

**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
ÚSTAV STROJÍRENSKÉ TECHNOLOGIE**

**Ing. Peter Müller**

**Vakuová metalurgie vysoko entropických slitin**

**Vacuum metallurgy of high entropy alloys**

**ZKRÁCENÁ VERZE PHD THESIS**

**Obor**

**Autor práce**

**Školitel**

**Strojírenská technologie**

**Ing. Peter Müller**

**doc. Ing. Libor Čamek, Ph.D.**

Brno 2024

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Vysoko-entropické zliatiny, metalurgické spracovanie, uhlíková reakcia pod vákuom, CoCrFeNi, AlCoCrFeNi<sub>2,1</sub>

## **KEYWORDS**

High-entropy alloys, metallurgical processing, carbon reaction under vacuum, CoCrFeNi, AlCoCrFeNi<sub>2,1</sub>

## **MÍSTO ULOŽENÍ PRÁCE**

Dizertační práce je uložena na oddělení vědy a výzkumu Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně, Technická 2, 616 69, Brno

## OBSAH

1	Úvod o HEA .....	4
1.1	Vysoko-entropické zliatiny .....	4
1.2	Výroba HEA .....	5
1.3	Spríevodné prvky v HEA .....	5
1.3.1	Uhlík, dusík .....	5
1.3.2	Kyslík, síra .....	6
2	Zliatina CoCrFeNi .....	7
2.1	Experiment .....	7
2.2	Uhlíková reakcia pod vákuom v tavbe CoCrFeNi .....	8
2.2.1	Koncentrácie spríevodných prvkov .....	8
2.2.2	Analýza inklúzií .....	9
2.2.3	Termodynamický výpočet maximálnej rozpustnosti kyslíka .....	9
2.2.4	Termodynamický výpočet rozpustnosti hliníka .....	10
2.3	Dezoxidácia CoCrFeNi hliníkom .....	11
2.3.1	Koncentrácie spríevodných prvkov .....	11
2.3.2	Analýza inklúzií .....	12
2.3.3	Termodynamické výpočty .....	12
2.4	Odsírenie CoCrFeNi .....	13
2.4.1	Koncentrácie spríevodných prvkov .....	13
2.4.2	Analýza inklúzií .....	14
2.4.3	Termodynamické výpočty .....	14
2.5	Namerané mechanické vlastnosti CoCrFeNi .....	16
3	Zliatina AlCoCrFeNi <sub>2,1</sub> .....	17
3.1	Chemické a fázové zloženie .....	17
3.2	Analýza inklúzií .....	19
3.2.1	EHEA1 .....	19
3.2.2	EHEA2 .....	19
3.3	Vyhodnotenie mechanických vlastností .....	20
3.4	Celkové zhodnotenie tavby AlCoCrFeNi <sub>2,1</sub> .....	21
	ZÁVER .....	22

# 1 Úvod o HEA

## 1.1 Vysoko-entropické zliatiny

Vysoko-entropické zliatiny (High-entropy alloys – HEA) je skupina kovových materiálov, ktorá v súčasnosti zažíva veľký rozvoj vďaka svojmu vysokému potenciálu stať sa pre niektoré aplikácie dôležitými priemyselne vyrábanými zliatinami. Ide o skupinu kovových materiálov na odlišným princípe než boli zliatiny používané v priemyselnej praxi doteraz. Zatiaľ čo konvenčné zliatiny sú založené na väčšinovom obsahu primárneho prvku (napr. železo, meď či hliník), ktorého vlastnosti boli modifikované a vylepšované pridávaním prísadových (legujúcich) prvkov, HEA sú na báze niekoľkých (obvykle vyše 5) prvkoch, ktoré dosahujú ekvimolárne/ekviatómové zloženie (tj. každý z prvkov má v zliatine rovnaký počet atómov, teda aj rovnaký molový zlomok) alebo zloženie tomu blízke (1 alebo viac prvkov sa ekvimolárnemu zloženiu vymykajú, ostatné ho dodržiavajú).

Takéto chemické zloženie dosahuje vysokú hodnotu entropie, preto sa tento druh zliatin nazýva vysoko-entropické. Konfiguračnú entropiu ( $\Delta S_{\text{conf}}$ ) materiálu (čo je väčšinová časť zmiešavacej entropie) popisuje rov. 1, po jej úprave pre ekviatómový obsah zliatiny ( $x_i = 1/N$ ) rov. 2. Z toho vychádza, že hodnota  $\Delta S_{\text{conf}}$  rastie pri zvyšujúcom sa počte prvkov v zliatine a pri ich ekviatómovom obsahu [1].

$$\Delta S_{\text{conf}} = -R \sum x_i \ln x_i \quad (1)$$

Pri ekvimolárnom chemickom zložení ( $x_i = 1/N$ ):

$$\Delta S_{\text{conf}} = R \ln N \quad (2)$$

kde:  $\Delta S_{\text{conf}}$  – konfiguračná entropia [ $\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ ]

R – univerzálna plynová konštanta [ $\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ ]

$x_i$  – koncentrácia prvku  $i$  [-]

N – počet prvkov v zliatine [-]

HEA zliatiny majú tendenciu vytvárať neusporiadané a čiastočne/úplne usporiadané fázy tuhého roztoku so štruktúrami FCC, BCC alebo HCP, teda nemajú tendenciu vytvárať intermetalické fázy. Pripisuje sa to vysokej hodnote konfiguračnej entropie v týchto zliatinách, a to podľa nasledujúceho vzťahu:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T \cdot \Delta S_{\text{conf}} \quad (3)$$

kde:  $\Delta G_{\text{mix}}$  – Gibbsova energia pre vznik tuhého roztoku [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ],

$\Delta H_{\text{mix}}$  – zmiešavacia entalpia [ $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ],

T – termodynamická teplota [K].

Z rov. 3 vyplýva, že vysoká hodnota  $\Delta S_{\text{conf}}$  znižuje Gibbsovu energiu pre vznik tuhého roztoku. Taktiež z toho vyplýva, že stabilita tuhého roztoku klesá s teplotou, keďže so znižujúcou sa teplotou klesá vplyv konfiguračnej entropie. Preto hoci pri tuhnutí HEA dochádza k vzniku tuhého roztoku, pri ich chladnutí teda hrozí fázová transformácia a vznik intermetalických fáz. Avšak HEA sa vyznačujú pomalou difúziou, čo znižuje rýchlosť nukleácie a rastu nových fáz, čo pomáha stabilizovať tuhý roztok [2].

## 1.2 Výroba HEA

Oblasť HEA poskytuje širokú variabilitu možných výrobných procesov, či už metódou tavenia a odliatia, spracovaním v tuhom stave, práškovou metalúrgiou, aditívnymi technológiami apod [3]. Vstupnou surovinou pre väčšinu z nich je kovový prášok. Použitie prášku však výrazne zvyšuje cenu výsledného materiálu v porovnaní s materiálom vyrobeným metódou tavenia a odlievania.

Pre budúce priemyselné využitie HEA je výrobná cena jeden z kľúčových faktorov. Aj v prípade odliatych HEA však môže ich výrobná cena prevyšovať konvenčné zliatiny. Pri väčšine výskumných prác venovaných HEA tvorili vsádzku čisté kovy. Pre rentabilné priemyselné využitie je však nutné HEA taviť z bežných priemyselne dostupných surovín. Výhodou HEA môže byť aj použitie kovového odpadu s vysokým počtom prvkov, či už v prípade vysokolegovaných materiálov alebo súčastí zložených z viacerých kovov, vzájomne ťažko oddeliteľných.

Výrobe HEA z kovového odpadu sa venovalo niekoľko výskumných prác ([4], [5]). Dôsledok použitia kovového odpadu je prítomnosť sprievodných prvkov v tavenine. Ich obsah závisí od použitého kovového odpadu. Môže ísť o kovové prvky, ktoré sa substitučne rozpúšťajú v matici alebo môžu vytvárať precipitáty, prevažne na hraniciach zrn. Ako bolo zistené z uvedených prác, obsah prvkov ako Si, Mn, Mo, Nb apod. mali za následok zvýšenie pevnosti a zníženie plastických vlastností.

## 1.3 Sprievodné prvky v HEA

### 1.3.1 Uhlík, dusík

Uhlík a dusík sú prvky, ktoré môžu byť v kovových materiáloch žiaduce aj nežiaduce. Sú čiastočne rozpustné vo väčšine priemyselne používaných kovov, pričom vytvárajú intersticiálny tuhý roztok, čím zvyšujú jeho pevnosť. Vplyv intersticiálnych prvkov na vlastnosti HEA bol tiež predmetom viacerých výskumných prác. Vplyv intersticiálneho uhlíka na FCC vlastnosti HEA bol zhrnutý v práci [6], kde bolo vyhodnotené, že sa zvýšila pevnosť (v prípade niektorých zliatin dokonca vo väčšej miere ako v prípade konvenčných zliatin), zatiaľ čo ťažnosť sa v niektorých prípadoch zvýšila a v iných znížila, v závislosti od zliatiny a typu mechanizmu spevňovania.

Okrem intersticiálneho spevnenia môžu dusík a uhlík (po prekročení ich rozpustnosti v tuhom roztoku) viesť k tvorbe precipitátov - nitridov a karbidov. Tie okrem precipitačného spevnenia môžu viesť aj ku krehkosti materiálu, najmä ak sa vylučujú v dostatočnej veľkosti na hraniciach zrn. Na ich rozhraniach sa pri namáhaní vytvárajú dutiny, ktoré znižujú energiu potrebnú na lom [7]. Naopak, niektoré výskumné práce zamerané na HEA dosiahli zvýšenie plastických vlastností pridaním dusíka, a to keď sa vylúčili dostatočne jemné nitridy [8]. Ak však bola prekročená optimálna koncentrácia dusíka, viedlo to k vylučovaniu nitridov na hraniciach zrn a ku skrehnutiu materiálu. [9].

Z týchto dôvodov je potrebné regulovať koncentráciu C či N v HEA. Ak ich obsah vo vsádzke prekročí ich požadovaný obsah vo finálnom materiáli, je potrebné ho znížiť. Na tento účel je účinnou metódou reakcia uhlíka vo vákuu (rov. 4).



kde: [C] – uhlík rozpustený v tavenine,

[O] – kyslík rozpustený v tavenine,

{CO} – oxid uhoľnatý v plynnej fáze.

Pri tejto reakcii reaguje uhlík a kyslík rozpustené v tavenine za vzniku plynného CO, ktorý uniká z taveniny vo forme bublín. Týmto spôsobom možno znížiť nielen obsah uhlíka a kyslíka, ale aj ostatných plynov rozpustených v tavenine. Počas tvorby a vyplavovania bublín CO dochádza k difúzii plynov do nich, najmä dusíka, a k ich úniku z taveniny. Tento jav možno zintenzívniť fúkaním inertného plynu do taveniny, zvyčajne argónu.

### 1.3.2 Kyslík, síra

Kyslík a síra sú vo všeobecnosti pre liate materiály vždy nežiaducimi prvkami. Je takmer nemožné vyhnúť sa ich prítomnosti. Síra je v mnohých kovoch prítomná v stopových množstvách z dôvodu jej prítomnosti v rude alebo z dôvodu jej kontaminácie vo výrobnom procese. V závislosti od spôsobu ťažby a spracovania kovu môže obsah síry dosiahnuť vyšší alebo nižší rozsah. Možno však povedať, že čím vyššia je čistota vsádzky, tým vyššia je jej cena, takže v priemyselnej praxi sa musí nájsť kompromis medzi týmito dvoma parametrami. V technickej praxi je takmer nemožné vyhnúť sa prítomnosti kyslíka. Vzhľadom na jeho 21 % obsah vo vzduchu a jeho vysokú afinitu k väčšine kovov je kontaminácia materiálu kyslíkom možná v každom výrobnom kroku.

Oba prvky (po prekročení medze rozpustnosti v matrici) tvoria nekovové inklúzie, ktoré majú negatívny vplyv na vlastnosti materiálu. Nekovové inklúzie zvyčajne nie sú spojené s matricou, preto má rozhranie inklúzia-matrica minimálnu až nulovú pevnosť. Inklúzie zohrávajú hlavnú úlohu v procese tvárneho lomu. Iniciačia tvárneho lomu nastáva v inklúziách (alebo na rozhraní inklúzia-matrica), vytvárajú sa mikrodutiny, ktoré sa postupne zväčšujú, zlučujú, až kým nedôjde k lomu v celej šírke materiálu [10]. Keďže nekovové inklúzie sú zvyčajne tvrdé a krehké, pôsobia aj ako iniciačné miesta krehkého lomu. Ich prítomnosť preto znižuje pevnosť a plasticitu, ako aj únavové alebo technologické vlastnosti materiálu, napr. obrobitelnosť, tváriteľnosť alebo zabiehavosť.

