Chem. Listy *114*, 26–33 (2020) Referát

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

Došlo 2.5.19, přepracováno 15.9.19, přijato 7.10.19.

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

Obsah

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

1. Úvod

Slitiny s vysokou entropií (high-entropy alloys, HEA) 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). HEA disponují vynikajícími mechanickými vlastnostmi, mezi které patří např. kombinace vynikající pevnosti a tvrdosti při zachování vysoké plasticity. Také se vyznačují dobrou korozní odolností. Díky velmi dobré tepelné stabilitě si HEA 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 HEA použit, je práce Yeha a spol.[1], která se datuje do roku 2004. V témže roce publikují Cantor a spol.[2] svou práci, kde se objevuje termín multikomponentní slitiny. Oba termíny označují slitiny ze středu multikomponentního fázového diagramu. Termín HEA však poukazuje na vysokou konfigurační entropii tuhého roztoku těchto slitin, která brání vzniku IM. Při ekviatomárním složení dosahuje konfigurační entropie tuhého roztoku maxima.

Definic HEA 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 roztokem[3]. Definicí vycházející ze složení jsou jako HEA 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)* (cit.[4]):

$$\Delta S^{\ominus}_{\mathrm{mix}} = -R\sum_{\mathrm{i}} x_{\mathrm{i}} \ln x_{\mathrm{i}} \qquad (1)$$

kde R je molární plynová konstanta a x_{i} molární zlomek i-tého prvku. Jako HEA 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 HEA při ekvimolárním složení. Minimální hodnota konfigurační entropie ideálního tuhého roztoku kvinárních slitin, které je možné považovat za HEA (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 HEA považovány nejsou. Proto se používá definice kombinovaná, podle které se jako HEA 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 HEA[6]. 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 spol.[7] tak HEA 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 efekt[5]. 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 HEA, která jej stabilizuje na úkor IM, jejichž konfi-

gurační entropie je nízká[1,2,6,8–10]. 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 HEA. Distorze mřížky se projeví zvýšením tvrdosti, snížením elektrické a tepelné vodivosti a snížením teplotní závislosti těchto vlastností[5,8,12,13]. 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 Ranganathana[14] a kromě HEA se týká dalších komplexních slitin – kovových skel (bulk metallic glasses, BMG), superelastických a superplastických slitin[14,15].

2. Příprava

Metody přípravy HEA 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 elektrochemické[7].

Mezi metody přípravy z kapalného stavu patří obloukové tavení. Metoda je vhodná pro přípravu HEA tvořených prvky s vysokými teplotami tání, které vysoká teplota oblouku umožňuje převést do kapalného stavu[16]. Pro prvky s nižšími teplotami tání je vhodnější indukční či odporové tavení z důvodu odpařování prvků při vyšších teplotách v obloukové peci[7]. 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 Bridgmanovu-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 rovnoosá[17]. Mezi metody přípravy z kapalného stavu patří i povlakovací metody žárovým nástřikem. Povlak se vytváří dopadem částic HEA slitiny roztavených obloukem či plamenem. Při dopadu dochází k jejich zploštění a následnému ztuhnutí a formování povlaku[18]. 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 materiálu[19].

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 mlýně[20,21]. 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 HEA naprašováním. Tato metoda se používá pro nanášení povlaků HEA na povlakované materiály. Podle atmosféry v naprašovací komoře mohou rovněž vznikat povlaky nitridů či oxidů HEA.

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

3. Fázové složení a mikrostruktura

Zhang a spol.[7] definují HEA 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 BMG. 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 možnosti zpracování zahrnující především významné zpevnění. Tvorbu IM, popř. vznik BMG lze odhadnout pomocí rozdílu atomových poloměrů a termodynamických veličin tuhého roztoku[10,22–28]. Podle Humeova-Rotherova pravidla se v sobě dobře rozpouštějí prvky o podobné velikosti atomů, tedy prvky o nízkém rozdílu atomových poloměrů. Pro HEA se používá rozdíl atomových poloměrů δr *(2)* (cit.[26]):

$$\delta r = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} x_i \left(1 - \frac{r_i}{\sum_{i=1}^{N} x_i r_i}\right)^2} \qquad (2)$$

