

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: N0715A270014 – Materiálové inženýrství a výrobní technologie

Studijní specializace: Bez specializace

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Výzkum chování gradientních vysoko-entropických materiálů vyrobených pomocí 3D tisku za podmínek dynamického zatěžování

Autor: Bc. Ondřej FRANTA

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. Ondřej FRANTA**
Osobní číslo: **S22N0024P**
Studijní program: **N0715A270014 Materiálové inženýrství a výrobní technologie**
Téma práce: **Výzkum chování vysoko-entropických materiálů vyrobených pomocí 3D tisku za podmínek dynamického zatěžování**
Zadávací 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 za podmínek dynamického zatěžování
 - 4.1. Mikrostrukturní analýzy relevantní pro (HEA)

2. Experimentální část:
 - 2.1. Experimentální materiál a jeho výroba
 - 2.2. Mikrostrukturní charakterizace
 - 3.2. Charakterizace za podmínek dynamického zatěžování
 - 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

Tímto bych chtěl poděkovat svému vedoucímu práce panu prof. Ing. Jánů Džuganovi Ph.D. za podporu, poskytnuté rady a doporučení. Zároveň bych rád vyjádřil své díky kolegům z mechanické zkušebny, zejména Václavu Brunátovi za poskytnuté znalosti a pomoc při vyhodnocování zkoušek. Také mým kolegům z oddělení počítačového modelování patří velký dík za shovívavost a pomoc při řešení problémů, hlavně Ing. Michalu Brázdovi, který mi byl nápomocen při mé nepřítomnosti. A v neposlední řadě kolegům z oddělení metalografie a kolektivu firmy Comtes FHT.

ANOTAČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

AUTOR	Příjmení Franta	Jméno Ondřej		
STUDIJNÍ PROGRAM	N0715A270014 Materiálové inženýrství a výrobní technologie			
VEDOUcí PRÁCE	Příjmení (včetně titulů) prof. Ing. Džugan, Ph.D.	Jméno Ján		
PRACOVÍŠTĚ	ZČU - FST - KMM			
DRUH PRÁCE	DIPLOMOVÁ	BAKALÁŘSKÁ	Nehodící se škrtněte	
NÁZEV PRÁCE	Výzkum chování gradientních vysoko-entropických materiálů vyrobených pomocí 3D tisku za podmínek dynamického zatěžování			

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

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

CELKEM	74	TEXTOVÁ ČÁST	62	GRAFICKÁ ČÁST	12
---------------	----	---------------------	----	----------------------	----

<p style="text-align: center;">STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK)</p> <p>ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY</p>	<p>Diplomová práce se zabývá vysoko-entropickými materiály, jejich přípravou pomocí 3D tisku metodou přímé depozice a následném zkoušení takto vyrobených vzorků za různých teplot a deformačních rychlostí. Je provedeno také hodnocení mikrostruktur včetně chemického složení a fraktografická analýza.</p>
<p style="text-align: center;">KLÍČOVÁ SLOVA</p> <p style="text-align: center;">ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE</p>	<p>Přímá depozice, 3D tisk, laser, prášková metalurgie, aditivní výroba, mechanické zkoušení, SEM, HEA</p>

SUMMARY OF DIPLOMA SHEET

AUTHOR	Surname Franta	Name Ondřej		
STUDY PROGRAMME	N0715A270014 Materials Engineering and Manufacturing Technology			
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 behaviour under dynamic loading conditions			

FACULTY	Mechanical Engineering	DEPARTMENT	KMM	SUBMITTED IN	2024
----------------	------------------------	-------------------	-----	---------------------	------

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

TOTALLY	74	TEXT PART	62	GRAPHICAL PART	12
----------------	----	------------------	----	-----------------------	----

BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS	The thesis focuses on high-entropy materials, their preparation by 3D printing using direct deposition method and subsequent testing of such produced samples at different temperatures and strain rates. Analysis of microstructure, chemical composition and fractography is also done.
KEY WORDS	Directed energy deposition, 3D printing, laser, powder metallurgy, additive manufacturing, mechanical testing, SEM, HEA

Obsah

Přehled použitých zkratk a symbolů.....	10
Seznam obrázků	11
Seznam tabulek	13
1 Úvod.....	14
2 Vysoko-entropické slitiny (HEA)	15
2.1 Definice HEA	15
2.2 Entropie	15
2.3 Termodynamika.....	15
2.4 Vlastnosti HEA.....	16
2.5 Mikrostruktura HEA.....	17
2.6 Čtyři základní efekty HEA	17
2.6.1 Efekt vysoké entropie.....	17
2.6.2 Efekt pomalé difúze	18
2.6.3 Efekt mřížkového zkreslení.....	18
2.6.4 Koktejlový efekt.....	18
2.7 Rozdělení HEA.....	19
2.7.1 3D-přechodné ocelové slitiny.....	19
2.7.2 Žáruvzdorné slitiny	19
2.7.3 Ostatní HEA slitiny	20
3 Aditivní technologie pro tvorbu HEA	21
3.1 Rozdělení AM.....	21
3.1.1 Metoda DED	22
3.1.2 Rozdělení metod DED	22
3.1.3 Princip DED	23
3.1.4 Parametry procesu	24
3.1.5 Použití.....	25
4 Metody charakterizace za podmínek dynamického zatěžování	26
4.1 Obvyklé dynamické zkoušky.....	26
4.2 Zkouška tahem.....	26
4.2.1 Digitální obrazová korelace (DIC).....	29
4.3 Další charakterizace.....	30
4.3.1 Zkouška tvrdosti dle Vickerse.....	30
5 Mikrostrukturní analýzy relevantní pro HEA	31
5.1 Světelná mikroskopie	31

5.2	Elektronová mikroskopie.....	32
5.2.1	Transmisní elektronová mikroskopie (TEM).....	33
5.2.2	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)	33
6	Experimentální program.....	35
7	Experimentální materiál a jeho výroba	35
8	Mikrostrukturní charakterizace	40
8.1	Optická analýza	41
8.2	Pozorování mikrostruktury a měření chemického složení	42
8.3	Měření tvrdosti	45
9	Zkoušky tahem	46
9.1	Výsledky zkoušky tahem.....	52
9.1.1	Zkouška tahem za snížené teploty.....	53
9.1.2	Zkouška tahem za pokojové teploty.....	54
9.1.3	Zkouška tahem za teploty 400 °C	55
9.1.4	Zkouška tahem za teploty 800 °C	56
9.1.5	Dynamická zkouška tahem.....	57
9.2	Fraktografie	59
10	Sumarizace výsledků a jejich diskuse	65
11	Závěr.....	72
12	Seznam použitých zdrojů	73

Přehled použitých zkratk a symbolů

°C	Stupeň Celsia
AM	Aditivní výroba
ASTM	Americká společnost pro testování a materiály
BCC	Kubická prostorově centrovaná mřížka
CCA	Komplexní koncentrovaná slitina
ČSN	Česká technická norma
DED	Přímá energetická depozice
DIC	Digitální obrazová korelace
EBS	Elektronová zpětná difrakce
EDS	Energiově disperzní spektrometrie
EN	Evropská norma
ϵ	Poměrné prodloužení
FCC	Kubická plošně centrovaná mřížka
GPa	Gigapascal
H	Entalpie
HEA	Vysoko-entropická slitina
HV	Tvrдость dle Vickerse
ISO	Mezinárodní organizace pro normalizaci
LAM	Laserová aditivní výroba
m/s	Metr za sekundu
min	Minuta
MPa	Megapascal
MPEA	Více-prvková slitina
N	Newton
N/mm ²	Newton na milimetr čtvereční
R	Univerzální plynová konstanta
rpm	Otáčky za minutu
s	Sekunda
S	Entropie
SEM	Řádkovací elektronový mikroskop
SLM	Selektivní tavení laserem
WAAM	Oblouková aditivní výroba pomocí drátu
XRD	Rentgenová difrakční analýza
σ	Napětí

Seznam obrázků

Obrázek 1 Rozdělení AM [14]	22
Obrázek 2 Rozdělení DED [17]	23
Obrázek 3 Princip DED [18]	24
Obrázek 4 Parametry DED [16]	25
Obrázek 5 Zkušební tělesa válcové – vlevo, ploché – vpravo [25].....	27
Obrázek 6 Vysokorychlostní testovací zařízení [27]	28
Obrázek 7 Závislost napětí na poměrném prodloužení [23]	28
Obrázek 8 Posunutí meze kluzu a meze pevnosti v závislosti na rychlosti zatěžování [28]....	29
Obrázek 9 Měření tvrdosti dle Vickerse [34]	30
Obrázek 10 Světelný mikroskop, 1) Okulár, 2) Osvětlovací soustava, 3) Objektiv [38].....	32
Obrázek 11 Sestavy mikroskopů [43, 44]	34
Obrázek 12 Zařízení Insstek MX-600 [45]	35
Obrázek 13 Zařízení na měření distribuce částic [46].....	36
Obrázek 14 Distribuce velikosti částic	36
Obrázek 15 SEM, foto prášku, zvětšení 100x	37
Obrázek 16 Mapa výskytu jednotlivých prvků, a) Mn; b) Fe; c) Co; d) Ni; e) Cr; f) společné zobrazení	37
Obrázek 17 Strategie ZigZag link ve dvou po sobě jdoucích vrstvách [47]	38
Obrázek 18 Deponovaný vzorek o rozměrech 33x39x30 mm.....	38
Obrázek 19 Rozřezový plán	39
Obrázek 20 Geometrie tištěných vzorků	39
Obrázek 21 Soulep	40
Obrázek 22 Nomarského metoda, zvětšení 50x	41
Obrázek 23 Fotografie pozorovaných vad pořízené při různém zvětšení 1) 50x 2) 100x 3) 500x 4) 1000x.....	41
Obrázek 24 Oblast měření EDS	42
Obrázek 25 Soulep v naleptaném stavu	43
Obrázek 26 Mikrostruktura, zvětšení 50x, a) levá část, b) pravá část.....	44
Obrázek 27 Mikrostruktura, a) trhlina, zvětšení 200x, b) dendritická struktura, zvětšení 1000x	44
Obrázek 28 Vzorek 20x10x5 v ose ZYX	45
Obrázek 29 Testovací uspořádání stroje Mayes.....	47
Obrázek 30 Upnutí vzorků v testovacím zařízení, vlevo před, vpravo po provedené tahové zkoušce	48
Obrázek 31 Zwick Roell Z250	48

Obrázek 32 Zkušební sestava pro zkoušky za vyšších teplot.....	49
Obrázek 33 Testovací zařízení Zwick Roell Z250.....	49
Obrázek 34 Tahová zkouška v kapalném dusíku.....	50
Obrázek 35 Deformace faset.....	50
Obrázek 36 Příklad snímání deformace virtuálním extenzometrem.....	51
Obrázek 37 Průběh snímání pomocí metody DIC.....	51
Obrázek 38 Příklad značení vzorků při tahové zkoušce.....	52
Obrázek 39 Fraktografie směr ZYX: nahoře T-196 °C; uprostřed T20 °C; dole T400 °C.....	59
Obrázek 40 Fraktografie směr ZYX, přiblížení 50x: nahoře T800 °C; uprostřed strain rate 1; dole strain rate 10.....	60
Obrázek 41 Fraktografie směr XYZ, přiblížení 50x: nahoře T-196 °C; uprostřed T20 °C; dole T400 °C.....	61
Obrázek 42 Fraktografie směr XYZ, přiblížení 50x: nahoře T800 °C; uprostřed strain rate 1; dole strain rate 10.....	62
Obrázek 43 Fraktografie směr XYZ vlevo, YZX vpravo, přiblížení 1000x: nahoře T20 °C; uprostřed T800 °C; dole strain rate 10 s ⁻¹	63
Obrázek 44 Fraktografie směr XYZ vlevo, YZX vpravo při přiblížení 1000x u vzorku testovaného za teploty -196 °C.....	64
Obrázek 45 Distribuce částic.....	65
Obrázek 46 SEM foto částic prášku, přiblížení 100x.....	65
Obrázek 47 Mikrostruktura, zvětšení 200x, a) bez naleptání, b) po naleptání.....	66
Obrázek 48 Mikrostruktura, a) trhlinka, zvětšení 200x, b) dendritická struktura, zvětšení 1000x.....	67
Obrázek 49 Fraktografie směr XYZ vlevo, YZX vpravo při přiblížení 1000x, pokojová teplota nahoře, teplota -196 °C dole.....	70
Obrázek 50 Fraktografie směr XYZ vlevo, YZX vpravo, přiblížení 1000x: nahoře T800 °C; dole strain rate 10 s ⁻¹	71

Seznam tabulek

Tabulka 1 Chemické složení dodaného prášku	38
Tabulka 2 Chemické složení napříč řadou 1	42
Tabulka 3 Chemické složení napříč řadou 2	42
Tabulka 4 Matice experimentů zkoušek tahem	46
Tabulka 5 Výsledky zkoušky tahem při -196 °C	53
Tabulka 6 Výsledky zkoušky tahem při pokojové teplotě	54
Tabulka 7 Výsledky zkoušky tahem při 400 °C	55
Tabulka 8 Výsledky zkoušky tahem při 800 °C	56
Tabulka 9 Výsledky zkoušky tahem při zvýšených rychlostech deformace	57
Tabulka 10 Chemické složení dodaného prášku	66
Tabulka 11 Chemické složení napříč vzorkem	67
Tabulka 12 Sumarizace výsledků ze zkoušky tahem	68

1 Úvod

V současné době nabývá 3D tisk stále většího významu díky své schopnosti vytvářet složité jinak nevyrobitelné geometrické tvary a materiály. Jedním z inovativních směrů v oblasti 3D tisku je metoda přímé depozice (DED). Princip této aditivní technologie spočívá v laserovém natavování prášku po vrstvách z jednoho či více zásobníků současně. Díky metodě DED je možné vytvářet materiály s proměnlivými vlastnostmi a složením, pomocí možnosti přesného dávkování požadovaného média.

Vysoko-entropické slitiny (HEA) jsou slitiny 5 a více prvků v ekvatomárním poměru s pozoruhodnými vlastnostmi, jimiž je ku příkladu vysoká korozní odolnost, vysoká pevnost nebo vysoká houževnatost. Tyto vlastnosti HEA jsou výsledkem jejich unikátní mikrostruktury a chemického složení, které se liší od tradičních slitin. Výzkum v této oblasti pokračuje a očekává se, že HEA najdou uplatnění v mnoha průmyslových odvětvích, jako je letectví, energetika, automobilový průmysl či medicína.

Jelikož výroba HEA probíhá nejčastěji tavením a mícháním různých kovů ve velmi přesných poměrech, a to i několikrát po sobě, může se jevit jejich výroba jako velmi nákladná. Z tohoto důvodu se metoda přímé depozice jeví jako vhodný kandidát pro jinak náročnou výrobu vysoko-entropických slitin. O výrobu tohoto pokročilého materiálu realizovali také autoři dalších publikací, avšak výsledky stále nejsou sjednocené a není jasné, který proces zajistí ty nejlepší mechanické vlastnosti slitin.

Slitinu s ekvatomárním množstvím prvků Co, Cr, Fe, Mn, Ni, také známou jako „Cantorovu“ slitinu, je možné brát jako jednoho z prvních, ale zároveň nejdůležitějších a nejvíce studovaných zástupců této skupiny. Cantorova slitina je známá pro svou vynikající tažnost i za kryogenních podmínek a lomovou houževnatost. Tyto vlastnosti ji činí jedním z nejperspektivnějších systémů slitin v poslední dekádě. Výzkum a studium Cantorovy slitiny jsou důležité pro pochopení jejich mechanických vlastností a možností optimalizace pro různé aplikace. Tato slitina je jedním z klíčových materiálů v oblasti vysokoentropických slitin a představuje zajímavý objekt pro další výzkum a vývoj v oblasti materiálového inženýrství.

Tato práce se zabývá charakterizací 3D tištěné vysokoentropické Cantorovi slitiny vyrobené metodou DED. Cílem této diplomové práce je zejména vyhodnocení mechanických vlastností sledovaného materiálu za dynamických podmínek zatěžování včetně charakterizace mikrostruktury, měření tvrdosti, sledování lokálních chemických složení a fraktografické analýzy vzorků po zkoušce tahem. Uvažované deformační rychlosti zkoušek tahem se v této práci pohybují od $0,001 \text{ s}^{-1}$ do 10 s^{-1} realizované při pokojové teplotě a dále jsou realizovány kvazistatické zkoušky tahem za teplot $-196 \div 800^\circ\text{C}$. Výsledky budou porovnány s dalšími publikacemi zabývajícími se touto slitinou vyrobenou pomocí různých technologií.

2 Vysoko-entropické slitiny (HEA)

První zmínka o vysoko-entropických slitinách je z roku 2004. V této době se považovalo téma HEA za kontroverzní. Téma složení slitin a možnost ovlivnit stabilitu fáze pevného roztoku prostřednictvím řízení konfigurační entropie bylo v roce 2004 rozsáhlé a nikým neprozkoumané. Do výzkumu HEA se pustila řada vědců a v průběhu jejich výzkumu bylo objeveno nespočet nových poznatků a doposud nevysvětlitelných a šokujících výsledků, proto je téma HEA slitin stále aktuální [1, 2].

2.1 Definice HEA

HEA slitina byla definována jako slitina obsahující pět a více prvků v ekvimolekulárním množství. Definice byla následně upravena pro hlavní prvky v rozsahu koncentrací od 5 do 35 hmotnostního procenta. To má za následek navýšení celkového počtu slitin označovaných jako HEA. Slitiny mohou také obsahovat minoritní prvky, které modifikují vlastnosti základních HEA, což dále celkový počet rozšiřuje [3].

Definice zahrnuje pouze koncentraci prvků, nikoli však velikost jejich entropie. Proto se výraz "vysoko-entropické" slitiny dále definuje pomocí velikosti entropie, jejíž hodnota se pohybuje nad hranicí $1,61R$, kde R značí univerzální plynovou konstantu [2].

2.2 Entropie

Entropie je vědecký pojem spojený se stavem neuspořádanosti, náhodnosti nebo neurčitosti. V termodynamice je to míra nedostupné energie v uzavřeném systému, která zároveň považována za míru neuspořádanosti nebo nahodilosti systému. Je to stavová funkce, podobně jako teplota nebo entalpie, a je značena symbolem S . Důležité je, že entropie souvisí s rozptylem a náhodností energie a hmoty systému [4].

Hodnoty entropie v materiálech závisí na různých faktorech, jako je teplota, tlak a molekulová hmotnost. Vliv teploty může být mírný, protože způsobuje malé změny v uspořádání atomů na krátkou vzdálenost, nebo může být dramatický, protože dochází k chemickému rozdělení mezi výchozí a produktovou fází při fázové přeměně prvního řádu. Při teplotách vyšších, než absolutní nula má entropie kladnou hodnotu, což nám umožňuje měřit absolutní entropii látky. Standardní molární entropie, S° , je entropie 1 molu látky ve standardním stavu při tlaku 1 atm. Entropie látky roste s její molekulovou hmotností a složitostí a s teplotou. Entropie se také zvyšuje s klesajícím tlakem nebo koncentrací. Entropie plynů jsou mnohem větší než entropie kondenzovaných fází. Hodnoty konfigurační entropie byly použity pro klasifikaci materiálů do tří skupin, a to jako materiály vysoce entropické ($>1,61R$), středně entropické ($0,69-1,61R$) a nízko entropické ($<0,69R$), kde R je plynová konstanta [2].

2.3 Termodynamika

Stabilitu fází ve slitinách určují změny Gibbsovy volné energie (G), která zahrnuje entalpii (H) i entropii (S). Nejdůležitější je změna Gibbsovy volné energie slitiny (ΔG) v důsledku interakcí mezi jejími jednotlivými složkami, jako je mísení nebo vznik intermetalických fází. Tuto změnu lze vyjádřit jako [5]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Zde ΔH a ΔS představují změny entalpie, entropie a T značí teplota. U slitin s vysokou entropií se předpokládá, že fáze pevného roztoku budou stabilizovány svými vysokými konfiguračními entropiemi, přičemž entalpie a nekonfigurační entropie mísení se považují za zanedbatelné, podobně jako u ideálního pevného roztoku. V takových případech je změna

Gibbsovy volné energie způsobená mísením, ΔG_{ISS} , způsobena pouze změnou konfigurační entropie [5]:

$$\Delta G_{ISS} = RT \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i$$

Kde R je znovu ideální plynová konstanta ($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) a x_i je koncentrace složky i ve směsi. Aby byla zajištěna platnost rovnice pro danou vícesložkovou slitinu, nesmí složky vnášet významné příspěvky entalpie a nekonfigurační entropie. V případě slitin s vysokou entropií však jen zřídka najdeme čtyři, pět nebo více legujících prvků, které tento požadavek splňují. Důležitější otázkou proto je, jak moc se může Gibbsova volná energie slitiny odchýlit od volné energie ideálního pevného roztoku, a přesto vést k jednofázovému pevnému roztoku. Funkce Gibbsovy energie pro ekvatomární složení jsou však obecně k dispozici pouze pro binární systémy, což činí odpověď na tuto otázku prozatím velmi náročnou [5].

2.4 Vlastnosti HEA

Vysoce entropické slitiny jsou skupinou materiálů, které získaly značnou pozornost díky svým výjimečným mechanickým, fyzikálním a chemickým vlastnostem. Tyto slitiny jsou charakteristické jedinečným složením. V posledních letech bylo mechanické chování HEA podrobeno mnoha detailním studiím. HEA prokázaly vysokou tvrdost a pevnost v tlaku jak při pokojové, tak při zvýšené teplotě. Rovněž vykazují vynikající vlastnosti při namáhání v tahu, včetně vysoké meze pevnosti a relativně vysoké tažnosti. Mechanické vlastnosti HEA jsou převážně ovlivněny jejich mikrostrukturou, přičemž HEA s FCC mřížkou obvykle vykazují nízkou pevnost a vysokou plasticitu, zatímco HEA s BCC mřížkou mají vysokou pevnost a nízkou plasticitu. Typ struktury je klíčovým faktorem při určování pevnosti nebo tvrdosti HEA [2, 4, 6].

Při pokojové teplotě se mez kluzu HEA může výrazně lišit v závislosti na typu jejich krystalografické mřížky, od 300 MPa u slitin s FCC mřížkou až po přibližně 3000 MPa u slitin s mřížkou BCC. Hodnoty tvrdosti HV se rovněž pohybují v širokém rozmezí od 100 do 900. Mechanické vlastnosti HEA při pokojové teplotě mohou být ovlivněny legováním a rychlostí chlazení při výrobě. Nízké koncentrace legovacích prvků mohou zlepšit specifické vlastnosti, dále bylo zjištěno, že vysoké rychlosti ochlazování snižují segregaci prvků a vznik dendritů, což vede k rovnoměrnější mikrostruktuře a lepší tažnosti [2, 4].

Stejně tak jsou aktuálním tématem vysokoteplotní vlastnosti HEA. Mikrostruktury a mechanické vlastnosti HEA lze ovlivnit tak, aby bylo dosaženo optimálních vlastností při zvýšených teplotách. Žáruvzdorné HEA, které obsahují několik hlavních legujících prvků v téměř ekvatomárních koncentracích, vykazují výjimečné mechanické vlastnosti, zejména při zvýšených teplotách. Tyto materiály byly vyvinuty s cílem řešit omezení konvenčních slitin, zejména v oblasti vysokých provozních teplot. Mechanické vlastnosti HEA při nízkých teplotách jsou pro reálné aplikace klíčové. Mechanické chování HEA při kryogenních teplotách dosud nebylo plně prozkoumáno [2].

Souhrnně lze říci, že vysokoentropické slitiny vykazují širokou škálu výjimečných mechanických vlastností, což z nich činí dobré kandidáty pro různé aplikace v širokých teplotních rozmezích. Jejich jedinečné složení a mikrostruktura poskytují možnosti přizpůsobení jejich vlastností specifickým technickým požadavkům. Další výzkum a vývoj v této oblasti je důležitý pro plné využití potenciálu vysokoentropických slitin v různých průmyslových a strojírenských aplikacích [2, 4].

2.5 Mikrostruktura HEA

Fázová stabilita vícefázových ocelí vyrobených pomocí aditivních technologií se liší od stability jejich tvářených ekvivalentů, to je důležité zejména u slitin s více základními prvky (MPEA) nebo slitin s vysokou entropií (HEA). Vyšší konfigurační entropie v HEA stabilizuje jednoduché pevné roztoky, ale nejlepší rovnováhy vlastností se často dosahuje u mikrostruktur sestávajících z neuspořádané fáze pevného roztoku a uspořádané vícesložkové precipitační fáze. Zatímco konfigurační entropie hraje klíčovou roli při rozhodování o konečné struktuře, konkurence s entalpií často určuje celkovou mikrostrukturu, což v některých případech vede k označování těchto slitin jako komplexní koncentrované slitiny (CCA) [2, 7].

Nelze tedy říci, že většina HEA slitin bude mít stejnou mikrostrukturu, ale v našem případě se jedná o jednoho z neznámějších zástupců, a to o Cantorovu slitinu, tedy slitinu složenou z prvků Co, Cr, Fe, Mn, Ni. Tato slitina disponuje kubickou plošně centrovanou mřížkou. Mikrostruktura slitiny CoCrFeMnNi hraje zásadní roli při určování jejího mechanického chování. Mikrostruktura slitiny je ovlivněna způsobem zpracování a teplotou, to vede ke změnám mechanických vlastností. Bylo například zjištěno, že kryogenní vysokotlaké torzní zpracování vyvolává ve slitině jedinečné mikrostrukturní změny, které přispívají ke změnám mechanických vlastností. Analýzy elektronovou mikroskopií odhalily, že slitina CoCrFeMnNi zpracovávaná při kryogenních teplotách podléhá fázovým transformacím vyvolaným deformací. Tyto transformace jsou charakterizovány tvorbou nanoměřítkových precipitátů, které jsou bohaté na mangan a nikl v matici FCC. Tvorba těchto precipitátů vede k výraznému zvýšení pevnosti a tvrdosti slitiny při zachování její tažnosti. Mikrostruktura slitiny CoCrFeMnNi je rovněž ovlivněna teplotou zpracování. Například při zpracování slitiny za zvýšených teplot vykazuje jednofázovou strukturu FCC. Když se však slitina zpracovává při nižších teplotách, vykazuje dvoufázovou strukturu, která se skládá z FCC mřížky a kubické prostorově centrované mřížky. Vznik BCC fáze se připisuje částečnému uspořádání FCC mřížky, které má za následek snížení konfigurační entropie systému [4, 8].

2.6 Čtyři základní efekty HEA

Na rozdíl od běžných slitin je složení vysoce entropických slitin komplexní díky ekvimolární koncentraci jednotlivých složek. Byly shrnuty čtyři základní efekty pro HEA slitiny, včetně termodynamiky, kinetiky, struktury a vlastností. Tyto čtyři základní efekty budou popsány samostatně [4, 9, 11, 13].

2.6.1 Efekt vysoké entropie

Efekty vysoké entropie má tendenci stabilizovat fáze s vysokou entropií, jako jsou fáze pevného roztoku. Očekávalo se, že u rovnoměrných složení slitin nacházejících se ve středu fázových diagramů, mohou vznikat intermetalické fáze. Podle Gibbsova fázového pravidla je počet fází v dané slitině za konstantního tlaku v rovnovážném stavu určen počtem složek a maximálním počtem termodynamických stupňů volnosti v systému. K překvapení mnohých však HEA tvoří spíše fáze v pevné fázi s roztokem než intermetalické fáze. To neznamená, že všechny vícesložkové látky ve stejném molárním poměru budou tvořit fáze pevného roztoku ve středu fázového diagramu. Ve skutečnosti pouze pečlivě vybraná složení, která splňují kritéria pro tvorbu HEA, budou tvořit pevné roztoky namísto intermetalických sloučenin [4, 9, 11, 13].

Fáze pevného roztoku, je založena na jednom prvku, který rozpouští další méně významné prvky. V HEA je náročné odlišit rozpouštědlo od rozpuštěné látky vzhledem k jejich ekvimolárním podílům. Často je uváděno, že slitiny s více základními prvky mohou tvořit pouze jednoduché fáze prostorově centrovaných krychlových BCC nebo plošně centrovaných krychlových FCC pevných roztoků a počet vytvořených fází je mnohem menší než maximální

počet fází, který Gibbsovo fázové pravidlo připouští. Tato vlastnost také naznačuje, že vysoká entropie slitin má tendenci rozšiřovat hranice roztoků mezi prvky, což může dále potvrzovat účinky vysoké entropie [4, 9, 11, 13].

Efekt vysoké entropie se používá hlavně k vysvětlení roztoku více prvků v pevné fázi. Podle principu maximální produkce entropie má vysoká entropie tendenci stabilizovat spíše fáze s vysokou entropií, tj. fáze pevného roztoku, než intermetalické fáze. Intermetalika jsou totiž obvykle uspořádané fáze s nižší konfigurační entropií. U stechiometrických intermetalických sloučenin je jejich konfigurační entropie nulová. Byly publikovány důkazy, které ukazují, že vysoká entropie mísení skutečně rozšiřuje meze rozpustnosti pevného roztoku. Ale zároveň na druhou stranu bylo publikováno, že některé rovnoměrné složení, jako je AlCoCrCuFeNi, obsahuje při pomalém ochlazení z taveniny několik fází různého složení, a je tedy sporné, zda je lze stále klasifikovat jako HEA. [4, 9, 11, 13].

2.6.2 Efekt pomalé difúze

Efekt pomalé difúze ve slitinách s vysokou entropií HEA je srovnáván s difúzním efektem v běžných slitinách. Pořadí difúzních koeficientů ve třech typech slitinových systémů je následující: HEA < nerezové oceli < čisté kovy. Tento pomalý difúzní efekt se obvykle používá k vysvětlení vzniku nanočástic, protože jádra se tvoří snáze, ale rostou pomaleji. Například v odlévané slitině CuCoNiCrFe byly pozorovány nanočástice o velikosti 7-50 nm v průměru, blízké FCC fázi. Kromě toho jsou mikrostruktury některých HEA obvykle velmi komplikované, včetně nano-precipitátů, uspořádaných fází pevný roztok, neuspořádaných fází pevný roztok, a dokonce amorfních fází. Tato složitost vyplývá z vysokých interakcí mezi hlavními prvky a z obsahu všech prvků. [4, 9, 11, 13].