Otázkou inklúzie sa zaoberá minimum výskumných prác zameraných na HEA. Takisto sa v minimálnom počte prác vôbec hodnotí obsah nekovových prvkov ako sú O, S, C alebo N. Keďže EDS analýza, ktorá sa používa vo väčšine výskumných prác na určenie chemického zloženia, nemá dostatočný detekčný limit na odhalenie obsahu týchto prvkov v koncentráciách, v ktorých sa bežne vyskytujú (<0,1 %), vo väčšine prác obsah týchto prvkov nie je určený. Niektoré z mála prác, v ktorých bol určený obsah sprievodných prvkov v HEA (konkrétne v zliatine CoCrFeMnNi), sú [11] alebo [12].

## 2 Zliatina CoCrFeNi

Zliatiny na báze CoCrFeNi patria medzi najčastejšie skúmané HEA. Štvorzložková zliatina CoCrFeNi sa skladá z prvkov, ktoré sú navzájom dobre rozpustné, tvoria stabilnú jednofázovú štruktúru FCC. Keďže s výnimkou vysokej húževnatosti pri kryogénnych teplotách táto zliatina nevyvíka svojimi mechanickými vlastnosťami, je nepravdepodobné jej rozsiahle využitie v praxi.

Ako sľubný sa však ukazuje výskum zliatin na báze CoCrFeNi s rôznymi pridanými prvkami. Najčastejšie ide o päťzložkové zliatiny obsahujúce okrem prvkov Co, Cr, Fe, Ni aj Al, Mn alebo Cu, ale skúmané sú mnohé kombinácie prvkov v 5- alebo 6-prvkových HEA na báze CoCrFeNi. Napríklad Lei Zhao a kol. vo svojej výskumnej práci [13] skúmali 85 kombinácií rôznych zliatin na báze CoCrFeNi.

Pre možnosť priemyselného využitia týchto zliatin môže byť užitočný postup výroby predzliatiny CoCrFeNi z lacnejších surovín (kovového odpadu) a jej metalurgické spracovanie na požadovanú čistotu. Piaty prvok (prípadne ďalšie) by bol pridávaný až následne, po metalurgickom spracovaní, buď priamo do taveniny alebo metalurgicky spracovaná CoCrFeNi by slúžila ako vsádzka na ďalšiu tavbu s pridaným prvkom. Prvky ako Mn, Al alebo Cu sú ekonomicky dostupné vo vysokej čistote a v zlievarenskej praxi sú často využívané ako vsádzkové materiály vo forme čistých kovov.

### 2.1 Experiment

V rámci experimentálnej časti bola v 4 tavných (označených A až D) tavená zliatina CoCrFeNi z kovového odpadu (Umco-20). Následne boli s ňou vykonané tieto metalurgické procesy:

- uhlíková reakcia pod vákuom
- dezoxidácia hliníkom
- odsírenie
  - horčíkom
  - kovmi vzácnych zemín

V rôznych fázach metalurgického spracovania bolo v každej tavbe odliate 4, príp. 5 blokov. Označené sú písmenom tavby a číslom bloky v rámci tej tavby (napr. B2 znamená 2. odliaty blok počas tavby B). V tab. 1 je uvedené chemické zloženie odliatej CoCrFeNi, bolo stanovené metódou EDS. Sprievodné prvky Mn a Si v zliatine pochádzajú z použitej vsádzky, z materiálu Umco-20. Po zvyšok práce sa symbolom % budú rozumieť hmotnostné percentá, v prípade použitia atómových percent bude použitý symbol at.%.

Tab. 1 Chemické zloženie odliatej CoCrFeNi

	Co	Cr	Fe	Ni	Mn	Si
ekvimolárna koncentrácia [hm.%]	26,1	23,1	24,8	26,0	-	-
nameraná koncentrácia [hm.%]	26,5	22,5	24,7	25,5	0,4	0,5

Hodnoty rozpustností prvkov a pravdepodobností priebehu metalurgických reakcií boli následne zisťované na základe termodynamických výpočtov. Do výpočtov boli dosadzované namerané hodnoty koncentrácií prvkov a podmienok experimentu. Ak nie je uvedené inak, výpočty prebehli pre teplotu 1600 °C pri uvažovaní zliatiny CoCrFeNi ako zliatiny na báze

železa. Termodynamické dáta boli použité z práce doc. Bůžka [14]. Vypočítané hodnoty sú uvedené v príslušných podkapitolách.

## 2.2 Uhlíková reakcia pod vákuom v tavbe CoCrFeNi

### 2.2.1 Koncentrácie sprievodných prvkov

Koncentrácie sprievodných prvkov v blokoch, ktoré boli spracované uhlíkovou reakciou, sú uvedené v tab. 2.

**Koncentrácia uhlíka:** Počas taviieb A a B došlo pri priebehu uhlíkovej reakcie k zníženiu obsahu uhlíka z 2441 po roztavení vsádzky na plánovaných 100 ppm.

**Koncentrácia kyslíka:** Aj napriek dlhému trvaniu uhlíkovej reakcie nebolo možné (pri koncentrácii uhlíka 100 ppm) dosiahnuť hlbšiu dezoxidáciu než na ~200 ppm. Po pridaní kyslíka bolo zhodnotené, že hodnota 280 ppm je maximálna rozpustnosť kyslíka v CoCrFeNi, ďalší pridaný kyslík sa vo forme oxidov nalepil na výdusku alebo ostal v troske. Počas trvania uhlíkovej reakcie bol tento kyslík postupne redukovaný uhlíkom.

Je nutné však povedať, že nameraná koncentrácia značí celkový obsah kyslíka, vrátane oxidov prítomných vo vzorke. Uhlíková reakcia sa týka kyslíka rozpusteného v tavenine. V prípade tavby D bola po ukončení uhlíkovej reakcie nameraná hodnota aktivity kyslíka v tavenine  $a_O = 30$  ppm, čo po predelení aktivitným koeficientom  $f_O$  zodpovedá 80 ppm O. Výsledná nameraná hodnota koncentrácie kyslíka je teda vyššia, pretože nejaká časť kyslíka v tavenine bola viazaná v oxidoch. Zároveň nameraná hodnota je oproti stavu taveniny vyššia o reoxidačné produkty, ktoré vznikali pri odlievaní taveniny a jej reakcii so vzduchom.

V prípade potreby hlbšej dezoxidácie, a teda zníženiu obsahu inklúzií vo výslednom materiáli je nutný iný typ dezoxidácie než uhlíkovou reakciou.

**Koncentrácia dusíka:** Počas taviieb A a B došlo k výraznému zníženiu obsahu N, a to z 660 na ~60 ppm. To je spôsobené difúziou dusíka v tavenine do bublín vznikajúceho CO, resp. Ar, ktorý bol do pece fúkaný poréznu tvárnou. V ďalších tavných (C, D) došlo k zvýšeniu jeho obsahu, pretože pri pretavovaní a prestojoch taveniny na vzduchu dochádzalo k jeho spätnej difúzii do taveniny.

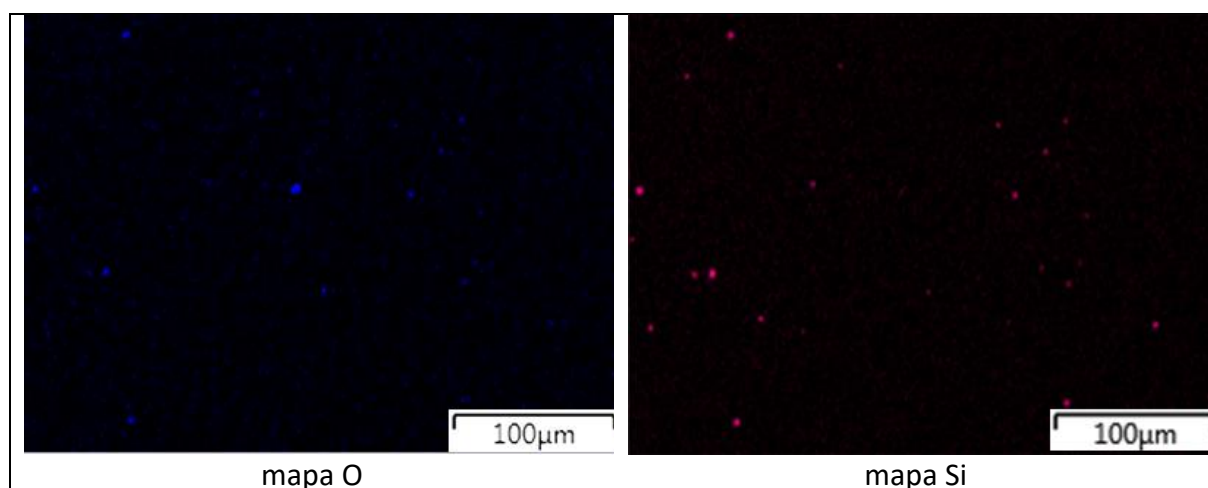
Tab. 2 Koncentrácie sprievodných prvkov v niektorých blokoch po uhlíkovej reakcii.

Blok	Koncentrácia prvku [ppm]				Doba vákuovania [h]
	C	O	N	S	
A 1	2441	190	665	207	0
A 2	1367	180	223	205	1
A 3	824	196	88	202	2
B 1	~100	283	77	248	2
B 5	~100	250	59	231	4
D 1	~100	277	139	161	1

Ak výsledná metalurgicky spracovaná zliatina CoCrFeNi má slúžiť ako vsádzkový materiál pre inú HEA, s pridaným prvkom, ktorý má vyššiu afinitu (alebo inú formu nežiaducej interakcie) s dusíkom, je potrebné mať koncentráciu dusíka pod kontrolou. Kým v CoCrFeNi nemusí mať zvýšená koncentrácia dusíka negatívny efekt, v prípade inej zliatiny môže viesť k tvorbe nežiaducich fáz. To sa ukázalo v neskoršom experimente so zliatinou AlCoCrFeNi<sub>2,1</sub>, kde došlo k tvorbe AlN inklúzií.

### 2.2.2 Analýza inklúzií

Z analýzy chemického zloženia inklúzií bloku B1 vyplýva, že vysoký podiel inklúzií je tvorený SiO<sub>2</sub>, čo je podporené aj mapami oboch prvkov (obr. 1). Okrem nich sa objavili zložené oxidy chrómu a mangánu. Aj keď pri neskorších výpočtoch bola zistená nízka termodynamická pravdepodobnosť tvorby MnO, analýza EDS prítomnosť MnO potvrdila na snímkach viacerých blokov. Je to spôsobené tým, že zásaditý oxid MnO sa vo veľkej miere viaže na kyslík oxid SiO<sub>2</sub>. V prípade sulfidických inklúzií ide do najväčšej miery o CrS.



Obr. 1 Mapy vybraných prvkov na vzorke bloku B1.

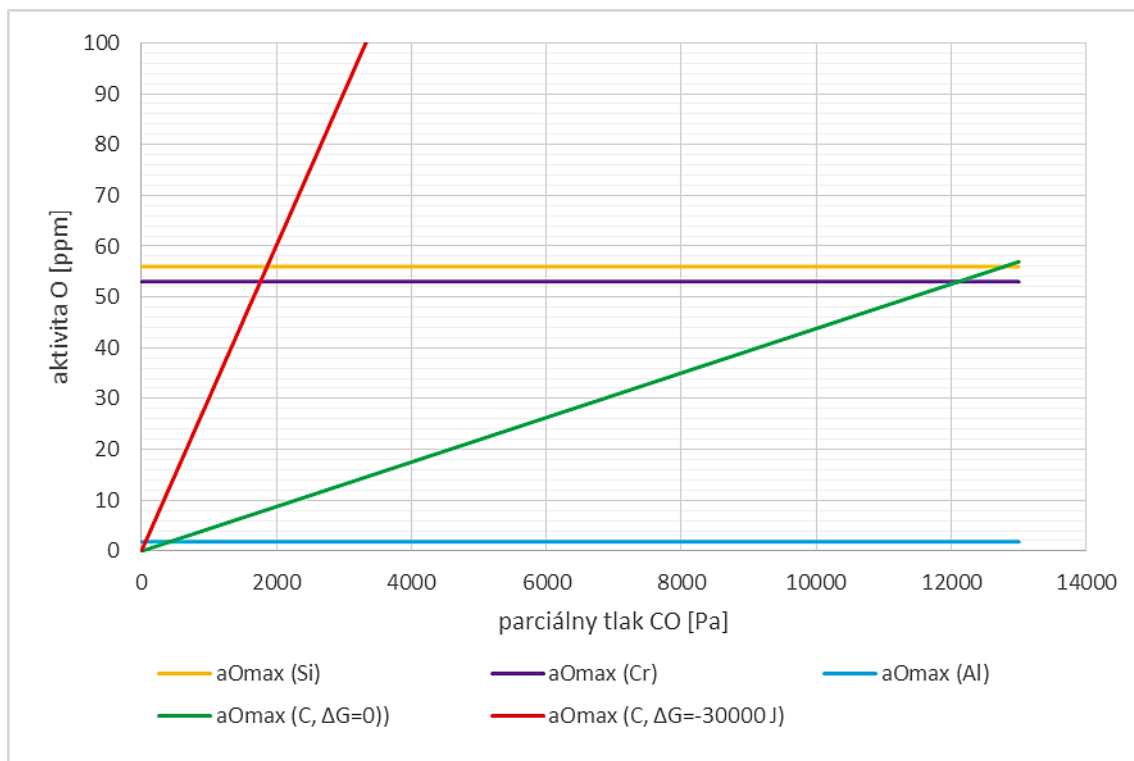
### 2.2.3 Termodynamický výpočet maximálnej rozpustnosti kyslíka

Obr. 2 zobrazuje hodnotu rovnovážnej aktivity O pre rôzne dezoxidačné reakcie, a to v reakcii s Cr, Si, Al a pri uhlíkovej reakcii pod vákuom. Maximálna rozpustnosť O v CoCrFeNi je teda limitovaná:

- **reakciou s chrómom** v prípade neprítomnosti dostatočného vákua, a to na hodnote  $a_O \approx 53$  ppm. To zodpovedá koncentrácii kyslíka rozpusteného v tavenine rovnej 140 ppm.
- **reakciou s uhlíkom** po dosiahnutí  $p_{CO} \approx 12\,200$  Pa. Avšak vzhľadom na nutnú hnaciu silu priebehu uhlíkovej reakcie je možné očakávať, že uhlíková reakcia začne prebiehať až pri vyššej hodnote  $\Delta G$ . Pri uvažovaní kritickej hodnoty  $\Delta G \approx -30\,000$  J začne uhlíková reakcia limitovať rozpustnosť kyslíka až po dosiahnutí  $p_{CO} \approx 1800$  Pa.

