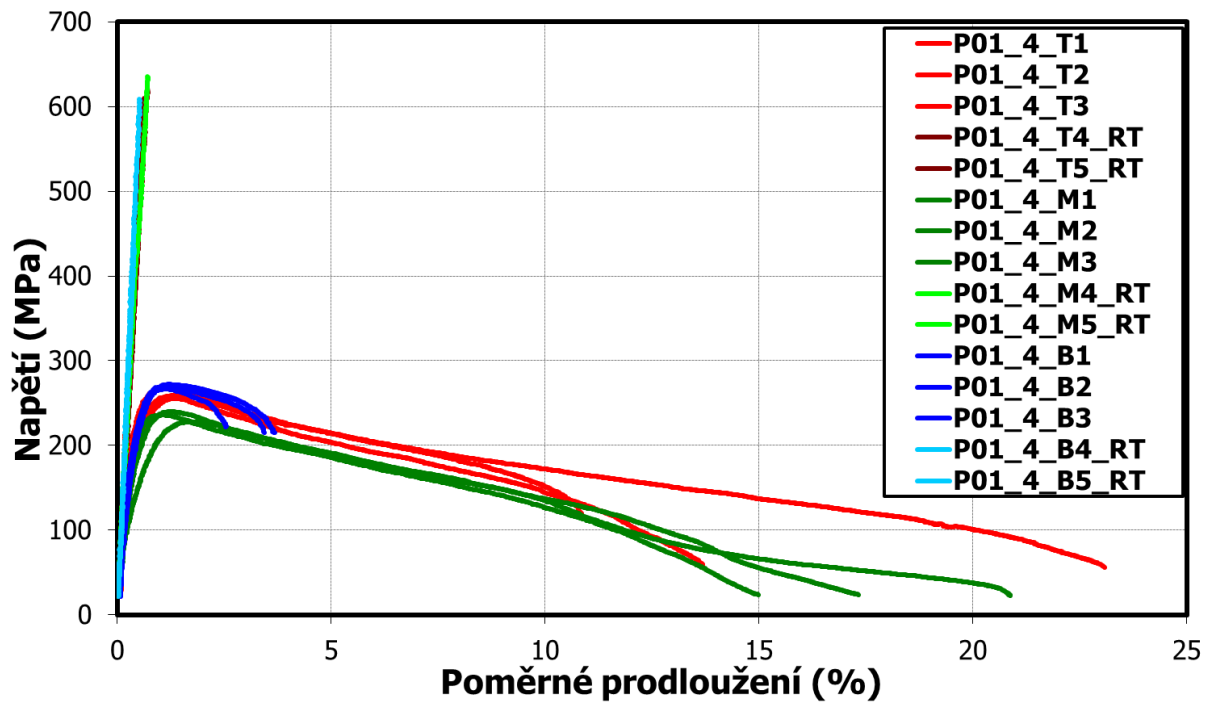
Získaná data o krystalové struktuře jen doplňují výše uvedené poznatky. Rentgenové difraktogramy jsou na Obr. 47. Potvrzená je existence dvoufázové struktury konzistentní s přechozími výsledky. Patrný je nárůst intenzity Braggových píků připadající bcc fázi v horní části v porovnání se spodní hladinou, který souvisí s výše uvedeným rozbohem chemického složení. Na vzniku bcc struktury se podílí Nb a Ti, zatímco přítomnost Cr okamžitě vede ke vzniku fcc struktury. Mřížkový parametr bcc fáze ve spodní části byl určen jako 335,6 pm, fcc 726,5 pm. V horní části vychází pro mřížkový parametr bcc hodnota 337,8 pm; pro fcc fázi 727,5 pm.