kde r_i je atomový poloměr a x_i je procentuální zastoupení i-tého prvku. Nízká hodnota δr pak favorizuje vznik tuhého roztoku na úkor vzniku IM či BMG. Druhým parametrem pro odhad tvorby IM, případně vzniku BMG je směšovací entalpie tuhého roztoku $\Delta H_{mix}^{\odot}$ *(3)* (cit.[4]):

$$\Delta H_{mix}^{\odot} = \sum_{i=1, i\neq j}^{N} 4\Delta H_{mix}^{ij} x_i x_j \qquad (3)$$

kde ΔH_{mix}^{ij} 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 binární taveniny. Tyto hodnoty se v mnoha případech v závislosti na skupenství významně liší a jejich vzájemná korelace je velmi obtížná. Vznik tuhého roztoku je favorizován při hodnotě $\Delta H_{mix}^{\odot}$ blízké nule, zápornější hodnoty pak vedou k tvorbě IM či

vzniku BMG[10,22,23,26]. V systémech se zápornějšími hodnotami $\Delta H^{\odot}_{\mathrm{mix}}$, kde je rozdíl $\Delta H^{\odot}_{\mathrm{mix}}$ a $\Delta H^{\mathrm{IM}}_{\mathrm{mix}}$ příliš velký, pak už entropie tuhého roztoku $\Delta S^{\odot}_{\mathrm{mix}}$ nedokáže tuhý roztok stabilizovat a tvoří se IM. Při zanesení experimentálních dat do grafu δr *vs.* $\Delta H^{\odot}_{\mathrm{mix}}$ (obr. 1) lze pozorovat jasně vymezené oblasti, kde se tvoří tuhé roztoky a kde vznikají BMG a překryv těchto oblastí s oblastmi tvorby IM[10,24,26]. Pro menší překryv oblastí (obr. 2) a lepší odhad tvorby tuhých roztoků se místo entalpie tuhého roztoku $\Delta H^{\odot}_{\mathrm{mix}}$ používá parametr Ω (*4*) (cit.[22]):

$$\Omega = \left(\sum x_{\mathrm{i}} T_{\mathrm{m,i}}\right) \frac{\Delta S^{\odot}_{\mathrm{mix}}}{\left|\Delta H^{\odot}_{\mathrm{mix}}\right|} \qquad (4)$$

kde $T_{\mathrm{m,i}}$ je teplota tání i-tého prvku[22].

Podíl multikomponentních slitin tvořených tuhými roztoky, IM či jejich kombinací shrnují ve své práci Miracle a spol.[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 FCC[15]. Jestli jsou slitiny 3d přechodných kovů tvořeny pouze tuhými roztoky, závisí na obsahu stabilizátorů. Vliv stabilizátorů lze kvantifikovat pomocí $\mathrm{Ni_{eq}}$ *(5)*, resp. $\mathrm{Cr_{eq}}$ ekvivalentů *(6)*:

$$\mathrm{Ni_{eq}} = \mathrm{at.\%Ni} + 0{,}5\ \mathrm{at.\%Mn} + 0{,}25\ \mathrm{at.\%Cu} \qquad (5)$$

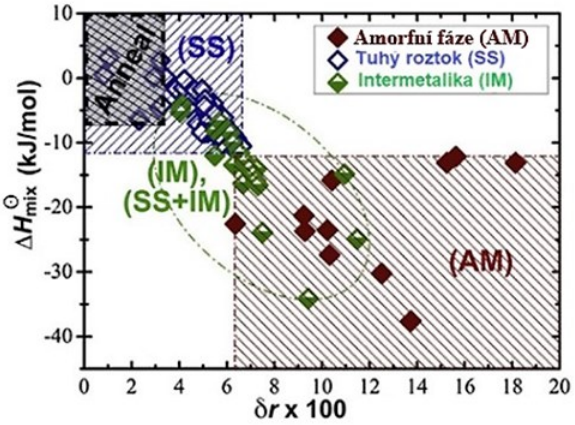
$$\mathrm{Cr_{eq}} = \mathrm{at.\%Cr} + \mathrm{at.\%Fe} \qquad (6)$$

které se jinak používají pro předpověď struktury korozivzdorných ocelí[29].