Maximálna rozpustnosť kyslíka je potom regulovaná dosiahnutým parciálnym tlakom. Keďže v tavenine CoCrFeNi bola po ukončení uhlíkovej reakcie nameraná aktivita  $a_O = 30$  ppm, bolo zhodnotené, že v peci mohol byť v tom čase  $p_{CO} \approx 1000$  Pa.

- **reakciou s hliníkom** v prípade použitia 0,09 % Al ako dezoxidačnú prísadu (použitá v kap. 2.3). V takejto koncentrácii hliníka dosahuje rovnovážna aktivita kyslíka hodnotu  $a_O \approx 2$  ppm, čo zodpovedá koncentrácii 6,5 ppm

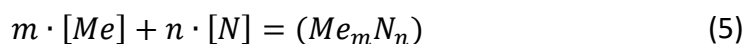


Obr. 2 Max. rozpustnosť O riadená uhlíkovou reakciou v závislosti od parciálneho tlaku CO. Porovnané s max. rozpustnosťami O podľa reakcií s inými prvkami (pri 1600 °C).

Z výpočtu vyplynulo, že hodnoty maximálnej rozpustnosti kyslíka dosahujú veľmi podobné hodnoty pre Cr a Si. Pri zopakovaní výpočtu pre 1450 °C vyšla nižšia medza rozpustnosti pre kremík než pre chróm. Z toho vyplýva, že v štruktúre sú očakávané inklúzie  $\text{SiO}_2$  a  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Celkový obsah kyslíka (a teda množstvo vzniknutých inklúzií) možno znížiť dezoxidáciou taveniny pomocou uhlíkovej reakcie, avšak pri tej nebola dosiahnutá dostatočná hodnota dezoxidácie. Uhlíková reakcia je teda účinný spôsob na zníženie obsahu C a N, na dezoxidáciu len čiastočne, finálnu dezoxidáciu je nutné vykonať prvkom s vyššou afinitou ku kyslíku. Na to bol následne zvolený hliník.

#### 2.2.4 Termodynamický výpočet rozpustnosti hliníka

Rozpustnosť dusíka môže byť limitovaná reakciou s iným prvkom za vzniku nitridu (rov. 5) alebo reakciou rozpúšťania dusíka v tavenine (rov. 6).

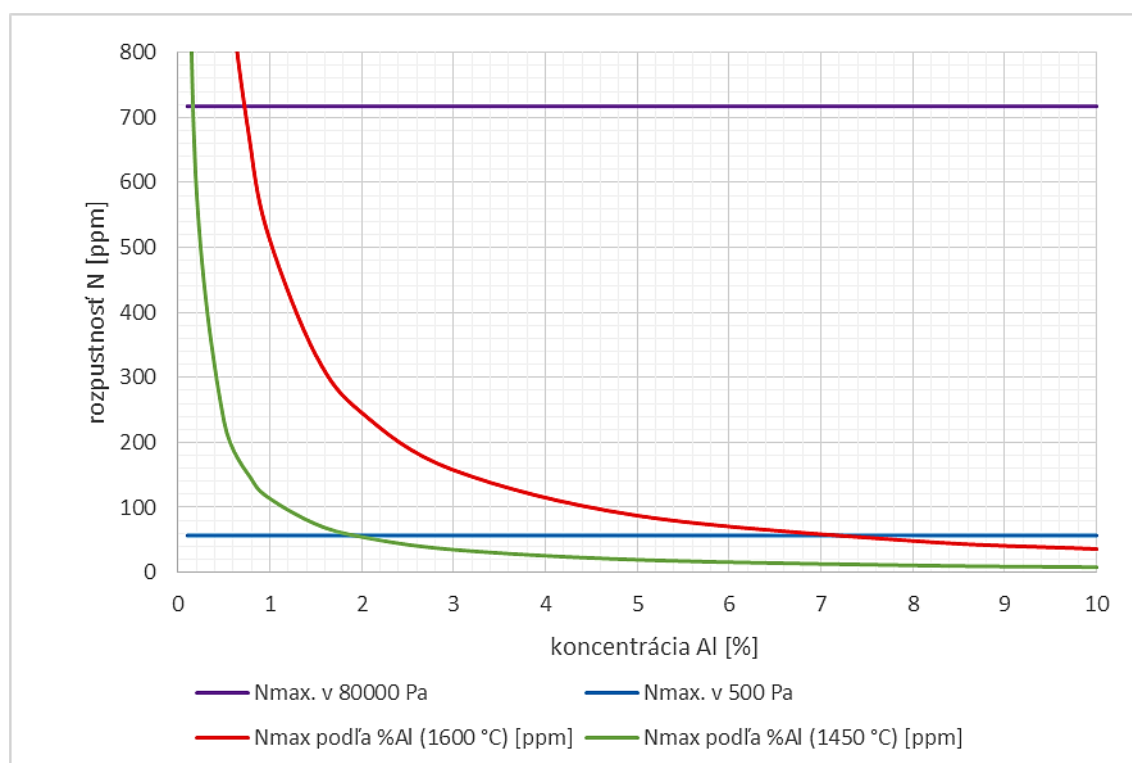


V prípade vzniku nitridov, jediný prvok, ktorý má dostatočnú afinitu k dusíku, aby mohol limitovať jeho rozpustnosť a bol používaný v zliatine CoCrFeNi, je hliník. Na základe hodôt maximálnej rozpustnosti dusíka a nameraných hodnôt jeho koncentrácie v blokoch bolo stanovené, že koncentrácia, ktorá bola dosiahnutá, teda 60 ppm, zodpovedá rovnovážnej hodnote parciálneho tlaku  $p_{N_2} = 500$  Pa.

Obr. 3 udáva rozpustnosť dusíka v závislosti od koncentrácie hliníka, porovnanú s vypočítanými rovnovážnymi hodnotami pre  $p_{N_2} = 500 \text{ Pa}$  (pravdepodobne dosiahnutá hodnota) a  $p_{N_2} = 80\,000 \text{ Pa}$  (hodnota v prípade tavenia na vzduchu). Hodnoty priesečníkov jednotlivých kriviek udáva tab. 3. Z toho vyplýva, aké podmienky (hodnotu  $p_{N_2}$ ) je potrebné nastaviť, aby bola tavenina denitridovaná uhlíkovou reakciou a nedochádzalo k vzniku AlN.

Tab. 3 Hodnoty koncentrácie Al pre vznik nitridov

koncentrácia N	60 ppm	720 ppm
zodpovedajúce rovnovážne $\bar{p}_{N_2}$	500 Pa	80 000 Pa
[%Al] pre vznik AlN pri 1600 °C	> 7,2 %	> 0,7 %
[%Al] pre vznik AlN pri 1450 °C	> 1,8 %	> 0,14 %



Obr. 3 Maximálna rozpustnosť dusíka podľa %Al porovnaná s hodnotami určenými rozpúšťaním pri daných parciálnych tlakoch  $N_2$ .

## 2.3 Dezoxidácia CoCrFeNi hliníkom

### 2.3.1 Koncentrácie sprievodných prvkov

Koncentrácie sprievodných prvkov v blokoch odliatych po dezoxidácii hliníkom sú uvedené v tab. 4. V každom z blokov dezoxidovaných hliníkom došlo k jeho výraznej dezoxidácii, avšak dosiahnutá konečná hodnota koncentrácie kyslíka (~125 ppm) výrazne prevyšuje teoretickú hodnotu maximálnej rozpustnosti kyslíka pri koncentrácii hliníka 0,06 % zistenú výpočtom, ktorá činí 8 ppm.

Podobne ako v prípade uhlíkovej reakcie, výsledná nameraná hodnota koncentrácie kyslíka je vyššia, pretože nejaká časť kyslíka v tavenine bola viazaná v oxidoch, ktoré nestihli vyplávať

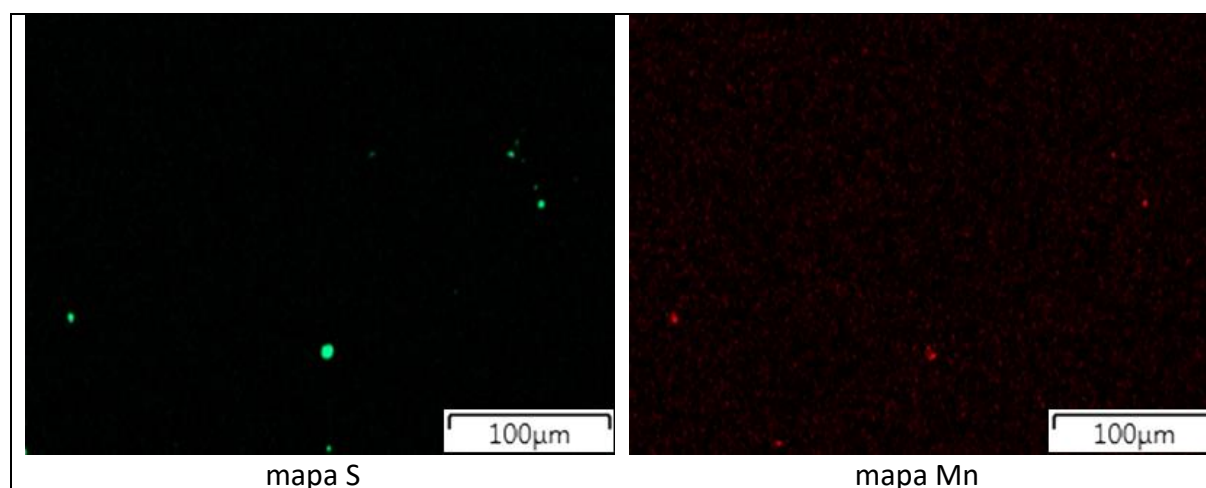
do trosky. Zároveň nameraná hodnota je oproti stavu taveniny vyššia o reoxidačné produkty, ktoré vznikali pri odlievaní taveniny a jej reakcii so vzduchom.

Tab. 4 Koncentrácie prvkov v blokoch po dezoxidácii hliníkom.

Blok	Koncentrácia prvku [ppm]					Použitie filtra
	C	O	N	S	Al	
C 1	~100	132	109	163	~0	Nie
C 2	~100	121	134	163	~650	Nie
D 2	~100	126	148	171	~900	Áno

### 2.3.2 Analýza inklúzií

Na mapách prvkov nebolo pozorované, že by kyslík bol koncentrovaný v zreteľných inklúziách. Po dezoxidácii hliníkom bola väčšina pozorovaných inklúzií sulfidických, sú tvorené CrS v kombinácii s menším množstvom MnS. Mapy vybraných prvkov sú na obr. 4.



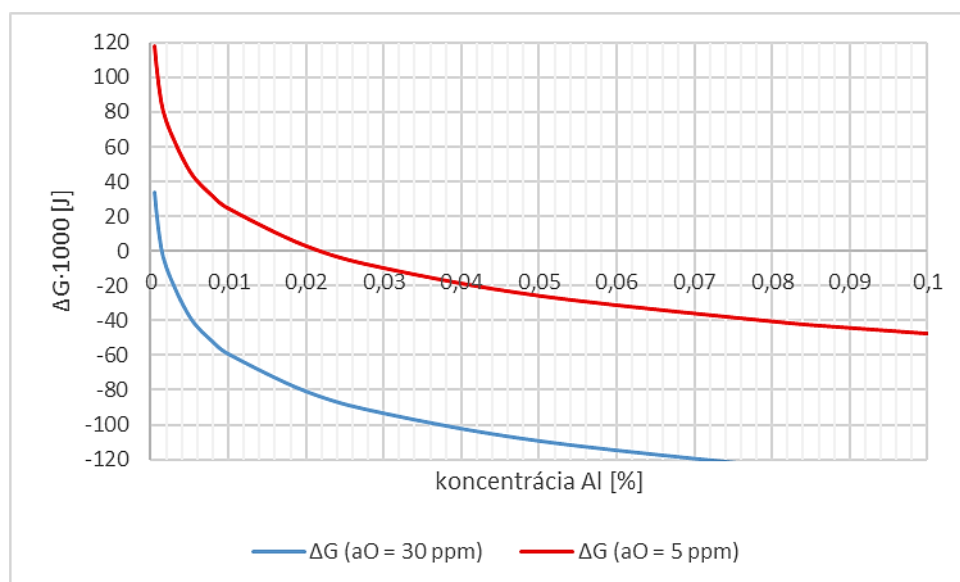
Obr. 4 Mapy vybraných prvkov na vzorke z bloku C1.