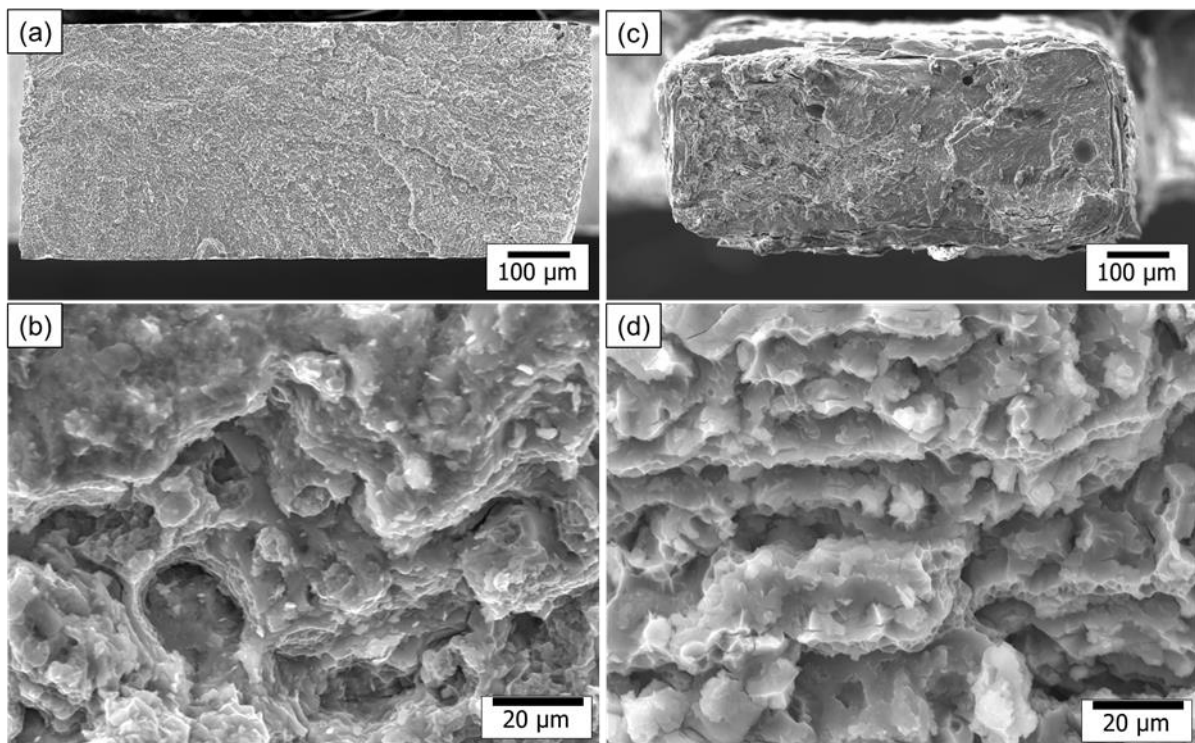
Obr. 47: Rentgenové difraktogramy získané v jednotlivých hladinách podél osy Z studovaného materiálu.

Zkouškou tahem byla vyzkoušena všechna plánovaná zkušební tělíska. Výsledky pro jednotlivé hladiny jsou konzistentní. Získané křivky závislosti napětí na deformaci pro jednotlivé zkoumané hladiny a teploty jsou na Obr. 48. Křivky vynesené modrou barvou odpovídají složení $\text{CrNbTi}_{1.5}\text{Zr}$, odstíny zelené odpovídají přibližně $\text{Cr}_{17}\text{-Nb}_{26}\text{-Ti}_{31}\text{-Zr}_{25}$ a červená barva odpovídá slitině $\text{Cr}_{0.6}\text{NbTi}_{1.2}\text{Zr}$. Výsledky kopírují průběh koncentrace Cr podél osy Z. Jeho klesající tendence způsobí podstatné zlepšení plastických vlastností. A to i za pokojové teploty. Vzorky z hladin (M) odpovídající složení $\text{Cr}_{17}\text{-Nb}_{26}\text{-Ti}_{31}\text{-Zr}_{25}$ namáhaných za pokojové teploty dokonce vykazují existenci smluvní meze kluzu. Výsledné naměřené hodnoty jsou shrnuty v Tab. 19.

Vzhled lomové plochy vzorku po zkoušce tahem za pokojové teploty s naměřenou smluvní mezí kluzu $R_{p0.2} = 596 \text{ MPa}$ je uvedený na levé části Obr. 49. V pravé části je lomová plocha vzorku ze stejné studované oblasti, ale po zkoušce tahem provedené za teploty $800 \text{ }^\circ\text{C}$. V detailech jsou patrné oblasti, které vykazují tvárné porušení. Na přehledovém snímku lomové plochy tělesa zkoušeného za vysoké teploty jsou patrné vnitřní defekty, ale přesto vykazuje relativně dobré mechanické vlastnosti.



Obr. 48: Křivky závislosti napětí na deformaci studované slitiny namáhané tahem při pokojové teplotě (RT) a teplotě 800 °C pro jednotlivé zkoumané hladiny.



Obr. 49: Lomové plochy odpovídající zkušební vzorkům z hladiny M zkoušené za (a,b) pokojové teploty (RT) a za (c, d) teploty 800 °C.

Tab. 19: Průměrné hodnoty smluvní meze kluzu v tahu $R_{p0,2}$, meze pevnosti v tahu R_m , tažnosti A a kontrakce Z pro slitinu studovanou slitinu za teploty $T = 800 \text{ °C}$. Pro RT je uvedena průměrná hodnota meze pevnosti R_m pro hladiny B a T, a kompletní získané hodnoty pro zkušební tělíska odebrané z prostřední hladiny (M).

