

**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Dominik Starý

Vliv distorzí krystalické mřížky na fyzikální vlastnosti slitin s vysokou entropií

Katedra fyziky nízkých teplot

Vedoucí bakalářské práce: prof. Mgr. Jakub Čížek, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Obecná fyzika

Praha 2021

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval(a) samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů. Tato práce nebyla využita k získání jiného nebo stejného titulu.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne 22. 7. 2021

.....

Podpis autora

Rád bych poděkoval svému vedoucímu prof. Mgr. Jakubu Čížkovi, Ph.D. za velmi ochotný a trpělivý přístup, za pomoc při měření, odborné konzultace i cenné připomínky a za poskytnutí studijních a dalších materiálů pro tuto práci. Také bych rád poděkoval své rodině a přátelům za podporu nejen při psaní bakalářské práce, ale během celého studia.

Název práce: Vliv distorzí krystalické mřížky na fyzikální vlastnosti slitin s vysokou entropií

Autor: Dominik Starý

Katedra: Katedra fyziky nízkých teplot

Vedoucí bakalářské práce: prof. Mgr. Jakub Čížek, Ph.D., Katedra fyziky nízkých teplot

Abstrakt: Tato bakalářská práce se zaměřuje na skupinu převážně vysokoentropických slitin, založených na kovech Cr, Cu, Hf, Fe, Mo, Nb, Ni, Ta, Ti, V, Zr, Co a Al, a na jejich vlastnosti zkoumané pomocí skenovací elektronové mikroskopie, Vickersovy zkoušky tvrdosti a spektroskopie dob života pozitronů. Jednou z charakteristických vlastností slitin s vysokou entropií je přítomnost lokálních distorzí krystalické mřížky, jejichž velikost se běžně odhaduje pomocí parametru δr . Na základě Vickersovy zkoušky tvrdosti byla vyhodnocena kladná a statisticky významná korelace mikrotvrdosti slitin a parametru δr . Odhadnutá hodnota Pearsonova korelačního koeficientu je 0,5(1) a získaná p -hodnota je řádu 10^{-4} , což je pod hladinou signifikance 0,05. Na základě spektroskopie dob života pozitronů bylo zjištěno, že doba života pozitronu a parametr δr nejsou statisticky významně zkorelované.

Klíčová slova: slitiny s vysokou entropií, distorze krystalické mřížky, misfit parametr

Title: Impact of lattice distortions on physical properties of high entropy alloys

Author: Dominik Starý

Department: Department of Low-Temperature Physics

Supervisor: prof. Mgr. Jakub Čížek, Ph.D., Department of Low-Temperature Physics

Abstract: This bachelor thesis is focused on a group of mostly high entropy alloys, composed of metals Cr, Cu, Hf, Fe, Mo, Nb, Ni, Ta, Ti, V, Zr, Co and Al, and their properties studied by scanning electron microscopy, Vickers hardness test and positron lifetime spectroscopy. One of the high entropy alloys' characteristic properties is a presence of local lattice distortion, the magnitude of which is commonly estimated by δr parameter. Based on Vickers hardness test, positive and statistically significant correlation between alloys' microhardness and δr parameter was evaluated. Estimated value of Pearson correlation coefficient is 0,5(1) and obtained p -value is of order 10^{-4} . That is below significance level 0,05. Based on positron lifetime spectroscopy, it was found out, that positron lifetime and δr parameter are not significantly correlated.

Keywords: high entropy alloys, lattice distortions, misfit parameter

Obsah

Úvod	2
1 Slitiny s vysokou entropií	3
1.1 Popis	3
1.2 Efekty charakterizující slitiny s vysokou entropií	4
1.2.1 Efekt vysoké entropie	4
1.2.2 Efekt distorzí krystalické mřížky	5
1.2.3 Efekt pomalé difúze	6
1.2.4 Koktejlový efekt	7
1.3 Mikrostruktura	7
1.3.1 Fáze a krystalická struktura	7
1.3.2 Defekty krystalické mřížky	7
1.4 Metodika přípravy vzorků	8
2 Metody měření	10
2.1 Vickersova zkouška tvrdosti	10
2.2 Spektroskopie dob života pozitronů	12
2.2.1 Zdroje pozitronů	12
2.2.2 Pozitrony v pevných látkách	13
2.2.3 Experimentální uspořádání	16
2.2.4 Jednoduchý záchytový model	18
2.3 Skenovací elektronová mikroskopie	20
3 Výsledky	22
3.1 SEM	22
3.2 Vickersova zkouška tvrdosti	26
3.3 LT spektroskopie	32
Závěr	46
Seznam použité literatury	47
Seznam obrázků	50
Seznam tabulek	52
Seznam použitých zkratk	53

Úvod

V roce 2004 byly publikovány první experimentální výsledky výzkumu nové skupiny materiálů [1, 2, 3, 4, 5, 6]. Jednalo se o slitiny založené ne na jednom nebo dvou chemických prvcích, jak je tomu u konvenčních slitin, ale na mnoha prvcích. Tyto nové materiály byly pojmenovány jako „slitiny s vysokou entropií“ (HEAs – high entropy alloys) [1], případně v publikaci [6] jako „vícesložkové slitiny“. Koncept HEA tak otevřel k prozkoumání neprobádanou oblast kompozičních možností slitin a odstartoval intenzivní výzkum na poli materiálů, který přinesl mnoho nových poznatků, otázek, hypotéz apod. Shrnutí a kritické posouzení dosavadního výzkumu HEAs lze nalézt v článku [7].

HEAs se vyznačují zajímavými fyzikálními vlastnostmi, mezi něž patří např. vysoká pevnost [8], výborná teplotní stabilita [9], vynikající odolnost proti korozi [10] i proti radiačnímu poškození [11] a již uvedené články z roku 2004 nebo článek [7] se věnují některým dalším vlastnostem. Některé z vlastností HEAs se u konvenčních slitin ani nepozorují [12], což tyto materiály činí ještě více atraktivními pro praktické použití.

Jednou z charakteristických vlastností HEAs je přítomnost lokálních distorzí krystalické mřížky v důsledku různých velikostí atomů náhodně obsazujících polohy v krystalické mřížce. Tyto distorze pak představují překážky pro pohyb dislokací, což vede ke zvýšené pevnosti materiálu [12]. Dále vedou ke vzniku hlubokých potenciálových jam pro vakance, což má za následek vynikající odolnost vůči radiačnímu poškození, atd. Specifická mikrostruktura těchto slitin je tedy pro jejich fyzikální vlastnosti klíčová. Velikost distorzí krystalické mřížky je možné vyjádřit pomocí tzv. misfit parametru. Přestože se tento parametr při popisu HEAs používá velmi často, dosud chybí systematická studie, která by ukázala, jak dobře je schopen charakterizovat fyzikální vlastnosti skutečných slitin. Cílem této bakalářské práce je takovou systematickou studii provést na široké skupině HEAs a vyhodnotit korelaci mezi jejich fyzikálními vlastnostmi a misfit parametrem.

Kapitola 1 se věnuje podrobněji tématu HEAs včetně metodiky jejich přípravy. V kapitole 2 jsou popsány metody, které byly použity k charakterizaci připravených slitin: Vickersova zkouška tvrdosti, spektroskopie dob života pozitronů (LT spektroskopie – positron lifetime spectroscopy) a skenovací elektronová mikroskopie (SEM – scanning electron microscopy). Kapitola 3 obsahuje experimentální výsledky a jejich vyhodnocení.

1. Slitiny s vysokou entropií

1.1 Popis

HEAs z hlediska složení překračují hranice konvenčních slitin. Ty jsou založeny na jednom popř. dvou základních chemických prvcích s malou příměsí dalších, tzv. legujících prvků, přidaných pro zlepšení vlastností. Typickým příkladem jsou oceli, které jsou založené na železe. Jedná se tudíž o zředěné tuhé roztoky. HEAs jdou ale v tomhle ohledu mnohem dál. Přestože definic HEA existuje hned několik, v základním principu se shodují, totiž že HEAs jsou založeny na mnoha chemických prvcích. V jedné z prvních publikací zabývajících se výzkumem HEAs, konkrétně v [1], jsou HEAs definovány takto:

Definice 1 (Složení HEAs). *Slitiny s vysokou entropií jsou slitiny založené na pěti nebo více základních chemických prvcích, z nichž každý je ve slitině obsažen v koncentraci mezi 5 a 35 at.%.*

Kromě základních prvků HEAs mohou dále obsahovat příměsi s koncentrací nižší než 5 at.% pro upravení vlastností. Dle definice 1 jsou tedy HEAs na rozdíl od konvenčních slitin koncentrované tuhé roztoky s vysokým počtem komponent.

Definice 1 však neříká nic o entropii HEAs, to až definice následující [7].

Definice 2 (Entropické dělení slitin). *Nechť $s^{\text{SS,ideal}}$ je molární konfigurační entropie slitiny ve stavu ideálního tuhého roztoku (SS – solid solution) a R je molární plynová konstanta. Slitina se označuje jako*

- a) *nízkoentropická, je-li $s^{\text{SS,ideal}} < 0,69R$*
- b) *středněentropická, je-li $0,69R < s^{\text{SS,ideal}} < 1,61R$*
- c) *vysokoentropická, je-li $s^{\text{SS,ideal}} > 1,61R$*

$s^{\text{SS,ideal}}$ je možné jednoduše odhadnout na základě složení slitiny jako Boltzmannovu entropii, to ale vyžaduje, aby byly atomy v krystalické mřížce rozmístěny náhodně. Entropie navíc může mít netriviální teplotní závislost. Proto se dodává, že $s^{\text{SS,ideal}}$ ekvivalentně vyjadřuje molární konfigurační entropii slitiny jak ve stavu ideálního (náhodného) tuhého roztoku, tak v kapalném stavu nebo ve stavu vysokoteplotního tuhého roztoku [7], kde je termální energie dostatečně vysoká na to, aby atomy obsazovaly polohy ve struktuře náhodně. V těchto stavech je slitina charakterizována maximální možnou konfigurační entropií.

Spojitosť mezi definicemi 1 a 2 lze nahlédnout ve speciálním případě kvinární HEA (skládající se z pěti prvků), jejíž molární konfigurační entropie nabývá maxima pro ekvimolární koncentrace a její hodnota činí $1,61R$ [7]. Jsou-li ale prvky ve slitině zastoupeny v koncentracích 5 at.%, 5 at.%, 20 at.%, 35 at.% a 35 at.%, $s^{\text{SS,ideal}}$ jako funkce koncentrací nabývá (na prostoru kvinárních slitin) své minimální hodnoty $1,36R$ [7]. Taková slitina je podle definice 1 vysokoentropická, a podle definice 2 středněentropická. Definice tudíž nejsou ekvivalentní a nepokrývají stejnou množinu slitin, což je původem toho, že se mimo tyto dvě definice v literatuře objevují i další. Takové, které jsou založeny na jiných mezních hodnotách $s^{\text{SS,ideal}}$ nebo jiném minimálním počtu komponent nebo HEAs definují jako

ekvimolární atd. Vzhledem k podstatě výzkumu, jenž je obsahem této práce, však rozdíly mezi formálními definicemi nemají na výsledek studie vliv. Bez ohledu na konkrétní definice lze slitiny probírané v kapitole 3 klasifikovat jako vysokoentropické, případně některé jako středněentropické.

Dříve se mělo za to, že by v mnohokomponentních slitinách, jakými jsou HEAs, měly vznikat desítky různých fází a intermetalických sloučenin, které by vedly ke složitým mikrostrukturám a špatným mechanickým vlastnostem (předpokládalo se, že takové slitiny budou křehké), a tedy malé využitelnosti takovýchto materiálů [7, 12]. Navzdory těmto očekáváním však experimentální výsledky ukazují, nejenže HEAs mají prakticky využitelné vlastnosti (viz např. [7, 8, 9, 10, 11, 12]), ale u mnohých z nich (viz např. [6]) byly pozorovány jednoduché struktury a výrazně menší počet fází, než je maximum dané Gibbsovým pravidlem. To má pro konstantní tlak tvar

$$\#_{\phi} = N - f + 1, \quad (1.1)$$

kde $\#_{\phi}$ je maximální možný počet fází v termodynamické rovnováze, N je počet komponent a f počet stupňů volnosti, $0 \leq f \leq N$. Gibbsovo pravidlo neříká nic o tom, kolik fází je skutečně přítomno ve slitině při dané teplotě a tlaku nebo že by se měl realizovat zrovna maximální počet, v N -komponentní slitině v pevném skupenství tak může vzniknout od jedné do $N + 1$ fází. Vysvětlení, proč v některých HEA vzniká mnohem méně fází, než je maximum, podává efekt vysoké entropie (viz sekce 1.2.1).

1.2 Efekty charakterizující slitiny s vysokou entropií

V souvislosti s HEAs jsou často zmiňovány čtyři efekty, které by teoreticky kvůli vícesložkovému charakteru HEAs měly být výraznější než u konvenčních slitin. Je to efekt vysoké entropie, efekt distorzí krystalické mřížky, efekt pomalé difúze a koktejlový efekt. Ukazuje se ale, že až na koktejlový efekt se jedná o hypotézy [7].

1.2.1 Efekt vysoké entropie

Efekt vysoké entropie je koncept založený na termodynamickém principu minima Gibbsovy volné energie G , podle kterého jsou ze všech fází ve slitině termodynamicky stabilní ty s nejnižší hodnotou G . Jelikož je Gibbsova energie ve vztahu k ostatním termodynamickým potenciálům jako

$$G = H - TS, \quad (1.2)$$

kde H je entalpie, T teplota a S entropie, je právě zvyšování entropie jeden možný způsob, jak minimalizovat Gibbsovu energii fází. Těch spolu ve slitině „soupeří“ mnoho. Molární Gibbsova energie fáze ϕ (ať už je to fáze tuhého roztoku nebo intermetalická fáze) je [7]

$$g^{\phi} = \sum_{i=1}^N \chi_i G_{o,i}^{\phi} + g_{mix}^{\phi,ideal} + \Delta g^{\phi}, \quad (1.3)$$

kde $G_{o,i}^\phi$ je Gibbsova energie čisté i -té složky se zastoupením daným molárním zlomkem χ_i , $g_{mix}^{\phi,ideal}$ je ideální molární směšovací Gibbsova energie a člen Δg^ϕ v sobě zahrnuje příspěvky od vibrací atomů, magnetických momentů atd. Velice dobrou a podrobnou diskuzi k jednotlivým členům rovnice (1.3) – jak pro ideální tak i regulární a subregulární tuhé roztoky a intermetalické fáze – a k souvisejícímu formování fází lze najít v článku [7].

Nicméně efekt vysoké entropie konkrétně v souvislosti s HEAs hovoří o tom, že vyšší směšovací entropie v HEA vede ke snížení Gibbsovy energie fází tuhého roztoku,

$$g^{SS} = \sum_{i=1}^N \chi_i G_{o,i}^{SS} + \Delta h^{SS} - T s_{mix}^{SS}, \quad (1.4)$$

a usnadňuje jejich tvorbu, zejména pak při vyšších teplotách. Vyšší vzájemná rozpustnost složek pak vede k redukci počtu fází. Rovnice (1.4) je přímým vyjádřením rovnice (1.3) pro fáze tuhého roztoku, přičemž ideální molární směšovací entalpie $h_{mix}^{\phi,ideal} = 0$, Δh^{SS} je příspěvek k molární entalpii od neideálních interakcí a s_{mix}^{SS} je celková molární směšovací entropie, do které byla zahrnuta ideální molární směšovací entropie $s_{mix}^{SS,ideal} = -R \sum_{i=1}^N \chi_i \ln \chi_i$ a příspěvky Δs^{SS} ,

$$s_{mix}^{SS} = -R \sum_{i=1}^N \chi_i \ln \chi_i + \Delta s^{SS}. \quad (1.5)$$

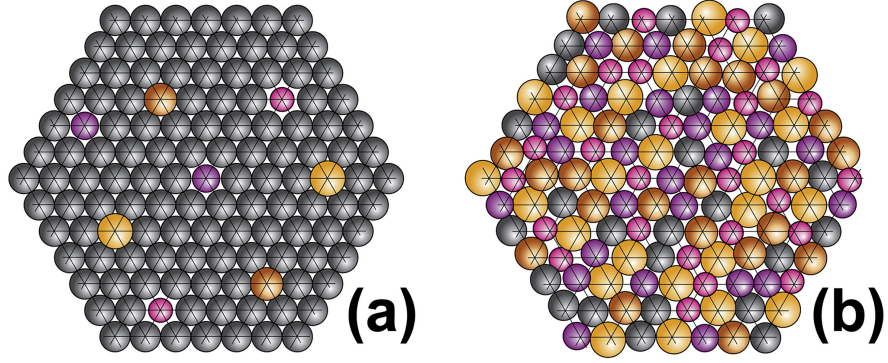
Dle rovnice (1.4) se může fáze s vyšší entropií stabilizovat za předpokladu, že je teplota dostatečně vysoká.

Vzhledem k možnosti ovlivnění stability fází tuhého roztoku kontrolováním entropie jsou HEAs někdy spojovány s konceptem, že by díky vysoké entropii mohly být v HEAs preferovány stavy jednofázového tuhého roztoku [7]. Tato idea se ukazuje jako nesprávná, neboť představuje velké zjednodušení procesu formování fází. Je totiž třeba mezi sebou porovnávat entalpii a entropii fází tuhého roztoku a formovací entalpii a entropii intermetalických fází. Např. s rostoucí teplotou by měla růst neuspořádanost HEA, i ze slitin, které po odlití obsahovaly intermetalické (tzn. uspořádané) fáze, by se tak při vysoké teplotě mohly stát náhodné tuhé roztoky. Pokud by ale entalpie formování intermetalické fáze překonala vliv entropie, zůstane tato intermetalická fáze stabilní i při vysoké teplotě.

Hledání jednofázového tuhého roztoku je někdy opodstatňováno tvrzením, že jen jednoduché fáze tuhého roztoku mají praktické využití a že intermetalické fáze způsobují křehnutí slitin. To je ovšem přílišné zobecnění. Ačkoli intermetalické fáze často způsobují křehnutí, existují případy, kdy intermetalické fáze tvoří nezbytnou součást slitiny (např. v superslitinách) [7].

1.2.2 Efekt distorzí krystalické mřížky

Polohy v krystalické mřížce HEA jsou náhodně obsazovány různými druhy atomů s různými velikostmi, což vede ke vzniku distorzí krystalické mřížky. Obrázek 1.1 ilustruje vliv různých atomových velikostí na polohy atomů ve zředěném tuhém roztoku 1.1(a), kde jsou rozpouštěné atomy nuceny okolními atomy rozpouštědla obsazovat polohy v krystalické mřížce a okolo menších atomů vznikají volné objemy, a v koncentrovaném roztoku 1.1(b), kde jsou atomy vychylovány z mřížových poloh a také vznikají volné objemy. Velikost distorzí krystalické



Obrázek 1.1: Vliv různých atomových velikostí na polohy atomů v (a) zředěném roztoku (b) koncentrovaném roztoku [7]

mřížky se běžně odhaduje pomocí tzv. misfit parametru neboli střední kvadratické odchylky atomových velikostí [7]

$$\delta r = \sqrt{\sum_{i=1}^N \chi_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2}, \quad (1.6)$$

kde r_i je atomový poloměr i -tého prvku a $\bar{r} = \sum_{i=1}^N \chi_i r_i$ je průměrný atomový poloměr spočítaný jako vážený aritmetický průměr, kde jsou jako váhy použity atomární koncentrace χ_i prvků ve slitině. Zatímco parametr δr evidentně závisí pouze na složení, velikost distorzí závisí nejen na složení, ale také na konfiguraci atomů, proto misfit parametr nemůže plně kvantifikovat skutečnou velikost distorzí.

Neurčitost polohy atomů způsobená různými atomovými velikostmi logicky ovlivňuje hodnotu celkové konfigurační entropie. Klasické teorie roztoků nicméně předpokládají, že i směsi chemicky různých složek jsou tvořeny stejně velkými atomy. Ideální konfigurační entropie tak sice obsahuje směšovací člen, ale už ne příspěvek od distorzí, ten musí být tedy zahrnut – stejně jako např. příspěvek od vibrací atomů – do členu Δs^{SS} .

Distorze krystalické mřížky mají také vliv na fyzikální vlastnosti HEAs – představují překážky bránící v pohybu dislokacím, což vede ke zpevnění HEA [12], a souvisí se vznikem volných objemů, v nichž se zachytávají vakance (protože se tak minimalizuje povrchová energie na rozhraní vakance-matrice), což má za následek vynikající odolnost HEA vůči radiačnímu poškození. Dále snižují elektrickou a tepelnou vodivost, což je způsobeno větším rozptylováním elektronů a fononů [12], a zvětšují šířku rentgenových difrakčních píků (čímž komplikují rozlišování parametricky blízkých uspořádaných a neuspořádaných fází pomocí difrakce rentgenového záření [7]). Dosud chybí systematické studie, které by přímo zkoumaly a kvantifikovaly velikost distorzí krystalických mřížek HEAs a s distorzemi spojené efekty [7] nebo které by ukázaly, jak dobře je misfit parametr schopen charakterizovat fyzikální vlastnosti slitin.

1.2.3 Efekt pomalé difúze

Předpokládá se, že chemická různorodost krystalické mřížky HEAs vede k pomalejší difúzi atomů než v konvenčních slitinách [12]. Odůvodněním je to, že na

rozdíl od konvenční slitiny, tj. zředěného tuhého roztoku, který je skoro všude stejný, je v HEA lokální chemické okolí každé polohy v mřížce jiné, což ještě ve spojení s distorzemi vede k různým lokálním vazebným energiím, a difundující atom tak může skočit do místa s nižší potenciální energií, kde se zachytí a odkud vyskočí s menší pravděpodobností, anebo do místa s vyšší potenciální energií, odkud s velkou pravděpodobností skočí zpět do původní polohy. Tak jako tak dochází ke zpomalování procesu difúze.