### 2.3.3 Termodynamické výpočty

Hodnoty aktivity kyslíka, ktoré boli počas experimentu namerané (30 ppm po ukončení uhlíkovej reakcie a 5 ppm po dezoxidácii hliníkom) boli použité na výpočet zmeny Gibbsovej energie pre dezoxidačnú rovnicu, jej priebeh je na obr. 5. Vyplýva z neho:

- po dosiahnutí  $a_{\text{O}} = 30$  ppm je termodynamicky pravdepodobná dezoxidačná reakcia aj pri nízkom obsahu Al (< 0,005 %).
- v prípade hodnoty  $a_{\text{O}} = 5$  ppm, ktorú možno považovať za vhodnú cieľovú hodnotu, je rovnovážny obsah zvyškového hliníka (po ukončení dezoxidácie) 0,022 %.

Množstvo prisadeného hliníka za účelom dezoxidácie je teda nutné stanoviť tak, aby po jeho oxidácii bolo v tavenine prítomné 0,022 % Al.



Obr. 5 Závislosť zmeny Gibbsovej energie dezoxidačnej reakcie od koncentrácie hliníka pri 1600 °C.

## 2.4 Odsírenie CoCrFeNi

### 2.4.1 Koncentrácie sprievodných prvkov

Na odsírenie boli zvolené 2 nezávislé postupy. Odsírenie horčíkom (bloky C3, C4 a D4) a odsírenie prvkami vzácnych zemín (blok D3). Odsírenie kovmi vzácnych zemín (KVZ) prebehlo počas odpichu do panvy, kedy bol do taveniny prisadený materiál mischmetal (ďalej označovaný ako MM), zložený z približne 40% Ce a 60 % La. Horčík bol pridávaný vo forme zliatiny NiMg, bežne používanej na modifikáciu niklom legovaných liatin. Koncentrácie sprievodných prvkov v blokoch odliatych po odsírení sú uvedené v tab. 5

Pridaním horčíka sa koncentrácia síry prakticky nezmenila, došlo však k zníženiu koncentrácie kyslíka. Keďže horčík má vysokú afinitu nielen k síre, ale aj kyslíku, dochádzalo k jeho (prednostnej) oxidácii. Pridanie NiMg má zároveň obmedzenú účinnosť, pretože dochádza k búrlivej reakcii Mg s taveninou, pričom významná časť Mg zhorí na hladine alebo sa vyparí.

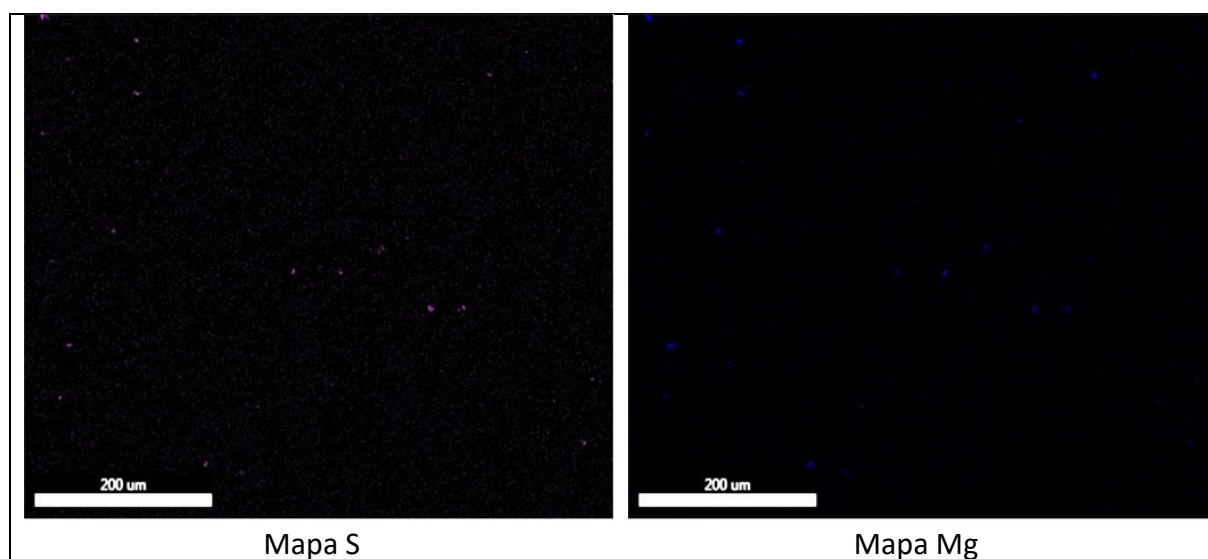
Tab. 5 Koncentrácie prvkov v blokoch po odsírení.

Blok	Koncentrácia prvku [ppm]					Použitie filtra
	C	O	N	S	Mg, resp. MM	
C 3 (Mg)	~100	71	189	173	~0	Nie
C 4 (Mg)	~100	98	162	167	~500	Nie
D 3 (KVZ)	~100	165	163	119	~1000	Áno
D 4 (Mg)	~100	105	160	159	~1000	Áno

V prípade prísady MM došlo k čiastočnému odsíreniu, a to z hodnoty 167 na 119 ppm. Úroveň odsírenia (~30 %, o ~50 ppm S) naznačuje sľubnú cestu, ak je cieľom čiastočné odsírenie materiálu. Ak by však obsah síry v používanom materiáli dosahoval príliš vysokú koncentráciu, tento spôsob odsírenia nemusí byť dostatočný. Problematiku je potrebné ďalej skúmať a účinnosť odsírenia pomocou kovov vzácnych zemín je potrebné overiť, príp. optimalizovať.

### 2.4.2 Analýza inklúzií

Z máp prvkov (obr. 6) bolo zistené, že dominantný podiel na inklúziách má MgS. Z EDS analýzy niektorých inklúzií (tab. 6) bol vo všetkých analyzovaných inklúziách nameraný podiel prvkov Cr, Mn a O. Možno teda povedať, že inklúzie sú tvorené komplexným oxisulfidom (Mg,Cr,Mn)(O,S), pričom najväčší podiel v nich má MgS.



Obr. 6 Mapy vybraných prvkov bloku D4.

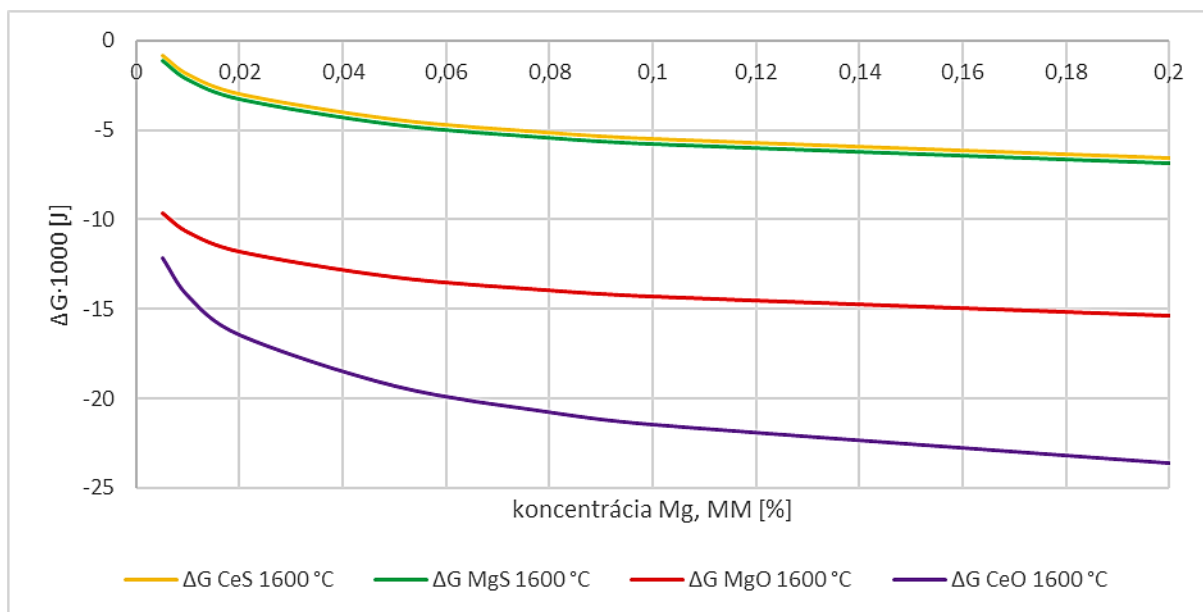
Tab. 6 EDS analýza niektorých inklúzií bloku B1. Koncentrácie prvkov sú uvedené v at. %

Miesto	O	Mg	S	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Vyhodnotená fáza
1	24,6	33,1	14,0	8,0	2,2	4,9	4,8	4,4	MgO, (Mg,Cr,Mn)(O,S)
2	7,1	32,4	35,0	11,3	8,7	1,3	1,2	1,0	(Mg,Cr,Mn)S
3	5,7	11,8	14,8	16,8	2,7	13,2	13,2	13,2	(Mg,Cr,Mn)S, matrica
4	14,0	42,6	21,2	8,3	3,6	3,6	3,5	2,8	(Mg,Cr,Mn)(O,S)

### 2.4.3 Termodynamické výpočty

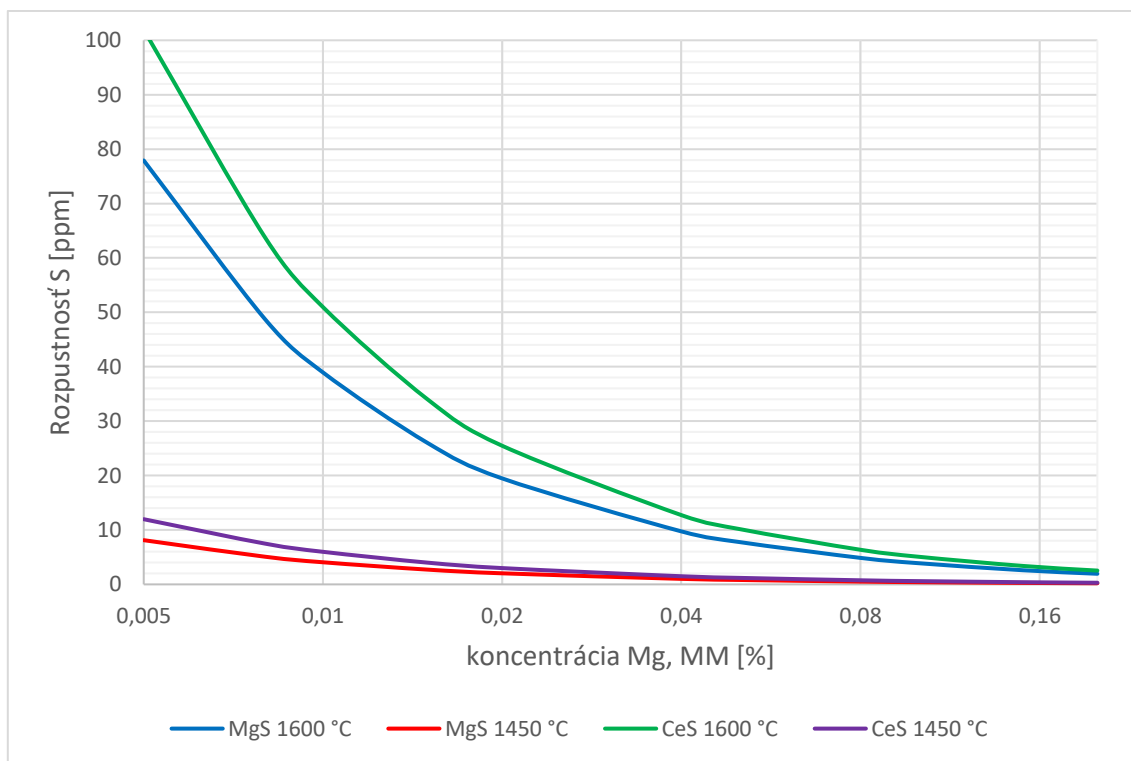
Z výpočtov pravdepodobnosti odsírovacích reakcií bolo zistené, že už pri nízkom obsahu Mg aj MM je pravdepodobná rovnica odsírenia. Zároveň však platí, že termodynamicky pravdepodobnejšia (s vyššou negatívnou hodnotou  $\Delta G$ ) je reakcia oxidácie Mg a MM, a to aj pri aktivite kyslíka rovnej 5 ppm (obr. 7). Avšak významný faktor je kinetika reakcií, obzvlášť pri nízkych obsahoch kyslíka je počet zrážok odsírovacieho prvku s kyslíkom nižší než

s atómom síry. Preto je očakávané, že aj napriek vyššej afinite ku kyslíku bude dochádzať do významnej miery aj k reakcii so sírou.