2.6.3 Efekt mřížkového zkreslení

Silný efekt mřížkového zkreslení u slitin s vysokou entropií HEA se obvykle srovnává se slitinami s dominantním prvkem, kde je mřížkové místo obsazeno převážně dominantní složkou. V HEA má každý prvek stejnou možnost obsadit mřížkové místo bez ohledu na chemické uspořádání. To může vést k závažnému narušení mřížky, protože velikost jednotlivých prvků se může výrazně lišit. Tento efekt dobře potvrzuje mimořádně vysoká pevnost BCC HEA. Byl studován anomální pokles intenzit rentgenové difrakce (XRD) systémů slitin CuNiAlCoCrFeSi s více základními prvky. Změny intenzit píků XRD slitinového systému jsou podobné těm, které jsou způsobeny tepelnými účinky, ale intenzity dále klesají nad rámec tepelného účinku s rostoucím počtem hlavních prvků. Anomální pokles intenzit XRD lze očekávat v důsledku efektu vnitřního narušení mřížky způsobeného přidávkem více hlavních prvků s různou atomovou velikostí. Větší drsnost atomových rovin způsobuje, že intenzita XRD pro HEA je mnohem nižší než pro jednoprvkovou pevnou látku. Silné narušení mřížky se také používá k vysvětlení vysoké pevnosti HEA, zejména HEA s BCC strukturou. Souvisí to také s křehkostí v tahu a pomalejší kinetikou HEA [4, 9, 11, 13].

2.6.4 Koktejlový efekt

Koktejlový efekt, původně termín z akustiky, se používá k popisu schopnosti soustředit pozornost posluchače na jednoho mluvčího ve směsici zvuků v pozadí a zároveň ignorovat ostatní rozhovory. V kontextu kovových slitin tento efekt znamená to, že po smíchání mnoha prvků lze získat neočekávané vlastnosti, které by nebylo možné získat z jednoho nezávislého prvku. Koktejlový efekt znamená, že je možné vlastnosti slitiny výrazně upravit změnou složení a legováním. Například tvrdost vysokoentropických slitin lze výrazně změnit úpravou obsahu Al v HEA CoCrCuNiAl_x. Se zvýšením obsahu Al se fáze mění z FCC na BCC + FCC a poté na BCC struktury, což vede ke zvýšení tvrdosti. Koktejlový efekt souvisí také se specifickou

pevností a Youngovým modulem HEAs, což naznačuje, že vlastnosti HEAs můžeme upravovat snadněji než u konvenčních slitin. Kromě toho koktejlový efekt souvisí s vysokou měrnou pevností a dalšími vlastnostmi, jako je vysoká schopnost skladování vodíku, která byla u HEA zaznamenána [4, 9, 11, 13].

2.7 Rozdělení HEA

Do poloviny roku 2015 bylo zkoumáno 408 HEA slitin. Těchto 408 slitin se skládá z 37 prvků, včetně alkalických kovů, kovů alkalických zemin, přechodných kovů, bazických kovů, lanthanoidů, metaloidů a nekovů. Některé prvky, jako hliník, kobalt, chrom, měď, železo a titan, jsou v těchto slitinách obzvláště časté, přičemž čtyři z nich se objevují ve více než 70 % dosud vyrobených komplexních, koncentrovaných slitin (CCA). Často se používají také žáruvzdorné prvky jako Mo, Nb, V a Zr [2, 9, 11].

V případě víceúčelových slitin (MPEA) byla použita pouze zhruba polovina ze 72 neradioaktivních, vzácných plynů nebo halogenů. Většina prvků, které byly použity, se využívá pouze zřídka. Více než třetina aplikovaných prvků se vyskytuje pouze v jediné nebo dvou slitinách a více než dvě třetiny těchto prvků se vyskytují v méně než 5 % dosud vyrobených slitin. To naznačuje, že prvky používané v CCA jsou silně vychýlené směrem k několika málo vybraným, přičemž většina prvků se buď nepoužívá, nebo se používá jen zřídka [2, 9, 11].

2.7.1 3D-přechodné ocelové slitiny

Nejširší studovanou skupinou slitin jsou ty, které obsahují alespoň 4 z následujících 9 prvků: Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti a V. Přibližně 85 % MPEA doposud studovaných patří do této skupiny. Pět z těchto 9 prvků je obsaženo v tzv. "Cantorově slitině" (CoCrFeMnNi), která byla poprvé popsána v roce 2004. Kromě toho, že se jedná o jednu z prvních MPEA, je také prototypickou jednofázovou neuspořádanou pevnou roztokovou slitinou, díky čemuž je její oblast použití velice široká. Asi 96 % MPEA s přechodovými kovy pro 3D tisk obsahuje železo. Zhruba 30 % MPEA v této skupině obsahuje mangan a pouze ~15 % používá V jako hlavní prvky. Do této skupiny lze přidat také další prvky jako hlavní prvky nebo jako menší přísady. Přísady B, C nebo N jsou považovány za samostatné [2, 9, 11].

Slitiny ve skupině 3D přechodových kovů lze považovat za rozšíření nerezových ocelí a super slitin. Austenitické FCC, duplexní FCC + BCC a precipitačně kalené nerezové oceli obsahují všechny FeCr-Ni jako hlavní prvky. Mangan je hlavním prvkem v některých austenitických nerezových ocelích a prvky tvořící sloučeniny, jako jsou Al, Cu, Nb a Ti, jsou přidávány v malém množství k precipitačnímu vytvrzení. Austenitické niklové slitiny mají jako hlavní prvky Ni-Cr-Fe nebo Ni-Cr-Mo s přísady Co, Fe nebo Mo a menšími přísady Al, Ni nebo Ti. Niklové super slitiny jsou složité, koncentrované slitiny založené na Ni-Cr-Co-Fe-Mo s dostatečným množstvím Al, Nb nebo Ti k vytvoření významného objemového zlomku intermetalické fáze $Ni_3(Al,Nb,Ti)$. Tyto slitiny jsou všechny koncentrované slitiny s 3, 4 nebo 5 hlavními prvky [2, 9, 11].

2.7.2 Žáruvzdorné slitiny

Žáruvzdorné kovy CCA neboli komplexní koncentrované slitiny jsou slitiny, které se skládají nejméně ze 4 až 9 žáruvzdorných prvků: Cr, Hf, Mo, Nb, Ta, Ti, V, W a Zr, kromě Al. Do poloviny roku 2015 bylo zkoumáno pouze 29 žáruvzdorných CCA. Tyto slitiny jsou často založeny na specifických skupinách prvků, jako jsou MoNbTaW, HfNbTaZr, CrMoNbTa nebo CrNbVZr. Mohou také obsahovat nežáruvzdorné prvky, jako je Al nebo Si, aby se snížila hustota slitiny a zlepšily její vlastnosti. Další žáruvzdorné prvky, jako jsou Ir, Os, Re, Rh a Ru,

nebyly dosud v žáruvzdorných kovových CCA použity, což představuje potenciální nové možnosti výzkumu [2, 9, 11].

Vývoj žáruvzdorných kovových CCA byl motivován cílem vytvořit nové vysokoteplotní konstrukční kovy, což vyžaduje extrémní úsilí o vytvoření zcela nové skupiny CCA, která by splňovala specifické požadavky. Paleta žáruvzdorných kovů nabízí širokou škálu elementárních vlastností, včetně teploty tání v rozmezí 2128 až 3695 °K, hustoty od 4,5 do 19,4 g/cm³ a modulů pružnosti od 68 do 411 GPa pro Youngův modul. Tento široký rozsah vlastností poskytuje značnou flexibilitu při přizpůsobování slitin k dosažení specifických vlastností. Například žáruvzdorné kovové CCA s nízkou hustotou mohou upřednostňovat Cr, Nb, V a Zr, zatímco slitiny s Mo, Nb, Ta a W mohou vykazovat nejvyšší teplotu tavení. Vysoké teploty tavení a jejich rozmezí mezi jednotlivými prvky představují jedinečnou výzvu při výrobě žáruvzdorných kovových MPEA [2, 9, 11].

2.7.3 Ostatní HEA slitiny

Zavedení žáruvzdorných kovových CCA v roce 2010 znamenalo začátek iniciativy na navrhování zcela nových skupin slitin a od té doby jich bylo představeno hned několik. Většina těchto nových skupin byla poprvé popsána v posledních dvou letech, s výjimkou karbidových a nitridových vrstev; žádná ze skupin slitin popsaných v této podkapitole se neobjevila v nedávné knize. Tyto nové skupiny slitin představují začínající snahy a jsou zde stručně popsány [2, 9, 11].

Třetí skupina MPEA je motivována potřebou vyvinout nové konstrukční kovy s nízkou hustotou pro aplikace v letectví a dopravě. Tato skupina slitin je založena na prvcích, jako jsou Al, Be, Li, Mg, Sc, Si, Sn, Ti a Zn. Ve skupině CCA o nízké hustotě bylo popsáno dohromady sedm slitin. Široký rozsah teplot tání a varu prvků v této skupině ztěžuje zpracování, takže při primárním zpracování je nutné mechanické legování nebo pečlivý výběr hlavních slitin [2, 9, 11].

Čtvrtá skupina slitin obsahuje nejméně 4 lanthanoidové (4f) prvky Dy, Gd, Lu, Tb a Tm a navíc prvek Y. Tato skupina, podněcována vědeckou zvědavostí, se snaží objevit jednofázové SS slitiny s vysokou entropií (HEA) s krystalovou strukturou HCP. Dvě slitiny této skupiny jsou DyGdLuTbY a DyGdLuTbTm [2, 9, 11].

V poslední době se objevují složité, koncentrované mosazi a bronzы. Motivací těchto slitin je rozšířit již tak širokou škálu mosazí a bronzů a dosáhnout vyšší úrovně pevnosti prostřednictvím koncentrovaných pevných roztoků. Prvky této skupiny jsou Al, Cu, Mn, Ni, Sn a Zn. Slitiny využívají metodu rovnoměrné substituce slitin, takže slitiny jsou reprezentovány vzorcem: Al_xSn_yZn_zCuMnNi [2, 9, 11].

Nejnovější skupina CCA využívá drahé kovy pro katalytické aplikace. Tyto slitiny obsahují nejméně 4 prvky z palety Ag, Au, Co, Cr, Cu, Ni, Pd, Pt, Rh a Ru. Dřívější studie fázového diagramu identifikovala jednofázovou HCP slitinu MoPdRhRu a ta je zahrnuta do skupiny CCA drahých kovů [2, 9, 11].

Za zmínku ještě stojí MPEA, které obsahují B, C nebo N. Téměř všechny mají prvky čerpané ze 3D skupiny CCA přechodných kovů nebo žáruvzdorných kovů. Jsou zde uvedeny jako samostatná skupina vzhledem k dramatickému vlivu B, C nebo N na vzniklé fáze a mikrostruktury. Většina slitin obsahuje N, pouze v omezené míře jsou uváděny slitiny s C nebo B. Majorita slitin se vyrábí ve formě tenkých vrstev a slitiny často obsahují několik atomových procent kyslíku [2, 9, 11].

3 Aditivní technologie pro tvorbu HEA

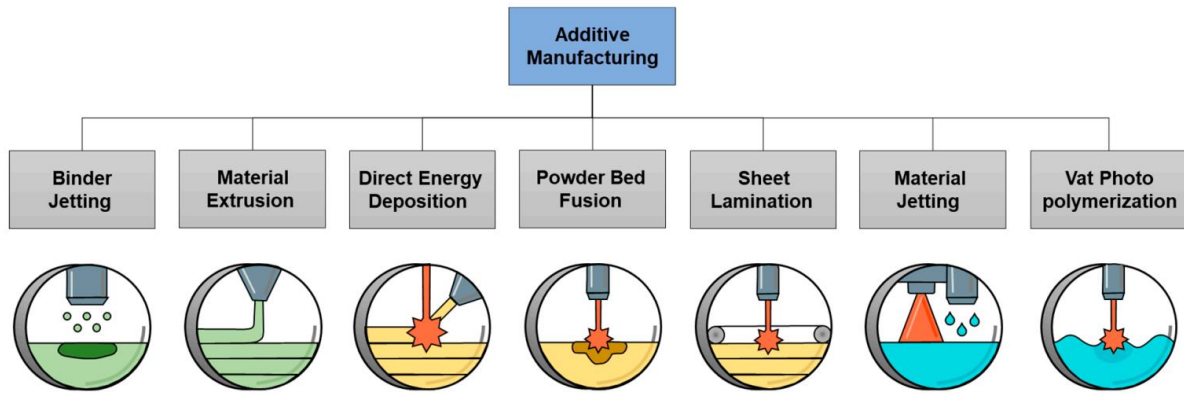
Aditivní výroba (AM) zahrnuje různé metody vytváření pevných objektů z 3D modelů. Nejčastěji je AM spojována se 3D tiskem, což je proces, kdy je díky specifickému zařízení vytvářen třídimenzionální objekt z určitého materiálu dle programové předlohy, tzv. G-Kód. Ten představuje řadu instrukcí, podle níž se pohybuje tisková hlava, naklápí, či otáčí podložka a upravuje průtok podávaného materiálu. Tisk probíhá po vrstvách a typy tiskáren se liší převážně na základě tisknutého materiálu. Některé materiály je třeba v průběhu tisku zahřívat, jiné zas tuhnout až po nanesení na dané místo. Takto lze tisknout materiály jako beton, polymery, či slitiny [10, 12].

3.1 Rozdělení AM

Aditivní výroba zahrnuje různé metody vytváření pevných objektů z 3D modelů. Tyto metody byly vyvinuty s cílem uspokojit potřeby zákazníků, jako je tvorba složitých struktur s jemným rozlišením. To vše je dáno dalšími faktory, jimiž jsou rychlá tvorba prototypů, schopnost tisknout velké struktury, omezit tiskové vady a zlepšit mechanické vlastnosti. Nejběžnější metoda 3D tisku, která využívá především polymerní vlákna, je známá jako fúzní depoziční modelování (FDM). Kromě FDM existuje několik dalších hlavních metod AM, včetně selektivního laserového spékání (SLS), selektivního laserového tavení (SLM), kapalně vazby v trojrozměrném tisku (3DP), inkoustového tisku, tvarového tisku, stereolitografie, přímé depoziční energie (DED) a výroby laminovaných objektů (LOM) viz Obr. 1 [10].

Nejznámější technologie 3D tisku tedy jsou [10]:

- Vytlačování materiálu: Při vytlačování termoplastického materiálu přes vyhřívanou vytlačovací trysku se vytváří objekt. Běžným procesem vytlačování materiálu je výroba z tavených vláken (FFF) nebo modelování pomocí tavené depoziční (FDM).
- Fotopolymerizace VAT: Při tomto 3D tisku se používá nádoba s tekutou fotopolymerní pryskyřicí ke konstrukci modelu vrstvu po vrstvě.
- Binder jetting: Jedná se o tryskání pojiva na práškové lože, které spojí materiál dohromady a vytvoří objekt.
- Material jetting: Podobně jako u dvourozměrné inkoustové tiskárny se materiál tryská na konstrukční platformu a vytváří objekty.
- Powder bed fusion: Při tomto procesu se na platformu nanese vrstva prášku a před nanesením druhé vrstvy se prášek spojí pomocí tepelného zdroje energie, například laseru. Patří sem techniky, jako je selektivní laserové tavení (SLM) a selektivní laserové spékání (SLS).
- Laminace plechů: Spojuje vrstvy pomocí ultrazvukového svařování nebo lepidla. Mezi tyto techniky patří ultrazvuková aditivní výroba (UAM) a výroba vrstvených objektů (LOM).
- Přímá depoziční energie: Při tomto způsobu nanášení se tepelná energie soustředí tak, aby se podložka začala téměř tavit, a poté se do ní přidává další materiál, z něhož se staví objekt.



Obrázek 1 Rozdělení AM [14]

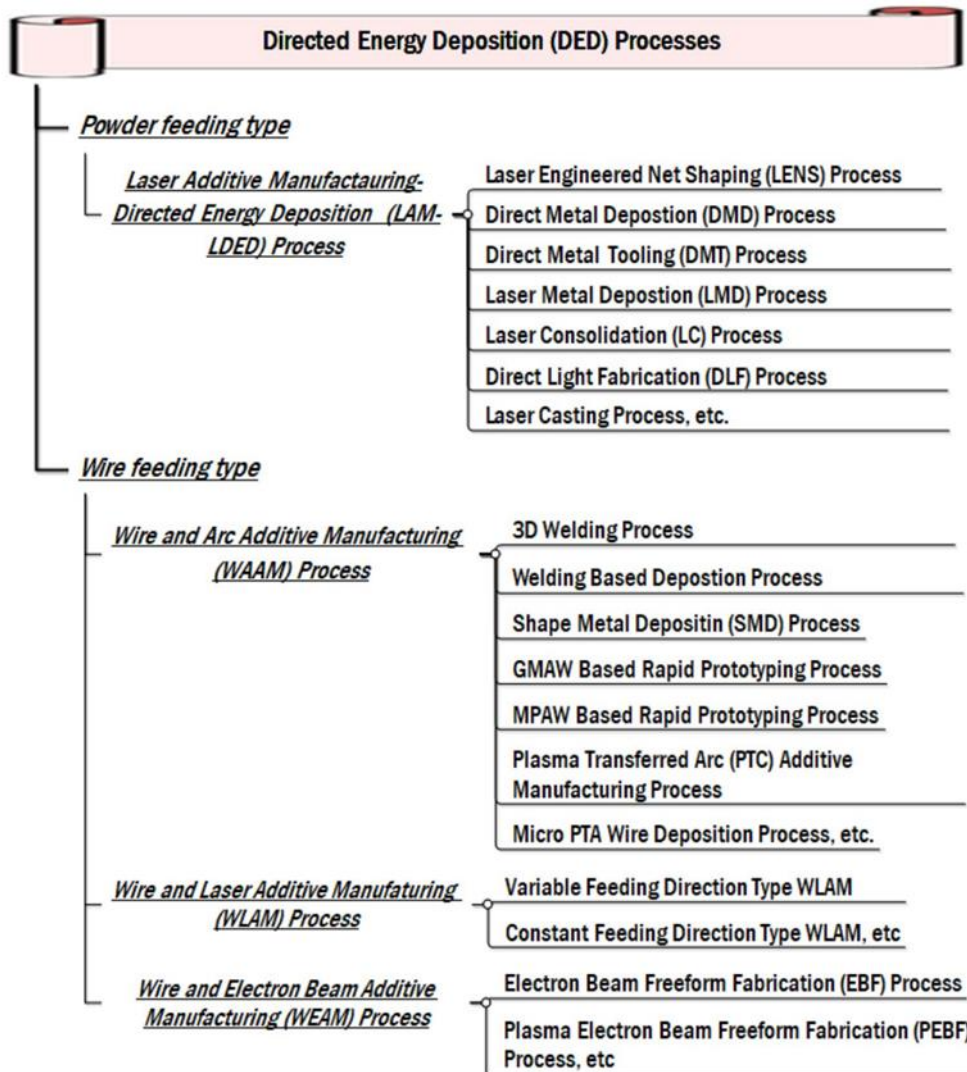
Tyto metody mají různá použití, odlišné vhodné materiály, výhody a nevýhody. Tím pádem je každá z nich vhodná pro rozdílné výrobní potřeby. Univerzální metoda vhodná pro zpracování všech materiálů s dostatečnou jakostí neexistuje. Pro práci s HEA slitinami byla zvolena metoda DED [10].

3.1.1 Metoda DED

Přímá depozice energie (Directed Energy Deposition - DED) je forma AM, která využívá cílený zdroj energie, jako je plazmový oblouk, laser nebo elektronový paprsek, k roztavení materiálu a nanesení na stávající díl nebo vytvoření nového dílu. Tato metoda je vhodná pro použití k výrobě vysoce výkonných superslitin. Nabízí několik výhod, včetně vysokých rychlostí, velkého pracovního prostoru a možnosti kombinace s konvenčními subtraktivními procesy pro kompletní obrábění. Oproti metodě PBF (Powder bed fusion) se při DED nepoužívá žádné práškové lože a vstupní materiál se před depozicí taví způsobem vrstva po vrstvě podobně jako při FDM, ale s daleko vyšším množstvím energie, kdy se dosáhne tavení kovů [15].

3.1.2 Rozdělení metod DED

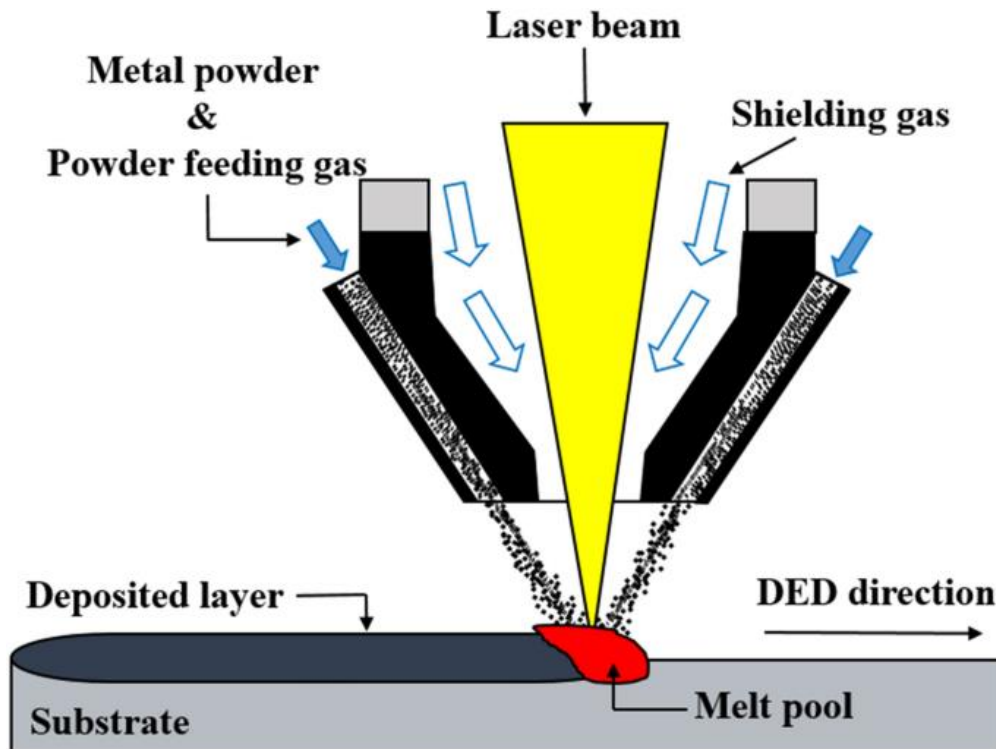
K základním metodám DED se řadí laserové tvarování sítě (LENS™), laserové tvarování těles (LSF), výroba přímým světlem (DLF), přímé nanášení kovů (DMD), elektronový svazek AM (EBAM), drát + oblouk AM (WAAM), drát + laser (WLAM) a drát + elektronový svazek (WEAM). Podrobnější rozdělení je znázorněno na Obrázku 2, kde se DED dělí dle způsobu podávání materiálu a dále technologie jeho tavení [10, 14, 16, 17].



Obrázek 2 Rozdělení DED [17]

3.1.3 Princip DED

Proces DED definuje norma ISO/ASTM 52900. Je definován jako proces aditivní technologie, při kterém se k tavení materiálů používá cílená tepelná energie. Princip práškového procesu DED je znázorněn na Obr. 3. Proces DED je založen na koncepci plátování a svařování. Tepelná energie, čímž je laser, elektronový paprsek, svařovací tepelný fux apod., je zaměřena na předchozí vrstvu. Výška vrstvy může dosahovat až 0,5 mm. Současně se do oblasti soustředěné tepelné energie přivádí vstupní materiál. Tím jsou různé druhy drátů a prášků. Tavenina vzniká tavením předchozí vrstvy i vstupní suroviny v místě soustředěné tepelné energie a v jejím okolí. Chlazením roztavené lázně se vytvoří depoziční housenka. Opakováním uvedeného postupu je kovový díl vyroben. Proces DED lze rozdělit na práškový a drátový podle vstupní suroviny. Procesy s podáváním prášku využívají jako tepelnou energii zejména laser, zatímco procesy s podáváním drátu využívají jako tepelnou energii elektrický oblouk, plazmový oblouk, laser a elektronový paprsek. K dodávání vstupní suroviny do roztavené lázně používá proces DED technologie boční nebo koaxiální podávání [10].



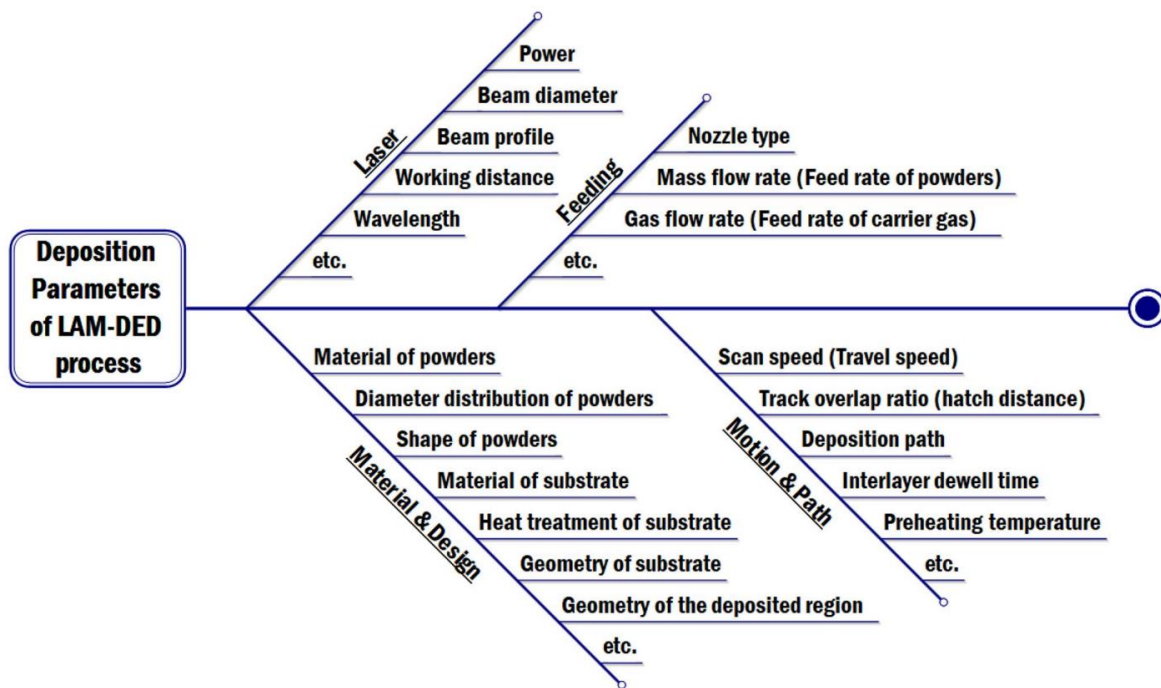
Obrázek 3 Princip DED [18]

3.1.4 Parametry procesu

Proces DED s podáváním prášku, využívá různé parametry nanášení, které významně ovlivňují kvalitu a vlastnosti vyrobených dílů. Tyto proměnné lze rozdělit na parametry laseru, podávání, materiálu, konstrukce a na parametry dráhy [10, 16].

Výkon laseru, rychlost skenování laseru a rychlost podávání prášků jsou hlavními parametry, které ovlivňují tvorbu kuliček, spojování po sobě jdoucích vrstev, pórovitost, mikrostrukturu a zbytkové napětí viz Obr. 4. Kromě toho má na proces vysoký vliv průměr a profil laserového paprsku s účinností zachycení prášků na povrchu. Energetická účinnost laseru pro proces LAM-DED je nižší než 40 % a účinnost využití materiálu je obecně nižší než 30 %. Dráha depozice má také vliv na rozložení zbytkového napětí, mikrostrukturu, anizotropii, pórovitost a mechanické vlastnosti vyrobeného dílu [10, 16].

K výrobě dílů pomocí procesu LAM-DED se používají různé dráhy nanášení, jedná se například o jednosměrnou, ZigZag, obrysovou a výplňovou dráhu. Průměr částic přiváděných prášků pro proces LAM-DED se obecně pohybuje v rozmezí 30 až 200 μm (nejčastěji však 45-150 μm). Nižší frakce je používána metodou SLM a práce s ní vyžaduje vyšší riziko vznícení. Naopak vyšší frakce by nedosahovala požadované tekutosti prášku. Kulovité prášky jsou ideální ze stejného důvodu. Naopak takzvané satelity tekutost prášku značně omezují. Množství pórovitosti ve vyrobeném dílu je důležité měřítko pro odhad optimálních podmínek nanášení vrstev. Poměr překrytí jednotlivých linií patří též mezi kritické faktory, které ovlivňují pórovitost vyrobeného dílu. Na základě těchto parametrů byly experimentální cestou stanoveny rovnice pro předpověď pórovitosti vyrobených dílů [10, 16].



Obrázek 4 Parametry DED [16]

3.1.5 Použití

DED je výborná technologie pro opravy poškozených dílů, vyplňování vzniklých trhlin a dodatečnou montáž vyrobených dílů, stejně tak jako pro výrobu větších součástí s nízkou složitostí. Může zkrátit dobu výroby a snížit náklady, jelikož deponované výrobky disponují velmi dobrými mechanickými vlastnostmi, dále poskytuje řízenou mikrostrukturu a velmi přesnou kontrolu složení. Používá se v různých průmyslových odvětvích, například v leteckém nebo automobilovém průmyslu, pro aplikace, jako jsou opravy jednotlivých dílů a další specifické aplikace. Metoda nabízí vysoké rychlosti (od 0,5 kg/h u LENS po 10 kg/h u WAAM) a velmi velké pracovní plochy (až 6 m × 1,4 m × 1,4 m u komerčních tiskáren). Má však nižší přesnost (0,25 mm), nižší kvalitu povrchu a ve srovnání s SLS nebo SLM umožňuje vyrábět díly s menší složitostí [16].

Metodu přímé energetické deponice lze považovat za velmi univerzální metodu aditivní výroby, která má potenciál být využívána ve všech různých průmyslových odvětvích pro výrobu a opravy vysoce výkonných superslitin a dalších materiálů. Její schopnost nanášet materiál přímo na podklad v kombinaci s vysokou rychlostí a velkým pracovním prostorem z ní činí užitečný nástroj pro tvorbu složitějších struktur a opravy defektních součástí [16].

4 Metody charakterizace za podmínek dynamického zatěžování

Zkoušení kovů a jejich slitin lze provádět dvěma metodami, a to destruktivně a nedestruktivně, kdy je buď vzorek nevratně poškozen, či vzorek setrvává ve stavu, v jakém se nacházel i před provedením zkoušky [19].

Nejčastěji se můžeme setkat se zkouškami tvrdosti, zkouškou rázem v ohybu a zkouškami únavovými. Nejsou to však jediné dynamické testy. Pro naše účely je například vhodnější dynamická zkouška tahem [20].