Difúze atomů je úzce spojena s fázovou přeměnou (jako je rozpad fází, nukleace, tvorba zrn a precipitátů atd.), která vyžaduje přeuspořádání všech prvků. V HEAs je však pohyblivost různých druhů atomů různá (např. atomy prvků s vyšším bodem tání jsou méně pohyblivé), proto se předpokládá, že sekundárním efektem je zpomalování fázových přeměn. Nicméně tvrzení, že difúze atomů je v HEAs pomalá, je podpořeno právě pozorováními těchto sekundárních jevů [7], neboť přímé měření difúze je obtížné.

1.2.4 Koktejlový efekt

Vlastnosti HEAs jsou dány nejen vlastnostmi jednotlivých prvků, ze kterých jsou složeny, ale také interakcemi mezi nimi a distorzemi krystalické mřížky. Tomuto dopadu míchání chemických prvků na výsledné vlastnosti slitiny se říká koktejlový efekt. Fyzikální vlastnosti HEA (např. mez kluzu, měrný elektrický odpor atd.) pak mohou být velmi odlišné od hodnoty získané superpozicí vlastností jednotlivých komponent slitiny.

1.3 Mikrostruktura

1.3.1 Fáze a krystalická struktura

U odlitých HEAs se nejčastěji pozorují jednoduché uspořádané i jednoduché neuspořádané fáze (kromě nich také složité uspořádané fáze) [12]. Jednoduchá fáze je taková, jejíž struktura je kubická, plošně centrovaná (fcc – face-centered cubic) nebo kubická, prostorově centrovaná (bcc – body-centered cubic) nebo hexagonální s těsným uspořádáním (hcp – hexagonal close packed) nebo je od těchto struktur odvozená [12]. Prakticky všechny jednoduché fáze HEAs mají strukturu fcc nebo bcc [12].

1.3.2 Defekty krystalické mřížky

Všechny reálné krystalické mřížky, včetně těch tvořících HEAs, mohou obsahovat defekty. Základní klasifikace defektů je následující:

- Bodové defekty
 - Vakance
 - Intersticiální defekty
 - Frenkelovy páry
- Čárové defekty

- Hranové dislokace
- Šroubové dislokace
- Plošné defekty
 - Hranice zrn
 - Deformační dvojčata
- Prostorové defekty
 - Póry, praskliny
 - Klastry vakancí
 - Precipitáty

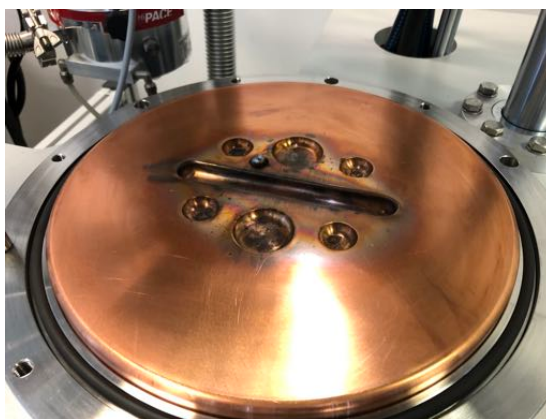
1.4 Metodika přípravy vzorků

Všechny vzorky slitin byly připraveny tavením v obloukové peci AM200 od firmy Edmund Bühler (viz obrázek 1.2). Pec je navržena pro tavení vzorků do



Obrázek 1.2: Vakuová pec AM200 od firmy Edmund Bühler

hmotnosti 200 g při teplotách do 3500°C. Navážené množství požadovaných kovů (v tomto případě Cr, Cu, Hf, Fe, Mo, Nb, Ni, Ta, Ti, V, Zr, Co nebo Al) se umístí na měděnou desku s formami (viz obrázek 1.3), která je součástí podstavy vakuové komory, jejíž vrchní část se dá zvednout (zvedání zajišťuje pohonná jednotka). Do komory je zavedena motorem poháněná wolframová elektroda, kterou lze volně pohybovat nad formami. Nad komorou v horní části elektrody se nachází ovládací panel, kde lze nastavit velikost proudu (maximum je 400 A). K dosažení vysoké



Obrázek 1.3: Měděná vodou chlazená deska s formami

teploty tání kovů se využívá zapálení výboje mezi elektrodou a kovy (proto se v této peci dají tavit pouze kovy). Měděná deska, vakuová komora i elektroda jsou chlazeny vodou. Čerpací systém v komoře vytvoří vakuum o tlaku 10^{-6} mbar a následně se komora naplní argonem na tlak 400–600 bar. Atmosféra inertního plynu zabrání tomu, aby slitina shořela oxidací, a umožní vytvořit plazmu obloukovým výbojem. Argonové plazma roztaví kovy, které se smíchají a vytvoří roztok, který se nechá ztuhnout. Pro případné manipulování se vzorky in situ (pro otáčení a opakované přetavení za účelem získání lepší homogenity) je pec vybavena manipulátorem. Vzorek každé slitiny byl 5-krát přetaven.

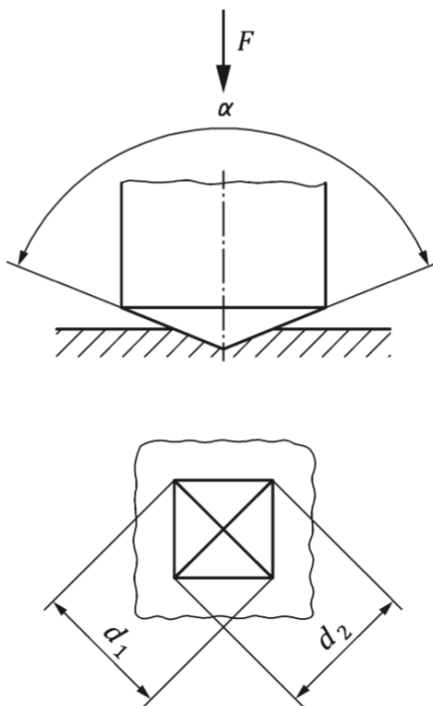
Kromě odlitých vzorků se také měřily vzorky vyžíhané. Vzorky se nechaly žíhat vždy hodinu obvykle při teplotě 1200°C (u některých vzorků 1000°C).

Na některá měření (jako např. měření mikrotvrdosti) je potřeba mít vzorky vyleštěné. Vzorky se leští na SiC kotoučích a kotoučích s diamantovou suspenzí.

2. Metody měření

2.1 Vickersova zkouška tvrdosti

Existuje několik metod měření tvrdosti materiálu. Jednou z nich je Vickersova zkouška tvrdosti (nebo také měření mikrotvrdosti), která je schématicky znázorněna na obrázku 2.1. Do testovaného vzorku je definovanou silou F vtla-



Obrázek 2.1: Schéma Vickersovy zkoušky tvrdosti (nahore) a vpich zanechaný indentorem na povrchu vzorku (dole) [13]

čen diamantový indentor¹ ve tvaru pyramidy s vrcholovým úhlem mezi protějšními stěnami $\alpha = 136^\circ$ [13]. Plocha A vpichu zanechaného na povrchu vzorku odpovídá tomu, jak velký klade materiál odpor proti takovéto deformaci neboli jakou má tvrdost. Vickersova tvrdost je definována podílem [13]

$$HV = \frac{F [\text{kgf}]}{A [\text{mm}^2]}, \quad (2.1)$$

příčemž sílu v jednotkách kilogram-force (kgf) lze na jednotky SI převést následovně: $1 \text{ kgf} = \{g [\text{m} \cdot \text{s}^{-2}]\} \text{ N}$, kde $g = 9,80665 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$ [13] je tíhové zrychlení. S pomocí tohoto převodního vztahu se dají hodnoty tvrdosti vyjádřené v jednotkách HV jednoduše převést na megapascal.

Plocha vpichu, tj. plášť do vzorku vytlačeného jehlanu, je z geometrie dána vztahem

$$A = \frac{d^2}{2 \sin \frac{\alpha}{2}}, \quad (2.2)$$

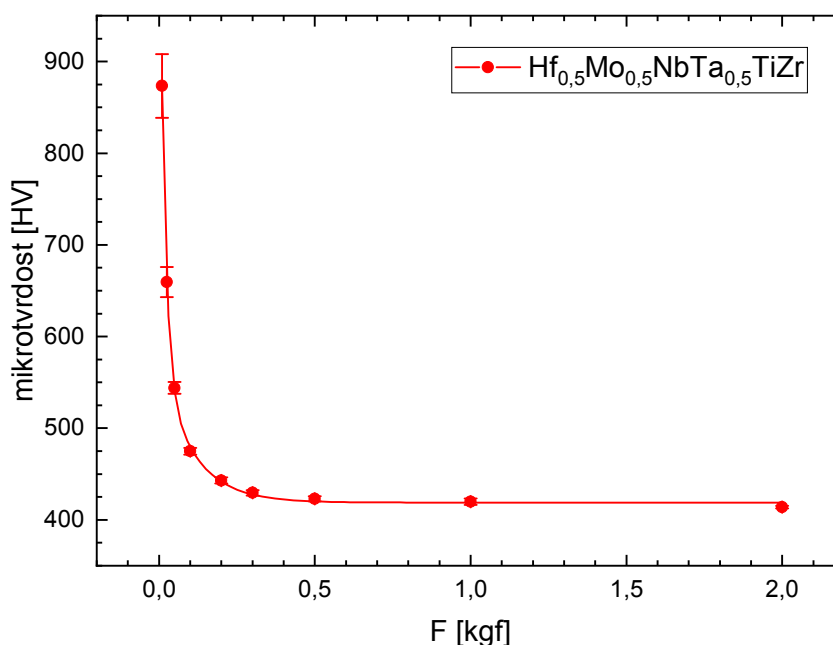
¹Diamant má vysokou odolnost vůči sebedeformaci.

kde d je délka úhlopříčky v podstavě tohoto jehlanu. V praxi však vpich obecně není pravidelný, proto se d určuje jako aritmetický průměr délek d_1 , d_2 obou úhlopříček (viz obrázek 2.1). Ty se měří pomocí optického mikroskopu, který je součástí měřicí soustavy, a manuálně nastavitelnými ryskami v jeho okuláru (není-li ovšem obraz z mikroskopu zpracováván automaticky). Aby byly vpichy dobře viditelné, je třeba, aby byl měřený vzorek vyleštěný. Po změření úhlopříček přístroj vypočítá hodnotu HV dle vztahu

$$HV = \frac{2F \sin \frac{\alpha}{2}}{d^2} \approx 1,8544 \frac{F [\text{kgf}]}{d^2 [\text{mm}^2]}. \quad (2.3)$$

Výsledky měření se uvádí ve formátu xxxHVF , kde se na místo xxx zapisuje změřená hodnota HV a zatěžující síla F je v jednotkách kgf . Případně se používá formát xxxHVF/t , kde se za lomítko přepisuje doba od zatížení do odtížení indentoru, pokud není z intervalu $\langle 10,15 \rangle$ s.

Vickersova zkouška tvrdosti slitin byla prováděna na mikrotvrdoměru Duramin od firmy Struers, který umožňuje měření pro devět různých zátěží v rozmezí 10 g a 2 kg. Každý vzorek byl měřen alespoň na dvou různých zátěžích, protože při měření mikrotvrdomosti jsou vpichy tak malé, že je lokální tvrdost ovlivněna samotnou plastickou deformací vzorku způsobenou vtláčováním indentoru, tj. počtem defektů, jako jsou hranice zrn nebo precipitáty, připadajících na objem vpichu, což se projevuje netriviální závislostí měřené tvrdosti na použité zátěži (viz graf na obrázku 2.2). Tento jev je v literatuře znám jako „indentation size effect“ (ISE), neboli efekt velikosti vpichu.



Obrázek 2.2: Závislost mikrotvrdomosti slitiny $\text{Hf}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{NbTa}_{0,5}\text{TiZr}$ na použité zátěži

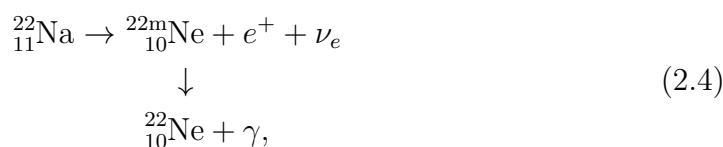
2.2 Spektroskopie dob života pozitronů

Spektroskopie dob života pozitronů (LT spektroskopie – positron lifetime spectroscopy) coby jedna ze základních technik pozitronové anihilační spektroskopie (PAS – positron annihilation spectroscopy) je nedestruktivní metoda využívající pozitrony k identifikaci a určení koncentrace defektů krystalické mřížky pevných látek na atomární úrovni. Pozitrony jsou vpraveny do zkoumaného materiálu, kde anihilují. Pravděpodobnost, že v čase t_0 od vzniku pozitronu dojde k jeho anihilaci, je přitom ovlivněna elektronovou strukturou v okolí pozitronu. Jinými slovy je tím ovlivněna doba života pozitronu.

2.2.1 Zdroje pozitronů

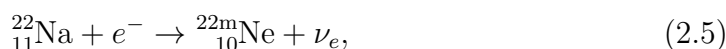
Pro PAS se pozitrony získávají dvěma způsoby: tvorbou elektron-pozitronových párů nebo z β^+ rozpadu příslušných radioizotopů. Produkce elektron-pozitronových párů se využívá ve velkých výzkumných centrech disponujících urychlovači částic [14, 15] nebo jadernými reaktory [16, 17] a lze takto generovat intenzivnější svazky pozitronů než z β^+ rozpadu. Druhý způsob je však dostupnější a v souvislosti s tím i častější. Je na něm založen také spektrometr, na kterém se měřily doby života pozitronů ve slitinách probíraných v kapitole 3, proto se následující odstavce věnují pouze β^+ zářičům.

Z β^+ zářičů je v oblasti PAS nejpoužívanější radioizotop sodíku ^{22}Na . Důvodem – mimo samotnou emisi pozitronů – je dlouhý poločas rozpadu ($T_{1/2} = 2,6\text{ y}$ [18]) neboli dlouhá životnost zářiče, dále komerční dostupnost a nakonec emise γ -kvanta doprovázející deexcitaci dceřiného jádra $^{22\text{m}}\text{Ne}$ z rozpadového kanálu [18]

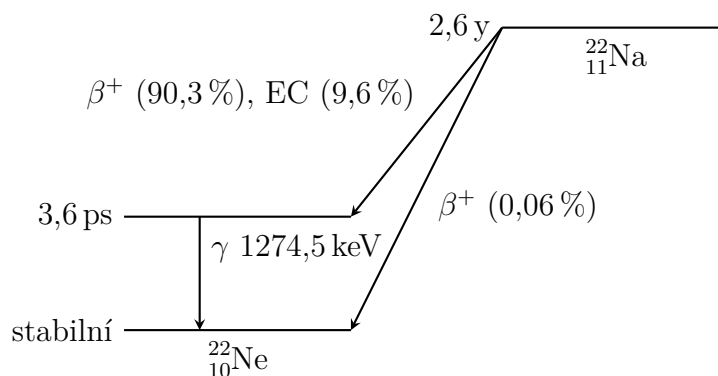


kde e^+ značí pozitron, ν_e elektronové neutrino a „m“ excitovaný stav jádra. Právě poslední jmenovaná vlastnost radioizotopu ^{22}Na je klíčová pro LT spektroskopii, neboť jádro neonu $^{22\text{m}}\text{Ne}$ v excitovaném stavu vydrží jen 3,6 ps [18], což je o dva řády méně oproti typickým dobám života pozitronů. Z tohoto pohledu dochází k přechodu jádra neonu do základního stavu, tedy k vyzáření fotonu, a k emisi pozitronu z jádra ^{22}Na prakticky současně, a tudíž lze takový foton považovat za signál označující vznik pozitronu. Proto se tento sekundární foton, jehož energie činí 1274,5 keV [18], také označuje jako startovní a jeho detekcí začíná měření doby života pozitronu.

Nutno poznamenat, že rozpadový kanál (2.4) radioizotopu ^{22}Na je sice dominantní (nastává s pravděpodobností 90,3% [18]), ale není jediný, jak ukazuje schéma 2.3. Konkurenčním procesem k β^+ rozpadu je záchyt elektronu z vnitřní slupky elektronového obalu nestabilním jádrem (EC – electron capture):



kde e^- značí elektron. V případě EC nedochází k emisi pozitronu. Nejméně pravděpodobný rozpadový kanál je β^+ rozpad přímo na základní stav neonu. Důležitou vlastností β^+ zářiče ^{22}Na je tedy i vysoký podíl počtu β^+ rozpadů s emisí sekundárního fotonu k počtu elektronových záchytů.



Obrázek 2.3: Rozpadové schéma radioizotopu sodíku ^{22}Na (údaje jsou převzaty z [18])

Zdrojem pozitronů použitého spektrometru je též β^+ radioizotop ^{22}Na : malá kapka tohoto radioizotopu ve formě roztoku NaCl se nanese mezi dvě tenké polymerní folie, kde se nechá odpařit. Zářič se pak umístí mezi dva vzorky zkoumaného materiálu tak, aby většina pozitronů anihilovala v nich. Takový zářič má aktivitu okolo 1 MBq.

2.2.2 Pozitrony v pevných látkách

Termalizace a anihilace

Když energetický pozitron vletí do pevné látky, začne s ní interagovat a ztrácet kinetickou energii, jinými slovy dochází k jeho termalizaci. Jakožto nabitá částice může pozitron interagovat s látkou prostřednictvím

1. nepružných srážek s elektrony v elektronovém obalu atomů a molekul
2. elastického rozptylu na jádrech atomů
3. emise Čerenkovova záření
4. jaderných reakcí
5. emise brzděného záření
6. interakce s krystalovou mřížkou

To, který typ se realizuje nejvíc, závisí na okamžité energii pozitronu. Pozitrony emitované sodíkem ^{22}Na (obecně jakýmkoli β^+ radioizotopem) mají spojité spektrum energií, neboť pochází z tříčásticového rozpadu (2.4). Zároveň však energie takových pozitronů nepřesahují hodnotu $E_{\max} = 545 \text{ keV}$ [19] a jejich střední energie je v řádu stovek keV, tzn. že ztrácí energii dominantně nepružnými srážkami s elektrony v elektronovém obalu atomů a molekul – nejprve ionizací, a jakmile energie klesne na hodnoty nedostatečné pro ionizaci ($< 100 \text{ eV}$), excitací elektronů. V konečné fázi termalizace se pozitron rozptyluje na fononech, dokud nedosáhne termodynamické rovnováhy s prostředím, tj. dokud nedosáhne termální energie $\frac{3}{2}k_B T \approx 0,04 \text{ eV}$ při pokojové teplotě T , přičemž k_B je Boltzmannova konstanta. Celý proces termalizace trvá velmi krátkou dobu, např. u kovů jen několik pikosekund, u polovodičů a izolantů pak o něco déle.

Jak už bylo řečeno, energetické spektrum pozitronů emitovaných sodíkem ^{22}Na je spojité, tudíž se pozitrony termalizují v různých vzdálenostech od povrchu zkoumaného materiálu. Implantační profil takových pozitronů do pevné látky je dán exponenciálním rozdělením

$$P(z) = \alpha_+ e^{-\alpha_+ z}, \quad (2.6)$$

kde z je hloubka průniku od povrchu. Střední hloubka průniku pak je $1/\alpha_+$, přičemž parametr α_+ lze vypočítat ze vztahu [19]

$$\alpha_+ [\text{cm}^{-1}] = 16 \frac{\rho [\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}]}{E_{\text{max}}^{1,4} [\text{MeV}]}, \quad (2.7)$$

kde ρ je hustota materiálu a, jak je zmíněno výše, pro ^{22}Na je $E_{\text{max}} = 0,545 \text{ MeV}$. Střední hloubka průniku se tím pádem v závislosti na hustotě materiálu pohybuje v rozmezí desítek až stovek mikrometrů. LT spektroskopie využívající pozitrony emitované β^+ zářičem je proto metodou objemovou, která je jen málo citlivá na povrch.

V termalizovaném stavu pozitron zůstává po zbytek své existence, koná přibližně izotropní náhodný difúzní pohyb, během toho může být zachycen v defektu a nakonec anihiluje s jedním z okolních elektronů za vzniku nejpravděpodobněji dvou γ -kvant o energiích přibližně² 511 keV, což je klidová energie elektronu resp. pozitronu. Doba života pozitronu pak odpovídá době uplynulé od detekce startovního fotonu do detekce jednoho z dvojice anihilačních fotonů.

