**Slitiny s vysokou entropií - historie, příprava, vlastnosti a výzkum**

**Zbyněk Veselka, Filip Průša, Alexandra Šenková a Dalibor Vojtěch**

Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství, Vysoká škola chemicko-

technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6

zbynek.veselka@seznam.cz, filip.prusa@vscht.cz

Klíčová slova: slitiny s vysokou entropií, historie, příprava, mikrostruktura, mechanické vlastnosti, CoCrFeNiMn

Key words: high-entropy alloys, history, preparation, microstructure, mechanical prope­rties, CoCrFeNiMn

**Obsah**

1. Úvod
2. Příprava
3. Fázové složení a mikrostruktura
4. Mechanické vlastnosti
5. Výzkum HEAs na VŠCHT Praha
6. Závěr

**Úvod**

Slitiny s vysokou entropií (high-entropy alloys, HEAs) jsou poměrně nové intenzivně zkoumané materiály. Jedná se o slitiny většinou pěti prvků v přibližně ekviatomárním složení. Tyto slitiny se vyznačují vysokou hodnotou směšovací entropie (resp. konfigurační entropie, jejíž příspěvek směšovací entropii je nejvýznamnější), díky které je upřednostněn vznik tuhých roztoků namísto intermetalických fází (IM). HEAs disponují vynikajícími mechanickými vlastnostmi, mezi které patří například kombinace vynikající pevnosti a tvrdosti při zachování vysoké plasticity. Také se vyznačují dobrou korozní odolností. Díky velmi dobré tepelné stabilitě si HEAs udržují mechanické vlastnosti i za zvýšených teplot. Tyto slitiny jsou navíc za vysokých teplot odolné proti oxidaci a jsou tak využitelné pro vysokoteplotní aplikace.

První práce, kde je termín HEAs použit je práce Yeh a kol.1, která se datuje do roku 2004. V témže roce publikuje Cantor a kol.2 svou práci, kde se objevuje termín multikomponentní slitiny. Oba termíny označují slitiny ze středu multikomponentního fázového diagramu. Termín HEAs však poukazuje na vysokou konfigurační entropii tuhého roztoku těchto slitin, která brání vzniku IM. Při ekviatomárním složení dosahuje konfigurační entropie tuhého roztoku maxima.

Definic HEAs je více a mohou vycházet ze složení slitiny či konfigurační entropie tuhého roztoku. K definici může být připojen i požadavek na mikrostrukturu tvořenou pouze tuhým roztokem3. Definicí vycházející ze složení jsou jako HEAs označovány takové slitiny, které jsou tvořeny minimálně pěti prvky, jejichž obsah se pohybuje v rozmezí 5 až 35 at. %. Tyto slitiny však mohou obsahovat i malá množství dalších prvků pro modifikaci vlastností. Pro definici vycházející z entropie je kritériem hodnota konfigurační entropie substitučního roztoku s náhodným uspořádáním atomů v krystalové mřížce *(1)*4:

|  |  |
| --- | --- |
|  | *(1)* |

kde je molární plynová konstanta a molární zlomek i-tého prvku. Jako HEAs se mohou nazývat slitiny, jejichž ideální tuhé roztoky mají hodnotu konfigurační entropie vyšší než 1,61 *R* (cit. 5). Jde o hodnotu konfigurační entropie ideálního tuhého roztoku kvinárních HEAs při ekvimolárním složení. Minimální hodnota konfigurační entropie ideálního tuhého roztoku kvinárních slitin, které je možné považovat za HEAs (tvořené 2 prvky po 5 at. %, 1 prvkem o 20 at. % a 2 prvky po 35 at. %) odpovídá 1,36 *R*. Tato hodnota je však nižší než 1,39 *R* odpovídající hodnotě konfigurační entropie ideálního tuhého roztoku kvaternárních slitin při ekviatomárním složení, které ale za HEAs považovány nejsou. Proto se používá definice kombinovaná, podle které se jako HEAs označují slitiny s konfigurační entropií ideálního tuhého roztoku minimálně 1,5 *R*. Tato definice, která je kompromisem mezi složením a entropií, znemožňuje označit kvaternární slitiny jako HEAs6. Je však nutné uvést, že samotná hodnota konfigurační entropie ideálního roztoku může být jen minoritním příspěvkem k celkové hodnotě směšovací entropie a to zejména při zvýšených teplotách kdy se uplatňuje zejména příspěvek vibrační složky entropie. Stabilitu tuhých roztoků není možné v některých případech přisoudit jen hodnotě směšovací entropie, která může být velmi malá v důsledku záporného příspěvku dodatkové entropie. Zhang a kol.7 tak HEAs obecně definují jako slitiny pěti a více prvků o přibližně ekvimolárním složení tvořené tuhými roztoky. Víceprvkové slitiny s přibližně ekviatomárními obsahy prvků jsou charakteristické čtyřmi tzv. základními efekty, mezi které patří vysoká entropie, distorze krystalové mřížky, pomalá difuze a koktejlový efekt5. Efektem vysoké entropie je vysvětlován vznik tuhých roztoků spíše než IM, jejichž vznik by se dal u těchto slitin očekávat. Vysokou entropií je myšlena konfigurační entropie tuhého roztoku HEAs, která jej stabilizuje na úkor IM, jejichž konfigurační entropie je nízká1, 2, 6, 8-10. Precipitace IM však možná je, přičemž precipitáty vznikají s velikostí v řádech nanometrů. Nukleační zárodky precipitátů se snadno tvoří, kvůli pomalé difuzi ale velmi pomalu rostou 1, 5, 11. Distorze mřížky je způsobena různými atomárními velikostmi prvků tvořících HEAs. Distorze mřížky se projeví zvýšením tvrdosti, snížením elektrické a tepelné vodivosti a snížením teplotní závislostí těchto vlastností5, 8, 12, 13. Koktejlový efekt uvádí, že smísením různých prvků může vzniknout slitina neočekávatelných vlastností, které jsou lepší, než je prostý součet vlastností jednotlivých složek. Termín koktejlový efekt se poprvé objevil v práci Ranganathan14 a kromě HEAs se týká dalších komplexních slitin – kovových skel (bulk metallic glasses, BMGs), superelastických a superplastických slitin14, 15.