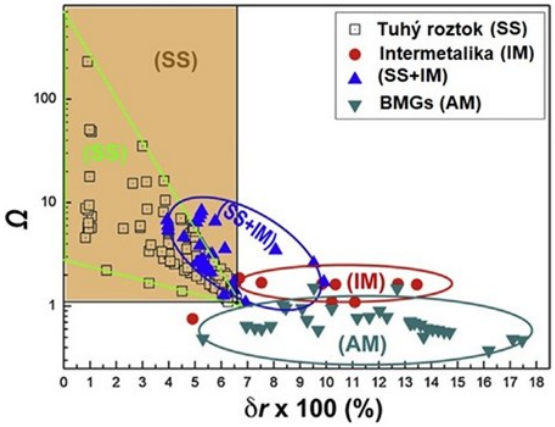
Čím je hodnota $\mathrm{Ni_{eq}}$ vyšší, tím spíše se tvoří tuhé roztoky s krystalovou mřížkou FCC. Vyšší hodnota $\mathrm{Cr_{eq}}$ naopak vede k tvorbě tuhého roztoku s krystalovou mřížkou BCC. Mezi silné FCC stabilizátory patří i Co[29]. Pro předpověď struktury tuhých roztoků HEA lze využít i koncentraci valenčních elektronů VEC *(7)* (cit.[30]):

$$VEC = \sum x_{\mathrm{i}} VEC_{\mathrm{i}} \qquad (7)$$

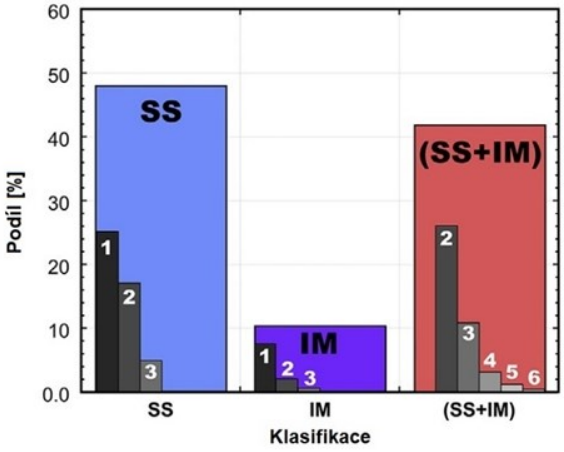
kde VEC_{i} je koncentrace valenčních elektronů i-tého prvku. Guo[23] tento přístup použil pro slitinu $\mathrm{Al_xCrCuFeNi_2}$. Při nízkém obsahu Al je slitina tvořena FCC tuhým roztokem. S rostoucím obsahem Al hodnota *VEC* klesá a stabilnějším se stává tuhý roztok s krystalovou mřížkou BCC. Tento přístup lze aplikovat i na další HEA. Tuhý roztok s krystalovou mřížkou BCC lze očekávat při *VEC*<6,8 (obr. 4) a tuhý roztok FCC při *VEC*>8. Při *VEC* mezi těmito hodnotami lze očekávat vznik duplexní slitiny tvořené směsí BCC a FCC tuhých roztoků[30]. Zhang a spol.[31] přisuzují změnu krystalové mřížky tuhého roztoku z FCC na BCC v systému $\mathrm{Ti_xCoCrFeNiCu_{1y}Al_y}$ 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 BCC[31].



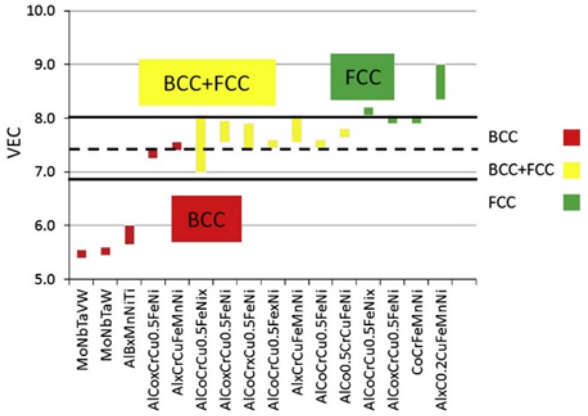
Obr. 1. **Vymezení oblastí vzniku tuhých roztoků, IM a BMG podle směšovací entalpie tuhého roztoku $\Delta H^{\odot}_{\mathrm{mix}}$ a rozdílu atomových poloměrů δr** (cit.[26]). Při zanesení experimentálně zjištěných dat do grafu lze vidět překryv oblasti tvorby IM s oblastmi tvorby tuhého roztoku a BMG