To, kdy k anihilaci vůbec dojde, tedy jaká je doba života pozitronu, je ale otázka pravděpodobnosti, a proto se zavádí anihilační rychlost λ , vyjadřující pravděpodobnost anihilace na jednotku času. Právě jejím prostřednictvím se definuje doba života pozitronu τ ,

$$\tau = \frac{1}{\lambda}, \quad (2.8)$$

okolo níž by se měla pohybovat střední hodnota změřených dob života. Pravděpodobnost anihilace je přitom dána překryvem pozitronové hustoty, tzn. kvadrátu vlnové funkce pozitronu, a elektronové hustoty prostředí, jakou cítí pozitron, [19]

$$\lambda = \pi r_e^2 c \int n_-(\mathbf{r}) n_+(\mathbf{r}) \gamma[n_-] d\mathbf{r}, \quad (2.9)$$

kde c je rychlost světla, $n_-(\mathbf{r})$ vyjadřuje elektronovou hustotu v místě \mathbf{r} takovou, jaká je bez přítomnosti pozitronu v prostředí, $n_+(\mathbf{r})$ je pozitronová hustota v místě \mathbf{r} , faktor $\gamma[n_-]$ je funkcionál elektronové hustoty, který ji koriguje způsobem odpovídajícím jejímu reálnému navyšování v blízkosti pozitronu, a r_e je klasický poloměr elektronu,

$$r_e = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{m_e c^2} \doteq 2,818 \text{ fm}, \quad (2.10)$$

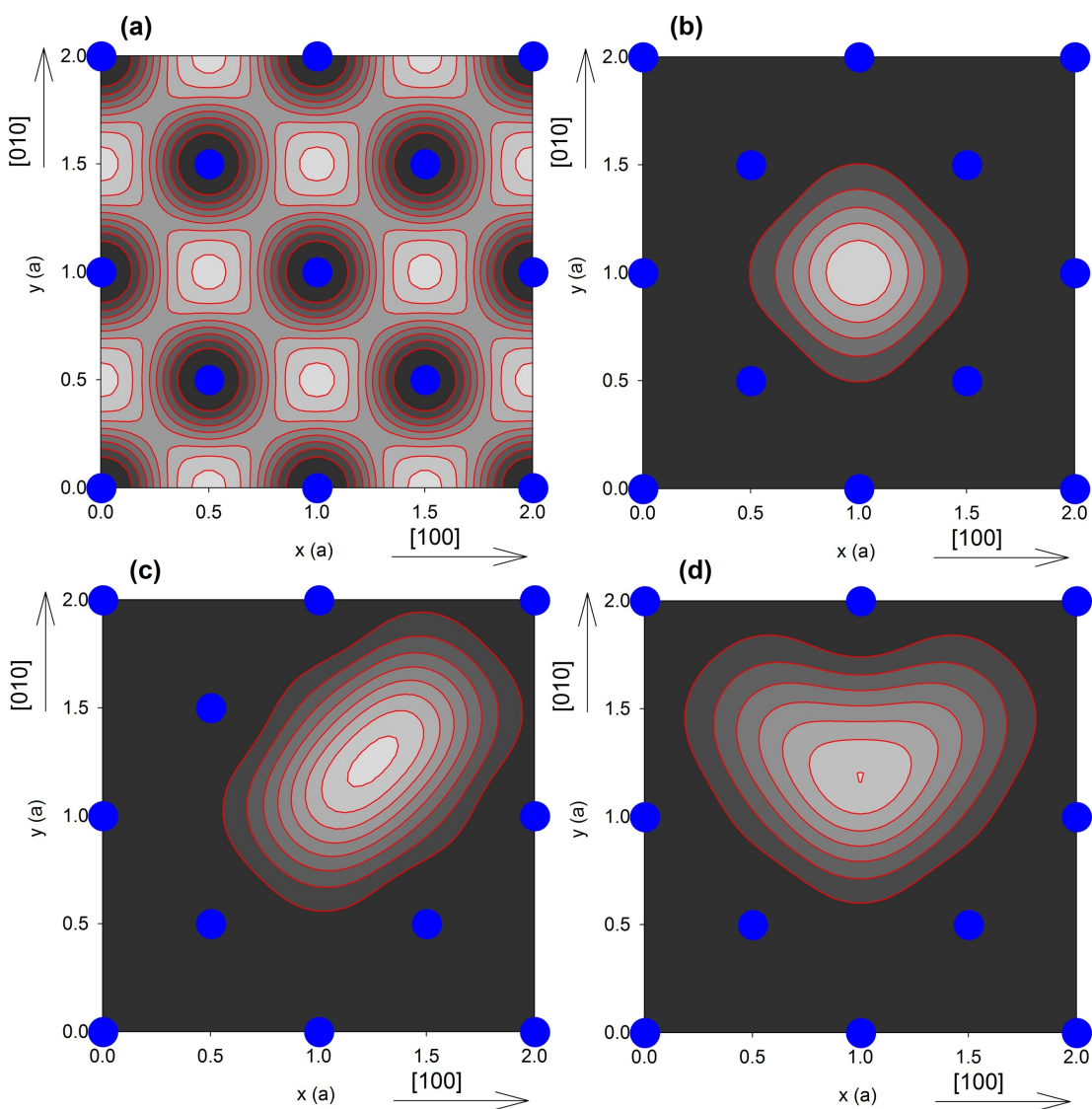
²V těžištvé soustavě anihilujícího elektron-pozitronového páru odlétnou oba anihilační fotony dle zákona zachování energie a hybnosti antikolineárně a oba s energií 511 keV. Tato těžištvá soustava má ale obecně nenulovou hybnost vůči laboratorní soustavě, což se v laboratorní soustavě projeví odchylem od antikolinearity a vzájemným posunem energií anihilačních fotonů. Měření těchto odchylek je partií další z technik PAS.

kde e a m_e jsou po řadě elektrický náboj a klidová hmotnost elektronu a ε_0 je permitivita vakua.

V souvislosti s pozitronovou hustotou byl naznačen předpoklad, že se v materiálu v jednu chvíli nenachází víc jak jeden pozitron. To je ovšem splněno. Vzhledem k aktivitě pozitronového zdroje, která se pohybuje okolo 1 MBq, jsou totiž časy mezi emisemi pozitronů, které jsou v řádu jednotek mikrosekund, o několik řádů delší než typické doby života pozitronů v materiálu (řádově stovky pikosekund).

Záchyt pozitronů v defektech

Krystaly zkoumaných slitin jsou tvořeny kationty přechodných kovů uspořádanými do krystalické mřížky a sdíleným elektronovým plynem. Vliv odpudivé coulombické interakce mezi termalizovaným pozitronem a kladně nabitými ionty na pozitronovou hustotu názorně ilustruje obrázek 2.4. Ukazuje vypočítanou po-



Obrázek 2.4: Vypočítaná pozitronová hustota v rovině (001) krystalu mědi s fcc strukturou: (a) perfektní krystal, (b) monovakance, (c) divakance, (d) trivakance. Světlejší barva znamená vyšší pozitronovou hustotu. Kationty mědi jsou znázorněny modře. Délková škála je v jednotkách mřížového parametru [19].

zitronovou hustotu v rovině (001) krystalu mědi s fcc strukturou. V perfektním bezdefektním krystalu je pozitron kationty vypuzován do meziatomárních prostor (viz obrázek 2.4(a)), a jelikož se nachází v periodickém potenciálu, má jeho vlnová funkce dle Blochova teorému tvar rovinné vlny modulované periodickou funkcí. V takovém případě je tedy pozitron – poté, co se termalizuje – v krystalu delokalizován. Doba života delokalizovaného nebo také volného pozitronu v bezdefektním materiálu se označuje jako τ_B a dle (2.8) $\tau_B = 1/\lambda_B$.

Situace je zcela odlišná v krystalu s volnoobjemovými defekty (vakance, dislokace apod.), které pro pozitrony představují potenciálové jámy. Monovakance (viz obrázek 2.4(b)) představuje pro pozitron hlubokou potenciálovou jámu, ve které se zachytí, pokud k ní dodifunduje. Takový pozitron je lokalizovaný. Navíc je jeho kontaktní hustota s elektrony menší než v případě bezdefektního krystalu, protože díky absenci kationtu je v místě monovakance nižší elektronová hustota. Odpovídající anihilační rychlost je tudíž dle (2.9) menší než λ_B a doba života pozitronu tím pádem delší než τ_B .

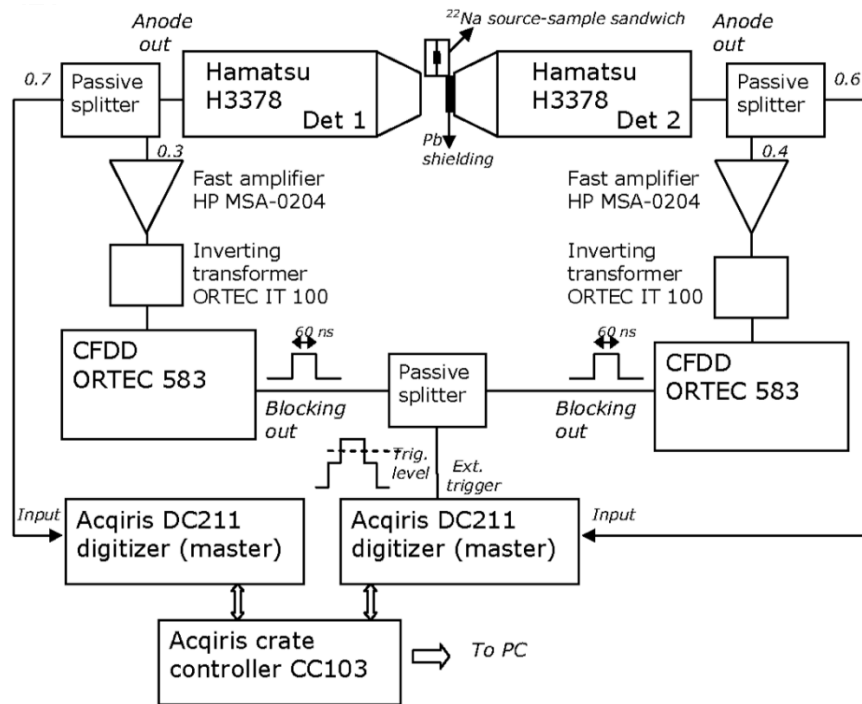
Pro klastry vakancí (viz obrázky 2.4(c) a 2.4(d) pro případ di- a trivakance) je situace podobná. Rozdíl je pouze v tom, že pozitron má k dispozici ještě větší volný objem s ještě nižší elektronovou hustotou, a doba života pozitronu tak bude ještě delší. S růstem klastru se ale doba života pozitronu postupně saturuje. Když je totiž klaster dostatečně velký, pozitron „sedící“ uprostřed něj už moc nepocítí změnu způsobenou odebráním dalšího kationtu. To ovšem nastává až pro velmi velké klastry obsahující okolo 100 vakancí.

Dislokace představuje pro pozitron mělkou potenciálovou jámu, ze které může po zachycení kdykoli vyskočit. V materiálu obsahujícím dislokace by se tedy pozitrony neustále zachytávaly a vyskakovaly a LT spektroskopie by nerozlišila anihilace v dislokacích od anihilací ve volném stavu. Ovšem při plastické deformaci vznikají nejen dislokace, ale také vakance, které migrují na hranice zrn nebo se váží k dislokacím, a tak minimalizují svou povrchovou energii. Pozitron zachycený v dislokaci tedy difunduje podél dislokační čáry, dokud se nezachytí ve vázané vakanci, kde anihiluje. Odpovídající anihilační rychlost bude ale větší než pro anihilaci v samostatné vakanci, protože vázané vakance jsou stlačeny kompresním napětím deformované mřížky v okolí dislokace.

Z toho, co bylo dosud řečeno k záchytným v defektech, je jasné, že interstiální defekty, které pro pozitrony představují potenciálové valy, nezachytávají pozitrony a tudíž nejsou LT spektroskopii rozpoznatelné. Na druhou stranu by LT spektroskopie mohla být schopna rozlišit i volné objemy spojené s distorzemi krystalické mřížky.

2.2.3 Experimentální uspořádání

Experimentální uspořádání použitého LT spektrometru z Katedry fyziky nízkých teplot je schématicky znázorněno na obrázku 2.5. Jedná se o digitální spektrometr (pro jeho úplný popis viz [20, 21, 22]), který jako zdroj pozitronů využívá β^+ zářič v podobě odpařené kapičky roztoku NaCl s β^+ radioaktivním izotopem sodíku ^{22}Na (viz sekce 2.2.1). Zářič je chráněn dvěma kusy tenké polymerní folie a je obložen dvěma vzorky studovaného materiálu, čímž se docílí toho, že většina pozitronů anihiluje v nich. Vzniklý sandwich vzorků a zářiče je vložen mezi dva detektory γ záření Det 1 a Det 2. Ovšem ne přesně mezi ně, ale mimo jejich osu



Obrázek 2.5: Experimentální uspořádání digitálního spektrometru dob života pozitronů [20]

tak, aby bylo zaručeno, že z dvojice anihilačních fotonů, které odlétnou téměř antikolineárně, bude detekován nejvýše jeden. Olověné stínění, které je vidět ve schématu, slouží k zamezení odrazů γ -kvant mezi detektory. Co ve schématu vidět není, je, že detektory jsou umístěny mezi Helmholtzovými cívkami kvůli vykompenzování magnetického pole Země.

Detektory Det 1 a Det 2 se skládají z rychlých fotonásobičů Hamamatsu H3378 a kónických BaF₂ scintilátorů³. Signály z detektorů se rozdělí na dvě části. Jednu část v reálném čase navzorkuje dvojice 8-bitových digitizérů Acqiris DC211 se vzorkovací frekvencí 4 GHz. Digitalizované signály se uloží na počítač a jsou potom zpracovány off-line metodou integrální konstantní frakce [23]. Druhá část je odvedena do obvodu, ve kterém jsou signály nejprve zesíleny rychlými zesilovači HP MSA-0204, poté invertovány transformátory ORTEC IT 100 a přivedeny na jednotky CFDD (constant fraction differential discriminator – diferenciální diskriminátory konstantní frakce), které vyhodnotí, kdy pulz přišel a jakou měl amplitudu. Tento obvod má za úkol kontrolovat, zda jsou příchozí signály z detektorů v časové koincidenci, tedy zda došlo k detekci současně na obou detektorech (tzn. že např. jeden detekoval startovní foton a druhý detekoval anihilační foton). Pokud signály jsou v časové koincidenci, externí trigger spustí digitizér.

LT spektrometr se zdrojem pozitronů o aktivitě 1,5 MBq detekuje 100 koincidencí za sekundu. Běžně se však nabírá spektrum o 10⁷ koincidencích, takže jedno měření trvá asi jeden den.

Časové rozlišení tohoto LT spektrometru je 145 ps.

³Scintilační detektory jsou nejlepší volbou, je-li požadováno co nejlepší časové rozlišení. Jako v LT spektroskopii, kde je čas klíčovou veličinou.

2.2.4 Jednoduchý záchyťový model

Jednoduchý záchyťový model (STM – simple trapping model) je založen na předpokladech, že

1. dochází pouze k záchyťu termalizovaných pozitronů
2. nedochází k uvolnění zachycených pozitronů
3. prostorové rozložení defektů je homogenní
4. střední vzdálenost defektů je dostatečně malá ve srovnání s vlnovou délkou termalizovaného pozitronu, tzn. že nehraje roli difúze pozitronu k defektům

První předpoklad je v reálných materiálech splněn poměrně dobře. Druhý předpoklad je splněn, pokud je vazebná energie defektů dostatečně velká (např. vazebná energie vakancí v kovových materiálech je ~ 1 eV), resp. pokud je termální energie pozitronů dostatečně nízká. Platnost posledních dvou předpokladů závisí na mikrostruktuře konkrétního materiálu, ale např. pro vakance jsou i tyto předpoklady poměrně dobře splněny.

STM pro materiál s N různými typy defektů označenými D_i , kde $i = 1, \dots, N$, je popsán soustavou diferenciálních rovnic

$$\begin{aligned} \frac{dn_f(t)}{dt} &= -\lambda_B n_f(t) - \sum_{i=1}^N K_{D_i} n_f(t), \\ \frac{dn_{D_i}(t)}{dt} &= -\lambda_{D_i} n_{D_i}(t) + K_{D_i} n_f(t) \quad \text{pro } i = 1, \dots, N \end{aligned} \quad (2.11)$$

s počátečními podmínkami

$$n_f(0) = 1 \quad \text{a} \quad n_{D_i}(0) = 0 \quad \text{pro } i = 1, \dots, N, \quad (2.12)$$

kde $n_f(t)$ a $n_{D_i}(t)$ jsou pravděpodobnosti, že v daném čase t , měřeném od okamžiku vniknutí pozitronu do materiálu, se pozitron nachází ve volném stavu resp. že je zachycený v defektu D_i , λ_{D_i} je anihilační rychlost v defektu D_i a K_{D_i} je záchyťová rychlost udávající pravděpodobnost záchyťu volného pozitronu v defektu D_i vztaženou na jednotku času a je přímo úměrná koncentraci c_{D_i} defektů daného typu,

$$K_{D_i} = \nu_{D_i} c_{D_i}, \quad (2.13)$$

kde konstanta úměrnosti ν_{D_i} je specifická záchyťová rychlost, která je v každém materiálu a pro každý typ defektů jiná a musí se buď zjistit experimentálně (provede se LT spektroskopie na vzorku se známou koncentrací defektů), anebo teoreticky spočítat. Pro daný typ defektů se ale její hodnoty napříč materiály výrazně neliší (např. pro vakance se specifická záchyťová rychlost ve všech kovových materiálech pohybuje mezi 10^{14} a 10^{15} s^{-1} [19]), což stačí alespoň na hrubý odhad koncentrace.

První z rovnic (2.11) vyjadřuje to, že pravděpodobnost $n_f(t)$ v čase klesá kvůli anihilaci ve volném stavu a kvůli záchyťům v defektech. Zbylé diferenciální rovnice vyjadřují to, že pravděpodobnost $n_{D_i}(t)$ v čase klesá kvůli anihilaci v daném typu defektů a naopak roste kvůli záchyťům volných pozitronů v těchto defektech. Počáteční podmínky (2.12) jsou pak matematickým vyjádřením prvního předpokladu.

Řešením (2.11) jsou funkce $n_f(t)$ a $n_{D_i}(t)$, ale ty se neměří. LT spektrum je histogram počtu anihilací za jednotku času neboli

$$\mathcal{S}_{id}(t) = -\frac{dn(t)}{dt} = -\frac{d}{dt} \left(n_f(t) + \sum_{i=1}^N n_{D_i}(t) \right), \quad (2.14)$$

kde $\mathcal{S}_{id}(t)$ je ideální LT spektrum a $n(t)$ označuje pravděpodobnost, že je pozitron v daném čase t , měřeném od okamžiku jeho průniku do materiálu, „naživu“. Dosazením explicitního řešení soustavy diferenciálních rovnic (2.11) s počátečními podmínkami (2.12) do rovnice (2.14) lze spektrum přepsat do tvaru

$$\mathcal{S}_{id}(t) = \frac{I_f}{\tau_f} e^{-\frac{t}{\tau_f}} + \sum_{i=1}^N \frac{I_{D_i}}{\tau_{D_i}} e^{-\frac{t}{\tau_{D_i}}}. \quad (2.15)$$

Dle STM se tak LT spektrum skládá z $N + 1$ exponenciálních komponent – z příspěvků od volných pozitronů s dobou života

$$\tau_f = \frac{1}{\lambda_B + \sum_{i=1}^N K_{D_i}} \quad (2.16)$$

a relativní intenzitou

$$I_f = 1 - \sum_{i=1}^N \frac{K_{D_i}}{\lambda_B - \lambda_{D_i} + \sum_{j=1}^N K_{D_j}} = 1 - \sum_{i=1}^N I_{D_i} \quad (2.17)$$

a z příspěvků od zachycených pozitronů s dobami života

$$\tau_{D_i} = \frac{1}{\lambda_{D_i}} \quad (2.18)$$

a relativními intenzitami

$$I_{D_i} = \frac{K_{D_i}}{\lambda_B - \lambda_{D_i} + \sum_{j=1}^N K_{D_j}}. \quad (2.19)$$

Z rovnic (2.16) a (2.19) lze navíc vyjádřit záchytovou rychlost:

$$K_{D_i} = I_{D_i} \left(\frac{1}{\tau_f} - \frac{1}{\tau_{D_i}} \right). \quad (2.20)$$

A z rovnic (2.16), (2.17), (2.18) a (2.19) lze dokonce odvodit relaci

$$\frac{1}{\tau_B} = \frac{I_f}{\tau_f} + \sum_{i=1}^N \frac{I_{D_i}}{\tau_{D_i}}, \quad (2.21)$$

která říká, že parametry STM – doby života pozitronů a relativní intenzity – nejsou zcela nezávislé. Platností této relace se dá ověřit, zda jsou splněny předpoklady STM, a tedy zda bylo korektní použít STM.

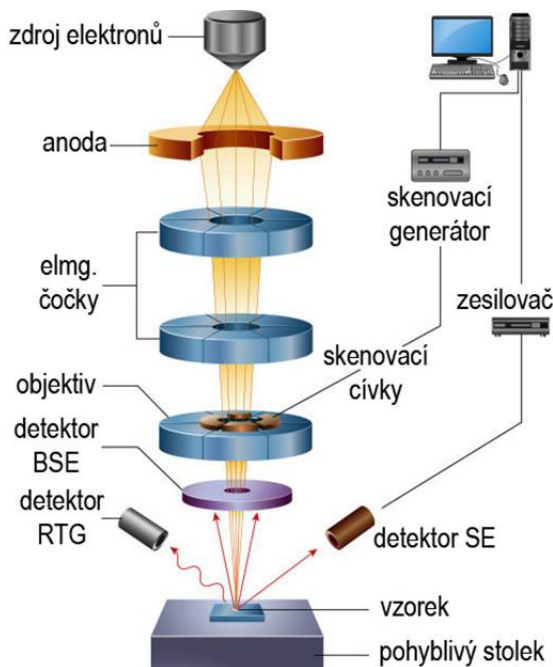
Spektrum (2.15) je spektrum ideální, reálné spektrum je však konvolucí ideálního spektra s rozlišovací funkcí LT spektrometru $R(t)$ a je posunuté o pozadí od náhodných koincidencí B ,

$$\mathcal{S}_{id}(t) = \left(\sum_{i=1}^n \frac{I_i}{\tau_i} e^{-\frac{t}{\tau_i}} \right) \star R(t) + B, \quad (2.22)$$

přičemž $\sum_{i=1}^n I_i = 1$. Suma exponenciálních komponent zde nezahrnuje jen příspěvky od volných pozitronů a pozitronů zachycených v defektech, jak je tomu u ideálního spektra (2.15), ale také zdrojovou komponentu. Zdrojová komponenta je příspěvek od pozitronů, které anihilují v samotném zářiči – buď v kapičce odpařeného roztoku NaCl, nebo v krycí polymerní folii.