Obr. 7 Porovnanie Gibbsovej energie pre vznik sulfidov a oxidov pre Mg a KVZ.

Obr. 8 znázorňuje maximálnu rozpustnosť síry v závislosti od koncentrácie odsírovacieho činidla. Z toho vyplýva, že obzvlášť pri nízkych koncentráciách odsírovacieho prvku je úloha teploty kľúčová, pretože má výrazný vplyv na rozpustnosť síry.



Obr. 8 Vplyv koncentrácie Mg a MM na rozpustnosť síry.  
Pozn.: os x je v logaritmických súradniciach.

## 2.5 Namerané mechanické vlastnosti CoCrFeNi

Porovnanie nameraných hodnôt mechanických vlastností s inými výskumnými prácami je uvedené v tab. 7.

Tab. 7 Porovnanie mechanických vlastností z tejto práce s inými výskumnými prácami.

zdroj	$R_{p0,2}$ [MPa]	$R_m$ [MPa]	A [%]	KV [J]	Veľkosť zrna [ $\mu\text{m}$ ]	Poznámka
[15]	166	404	107	-	1034	Homogenizačne žíhané
[16]	202	398	44	-	200 – 300	Liaty stav
[17]	218	523	47	-	39	Valcované + žíhané
[18]	235	612	60 – 73	-	22	Prekované, prevalcované
[19]	288	708	39	-	24	prevalcované
[20]	-	-	-	287	150	Liaty stav
<b>Táto práca</b>	<b>142 – 174</b>	<b>392 – 481</b>	<b>44 – 70</b>	<b>140 – 230</b>	<b>1210</b>	<b>Liaty stav</b>

Keďže bloky sa výrazne líšili koncentráciou kyslíka, a v nadväznosti na to aj počtom a podielom inklúzií, bol zhodnotený vplyv týchto veličín na mechanické vlastnosti zliatiny a zistená ich štatistická významnosť. Bolo zistené, že medza pevnosti a nárazová práca štatisticky významne (na hladine významnosti 95 %) korelujú s obsahom kyslíka vo vzorke. Vyššiu hodnotu korelačného koeficientu  $r$  dosahuje korelácia pevnosti a húževnatosti s veličinami z analýzy inklúzií. Je to očakávaný jav, keďže na mechanické vlastnosti majú vplyv oxidické, ale taktiež aj iné (predovšetkým sulfidické) inklúzie. Korelačné koeficienty lineárnej korelácie vzťahu mechanických vlastností s jednotlivými veličinami sú uvedené v tab. 8.

Tab. 8 Korelačné koeficienty  $r$  mechanických vlastností s obsahom kyslíka a hodnotami z obrazovej analýzy inklúzií. Zvýraznené sú hodnoty  $r$  prekračujúce kritickú hodnotu, tmavšou farbou je zvýraznená najvyššia z hodnôt.

	$R_{p0,2}$	$R_m$	A	KV [J]	Kritická hodnota
<b>obsah kyslíka</b>	-0,557	-0,6944	-0,266	0,6936	0,632
<b>podiel plochy inklúzií</b>	-0,696	-0,802	-0,198	0,721	
<b>počet inklúzií na plochu</b>	-0,691	-0,728	-0,221	0,770	

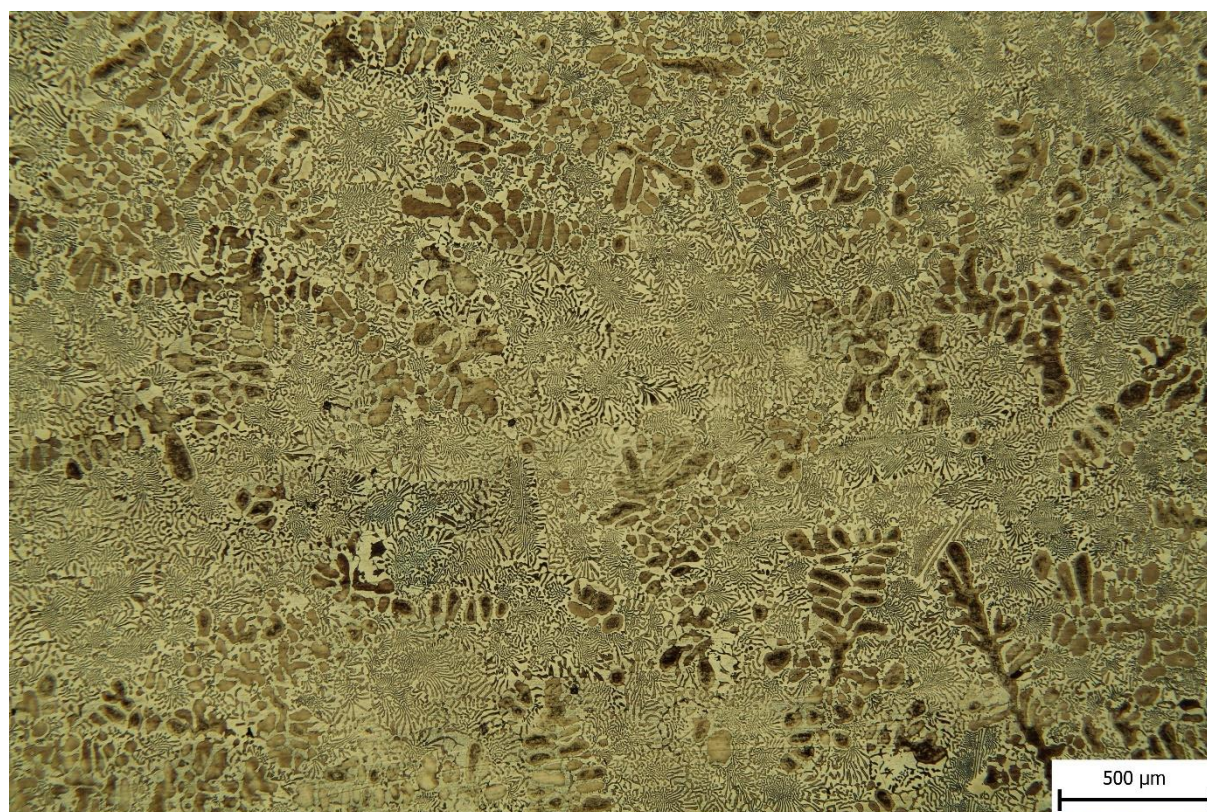
### 3 Zliatina AlCoCrFeNi<sub>2,1</sub>

#### 3.1 Chemické a fázové zloženie

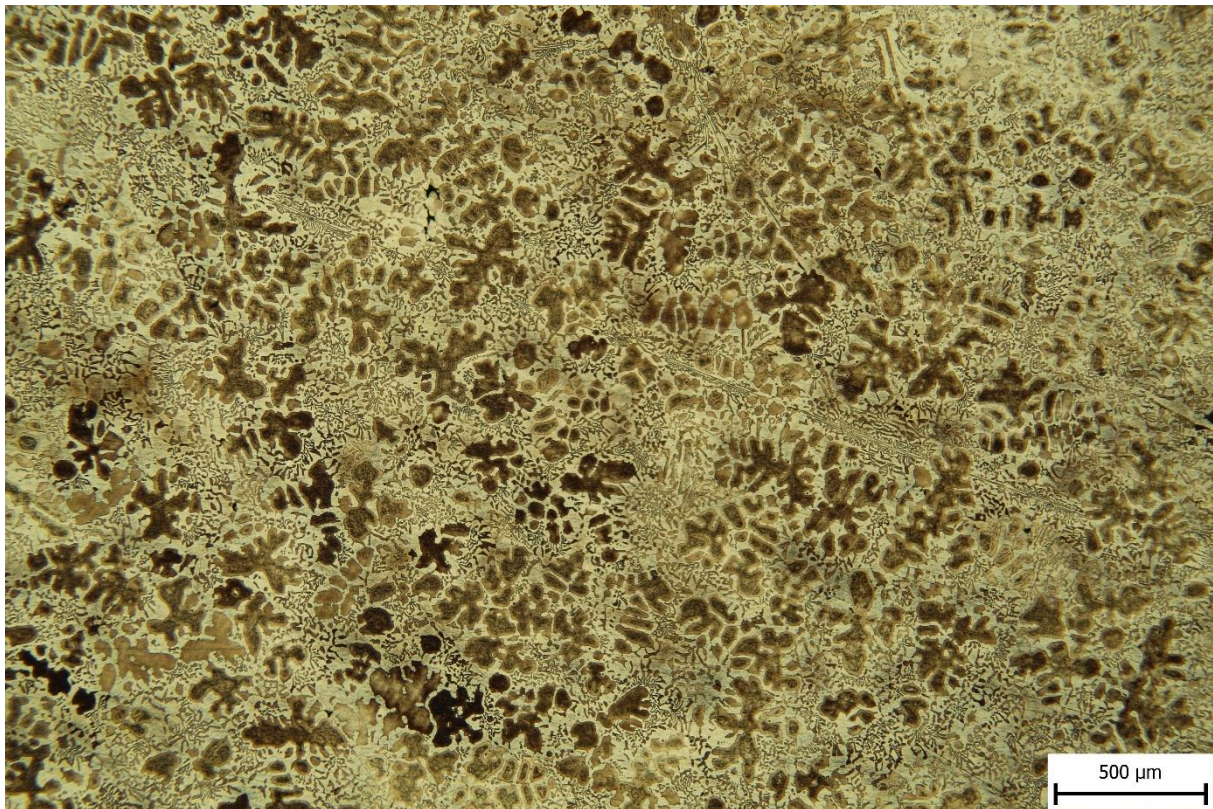
Konečný experiment v rámci dizertačnej práce bol venovaný vyhodnoteniu vlastností a možnosti výroby eutektickej HEA AlCoCrFeNi<sub>2,1</sub> s použitím metalurgicky spracovanej predzliatiny. Za účelom porovnania vlastností boli odliate 2 bloky AlCoCrFeNi<sub>2,1</sub>, jeden blok, označený EHEA1, bol tavený z čistých kovov, druhý, EHEA2 bol odliaty s použitím dezoxidovanej a čiastočne odsírenej predzliatiny CoCrFeNi (blok D3), ktorá bola tavená z kovového odpadu. Chemické zloženie odliatych ingotov je v tab. 9. Na obr. 9 a 10 sú snímky mikroštruktúry oboch blokov v leptanom stave. Použité bolo leptadlo Marble. Tmavá fáza je fáza B2 (bohatá na Al, Ni), svetlá je fáza FCC (bohatá na Fe, Cr, Co). Zo snímok vyplýva primárne tuhnutie veľkých primárnych zŕn B2-fázy, následne v medzipriestoroch dochádza k eutektickému lamelárnemu tuhnutiu oboch fáz.

Tab. 9 Chemické zloženie AlCoCrFeNi<sub>2,1</sub> v at.%

	Al	Co	Cr	Fe	Ni	Mn	Si
AlCoCrFeNi <sub>2,1</sub> molárny pomer	1	1	1	1	2,1	-	-
AlCoCrFeNi <sub>2,1</sub> ideálne [hm.%]	8,5	18,6	16,4	17,6	38,9	-	-
AlCoCrFeNi <sub>2,1</sub> ideálne [at.%]	16,4	16,4	16,4	16,4	34,4	-	-
EHEA1 namerané [at.%]	18,6	15,5	15,6	15,4	34,9	-	-
EHEA2 namerané [at.%]	19,1	14,9	15,4	15,8	34,3	-	0,59



Obr. 9 Snímka mikroštruktúry EHEA1 v osi bloku.



Obr. 10 Snímka mikroštruktúry EHEA2 v osi bloku.

V tab. 10 sú uvedené koncentrácie nekovových prvkov. Obsah síry a uhlíka je vyšší v prípade bloku s použitím predzliatiny, obsah kyslíka a dusíka, naopak, v prípade bloku z čistých kovov. Z tabuľky taktiež vyplýva, že obsah všetkých nekovových prvkov vo výslednom bloku EHEA2 je nižší ako bol do taveniny vnesený použitím predzliatiny. V prípade prvkov, ktoré sú viazané v zlúčeninách (CeS, LaS, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, apod.) dochádzalo zrejme počas tavenia k ich vyplavovaniu a nalepeniu na stenu téglíka, resp. k ich vyplavovaniu na vrch bloku po odliatí. V prípade prvkov tvoriacich plyny (CO, N<sub>2</sub>) dochádzalo zrejme k ich úniku z taveniny, aj keď pri tavení nebolo pozorované výrazné vytváranie bublín.

Tab. 10 Chemické zloženie nekovových prvkov (so smerodajnou odchýlkou  $\sigma_i$ ) v blokoch AlCoCrFeNi<sub>2,1</sub>, porovnané hodnotou vychádzajúcou zo zloženia v CoCrFeNi.