**Příprava**

Metody přípravy HEAs lze rozdělit do čtyř základních skupin podle skupenství materiálu při kterém dochází ke vzniku slitiny, a to na metody přípravy ze stavu kapalného, pevného, plynného a na metody elektrochemické7.

Mezi metody přípravy z kapalného stavu patří obloukové tavení. Metoda je vhodná pro přípravu HEAs tvořených prvky s vysokými teplotami tání, které vysoká teplota oblouku umožňuje převést do kapalného stavu16. Pro prvky s nižšími teplotami tání je vhodnější indukční či odporové tavení z důvodu odpařování prvků při vyšších teplotách v obloukové peci7. Při následném lití do měděných kokil pak mohou vznikat dendrity, neboť, díky rychlému růstu zrn při takovém tuhnutí, dochází ke koncentračnímu podchlazení. Pro přípravu slitin s rovnoosými zrny je možno použít metodu Bridgman-Stockbargerovu. Ta se používá pro přípravu monokrystalů pomalým tuhnutím od zárodečného krystalu. Není-li krystalizační zárodek přítomen, pak vzniká materiál polykrystalický. Vzhledem k vysokému teplotnímu gradientu a nízké rychlosti růstu zrn ke koncentračnímu podchlazení nedochází a tvoří se zrna rovnoosá17. Mezi metody přípravy z kapalného stavu patří i povlakovací metody žárovým nástřikem. Povlak se vytváří dopadem částic HEAs slitiny roztavených obloukem či plamenem. Při dopadu dochází k jejich zploštění a následnému ztuhnutí a formování povlaku18. Pokročilejší metodou je povlakování laserem, která k roztavení částic slitiny využívá vysokoenergetický laser. Laserový paprsek navíc natavuje povrch povlakovaného materiálu a výsledná vazba s povlakem je tak pevnější. Natavená oblast základního materiálu ale není velká, a tak nedochází k tepelnému ovlivnění povlakovaného materiálu ani ke zředění povlaku prvky z povlakovaného materiálu19.

Metodou přípravy z pevného stavu je mechanické legování. Mechanické legování je metoda využívající prášky, ať už prášky čistých kovů či prášky legované. Metoda spočívá v opakovaném studeném svařování, omezené difuzi a následném drcení částic prášku ve vysokoenergetickém mlýně20, 21. Výsledný prášek je pak kompaktizován některou z vhodných technik, např. izostatickým lisováním za tepla (hot isostatic pressing, HIP) nebo pokročilou metodou slinování v plazmatu (spark plasma sintering, SPS).

Z plynného stavu jsou připravovány HEAs naprašováním. Tato metoda se používá pro povlakování materiálů HEAs. Podle atmosféry v naprašovací komoře mohou rovněž vznikat povlaky nitridů či oxidů HEAs.

Pro povlakování materiálů HEAs se používá i metoda elektrochemická. Při této metodě dochází k elektrolytickému vylučování HEAs povlaku na povlakovaný materiál.

**Fázové složení a mikrostruktura**

Definice podle Zhang a kol.7 definuje HEAs jako slitiny tvořené tuhými roztoky. Pouze tuhé roztoky přitom tvoří jen některé kvinární slitiny s přibližně ekvimolárním složením. Multikomponentní slitiny totiž mohou, kromě tuhých roztoků, tvořit i IM, popřípadě mohou vznikat BMGs. Pro predikci fázového složení jsou k dispozici teoretické fázové diagramy konstruované s využitím postupů klasické termodynamiky ale i matematického modelování, nicméně většina současných prací vzniká jako deriváty na již publikované slitinové systémy a autoři se zaměřují především na nové možnost zpracování zahrnující především významné zpevnění. Tvorbu IM, popřípadě vznik BMGs lze odhadnout pomocí rozdílu atomových poloměrů a termodynamických veličin tuhého roztoku10, 22-28. Podle Hume-Rotherova pravidla se v sobě dobře rozpouštějí prvky o podobné velikosti atomů, tedy prvky o nízkém rozdílu atomových poloměrů. Pro HEAs se používá rozdíl atomových poloměrů *Delta* *(2)*4:

|  |  |
| --- | --- |
|  | *(2)* |

kde je atomový poloměr a *ci* je procentuální zastoupení *i*-tého prvku. Nízká hodnota pak favorizuje vznik tuhého roztoku na úkor vzniku IM či BMGs. Druhým parametrem pro odhad tvorby IM, případně vzniku BMGs je směšovací entalpie tuhého roztoku *(3)*4:

|  |  |
| --- | --- |
|  | *(3)* |

kde je směšovací entalpie mezi i-tým a j-tým prvkem v kapalném stavu. V rámci tohoto vzorce je však porovnávána směšovací entalpie tuhého mnohasložkového roztoku se směšovací entalpií binárních taveniny. Tyto hodnoty se mnoha případech v závislosti na skupenství významně liší a jejich vzájemná korelace je velmi obtížná. Vznik tuhého roztoku je favorizován při hodnotě blízké nule, zápornější hodnoty pak vedou k tvorbě IM či vzniku BMGs10, 22, 23, 26. Zápornější hodnoty by sice měly tuhý roztok stabilizovat, ale platí, že čím mají systémy nižší hodnotu , tím mají rovněž nižší hodnoty , přičemž s klesající hodnotou se zvyšuje rozdíl mezi a . V systémech se zápornějšími hodnotami , kde je rozdíl a příliš velký, pak už entropie tuhého roztoku nedokáže tuhý roztok stabilizovat a tvoří se IM. Při zanesení experimentálních dat do grafu vs. (obr. 1) lze pozorovat jasně vymezené oblasti, kde se tvoří tuhé roztoky a kde vznikají BMGs a překryv těchto oblastí s oblastmi tvorby IM10, 24, 26. Pro menší překryv oblastí (obr. 2) a lepší odhad tvorby tuhých roztoků se místo entalpie tuhého roztoku používá parametr  *(4)*22:

|  |  |
| --- | --- |
|  | *(4)* |

kde je teplota tání i-tého prvku22.

Podíl multikomponentních slitin tvořených tuhými roztoky, IM či jejich kombinací shrnují ve své práci Miracle a kol.15. Nejvíce do té doby zkoumaných multikomponentních slitin bylo tvořeno pouze tuhými roztoky či kombinací tuhých roztoků a IM (obr. 3), přičemž četnost slitin v rámci těchto skupin klesá s rostoucím počtem fází. Samotné IM vznikaly jen asi u 10 % multikomponentních systémů. Mezi tuhými roztoky převažují ty s FCC krystalovou mřížkou následované tuhými roztoky s krystalovou mřížkou BCC. Výskyt HCP tuhých roztoků je minimální. Vznikají ve slitinách lehkých kovů (např. Al, Mg, Ti) a 4f přechodných kovů (např. Gd, Dy, Lu). Tuhé roztoky s BCC krystalovou mřížkou vznikají ve slitinách žáruvzdorných kovů (např. Cr, Nb, W) a 3d přechodných kovů (např. Cr, Co, Fe). Slitiny 3d přechodných kovů rovněž tvoří tuhé roztoky s krystalovou mřížkou FCC15. Jestli jsou slitiny 3d přechodných kovů tvořeny tuhými roztoky či oběma závisí na obsahu stabilizátorů. Vliv stabilizátorů lze kvantifikovat pomocí *Nieq* *(5)*, resp. *Creq* ekvivalentů *(6)*:

|  |  |
| --- | --- |
|  | *(5)* |

|  |  |
| --- | --- |
|  | *(6)* |

které se jinak používají pro předpověď struktury korozivzdorných ocelí29.

Čím je hodnota vyšší, tím spíše se tvoří tuhé roztoky s krystalovou mřížkou FCC. Vyšší hodnota naopak vede k tvorbě tuhého roztoku s krystalovou mřížkou BCC. Mezi silné FCC stabilizátory patří i Co29. Pro předpověď struktury tuhých roztoků HEAs lze využít i koncentraci valenčních elektronů *(7)*30:

|  |  |
| --- | --- |
|  | *(7)* |

kde je koncentrace valenčních elektronů i-tého prvku. Guo23 tento přístup použil pro slitinu AlxCrCuFeNi2. Při nízkém obsahu Al je slitina tvořena FCC tuhým roztokem. S rostoucím obsahem Al hodnota klesá a stabilnějším se stává tuhý roztok s krystalovou mřížkou BCC. Tento přístup lze aplikovat i na další HEAs. Tuhý roztok s krystalovou mřížkou BCC lze očekávat při (obr. 4) a tuhý roztok FCC při . Při mezi těmito hodnotami lze očekávat vznik duplexní slitiny tvořené směsí BCC a FCC tuhých roztoků30. Zhang a kol.31 přisuzují změnu krystalové mřížky tuhého roztoku z FCC na BCC v systému TixCoCrFeNiCu1yAly nárůstu pnutí v mřížce při vyšších obsazích atomů Al, které jsou větší než atomy jiných prvků ve slitině. Systém pak toto pnutí snižuje změnou krystalové mřížky tuhého roztoku z  FCC na BCC31.

Výše uvedené parametry a rozsahy uváděných číselných intervalů mají však omezenou predikční schopnost a lze je tak považovat za podmínky nutné a nikoliv dostačující ke vzniku požadované struktury tvořené tuhými roztoky.