2.3 Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) je jedna z metod zkoumání struktury materiálů prostřednictvím elektronů. Elektronový mikroskop založený na této metodě je schematicky znázorněn na obrázku 2.6. Využívá ostře fokusovaný



Obrázek 2.6: Schéma skenovacího elektronového mikroskopu [24]

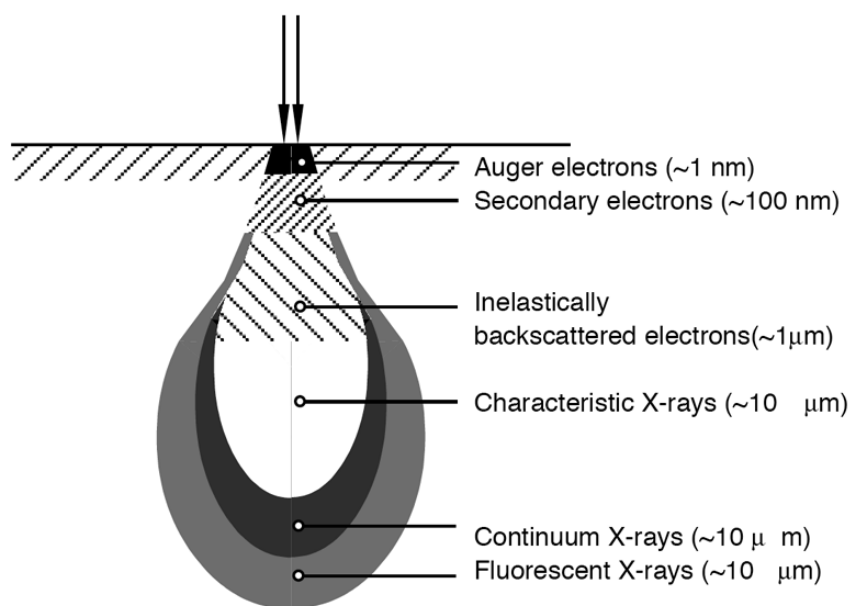
svazek elektronů urychlených napětím o velikosti 2–30 kV ke skenování povrchu vzorku. Elektronový svazek proniká pod povrch a interaguje s materiálem. Jelikož elektrony s pevnou látkou interagují velmi silně, pronikají urychlené elektrony do hloubky v řádu jednotek μm . Díky interakcím vzniká směs signálů nesoucích cenné informace o morfologii a lokálním chemickém složení.

Obrázek 2.7 zachycuje interakční objem primárních elektronů, z něhož lze vyčíst, z jaké hloubky který typ signálu pochází. Pro SEM jsou podstatné Augerovy elektrony, sekundární elektrony (SE), zpětně rozptýlené elektrony (BSE – backscattered electrons) a charakteristické rentgenové záření.

Augerovy elektrony se používají pro analýzu velmi tenkých vrstev.

SE vznikají neelastickým rozptylem a jejich prostřednictvím se zobrazuje povrch vzorku.

BSE jsou primární elektrony rozptýlené vlivem atomových jader do opačného směru. Jejich intenzita závisí na protonovém čísle Z prvků ve vzorku – čím je Z větší, tím je větší intenzita BSE. V BSE se tedy zobrazuje povrch vzorku v kombinaci s prvkovým kontrastem (Z -kontrastem) – oblasti s vyšším průměrným Z se jeví světlejší. Intenzitu BSE naopak snižuje „kanálování“ primárních elektronů. Ke kanálování dochází, když jsou krystalické roviny vhodně natočeny vůči primárnímu svazku (rovnoběžně nebo je splněna difrakční podmínka), elektrony pak proniknou hlouběji do materiálu, odkud se při zpětném rozptýlení už nedostanou k povrchu vzorku, tedy ani do detektoru. V zobrazení BSE je tudíž také vidět „kanálovací kontrast“ (channeling contrast).



Obrázek 2.7: Interakční objem primárních elektronů [25]

Charakteristické rentgenové záření vzniká stejně jako Augerovy elektrony, jeho energie se tím pádem rovná rozdílu energií hladin v elektronových obalech atomů. Na základě spekter charakteristického rentgenového záření se stanovuje lokální chemické složení. Tato metoda se nazývá EDS – energy-dispersive X-ray spectroscopy.

Vzorky HEAs byly zkoumány na skenovacím elektronovém mikroskopu FEI Quanta 200F z Katedry fyziky materiálů.

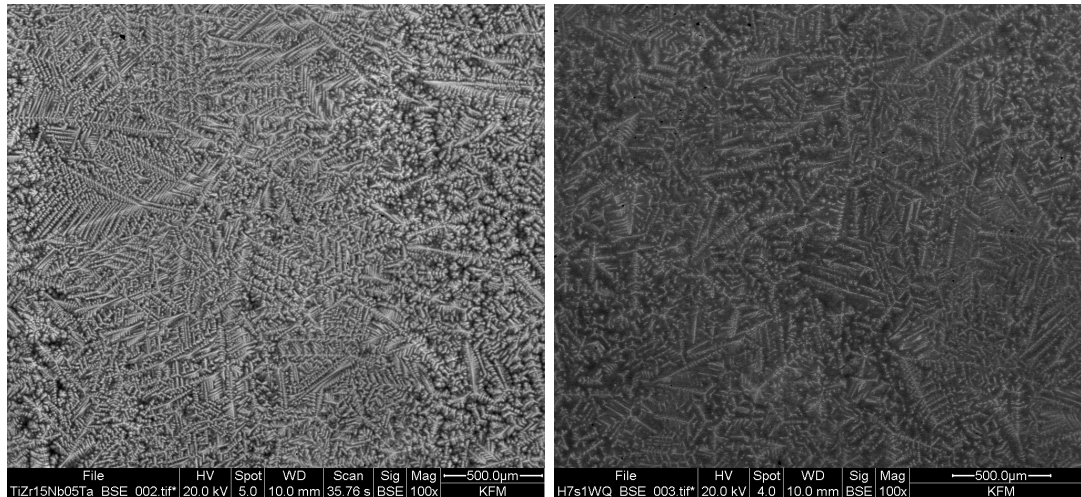
3. Výsledky

Zkoumáno bylo na 36 různých slitin (vysokoentropických a středněentropických), které byly původně navrženy pro případné použití v jaderných reaktorech a pro studium absorpce vodíku. Tyto slitiny jsou založeny na přechodných kovech Cr, Cu, Hf, Fe, Mo, Nb, Ni, Ta, Ti, V a Zr a několik z nich také na hliníku nebo kobaltu. Vzhledem k velkému počtu zkoumaných slitin zde na začátku pro přehlednost není uveden samostatně jejich seznam, ten je až součástí tabulek 3.1 a 3.2 týkajících se výsledků měření mikrotvrdomosti, kde jsou přímo mezi sebou porovnávány všechny slitiny.

Hlavními výsledky jsou korelace mikrotvrdomosti resp. dob života pozitronů a misfit parametru v sekcích 3.2 a 3.3.

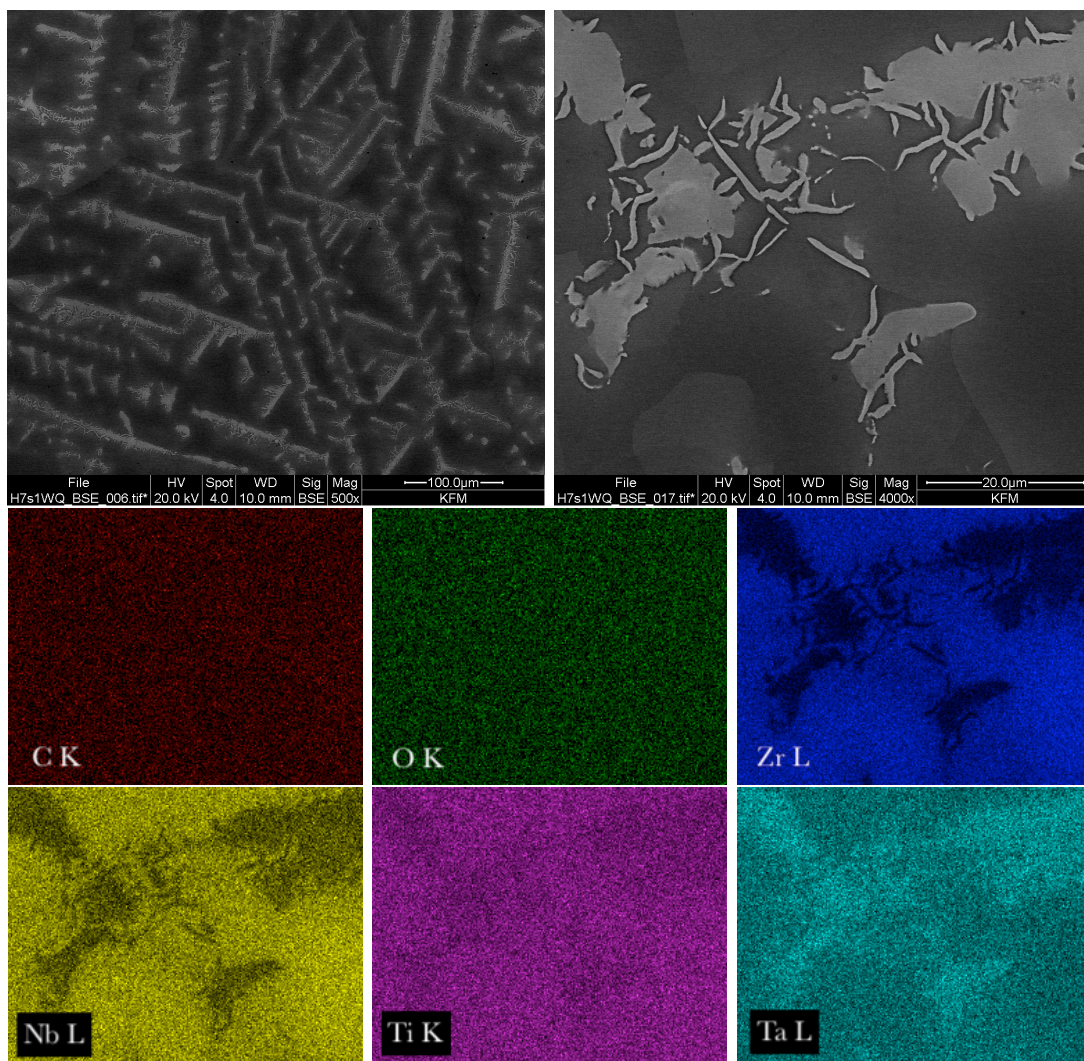
3.1 SEM

Na skenovacím elektronovém mikroskopu – jak prostřednictvím SE, tak BSE i EDS – byly zkoumány všechny slitiny, ale vzhledem k rozsáhlosti provedené charakterizace a vzhledem k tomu, že SEM není pro tuto práci klíčová, je zde uvedeno několik vybraných snímků ukazujících typickou mikrostrukturu studovaných slitin (viz obrázky 3.1, 3.2, 3.3, 3.4, 3.5 a 3.6), jinak by tato práce byla moc obsáhlá. Nicméně zevrubná a souhrnná charakterizace pomocí SEM pokrývající všechny ze zkoumaných slitin může tvořit základ pro samostatnou práci.

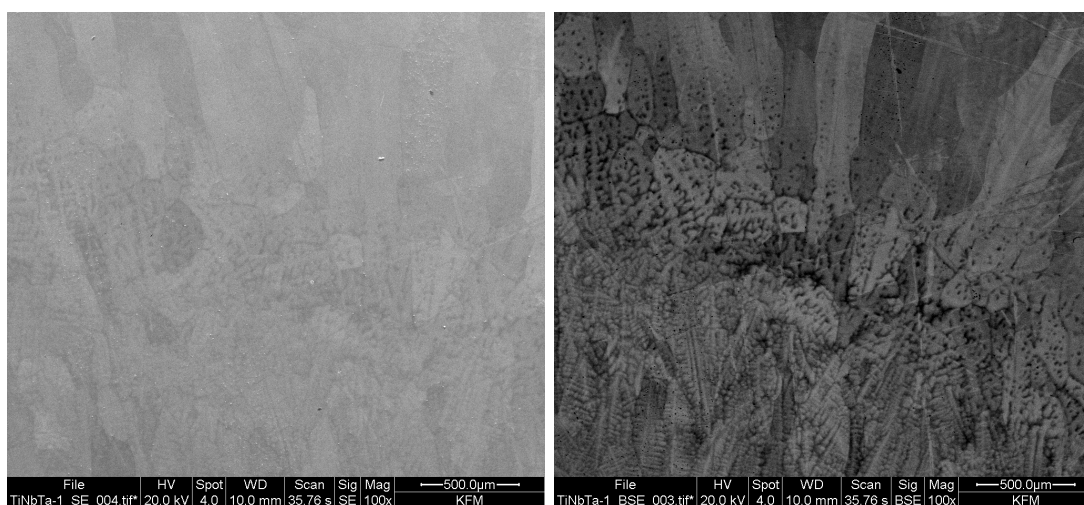


Obrázek 3.1: BSE snímky slitiny $Nb_{0,5}TaTiZr_{1,5}$. Vlevo stav po odlití, vpravo po žíhání na $1200^{\circ}C$ a rychlém zchlazení zakalením do vody.

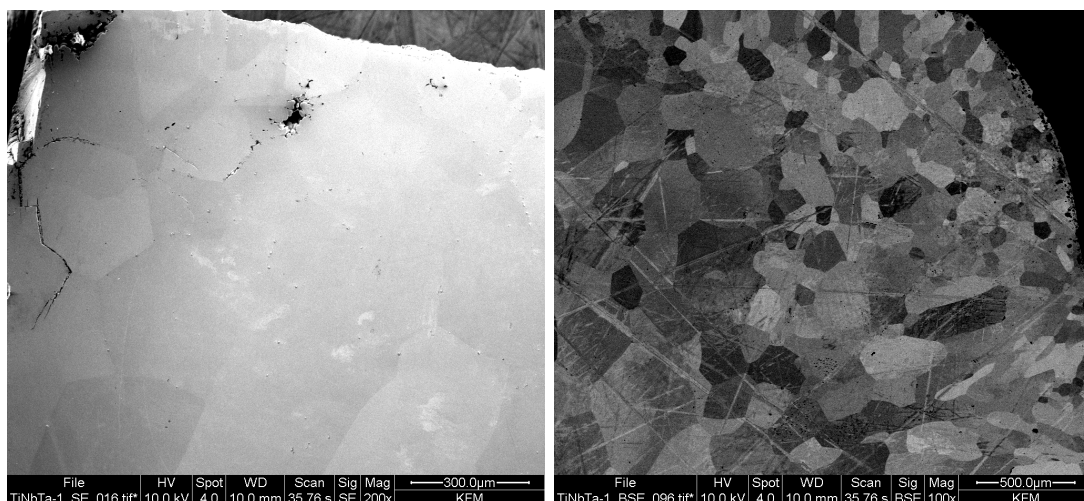
U většiny slitin byly pozorovány dendritické mikrostruktury (viz např. obrázky 3.1, 3.2 a 3.3), které vznikají během pomalého tuhnutí. Obrázek 3.1 ukazuje srovnání slitiny $Nb_{0,5}TaTiZr_{1,5}$ ve stavu po odlití a ve stavu po jejím vyžhání na $1200^{\circ}C$ a rychlém ochlazení zakalením do vody. Dendritická mikrostruktura se žíháním částečně rozpustí. Na obrázku 3.2 jsou pak detaily částečně rozpuštěných dendritů zobrazené prostřednictvím BSE i EDS. EDS v tomto případě ukázala,



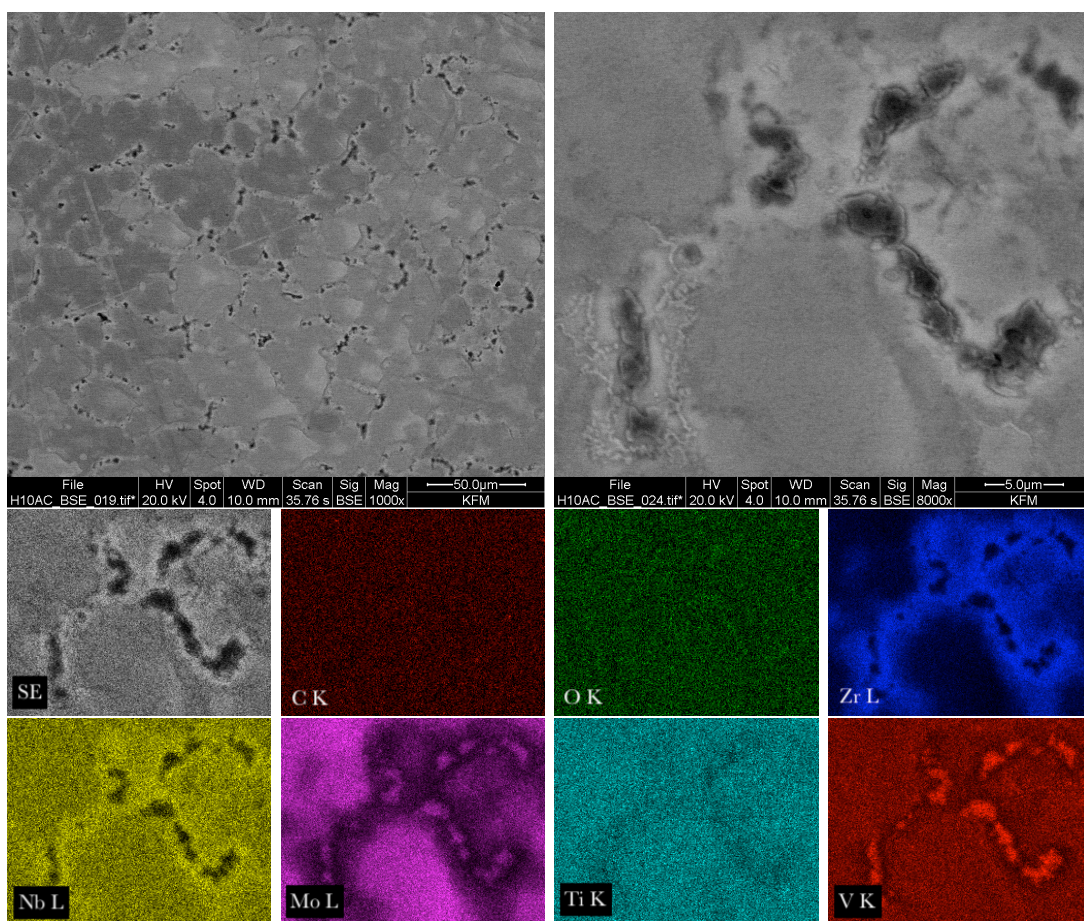
Obrázek 3.2: Nahoře BSE snímky zvětšené dendritické mikrostruktury ve vzorku slitiny $Nb_{0,5}TaTiZr_{1,5}$ vyžíhaném na $1200^{\circ}C$ a rychle zchlazeném zakalením do vody. Detailu vpravo nahoře odpovídá šest snímků z EDS dole.



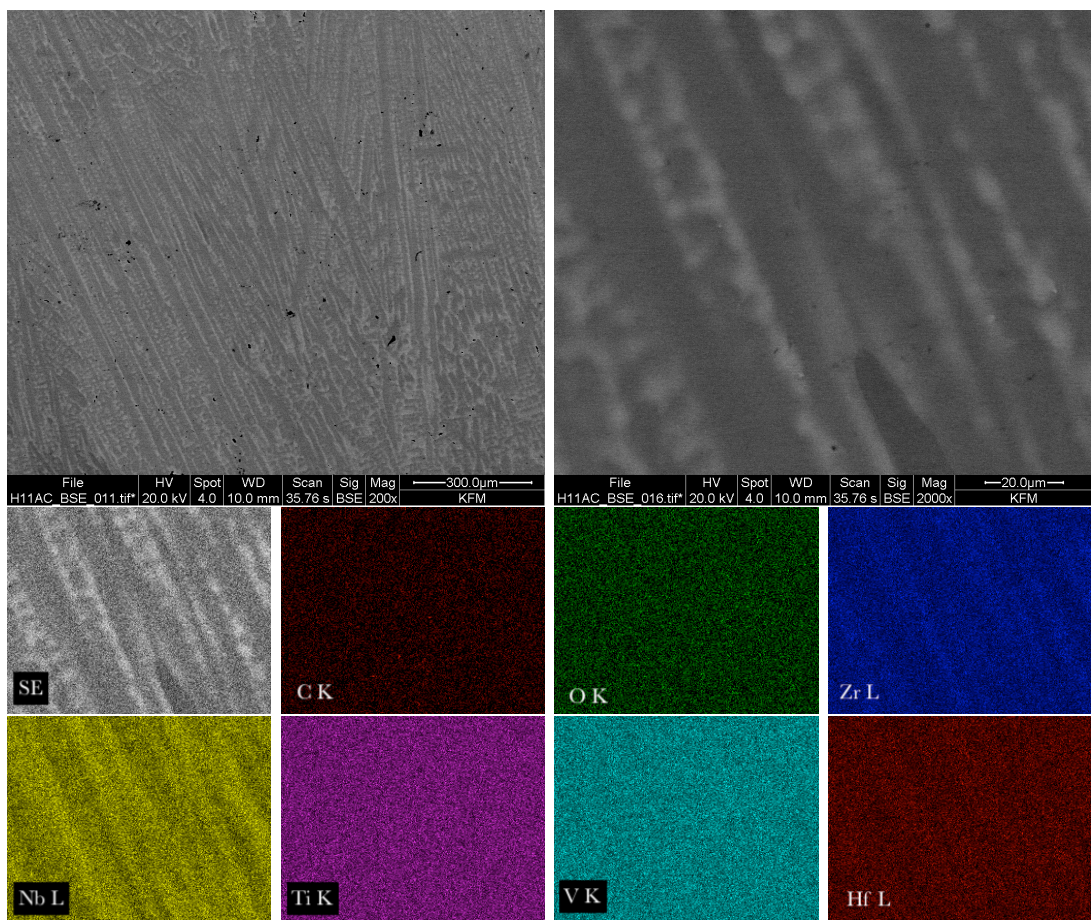
Obrázek 3.3: Vlevo SE snímek a vpravo BSE snímek přechodu mezi oblastí s dendritickou mikrostrukturou a okrajovou oblastí odlitého vzorku slitiny NbTaTi.