Rozdíly mezi statickými zkouškami jsou v rychlosti zatěžování, kdy statické testování probíhá při rychlostech obvykle do 0,001 mm/s a dynamické probíhá při rychlostech o řády vyšší. Statické testování zahrnuje postupné zatěžování materiálu a sledování jeho odezvy, zatímco dynamické testování zahrnuje rychlý a destruktivní účinek na materiál. Statické testování se často používá k predikci chování materiálu pod dlouhodobým zatížením, zatímco dynamické testování se používá k posouzení chování materiálu při krátkodobých vysokorychlostních silových působení. Dále se u dynamického testování můžeme setkat s opakováním zatěžování a uvolňováním v určitých cyklech [21].

4.1 Obvyklé dynamické zkoušky

Nejčastěji se můžeme v oblasti dynamického testování setkat se zkouškami zabývajícími se měřením tvrdosti, houževnatosti a stanovení meze únavy [20].

Mezi dynamické zkoušky tvrdosti se řadí zkouška kladívkem Poldi, fungující na principu porovnání známé pevnosti materiálu porovnávací tyčinky s pevností zkoušeného materiálu. Další metodou je zkouška pomocí tzv. Baumannova kladívka, kde je uvolněním předejpaté pružiny do materiálu kuličkou vytvořen důlek. A jako třetí existuje metoda dle Shorea, při níž je na povrch vzorku spuštěna kulička a sleduje se její odskok [20, 22].

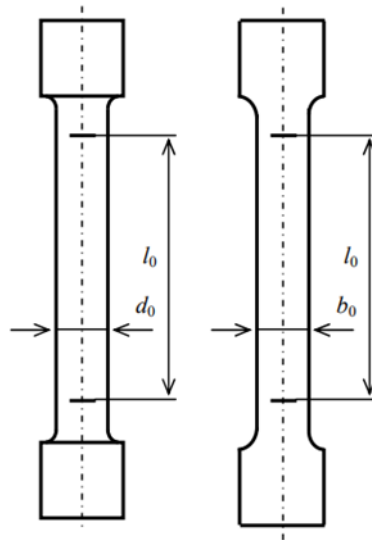
Ke stanovení houževnatosti se používají rázové zkoušky. Pomáhají k určení deformační práce u materiálů používaných k tváření (rázová zkouška tlakem) nebo k posouzení odolnosti materiálů vůči rázům. K tomuto účelu je používána rázová zkouška tahem nebo ohybem [20, 22].

Zkoušky únavové jsou prováděny k určení odolnosti materiálů vůči cyklickému namáhání, které může vést k únavovému lomu. Materiály jsou běžně namáhány periodickými změnami sil, jako jsou tahové, tlakové nebo ohybové síly. Únavový lom nastává, když materiál překročí hranici známou jako mez únavy. Během zkoumání je materiál vystaven cyklickému zatížení, kde napětí osciluje mezi horní a dolní hodnotou napětí. Mez únavy je stanovena pomocí speciálních zkušebních strojů. Pro různé typy namáhání jsou stanoveny různé meze únavy. Získané údaje jsou použity k vytvoření křivky závislosti mezi napětím a počtem cyklů, známé jako Woehlerova křivka [22].

4.2 Zkouška tahem

Zkouška tahem je prováděna dle normy ČSN EN ISO 6892, která stanovuje podmínky zkoušky. Tahová zkouška je dle normy definována pro čtyři specifikace: první je pro testování při běžné teplotě, druhá při zvýšené teplotě, třetí při snížené teplotě a čtvrtá popisuje podmínky testu v kapalném heliu. Principem je deformace zkoušeného materiálu postupně rostoucím tahovým zatížením až do vzniku lomu. Tahový test se provádí za okolní teploty, snížené nebo zvýšené teploty na univerzálních tahových strojích, které umožňují různé metody zatěžování. Hlavní rozdíl mezi statickým a dynamickým testem spočívá v jejich zatěžovací rychlosti [23, 24].

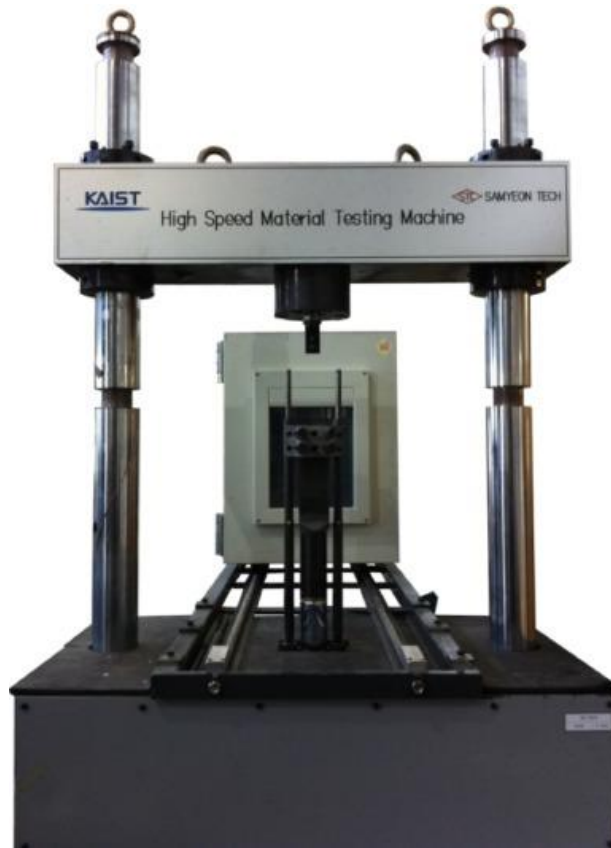
Při tahové zkoušce kovových materiálů podle EN ISO 6892 je výchozí situací vždy homogenní průřez. Během tahové zkoušky je vzorek zatěžován velmi pomalu, zejména na začátku, kdy dochází k citlivé elastické deformaci (vratné prodloužení). Důležitá je oblast přechodu mezi elastickou a plastickou deformací, kde je nutné udržovat konstantní zkušební rychlost. V plastické oblasti může rychlost zvýšit. Zkouška končí lomem materiálu nebo dosažením stanoveného kritéria pro ukončení testu [23].



Obrázek 5 Zkušební tělesa válcové – vlevo, ploché – vpravo [25]

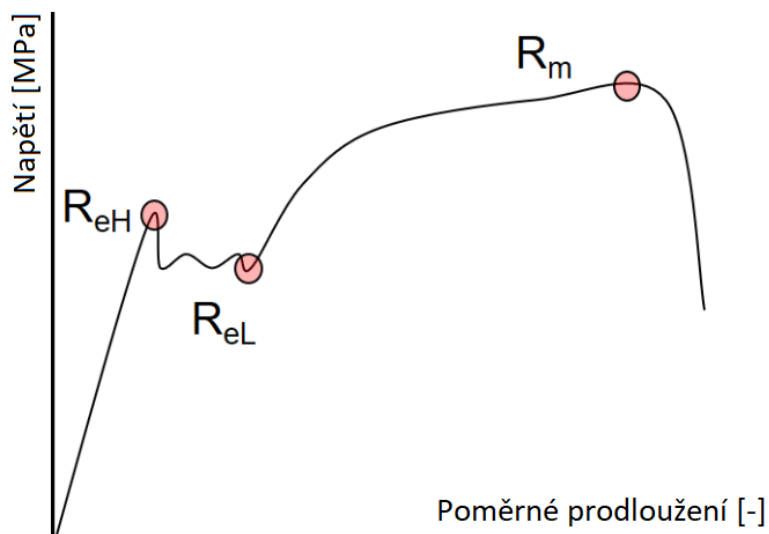
K dosažení správných výsledků je nezbytná přesná výroba vzorku podle normy. Zkušební vzorky mají různé tvary a rozměry odpovídající zkoušenému objektu s jednoduchým geometrickým tvarem průřezu, typicky kruhovým, čtvercovým, obdélníkovým nebo šestiúhelníkovým. Tyče mají stanovený nejenom průřez S_0 , ale také počáteční délku l_0 viz Obr. 5. Na základě těchto hodnot se dají určit některé z mechanických vlastností [23, 24].

Zařízení vhodné pro dynamickou tahovou zkoušku musí dosahovat požadovaných rychlostí a napětí. Většinou se pro zvýšené rychlosti používají zkušební stroje s výkonnými servo-hydraulickými motory, viz Obr. 6. Během zkoušky tahem měřicí systém snímá prodloužení tyče a potřebnou sílu, které zaznamenává do grafu. Hlavní charakteristikou zkušebního zařízení je maximální dosažitelná síla a již zmíněná rychlost namáhání [23, 24, 26].



Obrázek 6 Vysokorychlostní testovací zařízení [27]

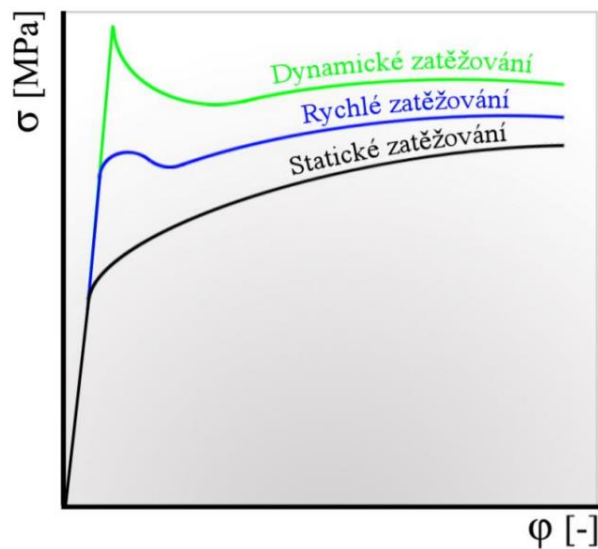
Výstupem tahové zkoušky je soubor výsledků a graf, který detailně popisuje klíčové události během testu, viz Obr. 7. V grafu lze vyčíst závislost napětí na poměrném prodloužení. Na začátku zkoušky můžeme pozorovat krátký náběh, například dosednutí čelistí a vyrovnání vzorku. Následuje lineární část grafu, kde se vnitřní vady a skluzy v materiálu vyrovnávají. Následný pokles napětí se označuje horní mez kluzu (R_{eH}), kde dochází k přechodu z elastické do plastické deformace a změny v materiálu se stávají nevratnými. Poté následuje Lüdersova oblast, kde se nalezne dolní mez kluzu (R_{eL}), což je bod s největším poklesem napětí před dalším stoupáním síly. Jednou z nejdůležitějších charakteristik je mez pevnosti reprezentující maximální dosažené namáhání před lomem (R_m) [23, 24].



Obrázek 7 Závislost napětí na poměrném prodloužení [23]

Modul pružnosti (E) je teoretická hodnota, která vyjadřuje sklon přímky a je přímo závislý na poměrném prodloužení a napětí. Smluvní mez kluzu ($R_{p0,2}$) je napětí při prodloužení 0,2 %, zatímco mez pevnosti (R_m) značí zmíněné maximální napětí před lomem. Po maximálním napětí se začíná materiál prodlužovat bez dalšího nárůstu síly, což značí začátek tvorby krčku a dosažení meze pevnosti. Poté síla klesá až do okamžiku lomu, kde je zjištěno poměrné prodloužení při lomu (A). Výsledky testu jsou klíčové pro posouzení mechanických vlastností materiálu a jeho použití v různých aplikacích [23].

Statická zkouška tahem probíhá při relativně nízkých a konstantních rychlostech deformace, obvykle v rozsahu 10^{-6} až 10^{-3} s $^{-1}$. Dynamická zkouška tahem pak nastává, když rychlost deformace přesáhne tento rozsah, nejčastěji však v rozmezí od 1 do 10^2 s $^{-1}$ a vyšší. Při takto vysokých rychlostech deformace se mění mechanické vlastnosti materiálu, jako je jeho pevnost, houževnatost a schopnost absorpce energie. S vyšší rychlostí deformace, lze předpokládat i růst těchto hodnot, viz Obr. 8 [23, 24, 26].



Obrázek 8 Posunutí meze kluzu a meze pevnosti v závislosti na rychlosti zatěžování [28]

4.2.1 Digitální obrazová korelace (DIC)

Metoda digitální obrazová korelace (Digital Image Correlation, DIC) je moderní metodou měření pole deformací. Je založena na optickém sledování změn v obrazovém záznamu při mechanické zkoušce. Umožňuje měřit hodnoty deformace a napětí ve vzorku bez fyzického kontaktu. V souvislosti s analýzou pevnosti v tahu se DIC ukazuje jako účinná metoda při vyhodnocování vývoje plastických zón, odhalování poškození a předpovědi způsobů poruch u různých materiálech, včetně vysokopevnostních ocelí. Použitelnost metody se rozšiřuje na různé typy materiálů, výrobní technologie a mikrostruktury, to umožňuje komplexní posouzení chování konstrukce, růstu plastické deformace a způsobů poruch [29, 30].

Na zkoušený vzorek je nanesen stochastický vzor, který je snímán jednou (2D) nebo více (3D) kamerami. DIC software pak sleduje změny vzoru v jednotlivých obrazech záznamu oproti referenčnímu obrazu. Přesnost metody byla prokázána její těsnou korelací s tradičními extenzometrickými měřeními, což ukazuje její vysokou přesnost při měření napětí a deformace ve srovnání s konvenčními metodami. Navíc schopnost měření DIC v celém poli umožňuje sledovat deformační pole v zájmové oblasti a zachytit jevy, jako je lokalizace deformace a iniciace poškození, dokud není narušena integrita konstrukce. Celkově lze říci, že metoda DIC slouží jako výkonný nástroj v oblasti materiálové analýzy a nabízí detailní pohled na mechanické chování materiálů při namáhání tahem [31, 32].

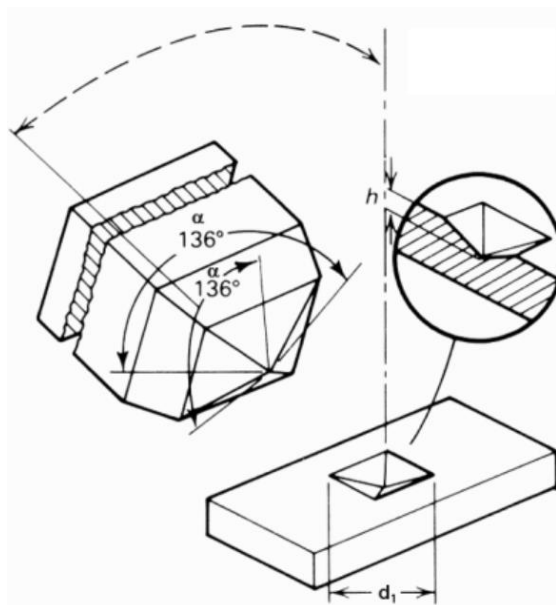
V současném materiálovém výzkumu nabízí integrace DIC systémů, s tradičními zkušebními metodami, detailnější pohled na chování různých materiálů za různých zatěžovacích podmínek. Použití systémů DIC navíc přesahuje rámec tradičních statických měření [29, 31].

4.3 Další charakterizace

Pro posouzení všech relevantních mechanických vlastností je ne vždy nejvhodnější jeden typ charakterizace. Jelikož měření tvrdosti je běžná charakterizace, byla pro tento případ zvolena jedna z nejběžněji používaných metod, jedná se o statickou vrypovou zkoušku tvrdosti dle Vickerse [33, 34].

4.3.1 Zkouška tvrdosti dle Vickerse

Oproti dynamickým zkouškám bývají statické zkoušky tvrdosti přesnější s vyšší opakovatelností, a proto jsou i v praxi častěji využívány. Jednou z nejčastěji používaných zkoušek je metoda dle Vickerse. Jedná se o vnikací zkoušku, používající diamantový indentor ve tvaru jehlanu se čtvercovou základnou. Úhel svírající jeho dvě protilehlé strany činí 136° viz Obr. 9 [33, 34].



Obrázek 9 Měření tvrdosti dle Vickerse [34]

Vyhodnocení zkoušky probíhá podle opticky naměřené velikosti úhlopříček. Tvrdost dle Vickerse se poté vypočítá pomocí průměrné hodnoty úhlopříček d_1 a d_2 v milimetrech. Celý výpočet poté vypadá takto [33]:

$$HV = 0,1891 * \frac{F}{\left(\frac{d_1 + d_2}{2}\right)^2}$$

kde F je zatěžující síla a d_1 a d_2 jsou délky úhlopříček. Metodu měření stanovuje norma ISO 6507. Ta stanovuje i minimální vzdálenost mezi vtisky, dobu výdrže zkušebního zařízení a zatížení vzorku, to se běžně pohybuje od 1 g. Rozptyl hodnot je od 1 do 3000 HV.

K výhodám zkoušky patří možná aplikovatelnost na různé materiály, použití jednoho indentoru pro různá zatížení a to, že metodu lze považovat za nedestruktivní, jelikož velikost deformace způsobená zkouškou je většinou zanedbatelná [33, 34].

5 Mikrostrukturní analýzy relevantní pro HEA

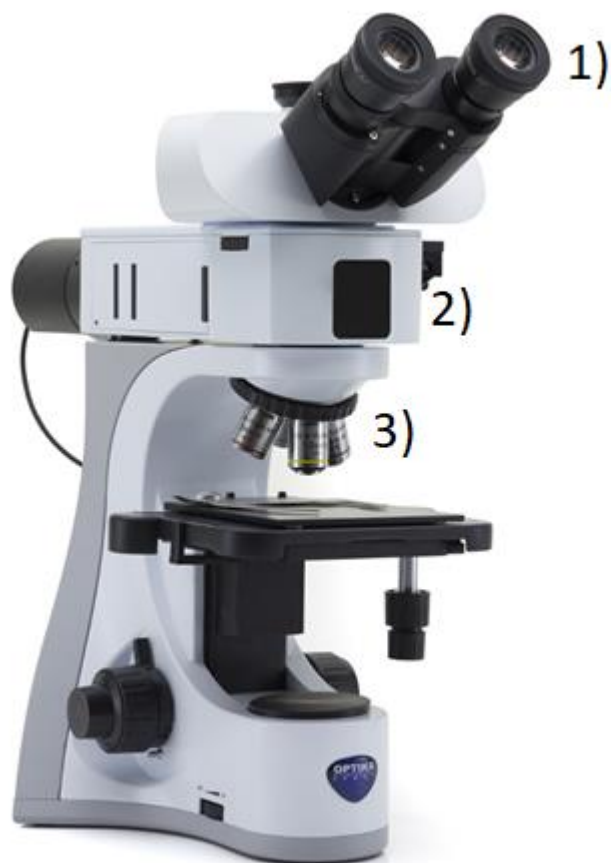
Od mikrostruktury materiálu se odvíjí jeho vlastnosti na makroskopické škále, proto je důležité mít o ní dostatečné informace. K jejímu zkoumání byla vyvinuta řada metod. Jako vhodné metody pro zkoumání HEA se jeví světelná a elektronová mikroskopie [35].

5.1 Světelná mikroskopie

Analýza pomocí světelného mikroskopu je jednou z nejpoužívanějších. Díky ní lze pozorovat nejenom materiálové struktury, ale využívá se například i pro další vědecký výzkum, aplikuje se v medicíně, či biologii [36].

Světelná mikroskopie je limitována rozlišovací schopností lidského oka. Udává se, že lidské oko je schopné od sebe odlišit 2 body ležící od sebe 0,25 mm a více. Rozlišovací schopnost světelného mikroskopu je tedy přibližně 0,25 μm , to je určováno pronikáním viditelného elektromagnetického záření do povrchu vzorku (400-700 nm) a dále rozlišovací schopností objektivu. Rozlišovací schopnosti objektivu je vyjádřena numerickou aperturou (A). Numerická apertura závisí na indexu lomu prostředí a otvorovém úhlu objektivu. Index lomu (n) je optická hustota prostředí, jeho hodnota je vždy vyšší než 1. Index lomu se lze vypočítat ze vztahu: $n = c/v$, kde n je rychlost světla ve vakuu a v je rychlost světla o určité vlnové délce v daném prostředí. Rozlišovací schopnost mikroskopu lze zvýšit použitím objektivu s větším zvětšením. V závislosti na indexu lomu prostředí však dochází při přechodu z jednoho prostředí do druhého k lomu paprsků. Při využití suchých objektivů je tento jev znatelně vyšší než při použití imerzních objektivů, kde je mezi vzorkem a objektivem vrstva imerzního oleje, která umožňuje vyšší průnik světelných paprsků. Imerzní objektiv obvykle zvětšuje 100x a je vhodný pro dosažení maximálního rozlišení s maximálním zvětšením. Celkové zvětšení mikroskopu je násobek zvětšení objektivem a okulárem. Přičemž okulárové zvětšení je obvykle 10x. Tudiž rozlišovací schopnost světelné mikroskopie bude 1000x větší než rozlišovací schopnost lidského oka. Maximálního užitečného zvětšení, kterého lze ve světelné mikroskopii dosáhnout, dosahuje u speciálních mikroskopů hodnoty až 2000 [35, 36].

Světelný mikroskop je složen ze tří optických soustav viz Obr. 10. Jedná se o osvětlovací soustavu neboli kondenzor. Ten osvětluje vzorek, soustavu čoček s velice krátkou ohniskovou vzdáleností fungující jako jedna spojitá čočka a zobrazující vzorek zvětšený, skutečný a převrácený. Výsledný obraz je promítán mezi okulár a jeho ohnisko. Tato soustava čoček se nazývá objektiv. Třetí část se nazývá okulár. Jedná se též o soustavu čoček chovající se jako jedna čočka spojná, nicméně vytvořený obraz je zdánlivý, přímý a zvětšený [37].



Obrázek 10 Světelný mikroskop, 1) Okulár, 2) Osvětlovací soustava, 3) Objektiv [38]

5.2 Elektronová mikroskopie

Stejně jako světelný mikroskop, tak je i elektronový mikroskop optický nástroj, kde světlo a skleněné čočky nahrazují elektrony s elektromagnetickými čočkami. Rozlišovací schopnost elektronového mikroskopu se odvíjí od kratší vlnové délky elektronů oproti vyšší vlnové délce viditelného spektra v případě světelných mikroskopů. Proto je udávané zvětšení elektronového mikroskopu až 1 000 000x oproti zhruba 1 000 až 1500x zvětšení světelného mikroskopu [39].

Elektronový mikroanalyzátor a skenovací elektronový mikroskop jsou moderní zařízení pro detailní analýzu materiálů a jejich povrchů pomocí svazku elektronů. Elektronový svazek je nejdůležitějším prvkem pro získání informací. Díky vychylovacím systémům je buď statický, nebo pohyblivý. Tyto přístroje zachytávají signály vytvořené interakcí elektronů se zkoumaným materiálem a poskytují informace o jeho složení, struktuře, chemickém složení a polohách elektrických a magnetických polí. Signály zahrnují široké spektrum elektronů. Tyto pozorovací techniky jsou velmi blízce spojené se spektroskopii, která poskytuje důležité kvalitativní a kvantitativní informace [39].

V současné době jsou používány dva typy elektronových mikroskopů. Jedná se o elektronový mikroskop s pevným svazkem elektronů, tzv. transmisní elektronový mikroskop (TEM) a o mikroskop s řádkujícím svazkem elektronů, jež je označován jako řádkovací nebo skenovací elektronový mikroskop (SEM). Rozdíly v mikroskopických soustavách popisuje Obr. 11 [39].

5.2.1 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM)

TEM je zařízení založené na principu detekce prošlých elektronů skrz zkoumaný vzorek. Tím pádem musí být vzorek velmi tenký, aby průchod elektronů byl možný, jedná se přibližně o tloušťky 200 nm a zároveň se musí využívat vyššího urychlovacího napětí [40].

Jelikož je pro TEM nutný průchod elektronů daným vzorkem pro zobrazení mikrostruktury, příprava takto tenkých vzorků je velmi komplexní. Pro pozorování oblasti o velikosti 20x10 mm by bylo nutné vyrobit vysoký počet vzorků, není TEM pro tento případ výhodný [40].

5.2.2 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Skenovací neboli řádkovací elektronový mikroskop (řádovací je odvozeno od pohybu elektronového paprsku po řádcích čímž tvoří výsledný obraz), je optické zařízení skládající se z vakuové komory, která musí být vyplněna vakuem, uvnitř je umístěn vzorek ozařován elektronovým svazkem. Vakuum slouží k zabránění interakce atmosféry s elektrony. Pozorovaný vzorek musí být vodivý, případně je nutné vzorek „naprášit“ vodivým práškem [40, 43].

Pro povrchovou analýzu se využívá interakce elektronového svazku se vzorkem. Takto lze získat značnou míru informací, vlivem mnoha nastávajícím jevům při dopadu primárního elektronového svazku na povrch materiálu. Jedná se o zpětně odražené elektrony, sekundární elektrony, Augerovy elektrony, charakteristické rentgenové záření, katodoluminiscenci, pružně rozptýlené prošlé elektrony a nepružně rozptýlené prošlé elektrony. K získání dané informace o určitém jevu je ale nutné určité elektrony zachytit detektory na to určenými. Jedná se o detektory [40]:

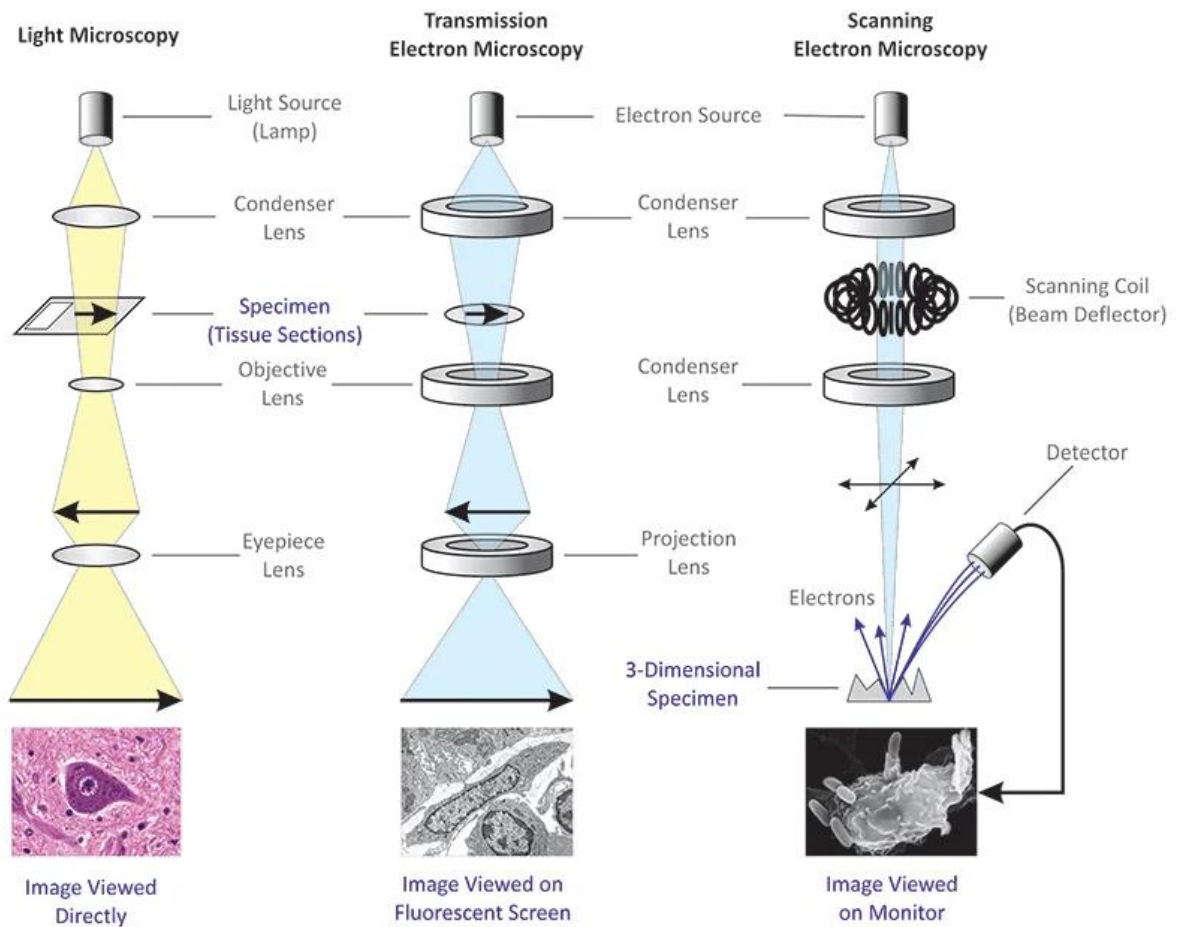
- SE detektor – detektor sekundárních elektronů
- BSE detektor – detektor zpětně odražených elektronů
- TE detektor – detektor prošlých elektronů
- EDS/WDS – detektor charakteristického rentgenového záření
- EBSD – difrakce zpětně odražených elektronů, vhodný pro krystalografii

Metoda EBSD v řádkovacím elektronovém mikroskopu umožňuje studium orientace zrn na povrchu zkoumaného vzorku, případně dopomáhá k identifikaci přítomných fází. V porovnání s ostatními metodami fázové analýzy, jako je například rentgenová difrakce, umožňuje získat informace z menšího objemu vzorku [41].

Tato metoda spočívá v interakci svazku primárních elektronů s vhodně natočeným vzorkem, kdy primární elektrony pronikají do určité hloubky vzorku (10-50 nm) a tam dochází k jejich rozptylu. Pro metodu EBSD jsou ideální nepružně rozptýlené elektrony (BSE) s nízkou ztrátou energie do 10 %. BSE se dále šíří materiálem a při dopadu na krystalovou rovinu vyhovující Braggově difrakční podmínce, dochází k jejich difrakci. Takto difraktované paprsky vystupují ze vzorku po přímkách, které po dopadu na detektor poskytují potřebnou informaci pro tvorbu obrazce. Vznikají tzv. difraktogramy a dále se pro vyhodnocení využívá následujících parametrů [41, 42]:

1. Úhel mezi difrakčními pásy
2. Šířka difrakčních pásů
3. Ostrost hranice difrakčního pásu
4. Průsečíky difrakčních pásů
5. Kontrast

Díky těmto parametrům lze dostat informace o úhlech mezi osnovami difraktujících rovin, vzdálenosti mezi rovinami, ostrosti hranice, elastických pnutí v mřížce a o hustotě dislokací [42].