U multikomponentních slitin obsahujících IM převažují B2 fáze nad ϭ fázemi, dále slitiny obsahují Lavesovy fáze C14, resp. C15 a fáze L12. B2 fáze (strukturní typ CsCl) bývají obsaženy ve slitinách tvořených tuhým roztokem se strukturou BCC. Naopak fáze L12 se objevuje u slitin s tuhým roztokem FCC. Obě fáze se vyskytují ve slitinách obsahujících Al. ϭ fáze (strukturní typ CrFe) se objevují u slitin 3d přechodných kovů obsahujících Co, Cr a/nebo V, Fe, Ni. Lavesovy fáze C14, resp. C15 (strukturní typ MgZn2, resp. Cu2Mg) se tvoří ve slitinách 3d přechodných kovů obsahujících i kovy žáruvzdorné. Tyto slitiny obsahují Cr, Nb, Ti a obvykle i Co, Fe, Ni (cit. 15).

**Mechanické vlastnosti**

Mechanické vlastnosti HEAs jsou velmi variabilní a odvíjí se především od struktury tuhého roztoku. Slitiny tvořené tuhým roztokem s krystalovou mřížkou FCC jsou plastické a málo pevné. Pevné a málo plastické jsou naopak slitiny tvořené tuhým roztokem BCC1, 32-41. Mechanické vlastnosti HEAs tak lze ovlivnit podílem BCC a FCC tuhých roztoků skrz změny chemického složení slitin. Tak např. u slitiny CoNiCrAlxFe se změna krystalové struktury tuhého roztoku z FCC na BCC zapříčiněná zvýšením obsahu Al projeví asi pětinásobným zvýšením tvrdosti (obr. 5)42. K vytvrzení slitin dochází rovněž, vede-li zvýšení obsahu některého z prvků k tvorbě IM43. Vliv na mechanické vlastnosti HEAs má i rychlost ochlazování. Vyšší rychlost ochlazování vede ke zvýšení pevnosti i plasticity zejména v důsledku zjemnění mikrostruktury44.

Při namáhání za zvýšených teplot dochází ke snížení pevnosti a zvýšení plasticity HEAs1, 35, 39, 45-47. Plasticita může být značná při nízké rychlosti deformace slitin s jemnozrnnou homogenní mikrostrukturou35. Proti poklesu pevnosti jsou odolnější HEAs tvořené žáruvzdornými kovy45-47. Za nízkých teplot se HEAs naopak stávají pevnějšími. Zvýšená pevnost za snížené teploty byla pozorována např. u slitiny AlCoCrFeNi 48, 49. Pro slitiny tvořené tuhým roztokem s krystalovou mřížkou BCC jsou nízké teploty nebezpečné z důvodu možného překročení přechodové teploty. Ta je ale v případě většiny HEAs velmi nízká49.

Z dosud publikovaných prací o únavovém chování se HEAs jeví jako slitiny vykazující vysokou mez únavy50-52. Ta se přitom neodvíjí pouze od vysoké pevnosti HEAs. Poměrem meze únavy k mezi pevnosti HEAs předčí konvenční slitiny i BMGs (např. HEAs Al0,5CoCrCuFeNi dosahuje poměru až 0,703, ocel 4340 po tepelném zpracování 0,532 a BMGs na bázi Zr až 0,517) 50, 52. HEAs mají potenciál i jako otěruvzdorné slitiny53, 54. Při porovnání HEAs s otěruvzdornými ocelemi o stejné tvrdosti vykazovaly HEAs lepší otěruvzdornost (např. HEAs Al0,2Co1,5CrFeNi1,5Ti dosahovala otěruvzdornosti kolem 5500 m.mm-3, otěruvzdorná ocel o stejné tvrdosti SUJ2 dosahovala otěruvzdornosti kolem 1500 m.mm-3)54. Lepší otěruvzdornost HEAs je připisována kromě vysoké tvrdosti například i odolností proti měknutí za tepla a odolností proti oxidaci53.

**Výzkum HEAs na VŠCHT Praha**

Na ústavu kovových materiálů a korozního inženýrství Vysoké školy chemicko-technologické v Praze probíhá výzkum nanokrystalických HEAs s využitím práškové metalurgie. V minulosti byla například připravena ekviatomární slitina CoCrNiFeMn kombinací krátkodobého a vysoce-energetického mechanického legování a kompaktizací SPS55. U této slitiny bylo zvoleným postupem dosaženo ultra-jemnozrnné mikrostruktury tvořené zrny tuhého roztoku s FCC krystalovou mřížkou. V závislosti na metodě přípravy a teplotě kompaktizace byla následně pozorována různá míra porozity této slitiny (viz obr. 6), která v případě kompaktizační teploty 800 °C dosahovala relativně velmi vysokých 7,61 % (obr. 6b). Zvýšení teploty kompaktizace na 1000 °C vedlo k významnému snížení porozity na 0,12 % (obr. 6c), což byla hodnota nižší než v případě identické slitiny připravené indukčním tavením a následným odlitím (obr 6a).

Mikrostruktura slitin připravených kombinací mechanického legování a slinování v plazmatu byla tvořena polyedrickými zrny a rovnoosými zrny, jejichž přítomnost poukazovala na částečnou rekrystalizaci během kompaktizace (obr. 7). Rozměr polyedrických zrn se zvyšoval z průměrné velikosti 150 nm až na 250 nm v závislosti na teplotě kompaktizace, která byla 800 °C nebo 1000 °C. Přítomná částečně rekrystalizovaná rovnoosá zrna byla menší a dosahovala v obou případech rozměrů maximálně 100 nm. Kromě těchto zrn byla pozorována v obou případech přítomnost velkých polyedrických zrn s rozměry přibližně 500 nm, která obsahovala zvýšené množství Cr.