Obrázek 3.4: Vlevo SE snímek a vpravo BSE snímek okraje odlitého vzorku slitiny NbTaTi



Obrázek 3.5: Nahoře BSE snímky odlitého vzorku slitiny MoNbTiVZr. Detailu vpravo nahoře odpovídá jeden SE snímek a sedm snímků z EDS dole.



Obrázek 3.6: Nahoře BSE snímky odlitého vzorku slitiny $\text{Hf}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{TiV}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$. Detailu vpravo nahoře odpovídá jeden SE snímek a sedm snímků z EDS dole.

že ve světlých oblastech je vyšší koncentrace tantalu a mimo ně vyšší koncentrace zirkonia a niobu.

Na obrázku 3.3 je BSE a pro srovnání i SE snímek stejné části odlitého vzorku slitiny NbTaTi. Prostřednictvím SE jsou vidět jednotlivá zrna a na BSE snímku je zřetelně vidět přechod mezi oblastí s dendritickou mikrostrukturou a okrajovou oblastí vzorku, kde už dendritická mikrostruktura není a vzorek je zde jednofázovým tuhým roztokem. Takový přechod vznikne v důsledku teplotního gradientu – tavenina na kraji chladne rychleji než uprostřed, a pokud na kraji chladne dostatečně rychle, dendritická mikrostruktura nevznikne. Takováto strukturní nehomogenita typicky vede např. k rozdílné tvrdosti blízko okraje vzorku a uprostřed.

Na zkoumání fázové mikrostruktury – tak jako v předchozím případě – nejsou SE příliš vhodné, proto zde nejsou uváděny skoro žádné SE snímky. Prostřednictvím SE lze hlavně pozorovat nerovnosti, praskliny apod. – viz obrázek 3.4 vlevo, na němž je okraj téhož vzorku jako na obrázku 3.3. Obrázek 3.4 vpravo pak ukazuje pro srovnání opět okraj vzorku (na jiném místě) pomocí BSE.

U některých vzorků byla pozorována pouze čistá zrna, žádné dendritické fáze. U některých byla pozorována segregace fází na hranicích zrn. Na obrázku 3.5 je vidět hlavně segregace zirkonia, molybdenu a vanadu a v malé míře také niobu na hranicích zrn. Na obrázku 3.6 je vidět „vláknitá“ modulovaná struktura, která byla pozorována u slitiny $\text{Hf}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{TiV}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$. Dle EDS tuto strukturu tvoří rozdíly v koncentraci niobu a zirkonia.

Vzorky byly zkoumány také pomocí rentgenové difrakce. U drtivé většiny z nich byly pozorovány jednoduché fáze s bcc strukturou, u zbytku pak jednoduché fáze s fcc strukturou. Potvrdilo se tak to, co bylo řečeno již v teoretické sekci 1.3.1.

3.2 Vickersova zkouška tvrdosti

Složení studovaných slitin a výsledky měření mikrotvrdomosti jsou rozděleny do tabulek 3.1 a 3.2. Měření mikrotvrdomosti bylo prováděno na slitinách ve stavu po odlití (značka „ac“ jako as-cast), případně na slitinách opakovaně přetavených v obloukové peci (značka „rm“ jako remelted). Odpovídající hodnoty misfit parametru byly vypočítány dle vztahu (1.6), přičemž atomové poloměry jednotlivých prvků byly převzaty z článku [7].

Od některých slitin bylo odlito více vzorků. Týká se to hlavně slitin CrMoNb-TiVZr a CrMoNbTiV, které obsahují chrom a ten se při tavení odpařuje, takže hotový vzorek obsahuje nižší než nominální množství chromu. Proto je potřeba ho před tavnou navážít víc. U obou slitin rostoucí číslo tavby odpovídá rostoucímu počátečnímu množství chromu (a s tím spojenému mírnému růstu tvrdosti).

Doba od zatížení do odtížení indentoru byla nastavena na 10 s a u každé slitiny bylo provedeno alespoň 10 vpichů s rozestupy dostatečně velkými na to, aby tvrdost v daném místě nebyla ovlivněna předchozími vpichy a aby byla získána statistika z větší oblasti vzorku kvůli případným nehomogenitám. Čím více je vzorek nehomogenní, tím větší jsou standardní odchylky mikrotvrdomosti. Např. u slitiny H10ac1 se měřila mikrotvrdomost zvláště blízko okraji a zvláště uprostřed. Průměrné hodnoty se evidentně liší i v rámci standardních odchylek. U ostatních slitin byla mikrotvrdomost v rámci nejistoty měření konstantní napříč celým vzor-

Tabulka 3.1: Vickersova tvrdost slitin v závislosti na misfit parametru (1. část)

Označení	Složení	δr [%]	HV0,1	HV0,5
H0ac1 ^a	HfNbTaTiZr	4,98	356(2)	354(3)
H0ac2	HfNbTaTiZr	4,98	371(2)	367(2)
H0rm ^b	HfNbTaTiZr	4,98	350(2)	335(2)
H1ac1	NbTaTi	1,05	271(5)	257(3)
H2ac1	NbTiZr	5,03	310(2)	300(1)
H3ac1	CuFeMoNb ₃ Ti ₂ VZr	7,12	650(10)	610(10)
H4ac1	TaTiZr	5,01	500(20)	500(10)
H5ac1	CuFeMoNb ₃ TiVZr	7,39	620(50)	600(10)
H6ac1	NbTaTiZr	4,83	380(2)	371(2)
H7ac1	Nb _{0,5} TaTiZr _{1,5}	5,22	511(6)	494(7)
H8ac1	Nb _{1,5} TaTiZr _{0,5}	3,83	332(3)	302(4)
H9ac1	Al ₂ FeMo ₂ Nb ₂ Zr	6,71	1030(20)	800(10)
H10ac1-střed	MoNbTiVZr	6,84	519(5)	512(4)
H10ac1-kraj	MoNbTiVZr	6,84	499(7)	467(7)
H11ac1	Hf _{0,5} Nb _{1,5} TiV _{1,5} Zr _{0,5}	6,70	455(5)	416(4)
H12ac1	HfNbTaTiVZr	6,59	441(3)	418(3)
H13ac1	Hf _{0,75} Nb _{0,75} TiV _{1,25} Zr _{1,25}	7,53	401(3)	384(2)
H14ac1	HfNbTiVZr	7,06	391(3)	381(2)
H15ac1	CrMoNbTiVZr	8,06	625(8)	600(8)
H15ac2	CrMoNbTiVZr	8,06	623(8)	594(4)
H15ac3	CrMoNbTiVZr	8,06	738(6)	628(8)
H16ac1	Al _{0,5} CrCuFeNi ₂	4,19	275(4)	238(2)
H17ac1	Al ₂ CrCuFeMoNb ₃ TiVZr	7,17	980(30)	760(40)
H18ac1	CrMoNbTiV	5,61	546(3)	515(5)
H18ac2	CrMoNbTiV	5,61	642(4)	541(2)
H18ac3	CrMoNbTiV	5,61	670(20)	548(6)
H19ac1	CoCrFeMnNi	3,27	220(10)	175(6)
H20ac1	CrMoNbTaTiV	5,39	602(8)	558(4)
H21ac1	CrFeMoNbNi	5,87	1350(10)	1044(5)
H22ac1	FeMo ₂ Nb ₄ Zr	6,70	654(7)	574(5)
H23ac1	FeMoNb ₄ Zr _{0,75}	6,68	620(20)	556(9)
H24ac1	FeMo ₂ Nb ₄ VZr	6,71	765(8)	650(8)
H25ac1	FeMo ₃ Nb ₃ NiZr _{0,5}	6,59	770(10)	663(8)
H26ac1	NbTiVZr	7,04	466(5)	411(8)
H27ac1	Nb ₂ TaTiZr ₂	5,27	395(3)	348(2)
H28ac1	Nb ₂ TiVZr ₂	6,91	440(20)	372(3)
H29ac1	AlFeMo ₂ Nb ₃ VZr	6,72	940(20)	690(60)

Pozn: ^a Číslo za písmeny „ac“ (jako as-cast) označuje číslo tavby.

Pozn: ^b Písmena „rm“ ozančují přetavení (remelted).

Tabulka 3.2: Vickersova tvrdost slitin v závislosti na misfit parametru (2. část)

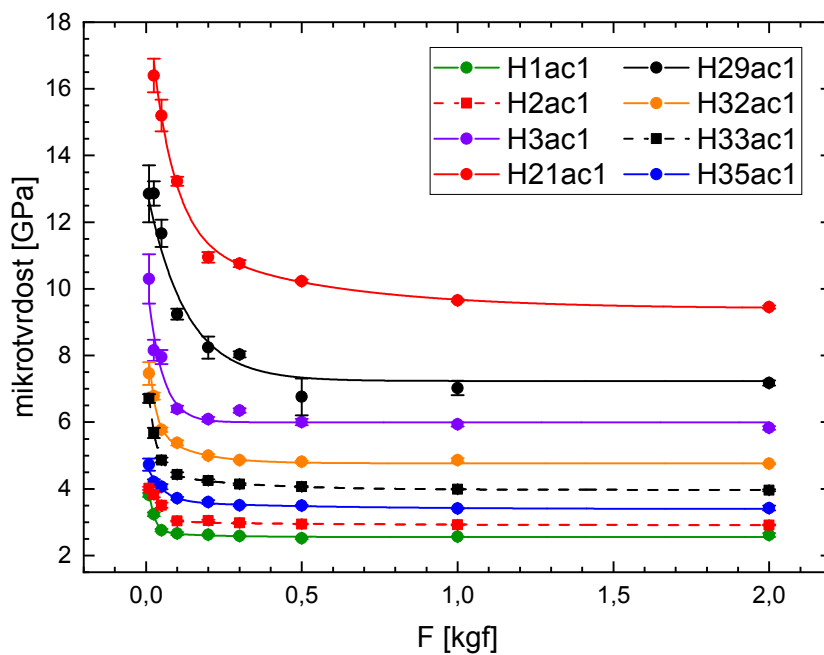
Označení	Složení	δr [%]	HV0,1	HV0,5
H30ac1	Hf _{0,5} NbTa _{0,5} TiZr	5,00	339(3)	324(1)
H31ac1	Hf _{0,5} Mo _{0,5} NbTa _{0,5} TiZr	5,57	475(4)	423(3)
H32ac1	Hf _{0,5} MoNbTa _{0,5} TiZr	5,88	549(8)	490(3)
H33ac1	Hf _{0,5} MoNb ₂ Ta _{0,5} Ti ₂ Zr ₂	5,63	451(7)	414(2)
H34ac1	HfNb ₄ TaTiZr ₄	5,43	319(2)	305(2)
H35ac1	HfNbTiVZr _{0,5}	6,88	379(5)	356(2)

kem. Některé větší chyby jsou způsobeny nerovnostmi (viz např. slitina H28ac1), protože vpichy jsou pak různě deformované.

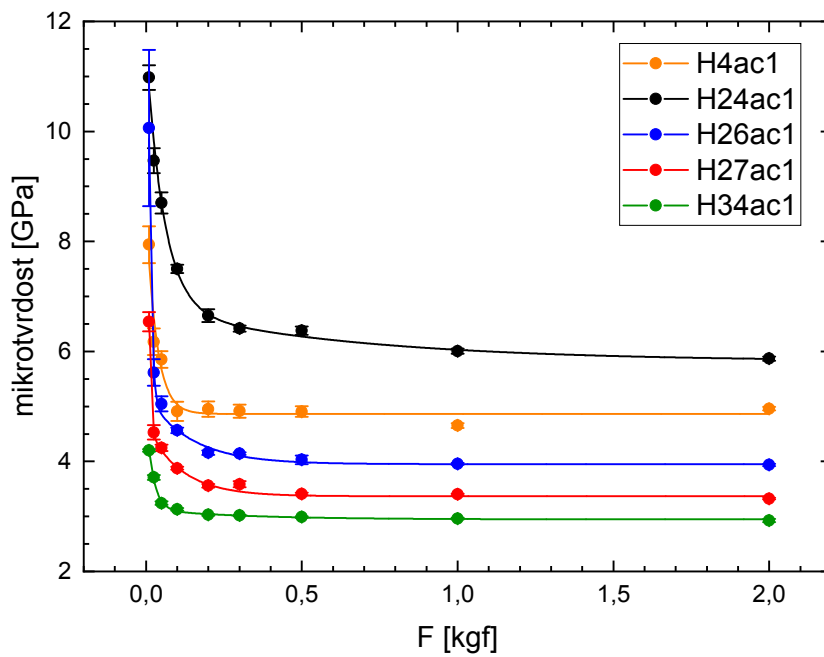
Mikrotvrdość je v tabulkách 3.1 a 3.2 vyjádřena v jednotkách HV, což spolu s označením v záhlaví tabulek koresponduje s kompaktním konvenčním zápisem $xxxHVF$, který navíc zohledňuje i velikost zátěže, při jaké se měřilo. V tabulkách je uvedena mikrotvrdość pro dvě různé zátěže – pro 0,1 kg a 0,5 kg. Některé slitiny byly změřeny dokonce na všech devíti zátěžích (výjimkou je slitina H21ac1, která je tak tvrdá, že na nejmenší zátěži nebyly vpichy měřitelné). To umožnilo změřit vliv zátěže na hodnotu mikrotvrdości (kvůli ISE). Naměřené křivky ISE jsou vyneseny v grafech na obrázcích 3.7, 3.8 a 3.9. V těchto grafech je mikrotvrdość na rozdíl od hodnot v tabulkách 3.1 a 3.2 vyjádřena už v jednotkách SI. Z grafů je možné vyčíst, že závislost mikrotvrdości na zvolené zátěži má pro studované slitiny velmi podobný průběh a že k poklesu na objemovou hodnotu tvrdosti (plato, ke kterému mikrotvrdość konverguje s rostoucí zátěží) dochází na podobném rozsahu zátěží – u několika slitin už do zátěže 0,2 kg, u většiny pak do zátěže 0,5 kg, – což indikuje srovnatelnou velikost zrn. Je-li totiž velikost vpichu srovnatelná nebo je menší než velikost zrn (tzn. že zátěž je dostatečně malá), tvrdost vychází větší, protože tehdy indentor vlastně testuje tvrdost monokrystalu. Měřená mikrotvrdość se saturuje na zátěžích, kdy už je vpich dostatečně velký na to, aby pokryl velké množství zrn.

V grafu na obrázku 3.10 je vynesena měřená závislost mikrotvrdości slitin na misfit parametru pro zátěže o hmotnosti 0,1 kg a 0,5 kg (mikrotvrdość je v grafu opět vyjádřena v jednotkách SI, tj. v gigapascálech). Pro těžší zátěž jsou body méně rozptýlené. Kdyby byly všechny vzorky proměřené na všech zátěžích, šlo by vynést závislost nabitované objemové tvrdosti na misfit parametru, a získat tak co nejméně rozptýlenou závislost. Rozptýl se tím ale nikdy úplně odstranit nepodaří, protože tvrdost slitiny je velmi ovlivněna chemickým složením. Šlo by ovšem prozkoumat závislost na podmnožinách slitin složených ze stejných prvků, ale mezi slitinami z tabulek 3.1 a 3.2 lze najít maximálně čtyřprvkové podmnožiny.

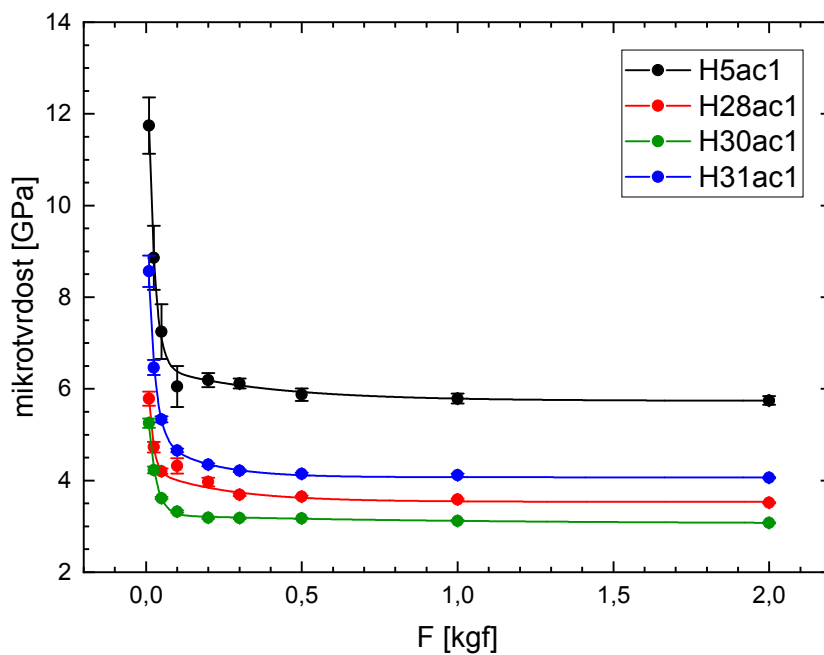
Korelaci mezi dvěma veličinami X a Y kvantifikuje Pearsonův korelační koeficient, který je definovaný prostřednictvím kovariance $cov(X,Y)$ obou veličin jako $corr(X,Y) = cov(X,Y)/(\sigma_X\sigma_Y)$, kde σ_i je standardní odchylka příslušné veličiny. Kovariance je přitom definována jako $cov(X,Y) = \langle XY \rangle - \langle X \rangle \langle Y \rangle$, kde lomené závorky $\langle \dots \rangle$ označují střední (očekávanou) hodnotu. Odhad (značený stříškou)



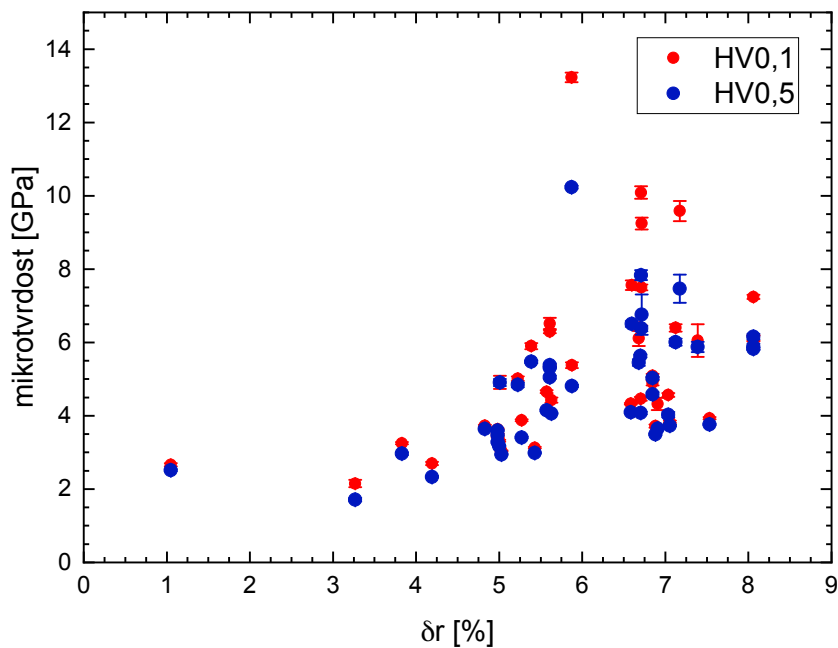
Obrázek 3.7: Mikrotvrdość slitin H1ac1, H2ac1, H3ac1, H21ac1, H29ac1, H32ac1, H33ac1 a H35ac1 v závislosti na použité zátěži



Obrázek 3.8: Mikrotvrdości slitin H4ac1, H24ac1, H26ac1 H27ac1 a H34ac1 v závislosti na použité zátěži



Obrázek 3.9: Mikrotvrdości slitin H5ac1, H28ac1, H30ac1 a H31ac1 v závislosti na použité zátěži

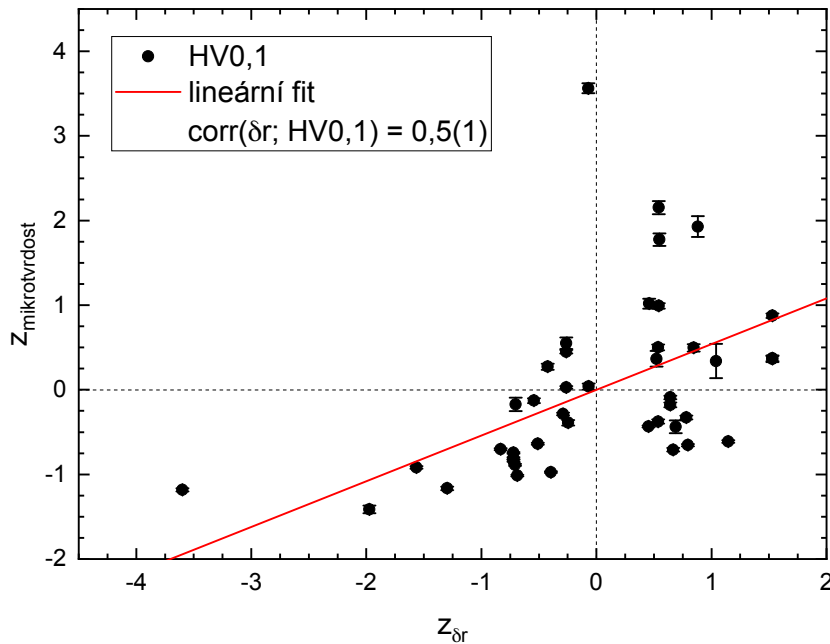


Obrázek 3.10: Závislost mikrotvrdości na misfit parametru pro zátěže o hmotnosti 0,1 kg a 0,5 kg

Pearsonova korelačního koeficientu se pak získá ze vztahu

$$\hat{c}orr(X,Y) = \frac{\overline{xy} - \bar{x}\bar{y}}{\hat{\sigma}_X \hat{\sigma}_Y}, \quad (3.1)$$

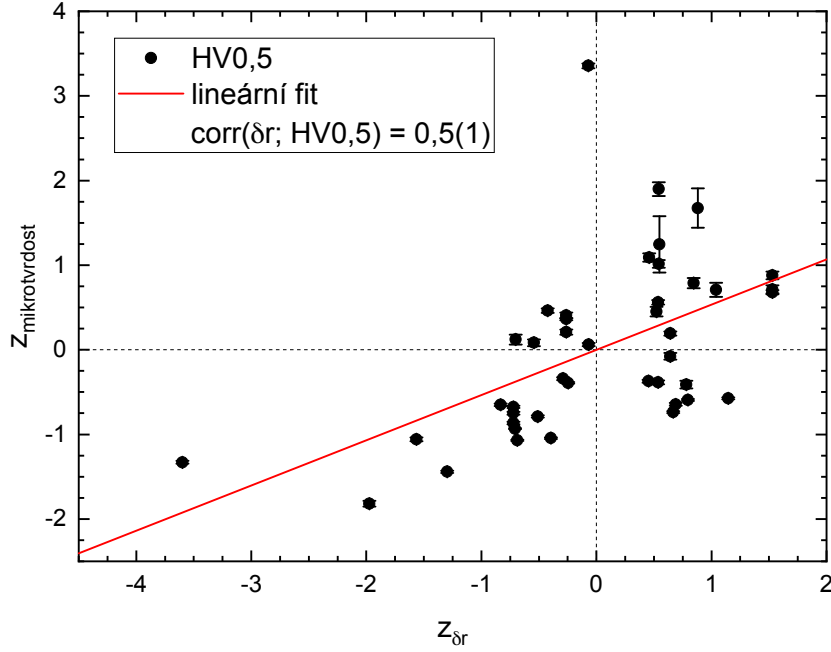
kde \overline{xy} , \bar{x} a \bar{y} označují aritmetické průměry měřených hodnot představující odhady středních hodnot daných veličin, tj. např. $\overline{xy} = N^{-1} \sum_{i=1}^N x_i y_i$, kde N je počet měření a x_i resp. y_i označuje i -té měření veličiny X resp. Y . Odhad Pearsonova korelačního koeficientu lze ale získat i jiným způsobem. Z původních veličin X a Y se zkonstruují nové veličiny $z_X = (x_i - \bar{x})/\hat{\sigma}_X$ a $z_Y = (y_i - \bar{y})/\hat{\sigma}_Y$. Nakonec se provede lineární regrese (fit přímkou procházející počátkem) bodů $[z_X(x_i), z_Y(y_i)]$ (viz grafy na obrázcích 3.11 a 3.12), jehož parametrem (směrnicí přímky) je právě



Obrázek 3.11: Fitování korelačního koeficientu $\hat{c}orr(\delta r; HV0,1)$

Pearsonův korelační koeficient. Výsledkem fitů v grafech na obrázcích 3.11 a 3.12 jsou korelační koeficienty $\hat{c}orr(\delta r; HV0,1) = 0,5(1)$ a $\hat{c}orr(\delta r; HV0,5) = 0,5(1)$, vyšly tedy shodně.