	<b>C</b>	$\sigma_C$	<b>O</b>	$\sigma_O$	<b>N</b>	$\sigma_N$	<b>S</b>	$\sigma_S$
EHEA1 namerané	<b>20</b>	5	<b>69</b>		<b>42</b>		<b>30</b>	5
EHEA2 namerané	<b>40</b>	10	<b>8</b>		<b>15</b>		<b>80</b>	10
EHEA2 podľa CoCrFeNi*	69	-	111	-	108	-	110	-

\* – rozumie sa tým koncentrácia, ktorá by nastala, ak by sa namerané obsahy prvkov v bloku predzliatiny CoCrFeNi v plnom rozsahu zachovali, zároveň by nepochádzali zo žiadneho iného zdroja (čistých kovov, atmosféry...).

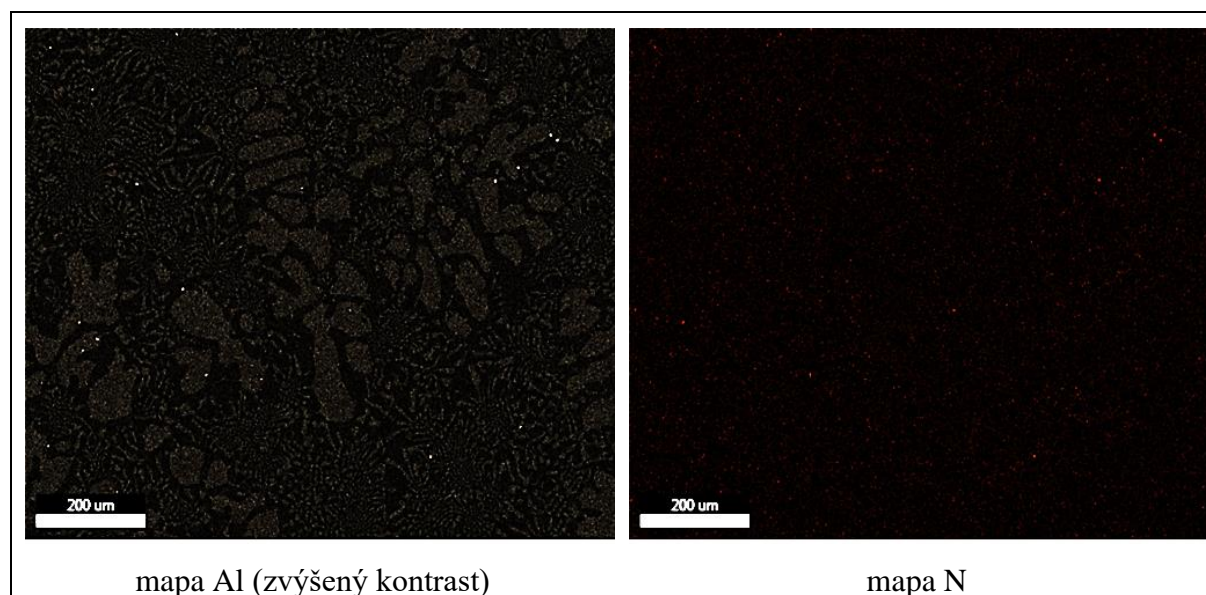
## 3.2 Analýza inklúzií

### 3.2.1 EHEA1

Na obr. 11 sú mapy hliníka a dusíka. Z nich vyplýva výrazná korelácia medzi Al a N, čo značí výskyt inklúzií AlN. Medzi žiadnou dvojicou ostatných prvkov nebola badateľná zreteľná korelácia, z čoho vyplýva, že inklúzie iné ako AlN nevznikali vo významnom rozsahu. Z EDS analýzy niektorých inklúzií (tab. 11) vyplynulo, že okrem AlN vznikali ešte inklúzie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, žiadne iné detekované neboli.

Tab. 11 Analýza niektorých inklúzií bloku EHEA1.

#	koncentrácia [at.%]									vyhodnotená fáza
	N	O	Al	S	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	
1	21,9	28,0	38,7	1,1	2,4	0,2	1,1	0,9	1,3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , AlN
2	46,1	3,9	40,9	0,1	1,5	0,2	1,1	1,0	2,7	AlN
3	26,5	-	41,9	-	4,4	-	5,1	5,3	16,8	AlN, B2-fáza
4	-	41,9	29,6	-	8,4	0,1	6,5	5,5	8,0	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , FCC-fáza
5	-	47,6	31,4	-	2,9	0,1	2,8	2,8	8,4	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>



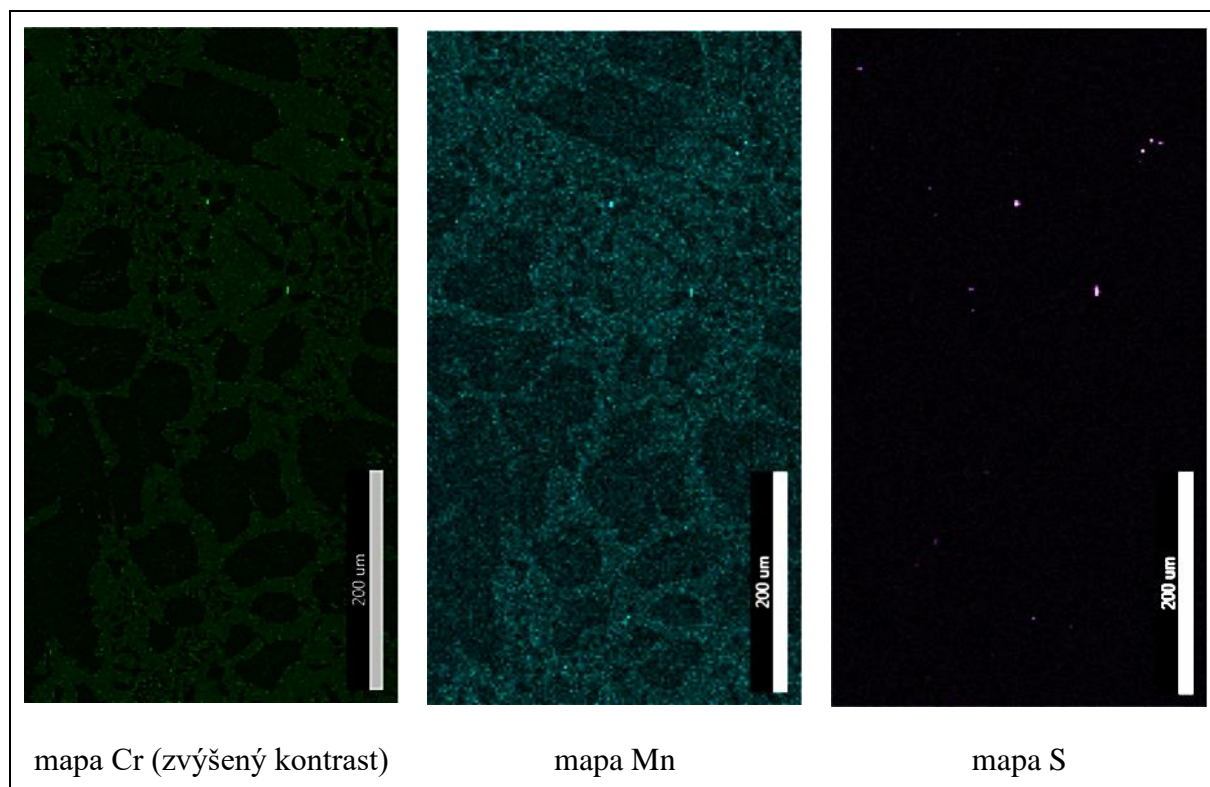
Obr. 11 Vybrané mapy prvkov bloku EHEA2.

### 3.2.2 EHEA2

Na obr. 12 sú mapy sprievodných prvkov. Z porovnania máp vyplýva vznik komplexných sulfidov (Mn,Cr)S. Hliník nebol takmer vôbec koncentrovaný v inklúziách, preto tu nie je uvedený. Niektoré inklúzie boli podrobené aj bodovej EDS analýze (tab. 12). Okrem AlN boli objavené jednoduché aj komplexné sulfidy, resp. oxysulfidy. Okrem chrómu a mangánu bol v inklúziách detekovaný cére, ktorý bol použitý na odsírenie použitej predzliatiny CoCrFeNi.

Tab. 12 Chemické zloženia analyzovaných inklúzií.

#	koncentrácia [at.%]										vyhodnotená fáza
	N	O	Al	S	Ce	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	
1	33,7	11,3	28,8	7,7	-	9,7	1,5	1,2	1	3	Al(N,O), (Cr,Mn)S
2	-	4,9	3,7	34,0	-	33,9	6,0	4,2	4,1	9,3	(Cr,Mn)(S,O)
3	51	0,8	45,6	-	0,4	0,5	-	0,3	0,2	0,4	AlN
4	-	18,7	22,2	30	7,3	13,7	2	1,4	1,1	1,7	(Ce,Cr,Mn)S (Al,Ce,Cr,Mn)O
5	14,9	-	28,1	22,7	2	17,4	4,2	2,1	2,1	5,2	AlN, (Al,Cr,Mn)O (Ce,Cr,Mn)S



Obr. 12 Vybrané mapy prvkov bloku EHEA2.

### 3.3 Vyhodnotenie mechanických vlastností

Hodnoty nameraných mechanických vlastností sú uvedené v tab. 13. Tab. 14 udáva porovnanie nameraných mechanických vlastností s hodnotami z iných prác. Z toho vyplýva, že zatiaľ čo hodnoty pevností nekolíšu vo veľkých medziach (hodnota  $R_m$  dosahuje vo všetkých prácach hodnotu  $\sim 1000$  MPa), hodnoty plastických vlastností sa pohybujú v ráde jednotiek aj desiatok. Bloky odliate v rámci tejto práce vykazujú horšie plastické vlastnosti, a to kvôli vyššiemu podielu B2-fázy. Tá má na plastické vlastnosti zásadný vplyv. Celkovo však možno hodnoty v rámci tejto práce považovať za podobné iným výskumným prácam.

Tab. 13 Namerané mechanické vlastnosti AlCoCrFeNi<sub>2,1</sub> v porovnaní s významnými blokmi CoCrFeNi.

blok	R <sub>p0,2</sub> [MPa]	R <sub>m</sub> [MPa]	A [%]	KV [J]	σ <sub>KV</sub> [J]	KV [J/cm <sup>2</sup> ]	HRC	σ <sub>HRC</sub>
EHEA1	513	1042	8	10,8	0,4	13,5	34,7	2,9
EHEA2	563	1064	6,1	5,5	0,1	6,9	36,4	1,6
B2	142	392	70	230	17	288	-	-
C1	174	481	64	192	8	240	-	-

Tab. 15 udáva porovnanie nameraných mechanických vlastností s hodnotami z iných prác. Z toho vyplýva, že zatiaľ čo hodnoty pevností nekolíšu vo veľkých medziach (hodnota R<sub>m</sub> dosahuje vo všetkých prácach hodnotu ~1000 MPa), hodnoty plastických vlastností sa pohybujú v ráde jednotiek aj desiatok. Bloky odliate v rámci tejto práce vykazujú horšie plastické vlastnosti, a to kvôli vyššiemu podielu B2-fázy. Tá má na plastické vlastnosti zásadný vplyv. Celkovo však možno hodnoty v rámci tejto práce považovať za podobné iným výskumným prácam.

Tab. 14 Porovnanie nameraných mechanických vlastností s inými prácami.

zdroj	R <sub>p0,2</sub> [MPa]	R <sub>m</sub> [MPa]	A [%]	KV [J]	Poznámka
[21]	540	1069	8,2	6,33	Liate do grafitovej formy
[22]	-	1100 ± 50	18 ± 2	-	Liate do grafitovej formy
[23]	750 ± 24	1165 ± 20	18	-	Stuhnuté vo vákuovej oblúkovej peci
[24]	402	940	17,6	-	Usmernene tuhnuté
[25]	546	1046	17,7	-	Liate do MgO formy
EHEA1	<b>513</b>	<b>1042</b>	<b>8</b>	<b>10,8</b>	Liate do pieskovej formy
EHEA2	<b>563</b>	<b>1064</b>	<b>6,1</b>	<b>5,5</b>	Liate do pieskovej formy

### 3.4 Celkové zhodnotenie tavby AlCoCrFeNi<sub>2,1</sub>

Z analýzy odliatych blokov EHEA1 (z čistých kovov) a EHEA2 (s použitím metalurgicky spracovanej predzliatiny CoCrFeNi) vyplýva, že výsledné vlastnosti dosahovali navzájom veľmi podobné hodnoty. Hodnoty pre oba bloky zodpovedali aj hodnotám zisteným v iných výskumných prácach. Preto možno zhodnotiť, že cieľ metalurgicky spracovať predzliatinu tavenú z kovového odpadu a ju použiť na výrobu inej HEA sa podarilo splniť. Blok tavený s použitím predzliatiny (EHEA2) síce v porovnaní s blokom z čistých kovov (EHEA1) obsahoval vyššiu koncentráciu síry, a tým aj väčšie množstvo sulfidických inklúzií, avšak obsah kyslíka a dusíka (a teda aj oxidov a nitridov) bol výrazne nižší. Tieto javy sa navzájom vykompenzovali a výsledné vlastnosti oboch odliatych materiálov boli veľmi podobné.