U slitiny zkompaktizované při teplotě 800 °C bylo dosaženo velmi vysoké meze kluzu (1534 MPa) a meze pevnosti (1610 MPa) v tlaku (obr. 8a). Zvýšením teploty kompaktizace na 1000 °C došlo ke snížení meze kluzu, nicméně došlo k významnému nárůstu plastické deformace materiálu na >10 % (viz obr. 8a) a zvýšení tvrdosti, která dosáhla 424 ± 7 HV 30. Výsledné vlastnosti této slitiny byly více než šestkrát lepší než v případě jejího ekvivalentu připraveného indukčním tavením. Současně s tímto byla pozorována vynikající tepelná stabilita této slitiny, která neměnila své mechanické vlastnosti ani po 100 h žíhání při teplotě 600 °C. Zkoušky v tlaku při zvýšených teplotách 400 a 600 °C snížily hodnoty mezí kluzu a pevnosti připravených slitin, nicméně i takto dosahovaly tyto velmi dobrých hodnot. Nejvyšší hodnoty meze kluzu 601 MPa v tlaku při 600 °C bylo dosaženo u slitiny zkompaktizování při teplotě 1000 °C. Obě slitiny při zvýšených teplotách vykazovaly kontinuální zpevňování a absenci lomového porušení vzorku. Z tohoto důvodu nemohla být stanovena mez pevnosti těchto materiálů.

**Závěr**

Slitiny s vysokou entropií jsou v současnosti intenzivně zkoumaným tématem materiálově orientovaného výzkumu napříč celým světem. Množství vysoce zajímavých vlastností kombinujících například velmi vysokou pevnost a tažnost s vynikající korozní odolností z nich mohou učinit nové, alternativní materiály pro použití ve specializovaných aplikacích. Narůstající zájem o tyto materiály také dokumentuje stále vyšší počet odborných publikací zaměřujících se právě na tyto, relativně nové materiály. VŠCHT Praha a zejména Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství se svým výzkumem těchto materiálů zapojuje do probíhajícího výzkumu těchto materiálů a přispívá k jejich poznání. V rámci probíhajícího výzkumu zde dochází k částečné/úplné substituci prvků ve slitině CoCrNiFeMn s ohledem na vliv na její výsledné vlastnosti, který povede k dalšímu prohloubení znalostí týkajících se slitin s vysokou entropií.

Financováno z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č. 21-SVV/2019)

Finacial support from specific university research (MSMT No 21-SVV/2019)

**Seznam zkratek**

at. % atomární procenta

BCC mřížka kubická tělesově centrovaná (body centered cubic)

BMGs kovová skla (bulk metallic glasses)

Cr ekvivalent [at. %]

rozdíl atomových poloměrů [-]

směšovací entalpie mezi i-tým a j-tým prvkem v kapalném stavu []

směšovací entalpie tuhého roztoku []

konfigurační entropie tuhého roztoku []

FCC mřížka kubická plošně centrovaná (face centered cubic)

HCP mřížka šesterečná těsně uspořádaná (hexagonal close packed)

HEAs slitiny s vysokou entropií (high-entropy alloys)

HIP lisování za tepla (hot isostatic pressing)

*HV 30* tvrdost dle Vickerse při zatížení 30 kg [-]

IM intermetalické fáze

Ni ekvivalent [at. %]

SPS slinování v plazmatu (spark plasma sintering)

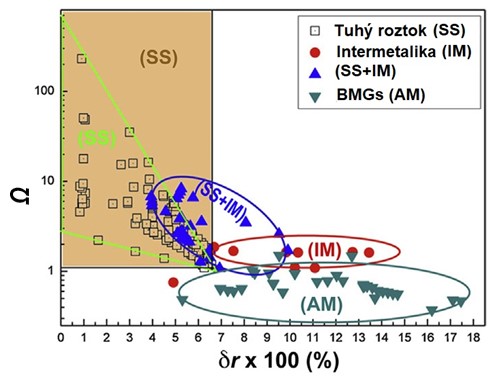
TEM transmisní elektronový mikroskop

koncentrace valenčních elektronů [-]

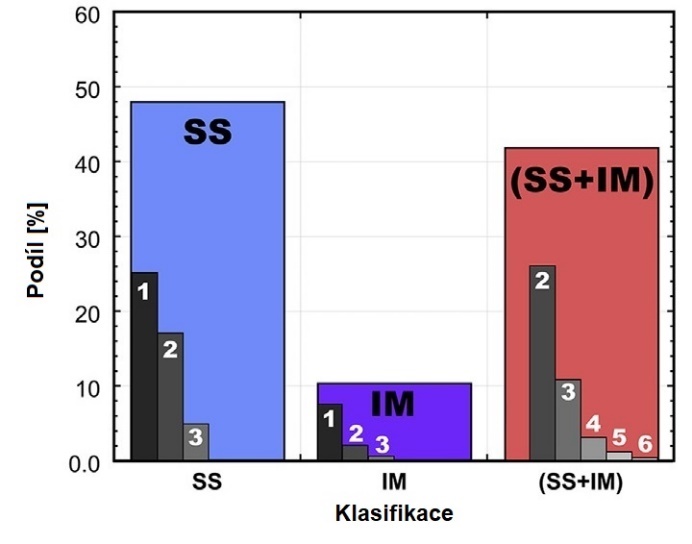
parametr omega [-]