Teplota	Hladina	$R_{p0,2}$ (MPa)	R_m (MPa)	A (%)	Z (%)
800 °C	T	231 ± 13	261 ± 5	16 ± 5	22 ± 3
	M	183 ± 29	235 ± 5	18 ± 3	24 ± 3
	B	237 ± 2	269 ± 2	3,0 ± 0,5	9 ± 5
23 °C	T	-	615 ± 5	-	-
	M4	596	635	0,1	-
	M5	419	435	0,1	-
	B4	-	432	-	-
	B5	-	635	-	-

2.5 Sumarizace výsledků a diskuse

Uvedené jsou výsledky tří vzorků na základě systému Cr-Nb-Ti-Zr úspěšně vyrobených pomocí 3D tisku metodou přímé laserové depozice. Analýza všech uvedených vzorků proběhla ve stavu po depozici bez tepelného zpracování (as-deposited). Mikročistota připravených materiálů není ideální. Na pozorovaných výbrusech jsou patrné nerozpuštěné částice Nb a Ti. Paradoxně nejhorší mikročistotu vykazuje vzorek, který dle plochy zkoumané v optickém mikroskopu dopadl nejlépe. Vnitřní nesouvislost se pak projevila až během výroby vzorků pro zkoušku tahem. K úspěšnému roztavení všech částic nedošlo ani při snižování posuvové rychlosti, důvodem je, že stěžejním parametrem je dosažená teplota, nikoli množství akumulovaného tepla. Navržená architektura experimentu se sibalovou platformou přináší pozitivní výsledky ohledně soudržnosti. Teplotní gradienty okamžitě vedou k lomu. K úspěšné výrobě RHEA je nutné do systému neustále přivádět teplo.

Vzorek deponovaný z předpřipravené ekvimolární směsi vykazuje vypaření Cr ve spodních částech, které pak způsobilo odchylku 5 at. % od cíleného ekvimolárního složení výsledné slitiny. Vypaření částic Cr je sledováno u všech připravených vzorků. Cíle jemného pozvolného gradientu koncentrace Ti se podařilo dosáhnout jen částečně v rozmezí mezi 35–45 at. %. Příčinou je systém dodávání prášku, který je schopen dodávat jen určité minimální množství. Skokově navýšené množství pak vytvoří jakýsi schod chemického složení. Jako prostředek pro studium fázového diagramu je ale výsledek pozitivní, protože přináší proměnu mikrostruktury a zastoupení prvků v jednotlivých fázích. Výsledky výroby třetího vzorku s gradientem $\text{CrNbTi}_{1.5}\text{Zr} \rightarrow \text{Cr}_{0.6}\text{NbTi}_{1.2}\text{Zr}$ jsou z hlediska dosažení požadovaného složení špatné. Nicméně jako prostředek pro studium mikrostruktury a vlivu jednotlivých prvků na mechanické vlastnosti se jeví jako nejlepší možný ze všech připravených vzorků. U některých pozorovaných slitin je zjištěné určité znečištění Mn, které může být způsobeno dvojnásobným způsobem, jež je již diskutován v kapitole obsahující výsledky. Vliv Mn na vlastnosti nebyl nijak prokázán.

Celkem je možné pozorovat následující slitiny s jasně odlišitelným celkovým chemickým složením: $\text{Cr}_{20}\text{-Nb}_{25}\text{-Ti}_{25}\text{-Zr}_{25}$, CrNbTiZr , $\text{CrNbTi}_{1.5}\text{Zr}$, CrNbTi_2Zr a $\text{Cr}_{0.6}\text{NbTi}_{1.2}\text{Zr}$. Odhalené fázové složení pomocí rentgenové strukturní analýzy bylo u všech přítomných slitin shodné, lišily se jen jejich podílem. Z hlediska mikrostrukturní analýzy je patrná přítomnost bcc fáze tvořené primárně Nb a Ti. Lze usuzovat na snahu systému o vytvoření uspořádané Lavesovy fáze se strukturou C15 bohaté hlavně na Cr, ale umožňující rozpustit i podstatně navýšené množství dodávaného Ti. Vyhodnocena byla skutečně existence tuhého roztoku na bázi fcc, ale nelze přesně potvrdit existenci uspořádané Lavesovy fáze C15. Bylo by vhodné provést ještě podrobnější měření s využitím různých vlnových délek nebo komplementární EBSD analýzy k pořízeným EDS mapám. Bohužel jisté množství neroztavených nebo jen částečně natavených částic prášku ovlivňuje pozorovanou mikrostrukturu. Lokální vyšší koncentrace výrazně mění morfologii a mechanické vlastnosti. Předpovězená existence hcp fáze není pozorována. I přes snahu omezit odvod tepla, je znát vliv nerovnovážného režimu ochlazování. Pro stabilizaci a vylepšení lokálních heterogenit chemického složení je nutné provést homogenizační nebo rozpouštěcí žihání.