Obr. 2. **Vymezení oblastí vzniku tuhých roztoků, IM a BMG podle parametru Ω a rozdílu atomových poloměrů δr** (cit.[22]). Při zanesení experimentálně zjištěných dat do grafu lze vidět překryv oblasti tvorby tuhého roztoku a IM s oblastmi tvorby tuhého roztoku a BMG



Obr. 3. **Rozdělení multikomponentních slitin podle počtu a typu přítomných fází[15].** Většina multikomponentních slitin je tvořena pouze tuhým roztokem či tuhým roztokem a IM



Obr. 4. **Struktura tuhého roztoku HEA podle *VEC*** (cit.[30]). Při *VEC*<6,8 lze očekávat BCC strukturu tuhého roztoku. Při *VEC*>8 lze očekávat tuhý roztok o struktuře FCC. Směs FCC a BCC tuhých roztoků se tvoří mezi těmito hodnotami

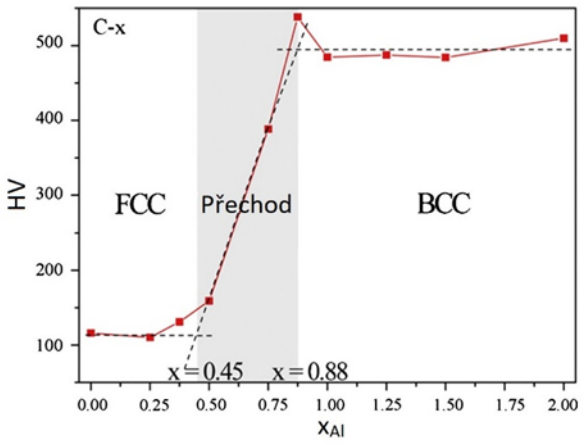
Výše uvedené parametry a rozsahy uváděných číselných intervalů mají však omezenou predikční schopnost a lze je tak považovat za podmínky nutné a nikoliv dostačující ke vzniku požadované struktury tvořené tuhými roztoky.

4. Mechanické vlastnosti

Mechanické vlastnosti HEA 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 BCC[1,32–41]. Mechanické vlastnosti HEA tak lze ovlivnit podílem BCC a FCC tuhých roztoků změnou chemického složení slitin. Tak např. u slitiny $CoNiCrAl_xFe$ 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 IM[43]. Vliv na mechanické vlastnosti HEA má i rychlost ochlazování. Vyšší rychlost ochlazování vede ke zvýšení pevnosti i plasticity zejména v důsledku zjemnění mikrostruktury[44].

Při namáhání za zvýšených teplot dochází ke snížení pevnosti a zvýšení plasticity HEA[1,35,39,45–47]. Plasticita může být značná při nízké rychlosti deformace slitin s jemnozrnnou homogenní mikrostrukturou[35]. Proti poklesu pevnosti jsou odolnější HEA tvořené žáruvzdornými kovy[45–47]. Za nízkých teplot se HEA naopak stávají pevnějšími. Zvýšená pevnost za snížené teploty byla pozorována např. u slitiny AlCoCrFeNi (cit.[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 HEA velmi nízká[49].

Z dosud publikovaných prací o únavovém chování se HEA jeví jako slitiny vykazující vysokou mez únavy[50–52]. Ta se přitom neodvíjí pouze od vysoké pevnosti HEA. Poměrem meze únavy k mezi pevnosti HEA předčí konvenční slitiny i BMG (např. HEA $Al_{0,5}CoCrCuFeNi$ dosahuje poměru až 0,703, ocel 4340 po tepelném zpracování 0,532 a BMG na bázi Zr až 0,517)[50,52]. HEA mají potenciál i jako otěruvzdorné slitiny[53,54]. Při porovnání HEA s otěruvzdornými ocelemi o stejné tvrdosti vykazovaly HEA lepší otěruvzdornost (např. HEA $Al_{0,2}Co_{1,5}CrFeNi_{1,5}Ti$ dosahovala otěruvzdornosti kolem