Otázka ovšem je, zda je tato nenulová korelace mezi tvrdostí a misfit parametrem statisticky významná. Je tedy třeba využít aparát testování hypotéz, tzn. spočítat p -hodnotu a porovnat ji s hladinou signifikance (běžně používaná hodnota je 5 %). Nechť H_0 označuje nulovou hypotézu, podle které jsou veličiny nekorelované, tj. jejich korelace je nula, nechť t označuje testovací statistiku, která má za předpokladu, že nulová hypotéza platí, známé rozdělení $f(t|H_0)$, a nechť je t_{exp} hodnota statistiky vypočtená na základě výsledku experimentu, pak se p -hodnota spočítá jako pravděpodobnost, že vyjde právě hodnota t_{exp} nebo taková hodnota, která je od očekávané hodnoty rozdělení $f(t|H_0)$ ještě dál než t_{exp} , neboli se spočítá jako integrál z $f(t|H_0)$ v příslušných mezích. Pro testování korelace se např. používá testovací statistika, která se obdrží Fisherovou transformací



Obrázek 3.12: Fitování korelačního koeficientu $\text{c\hat{orr}}(\delta r; \text{HV}0,5)$

Pearsonova korelačního koeficientu:

$$F(\text{c\hat{orr}}(X,Y)) = \frac{1}{2} \ln \frac{1 + \text{c\hat{orr}}(X,Y)}{1 - \text{c\hat{orr}}(X,Y)}. \quad (3.2)$$

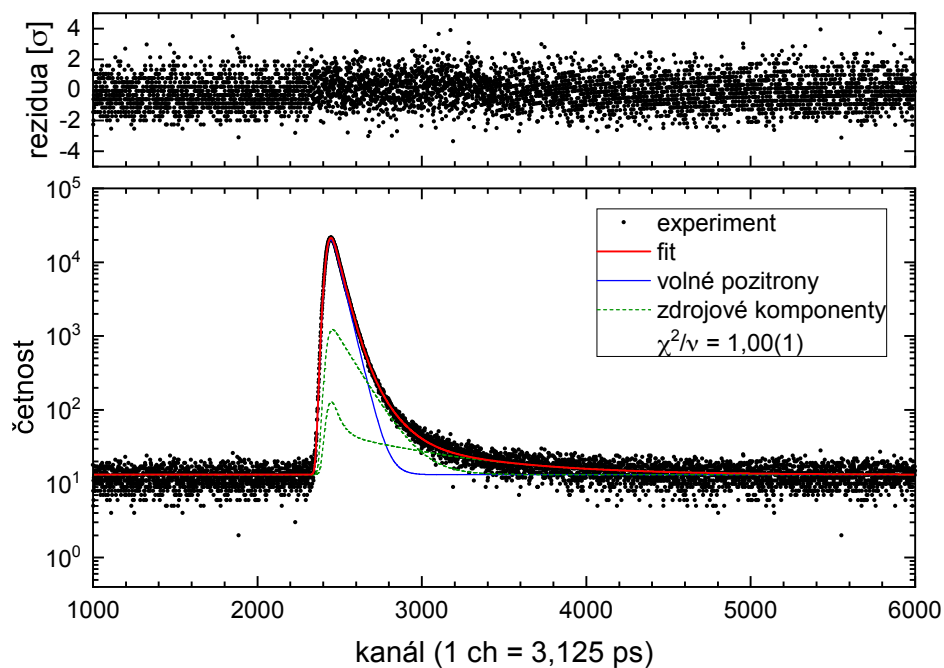
Taková testovací statistika má za předpokladu, že platí H_0 , normální rozdělení s očekávanou hodnotou 0 a standardní odchylkou $\sigma = 1/\sqrt{N-3}$, kde N je počet měření. Jinými slovy, proměnná $\xi = F(\text{c\hat{orr}}(X,Y))\sqrt{N-3}$ má standardní normální rozdělení $\mathcal{N}(0,1)$. p -hodnota se pak spočítá jako

$$p = 2 \left[1 - \int_{-\infty}^{|t_{exp}|} f(t|H_0) dt \right] = 2 \left\{ 1 - \frac{1}{2} \left[1 + \text{erf} \left(\frac{|\xi|}{\sqrt{2}} \right) \right] \right\}, \quad (3.3)$$

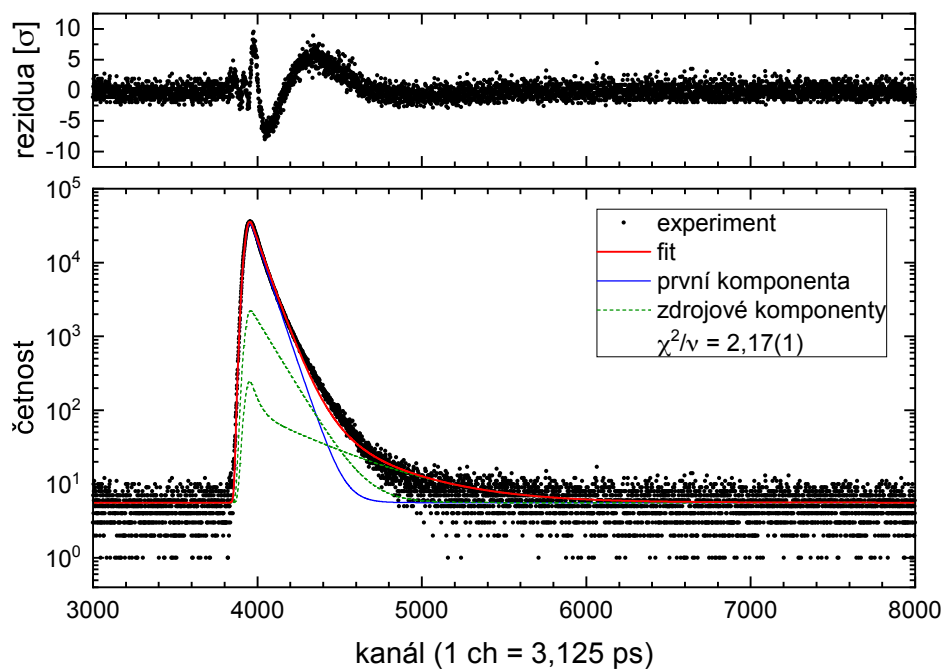
kde $\frac{1}{2} \left[1 + \text{erf} \left(\frac{\xi}{\sqrt{2}} \right) \right]$ je distribuční funkce rozdělení $\mathcal{N}(0,1)$. Podle vztahů (3.2) a (3.3) pro $\text{c\hat{orr}}(\delta r; \text{HV}0,1)$ vychází p -hodnota $1,3 \cdot 10^{-4}$ a pro $\text{c\hat{orr}}(\delta r; \text{HV}0,5)$ p -hodnota $1,6 \cdot 10^{-4}$. p -hodnoty se mírně liší, protože byly vypočítány z nezaokrouhlených hodnot korelačních koeficientů. Každopádně se jedná o statisticky významnou korelaci, protože obě p -hodnoty jsou podstatně menší než hladina signifikance 0,05.

3.3 LT spektroskopie

Naměřené LT spektrum je podle STM třeba naitovat modelovou funkcí (2.22). Dopředu se však neví, kolikakomponentní spektrum je (to závisí na tom, kolik typů defektů je přítomno v materiálu), proto se začíná s jednou exponenciální komponentou odpovídající jednomu stavu pozitronů ve vzorku – jako u LT spekter

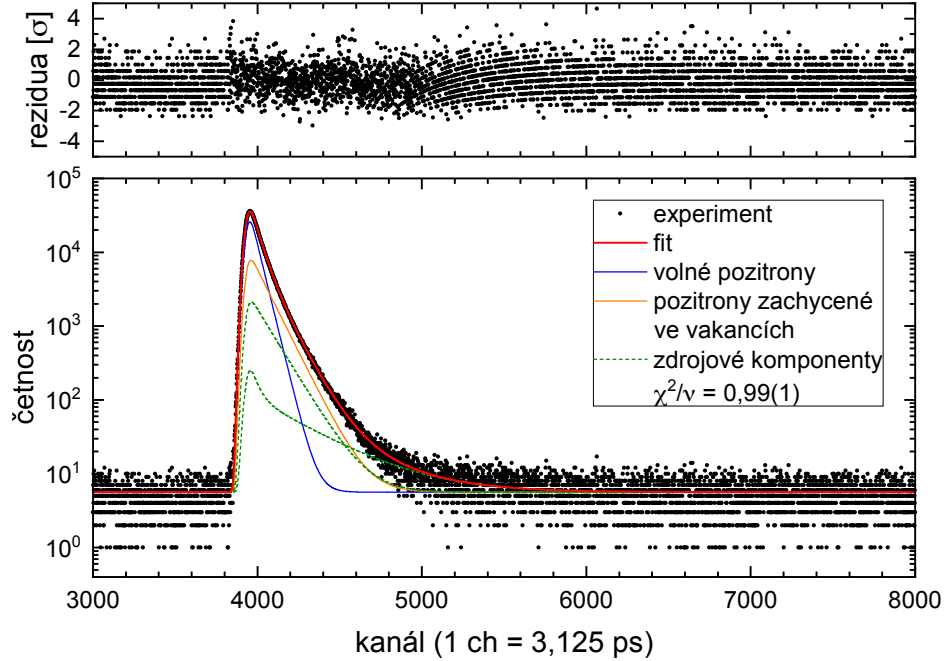


Obrázek 3.13: Jednokomponentní fit LT spektra slitiny HfNbTaTiVZr vyžáhané na 1200°C a rychle zchlazené zakalením do vody



Obrázek 3.14: Jednokomponentní fit LT spektra slitiny MoNbTiVZr ve stavu po odlití

na obrázcích 3.13 a 3.14. To buď stačí – modelová funkce s jednou komponentou je jako v případě spektra na obrázku 3.13 schopna dobře popsat experimentální LT spektrum – tzn. že je spektrum jednokomponentní, anebo to nestačí jako v případě spektra na obrázku 3.14 a přidá se další exponenciální komponenta. Jak je vidět na obrázku 3.15, po přidání druhé exponenciální komponenty už modelová



Obrázek 3.15: Dvoukomponentní fit LT spektra slitiny MoNbTiVZr ve stavu po odlití

funkce experimentální LT spektrum popisuje dobře, jedná se tedy o dvoukomponentní spektrum. Pokud ani přidání druhé komponenty nepomůže, fituje se třemi exponenciálními komponentami atd. Kvalita fitu se posuzuje jednak na základě hodnoty χ^2 vztažené na počet stupňů volnosti ν , která by se neměla v rámci chyby lišit od jedné, a jednak na základě reziduí (grafy nad LT spektry), tj. rozdílů mezi experimentálními hodnotami a modelovou funkcí vydělené standardní odchylkou. Počet událostí v každém kanálu LT spektra se přitom chová jako náhodná proměnná s Poissonovým rozdělením (je to počet případů, které padnou do určitého binu histogramu) se standardní odchylkou rovnající se odmocnině z počtu událostí v daném kanálu. Rezidua by tím pádem měly mít standardní normální rozdělení, a tedy by cca 99% bodů mělo ležet v intervalu od -3σ do 3σ .

Na základě reziduí a hodnoty χ^2/ν je vidět, že fity na obrázcích 3.13 a 3.15 jsou velmi kvalitní, kdežto špatný fit na obrázku 3.14 se projevil zakmitáním reziduí přesahujícím interval $(-3\sigma, 3\sigma)$ a hodnotou χ^2/ν statisticky významně se lišící od jedné.

Kromě příspěvků od volných pozitronů a pozitronů zachycených v defektech jsou na obrázcích 3.13, 3.14 a 3.15 vidět další dvě komponenty vyznačené čárkovaně. Jedná se o zdrojové komponenty – příspěvky od pozitronů anihilujících

v samotném zářiči. Ty jsou v LT spektrech přítomny vždy. Kratší komponenta (s dobou života 368 ps) pochází od pozitronů anihilujících v kapičce odpařeného roztoku NaCl. Delší komponenta (s dobou života okolo 1,5 ns) pochází od pozitronia vznikajícího v krycí polymerní folii. V zářiči také mohou anihilovat pozitrony zpětně odražené od vzorku, jejichž intenzita závisí na průměrném protonovém čísle Z studovaného materiálu (roste se Z).

Parametry fitovaných komponent – doby života pozitronů a intenzity – jsou rozděleny do tabulek 3.3, 3.4 a 3.5. V tabulkách 3.3 a 3.4 jsou výsledky LT spektroskopie odlitých vzorků, v tabulce 3.5 pak výsledky příslušející vzorkům, které byly vyžíhané a rychle zchlazené zakalením do vody (značka „wq“ jako water quenching). V žádné z těchto tabulek nejsou výsledky LT spektroskopie slitiny H21 (CrFeMoNbNi), protože je velmi křehká a nepodařilo se připravit vzorek, který by se dal na LT spektrometru měřit.

U slitin, jejichž experimentální LT spektra nebyla popsána dobře modelovou funkcí s jednou (nezdrojovou) komponentou, ale vyžadovaly vícekomponentní fit, je na prvním řádku uveden výstup prvního (tj. špatného) fitu a na dalším řádku výstup opraveného (už perfektního) fitu. U spousty slitin je ale i opravený fit jednokomponentní. V těchto případech se ve skutečnosti také prováděly vícekomponentní fity, ale buď všechny komponenty vycházely stejně, anebo se u perfektního fitu vyskytovaly velmi slabé dlouhé komponenty (s dobami života okolo 1 ns) podobné pozitroniové zdrojové komponentě. Komponenty mající dobu života delší než 500 ps nepochází ze zkoumaného vzorku, ale od pozitronů anihilujících v zářiči. Nakonec se tedy LT spektra přefitovaly opět jednou komponentou, ale tentokrát s uvolněnými parametry zdrojových komponent, které jsou za normálních okolností fixované, protože se odhadnou na základě známých parametrů zářiče.

Doba života pozitronů τ_1 získaná z jednokomponentních fitů LT spekter je v závislosti na misfit parametru vynesena v grafech na obrázcích 3.16 a 3.17. Červené body odpovídají výsledkům původních fitů LT spekter a přes ně je vynesena závislost značená černými body zahrnující opravy zdrojových komponent. Je tak vidět, kde a jak velké změně touto opravou došlo. V grafu na obrázku 3.18 je pak srovnání dob života pozitronů τ_1 pro vzorky ve stavu po odlití a po vyžíhání a zakalení.

Doba života pozitronů τ_1 získaná z dvoukomponentních fitů v grafech uvedena není, protože její velikost je ovlivněna druhou komponentou, přesněji koncentrací defektů dle vztahu (2.16). Doba τ_1 obdržaná z jednokomponentního fitu poskytuje hrubý odhad průměrné doby života pozitronu v materiálu.

Za předpokladu, že byl správně použit STM, měla by platit relace (2.21), ze které by tak bylo na základě perfektních fitů LT spekter možné dopočítat dobu života τ_B pozitronu v bezdefektním materiálu. Závislost této doby života pozitronu na misfit parametru pro vzorky ve stavu po odlití a po vyžíhání a zakalení je přidána do grafu na obrázku 3.19. Je třeba poznamenat, že neurčitost doby života τ_B vypočítaná na základě relace (2.21) jako

$$\sigma_{\tau_B} = \tau_B^2 \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{I_i}{\tau_i}\right)^2 (\eta_{\tau_i}^2 + \eta_{I_i}^2)}, \quad (3.4)$$

kde n odpovídá počtu (nezdrojových) komponent a η_i označuje relativní odchylku příslušné veličiny, je podstatně větší než neurčitost dob života získaných přímo jednokomponentními fitem LT spekter, viz chybové úsečky na obrázku 3.19.

Tabulka 3.3: Doby života pozitronů v odlitých slitinách (1. část)

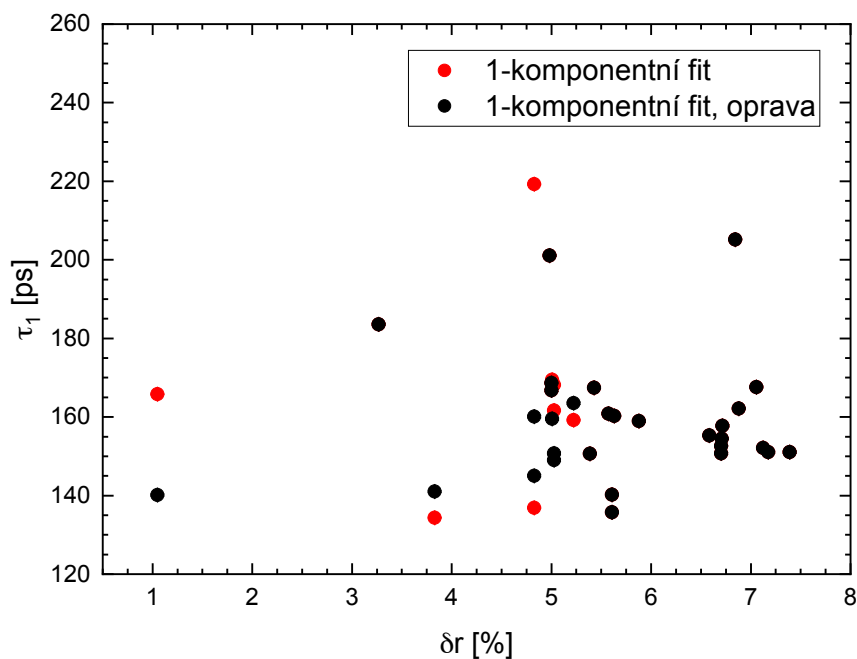
Označení	τ_1 [ps]	I_1 [%]	τ_2 [ps]	I_2 [%]
H0rm	202,0(2)	100	—	—
	149(1)	71,1(8)	314(3)	28,9(8)
H1ac1	165,81(9)	100	—	—
	140,1(2)	100	—	—
H2ac1	168,2(2)	100	—	—
	150,7(4)	100	—	—
H2ac2	161,7(1)	100	—	—
	149,0(3)	100	—	—
H3ac1	152,1(3)	100	—	—
H4ac1	169,4(1)	100	—	—
	159,5(3)	100	—	—
H5ac1	151,1(3)	100	—	—
H6ac1	219,2(1)	100	—	—
	160,1(3)	100	—	—
H6ac2	136,9(2)	100	—	—
	145,0(3)	100	—	—
H7ac1	159,2(2)	100	—	—
	163,5(3)	100	—	—
H8ac1	134,35(9)	100	—	—
	141,0(2)	100	—	—
H9ac1	154,5(2)	100	—	—
	140(1)	90(2)	260(10)	10(2)
H10ac1	205,2(1)	100	—	—
	148,2(9)	67,8(7)	304(2)	32,2(7)
H11ac1	152,63(5)	100	—	—
	77(3)	13,4(6)	158,5(4)	86,6(6)
H11ac1* ^c	150,7(2)	100	—	—
H12ac1	155,3(1)	100	—	—
H14ac1	167,6(2)	100	—	—
	116,3(7)	76,2(5)	308(3)	23,8(5)
H17ac1	151,1(3)	100	—	—
H18ac1	135,76(9)	100	—	—
	77(6)	8(1)	138,5(5)	92(1)
H18ac4	140,2(1)	100	—	—
	76(7)	15(2)	146(1)	85(2)
H19ac1	183,6(2)	100	—	—
	93(4)	25(1)	202(1)	75(1)

Pozn: ^c „*“ označuje měření s jiným zářičem.