Mechanické vlastnosti jsou nejvíce ovlivněné podílem Cr, který zvyšuje pevnost. Velmi negativně ale ovlivňuje plastické vlastnosti. Všechny vzorky, které obsahovaly přes 18 at. % Cr mají zanedbatelnou tažnost. A to i za vysokých teplot. Neintuitivní se jeví chování Ti, které také negativně ovlivňuje plasticitu. Výsledné dosažené meze pevnosti při teplotě 800 °C jsou u všech slitin nad hodnotou 200 MPa, což je poměrně dobrá hodnota pro nízkou hustotu. Není to ale číslo, které by nějak výrazně vynikalo a převyšovalo komerčně dostupné slitiny. Stejně tak v kombinaci s dosaženou tažností nepředstavuje moc nadějně výsledky.

Zdaleka nejlepší kombinaci pevnosti a tažnosti za teploty 800 °C odpovídá složení $\text{Cr}_{0.6}\text{NbTi}_{1.2}\text{Zr}$, ale tažnost i kontrakce za pokojové teploty je velmi malá. S přihlédnutím k faktu, že slitina se složením Cr17-Nb26-Ti31-Zr25 vykazuje mez kluzu již za pokojové teploty, má z publikovaných výsledků neoptimálnější chemické složení. Již byl zmíněn účinek nehomogenit chemického složení ve struktuře v různých směrech. To způsobuje nekonzistenci výsledků mechanických zkoušek a znemožňuje statistické vyhodnocení. K dosažení optimálních vlastností je nutné provést homogenizační žhání. Vylepšení homogenity by mohlo být dosaženo využitím předslitiny, u které nejsou tak výrazné rozdíly v teplotách tání mezi jednotlivými částicemi.

Závěr

Tato diplomová práce se zabývala přípravou slitin s vysokou entropií na základě systému Cr-Nb-Ti-Zr. Podařilo se úspěšně připravit vzorky ke studiu změn mikrostruktury v závislosti na rozdílech v chemickém složení. Pozorování mikrostruktury probíhalo pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu s využitím EDS analýzy pro mapování rozložení přítomných prvků. Charakterizován rovněž byl průběh tvrdosti podél výšky vzorku ve třech paralelních liniích. Celkem bylo možné pozorovat následující slitiny na bázi Cr-Nb-Ti-Zr: Cr20-Nb25-Ti25-Zr25, CrNbTiZr, CrNbTi_{1.5}Zr, CrNbTi₂Zr a $\text{Cr}_{0.6}\text{NbTi}_{1.2}\text{Zr}$. Slitiny byly následně podrobeny zkoušce tahem za teplot 23 °C a 800 °C. Příslušné lomové plochy byly podrobeny fraktografické analýze na řádkovacím elektronovém mikroskopu. Hlavní cíl práce, tedy zvládnutí technologické přípravy materiálů s vysokou entropií byl splněn.

Výsledky práce lze shrnout následovně:

- Optimalizací teplotních podmínek depozice lze připravit RHEA na základě systému Cr-Nb-Ti-Zr.
- Podařilo se připravit slitinu Cr17-Nb26-Ti31-Zr25 vykazující určitou míru plasticity i za pokojových teplot.
- Nejlepší kombinaci pevnosti a tažnosti za teploty 800 °C odpovídá složení slitiny $\text{Cr}_{0.6}\text{NbTi}_{1.2}\text{Zr}$. Naměřena byla smluvní mez kluzu je (183 ± 29) MPa s mezí pevnosti 235 ± 5 při celkové tažnosti (18 ± 3) %.
- Mechanické vlastnosti jsou nejvíce ovlivněny množstvím Cr.
- Stav as-deposited vykazuje vlastnosti nerovnovážné struktury a množství neroztavených nebo jen částečně natavených částic. Pro další studium je nutné provedení homogenizačního žhání a dalšího tepelného zpracování.