Obr. 5. **Vliv struktury tuhého roztoku na tvrdost HEA[42].** Lze vidět výrazné zvýšení tvrdosti slitiny. Struktura tuhého roztoku je řízena obsahem Al ve slitině

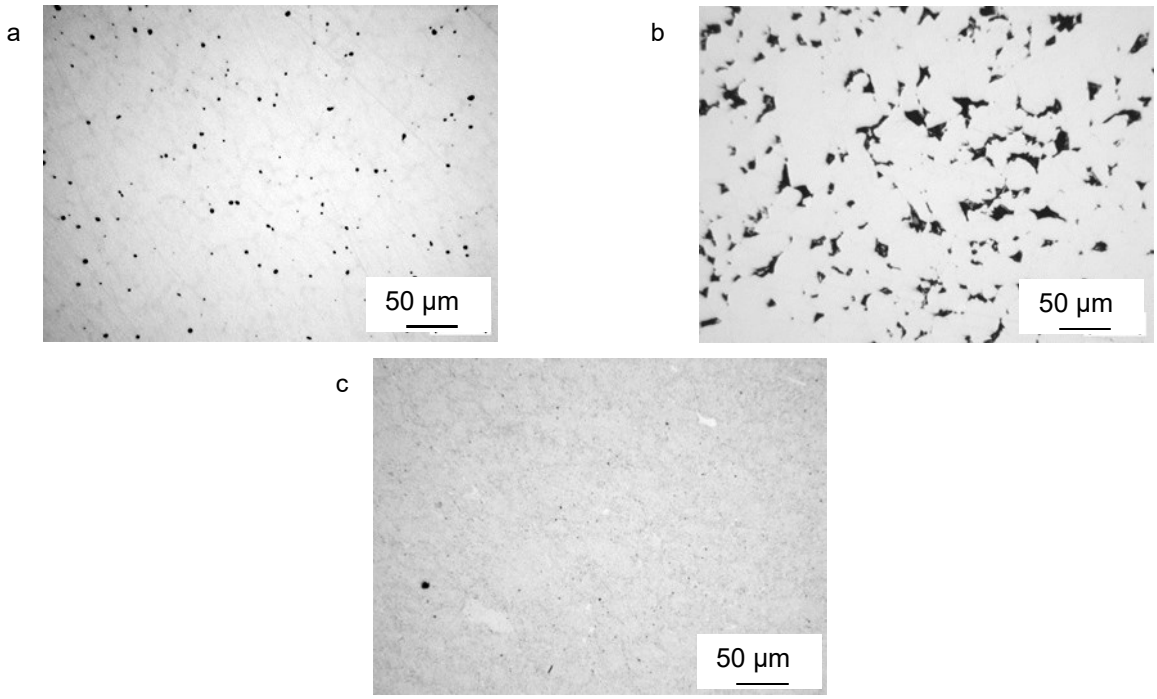
5500 m mm^{-3}, otěruvzdorná ocel o stejné tvrdosti SUJ2 dosahovala otěruvzdornosti kolem 1500 m mm^{-3})[54]. Lepší otěruvzdornost HEA je připisována kromě vysoké tvrdosti např. i odolnosti proti měknutí za tepla a odolnosti proti oxidaci[53].