Tabulka 3.4: Doby života pozitronů v odlitých slitinách (2. část)

Označení	τ_1 [ps]	I_1 [%]	τ_2 [ps]	I_2 [%]
H20ac1	150,7(1)	100	—	—
	78(5)	14(1)	156,5(7)	86(1)
H29ac1	157,7(3)	100	—	—
	110(10)	28(8)	172(4)	72(8)
H30ac1	168,6(2)	100	—	—
	90(10)	12(3)	174(2)	88(3)
H30ac1n ^d	166,8(3)	100	—	—
H31ac1	160,9(2)	100	—	—
H32ac1	159,0(2)	100	—	—
H33ac1	160,2(2)	100	—	—
H34ac1	167,5(2)	100	—	—
H35ac1	162,2(1)	100	—	—
	75(8)	6,7(8)	165,1(6)	93,3(8)

Pozn: ^d „n“ označuje opakované nezávislé měření stejného vzorku.

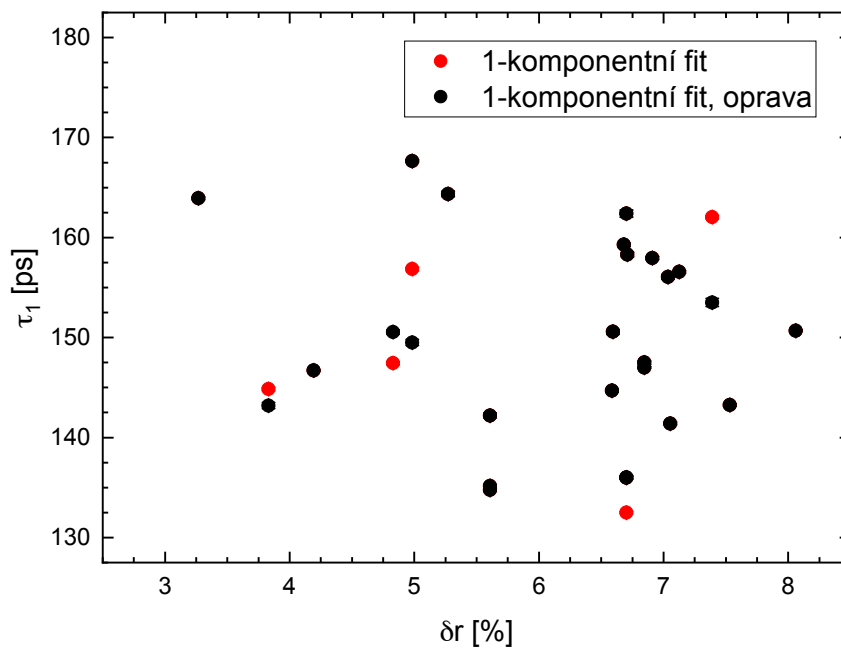


Obrázek 3.16: Doba života pozitronů τ_1 z jednokomponentních fitů LT spekter odlitých vzorků v závislosti na misfit parametru

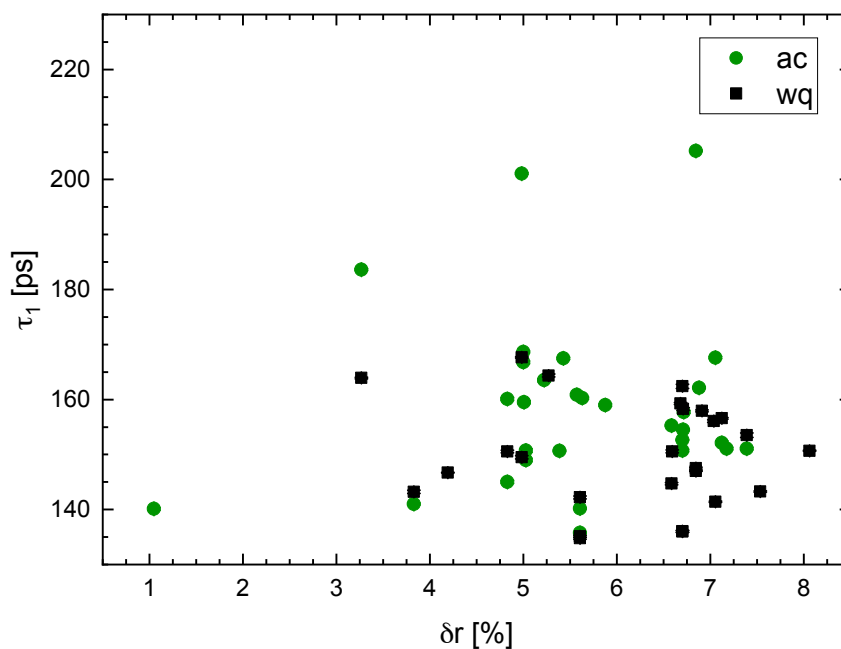
Tabulka 3.5: Doby života pozitronů ve slitinách vyžíhaných a rychle zchlazených zakalením do vody

Označení	τ_1 [ps]	I_1 [%]	τ_2 [ps]	I_2 [%]
H0wq1 ^e	156,9(2)	100	—	—
	149,5(3)	100	—	—
H0wq2	167,7(1)	100	—	—
H3wq2	156,6(1)	100	—	—
H5wq1	162,0(2)	100	—	—
	153,5(4)	100	—	—
H6wq2	147,4(2)	100	—	—
	150,6(2)	100	—	—
H8wq1	144,8(2)	100	—	—
	143,2(3)	100	—	—
H10wq1	147,5(2)	100	—	—
	73(8)	14(2)	154(1)	86(2)
H10wq1*	147,00(8)	100	—	—
	66(4)	13,3(5)	152,4(4)	86,7(5)
H11wq1	136,0(2)	100	—	—
H11wq1*	136,0(2)	100	—	—
H12wq1	144,7(2)	100	—	—
H13wq1	143,3(1)	100	—	—
H14wq1	141,4(1)	100	—	—
H15wq1	150,68(8)	100	—	—
	91(5)	21(2)	161(1)	79(2)
H16wq1	146,70(8)	100	—	—
	117(1)	71(2)	207(3)	29(2)
H18wq1	134,8(2)	100	—	—
H18wq2	135,1(2)	100	—	—
H18wq3	142,2(3)	100	—	—
H19wq1	163,9(1)	100	—	—
	99(3)	38(2)	190(20)	62(2)
H22wq1	162,4(4)	100	—	—
H23wq1	159,3(2)	100	—	—
	77(6)	6,8(7)	162,3(6)	93,2(7)
H24wq1	158,3(2)	100	—	—
	80(10)	17(3)	167(2)	83(3)
H25wq1	150,6(3)	100	—	—
H26wq1	156,1(2)	100	—	—
H27wq1	164,4(3)	100	—	—
H28wq1	157,9(2)	100	—	—

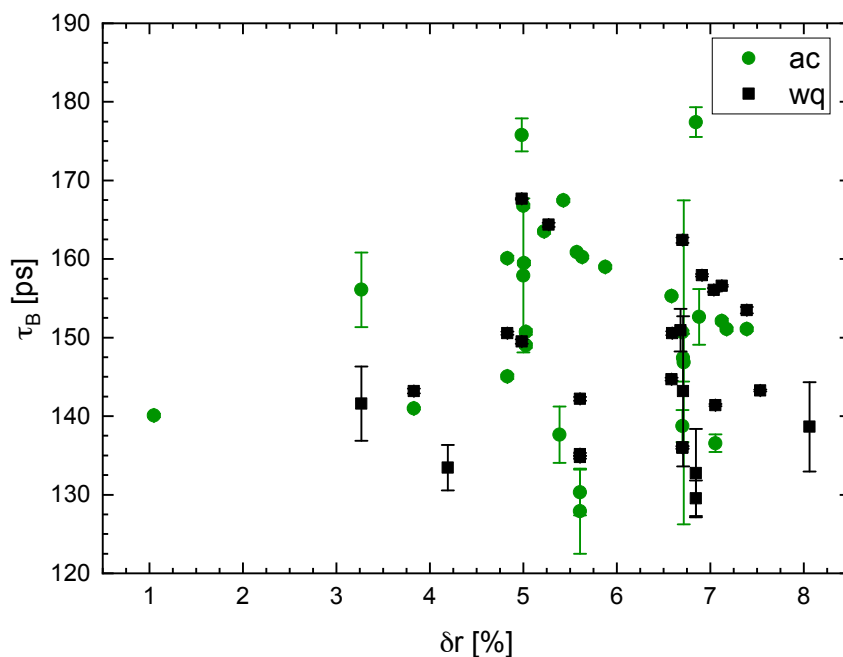
Pozn: ^e „wq“ označuje zakalení do vody (water quenching).



Obrázek 3.17: Doba života pozitronů τ_1 z jednokomponentních fitů LT spekter vyžíhaných a zakalených vzorků v závislosti na misfit parametru



Obrázek 3.18: Srovnání dob života pozitronů τ_1 pro vzorky ve stavu po odlití a po vyžíhání a zakalení. Doby života τ_1 pochází z jednokomponentních fitů LT spekter zahrnujících opravy zdrojových komponent.



Obrázek 3.19: Srovnání dob života τ_B pozitronů v dezdefektním materiálu pro vzorky ve stavu po odlití a po vyžihání a zakalení

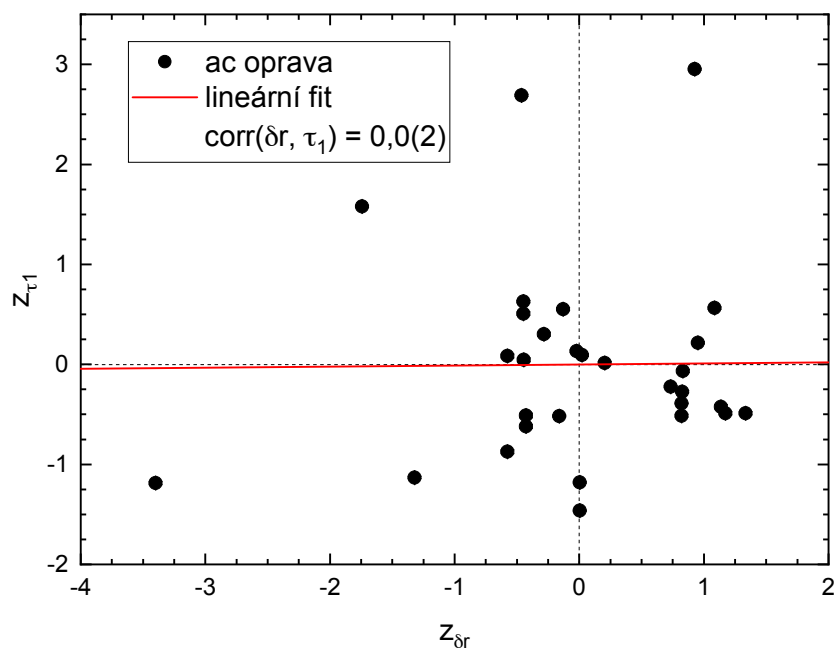
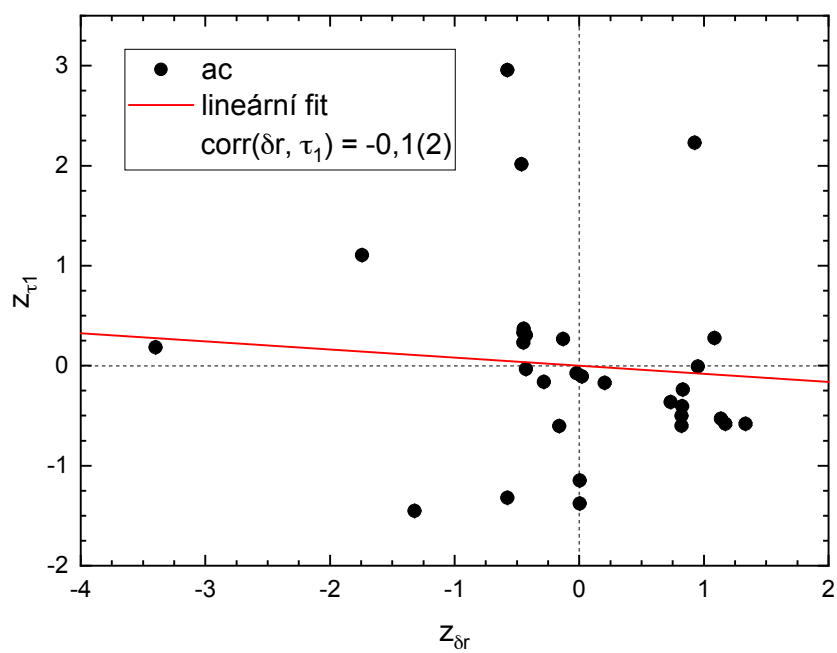
Odhad Pearsonova korelačního koeficientu odpovídající závislostem ve výše uvedených grafech byl získán stejně jako v případě Vickersovy zkoušky tvrdosti (viz grafy na obrázcích 3.20, 3.21 a 3.22). Výsledky lineárních regresí jsou shrnuty v tabulce 3.6.

Tabulka 3.6: Odhady Pearsonova korelačního koeficientu mezi dobami života pozitronů a misfit parametrem

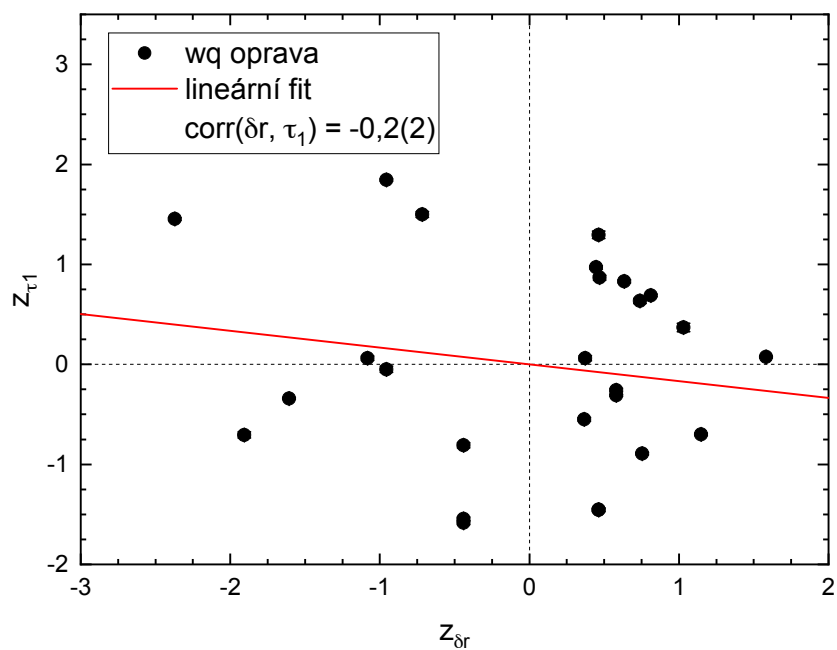
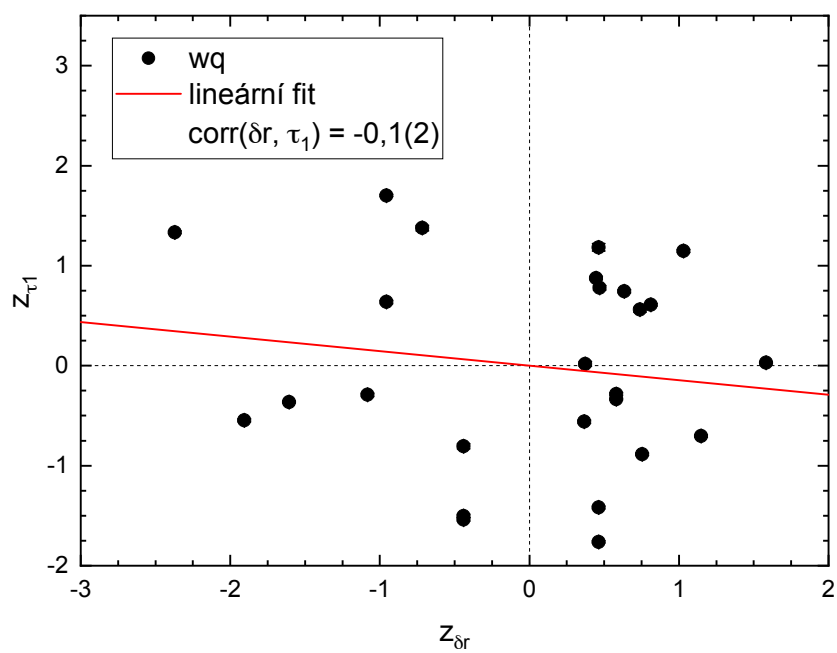
Typ vzorků	$\text{c}\hat{\text{orr}}(\delta r, \tau_1)$	$\text{c}\hat{\text{orr}}(\delta r, \tau_1)$, oprava	$\text{c}\hat{\text{orr}}(\delta r, \tau_B)$
ac	-0,1(2)	0,0(2)	0,2(1)
wq	-0,1(2)	-0,2(2)	-0,3(3)

p -hodnota odpovídající koeficientům v tabulce se pohybuje od 10 do 100 %, tzn. že případná nenulová korelace je pouze náhodnou fluktuací. To je poněkud překvapivé, předpokládalo se totiž, že minimálně závislost τ_B na δr bude rostoucí. S velikostmi distorzí krystalické mřížky by měly růst volné objemy ve slitině a to by se mělo projevit rostoucí závislostí τ_B na δr . Nabízí se několik vysvětlení, proč nevyšla statisticky významná korelace mezi dobou života pozitronu a misfit parametrem.

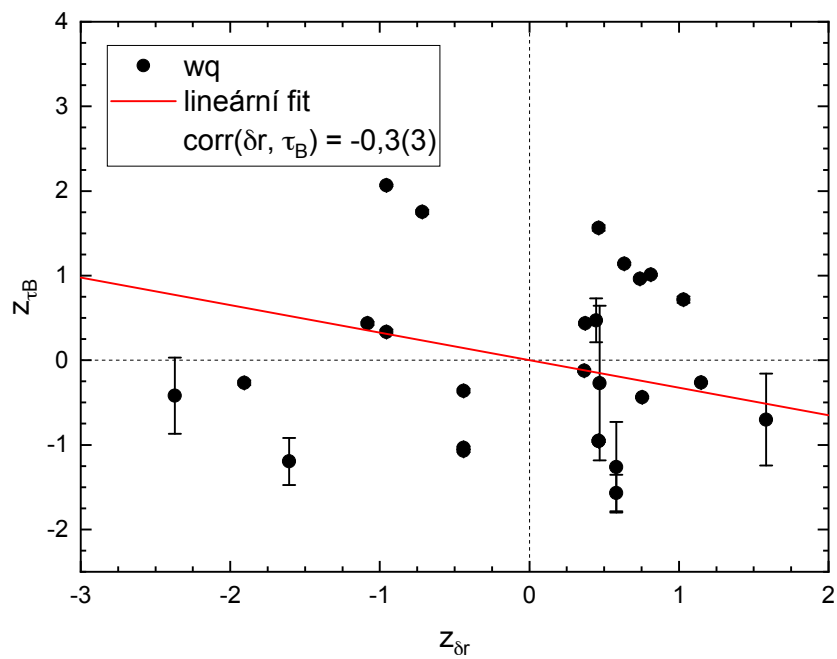
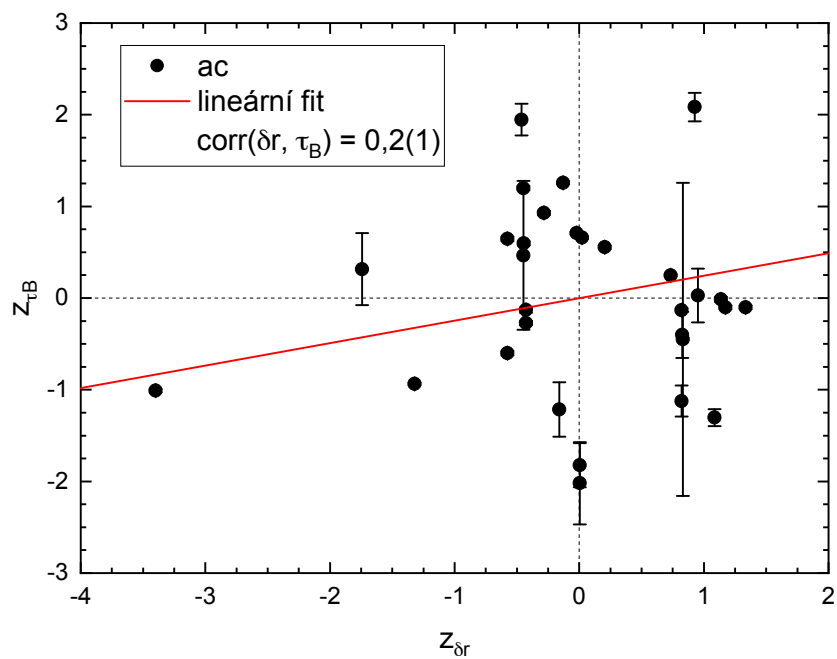
Platnost relace (2.21), na základě které byly vypočítány hodnoty τ_B , je podmíněna platností STM. Je možné, že některé z kritérií STM bylo porušeno. Možná volné objemy způsobené distorzemi nepředstavují pro pozitrony dostatečně hlubokou potenciálovou jámu, pak by mohly být LT spektroskopii nerozlišitelné.



Obrázek 3.20: Fitování korelačního koeficientu $\text{corr}(\delta r; \tau_1)$ pro ac vzorky. Data v horním grafu odpovídají jednokomponentnímu fitu LT spekter. Data v dolním grafu odpovídají jednokomponentnímu fitu s opravou zdrojové komponenty.