Seznam použitých zdrojů

- [1] SENKOV, O. N., S. V. SENKOVA, C. WOODWARD a D. B. MIRACLE. Low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr system: Microstructure and phase analysis. *Acta Materialia* [online]. 2013, **61**(5), 1545–1557. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2012.11.032
- [2] SENKOV, O. N., S. V. SENKOVA, D. B. MIRACLE a C. WOODWARD. Mechanical properties of low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr system. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2013, **565**, 51–62. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2012.12.018
- [3] SENKOV, O. N., C. ZHANG, A. L. PILCHAK, E. J. PAYTON, C. WOODWARD a F. ZHANG. CALPHAD-aided development of quaternary multi-principal element refractory alloys based on NbTiZr. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2019, **783**, 729–742. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2018.12.325
- [4] MURTY, B S, J W YEH, Srinivasa RANGANATHAN a P P BHATTACHARJEE. *High-entropy alloys*. Second ED. Kindlington;Cambridge;Amsterdam; Elsevier, 2019. ISBN 9780128160688.
- [5] BLUNDELL, Stephen a Katherine BLUNDELL. *Concepts in Thermal Physics*. 2. vyd. Oxford: Oxford University Press, 2010. ISBN 978-0-19-956210-7.
- [6] GEORGE, E. P., W. A. CURTIN a C. C. TASAN. *High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms* [online]. B.m.: Acta Materialia Inc. 15. duben 2020. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2019.12.015
- [7] MIRACLE, D. B. a O. N. SENKOV. *A critical review of high entropy alloys and related concepts* [online]. B.m.: Elsevier Ltd. 1. leden 2017. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2016.08.081
- [8] CANTOR, B., I. T.H. CHANG, P. KNIGHT a A. J.B. VINCENT. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2004, **375–377**(1-2 SPEC. ISS.), 213–218. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2003.10.257
- [9] CHEN, T. K., T. T. SHUN, J. W. YEH a M. S. WONG. Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering. *Surface and Coatings Technology* [online]. 2004, **188–189**(1-3 SPEC.ISS.), 193–200. ISSN 02578972. Dostupné z: doi:10.1016/j.surfcoat.2004.08.023
- [10] HSU, Chin-You, Jien-Wei YEH, Swe-Kai CHEN a Tao-Tsung SHUN. Wear resistance and high-temperature compression strength of Fcc CuCoNiCrAl0.5Fe alloy with boron addition. *Metallurgical and Materials Transactions A* [online]. 2004, **35**(5), 1465–1469. ISSN 1073-5623. Dostupné z: doi:10.1007/s11661-004-0254-x
- [11] HUANG, P.-K., J.-W. YEH, T.-T. SHUN a S.-K. CHEN. Multi-Principal-Element Alloys with Improved Oxidation and Wear Resistance for Thermal Spray Coating. *Advanced Engineering Materials* [online]. 2004, **6**(1–2), 74–78. ISSN 1438-1656. Dostupné z: doi:10.1002/adem.200300507
- [12] YEH, Jien-Wei, Su-Jien LIN, Tsung-Shune CHIN, Jon-Yiew GAN, Swe-Kai CHEN, Tao-Tsung SHUN, Chung-Huei TSAU a Shou-Yi CHOU. Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements.