5. Výzkum HEA na VŠCHT Praha

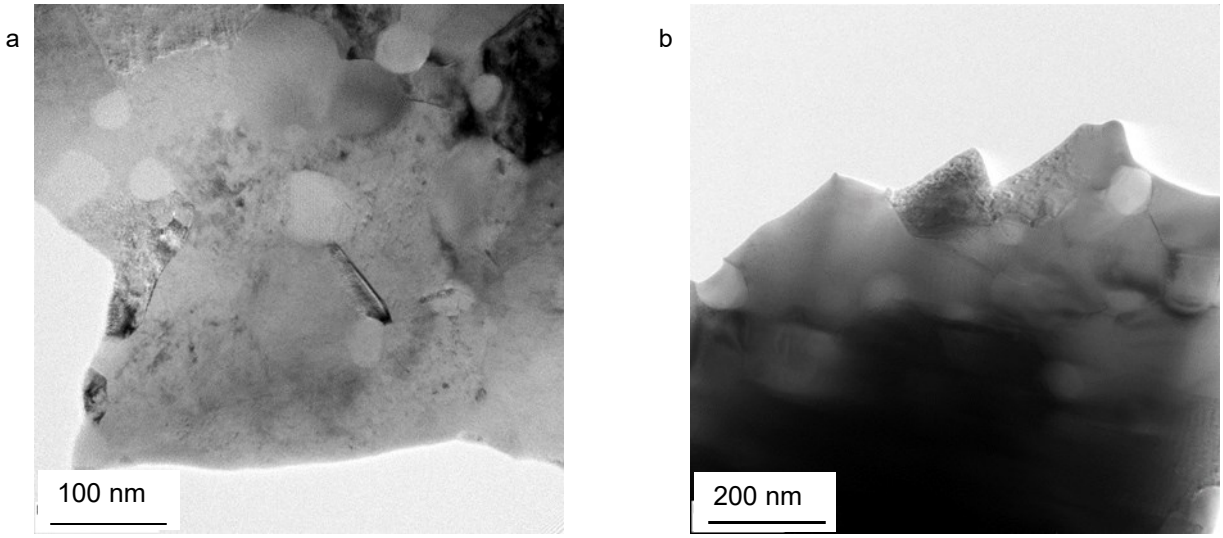
Na ústavu kovových materiálů a korozního inženýrství Vysoké školy chemicko-technologické v Praze probíhá výzkum nanokrystalických HEA s využitím práškové metalurgie. V minulosti byla např. připravena ekviatomární slitina CoCrNiFeMn kombinací krátkodobého a vysoceenergetického mechanického legování a kompaktizací SPS (Spark Plasma Sintering)[55]. 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 (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.

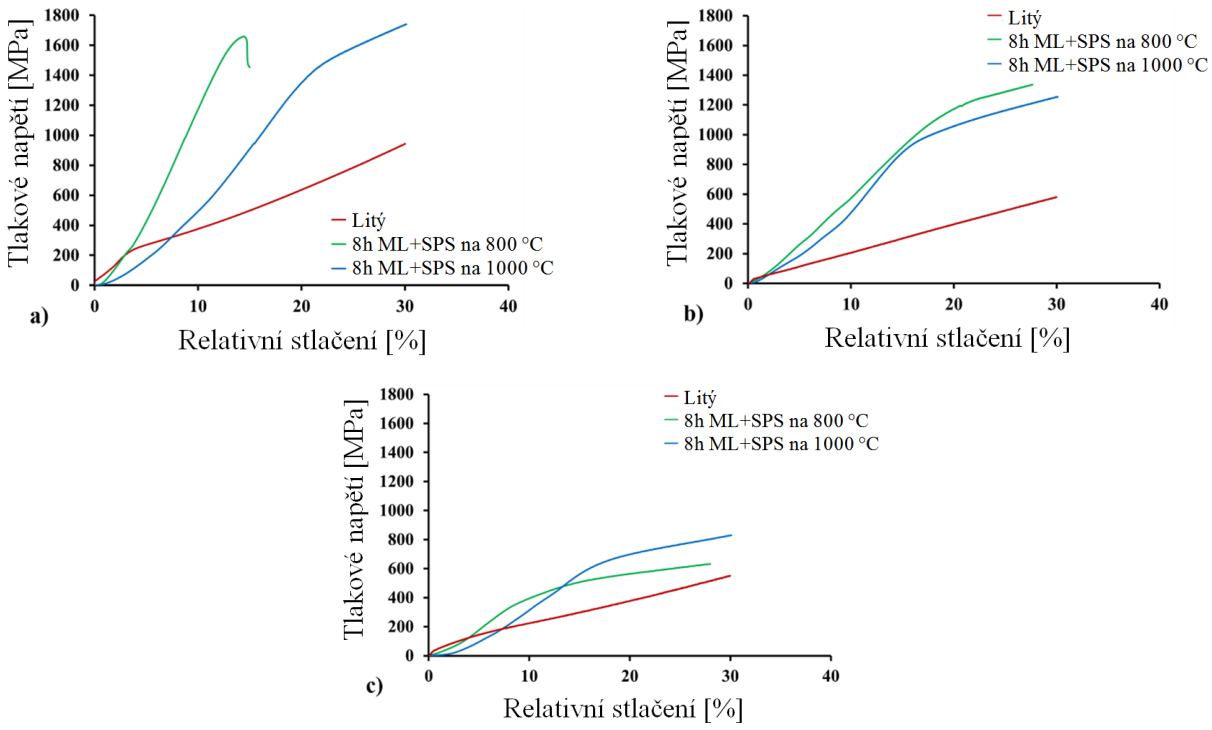
U slitiny zkompaktizované při teplotě 800 °C bylo dosaženo velmi vysoké meze kluzu (1534 MPa) a meze pevnosti (1610 MPa) v tlaku (obr. 8a). Zvýšením teploty kompaktizace na 1000 °C došlo ke snížení meze kluzu, nicméně došlo k významnému nárůstu plastické deformace materiálu na >10 % (viz obr. 8a) a zvýšení 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 velmi dobrých hodnot. Nejvyšší hodnoty meze kluzu 601 MPa v tlaku při 600 °C bylo dosaženo u slitiny zkompaktizované 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.