C:\Users\prusaf\Disk Google\Papers\2018\Zbyněk\Obr. 1.tif

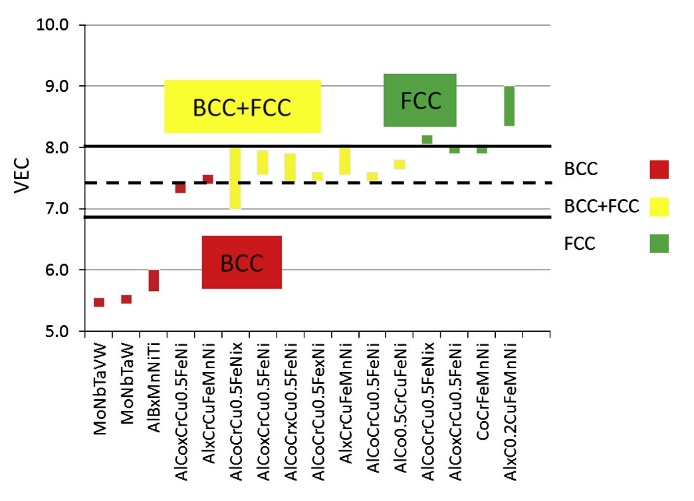
obr. 1. **Vymezení oblastí vzniku tuhých roztoků, IM a BMGs podle směšovací entalpie tuhého roztoku a rozdíl atomových poloměrů (cit. 26).** Při zanesení experimentálně zjištěných dat do grafu lze vidět překryv oblasti tvorby IM s oblastmi tvorby tuhého roztoku a BMGs.



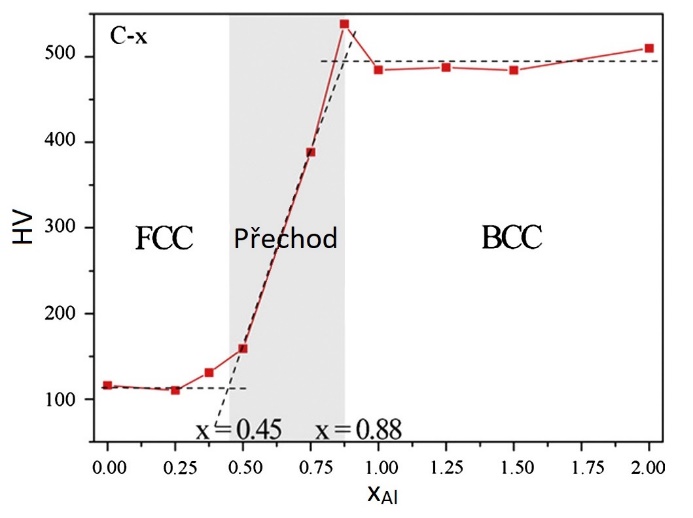
obr. 2. **Vymezení oblastí vzniku tuhých roztoků, IM a BMGs podle parametru  a rozdílu atomových poloměrů dle22.** Při zanesení experimentálně zjištěných dat do grafu lze vidět překryv oblasti tvorby tuhého roztoku a IM s oblastmi tvorby tuhého roztoku a BMGs



obr. 3. **Rozdělení multikomponentních slitin podle počtu a typu přítomných fází15.** Většina multikomponentních slitin je tvořena pouze tuhým roztokem či tuhým roztokem a IM



obr. 4. **Struktura tuhého roztoku HEAs podle (cit. 30).** Při lze očekávat BCC strukturu tuhého roztoku. Při lze očekávat tuhý roztok o struktuře FCC. Směs FCC a BCC tuhých roztoků se tvoří mezi těmito hodnotami



obr. 5. **Vliv struktury tuhého roztoku na tvrdost HEAs42.** Lze vidět výrazné zvýšení tvrdosti slitiny. Struktura tuhého roztoku je řízena obsahem Al ve slitině.

|  |  |
| --- | --- |
| \\106-a55.vscht.cz\users\Skup Studenti\Šenková\CoCrNiFeMn\foto\LM - předělávka\litý - bez leptání\200x9.jpg  a)  50 µm | \\106-a55.vscht.cz\users\Skup Studenti\Šenková\CoCrNiFeMn\foto\LM - předělávka\800C - bez leptání\200x6.jpg  50 µm  b) |
| \\106-a55.vscht.cz\users\Skup Studenti\Šenková\CoCrNiFeMn\foto\LM - předělávka\1000C - bez leptání\200x4.jpg  50 µm  c) | |

obr 6: **Mikrostruktura ekviatomární slitiny CoCrNiFeMn.** Po: a) indukčním tavení a odlití; b) ML a SPS provedené při 800 °C; c) ML a SPS provedené při 1000 °C. (foceno před leptáním)

|  |  |
| --- | --- |
| \\106-a55.vscht.cz\TEM\Prusa\Sasa\CoCrNiFeMn ML 8h\Image_02.tif  100 nm | \\106-a55.vscht.cz\TEM\Marek\FeCoCrNiMn\Image_65.tif  200 nm |
| obr. 7: M**ikrostruktura ekviatomární slitiny CoCrNiFeMn z TEM po kompaktizaci SPS.** Při teplotě: a) 800 °C; b) 1000 °C. | |
|  |  |
|  | |

obr. 8: **Průběh zkoušek v tlaku u ekviatomární slitiny CoCrNiFeMn připravené indukčním tavením a kombinací ML+SPS.** Za: a) laboratorní teploty 25 °C; b) při 400 °C; c) při 600 °C.