Obrázek 11 Sestavy mikroskopů [43, 44]

6 Experimentální program

Úlohou experimentálního programu je výroba a charakterizace vzorků HEA vyrobené metodou přímé depozice. Je zde ověřena distribuce velikosti částic, chemické složení a kulovitost dodaného materiálu. Z deponovaného výrobku je odebráno 60 vzorků na tahové zkoušky a větší vzorek o velikosti 20x10x5 mm pro určení tvrdosti a pro metalografické analýzy.

7 Experimentální materiál a jeho výroba

Tisk vzorku proběhl na AM zařízení společnosti Insstek, konkrétně model MX-600 s 8 podavači prášku, jež je vidět na Obrázku 12. Toto zařízení využívá pro tisk metodu DED. Disponuje laserem o výkonu až 2 000 W. K dosažení optimální výšky vrstvy je použit Direct Metal Tooling (DMT) režim, kde pomocí informací ze senzorů na laserové hlavě je výkon laseru upravován v průběhu depozice. Zařízení umožňuje pohyb v pěti osách v tiskovém prostoru až 600x450x350 mm.



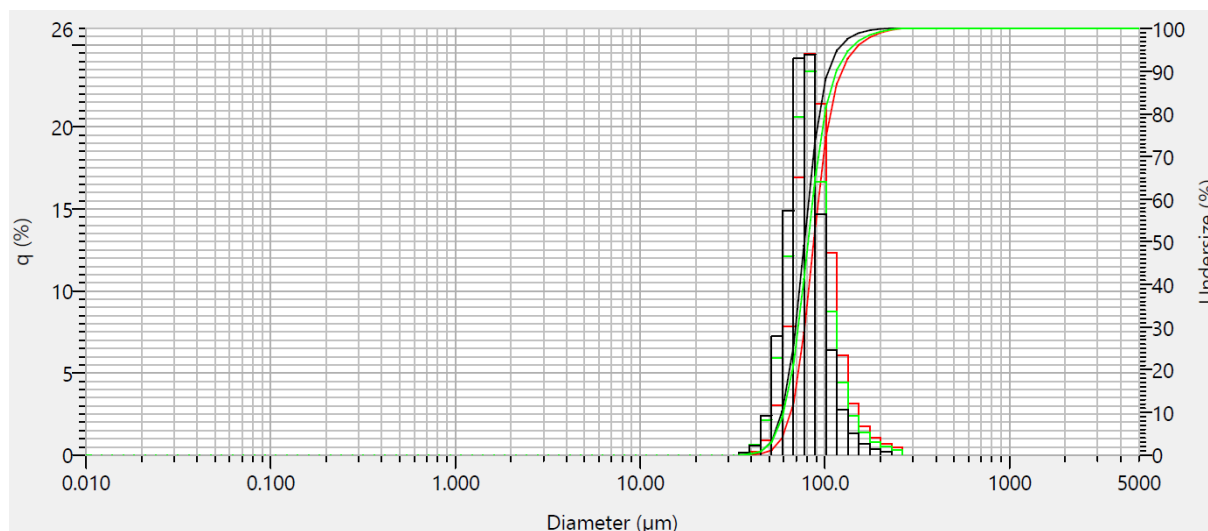
Obrázek 12 Zařízení Insstek MX-600 [45]

Tištěný materiál se skládal z Co, Cr, Fe, Mn, Ni v rovnoměrném poměru. Materiál byl dodán ve formě prášku o velikosti částic od 45 do 150 μm . Pro ověření velikosti částic a jejich distribuci byl použit přístroj Horiba Partica LA-960v2, viz Obr 13, jež umožňuje analýzu mokrou i suchou cestou pomocí laserové difrakce.



Obrázek 13 Zařízení na měření distribuce částic [46]

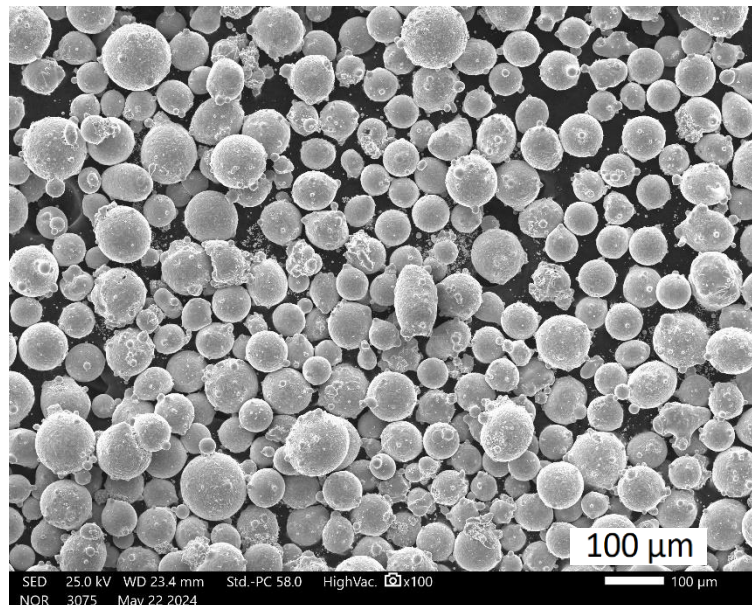
Velikost zaznamenatečných částic se pohybuje v rozmezí od 0.01 μm do 5000 μm . Pro naše 3 měření byly hodnoty velmi konzistentní v rozsahu zhruba od 40 do 115 μm viz Obr.14, což odpovídá požadované velikosti částic pro hladký průběh tisku.



Sample Name	: HEA	Median size	: 87.02129 (μm)
ID#	: 202307191217138	Mean size	: 92.46334 (μm)
Data name	: 202307191217138	St. Dev.	: 27.8643 (μm)
Transmittance (R)	: 98.4 (%)	Geo. mean size	: 89.0548 (μm)
Air	: 0.25 MPa	Geo. St. Dev.	: 1.3037 (μm)
Feeder	: Auto	Mode size	: 83.8115 (μm)
Iteration mode	: Auto	Span	: Off
Convergence factor	: 15	Diameter on cumulative %	: (1)10.00 (%) - 65.3656 (μm)
Distribution base	: Volume		: (2)50.00 (%) - 87.0213 (μm)
Refractive index (R)	: FeCoNiCrMn [iron(3.500 - 3.800i)]		: (3)90.00 (%) - 124.5336 (μm)
Material	: FeCoNiCrMn		

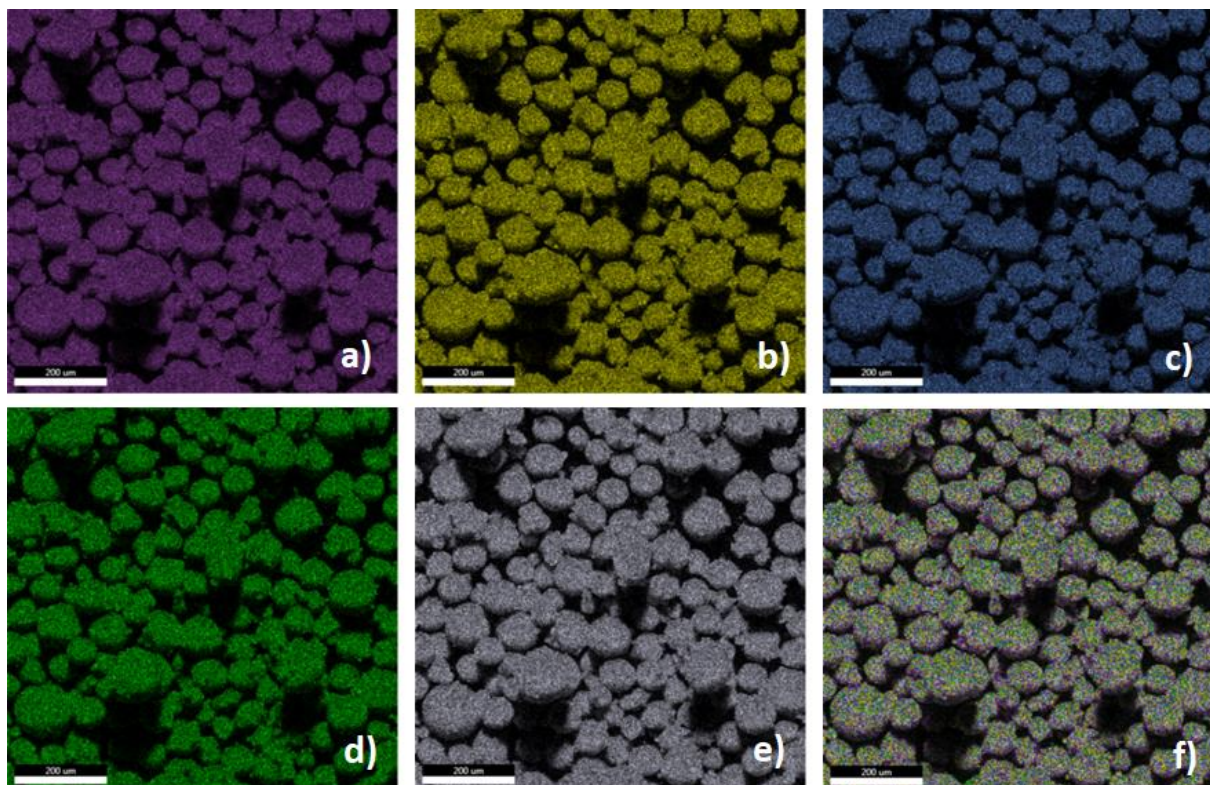
Obrázek 14 Distribuce velikostí částic

Pořízením snímků prášku s vysokým rozlišením na SEM byla zkoumána kulovitost částic, viz Obr 15. Pokud částice mají tzv. satelity je jejich tekutost a tím pádem i tisknutelnost horší. To se u zkoumaného prášku vyvrátilo, tekutost prášku tím nebyla ovlivněna a tím pádem byl prášek vhodný k použití 3D tisku metodou DED.



Obrázek 15 SEM, foto prášku, zvětšení 100x

Včetně zkoumání kulovitosti částic proběhla v SEM analýza chemického složení a pořízení snímků EDS map jednotlivých prvků viz Obr. 16.



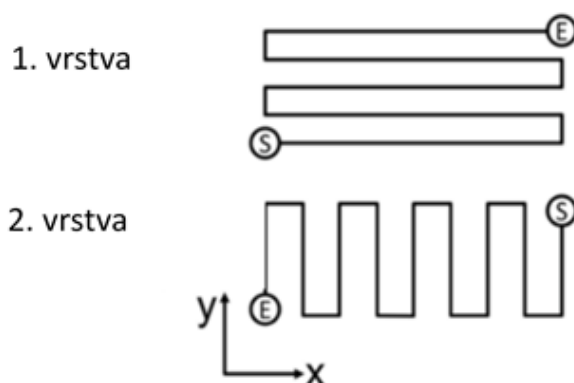
Obrázek 16 Mapa výskytu jednotlivých prvků, a) Mn; b) Fe; c) Co; d) Ni; e) Cr; f) společné zobrazení

Chemické složení odpovídá definici HEA. Po připočítání chybovosti měření se jednotlivé prvky se nachází ve stejné atomové koncentraci, viz Tab 1.

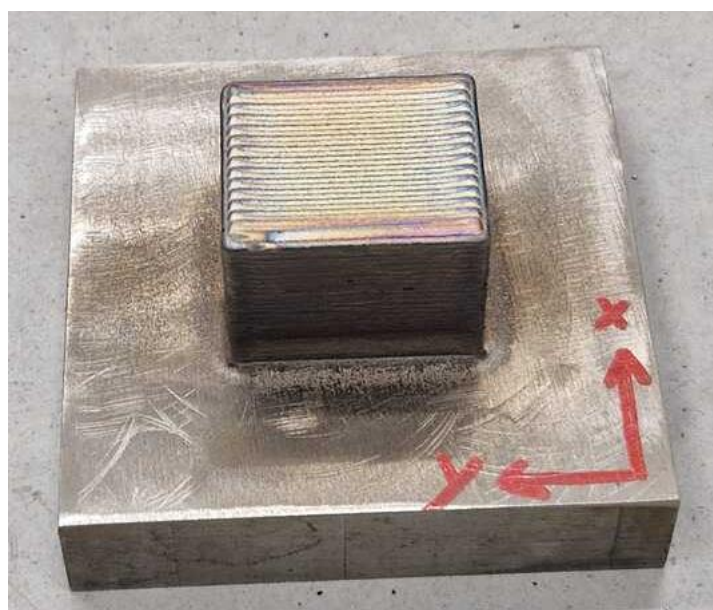
Tabulka 1 Chemické složení dodaného prášku

Prvek	Hmotnostní %	Atomární %	Chyba %
Cr	20.04	21.53	1.57
Mn	22.6	22.98	1.49
Fe	20.28	20.28	1.95
Co	19.16	18.16	2.22
Ni	17.92	17.05	2.38

Metodou přímé depozice deponován pouze jeden vzorek o rozměrech 33x39x30 mm. Rozměry byly navrženy na základě plánovaného experimentálního programu, viz Obr 19. Tisk probíhal v uzavřené komoře bez předehřevu, hnací médium byl argon, velikost laserového svazku byla 1600 μm , výkon laseru se pohyboval v rozmezí od 800 do 900 W v režimu DMT, kdy tiskárna udržuje stabilní výšku vrstvy úpravou výkonu laseru za pomoci dat ze senzorů nacházejících se na modulu. Použitá platforma byla z oceli C45 o přibližné velikosti 100x100x20 mm. Nanášení vrstev prášku probíhalo strategií ZigZag link viz Obr. 17 a výška vrstvy byla 800 μm . Takto deponovaný vzorek zachycuje snímek 18.

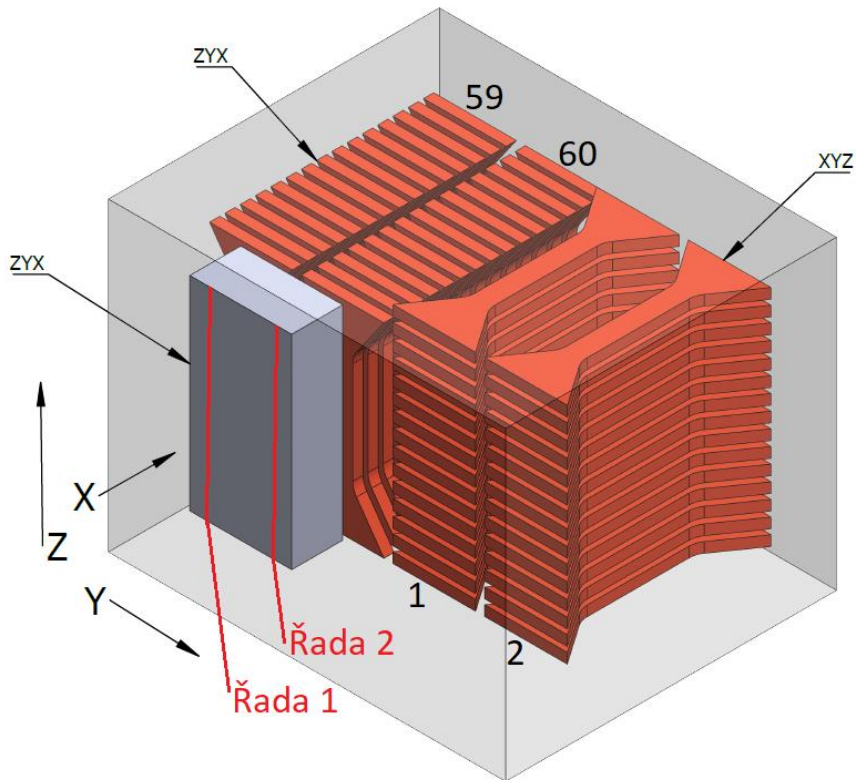


Obrázek 17 Strategie ZigZag link ve dvou po sobě jdoucích vrstvách [47]



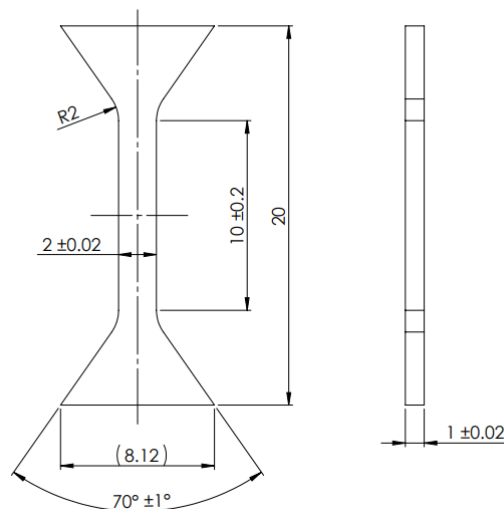
Obrázek 18 Deponovaný vzorek o rozměrech 33x39x30 mm

Vytištěný vzorek umožňuje výrobu 60 vzorků pro zkoušky tahem v rovinách XYZ a ZYX. V rovině růstu vzorku (ZYX) byl také odebrán vzorek pro další metalografické analýzy a určení průběhu tvrdosti o rozměrech 20x10x5 mm viz Obr. 19. Na tomto vzorku můžeme pozorovat 2 znázorněné řady, každá z nich je od kraje vzorku vzdálena 2 mm. Řada 2 reprezentuje prostředek výtisku, zatímco řada 1 okraj.



Obrázek 19 Rozřezový plán

Vzorky na tahovou zkoušku byly odebrány elektroerozivním obráběním. Jejich rozměry byly požadovány co nejnižší, ale zároveň vhodné pro zkoušení za zvýšených teplot. Z tohoto důvodu byly zvoleny rozměry vzorku, znázorněné na Obrázku 20.



Obrázek 20 Geometrie tištěných vzorků

8 Mikrostrukturní charakterizace

Pro mikrostrukturní analýzu a měření tvrdosti byl pořízen vzorek v rovině ZYX viz Obr. 21, kde je viditelná částečná porozita a vady materiálu napříč vzorkem i bez naleptání. Obrázek takto velkého vzorku byl pořízen pomocí techniky „soulep“, kdy jsou jednotlivé lokální obrazy softwarově poskládány vedle sebe a tvoří finální obrazec.

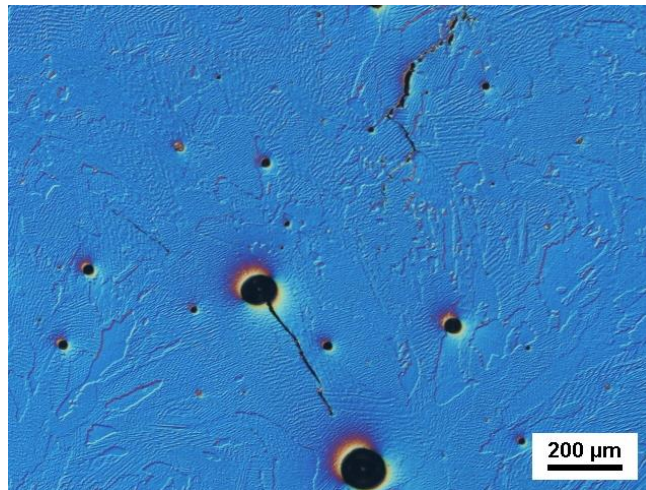


Obrázek 21 Soulep

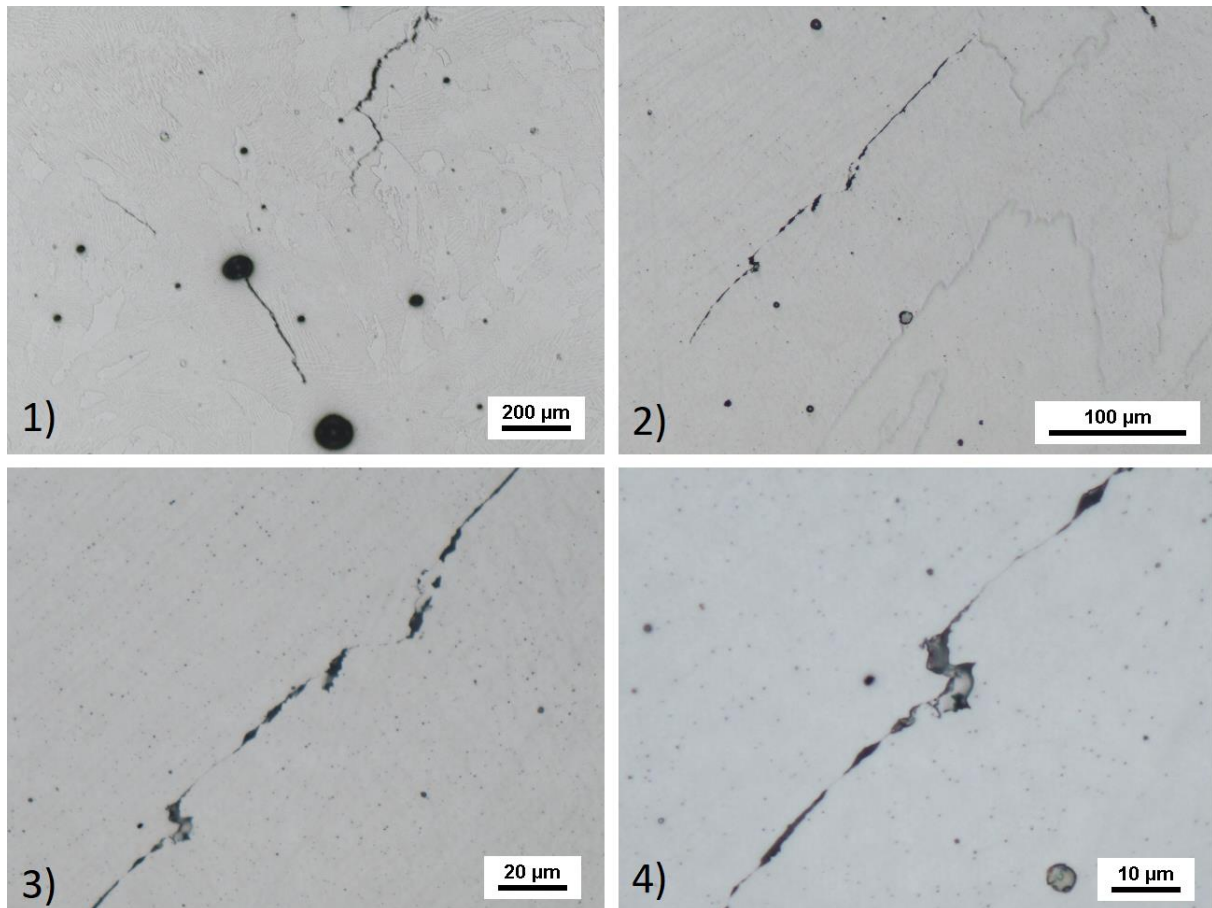
Ke změření porozity byl využit software dodávaný k optickému mikroskopu. Na vzorku v rovině ZYX byla naměřena porozita 0,67 %. Porozita do velikosti 1 % je u vzorků zhotovených metodou DED běžná a nemá zásadní vliv na jeho vlastnosti, proto lze říci, že výtisk je možný použít pro zhotovení vzorků pro zkoušku tahem.

8.1 Optická analýza

Kulovité útvary viditelné na povrchu bychom také mohli charakterizovat jako oxidické vměstky či již zmíněné póry. Pro prvotní ověření, že se jedná o póry, byla na metalografickém mikroskopu použita metoda Diferenciálního interferenčního kontrastu – Nomarski viz Obr. 22. Tato metoda funguje na principu interference světelných paprsků, kde paprsky tvoří dva mírně posunutě obrazy povrchu. Tím pádem je reliéf čitelnější a změnou barvy na hranách obrazců jsou identifikovány jako pórovitost. Útvary byly v pozdější fázi přezkoumány i v SEM a bylo potvrzeno, že se jedná skutečně o pórovitost. Další pozorované vady zachycuje Obrázek 23.



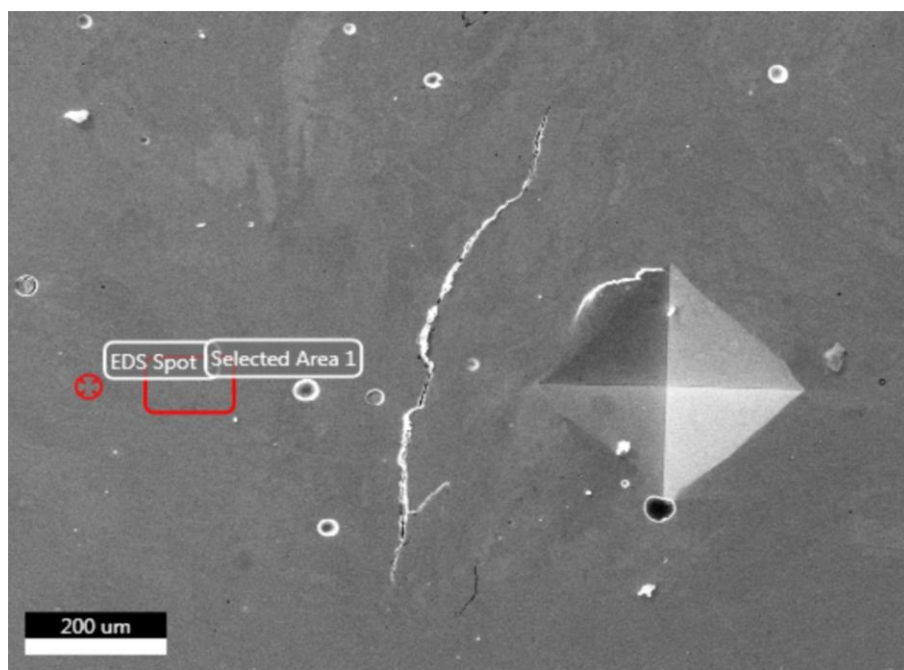
Obrázek 22 Nomarského metoda, zvětšení 50x



Obrázek 23 Fotografie pozorovaných vad pořízené při různém zvětšení 1) 50x 2) 100x 3) 500x 4) 1000x

8.2 Pozorování mikrostruktury a měření chemického složení

Jak pozorování mikrostruktury, tak analýza lokálního chemického složení (EDS) proběhla ve skenovacím elektronovém mikroskopu. Chemické složení bylo měřeno ve dvou řadách, viz Obr 19. V každé řadě bylo provedeno 5 měření, doba měření byla stanovena na 30 s. Oblast měření byla vždy pečlivě vybrána tak, aby se zde nenacházely nečistoty nebo póry viz Obr. 24.



Obrázek 24 Oblast měření EDS

Výsledky v průběhu měření byly konzistentní a jsou shrnuty v Tab 2 a 3.

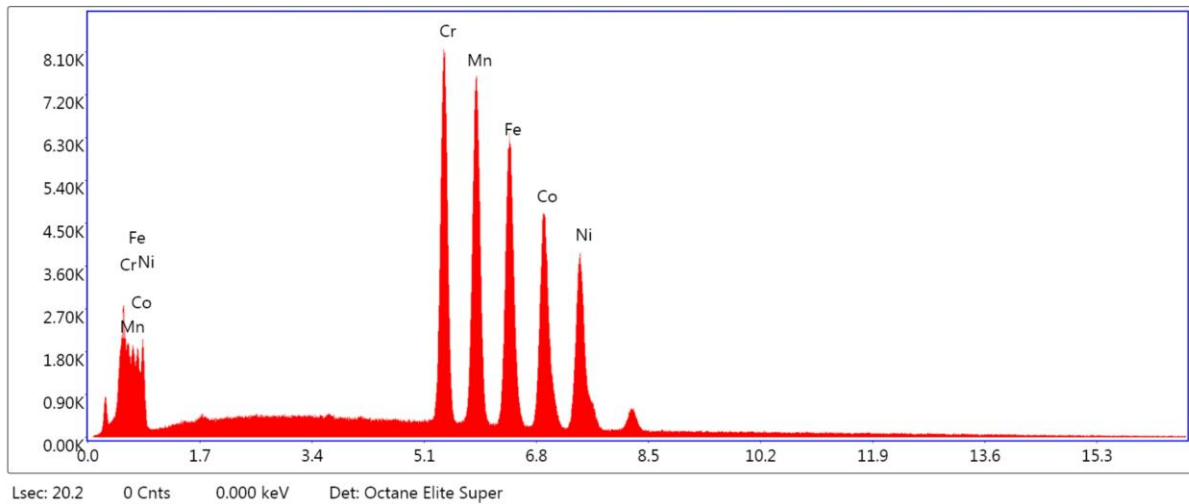
Tabulka 2 Chemické složení napříč řadou 1

Řada 1			
Prvek	Hmotnostní %	Atomární %	Chyba %
Cr	20.81	22.36	1.86
Mn	20.15	20.49	1.87
Fe	21.24	21.24	2.32
Co	19.84	18.81	2.59
Ni	17.96	17.09	2.86

Tabulka 3 Chemické složení napříč řadou 2

Řada 2			
Prvek	Hmotnostní %	Atomární %	Chyba %
Cr	20.67	22.22	1.87
Mn	19.98	20.32	1.88
Fe	21.32	21.34	2.33
Co	19.92	18.89	2.62
Ni	18.11	17.23	2.87

EDS měření vyhodnocuje chemické složení na základě jednotlivých peaků viz Graf 1, ty v EDS spektru odpovídají charakteristickému rentgenovému záření emitovanému při přechodu elektronů mezi hladinami v atomech jednotlivých prvků. Poloha píku na energetické ose určuje prvek, zatímco intenzita píku je úměrná koncentraci daného prvku ve vzorku.



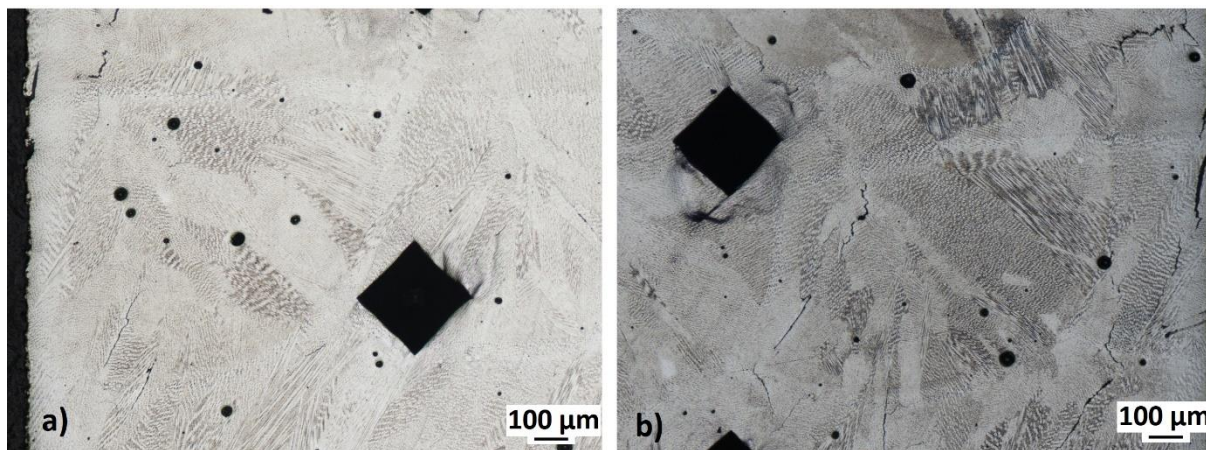
Graf 1 Příklad EDS analýzy

Pro zvýrazněná mikrostruktury bylo nutné vzorek naleptat. Jako leptadlo bylo použito 20 ml HCl smíchaných se 4 ml H₂O₂. Po naleptání bylo nutné vzorek opláchnout ethanolem a vysušit. K pozorování mikrostruktury byl použit světelný mikroskop. Na snímcích je jasně vidět jednotlivé vrstvy vzniklé metodou DED viz Obr. 25.