Ohľadom taviaceho postupu AlCoCrFeNi<sub>2,1</sub>, je nutné použitie vákuovej pece s hlbokým vákuom, počas tavby nesmie dochádzať k zavzdušneniu pece. Je odporúčané čo najdôkladnejšie odstránenie povrchových oxidov zo vsádzky. Najvhodnejší spôsob prisadzovania hliníka sa ukázalo jeho prisadenie do taveniny pod vákuom. Ak je prisadzovaný

pri teplote blízkej izbovej teplote, nehrozí extenzívne prehriatie taveniny, teplo vylúčené pri zmiešaní kovov sa takmer plne spotrebuje na ohrev a roztavenie Al.

Výrazný vplyv na mechanické vlastnosti má koncentrácia hliníka, pretože tá je kľúčovým faktorom pre podiel fáz. Množstvo prisadeného hliníka vo výslednej zliatine je nutné starostlivo ovládať podľa použitej pece a taviaceho postupu. V prípade praktického využitia je nutné tento faktor optimalizovať/iterovať podľa skutočne dosiahnutých hodnôt. V prípade tavenia otryskanej vsádzky pod hlbokým vákuom (~10 Pa) je prepal hliníka nízka hodnota, pre prvú iteráciu ju možno zvoliť rovnú nule.

## ZÁVER

- Zliatina CoCrFeNi je vhodná zliatina pre metalurgické spracovanie uhlíkovou reakciou. V sledovanom materiáli bolo dosiahnuté výrazné zníženie obsahu uhlíka (z 2440 na 100 ppm) aj dusíka (z 600 na 60 ppm). Po použití dezoxidácie hliníkom bola minimálna dosiahnutá koncentrácia O ~100 ppm.
- Odsírenie má obmedzenú účinnosť, na čiastočné odsírenie (z 160 na 120 ppm S) boli použité kovy vzácnych zemín.
- Metalurgicky spracovaná predzliatina CoCrFeNi môže byť použiteľná vsádzka pre iné HEA s ďalšími pridanými prvkami.
  - Pri výrobe bloku AlCoCrFeNi<sub>2,1</sub> s použitím predzliatiny CoCrFeNi boli dosiahnuté veľmi podobné vlastnosti ako v prípade bloku odliateho z čistých kovov.
- Termodynamický model výpočtu pravdepodobnosti metalurgických reakcií pre zliatinu na báze železa je použiteľný pre zliatinu CoCrFeNi, došlo k súladu vypočítaných a nameraných hodnôt.
  - Výpočty súvisiace s uhlíkovou reakciou však neboli dostatočne presné, na jej upresnenie je potrebné väčšie množstvo vstupných hodnôt (predovšetkým parciálneho tlaku CO v komore pece).
- Zliatina AlCoCrFeNi<sub>2,1</sub> vyžaduje tavenie a odlievanie pod vákuom, ako najlepší postup sa ukázalo neskoršie prisadenie Al do taveniny ostatných prvkov. V prípade prisadenia tuhého Al s izbovou teplotou nehrozí prílišné zvýšenie teploty taveniny.

## 4 Použité zdroje

- [1] MIRACLE, Daniel, Jonathan MILLER, Oleg SENKOV, Christopher WOODWARD, Michael UCHIC a Jaimie TILEY. Exploration and Development of High Entropy Alloys for Structural Applications. *Entropy* [online]. 2014, **16**(1), 494-525 [cit. 2021-08-16]. ISSN 1099-4300. Dostupné z: doi:10.3390/e16010494
- [2] MURTY, B.S., J.W. YEH, S. RANGANATHAN a P.P. BHATTACHARJEE. Solid solution phases and their microstructures in HEAs. In: *High-Entropy Alloys* [online]. 2nd Edition. Elsevier, 2019, s. 119-144 [cit. 2021-08-16]. ISBN 9780128160671. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-816067-1.00007-2
- [3] ALSHATAIF, Yaser A., S. SIVASANKARAN, Fahad A. AL-MUFADI, Abdulaziz S. ALABOODI a Hany R. AMMAR. *Manufacturing Methods, Microstructural and Mechanical Properties Evolutions of High-Entropy Alloys: A Review*. 1099-1133. Dostupné z: doi:10.1007/s12540-019-00565-z
- [4] CHAO, Q., J. JOSEPH, M. ANNASAMY, P. HODGSON, M.R. BARNETT a D. FABIJANIC. Al<sub>x</sub>CoCrFeNi high entropy alloys from metal scrap: Microstructure and mechanical properties. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2024, **2024**(976) [cit. 2024-04-17]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2023.173002
- [5] HARIHARAN, Karthikeyan a K. SIVAPRASAD. Sustainable Low-Cost Method for Production of High-Entropy Alloys from Alloy Scraps. *Journal of Sustainable Metallurgy* [online]. 2022, **8**(2), 625-631 [cit. 2024-04-17]. ISSN 2199-3823. Dostupné z: doi:10.1007/s40831-022-00523-x
- [6] BAKER, Ian. *Interstitials in f.c.c. High Entropy Alloys*. 17. Dostupné z: doi:10.3390/met10050695
- [7] BRIANT, C. L., S. K. BANERJI a A. M. RITTER. The role of nitrogen in the embrittlement of steel. *Metallurgical Transactions A* [online]. 1982, **13**(11), 1939-1950 [cit. 2024-04-23]. ISSN 0360-2133. Dostupné z: doi:10.1007/BF02645939
- [8] ZHAO, Dandan, Quan YANG, Dawei WANG et al. Ordered nitrogen complexes overcoming strength-ductility trade-off in an additively manufactured high-entropy alloy. *Virtual and Physical Prototyping* [online]. 2020, **15**(1), 532-542 [cit. 2024-04-23]. ISSN 1745-2759. Dostupné z: doi:10.1080/17452759.2020.1840783
- [9] WANG, Ruixin, Yu TANG, Zhifeng LEI, Yuanlin AI, Zhixing TONG, Shun LI, Yicong YE a Shuxin BAI. Achieving high strength and ductility in nitrogen-doped refractory high-entropy alloys. *Materials & Design* [online]. 2022, **213** [cit. 2024-04-23]. ISSN 02641275. Dostupné z: doi:10.1016/j.matdes.2021.110356
- [10] COSTA E SILVA, André Luiz Vasconcellos da. The effects of non-metallic inclusions on properties relevant to the performance of steel in structural and mechanical applications. *Journal of Materials Research and Technology* [online]. 2019, **8**(2), 2408-2422 [cit. 2023-09-27]. ISSN 22387854. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmrt.2019.01.009
- [11] CHOI, N., K.R. LIM, Y.S. NA, U. GLATZEL a J.H. PARK. *Characterization of non-metallic inclusions and their influence on the mechanical properties of a FCC single-phase high-entropy alloy*. 546-557. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2018.05.339
- [12] LAURENT-BROCQ, Mathilde, Alfiya AKHATOVA, Loïc PERRIÈRE, Siham CHEBINI, Xavier SAUVAGE, Eric LEROY a Yannick CHAMPION. Insights into the phase diagram of the CrMnFeCoNi high entropy alloy. *Acta Materialia* [online]. 2015, **88**, 355-365 [cit. 2023-10-18]. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2015.01.068
- [13] ZHAO, L., L. JIANG, L.X. YANG et al. High throughput synthesis enabled exploration of CoCrFeNi-based high entropy alloys. *Journal of Materials Science & Technology* [online]. 2022, **110**, 269-282 [cit. 2024-04-23]. ISSN 10050302. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmst.2021.09.031
- [14] BŮŽEK, Zdeněk. *Hutnické aktuality: Základní termodynamické údaje o metalurgických reakcích a o interakcích prvků v soustavách významných pro hutnickou teorii a praxi*. Praha: Výzkumní ústav hutnictví železa, 1979.

- [15] LAM, Tu-Ngoc, Mao-Yuan LUO, Takuro KAWASAKI, Stefanus HARJO, Jayant JAIN, Soo-Yeol LEE, An-Chou YEH a E-Wen HUANG. *Tensile Response of As-Cast CoCrFeNi and CoCrFeMnNi High-Entropy Alloys*. Dostupné z: doi:10.3390/cryst12020157
- [16] HUO, Wenyi, Hui ZHOU, Feng FANG, Xianjun HU, Zonghan XIE a Jianqing JIANG. *Strain-rate effect upon the tensile behavior of CoCrFeNi high-entropy alloys*. 366-369. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2017.02.077
- [17] JOO, S.-H., H. KATO, M.J. JANG, J. MOON, C.W. TSAI, J.W. YEH a H.S. KIM. Tensile deformation behavior and deformation twinning of an equimolar CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2017, **689**, 122-133 [cit. 2023-10-15]. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2017.02.043
- [18] SHABANI, Mitra, Joseph INDECK, Kavan HAZELI, Paul D. JABLONSKI a Garrett J. PATAKY. Effect of Strain Rate on the Tensile Behavior of CoCrFeNi and CoCrFeMnNi High-Entropy Alloys. *Journal of Materials Engineering and Performance* [online]. 2019, **28**(7), 4348-4356 [cit. 2023-10-15]. ISSN 1059-9495. Dostupné z: doi:10.1007/s11665-019-04176-y
- [19] WU, Z., H. BEI, G.M. PHARR a E.P. GEORGE. Temperature dependence of the mechanical properties of equiatomic solid solution alloys with face-centered cubic crystal structures. *Acta Materialia* [online]. 2014, **81**, 428-441 [cit. 2023-10-15]. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2014.08.026
- [20] XIA, S.Q., M.C. GAO a Y. ZHANG. *Abnormal temperature dependence of impact toughness in Al CoCrFeNi system high entropy alloys*. 213-221. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchemphys.2017.06.021
- [21] ZHANG, Lu a Yong ZHNAG. Tensile properties and impact toughness of AlCoxCrFeNi3. 1-x (x= 0.4, 1) high-entropy alloys. *Frontiers in Material* [online]. 2020, **7**(92), 1-8 [cit. 2024-08-21]. Dostupné z: doi:doi.org/10.3389/fmats.2020.00092
- [22] GAO, Xuzhou, Yiping LU, Bo ZHANG, Ningning LIANG, Guanzhong WU, Gang SHA, Jizi LIU a Yonghao ZHAO. Microstructural origins of high strength and high ductility in an AlCoCrFeNi2.1 eutectic high-entropy alloy. *Acta Materialia* [online]. 2017, **141**, 59-66 [cit. 2024-08-29]. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2017.07.041
- [23] MUSKERI, Saideep, Vahid HASANNAEIMI, Riyadh SALLOOM, Maryam SADEGHILARIDJANI a Sundeep MUKHERJEE. Small-scale mechanical behavior of a eutectic high entropy alloy. *Scientific Reports* [online]. 2020, **10**(1), 2 [cit. 2024-08-29]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-020-59513-2
- [24] WANG, Lei, Chengli YAO, Jun SHEN, Yunpeng ZHANG, Tao WANG, Yuhui GE, Luhan GAO a Guojun ZHANG. Microstructures and room temperature tensile properties of as-cast and directionally solidified AlCoCrFeNi2.1 eutectic high-entropy alloy. *Intermetallics* [online]. 2020, **118**, 1-5 [cit. 2024-08-29]. ISSN 09669795. Dostupné z: doi:10.1016/j.intermet.2019.106681
- [25] LU, Yiping, Xuzhou GAO, Li JIANG et al. Directly cast bulk eutectic and near-eutectic high entropy alloys with balanced strength and ductility in a wide temperature range. *Acta Materialia* [online]. 2017, **124**, 143-150 [cit. 2023-10-08]. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2016.11.016
- [26] LU, Yiping, Yong DONG, Sheng GUO et al. *A Promising New Class of High-Temperature Alloys: Eutectic High-Entropy Alloys*. 1-4. Dostupné z: doi:10.1038/srep06200
- [27] NAGASE, Takeshi, Mamoru TAKEMURA, Mitsuaki MATSUMURO a Toru MARUYAMA. Solidification Microstructure of AlCoCrFeNi<sub>sub</sub>2.1/sub Eutectic High Entropy Alloy Ingots. *MATERIALS TRANSACTIONS* [online]. 2018, **59**(2), 255-264 [cit. 2023-07-06]. ISSN 1345-9678. Dostupné z: doi:10.2320/matertrans.F-M2017851
- [28] ALLRED, A.L. Electronegativity values from thermochemical data. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* [online]. 1961, **17**(3-4), 215-221 [cit. 2023-08-01]. ISSN 00221902. Dostupné z: doi:10.1016/0022-1902(61)80142-5
- [29] GEORGE, Easo P., Dierk RAABE a Robert O. RITCHIE. High-entropy alloys. *Nature Reviews Materials* [online]. 2019, **4**(8), 515-534 [cit. 2021-08-20]. ISSN 2058-8437. Dostupné z: doi:10.1038/s41578-019-0121-4