1. Yeh J. W., Chen S. K., Lin S. J., Gan J. Y., Chin T. S., Shun T. T., Tsau C. H., Chang S. Y.: Adv. Eng. Mater. *6,* 299 (2004).

2. Cantor B., Chang I. T. H., Knight P., Vincent A. J. B.: Mater. Sci. Eng.: A *375-377,* 213 (2004).

3. Kozak R., Sologubenko A., Steurer W.: Z. Kristallog. *230,* 55 (2015).

4. Zhang Y., Zhou Y. J., Lin J. P., Chen G. L., Liaw P. K.: Adv. Eng. Mater. *10,* 534 (2008).

5. Yeh J. W.: Eur. J. Control *31,* 633 (2006).

6. Miracle B. D., Miller D. J., Senkov N. O., Woodward C., Uchic D. M., Tiley J.: Entropy *16,* 494 (2014).

7. Zhang Y., Zuo T. T., Tang Z., Gao M. C., Dahmen K. A., Liaw P. K., Lu Z. P.: Prog. Mater. Sci. *61,* 1 (2014).

8. Murty B. S., Yeh J. W., Ranganathan S.: *High-entropy alloys,* Butterworth-Heinemann, Oxford 2014.

9. Zhang Y., Yang X., Liaw P. K. J. J.: JOM *64,* 830 (2012).

10. Zhang Y., Zhou Y. J., Lin J. P., Chen G. L., Liaw P. K.: Adv. Eng. Mater. *10,* 534 (2008).

11. Tsai K. Y., Tsai M. H., Yeh J. W.: Acta Mater. *61,* 4887 (2013).

12. Yeh J. W., Chang S. Y., Hong Y. D., Chen S. K., Lin S. J.: Mater. Chem. Phys. *103,* 41 (2007).

13. Yeh J. W., Lin S. J., Chin T. S., Gan J. Y., Chen S. K., Shun T. T., Tsau C. H., Chou S. Y.: Adv. Eng. Mater. *35,* 2533 (2004).

14. Ranganathan S.: Curr. Sci. *85,* 1404 (2003).

15. Miracle D. B., Senkov O. N.: Acta Mater. *122,* 448 (2017).

16. Chen Y. Y., Duval T., Hung U. D., Yeh J. W., Shih H. C.: Corros. Sci. *47,* 2257 (2005).

17. Zhang Y., Ma S., W. Qiao J.: Metall. Mater. Trans. A *43,* 2625 (2011).

18. Wang L. M., Chen C. C., Yeh J. W., Ke S. T.: Mater. Chem. Phys. *126,* 880 (2011).

19. Zhang H., Pan Y., He Y. J.: J. Therm. Spray Technol. *20,* 1049 (2011).

20. Suryanarayana C.: Prog. Mater. Sci. *46,* 1 (2001).

21. Murty B. S., Ranganathan S.: Int. Mater. Rev. *43,* 101 (1998).

22. Yang X., Zhang Y.: Mater. Chem. Phys. *132,* 233 (2012).

23. Guo S.: Mater. Sci. Technol. *31,* 1223 (2015).

24. Salishchev G. A., Tikhonovsky M. A., Shaysultanov D. G., Stepanov N. D., Kuznetsov A. V., Kolodiy I. V., Tortika A. S., Senkov O. N.: J. Alloys Compd. *591,* 11 (2014).

25. Ren M. X., Li B. S., Fu H. Z.: Trans. Nonferrous Met. Soc. China *23,* 991 (2013).

26. Guo S., Hu Q., Ng C., Liu C. T.: Intermetallics *41,* 96 (2013).

27. Nong Z. S., Zhu J. C., Cao Y., Yang X. W., Lai Z. H., Liu Y.: Mater. Sci. Technol. *30,* 363 (2014).

28. Poletti M. G., Battezzati L.: Acta Mater. *75,* 297 (2014).

29. Ren B., Liu Z. X., Li D. M., Shi L., Cai B., Wang M. X.: J. Alloys Compd. *493,* 148 (2010).

30. Guo S., Ng C., Lu J., Liu C. T.: J. Appl. Phys. *109,* 1 (2011).

31. Zhang Y., Chen G., Gan C.: J. ASTM Int. *7,* 1 (2010).

32. Zhang Y.: Mater. Sci. Forum *654-656,* 1058 (2010).

33. Senkov O. N., Scott J. M., Senkova S. V., Miracle D. B., Woodward C. F.: J. Alloys Compd. *509,* 6043 (2011).

34. Tong C. J., Chen M. R., Yeh J. W., Lin S. J., Chen S. K., Shun T. T., Chang S. Y.: Metall. Mater. Trans. A *36,* 1263 (2005).