- Metallurgical and Materials Transactions A* [online]. 2004, **35**(8), 2533–2536. ISSN 1073-5623. Dostupné z: doi:10.1007/s11661-006-0234-4
- [13] YE H, J.-W., S.-K. CHEN, S.-J. LIN, J.-Y. GAN, T.-S. CHIN, T.-T. SHUN, C.-H. TSAU a S.-Y. CHANG. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Advanced Engineering Materials* [online]. 2004, **6**(5), 299–303. ISSN 1438-1656. Dostupné z: doi:10.1002/adem.200300567
- [14] GEORGE, Easo P., Dierk RAABE a Robert O. RITCHIE. *High-entropy alloys* [online]. B.m.: Nature Publishing Group. 1. srpen 2019. ISSN 20588437. Dostupné z: doi:10.1038/s41578-019-0121-4
- [15] SENKOV, O. N., G. B. WILKS, D. B. MIRACLE, C. P. CHUANG a P. K. LIAW. Refractory high-entropy alloys. *Intermetallics* [online]. 2010, **18**(9), 1758–1765. ISSN 09669795. Dostupné z: doi:10.1016/j.intermet.2010.05.014
- [16] GAO, Michael, Jien-Wei YE H, Peter LIAW a Yong ZHANG. *High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications*. Cham: Springer International Publishing AG, 2016. ISBN 9783319270111.
- [17] RON, Tomer, Amnon SHIRIZLY a Eli AGHION. *Additive Manufacturing Technologies of High Entropy Alloys (HEA): Review and Prospects* [online]. B.m.: MDPI. 1. březen 2023. ISSN 19961944. Dostupné z: doi:10.3390/ma16062454
- [18] CHEN, Bingqing a Longchao ZHUO. *Latest progress on refractory high entropy alloys: Composition, fabrication, post processing, performance, simulation and prospect* [online]. B.m.: Elsevier Ltd. 1. leden 2023. ISSN 22133917. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijrmhm.2022.105993
- [19] SENKOV, Oleg N., Daniel B. MIRACLE, Kevin J. CHAPUT a Jean Philippe COUZINIE. *Development and exploration of refractory high entropy alloys - A review* [online]. B.m.: Cambridge University Press. 14. říjen 2018. ISSN 20445326. Dostupné z: doi:10.1557/jmr.2018.153
- [20] WANG, Zechun, Shiyao CHEN, Shenglan YANG, Qun LUO, Yancheng JIN, Wei XIE, Lijun ZHANG a Qian LI. *Light-weight refractory high-entropy alloys: A comprehensive review* [online]. B.m.: Chinese Society of Metals. 10. červenec 2023. ISSN 10050302. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmst.2022.11.054
- [21] SONAR, Tushar, Mikhail IVANOV, Evgeny TROFIMOV, Aleksandr TINGAEV a Ilsiya SULEYMANOVA. An overview of microstructure, mechanical properties and processing of high entropy alloys and its future perspectives in aeroengine applications. *Materials Science for Energy Technologies* [online]. 2024, **7**, 35–60. ISSN 25892991. Dostupné z: doi:10.1016/j.mset.2023.07.004
- [22] OSTOVARI MOGHADDAM, Ahmad, Nataliya A. SHABUROVA, Marina N. SAMODUROVA, Amin ABDOLLAHZADEH a Evgeny A. TROFIMOV. *Additive manufacturing of high entropy alloys: A practical review* [online]. B.m.: Chinese Society of Metals. 30. červen 2021. ISSN 10050302. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmst.2020.11.029
- [23] PREISLER, Dalibor, Tomáš KRAJŇÁK, Miloš JANEČEK, Jiří KOZLÍK, Josef STRÁSKÝ, Michal BRÁZDA a Jan DŽUGAN. Directed energy deposition of bulk Nb-Ta-Ti-Zr refractory complex concentrated alloy. *Materials Letters* [online]. 2023, **337**. ISSN 18734979. Dostupné z: doi:10.1016/j.matlet.2023.133980

- [24] DOBBELSTEIN, Henrik, Easo P. GEORGE, Evgeny L. GUREVICH, Aleksander KOSTKA, Andreas OSTENDORF a Guillaume LAPLANCHE. Laser metal deposition of refractory high-entropy alloys for high-throughput synthesis and structure-property characterization. *International Journal of Extreme Manufacturing* [online]. 2020, **3**(1). ISSN 26317990. Dostupné z: doi:10.1088/2631-7990/abcca8
- [25] KUNCE, I., M. POLANSKI a J. BYSTRZYCKI. Structure and hydrogen storage properties of a high entropy ZrTiVCrFeNi alloy synthesized using Laser Engineered Net Shaping (LENS). *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2013, **38**(27), 12180–12189. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2013.05.071
- [26] KUNCE, I., M. POLANSKI a J. BYSTRZYCKI. Microstructure and hydrogen storage properties of a TiZrNbMoV high entropy alloy synthesized using Laser Engineered Net Shaping (LENS). *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2014, **39**(18), 9904–9910. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2014.02.067
- [27] DOBBELSTEIN, Henrik, Magnus THIELE, Evgeny L. GUREVICH, Easo P. GEORGE a Andreas OSTENDORF. Direct metal deposition of refractory high entropy alloy MoNbTaW. In: *Physics Procedia* [online]. B.m.: Elsevier B.V., 2016, s. 624–633. ISSN 18753892. Dostupné z: doi:10.1016/j.phpro.2016.08.065
- [28] SENKOV, O. N., G. B. WILKS, J. M. SCOTT a D. B. MIRACLE. Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys. *Intermetallics* [online]. 2011, **19**(5), 698–706. ISSN 09669795. Dostupné z: doi:10.1016/j.intermet.2011.01.004
- [29] MOOREHEAD, Michael, Kaila BERTSCH, Michael NIEZGODA, Calvin PARKIN, Mohamed ELBAKSHWAN, Kumar SRIDHARAN, Chuan ZHANG, Dan THOMA a Adrien COUET. High-throughput synthesis of Mo-Nb-Ta-W high-entropy alloys via additive manufacturing. *Materials and Design* [online]. 2020, **187**. ISSN 18734197. Dostupné z: doi:10.1016/j.matdes.2019.108358
- [30] MELIA, Michael A., Shaun R. WHETTEN, Raymond PUCKETT, Morgan JONES, Michael J. HEIDEN, Nicolas ARGIBAY a Andrew B. KUSTAS. High-throughput additive manufacturing and characterization of refractory high entropy alloys. *Applied Materials Today* [online]. 2020, **19**. ISSN 23529407. Dostupné z: doi:10.1016/j.apmt.2020.100560
- [31] LI, Qingyu, Hang ZHANG, Dichen LI, Zihao CHEN, Sheng HUANG, Zhongliang LU a Haoqi YAN. W x NbMoTa refractory high-entropy alloys fabricated by laser cladding deposition. *Materials* [online]. 2019, **12**(3). ISSN 19961944. Dostupné z: doi:10.3390/ma12030533
- [32] LANG, Eric, Kory BURNS, Yongqiang WANG, Paul G. KOTULA, Andrew B. KUSTAS, Sal RODRIGUEZ, Assel AITKALIYEVA a Khalid HATTAR. Compositional Effects of Additively Manufactured Refractory High-Entropy Alloys under High-Energy Helium Irradiation. *Nanomaterials* [online]. 2022, **12**(12). ISSN 20794991. Dostupné z: doi:10.3390/nano12122014
- [33] DOBBELSTEIN, Henrik, Evgeny L. GUREVICH, Easo P. GEORGE, Andreas OSTENDORF a Guillaume LAPLANCHE. Laser metal deposition of a refractory TiZrNbHfTa high-entropy alloy. *Additive Manufacturing* [online]. 2018, **24**, 386–390. ISSN 22148604. Dostupné z: doi:10.1016/j.addma.2018.10.008
- [34] DOBBELSTEIN, Henrik, Evgeny L. GUREVICH, Easo P. GEORGE, Andreas OSTENDORF a Guillaume LAPLANCHE. Laser metal deposition of compositionally