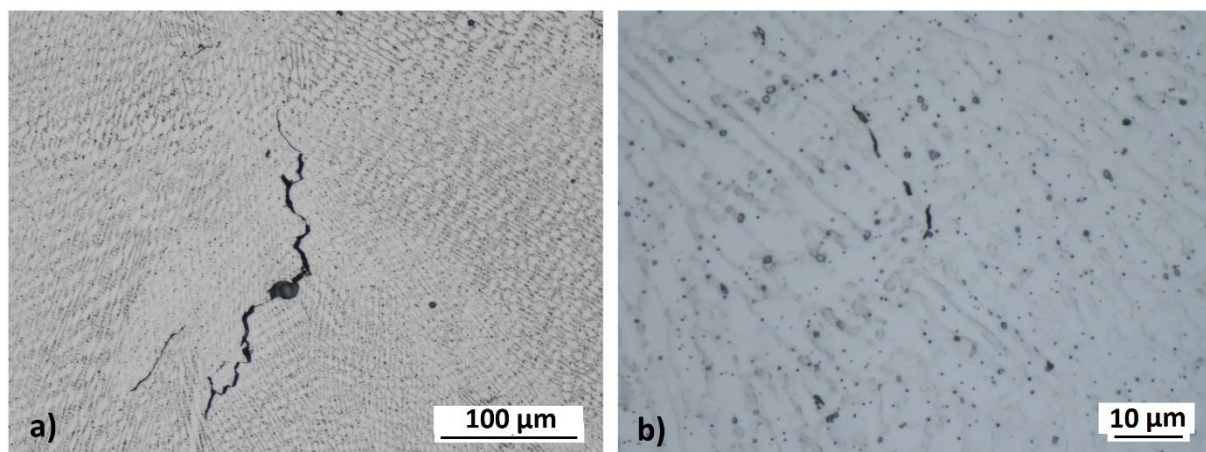
Obrázek 25 Soulep v naleptaném stavu

Detailnější fotografie byly pořízeny uprostřed vzorku na levá a pravé straně k porovnání. Na obou stranách se rozdíly v mikrostruktuře zásadně nelišily, viz Obr. 26.



Obrázek 26 Mikrostruktura, zvětšení 50x, a) levá část, b) pravá část

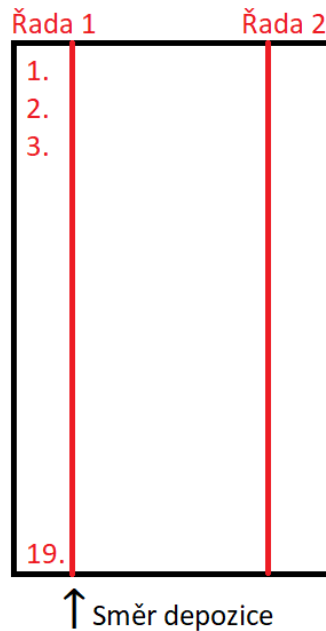
Společně se zvýrazněním zrn šlo pozorovat i vzniklé vady ve výrobku viz Obr. 27, zejména póry a solidifikační trhliny vzniklé při tuhnutí. Při větším zvětšení bylo možné pozorovat i dendritickou strukturu.



Obrázek 27 Mikrostruktura, a) trhlina, zvětšení 200x, b) dendritická struktura, zvětšení 1000x

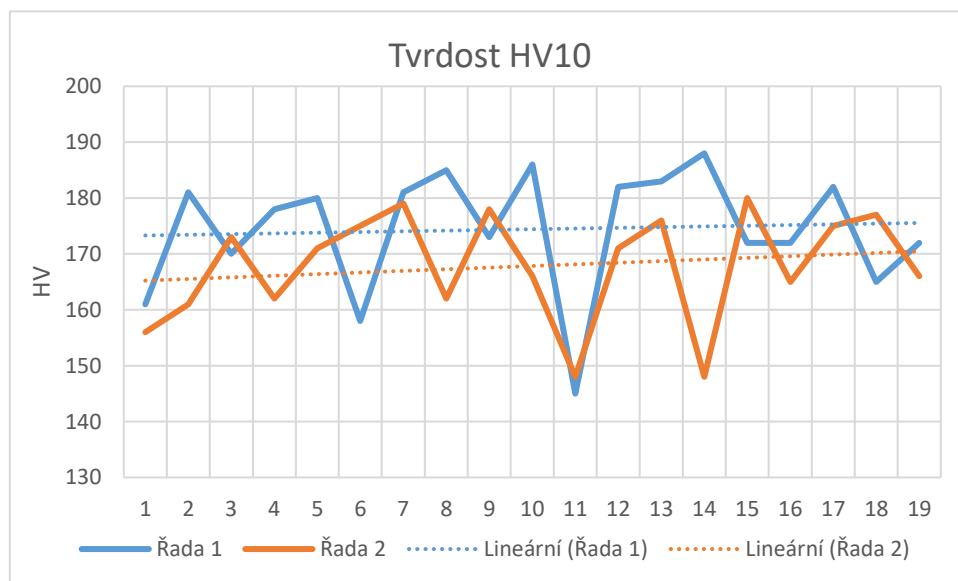
8.3 Měření tvrdosti

Tvrdot byla měřena na přístroji společnosti ZwickRoell. Konkrétně se jednalo o model DuraScan 70 G5 ZwickRoell umožňující zadání vícero měření přes software EcosWorkflow. Průběh tvrdosti byl změřen proti směru růstu vzorku, viz Obr. 28.



Obrázek 28 Vzorek 20x10x5 v ose ZYX

Vzorek je v ose Z vysoký 20 mm, proto bylo realizováno 19 měření v jedné řadě v rozestupu 1 mm mezi sebou. Měření tvrdosti ve dvou řadách mělo za úkol ověřit, zda se hodnoty uprostřed a na kraji vytištěného vzorku shodují, což lze vyčíst z grafu naměřených hodnot (viz Graf 2). Pro řadu blíže ke kraji vzorku pozorujeme hodnoty o zhruba 8 HV vyšší, ale se stejným trendem, a to snižování tvrdosti s růstem tisku. Tvrdot na obou stranách vzorku má stejný průběh a dosahuje srovnatelných hodnot.



Graf 2 Naměřené hodnoty tvrdosti

9 Zkoušky tahem

Pro plánovaný popis chování experimentálního materiálu jsou realizovány zkoušky za teplot -196 °C, 20 °C, 400 °C, 800 °C a deformační rychlosti 0,001; 1 a 10 s⁻¹ pro dvě orientace vzorků ve směru depozice viz Tab 4.

Tabulka 4 Matice experimentů zkoušek tahem

Pořadí	Označení vzorku	Rozměry vzorku [mm]	Teplota [°C]	Rychlost zatěžování	Řez dle osy
1	T1V1X1	20x8,12x1	-196	0.001	XYZ
2	T1V1X2	20x8,12x1	-196	0.001	XYZ
3	T1V1X3	20x8,12x1	-196	0.001	XYZ
4	T1V1X4	20x8,12x1	-196	0.001	XYZ
5	T1V1X5	20x8,12x1	-196	0.001	XYZ
6	T2V1X1	20x8,12x1	20	0.001	XYZ
7	T2V1X2	20x8,12x1	20	0.001	XYZ
8	T2V1X3	20x8,12x1	20	0.001	XYZ
9	T2V1X4	20x8,12x1	20	0.001	XYZ
10	T2V1X5	20x8,12x1	20	0.001	XYZ
11	T3V1X1	20x8,12x1	400	0.001	XYZ
12	T3V1X2	20x8,12x1	400	0.001	XYZ
13	T3V1X3	20x8,12x1	400	0.001	XYZ
14	T3V1X4	20x8,12x1	400	0.001	XYZ
15	T3V1X5	20x8,12x1	400	0.001	XYZ
16	T4V1X1	20x8,12x1	800	0.001	XYZ
17	T4V1X2	20x8,12x1	800	0.001	XYZ
18	T4V1X3	20x8,12x1	800	0.001	XYZ
19	T4V1X4	20x8,12x1	800	0.001	XYZ
20	T4V1X5	20x8,12x1	800	0.001	XYZ
21	T1V1Z1	20x8,12x1	-196	0.001	ZYX
22	T1V1Z2	20x8,12x1	-196	0.001	ZYX
23	T1V1Z3	20x8,12x1	-196	0.001	ZYX
24	T1V1Z4	20x8,12x1	-196	0.001	ZYX
25	T1V1Z5	20x8,12x1	-196	0.001	ZYX
26	T2V1Z1	20x8,12x1	20	0.001	ZYX
27	T2V1Z2	20x8,12x1	20	0.001	ZYX
28	T2V1Z3	20x8,12x1	20	0.001	ZYX
29	T2V1Z4	20x8,12x1	20	0.001	ZYX
30	T2V1Z5	20x8,12x1	20	0.001	ZYX
31	T3V1Z1	20x8,12x1	400	0.001	ZYX
32	T3V1Z2	20x8,12x1	400	0.001	ZYX
33	T3V1Z3	20x8,12x1	400	0.001	ZYX
34	T3V1Z4	20x8,12x1	400	0.001	ZYX
35	T3V1Z5	20x8,12x1	400	0.001	ZYX
36	T4V1Z1	20x8,12x1	800	0.001	ZYX
37	T4V1Z2	20x8,12x1	800	0.001	ZYX
38	T4V1Z3	20x8,12x1	800	0.001	ZYX
39	T4V1Z4	20x8,12x1	800	0.001	ZYX
40	T4V1Z5	20x8,12x1	800	0.001	ZYX
41	T1V2X1	20x8,12x1	20	1	XYZ
42	T1V2X2	20x8,12x1	20	1	XYZ

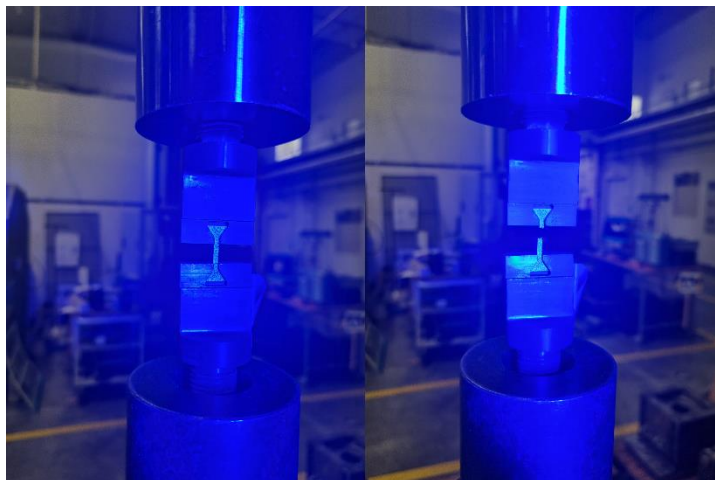
43	T1V2X3	20x8,12x1	20	1	XYZ
44	T1V2X4	20x8,12x1	20	1	XYZ
45	T1V2X5	20x8,12x1	20	1	XYZ
46	T1V3X1	20x8,12x1	20	10	XYZ
47	T1V3X2	20x8,12x1	20	10	XYZ
48	T1V3X3	20x8,12x1	20	10	XYZ
49	T1V3X4	20x8,12x1	20	10	XYZ
50	T1V3X5	20x8,12x1	20	10	XYZ
51	T1V2Z1	20x8,12x1	20	1	ZYX
52	T1V2Z2	20x8,12x1	20	1	ZYX
53	T1V2Z3	20x8,12x1	20	1	ZYX
54	T1V2Z4	20x8,12x1	20	1	ZYX
55	T1V2Z5	20x8,12x1	20	1	ZYX
56	T1V3Z1	20x8,12x1	20	10	ZYX
57	T1V3Z2	20x8,12x1	20	10	ZYX
58	T1V3Z3	20x8,12x1	20	10	ZYX
59	T1V3Z4	20x8,12x1	20	10	ZYX
60	T1V3Z5	20x8,12x1	20	10	ZYX

K tahovým zkouškám byly využity tři testovací stroje. Pro testování vzorků za pokojové teploty a kvazistatického zatěžování byl využit stroj od společnosti MAYES s hydraulickým pohonem a silovou kapacitou 100 kN, rychlostí posuvu 0,6 mm/min spolu s kamerovým systémem Aramis SRX - 12 Mpx, softwarem na vyhodnocení Aramis correlate profesional 2020 viz Obr. 29.



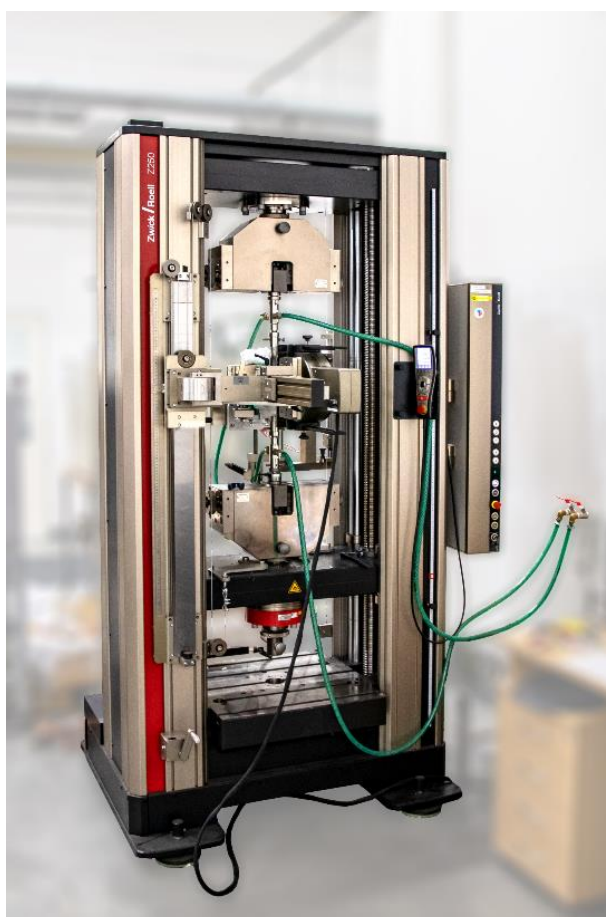
Obrázek 29 Testovací uspořádání stroje Mayes

Před upnutím do svěracích čelistí musel být na vzorky nanesen nástřík univerzální barvy ve stochastickém vzoru pro monitoring deformací. Vzorky byly upínány postupně po jednom. Na Obrázku lze pozorovat, jak vzorek vypadal před a po provedení zkoušky viz Obr. 30.



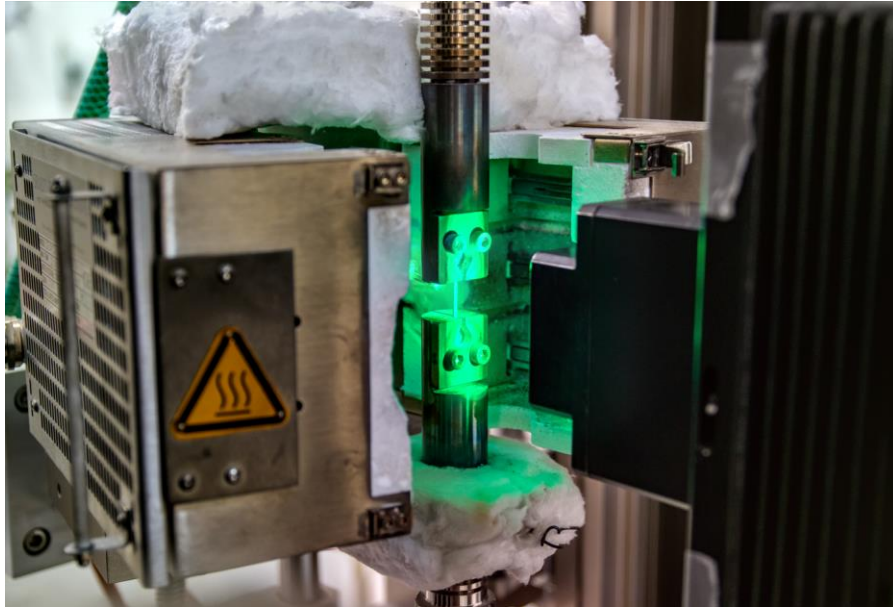
Obrázek 30 Upnutí vzorků v testovacím zařízení, vlevo před, vpravo po provedené tahové zkoušce

Pro zvýšené teploty 400 °C a 800 °C při konstantní rychlosti zatěžování byl použit stroj Zwick Roell Z250 se siloměrem o maximální kapacitě 10 kN viz Obr. 31.



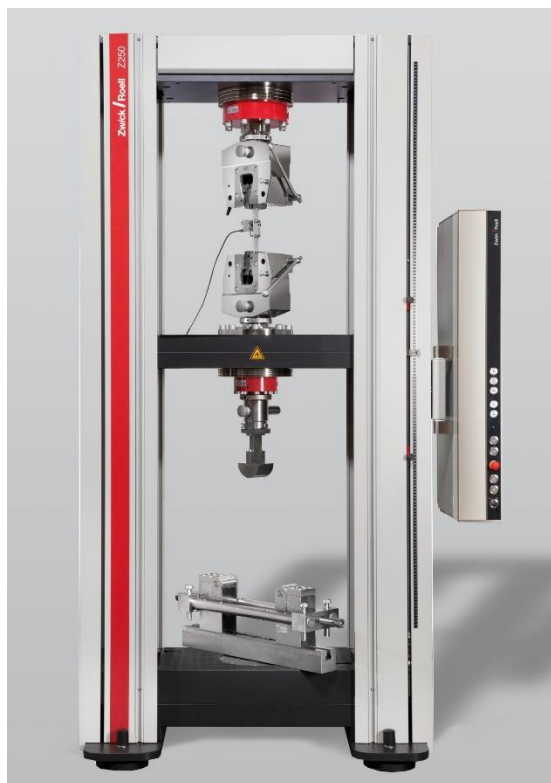
Obrázek 31 Zwick Roell Z250

Do testovacího zařízení je zaimplementována ohřívací pec, viz Obr. 32. Pomocí této pece je možné realizovat zkoušky do teplot 1200 °C. Při realizaci zkoušek za vyšších teplot je po dosažení definované teploty 10 min prodleva pro vyrovnání teplot v objemu vzorku a upínacích elementů. K minimalizaci tepelných ztrát je využito tepelné izolace a k měření je zapotřebí speciálně upravené kamery, která může krátkodobě operovat za takovýchto teplot.



Obrázek 32 Zkušební sestava pro zkoušky za vyšších teplot

Pro záporné teploty pod bodem mrazu bylo použito obdobné zařízení se servo-elektrickým pohonem od Zwick Roell o silové kapacitě 250 kN s rychlostí posuvu 0,6 mm/min viz Obr. 33.



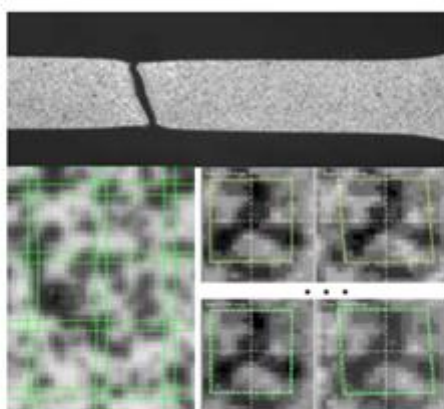
Obrázek 33 Testovací zařízení Zwick Roell Z250

Pro simulaci kryogenních podmínek a dosažení takto nízké teploty, konkrétně $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, bylo využito nádoby, do které se nalil kapalný dusík, viz obr. 34.



Obrázek 34 Tahová zkouška v kapalném dusíku

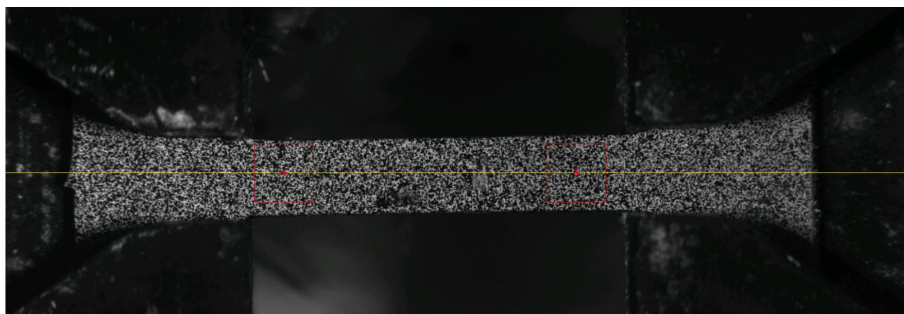
Zkoušky tahem byly vyhodnoceny pomocí metody DIC, konkrétně systémem ARAMIS. Ten na vzorku sleduje různě šedé pixely stochastickém vzoru, viz Obr. 35, který je nastříkán na zkoušeném vzorku, na snímcích zaznamenaných během zkoušky. Po sobě jdoucí obrazy jsou mezi sebou porovnávány a je detekován posun vybraného bodu. Jelikož nalezení jediného bodu je velmi obtížné, je namísto toho sledována oblast několika bodů (v systému ARAMIS nazývána fasetou). Každá faseta má unikátní rozdělení úrovní šedé (tj. světlé a tmavé pixely o různé světelné intenzitě). Za předpokladu, že se úroveň šedé jednotlivých faset během zkoušky nemění, je jednotlivá faseta nalezena jak v referenčním, tak ve všech následujících snímcích. Ze změny pozice a tvaru sledované fasety se dají vypočítat veličiny jako posun, povrchové přetvoření a další.



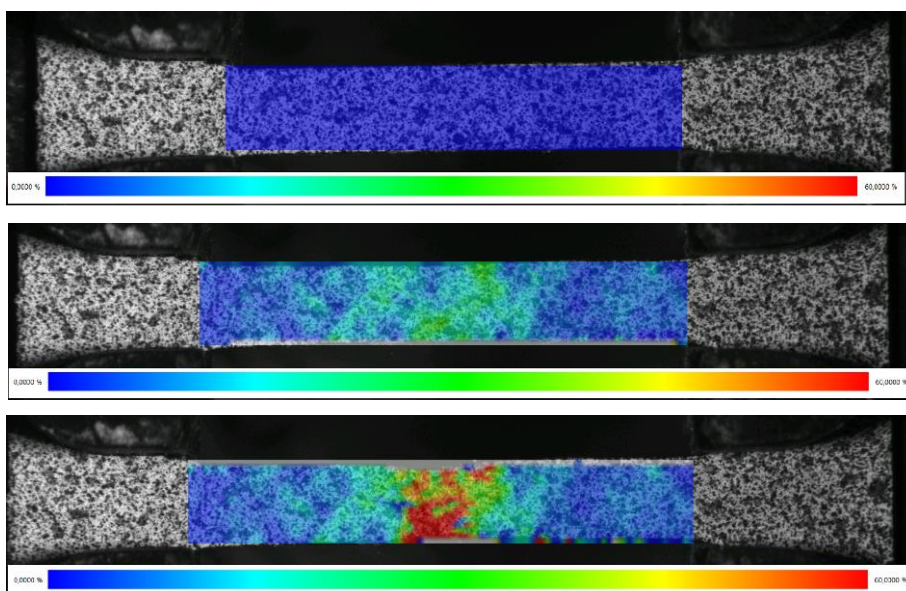
Obrázek 35 Deformace faset

Ukázka naneseného stochastického vzoru vytvořených faset vlevo dole a vpravo dole se lze pozorovat deformované fasety v průběhu nebo na konci zkoušky.

Provedení zkoušek odpovídalo normám ČSN EN ISO 6892-1: Kovové materiály – Zkoušení tahem – Část 1: Zkušební metoda za pokojové teploty a ČSN EN ISO 6892-2 pro zkoušení za zvýšených teplot. Avšak tyto normy nepočítají se zkoušením miniaturních těles. Pro tyto účely byl vytvořen a akreditován postup ŘD 2/30. Pro snímání deformace byl použit optický systém od společnosti Zwick Roell s použitou měrnou délkou virtuálního extenzometru 8 mm, který taktéž pracuje na základě metody digitální obrazové korelace. Obrázek 36 zachycuje počátek zkoušky a na Obrázku 37 lze vidět vyvolané napětí v průběhu zkoušky.



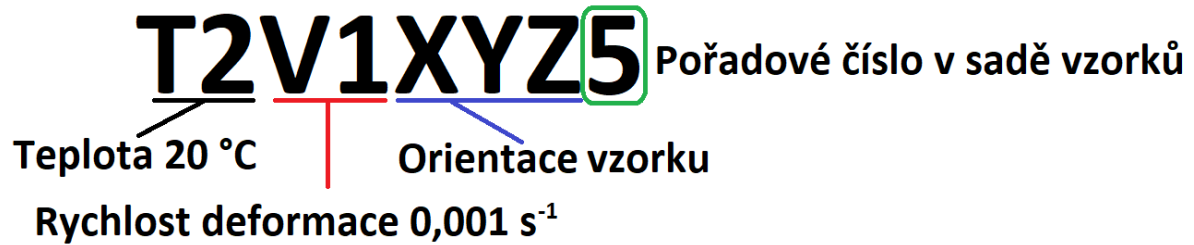
Obrázek 36 Příklad snímání deformace virtuálním extenzometrem



Obrázek 37 Průběh snímání pomocí metody DIC

9.1 Výsledky zkoušky tahem

Pro přehlednost značení vzorků rozdělovalo 4 testované teploty (T1-T4) a 3 deformační rychlosti (V1-V3) zatěžování pro orientace vzorků v obou rovinách (XYZ, ZYX) viz Obr. 38. Na každou zkoušku bylo vyčleněno 5 vzorků z důvodu běžně pozorovatelné pórovitosti při depozici vzorku za pomoci 3D tisku, jež měla na zkoušky negativní vrubové účinky.



Obrázek 38 Příklad značení vzorků při tahové zkoušce

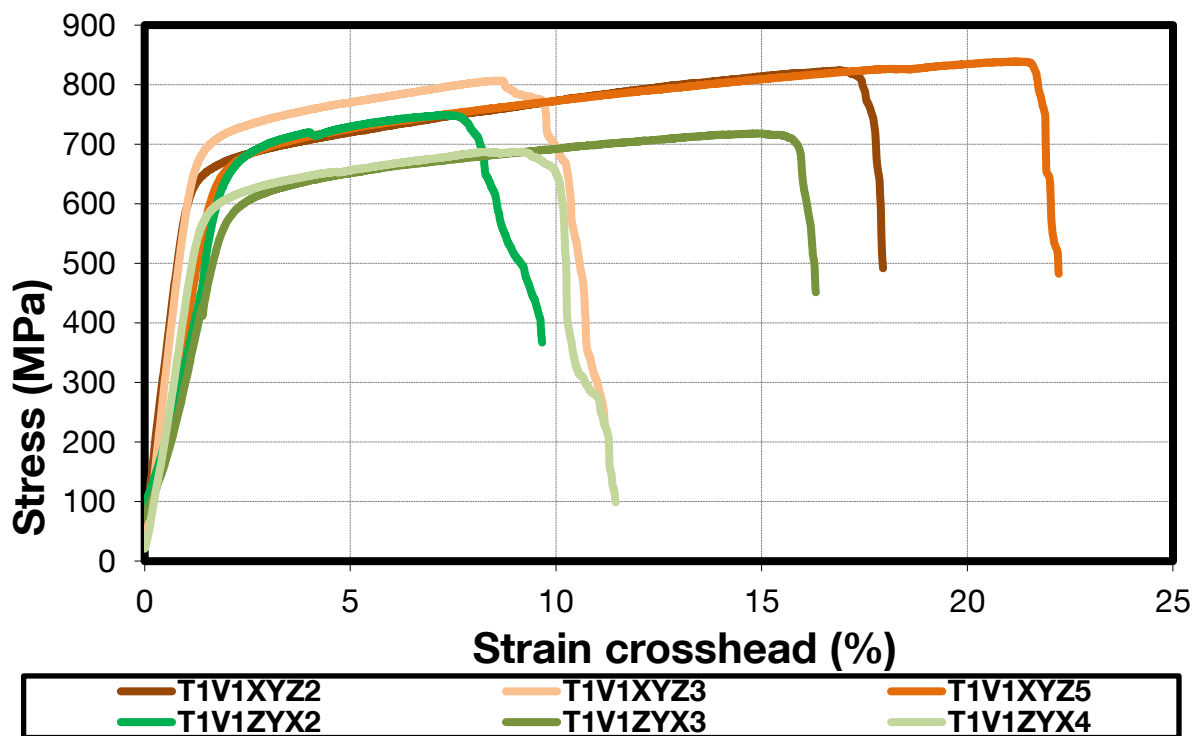
Vyhodnocením zkoušky tahem byly získány informace o tažnosti A, kontrakci Z, mezi pevnosti R_m , smluvní mezi kluzu $R_{p0,2}$, jejich průměru a směrodatné odchylce.

9.1.1 Zkouška tahem za snížené teploty

Výsledky zkoušky tahem za snížené teploty jsou popsány v Tab 5 a pro názornost vyobrazeny v Grafu 3.