- [30] ZHANG, Yong, Ting Ting ZUO, Zhi TANG, Michael C. GAO, Karin A. DAHMEN, Peter K. LIAW a Zhao Ping LU. Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science* [online]. 2014, **2014**(61), 1-93 [cit. 2021-08-16]. ISSN 00796425. Dostupné z: doi:10.1016/j.pmatsci.2013.10.001
- [31] MURTY, B.S., J.W. YEH, S. RANGANATHAN a P.P. BHATTACHARJEE. *High-entropy alloys: basic concepts*. In: . s. 13-30. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-816067-1.00002-3
- [32] TSAI, Ming-Hung a Jien-Wei YEH. High-Entropy Alloys: A Critical Review. *Materials Research Letters* [online]. 2014, **2**(3), 107-123 [cit. 2021-08-24]. ISSN 2166-3831. Dostupné z: doi:10.1080/21663831.2014.912690
- [33] Strukturbericht designation. In: *Wikipedia: the free encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2020 [cit. 2021-08-24]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Strukturbericht\\_designation](https://en.wikipedia.org/wiki/Strukturbericht_designation)
- [34] *Index by Strukturbericht Designation* [online]. Washington: U.S. Naval Research Laboratory, 2004 [cit. 2021-08-24]. Dostupné z: <https://www.atomic-scale-physics.de/lattice/struk/index.html>
- [35] MURTY, B.S., J.W. YEH, S. RANGANATHAN a P.P. BHATTACHARJEE. Alloy design and phase selection rules in high-entropy alloys. In: *High-Entropy Alloys* [online]. 2nd Edition. Elsevier, 2019, s. 51-79 [cit. 2021-08-24]. ISBN 9780128160671. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-816067-1.00004-7
- [36] GUO, Sheng, Qiang HU, Chun NG a C.T. LIU. More than entropy in high-entropy alloys: Forming solid solutions or amorphous phase. *Intermetallics* [online]. 2013, **2013**(41), 96-103 [cit. 2021-08-25]. ISSN 09669795. Dostupné z: doi:10.1016/j.intermet.2013.05.002
- [37] ZHANG, Yong a Qiuwei XING. High Entropy Alloys: Manufacturing Routes. In: *Encyclopedia of Materials: Metals and Alloys* [online]. Elsevier, 2020, s. 327-338 [cit. 2021-08-29]. ISBN 9780128197332. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.12123-X
- [38] MIRACLE, D.B. a O.N. SENKOV. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia* [online]. 2017, **122**, 448-511 [cit. 2021-08-26]. ISSN 13596454. Dostupné z: doi:10.1016/j.actamat.2016.08.081
- [39] POUR, Hassan Rezvani, Ali MOSTAFAVI, Tayebeh Shams PUR, Ghobad Ebadi POUR a Amir Haji Zadeh OMRAN. Removal of sulfur and phosphorous from iron ore concentrate by leaching. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* [online]. 2016, **52**(2), 845-854 [cit. 2023-08-27]. Dostupné z: <https://www.journalssystem.com/ppmp/Removal-of-sulfur-and-phosphorous-from-iron-ore-concentrate-by-leaching.61630,0,2.html>
- [40] SARNA, Satyendra Kumar. Pig Iron. In: *Ispatguru* [online]. 2013 [cit. 2023-08-27]. Dostupné z: <https://www.ispatguru.com/pig-iron/>
- [41] DAYAH, Michael. Ptable. In: *Michael Dayah* [online]. 2022 [cit. 2023-09-27]. Dostupné z: <https://ptable.com/>
- [42] MORAVCIK, Igor, Jan CIZEK, Larissa GOUEVA, Jan CUPERA, Ivan GUBAN a Ivo DLOUHY. *Nitrogen Interstitial Alloying of CoCrFeMnNi High Entropy Alloy through Reactive Powder Milling*. Dostupné z: doi:10.3390/e21040363
- [43] REARDON, Arthur. *Metallurgy for the Non-Metallurgist*. 2nd Edition. Ohio: ASM International, 2012. ISBN 978-1-61503-821-3. Dostupné také z: [https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpMNME0001/viewerType:toc/root\\_slug:metallurgy-for-the](https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpMNME0001/viewerType:toc/root_slug:metallurgy-for-the)
- [44] *Practical Guidelines for the fabrication of Duplex Stainless Steels* [online]. Third edition. London: International Molybdenum Association (IMOA), 2014 [cit. 2023-09-27]. ISBN 978-1-907470-09-7. Dostupné z: [https://www.imoa.info/download\\_files/stainless-steel/Duplex\\_Stainless\\_Steel\\_3rd\\_Edition.pdf](https://www.imoa.info/download_files/stainless-steel/Duplex_Stainless_Steel_3rd_Edition.pdf)
- [45] CANTOR, B., I.T.H. CHANG, P. KNIGHT a A.J.B. VINCENT. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A* [online]. 2004, **375-377**, 213-218 [cit. 2023-10-03]. ISSN 09215093. Dostupné z: doi:10.1016/j.msea.2003.10.257

- [46] YEY, J.-W., S.-K. CHEN, S.-J. LIN, J.-Y. GAN, T.-S. CHIN, T.-T. SHUN, C.-H. TSAU a S.-Y. CHANG. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Advanced Engineering Materials* [online]. 2004, **6**(5), 299-303 [cit. 2023-10-03]. ISSN 1438-1656. Dostupné z: doi:10.1002/adem.200300567
- [47] HUME-ROTHERY, William a G. V. RAYNOR. *The structure of metals and alloys*. 9th printing. London: Institute of Metals, 1956.
- [48] ZHANG, Y., Y. J. ZHOU, J. P. LIN, G. L. CHEN a P. K. LIAW. Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys. *Advanced Engineering Materials* [online]. 2008, **10**(6), 534-538 [cit. 2023-10-03]. ISSN 14381656. Dostupné z: doi:10.1002/adem.200700240
- [49] GUO, Sheng a C.T. LIU. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase. *Progress in Natural Science: Materials International* [online]. 2011, **21**(6), 433-446 [cit. 2023-10-03]. ISSN 10020071. Dostupné z: doi:10.1016/S1002-0071(12)60080-X
- [50] LIU, Fangfei, Peter LIAW a Yong ZHANG. *Recent Progress with BCC-Structured High-Entropy Alloys*. Dostupné z: doi:10.3390/met12030501
- [51] MANZONI, A., H. DAOUD, R. VÖLKL, U. GLATZEL a N. WANDERKA. Phase separation in equiatomic AlCoCrFeNi high-entropy alloy. *Ultramicroscopy* [online]. 2013, **132**, 212-215 [cit. 2023-10-04]. ISSN 03043991. Dostupné z: doi:10.1016/j.ultramic.2012.12.015
- [52] LEE, Kwang Seok, Joo-Hee KANG, Ka Ram LIM a Young Sang NA. Influence of compressive strain on the microstructural evolution of an AlCoCrFeNi high entropy alloy. *Materials Characterization* [online]. 2017, **132**, 162-168 [cit. 2023-10-04]. ISSN 10445803. Dostupné z: doi:10.1016/j.matchar.2017.08.010
- [53] LI, Q. H., T. M. YUE, Z. N. GUO a X. LIN. Microstructure and Corrosion Properties of AlCoCrFeNi High Entropy Alloy Coatings Deposited on AISI 1045 Steel by the Electrospark Process. *Metallurgical and Materials Transactions A* [online]. 2013, **44**(4), 1767-1778 [cit. 2023-10-04]. ISSN 1073-5623. Dostupné z: doi:10.1007/s11661-012-1535-4
- [54] ALSHATAIF, Yaser A., S. SIVASANKARAN, Fahad A. AL-MUFADI, Abdulaziz S. ALABOODI a Hany R. AMMAR. Manufacturing Methods, Microstructural and Mechanical Properties Evolutions of High-Entropy Alloys: A Review. *Metals and Materials International* [online]. 2020, **26**(8), 1099-1133 [cit. 2023-10-04]. ISSN 1598-9623. Dostupné z: doi:10.1007/s12540-019-00565-z
- [55] QIAN, Kun, Bo CHEN, Pengxiang ZHAO, Mengshu ZHANG a Kui LIU. *Solubility of Nitrogen in Liquid Ni, Ni-Nb, Ni-Cr-Nb, Ni-Fe-Nb, and Ni-Cr-Fe-Nb Systems*. 2220-2227. Dostupné z: doi:10.2355/isijinternational.ISIJINT-2019-187
- [56] OAR-ARTETA, Lide, Tim WEZENDONK, Xiaohui SUN, Freek KAPTEIJN a Jorge GASCON. Metal organic frameworks as precursors for the manufacture of advanced catalytic materials. *Materials Chemistry Frontiers* [online]. 2017, **1**(9), 1709-1745 [cit. 2023-10-05]. ISSN 2052-1537. Dostupné z: doi:10.1039/C7QM00007C

## **ŽIVOTOPIS**

Ing. Peter Müller

Národnosť: slovenská

Dátum narodenia: 9. 12. 1995

Miesto narodenia: Košice

### **Vysokoškolské vzdelanie:**

**Fakulta strojného inžinýrství (Vysoké učení technické v Brně)**

2020 – súčasnosť, obor Strojírenská technologie, doktorské studium

**Fakulta strojného inžinýrství (Vysoké učení technické v Brně)**

2018 – 2020, obor Strojírenská technologie, navazující magisterské studium

**Fakulta strojného inžinýrství (Vysoké učení technické v Brně)**

2015 – 2018, obor Základy strojného inžinýrství, bakalárske studium

### **Stredoškolské vzdelanie:**

**Gymnázium, Poštová 9, Košice**

2011 – 2015

### **Pracovné skúsenosti:**

**Odbor Slévárenství, Fakulta strojného inžinýrství (Vysoké učení technické v Brně)**

2020 – súčasnosť, spoluúčast' na výskumných projektoch, príležitostné DPP

## Abstrakt

Táto práca je zameraná na možnosti výroby vysoko-entropických zliatin na báze CoCrFeNi metódou tavenia a odlievania s využitím vákuovej metalurgie. Teoretická časť práce sa zaoberá charakteristikou vysoko-entropických zliatin (angl. High-entropy alloys – HEA), ich mikroštruktúrou, možnostiam výroby s dôrazom na vákuovú metalurgiu a odstraňovanie sprievodných prvkov. Vykonané metalurgické deje sú podporené termodynamickými výpočtami.

V experimentálnej časti boli zhodnotené možnosti metalurgického spracovania zliatiny CoCrFeNi tavenej z kovového odpadu. Na tejto zliatine bola prevedená uhlíková reakcia pod vákuom, dezoxidácia hliníkom a odsírenie horčíkom a kovmi vzácnych zemín. Ďalej boli zhodnotené možnosti výroby zliatiny CoCrCuFeNi a AlCoCrFeNi<sub>2,1</sub> metódou tavenia a odlievania vo vákuovej indukčnej peci.

Konečným experimentom bola výroba bloku AlCoCrFeNi<sub>2,1</sub> s využitím metalurgicky spracovanej predzliatiny CoCrFeNi. Vlastnosti takto vyrobenej zliatiny dosahovali podobné hodnoty ako v prípade zliatiny tavenej z čistých kovov pri rovnakých podmienkach výroby. V bloku z metalurgicky spracovanej predzliatiny bola v porovnaní s blokom taveným z čistých kovov dosiahnutá nižšia koncentrácia kyslíka a dusíka, avšak vyššia koncentrácia síry.

Z toho vyplýva možnosť produktívnej a ekonomicky dostupnej výroby HEA na báze prvkov Co, Cr, Fe, Ni s použitím predzliatiny tavenej z kovového odpadu. Obsahy sprievodných prvkov v tejto zliatine je možné regulovať metalurgickými procesmi a dosiahnuť tak požadované vlastnosti zliatiny. Na popis prebiehajúcich metalurgických reakcií je možné využiť termodynamický model pre zliatiny na báze železa.

## Abstract

The thesis is dedicated to the possibilities of production of CoCrFeNi-based high-entropy alloys by the method of melting and casting using vacuum metallurgy. The theoretical part of the work deals with the characteristics of high-entropy alloys (HEA), their microstructure, production possibilities with emphasis on vacuum metallurgy and removal of accompanying elements. The metallurgical processes performed are supported by thermodynamic calculations.

In the experimental part, the possibilities of metallurgical processing of CoCrFeNi alloy melted from scrap metal were evaluated. Carbon reaction under vacuum, deoxidation with aluminium and desulphurisation with magnesium and rare earth metals were performed on this alloy. Furthermore, the possibilities of producing CoCrCuFeNi and AlCoCrFeNi<sub>2,1</sub> alloy by the method of melting and casting in a vacuum induction furnace were evaluated.

The final experiment was the production of an AlCoCrFeNi<sub>2,1</sub> ingot using a metallurgically processed CoCrFeNi pre-alloy. The properties of the alloy produced in this way reached values similar to those of the alloy melted from pure metals under the same production conditions. Lower concentrations of the oxygen and nitrogen, although higher concentrations of sulphur, were obtained in the metallurgically treated pre-alloy ingot compared to the pure-metal-melted ingot.

This implies the possibility of productive and economically affordable production of HEA based on Co, Cr, Fe, Ni using pre-alloy melted from scrap metal. The contents of the accompanying elements in this alloy can be controlled by metallurgical processes and thus the desired properties of the alloy can be achieved. A thermodynamic model for iron-based alloys can be used to describe the metallurgical reactions.