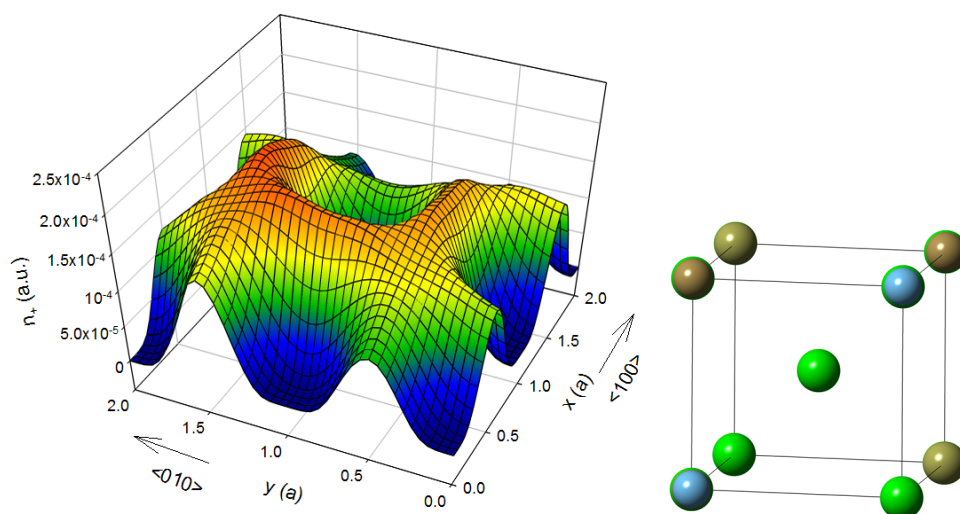


Obrázek 3.21: Fitování korelačního koeficientu $\text{corr}(\delta r; \tau_1)$ pro wq vzorky. Data v horním grafu odpovídají jednokomponentnímu fitu LT spekter. Data v dolním grafu odpovídají jednokomponentnímu fitu s opravou zdrojové komponenty.



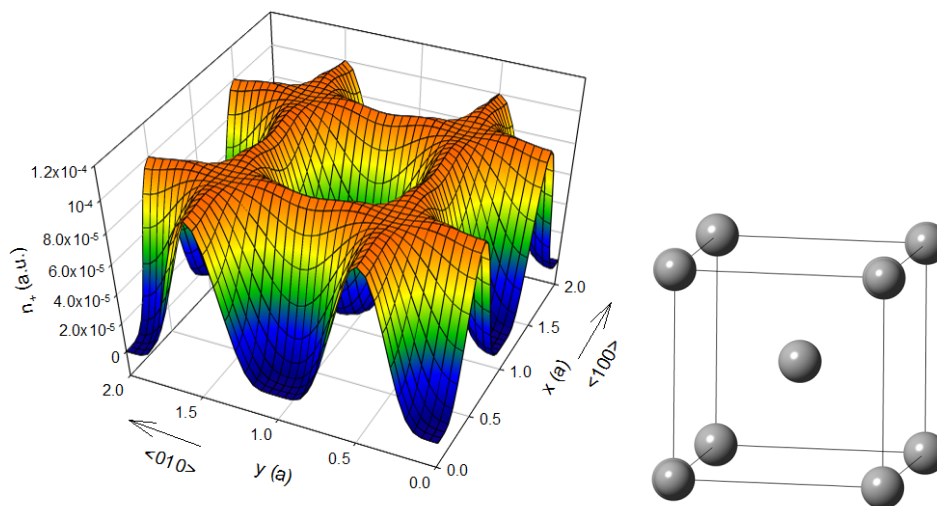
Obrázek 3.22: Fitování korelačního koeficientu $\text{corr}(\delta r; \tau_B)$ pro ac vzorky (nahore) a wq vzorky (dole).

Z obrázku 3.23, který znázorňuje numericky spočítanou pozitronovou hustotu



Obrázek 3.23: Vlevo vypočítaná pozitronová hustota v rovině (001) krystalu slitiny HfNbTaTiZr. Vpravo elementární buňka krystalické mřížky, jejíž polohy jsou náhodně obsazované atomy Hf, Nb, Ta, Ti, Zr [26].

v krystalické mřížce HEA, je skutečně vidět, že zvýšení pozitronové hustoty v meziatomové poloze s větším volným objemem (tj. obklopené menšími atomy) je jen velmi malé a rozhodně nedochází k lokalizaci pozitronu v tomto větším meziatomovém volném objemu. Na obrázku 3.24 je pro srovnání numericky spočítaná pozitronová hustota v krystalické mřížce niobu.



Obrázek 3.24: Vlevo vypočítaná pozitronová hustota v rovině (001) krystalu niobu. Vpravo elementární buňka krystalické mřížky [26].

Další možností je, že misfit parametr nepopisuje dobře velikost distorzí. Misfit parametr především předpokládá, že jednotlivé polohy krystalické mřížky jsou obsazovány zcela náhodně. Ve skutečnosti ale toto obsazování zřejmě zcela náhodné není. Větší atomy patrně mají jako nejbližší sousedy s vyšší pravděpodob-

ností menší atomy, protože tak dochází ke kompenzaci lokální distorze krystalické mřížky, a tedy snížení celkové energie. Lokální korelace atomového uspořádání HEA představuje velmi zajímavé téma k dalšímu výzkumu. Jak se ukázalo, mikrotvrdot s misfit parametrem zkorelovaná je, a proto má tento parametr zcela jistě určitou vypovídací schopnost o velikosti distorzí krystalické mřížky HEA.

Dále je tu skutečnost, že získané doby života pozitronů jsou ovlivněny parametry zdrojových komponent. Malá změna parametrů může způsobit odstranění celé další komponenty, která by jinak ve spektru byla. Bylo by zajímavé prozkoumat závislost numericky napočítaných dob života τ_B pozitronů v bezdefektních krystalech HEAs. Vzhledem k náhodnému obsazování poloh krystalické mřížky HEA různými atomy by bylo potřeba pro každé složení počítat τ_B pro mnoho konfigurací a provést jejich statistické zpracování. Toto může být obsahem dalšího výzkumu.

Závěr

Hlavním cílem této bakalářské práce bylo provést systematickou studii na široké skupině slitin, která by ukázala, jak dobře je misfit parametr, který se běžně používá k odhadu velikosti distorzí krystalické mřížky, schopen charakterizovat fyzikální vlastnosti skutečných slitin.

Skupinu studovaných slitin tvořily převážně slitiny s vysokou entropií složené z přechodných kovů, protože se předpokládá, že u vysokoentropických slitin je efekt distorzí větší než u slitin nízkoentropických a středněentropických.

Vlastnosti, které se u slitin zkoumaly v závislosti na misfit parametru, byly dvě: mikrotvrдость a doba života pozitronů. Mikrotvrдость se měřila na slitinách ve stavu po odlití a měřilo se se zátěží o hmotnosti 0,1 kg a se zátěží o hmotnosti 0,5 kg. Pro obě zátěže vyšla stejně velká statisticky významná kladná korelace mezi mikrotvrđostí a misfit parametrem. Hodnota Pearsonova korelačního koeficientu byla odhadnuta na 0,5(1), přičemž vypočítaná p -hodnota je řádu 10^{-4} , což je výrazně méně než 5% hladina signifikance. Doba života pozitronů je veličina charakterizující volné objemy přítomné v materiálu. V důsledku větších distorzí krystalické mřížky by měly vznikat větší meziatomové volné objemy. Tento jev byl zkoumán metodou LT spektroskopie. Očekávala se rostoucí závislost doby života pozitronů na misfit parametru, avšak vyhodnocení korelace ukázalo, že tyto veličiny statisticky významně zkorelované nejsou. Nabízí se několik vysvětlení, proč tomu tak není:

1. Nedochozí k lokalizaci pozitronu ve větších meziatomových volných objemech způsobených distorzemi krystalické mřížky, neboť nepředstavují pro pozitrony dostatečně hluboké potenciálové jámy, a tudíž nejsou LT spektroskopii rozpoznatelné.
2. Misfit parametr nepopisuje dobře velikost distorzí. Lokální distorze krystalické mřížky jsou patrně menší. Přesto má tento parametr vzhledem ke statisticky významné korelaci mezi ním a mikrotvrđostí určitou vypovídací schopnost o velikosti distorzí.
3. Fitování LT spekter je citlivé na nastavení parametrů zdrojových komponent, které se odhadují na základě známých parametrů zdroje.

Tyto faktory jsou podrobně diskutovány v sekci 3.3. V souvislosti s touto problematikou byla navržena témata k dalšímu výzkumu, jako je lokální korelace atomového uspořádání HEA nebo závislost numericky napočítaných dob života τ_B pozitronů v bezdefektních krystalech HEAs.

Kromě výzkumu těchto korelací byla provedena rozsáhlá studie mikrostruktury slitin pomocí SEM, která může tvořit základ pro samostatnou práci. V této práci bylo uvedeno několik vybraných snímků ze SEM zachycujících typickou mikrostrukturu těchto slitin, jako jsou dendritické fáze.

Seznam použité literatury

- [1] J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, and S.-Y. Chang. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Advanced Engineering Materials*, 6(5):299–303, 2004.
- [2] T.K. Chen, T.T. Shun, J.W. Yeh, and M.S. Wong. Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering. *Surface and Coatings Technology*, 188-189:193–200, 2004. Proceedings of the 31st International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films.
- [3] Chin-You Hsu, Jien-Wei Yeh, Swe-Kai Chen, and Tao-Tsung Shun. Wear resistance and high-temperature compression strength of FCC CuCoNiCrAl_{0.5}Fe alloy with boron addition. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 35(5):1465–1469, 2004.
- [4] P.-K. Huang, J.-W. Yeh, T.-T. Shun, and S.-K. Chen. Multi-Principal-Element Alloys with Improved Oxidation and Wear Resistance for Thermal Spray Coating. *Advanced Engineering Materials*, 6(1-2):74–78, 2004.
- [5] Jien-Wei Yeh, Su-Jien Lin, Tsung-Shune Chin, Jon-Yiew Gan, Swe-Kai Chen, Tao-Tsung Shun, Chung-Huei Tsau, and Shou-Yi Chou. Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multi-principal metallic elements. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 35(8):2533–2536, 2004.
- [6] B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, and A.J.B. Vincent. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 375-377:213–218, 2004.
- [7] D.B. Miracle and O.N. Senkov. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*, 122:448–511, 2017.
- [8] Weiping Chen, Zhiqiang Fu, Sicong Fang, Huaqiang Xiao, and Dezhi Zhu. Alloying behavior, microstructure and mechanical properties in a FeNiCrCo_{0.3}Al_{0.7} high entropy alloy. *Materials & Design*, 51:854–860, 2013.
- [9] R. Sriharitha, B.S. Murty, and Ravi S. Kottada. Alloying, thermal stability and strengthening in spark plasma sintered Al_xCoCrCuFeNi high entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 583:419–426, 2014.
- [10] Yunzhu Shi, Bin Yang, and Peter K. Liaw. Corrosion-Resistant High-Entropy Alloys: A Review. *Metals*, 7(2), 2017.
- [11] N.A.P. Kiran Kumar, C. Li, K.J. Leonard, H. Bei, and S.J. Zinkle. Microstructural stability and mechanical behavior of FeNiMnCr high entropy alloy under ion irradiation. *Acta Materialia*, 113:230–244, 2016.
- [12] Ming-Hung Tsai and Jien-Wei Yeh. High-entropy alloys: A critical review. *Materials Research Letters*, 2(3):107–123, 2014.

- [13] ISO 6507-1:2018. Metallic materials – Vickers hardness test – Part 1: Test method, 2018.
- [14] Maik Butterling, Wolfgang Anwand, Thomas E. Cowan, Andreas Hartmann, Marco Jungmann, Reinhard Krause-Rehberg, Arnold Krille, and Andreas Wagner. Gamma-induced Positron Spectroscopy (GiPS) at a superconducting electron linear accelerator. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 269(22):2623–2629, 2011.
- [15] P.K. Pujari, K. Sudarshan, R. Tripathi, D. Dutta, P. Maheshwari, S.K. Sharma, D. Srivastava, R. Krause-Rehberg, M. Butterling, W. Anwand, and A. Wagner. Photon induced positron annihilation spectroscopy: A non-destructive method for assay of defects in large engineering materials. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 270:128–132, 2012.
- [16] Christoph Hugenschmidt. Positrons in surface physics. *Surface Science Reports*, 71(4):547–594, 2016.
- [17] C. Hugenschmidt, G. Dollinger, W. Egger, G. Kögel, B. Löwe, J. Mayer, P. Pikart, C. Piochacz, R. Repper, K. Schreckenbach, P. Sperr, and M. Stadlbauer. Surface and bulk investigations at the high intensity positron beam facility NEPOMUC. *Applied Surface Science*, 255(1):29–32, 2008. Proceedings of the Eleventh International Workshop on Slow Positron Beam Techniques for Solids and Surfaces.
- [18] M. Shamsuzzoha Basunia. Nuclear Data Sheets for $A = 22$. *Nuclear Data Sheets*, 127:69–190, 2015.
- [19] J. Čížek. Characterization of lattice defects in metallic materials by positron annihilation spectroscopy: A review. *Journal of Materials Science & Technology*, 34(4):577–598, 2018.
- [20] F. Bečvář, J. Čížek, and I. Procházka. Performance of a High-Resolution Digital Positron-Lifetime Spectrometer. *Acta Physica Polonica A*, 113(5):1279–1284, 5 2008.
- [21] F. Bečvář, J. Čížek, and I. Procházka. High-resolution positron lifetime measurement using ultra fast digitizers Acqiris DC211. *Applied Surface Science*, 255(1):111–114, 2008. Proceedings of the Eleventh International Workshop on Slow Positron Beam Techniques for Solids and Surfaces.
- [22] F. Bečvář, J. Čížek, I. Procházka, and J. Janotová. The asset of ultra-fast digitizers for positron-lifetime spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 539(1):372–385, 2005.
- [23] F. Bečvář. Methodology of positron lifetime spectroscopy: Present status and perspectives. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 261(1):871–874, 2007. The Application of Accelerators in Research and Industry.

- [24] J. Reichl and M. Všeticka. Encyklopedie fyziky: Skenovací elektronový mikroskop. online. URL <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/1675-skenovaci-elektronovy-mikroskop>.
- [25] Microscopy: Scanning Electron Microscopy (SEM/EDS). *CCWJ: Canadian Centre for Welding and Joining*. online. URL <https://sites.ualberta.ca/~ccwj/teaching/microscopy/#glo:sem>, 2012.
- [26] J. Čížek, F. Lukáč, O. Melikhova, T. Vlasák, J. Zýka, and J. Málek. Hydrogen absorption in refractory metal high entropy alloys. In *Metal-Hydrogen Systems MH2018*, volume 16, 2018.

Seznam obrázků

1.1	Vliv různých atomových velikostí na polohy atomů v (a) zředěném roztoku (b) koncentrovaném roztoku [7]	6
1.2	Vakuová pec AM200 od firmy Edmund Bühler	8
1.3	Měděná vodou chlazená deska s formami	9
2.1	Schéma Vickersovy zkoušky tvrdosti (nahore) a vpich zanechaný indentorem na povrchu vzorku (dole) [13]	10
2.2	Závislost mikrotvrdosti slitiny $\text{Hf}_{0,5}\text{Mo}_{0,5}\text{NbTa}_{0,5}\text{TiZr}$ na použité zátěži	11
2.3	Rozpadové schéma radioizotopu sodíku ^{22}Na (údaje jsou převzaty z [18])	13
2.4	Vypočítaná pozitronová hustota v rovině (001) krystalu mědi s fcc strukturou: (a) perfektní krystal, (b) monovakance, (c) divakance, (d) trivakance. Světlejší barva znamená vyšší pozitronovou hustotu. Kationty mědi jsou znázorněny modře. Délková škála je v jednotkách mřížového parametru [19].	15
2.5	Eperimentální uspořádání digitálního spektrometru dob života pozitronů [20]	17
2.6	Schéma skenovacího elektronového mikroskopu [24]	20
2.7	Interakční objem primárních elektronů [25]	21
3.1	BSE snímky slitiny $\text{Nb}_{0,5}\text{TaTiZr}_{1,5}$. Vlevo stav po odlití, vpravo po žíhání na 1200°C a rychlém zchlazení zakalením do vody.	22
3.2	Nahore BSE snímky zvětšené dendritické mikrostruktury ve vzorku slitiny $\text{Nb}_{0,5}\text{TaTiZr}_{1,5}$ vyžíhaném na 1200°C a rychle zchlazeném zakalením do vody. Detailu vpravo nahore odpovídá šest snímků z EDS dole.	23
3.3	Vlevo SE snímek a vpravo BSE snímek přechodu mezi oblastí s dendritickou mikrostrukturou a okrajovou oblastí odlitého vzorku slitiny NbTaTi	23
3.4	Vlevo SE snímek a vpravo BSE snímek okraje odlitého vzorku slitiny NbTaTi	24
3.5	Nahore BSE snímky odlitého vzorku slitiny MoNbTiVZr . Detailu vpravo nahore odpovídá jeden SE snímek a sedm snímků z EDS dole.	24
3.6	Nahore BSE snímky odlitého vzorku slitiny $\text{Hf}_{0,5}\text{Nb}_{1,5}\text{TiV}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$. Detailu vpravo nahore odpovídá jeden SE snímek a sedm snímků z EDS dole.	25
3.7	Mikrotvrdost slitin H1ac1 , H2ac1 , H3ac1 , H21ac1 , H29ac1 , H32ac1 , H33ac1 a H35ac1 v závislosti na použité zátěži	29
3.8	Mikrotvrdosti slitin H4ac1 , H24ac1 , H26ac1 H27ac1 a H34ac1 v závislosti na použité zátěži	29
3.9	Mikrotvrdosti slitin H5ac1 , H28ac1 , H30ac1 a H31ac1 v závislosti na použité zátěži	30

3.10	Závislost mikrotvrlosti na misfit parametru pro zátěže o hmotnosti 0,1 kg a 0,5 kg	30
3.11	Fitování korelačního koeficientu $c\hat{o}rr(\delta r; HV_{0,1})$	31
3.12	Fitování korelačního koeficientu $c\hat{o}rr(\delta r; HV_{0,5})$	32
3.13	Jednokomponentní fit LT spektra slitiny HfNbTaTiVZr vyžíhané na 1200°C a rychle zchlazené zakalením do vody	33
3.14	Jednokomponentní fit LT spektra slitiny MoNbTiVZr ve stavu po odlití	33
3.15	Dvoukomponentní fit LT spektra slitiny MoNbTiVZr ve stavu po odlití	34
3.16	Doba života pozitronů τ_1 z jednokomponentních fitů LT spekter odlitých vzorků v závislosti na misfit parametru	37
3.17	Doba života pozitronů τ_1 z jednokomponentních fitů LT spekter vyžíhaných a zakalených vzorků v závislosti na misfit parametru	39
3.18	Srovnání dob života pozitronů τ_1 pro vzorky ve stavu po odlití a po vyžíhání a zakalení. Doby života τ_1 pochází z jednokomponentních fitů LT spekter zahrnujících opravy zdrojových komponent.	39
3.19	Srovnání dob života τ_B pozitronů v dezdefektním materiálu pro vzorky ve stavu po odlití a po vyžíhání a zakalení	40
3.20	Fitování korelačního koeficientu $c\hat{o}rr(\delta r; \tau_1)$ pro ac vzorky. Data v horním grafu odpovídají jednokomponentnímu fitu LT spekter. Data v dolním grafu odpovídají jednokomponentnímu fitu s opravou zdrojové komponenty.	41
3.21	Fitování korelačního koeficientu $c\hat{o}rr(\delta r; \tau_1)$ pro wq vzorky. Data v horním grafu odpovídají jednokomponentnímu fitu LT spekter. Data v dolním grafu odpovídají jednokomponentnímu fitu s opravou zdrojové komponenty.	42
3.22	Fitování korelačního koeficientu $c\hat{o}rr(\delta r; \tau_B)$ pro ac vzorky (nahore) a wq vzorky (dole).	43
3.23	Vlevo vypočítaná pozitronová hustota v rovině (001) krystalu slitiny HfNbTaTiZr. Vpravo elementární buňka krystalické mřížky, jejíž polohy jsou náhodně obsazované atomy Hf, Nb, Ta, Ti, Zr [26].	44
3.24	Vlevo vypočítaná pozitronová hustota v rovině (001) krystalu niobu. Vpravo elementární buňka krystalické mřížky [26].	44

Seznam tabulek

3.1	Vickersova tvrdost slitin v závislosti na misfit parametru (1. část)	27
3.2	Vickersova tvrdost slitin v závislosti na misfit parametru (2. část)	28
3.3	Doby života pozitronů v odlitých slitinách (1. část)	36
3.4	Doby života pozitronů v odlitých slitinách (2. část)	37
3.5	Doby života pozitronů ve slitinách vyžíhaných a rychle zchlazených zakalením do vody	38
3.6	Odhady Pearsonova korelačního koeficientu mezi dobami života pozitronů a misfit parametrem	40

Seznam použitých zkratek

- bcc – body-centered cubic structure, prostorově centrovaná kubická struktura
BSE – backscattered electrons, zpětně rozptýlené elektrony
CFDD – constant fraction differential discriminator, diferenciální diskriminátory konstantní frakce
EC – electron capture, záchyt elektronu jádrem
EDS – energy-dispersive X-ray spectroscopy, energiově disperzní rentgenová spektroskopie
fcc – face-centered cubic structure, plošně centrovaná kubická struktura
hcp – hexagonal close packed structure, hexagonální struktura s těsným uspořádáním
HEA(s) – high entropy alloy(s), slitina/(y) s vysokou entropií
ISE – indentation size effect, efekt velikosti vpichu
LT spektroskopie – positron lifetime spectroscopy, spektroskopie dob života pozitronů
PAS – positron annihilation spectroscopy, pozitronová anihilační spektroskopie
SE – secondary electrons, sekundární elektrony
SEM – scanning electron microscopy, skenovací elektronová mikroskopie
SS – solid solution, tuhý roztok
STM – simple trapping model, jednoduchý záchytový model