- graded TiZrNbTa refractory high-entropy alloys using elemental powder blends. *Additive Manufacturing* [online]. 2019, **25**, 252–262. ISSN 22148604. Dostupné z: doi:10.1016/j.addma.2018.10.042
- [35] DOBBELSTEIN, Henrik, Easo P. GEORGE, Evgeny L. GUREVICH, Aleksander KOSTKA, Andreas OSTENDORF a Guillaume LAPLANCHE. Laser metal deposition of refractory high-entropy alloys for high-throughput synthesis and structure-property characterization. *International Journal of Extreme Manufacturing* [online]. 2020, **3**(1). ISSN 26317990. Dostupné z: doi:10.1088/2631-7990/abcca8
- [36] SCHUH, B., B. VÖLKER, J. TODT, N. SCHELL, L. PERRIÈRE, J. LI, J. P. COUZINIÉ a A. HOHENWARTER. Thermodynamic instability of a nanocrystalline, single-phase TiZrNbHfTa alloy and its impact on the mechanical properties. *Acta Materialia* [online]. 2018, **142**, 201–212. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2017.09.035
- [37] KRAJŇÁK, T., M. JANEČEK, J. KOZLÍK, D. PREISLER, J. STRÁSKÝ, M. BRÁZDA, J. KOUT, K. HALMEŠOVÁ a J. DŽUGAN. Influence of the thermal history on the phase composition of laser directed energy deposited Ti-8.5 wt% Mo alloy. *Materials and Design* [online]. 2022, **222**. ISSN 18734197. Dostupné z: doi:10.1016/j.matdes.2022.111049
- [38] KRAJŇÁK, T., M. JANEČEK, D. PREISLER, J. STRÁSKÝ, J. KOZLÍK, T. ŠKRABAN, M. BRÁZDA a J. DŽUGAN. Microstructure evolution in compositionally graded Ti(4–12 wt% Mo) prepared by laser directed energy deposition. *Journal of Materials Research and Technology* [online]. 2023, **23**, 4527–4537. ISSN 22387854. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmrt.2023.01.215
- [39] WANG, Hui, Benjamin GOULD, Michael MOOREHEAD, Marwan HADDAD, Adrien COUET a Sarah J. WOLFF. In situ X-ray and thermal imaging of refractory high entropy alloying during laser directed deposition. *Journal of Materials Processing Technology* [online]. 2022, **299**. ISSN 09240136. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmatprotec.2021.117363
- [40] ZHANG, Hang, Yizhen ZHAO, Sheng HUANG, Shuo ZHU, Fu WANG a Dichen LI. Manufacturing and analysis of high-performance refractory high-entropy alloy via selective laser melting (SLM). *Materials* [online]. 2019, **12**(5). ISSN 19961944. Dostupné z: doi:10.3390/ma12050720
- [41] ZHANG, Hang, Wang XU, Yunjing XU, Zhongliang LU a Dichen LI. The thermal-mechanical behavior of WTaMoNb high-entropy alloy via selective laser melting (SLM): experiment and simulation. *International Journal of Advanced Manufacturing Technology* [online]. 2018, **96**(1–4), 461–474. ISSN 14333015. Dostupné z: doi:10.1007/s00170-017-1331-9
- [42] ZHANG, Hang, Yizhen ZHAO, Jianglong CAI, Shaokun JI, Jiale GENG, Xiaoyu SUN a Dichen LI. High-strength NbMoTaX refractory high-entropy alloy with low stacking fault energy eutectic phase via laser additive manufacturing. *Materials and Design* [online]. 2021, **201**. ISSN 18734197. Dostupné z: doi:10.1016/j.matdes.2021.109462
- [43] LIU, Chang, Keyan ZHU, Wangwang DING, Yu LIU, Gang CHEN a Xuanhui QU. Additive manufacturing of WMoTaTi refractory high-entropy alloy by employing fluidised powders. *Powder Metallurgy* [online]. 2022, **65**(5), 413–425. ISSN 17432901. Dostupné z: doi:10.1080/00325899.2022.2031718
- [44] RON, Tomer, Avi LEON, Vladimir POPOV, Evgeny STROKIN, Dan ELIEZER, Amnon SHIRIZLY a Eli AGHION. Synthesis of Refractory High-Entropy Alloy