Tabulka 5 Výsledky zkoušky tahem při -196 °C

Označení vzorku	Teplota [°C]	R _{p0,2} [MPa]	R _m [MPa]	A _g [%]	A [%]	Z [%]	Strain rate
T1V1XYZ1	-196	-	957	-	17,9	36	0,001
T1V1XYZ2	-196	-	824	-	12,4	30	0,001
T1V1XYZ3	-196	-	807	-	13,3	25	0,001
T1V1XYZ4	-196	-	672	-	14,0	19	0,001
T1V1XYZ5	-196	-	839	-	10,1	25	0,001
Průměr			820	-	14	27	-
Směrodatná odchylka			101,413	-	2,83	6,190335	-
T1V1ZYX1	-196	-	761	-	32,6	27	0,001
T1V1ZYX2	-196	-	749	-	19,1	21	0,001
T1V1ZYX3	-196	-	718	-	20,3	23	0,001
T1V1ZYX4	-196	-	687	-	13,8	36	0,001
T1V1ZYX5	-196	-	566	-	11,8	19	0,001
Průměr			696	-	20	25	-
Směrodatná odchylka			78,23351	-	8,16	6,604023	-



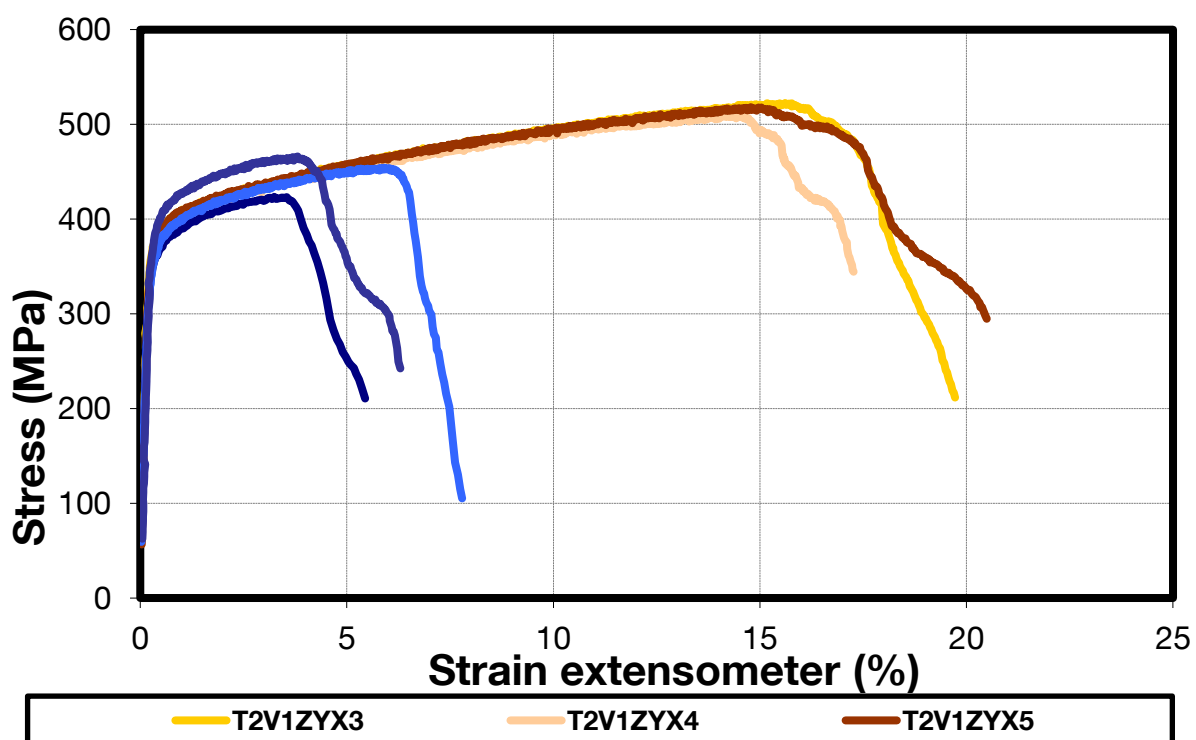
Graf 3 Zkouška tahem při -196 °C

9.1.2 Zkouška tahem za pokojové teploty

Výsledky zkoušky tahem za pokojové teploty jsou popsány v Tab 6 a pro názornost vyobrazeny v Grafu 4.

Tabulka 6 Výsledky zkoušky tahem při pokojové teplotě

Označení vzorku	Teplota [°C]	R _{p0,2} [MPa]	R _m [MPa]	A _g [%]	A [%]	Z [%]	Strain rate
T2V1ZYX1	23	382	533	19,0	23,0	31	0,001
T2V1ZYX2	23	370	468	8,5	11,2	30	0,001
T2V1ZYX3	23	382	522	15,4	19,6	33	0,001
T2V1ZYX4	23	380	511	13,9	17,1	35	0,001
T2V1ZYX5	23	379	518	14,5	20,3	42	0,001
Průměr		379	511	14	18	34	-
Směrodatná odchylka		5,18	25,02	3,77	4,47	4,63	-
T2V1XYZ1	23	361	423	3,0	5,3	15	0,001
T2V1XYZ2	23	367	454	5,7	7,7	15	0,001
T2V1XYZ3	23	364	388	1,5	2,8	11	0,001
T2V1XYZ4	23	325	331	0,4	3,5	13	0,001
T2V1XYZ5	23	398	466	3,5	6,1	24	0,001
Průměr		363	412	3	5	16	-
Směrodatná odchylka		25,67	54,88	2,00	2,01	4,93	-



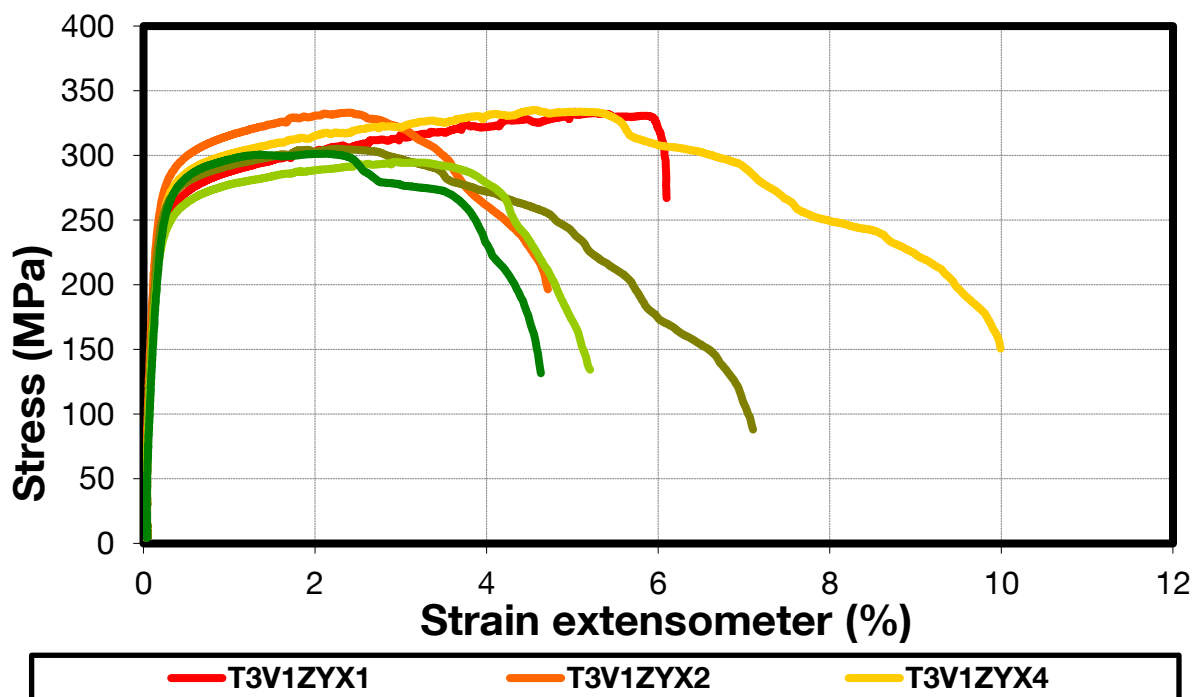
Graf 4 Zkouška tahem při pokojové teplotě

9.1.3 Zkouška tahem za teploty 400 °C

Výsledky zkoušky tahem za teploty 400 °C jsou popsány v Tab 7 a pro názornost vyobrazeny v Grafu 5.

Tabulka 7 Výsledky zkoušky tahem při 400 °C

Označení vzorku	Teplota [°C]	R _{p0,2} [MPa]	R _m [MPa]	A _g [%]	A [%]	Z [%]	Strain rate
T3V1ZYX1	400	260	334	4,8	5,9	24	0,001
T3V1ZYX2	400	288	333	2,2	4,6	17	0,001
T3V1ZYX3	400	289	325	1,3	1,5	16	0,001
T3V1ZYX4	400	278	335	4,4	9,9	22	0,001
T3V1ZYX5	400	279	379	11,8	16,3	28	0,001
Průměr		279	341	5	8	22	-
Směrodatná odchylka		11,52	21,37	4,10	5,71	5,25	-
T3V1XYZ1	400	270	324	3,9	6,7	18	0,001
T3V1XYZ2	400	272	305	2,1	7,1	18	0,001
T3V1XYZ3	400	254	295	2,7	5,1	19	0,001
T3V1XYZ4	400	276	301	1,9	4,5	18	0,001
T3V1XYZ5	400	277	339	4,1	4,2	12	0,001
Průměr		270	313	3	6	17	-
Směrodatná odchylka		9,36	18,03	1,02	1,27	2,63	-



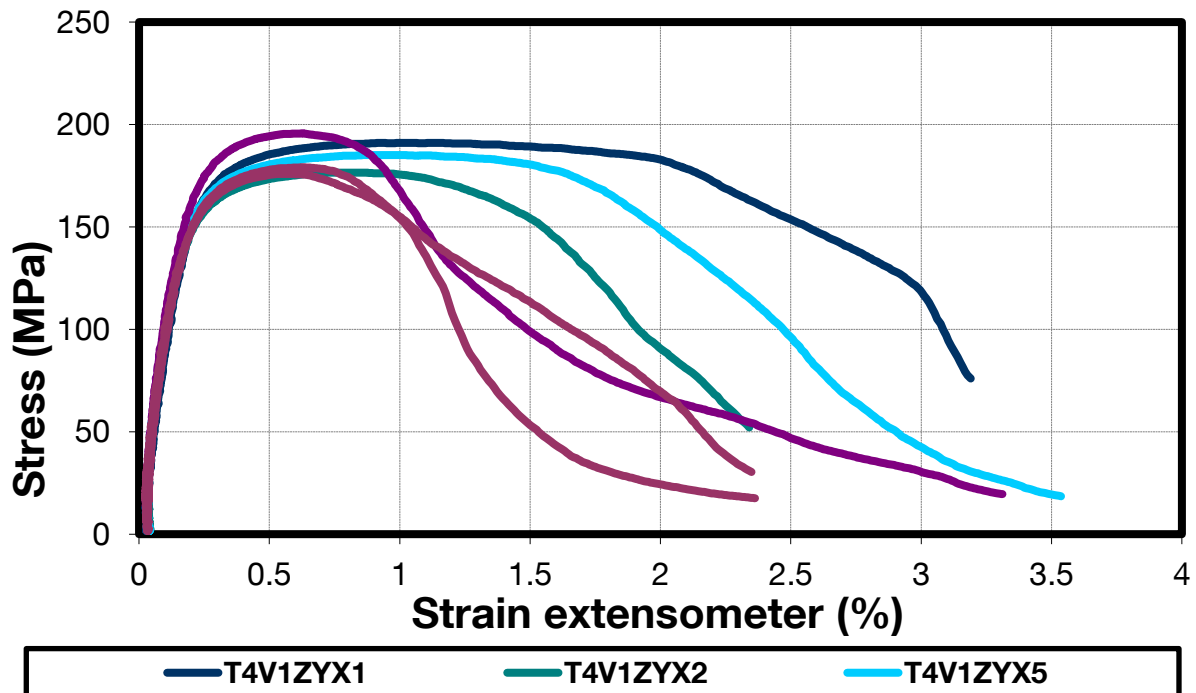
Graf 5 Zkouška tahem při 400 °C

9.1.4 Zkouška tahem za teploty 800 °C

Výsledky zkoušky tahem za teploty 800 °C jsou popsány v Tab 8 a pro názornost vyobrazeny v Grafu 6.

Tabulka 8 Výsledky zkoušky tahem při 800 °C

Označení vzorku	Teplota [°C]	R _{p0,2} [MPa]	R _m [MPa]	A _g [%]	A [%]	Z [%]	Strain rate
T4V1ZYX1	800	182	191	0,9	3,1	2	0,001
T4V1ZYX2	800	168	177	0,7	2,3	2	0,001
T4V1ZYX3	800	179	189	0,8	4,1	5	0,001
T4V1ZYX4	800	176	186	0,8	2,5	0	0,001
T4V1ZYX5	800	175	185	0,7	3,5	5	0,001
Průměr		176	186	1	3	3	-
Směrodatná odchylka		5,17	5,61	0,10	0,74	1,98	-
T4V1XYZ1	800	190	196	0,4	3,3	0	0,001
T4V1XYZ2	800	170	176	0,4	2,3	1	0,001
T4V1XYZ3	800	174	179	0,4	2,3	0	0,001
T4V1XYZ4	800	167	167	0,3	3,1	0	0,001
T4V1XYZ5	800	181	185	0,4	1,0	0	0,001
Průměr		176	181	0	2	0	-
Směrodatná odchylka		9,11	10,61	0,07	0,90	0,52	-



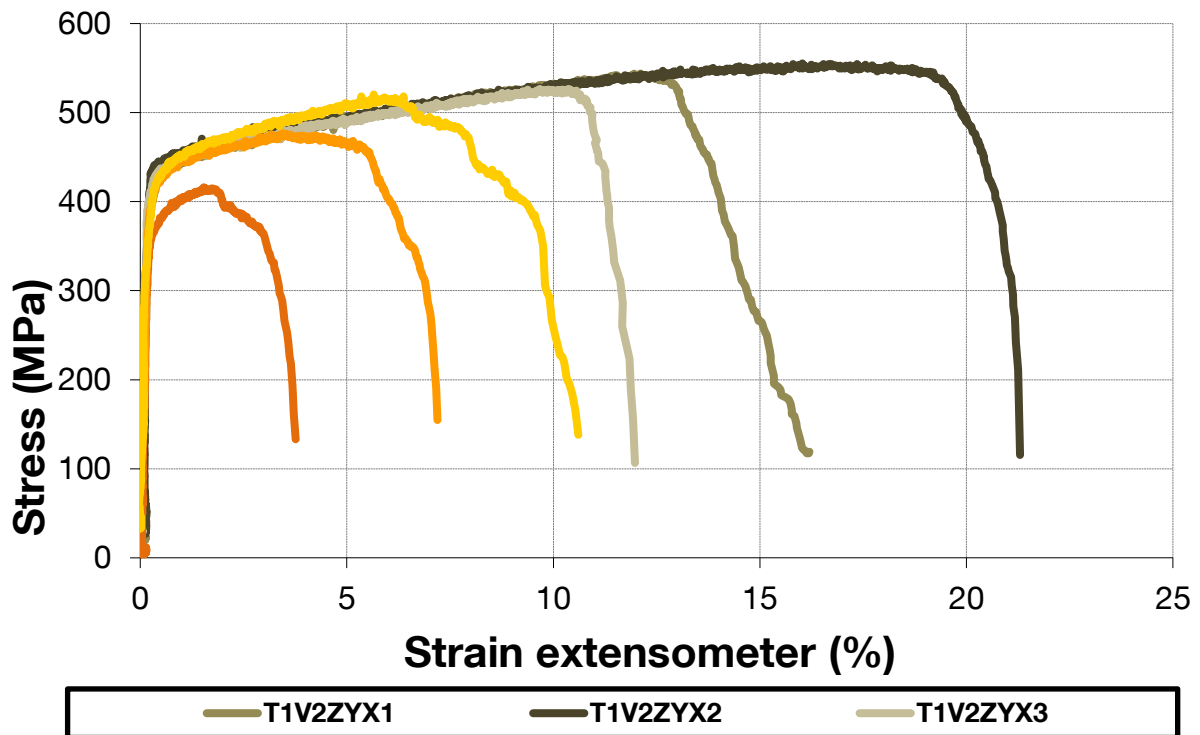
Graf 6 Zkouška tahem při 800 °C

9.1.5 Dynamická zkouška tahem

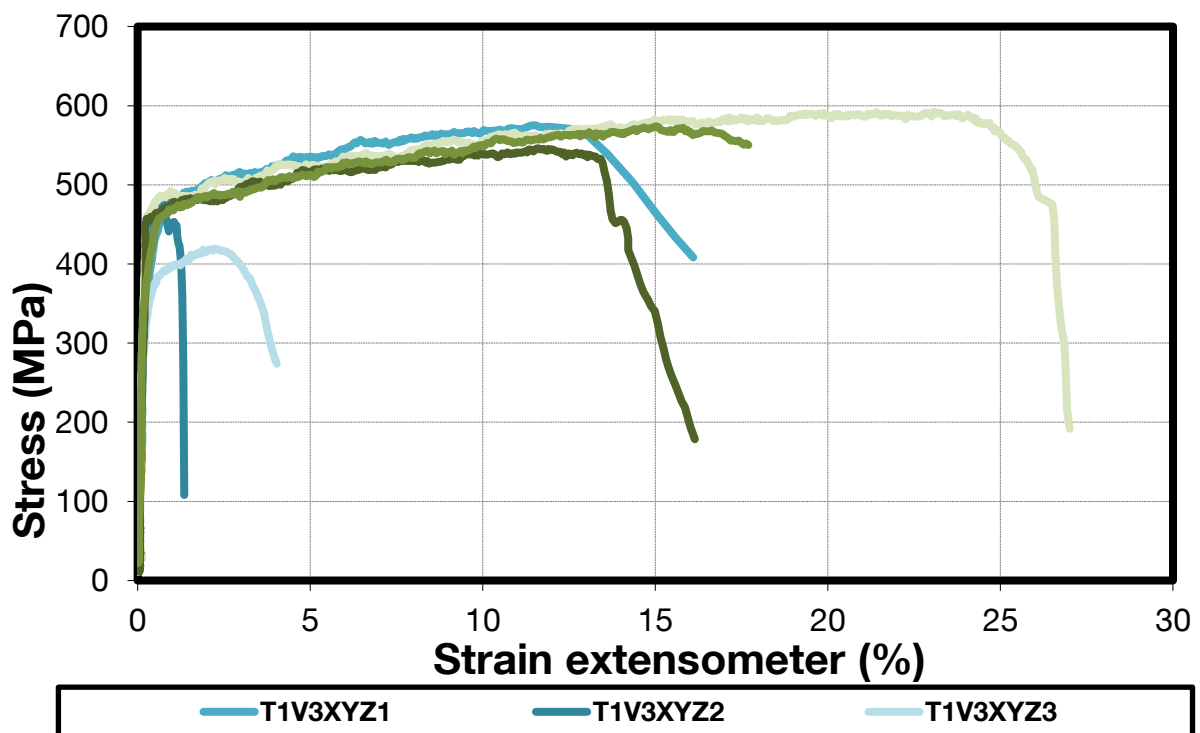
Výsledky zkoušky tahem při různých rychlostech deformace jsou popsány v Tab 9 a pro názornost vyobrazeny v Grafu 7 a 8.

Tabulka 9 Výsledky zkoušky tahem při zvýšených rychlostech deformace

Označení vzorku	Teplota [°C]	R _{p0,2} [MPa]	R _m [MPa]	A _g [%]	A [%]	Z [%]	Strain rate
T1V2ZYX1	23	421	544	11,8	16,1	28	1
T1V2ZYX2	23	443	555	15,7	21,2	29	1
T1V2ZYX3	23	434	526	10,1	11,9	26	1
Průměr		433	542	13	16	28	-
Směrodatná odchylka		11,07	14,42	2,89	4,67	1,51	-
T1V2XYZ1	23	372	416	1,3	3,7	15	1
T1V2XYZ2	23	419	477	3,2	7,1	27	1
T1V2XYZ3	23	424	520	5,4	10,5	30	1
Průměr		405	471	3	7	24	-
Směrodatná odchylka		28,72	52,33	2,04	3,42	7,87	-
Označení vzorku	Teplota [°C]	R _{p0,2} [MPa]	R _m [MPa]	A _g [%]	A [%]	Z [%]	Strain rate
T1V3ZYX1	23	470	592	22,8	26,9	43	10
T1V3ZYX2	23	458	546	11,3	16,0	29	10
T1V3ZYX3	23	416	574	14,8	17,4	35	10
Průměr		448	571	16	20	35	-
Směrodatná odchylka		28,56	23,36	5,89	5,92	7,16	-
T1V3XYZ1	23	408	575	11,2	15,9	26	10
T1V3XYZ2	23	444	477	0,5	1,3	20	10
T1V3XYZ3	23	360	419	2,0	3,9	20	10
Průměr		404	490	5	7	22	-
Směrodatná odchylka		42,09	79,04	5,80	7,79	3,07	-



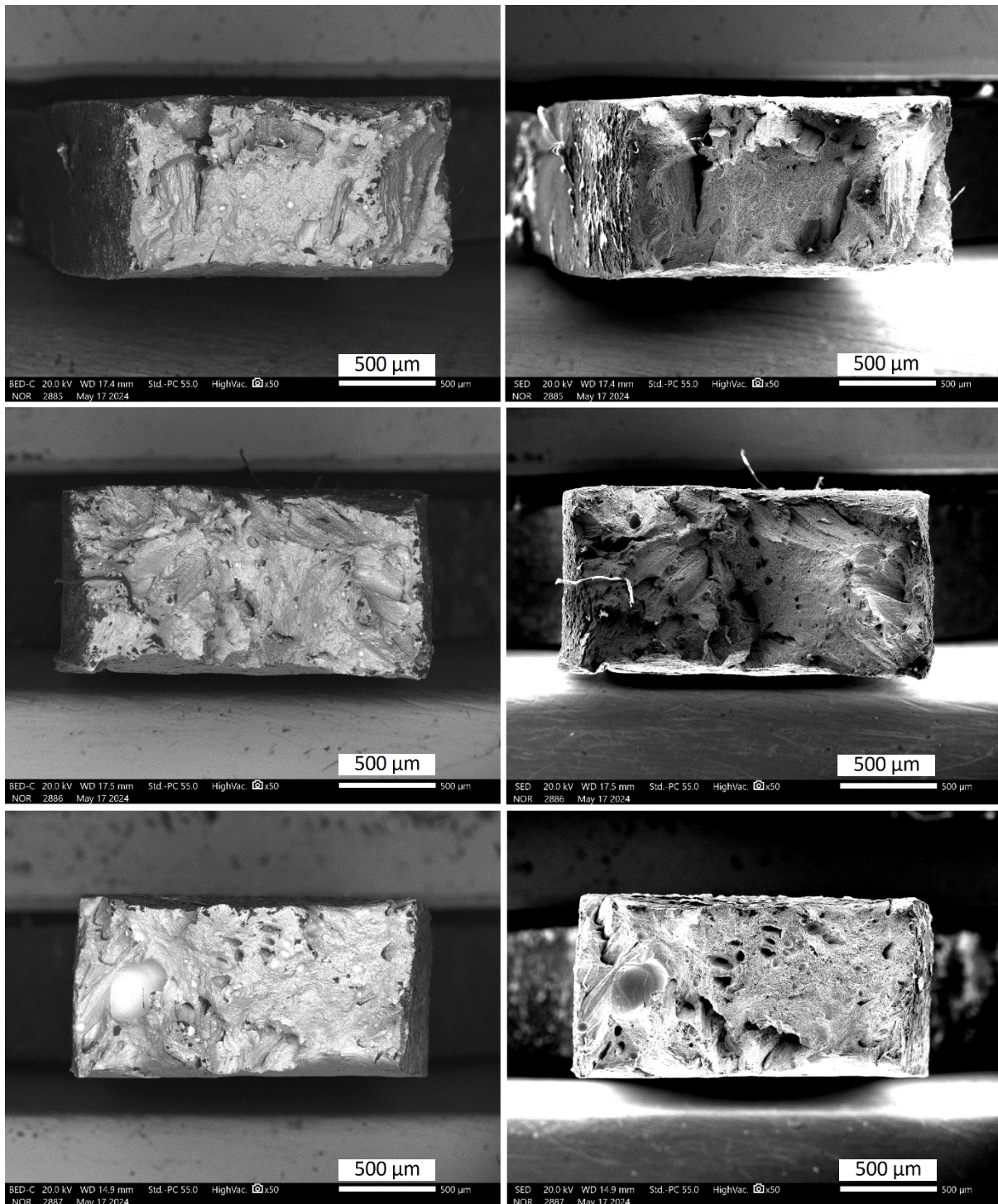
Graf 7 Zkouška tahem při rychlosti deformace 1 s⁻¹



Graf 8 Zkouška tahem při rychlosti deformace 10 s⁻¹

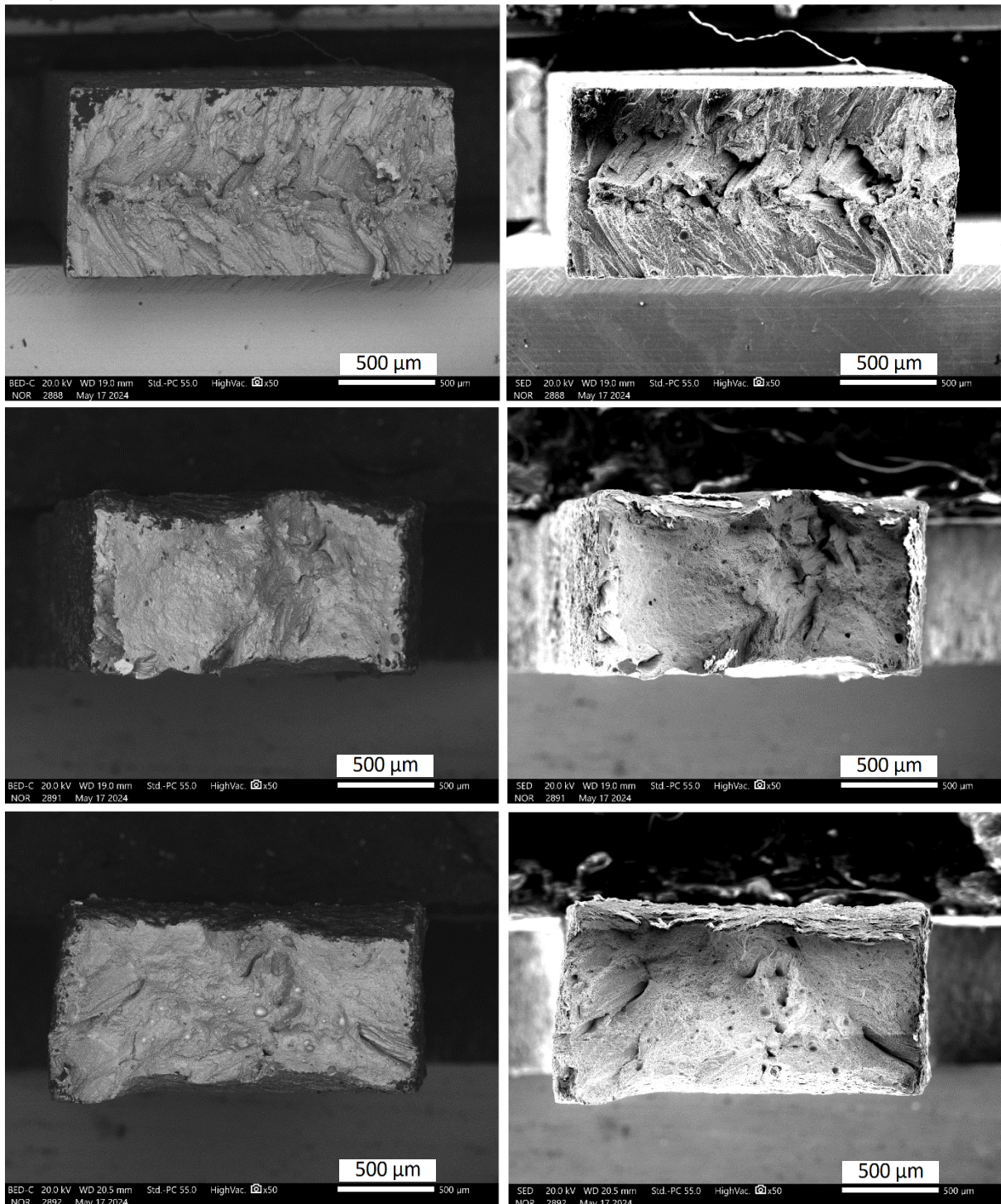
9.2 Fraktografie

Snímky lomů tahové zkoušky byly vyfoceny na skenovacím elektronovém mikroskopu. Pro každou rychlost deformace, teplotu a orientaci byl vyselektován jeden vzorek. Celkem bylo pozorováno 12 lomů. Lomy byly pozorovány metodou zpětně odražených elektronů (na Obrázku 39-42 vlevo) a sekundárních elektronů (vpravo). Z hlediska makrografie při kvazistatickém zatěžování do pokojové teploty byla pozorována velmi podobná morfologie lomových ploch. Jednalo se vždy o tvárné porušení. Při vyšších teplotách se začínaly objevovat



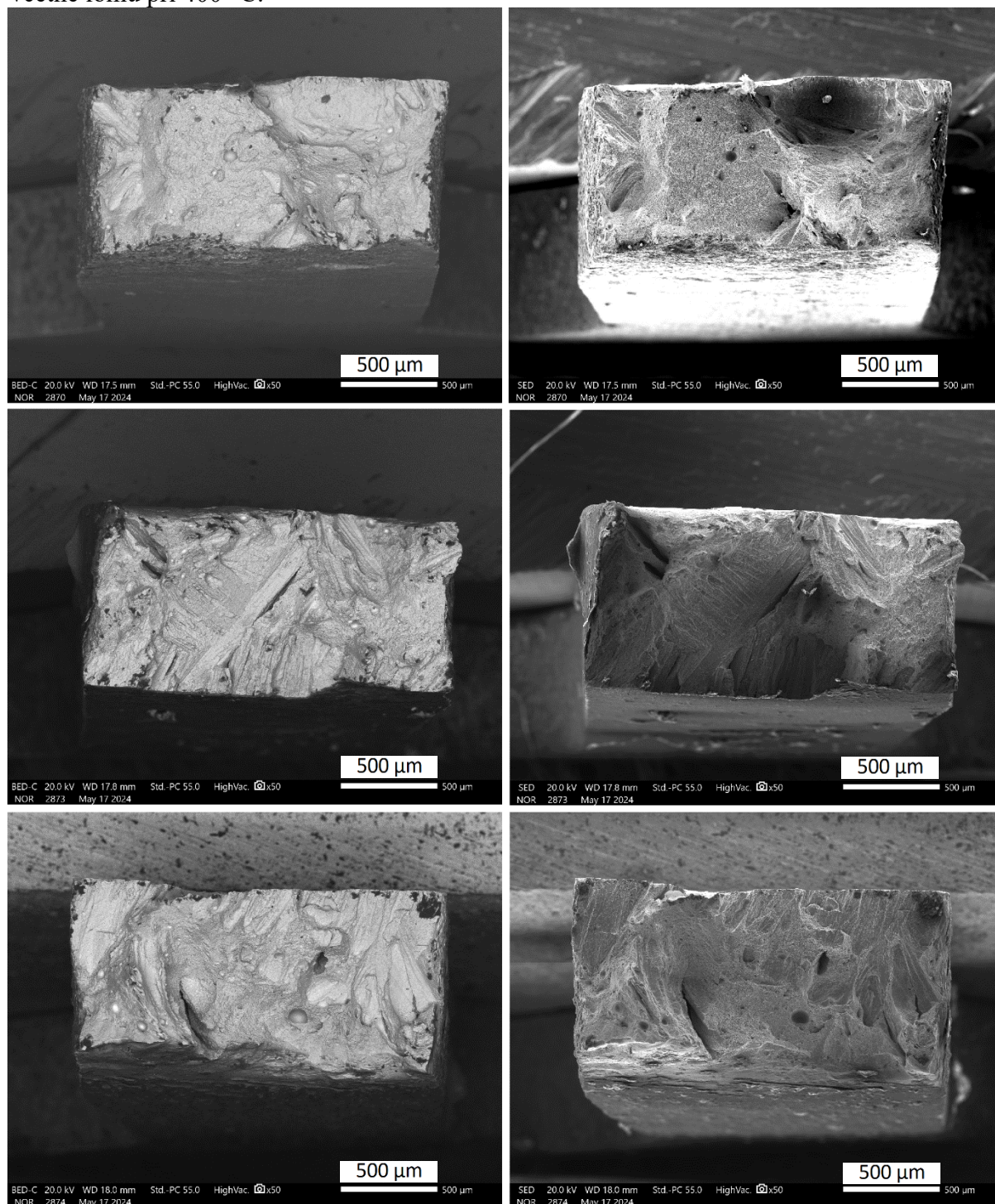
Obrázek 39 Fraktografie směr ZYX: nahoře T-196 °C; uprostřed T20 °C; dole T400 °C lomy smíšené.