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)



Obr. 7. **Mikrostruktura ekviatomární slitiny CoCrNiFeMn zobrazená pomocí transmisní elektronové mikroskopie (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

6. Závěr

Slitiny s vysokou entropií jsou v současnosti intenzivně zkoumaným tématem materiálově orientovaného výzkumu napříč celým světem. Množství vysoce zajímavých vlastností kombinujících např. 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 zamě-

řujících se právě na tyto relativně nové materiály. VŠCHT Praha a zejména Ústav kovových materiálů a korozního inženýrství se svým výzkumem zapojuje do probíhajícího výzkumu těchto materiálů a přispívá k jejich poznání. V rámci stávajícího studia zde dochází k částečné/úplné substituci prvků ve slitině CoCrNiFeMn s ohledem na vliv na její výsledné vlastnosti, která povede k dalšímu prohloubení znalostí týkajících se slitin s vysokou entropií.

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

Seznam zkratek

at.%	atomární procenta
BCC	mřížka kubická tělesově centrovaná (body centered cubic)
BMG	kovová skla (bulk metallic glasses)
Cr_{eq}	Cr ekvivalent [at. %]
δr	rozdíl atomových poloměrů [–]
ΔH_{mix}^{ij}	směšovací entalpie mezi i-tým a j-tým prvkem v kapalném stavu [J mol^{-1}]
$\Delta H_{mix}^{\odot}$	směšovací entalpie tuhého roztoku [J mol^{-1}]
$\Delta S_{mix}^{\odot}$	konfigurační entropie tuhého roztoku [J K mol^{-1}]
FCC	mřížka kubická plošně centrovaná (face centered cubic)
HCP	mřížka šesterečná těsně uspořádaná (hexagonal close packed)
HEA	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_{eq}	Ni ekvivalent [at. %]
SPS	slinování v plazmatu (spark plasma sintering)
TEM	transmisní elektronový mikroskop
VEC	koncentrace valenčních elektronů [–]
Ω	parametr omega [–]

LITERATURA

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).

Z. Veselka, F. Průša, A. Šenková, and D. Vojtěch *(Department of Metals and Corrosion Engineering, University of Chemistry and Technology, Prague):* **High-Entropy Alloys: History, Preparation, Properties and Research**

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 a resistance against high-temperature oxidation. The beginning of the research of these alloys is dated back to 2004 when two relevant pioneering publications were published. Most commonly, these alloys are currently prepared by an induction melting or by the powder metallurgy methods. Those prepared by the latter method often exhibit better mechanical properties. At the Department of Metals and Corrosion Engineering of the University of Chemistry and Technology Prague, an effort is focused on the preparation of the high-entropy alloys by powder metallurgy methods, namely by mechanical alloying of pure elements followed by compaction via spark plasma sintering. Prepared compact alloys are showing nanocrystalline microstructure and thus promising excellent mechanical properties.

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

Acknowledgements
Financial support from specific university research (MSMT No 21-SVV/2019).