- WTaMoNbV by Powder Bed Fusion Process Using Mixed Elemental Alloying Powder. *Materials* [online]. 2022, **15**(12). ISSN 19961944. Dostupné z: doi:10.3390/ma15124043
- [45] HUBER, Florian, Dominic BARTELS a Michael SCHMIDT. In-Situ Alloy Formation of a WMoTaNbV Refractory Metal High Entropy Alloy by Laser Powder Bed Fusion (PBF-LB/M). *Materials* [online]. 2021, **14**(11). ISSN 19961944. Dostupné z: doi:10.3390/ma14113095
- [46] ISHIMOTO, Takuya, Ryosuke OZASA, Kana NAKANO, Markus WEINMANN, Christoph SCHNITTER, Melanie STENZEL, Aira MATSUGAKI, Takeshi NAGASE, Tadaaki MATSUZAKA, Mitsuharu TODAI, Hyoungh Seop KIM a Takayoshi NAKANO. Development of TiNbTaZrMo bio-high entropy alloy (BioHEA) super-solid solution by selective laser melting, and its improved mechanical property and biocompatibility. *Scripta Materialia* [online]. 2021, **194**. ISSN 13596462. Dostupné z: doi:10.1016/j.scriptamat.2020.113658
- [47] POPOV, Vladimir V, Alexander KATZ-DEMYANETZ, Andrey KOPTYUG a Menachem BAMBERGER. Selective electron beam melting of Al_{0.5}CrMoNbTa_{0.5} high entropy alloys using elemental powder blend. *Heliyon* [online]. 2019, **5**, 1188. Dostupné z: doi:10.1016/j.heliyon.2019
- [48] KATZ-DEMYANETZ, A., I. I. GORBACHEV, E. ESHED, V. V. POPOV a M. BAMBERGER. High entropy Al_{0.5}CrMoNbTa_{0.5} alloy: Additive manufacturing vs. casting vs. CALPHAD approval calculations. *Materials Characterization* [online]. 2020, **167**. ISSN 10445803. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchar.2020.110505
- [49] XIAO, Bang, Wenpeng JIA, Huiping TANG, Jian WANG a Lian ZHOU. Microstructure and mechanical properties of WMoTaNbTi refractory high-entropy alloys fabricated by selective electron beam melting. *Journal of Materials Science and Technology* [online]. 2022, **108**, 54–63. ISSN 10050302. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmst.2021.07.041
- [50] LIU, Zhangquan, Xiaohui SHI, Min ZHANG a Junwei QIAO. High-Temperature Mechanical Properties of NbTaHfTiZrV_{0.5} Refractory High-Entropy Alloys. *Entropy* [online]. 2023, **25**(8), 1124. ISSN 1099-4300. Dostupné z: doi:10.3390/e25081124
- [51] *Insstek MX-Lab* [online]. 2024 [vid. 2024-04-15]. Dostupné z: https://www.insstek.com/content/mx_lab