Zásadní změny byly pozorovány při teplotě 800 °C, kde se morfologie tvárného lomu zcela změnila na štěpný (viz Obr 40). Pozoruhodný je směr porušení, jelikož směřuje od krajů do středu pod úhlem. S vyšší rychlostí deformace se lomová plocha taktéž měnila, nicméně lom stále vykazoval známky houževnatého porušení, což lze potvrdit i tvorbou krčku (uprostřed a dole).



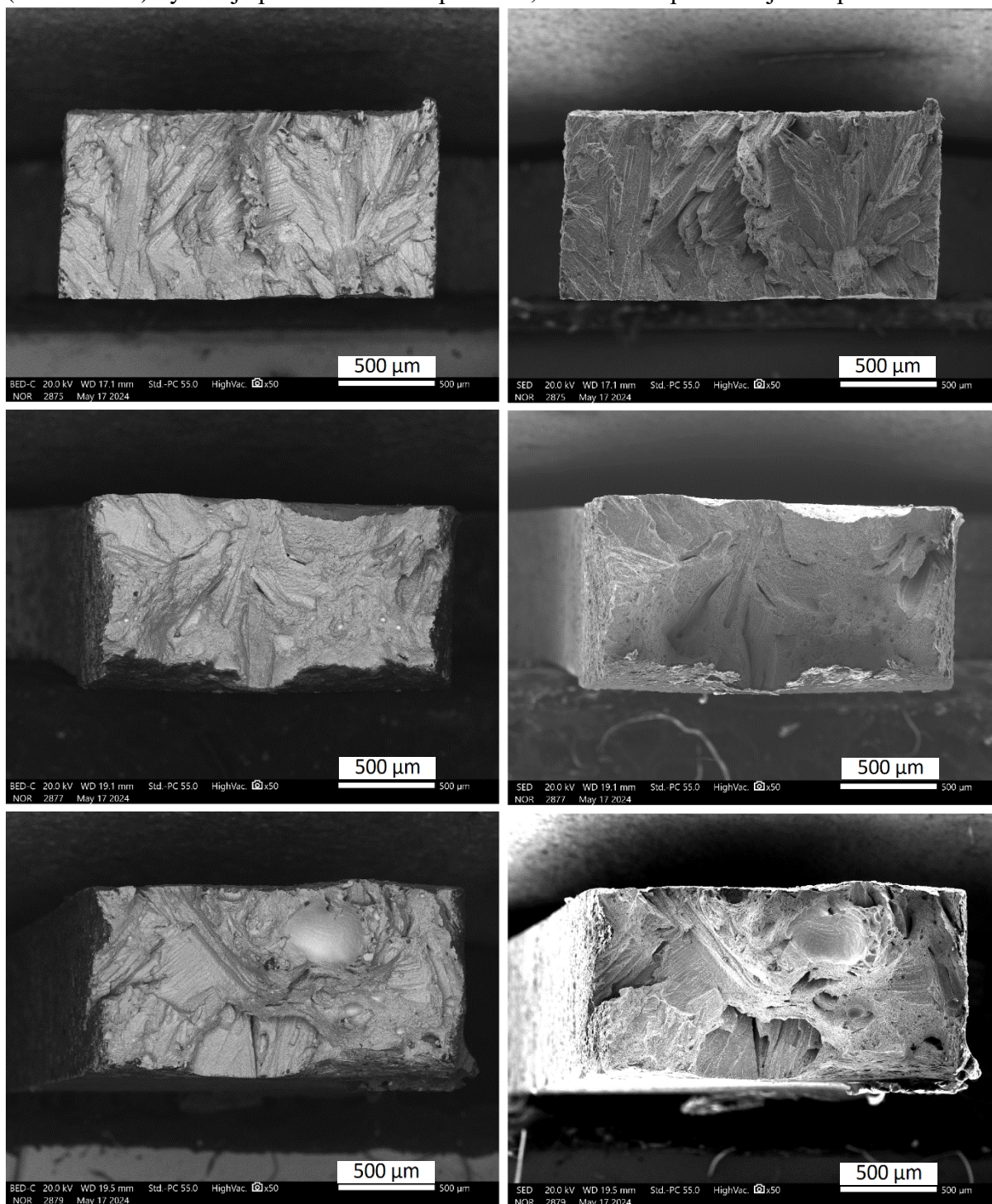
Obrázek 40 Fraktografie směr ZYX, přibližní 50x: nahoře T800 °C; uprostřed strain rate 1; dole strain rate 10

Pro kolmý směr XYZ fraktografie byla obdobná. Nicméně zde se projevují nepatrné změny již při pokojové teplotě. Při porovnání vrchního snímku s prostředním na Obr. 41 (teplota $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$), lze pozorovat odlišnou morfologii. Lomy stále jeví známky plastického porušení, včetně lomu při $400\text{ }^{\circ}\text{C}$.



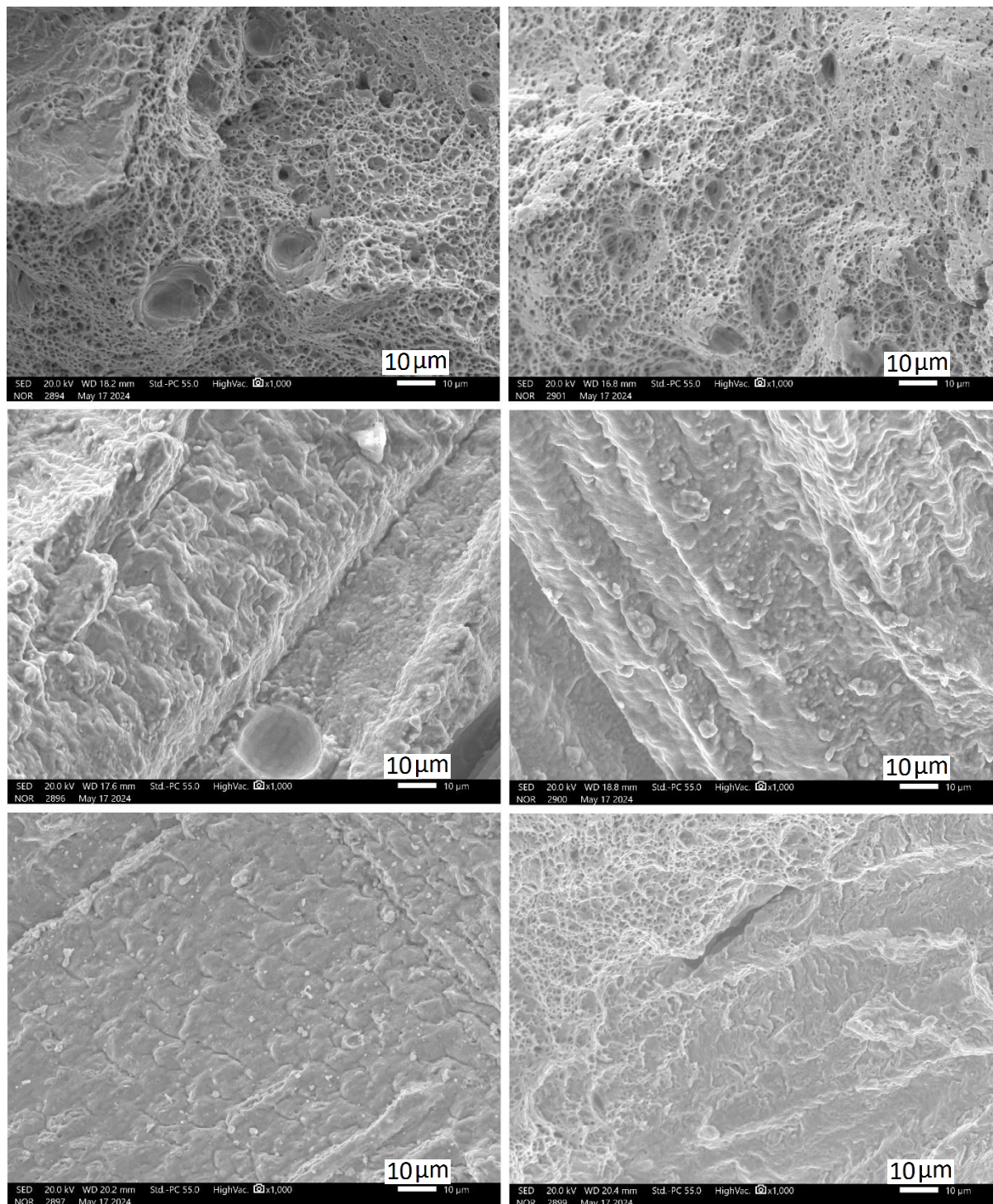
Obrázek 41 Fraktografie směr XYZ, přiblížení 50x: nahoře T-196 °C; uprostřed T20 °C; dole T400 °C

Obrázek 42 znovu vykazuje stejné chování za teploty 800 °C a za zvýšené rychlosti deformace, iniciace lomu probíhá z různých míst. Rychlost deformace má v tomto směru též větší vliv, než v předchozím směru a změny jsou pozorovány výraznější, lom při rychlosti deformace 10 s⁻¹ (Obr 42 dole) vykazuje převážně křehké porušení, iniciátorem porušení je zde pór.



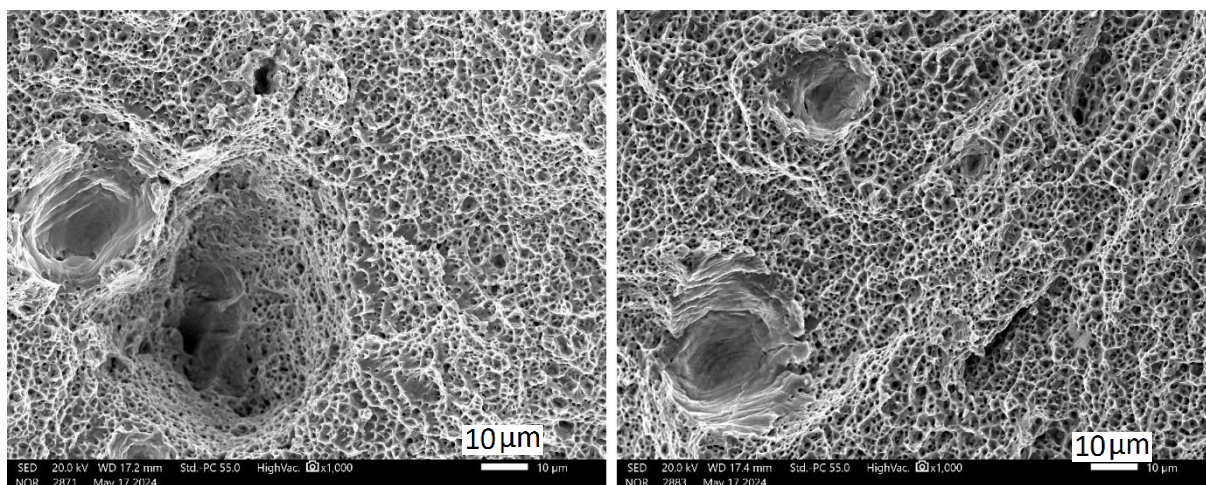
Obrázek 42 Fraktografie směr XYZ, přibližní 50x: nahoře T800 °C; uprostřed strain rate 1; dole strain rate 10

Díky detailnějšímu Obrázku 43 dochází k potvrzení tvrzení, že za pokojové teploty dochází ke tvárnému porušení, můžeme pozorovat důlkovitou morfologii transkrystalického houževnatého lomu. Naopak vyšší teplota a rychlost deformací má za následek vznik striačních pásů, což naznačuje křehký způsob porušení. Ve směru YZX pro rychlost deformace 10 s^{-1} lze pozorovat přechod mezi oběma způsoby porušení.



Obrázek 43 Fraktografie směr XYZ vlevo, YZX vpravo, přiblížení 1000x: nahoře T20 °C; uprostřed T800 °C; dole strain rate 10 s^{-1}

Důlkovitou morfologií můžeme pozorovat v obou směrech zejména v případě porušení za nízkých teplot. Tato morfologie je typická pro tvárné porušení.



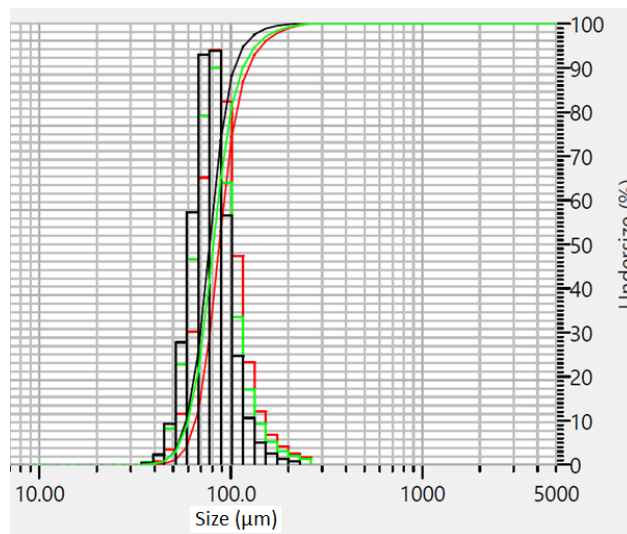
Obrázek 44 Fraktografie směr XYZ vlevo, YZX vpravo při přiblížení 1000x u vzorku testovaného za teploty $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$

10 Sumarizace výsledků a jejich diskuse

Předmětem zkoumání byla Cantorova slitina, tedy slitina prvků Co, Cr, Fe, Mn, Ni v ekvatomárním poměru. Jedná se o slitinu s vysokou entropií a podle [2] ji lze zařadit do skupiny 3D přechodných ocelových slitin. V průběhu experimentu byly vzorky deponované metodou DED zkoumány v tištěném stavu pomocí optického mikroskopu a skenovacího elektronového mikroskopu. Byly provedeny zkoušky mechanických vlastností za dynamického namáhání, měření tvrdosti, lomová a chemická analýza.

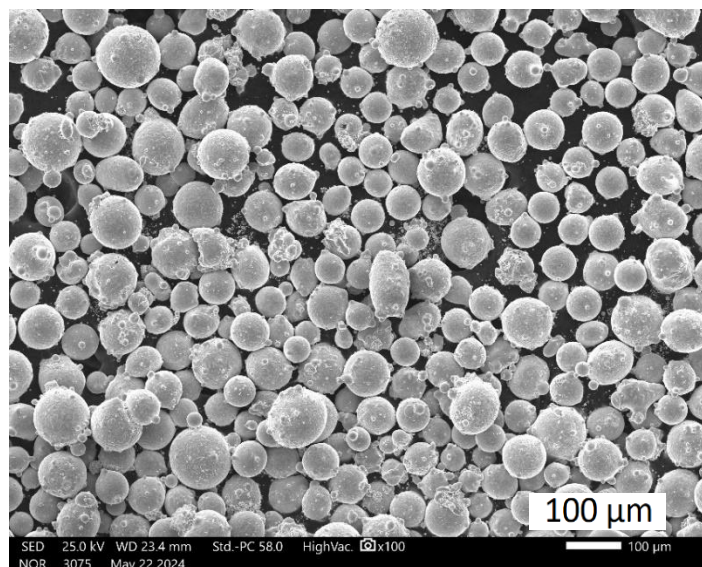
V první části experimentu byl zkoumán vstupní materiál. Jelikož metoda DED umí pracovat pouze s určitou frakcí jemného prášku, bylo provedeno měření velikosti a distribuce částic. Následně byl prášek zkoumán pod elektronovým mikroskopem, kde byla určena kulovitost částic a pomocí EDS analýzy určeno chemické složení.

Částicová analýza proběhla pomocí zařízení Horiba Partica LA-960v2. Pomocí difrakční analýzy byla změřena distribuce částic, ta odpovídala rozpětí $40 \div 115 \mu\text{m}$, viz Obr. 45.



Obrázek 45 Distribuce částic

Distribuce a velikost částic odpovídá požadovaným hodnotám pro metodu DED. Stejně tak částice vykazují dobrou kulovitost, viz Obr. 46.



Obrázek 46 SEM foto částic prášku, přiblížení 100x

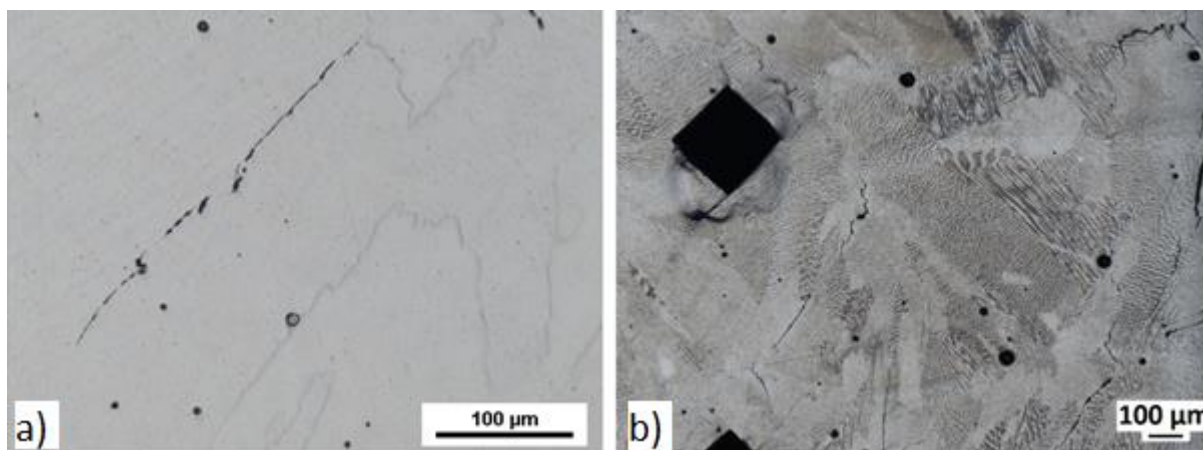
Měření EDS analýzou poskytlo informaci o chemickém složení. Obsah chemických prvků je následující viz Tab 10.

Tabulka 10 Chemické složení dodaného prášku

Prvek	Hmotnostní %	Atomární %	Chyba %
Cr	20.04	21.53	1.57
Mn	22.6	22.98	1.49
Fe	20.28	20.28	1.95
Co	19.16	18.16	2.22
Ni	17.92	17.05	2.38

Po ověření dodaného materiálu byl prášek deponován v zařízení Insstek MX-600 pomocí metody přímé depozice. Při tisku byl použit proces DMT, jež udržuje stále stejnou výšku vrstvy a to 800 μm . Výkon laseru dosahoval hodnot v rozmezí od 800 do 900 W a strategie tisku byla ZigZag link. Tisk probíhal bez ochranné atmosféry, hnací plyn prášku byl argon. Výtisk byl deponován na platformu z oceli C45. Výtisk umožňoval odebrání 61 vzorků k dalším analýzám pomocí elektroerozivního obrábění. Z toho 60 vzorků bylo určeno na zkoušky tahem.

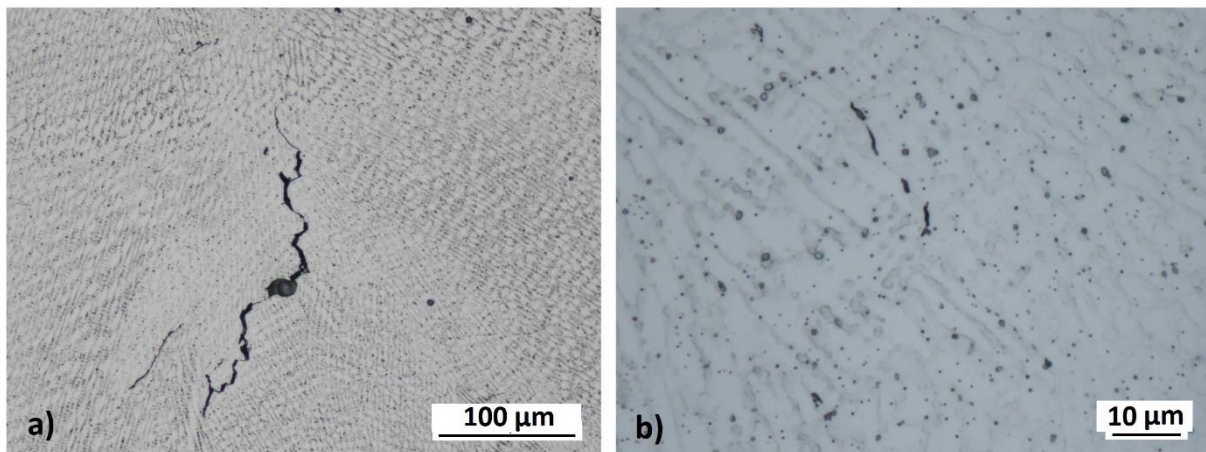
Na vzorku 20x10x5 podle roviny ZYX byla provedena metalografická analýza, viz Obr. 47. Ta byla provedena na nejprve na optickém, poté na elektronovém mikroskopu. Následně na tomto vzorku bylo provedeno ještě měření tvrdosti a v závěru byl vzorek naleptán. K leptání bylo využito 20 ml HCl a 4 ml H₂O₂.



Obrázek 47 Mikrostruktura, zvětšení 200x, a) bez naleptání, b) po naleptání

Již před naleptáním struktury bylo možné pozorovat mikrostrukturní vady, viz Obr. 46 a) znázorňující mikrotrhlinu a jsou zde vidět i póry. Trhliny pozorované ve vzorku jsou solidifikační, ty vznikají při tuhnutí deponované vrstvy, póry jsou při 3D tisku do určité míry běžný jev. Lepší optimalizace procesu by mohla přispět ke snížení pórovitosti a stejně tak zmírnit výskyt trhlín. Použití přehřívající platformy by mohlo mít též příznivý vliv, to se ale při optimalizaci parametrů nezdálo za nutné.

Obr. 48 znázorňuje růst trhliny po hranici zrna a je zde vyobrazena tvorba dendritů při tuhnutí.



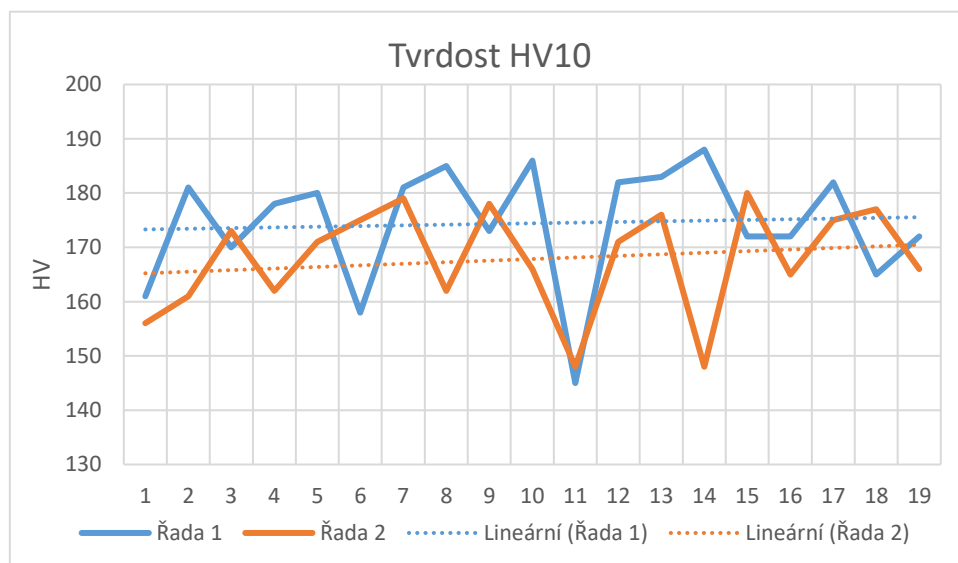
Obrázek 48 Mikrostruktura, a) trhlina, zvětšení 200x, b) dendritická struktura, zvětšení 1000x

Měření chemického složení proběhlo ve dvou řadách. Hodnoty v obou řadách jsou téměř totožné, tudíž můžeme konstatovat, že chemické složení napříč vzorkem je homogenní viz Tab. 11.

Řada 1				Řada 2			
Prvek	Hmotnostní %	Atomární %	Chyba %	Prvek	Hmotnostní %	Atomární %	Chyba %
Cr	20.81	22.36	1.86	Cr	20.67	22.22	1.87
Mn	20.15	20.49	1.87	Mn	19.98	20.32	1.88
Fe	21.24	21.24	2.32	Fe	21.32	21.34	2.33
Co	19.84	18.81	2.59	Co	19.92	18.89	2.62
Ni	17.96	17.09	2.86	Ni	18.11	17.23	2.87

Tabulka 11 Chemické složení napříč vzorkem

Ve stejných řadách jako proběhlo měření chemického složení, byla vyhodnocována i tvrdost. Nejvyšší hodnoty tvrdosti dosahují 188 HV, což dle [48] odpovídá deponovaným vzorkům metodou DED, avšak vzorky deponované metodou SLM [48] dosahovali 212 HV. Zároveň průměrná hodnota 170 HV je stále vyšší než 160 HV, což je hodnota tvrdosti litých vzorků.



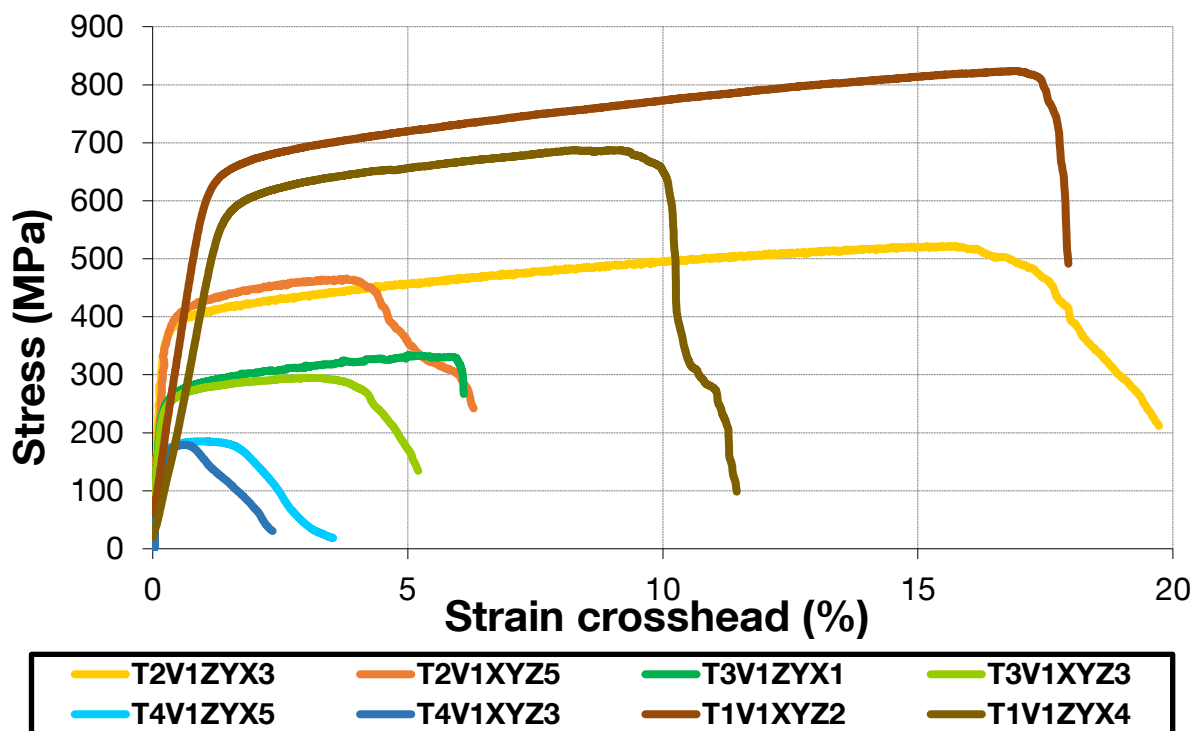
Graf 9 Naměřené hodnoty tvrdosti

Zkouška tahem udává informace o mechanických vlastnostech materiálu, jako je mez pevnosti, tažnost a kontrakce. Zkouška tahem byla provedena na 3 různých zařízeních z důvodu 4 různých zkoušených teplot a 3 různých rychlostí deformace. Testované vzorky byly odebrány z dvou rovin, a to z roviny XYZ a ZYX. Dle [49] získané hodnoty meze pevnosti dosahují vyšších hodnot než litý stav, avšak ve srovnání s [50] nedosahuje takových hodnot, jako metoda 3D tisku SLM. Zároveň v publikaci [51] je dosaženo vyšší tažnosti s použitím stejné technologie, nižší tažnost v tomto případě způsobuje vyšší porozita. Průměrné velikosti naměřených hodnot jsou uvedeny v Tabulce 12.