35. Kuznetsov A. V., Shaysultanov D. G., Stepanov N. D., Salishchev G. A., Senkov O. N.: Mater. Sci. Eng.: A *533,* 107 (2012).

36. Shun T. T., Du Y. C.: J. Alloys Compd. *479,* 157 (2009).

37. Zhu J. M., Fu H. M., Zhang H. F., Wang A. M., Li H., Hu Z. Q.: Mater. Sci. Eng.: A *527,* 6975 (2010).

38. Zhu J. M., Fu H. M., Zhang H. F., Wang A. M., Li H., Hu Z. Q.: J. Alloys Compd. *509,* 3476 (2011).

39. Tsai C. W., Tsai M. H., Yeh J. W., Yang C. C.: J. Alloys Compd. *490,* 160 (2010).

40. Zhou Y. J., Zhang Y., Wang Y. L., Chen G. L.: Appl. Phys. Lett. *90,* 181904 (2007).

41. Wang X. F., Zhang Y., Qiao Y., Chen G. L.: Intermetallics *15,* 357 (2007).

42. Kao Y. F., Chen T. J., Chen S. K., Yeh J. W.: J. Alloys Compd. *488,* 57 (2009).

43. Ma S. G., Zhang Y.: Mater. Sci. Eng.: A *532,* 480 (2012).

44. Wang F. J., Zhang Y., Chen G. L., Davies H. A.: J. Eng. Mater. Technol. *131,* 034501 (2009).

45. Senkov O. N., Scott J. M., Senkova S. V., Meisenkothen F., Miracle D. B., Woodward C. F.: J. Mater. Sci. *47,* 4062 (2012).

46. Senkov O. N., Woodward C. F.: Mater. Sci. Eng.: A *529,* 311 (2011).

47. Senkov O. N., Wilks G. B., Scott J. M., Miracle D. B.: Intermetallics *19,* 698 (2011).

48. Laktionova M. A., Tabchnikova E. D., Tang Z., Liaw P. K.: Low Temp. Phys. *39,* 630 (2013).

49. Qiao J. W., Ma S. G., Huang E. W., Chuang C. P., Liaw P. K., Zhang Y.: Mater. Sci. Forum *688,* 419 (2011).

50. Hemphill M. A., Yuan T., Wang G. Y., Yeh J. W., Tsai C. W., Chuang A., Liaw P. K.: Acta Mater. *60,* 5723 (2012).

51. Tian Y. Z., Sun S. J., Lin H. R., Zhang Z. F.: J. Mater. Sci. Technol. *35*, 334 (2018).

52. Guennec B., Kentheswaran V., Perrière L., Ueno A., Guillot I., Couzinié J. P., Dirras G.: Materialia *4*, 348(2018).

53. Wu J. M., Lin S. J., Yeh J. W., Chen S. K., Huang Y. S., Chen H. C.: Wear *261,* 513 (2006).

54. Chuang M. H., Tsai M. H., Wang W. R., Lin S. J., Yeh J. W.: Acta Mater. *59,* 6308 (2011).

55. Průša F., Šenková A., Kučera V., Čapek J., Vojtěch D.: Mater. Sci. Eng.: A *734,* 341 (2018).

**Souhrn**

Slitiny s vysokou entropií jsou tvořeny z nejméně pěti prvků v přibližně ekviatomárním složení. Vysoká hodnota konfigurační entropie těchto slitin upřednostňuje vznik tuhých roztoků namísto intermetalických fází. Tyto slitiny vynikají mechanickými vlastnostmi a jejich tepelnou stabilitou, dobrou korozní odolností a odolností proti oxidaci za zvýšených teplot. Počátky výzkumu slitin s vysokou entropií se datují do roku 2004, kdy vyšly dvě práce zabývající se těmito slitinami. Nejčastěji se tyto slitiny připravují v současnosti metodami indukčního tavení nebo postupy práškové metalurgie. Slitiny připravené metodami práškové metalurgie se však vyznačují lepšími mechanickými vlastnostmi. Na Ústavu kovových materiálů a korozního inženýrství VŠCHT Praha se zabýváme přípravou slitin s vysokou entropií metodami práškové metalurgie, jmenovitě mechanickým legováním prášků čistých kovů a následným slinováním mechanicky legovaných prášků v plazmatu. Připravené kompaktní slitiny mají nanokrystalický charakter a vykazují velmi dobré mechanické vlastnosti.

**Summary**

High-entropy alloys are formed of at least five elements in equiatomic compositions. The high value of configuration entropy of these alloys leads to the formation of solid solutions instead of intermetallic phases. These alloys are exhibiting outstanding mechanical properties and thermal stability, good corrosion resistance as well as they are resistant against high-temperature oxidation. The beginning of these alloys research is dated into the 2004 year when two publications dealing with these alloys were published. Most commonly, these alloys are currently prepared by an induction melting or by powder metallurgy methods. The high-entropy alloys prepared by powder metallurgy often exhibit better mechanical properties. At the Department of Metals and Corrosion Engineering of the UCT Prague, we are focused on the preparation of the high-entropy alloys by powder metallurgy methods, namely by mechanical alloying of the pure elements and by compaction via spark plasma sintering. Prepared compact alloys are showing nanocrystalline microstructure and thus promising excellent mechanical properties.