Tabulka 12 Sumarizace výsledků ze zkoušky tahem

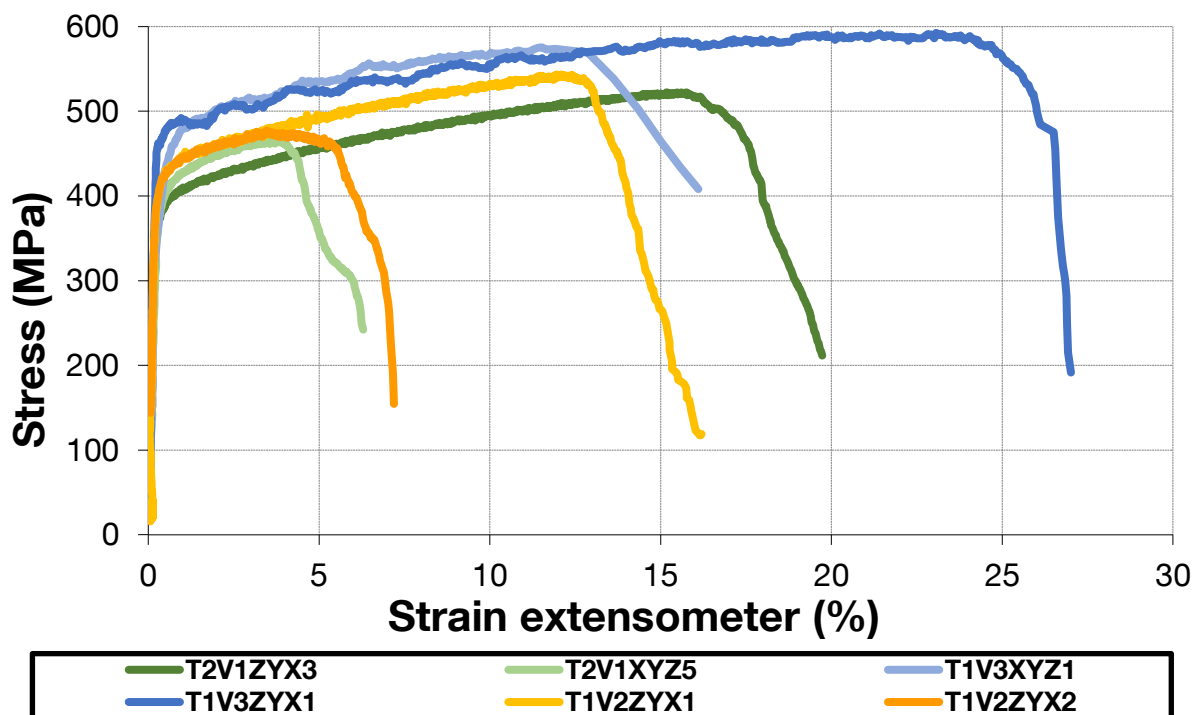
Název vzorku	Teplota °C	Strain rate	R _{p0,2} avg MPa	R _m avg MPa	A avg %	Z avg %
T2V1ZYX	23	0,001	379	511	18	34
T2V1XYZ	23	0,001	363	412	5	16
T2V2XYZ	23	1	405	471	7	24
T2V3XYZ	23	10	404	490	7	22
T2V2ZYX	23	1	433	542	16	28
T2V3ZYX	23	10	448	571	20	35
T3V1XYZ	400	0,001	270	313	6	17
T4V1XYZ	800	0,001	176	181	2	-
T3V1ZYX	400	0,001	279	341	8	22
T4V1ZYX	800	0,001	176	186	3	-
T1V1XYZ	-196	0,001	-	820	14	27
T1V1ZYX	-196	0,001	-	696	20	25

Pro přehlednější interpretaci a porovnání výsledků byl pro každý případ vybrán právě jeden průběh zkoušky v závislosti napětí na poměrném prodloužení a porovnán spolu s ostatními.



Graf 10 Zkouška tahem za různých teplot ve dvou směrech

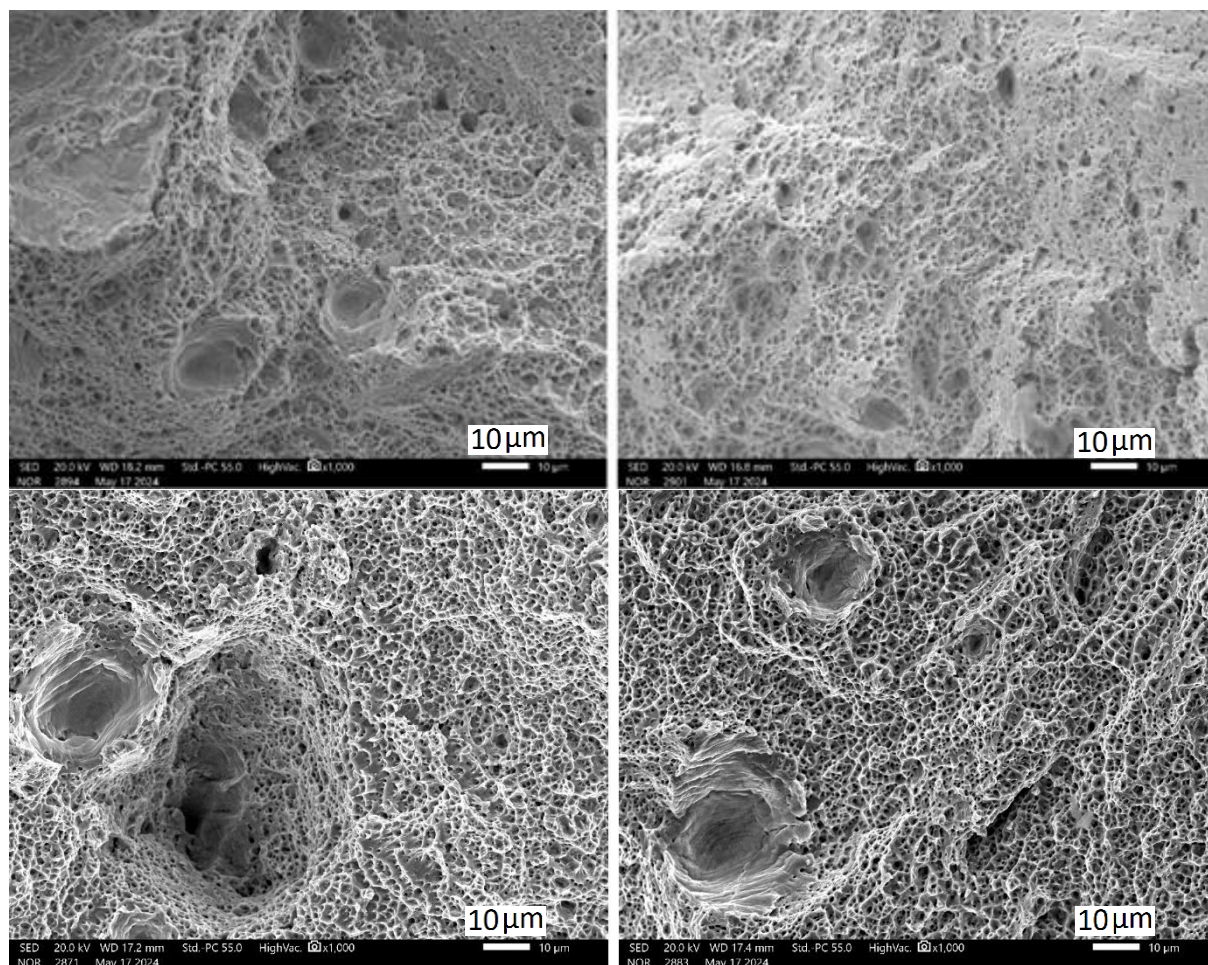
Pro různé teploty je z Grafu 10 jasně čitelné, že s nižší teplotou roste mez pevnosti a zároveň i tažnost materiálu. To koreluje s výsledky [48]. Zároveň lze vidět, že orientace má značný vliv, a to zejména na tažnost materiálu. Zároveň vzorky odebrané v rovině ZYX mají pro kladné teploty vyšší tažnost. Za snížené teploty dochází ke zpevnění mřížky nanoprecipitáty, proto zde byla naměřena vyšší mez pevnosti. Zároveň vyšší hodnoty tažnosti jsou dány schopností FCC mřížky absorbovat deformace dvojčatěním, což by za nižších teplot mělo být usnadněno.



Graf 11 Zkouška tahem za různých rychlostí deformace ve dvou směrech

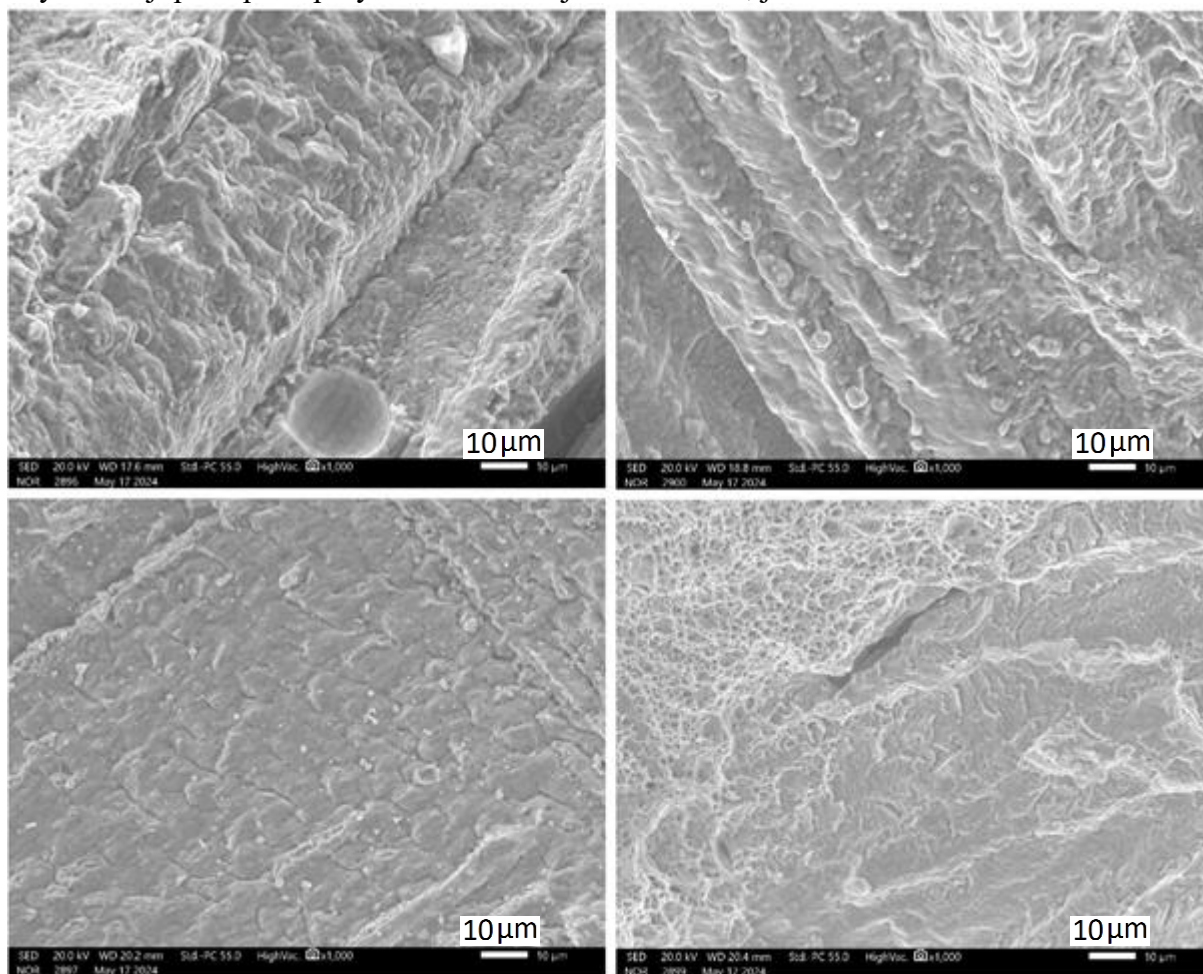
Graf 11 závislosti na rychlosti deformace vykazuje s vyšší rychlostí deformace vyšší mez pevnosti. Tento jev je způsoben změnou deformačních mechanismů při vysokých rychlostech zatěžování. Za statických podmínek se na deformaci podílí především pohyb dislokací a jejich vzájemné interakce. Při vyšších rychlostech deformace však začínají převládat jiné mechanismy, jako je již zmiňované dvojčatění. Závislost tažnosti na rychlosti deformace není z grafu zřejmá, to může být dáno výskytem vad napříč vzorkem.

Na závěr byla pomocí SEM zkoumána lomová charakteristika. Pro fraktografii bylo vybráno 12 vzorků. Každý z těchto zástupců vždy reprezentoval jednu danou teplotu, rychlost deformace a směr. Při kvazistatických rychlostech a nízkých teplotách (do 400 °C) lze pozorovat lom houževnatý s důlkovitou morfologií viz Obr 49.



Obrázek 49 Fraktografie směr XYZ vlevo, YZX vpravo při přiblížení 1000x, pokojová teplota nahoře, teplota -196 °C dole

Při rychlosti deformace 10 s^{-1} a pokojové teplotě se lom houževnatý mění přechodný až křehký, kdy vznikají postupové pásy orientované v jednom směru, jak lze vidět na Obr 50.



Obrázek 50 Fraktografie směr XYZ vlevo, YZX vpravo, přiblížení 1000x: nahoře T800 °C; dole strain rate 10 s^{-1}

11 Závěr

Cílem experimentálního programu diplomové práce byla charakterizace vysoko-entropické slitiny s ekvatomárním obsahem Co, Cr, Fe, Mn, Ni vyrobené metodou přímé depozice pomocí zařízení Insstek MX-600. Charakterizace mechanických vlastností pomocí mechanických zkoušek tahem byla realizována pro širší spektrum deformačních rychlostí a teplot. Materiál byl zkoumán ve výchozím stavu bez tepelného zpracování. Kromě mechanických zkoušky byly provedeny též mikrostrukturní analýzy, analýzy chemického složení, fraktografické analýzy a měření průběhů tvrdosti.

Optická metalografická analýza ukázala přítomnost pórů a mikrotrhlin. Pórovitost však nebyla natolik velká, aby se elektroerozivním obráběním nedaly odebrat vzorky pro zkoušky tahem a mikrostrukturní analýzu. Mikrostrukturní analýzou prokázala homogenní struktury v celém objemu zkušební vzorku.

Mechanické vlastnosti byly vyhodnoceny měřením tvrdosti dle Vickerse a zkouškou tahem. Maximální tvrdost dosahovala hodnoty 188 HV, avšak průměrné hodnoty tvrdosti byly 170 HV, což je ale stále vyšší hodnota, než dosahovaly vzorky vyrobené litím, ale výrazně nižší než vzorky deponované metodou SLM. Zkouška tahem byla provedena na 60 vzorcích za 4 různých teplot a pomocí 3 rychlostí deformace ve dvou osách vzorku XYZ a YZX. Zkoušené teploty se pohybovaly v intervalu od -196 °C do 800 °C a rychlost deformace od $0,001$ do 10 s^{-1} . Pro každou variantu byly zhotoveny fraktografické snímky. Zde bylo po fraktografické analýze dokázáno, že materiál za snížené teploty nekřehne, jak by se dalo očekávat, ale naopak si udržuje své plastické vlastnosti, ty dokonce rostou se snižující se teplotou. Povrch lomových ploch za snížené teploty vykazoval zřetelnou důlkovitou strukturu typickou pro plastické porušení. Naopak za zvýšené teploty a se zvyšující se rychlostí deformace byly pozorovány změny v lomové morfologii a lom se stával křehkým, což potvrzují i naměřené hodnoty při tahové zkoušce za teploty 800 °C .

Závěrem lze tedy říci, že cíle práce byly splněny a metoda DED se ukazuje jako vhodný kandidát k náročnému tisku slitin s vysokou entropií a slitiny tištěné touto metodou dosahují porovnatelných mechanických vlastností s metodou SLM a výrobou uvažované HEA slitiny litím.

12 Seznam použitých zdrojů

- [1] 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**, 213–218. ISSN 0921-5093. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
- [2] MIRACLE, D B a O N SENKOV. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia* [online]. 2017, **122**, 448–511. ISSN 1359-6454. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
- [3] YEH, J W. Recent progress in high-entropy alloys. *Annales de Chimie Science des Materiaux (Paris)* [online]. 2006, **31(6)**, Progres recents dans les alliages a haute entropie, 633–648. ISSN 0151-9107. Dostupné z: http://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:38042167
- [4] ZHANG, Yong, Ting Ting ZUO, Zhi TANG, Michael C GAO, Karin A DAHMEN, Peter K LIAW a Zhao Ping LU. Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science* [online]. 2014, **61**, 1–93. ISSN 0079-6425. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>
- [5] OTTO, F, Y YANG, H BEI a E P GEORGE. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys. *Acta Materialia* [online]. 2013, **61(7)**, 2628–2638. ISSN 1359-6454. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.01.042>
- [6] GEORGE, E P, W A CURTIN a C C TASAN. High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms. *Acta Materialia* [online]. 2020, **188**, 435–474. ISSN 1359-6454. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.12.015>
- [7] STÉPHANE GORSSE CHRISTOPHER HUTCHINSON, Mohamed Gouné a Rajarshi BANERJEE. 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* [online]. 2017, **18(1)**, 584–610. Dostupné z: doi:[doi:10.1080/14686996.2017.1361305](https://doi.org/10.1080/14686996.2017.1361305)
- [8] MOON, Jongun, Yuanshen QI, Elena TABACHNIKOVA, Yuri ESTRIN, Won-Mi CHOI, Soo-Hyun JOO, Byeong-Joo LEE, Aleksey PODOLSKIY, Mikhail TIKHONOVSKY a Hyoung Seop KIM. Microstructure and Mechanical Properties of High-Entropy Alloy Co₂₀Cr₂₆Fe₂₀Mn₂₀Ni₁₄ Processed by High-Pressure Torsion at 77 K and 300 K. *Scientific Reports* [online]. 2018, **8(1)**, 11074. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:[doi:10.1038/s41598-018-29446-y](https://doi.org/10.1038/s41598-018-29446-y)
- [9] KUMAR, Deepak. Recent advances in tribology of high entropy alloys: A critical review. *Progress in Materials Science* [online]. 2023, **136**, 101106. ISSN 0079-6425. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2023.101106>
- [10] NGO, Tuan D, Alireza KASHANI, Gabriele IMBALZANO, Kate T Q NGUYEN a David HUI. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. *Composites Part B: Engineering* [online]. 2018, **143**, 172–196. ISSN 1359-8368. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012>
- [11] LI, Weidong, Di XIE, Dongyue LI, Yong ZHANG, Yanfei GAO a Peter K LIAW. Mechanical behavior of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science* [online].

- 2021, **118**, 100777. ISSN 0079-6425. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100777](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100777)
- [12] ZHANG, Ruiying, Fan JIANG, Long XUE a Junyu YU. Review of Additive Manufacturing Techniques for Large-Scale Metal Functionally Graded Materials. *Crystals* [online]. 2022, **12**(6). ISSN 2073-4352. Dostupné z: [doi:10.3390/cryst12060858](https://doi.org/10.3390/cryst12060858)
- [13] KAUSHIK, Naresh, Anoj MEENA a Harlal Singh MALI. High entropy alloy synthesis, characterisation, manufacturing & potential applications: a review. *Materials and Manufacturing Processes* [online]. 2022, **37**(10), 1085–1109. ISSN 1042-6914. Dostupné z: [doi:10.1080/10426914.2021.2006223](https://doi.org/10.1080/10426914.2021.2006223)
- [14] RON, Tomer, Amnon SHIRIZLY a Eli AGHION. Additive Manufacturing Technologies of High Entropy Alloys (HEA): Review and Prospects. *Materials* [online]. 2023, **16**(6). ISSN 1996-1944. Dostupné z: [doi:10.3390/ma16062454](https://doi.org/10.3390/ma16062454)
- [15] TAN, Wae Zin, Chai Hoon KOO, Woei Jye LAU, Woon Chan CHONG a Jing Yuen TEY. Chapter 3 - Recent advances in 3D printed membranes for water applications. In: Hui-Hsin TSENG, Woei Jye LAU, Mohammad A AL-GHOUTI a Liang AN, ed. *60 Years of the Loeb-Sourirajan Membrane* [online]. B.m.: Elsevier, 2022, s. 71–96. ISBN 978-0-323-89977-2. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89977-2.00012-9](https://doi.org/10.1016/B978-0-323-89977-2.00012-9)
- [16] AHN, Dong-Gyu. Directed Energy Deposition (DED) Process: State of the Art. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology* [online]. 2021, **8**(2), 703–742. ISSN 2198-0810. Dostupné z: [doi:10.1007/s40684-020-00302-7](https://doi.org/10.1007/s40684-020-00302-7)
- [17] SVETLIZKY, David, Mitun DAS, Baolong ZHENG, Alexandra L VYATSKIKH, Susmita BOSE, Amit BANDYOPADHYAY, Julie M SCHOENUNG, Enrique J LAVERNIA a Noam ELIAZ. Directed energy deposition (DED) additive manufacturing: Physical characteristics, defects, challenges and applications. *Materials Today* [online]. 2021, **49**, 271–295. ISSN 1369-7021. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.03.020](https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.03.020)
- [18] LIM, Jong-Sup, Won-Jung OH, Choon-Man LEE a Dong-Hyeon KIM. Selection of effective manufacturing conditions for directed energy deposition process using machine learning methods. *Scientific Reports* [online]. 2021, **11**(1), 24169. ISSN 2045-2322. Dostupné z: [doi:10.1038/s41598-021-03622-z](https://doi.org/10.1038/s41598-021-03622-z)
- [19] HLUCHÝ, Miroslav a Jan KOLOUCH. *Strojírenská technologie 1*. 4., rev. vyd. Praha: Scientia, 2007. ISBN ISBN978-80-86960-26-5.
- [20] ELUC. *Dynamické zkoušky* [online]. [vid. 2023-12-14]. Dostupné z: <https://eluc.ikap.cz/verejne/lekce/1106>
- [21] Static Vs Dynamic Testing. *Industrial Physics* [online]. 2024 [vid. 2023-12-02]. Dostupné z: <https://industrialphysics.com/knowledgebase/articles/static-vs-dynamic-testing/#:~:text=Static%20testing%20is%20typically%20used,a%20long%20period%20of%20time.&text=Dynamic%20testing%20subjects%20a%20material,to%20assess%20how%20it%20behaves.>
- [22] JIHOČESKÁ UNIVERZITA. *Dynamické zkoušky tvrdosti* [online]. [vid. 2023-12-14]. Dostupné z: <https://view.officeapps.live.com/op/view.aspx?src=https%3A%2F%2Fkatedry.pf.jcu>

.cz%2Fkaft%2Fwp-content%2Fuploads%2FTMA2_pr07.pptx&wdOrigin=BROWSELINK

- [23] 4TESTINGEQUIPMENT. *Zkouška tahem kovů podle EN ISO 6892*. 2024.
- [24] ČSN EN ISO 6892-1. *Kovové materiály – Zkoušení tahem: Část 1: Zkušební metoda za pokojové teploty*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci a státní zkušebnictví, 2017.
- [25] JIHOČESKÁ UNIVERZITA. *Vlastnosti kovových materiálů a jejich zkoušení* [online]. 2017 [vid. 2023-12-14]. Dostupné z: https://katedry.pf.jcu.cz/kaft/wp-content/uploads/Ing_Hladky_4.pdf
- [26] KIM, S B, J H SONG, Hoon HUH a J H LIM. Dynamic Tensile Test And Specimen Design Of Auto-body Steel Sheet At The Intermediate Strain Rate. *WIT transactions on engineering sciences* [online]. 2007, **57**, 319–328. Dostupné z: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:19364246>
- [27] CHOI, M K, H HUH, S JEONG, C G KIM a K S CHAE. Measurement uncertainty evaluation with correlation for dynamic tensile properties of auto-body steel sheets. *International Journal of Mechanical Sciences* [online]. 2017, **130**, 174–187. ISSN 0020-7403. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2017.05.041](https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2017.05.041)
- [28] PETR DVOŘÁK. *Vyhodnocování zkoušky tahem pomocí digitalizačního systému ARAMIS*. Praha, 2020. ČVUT.
- [29] LIANG SHI, XIANGCHUN ZHANG, LU ZHANG, CHIQUAN WANG a JUNTAO WANG. Application of digital image correlation technique in stress and strain measurement. *e-Journal of Nondestructive Testing* [online]. 2017, **23**(3) [vid. 2024-02-19]. Dostupné z: https://www.ndt.net/events/APCNDT2017/app/content/Paper/114_Shi_Rev3.pdf
- [30] QUANJIN, Ma, M R M REJAB, Qayyum HALIM, M N M MERZUKI a M A H DARUS. Experimental investigation of the tensile test using digital image correlation (DIC) method. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2020, **27**, 757–763. ISSN 2214-7853. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.072](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.072)
- [31] WITT, Bryan L a Daniel P ROHE. Digital Image Correlation as an Experimental Modal Analysis Capability. *Experimental Techniques* [online]. 2021, **45**(3), 273–286. ISSN 1747-1567. Dostupné z: [doi:10.1007/s40799-020-00420-6](https://doi.org/10.1007/s40799-020-00420-6)
- [32] WU, Jie, Yuri HOVANSKI a Michael MILES. Digital Image Correlation Characterization and Formability Analysis of Aluminum Alloy TWB during Forming. *Materials* [online]. 2022, **15**(15). ISSN 1996-1944. Dostupné z: [doi:10.3390/ma15155291](https://doi.org/10.3390/ma15155291)
- [33] JD DVOŘÁK, s.r.o. *Metoda Vickers* [online]. 2018 [vid. 2024-02-19]. Dostupné z: <https://www.testsysteme.cz/metoda-vickers>
- [34] ZWICK/ROELL. *Zkouška tvrdosti metodou Vickers dle ISO 6507 / ASTM E384* [online]. 2024 [vid. 2024-02-19]. Dostupné z: <https://www.zwickroell.com/cs/oblasti-pouziti/kovove-materialy/normy-pro-zkousky-kovovych-materialu/zkouska-vickers-dle-iso-6507/>
- [35] SKÁLOVÁ, Jana, Rudolf KOVAŘÍK a Vladimír BENEDIKT. *Základní zkoušky kovových materiálů*. 4. vyd. Plzeň: Západočeská Univerzita, 2005. ISBN 80-7043-417-1.

- [36] UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI. *Světelná mikroskopie* [online]. [vid. 2024-01-04]. Dostupné z: https://www.rustreg.upol.cz/_materials/bubcv/BUBCV1.pdf
- [37] LÉKAŘSKÁ FAKULTA UNIVERZITY KARLOVY. *Mikroskopické metody* [online]. 2019 [vid. 2024-01-04]. Dostupné z: https://www.wikiskripta.eu/w/Mikroskopick%C3%A9_metody
- [38] OPTIKA ITALY. *Industrial microscopes* [online]. [vid. 2024-01-04]. Dostupné z: <https://www.optikamicroscopes.com/optikamicroscopes/product/met-series/>
- [39] JAROMÍR CAIS. *Elektronová mikroskopie. Metalografie* [online]. 2015 [vid. 2024-01-04]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/1571274-Elektronova-mikroskopie-metalografie.html>
- [40] JITKA KOPECKÁ a PETRA ŠALAMÚNOVÁ. Elektronová mikroskopie – [EM] . *VŠCHT* [online]. [vid. 2024-01-04]. Dostupné z: <https://nano.vscht.cz/wp-content/uploads/navody/charakterizace/EM.pdf>
- [41] OXFORD INSTRUMENTS. *Electron Backscatter Diffraction (EBSD) Pattern Formation* [online]. 2024 [vid. 2024-01-04]. Dostupné z: <https://www.ebsd.com/ebsd-explained/pattern-formation>
- [42] VLASTIMIL VODÁREK. *METODA EBSD V ŘÁDKOVACÍ ELEKTRONOVÉ MIKROSKOPII* [online]. 2010 [vid. 2024-01-04]. Dostupné z: https://csacg.fzu.cz/func/viewpdf.php?file=2010_39Vodarek.pdf
- [43] UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI. Elektronová mikroskopie transmisní a rastrovací [online]. nedatováno [vid. 2024-01-04]. Dostupné z: https://jointlab.upol.cz/soubusta/OSYS/El_mikr/El_mikr.html
- [44] SAGAR ARYAL. *Differences between Light Microscope and Electron Microscope* [online]. 2022 [vid. 2024-04-22]. Dostupné z: <https://microbiologyinfo.com/differences-between-light-microscope-and-electron-microscope/>
- [45] PLANT AUTOMATION. *4 axis/5 axis metal 3D printer for mid sized products* [online]. 2024 [vid. 2024-02-19]. Dostupné z: <https://www.plantautomation-technology.com/products/insstek-inc/mx-600>
- [46] HORIBA. *Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer* [online]. 2020 [vid. 2024-02-19]. Dostupné z: <https://www.horiba.com/int/scientific/products/detail/action/show/Product/partica-la-960v2-1944/>
- [47] SOFFEL, Fabian, Daniel EISENBARTH a Konrad WEGENER. Effect of clad height, substrate thickness and scanning pattern on cantilever distortion in direct metal deposition. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* [online]. 2021, **117**(7), 2083–2091. ISSN 1433-3015. Dostupné z: doi:10.1007/s00170-021-06925-7
- [48] SAVINOV, Roman a Jing SHI. Microstructure, mechanical properties, and corrosion performance of additively manufactured CoCrFeMnNi high-entropy alloy before and after heat treatment. *MSAM*. 2023, **2**(1), 42.
- [49] LAM, Tu-Ngoc, Mao-Yuan LUO, Takuro KAWASAKI, Stefanus HARJO, Jayant JAIN, Soo-Yeol LEE, An-Chou YEH a E-Wen HUANG. Tensile Response of As-Cast

- CoCrFeNi and CoCrFeMnNi High-Entropy Alloys. *Crystals* [online]. 2022, **12**(2). ISSN 2073-4352. Dostupné z: doi:10.3390/cryst12020157
- [50] WANG, Bowen, Miao SUN, Bobo LI, Lijuan ZHANG a Bingheng LU. Anisotropic Response of CoCrFeMnNi High-Entropy Alloy Fabricated by Selective Laser Melting. *Materials* [online]. 2020, **13**(24). ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma13245687
- [51] CHEW, Y, G J BI, Z G ZHU, F L NG, F WENG, S B LIU, S M L NAI a B Y LEE. Microstructure and enhanced strength of laser aided additive manufactured CoCrFeNiMn high entropy alloy. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2019, **744**, 137–144. ISSN 0921-5093. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.12.005