

Badania struktury fazowej i własności magnetycznych stopów wysokiej entropii otrzymywanych na drodze spiekania

Opiekun naukowy: dr hab. Inż. Jakub Cieślak

Nowa koncepcja formowania stopu na drodze stapiania kilku (co najmniej pięciu) składników o porównywalnych udziałach jest w ostatnich latach bardzo intensywnie eksploatowana. W wyniku takiego podejścia otrzymuje się zaskakująco proste (krystalograficznie) struktury, czego nie obserwuje się zazwyczaj przy stapianiu mniejszej ilości składników (2-3). Wy tłumaczenie tego faktu jest oparte o ekstremalnie duże wartości entropii konfiguracyjnej osiągnięte w układach równo składnikowych, tym większe, im więcej składników zostanie użyte. Jako, że człon entropowy S istotnie wpływa na energię swobodną Gibbsa układu (stopu), $F=E-TS$, duża wartość entropii jest w stanie zdominować wartość funkcji F w odpowiednio wysokiej temperaturze. Układy takie nazwano stopami wysokiej entropii (High Entropy Alloys - HEA).

Choć odkryte niespełna 20 lat temu, są przedmiotem bardzo licznych badań tak eksperymentalnych jak i teoretycznych o charakterze podstawowym. W układach HEA stwierdzono istnienie najprostszych struktur krystalograficznych (*bcc*, *fcc*, *hcp*). Doświadczalnie pokazano, iż zmiana zawartości jednego ze składników stopu może prowadzić do współistnienia dwóch takich struktur lub do całkowitej zmiany struktury. Tak na przykład dzieje się w układzie $Al_xFeCrNiCo$ w którym obserwujemy przejście do struktury *fcc* poprzez współistnienie *bcc* i *fcc* do czystej *bcc* wraz ze zwiększaniem się zawartości Al. Jest to wynikiem wpływu wartości energii formowania a także innych rodzajów entropii (magnetycznej, elektronowej, fononowej) na preferencje powstawania faz. Wiadomo, iż własności magnetyczne (średni moment magnetyczny, temperatura uporządkowania) również mogą być zmieniane poprzez domieszkowanie w bardzo szerokim zakresie. Niedawno opisano także układy HEA, w których stwierdzono istnienie nadprzewodnictwa.

Pomimo niewątpliwych sukcesów jakimi cieszą się badania HEA, wiele aspektów ich powstawania pozostaje niewyjaśnionych. Istnieją układy, w których - pomimo spełnienia wyżej zdefiniowanych warunków - proste struktury się nie pojawiają. W innych precyzyjne badania wykazały, że pomimo pozornie jednolitej struktury krystalograficznej, w jej obrębie obserwuje się różne rodzaje uporządkowania. Przykładowo w układzie $AlFeCrNiCo$, metodą dyfrakcji promieniowania X stwierdzono istnienie struktury *bcc*, ale także - w niewielkim procencie - uporządkowanej struktury *B2*. Nie stwierdzono jednak, czy faza *B2* stanowi oddzielną fazę czy też jest to porządkowanie się atomów Al w ramach jednolitej struktury *bcc*. Nie można także wykluczyć porządkowania się innych składników stopu.

Jak wynika z powyższego opisu, stan i warunki tworzenia się realnych stopów HEA mogą znacznie odbiegać od założonej, idealnej sytuacji całkowitego nieuporządkowania. Wymaga to szczegółowej i kompleksowej analizy zwłaszcza tych przypadków, w których takie rozbieżności obserwujemy, a wyjaśnienie ich mechanizmu jest nie do przecenienia z punktu widzenia możliwości projektowania materiałów o z góry zadanych własnościach. Planując badanie takich efektów należy dysponować technikami pomiarowymi, pozwalającymi na rozróżnianie atomów i ich własności na podsieciach uporządkowanych struktur. Do takich technik należy dyfrakcja neutronów oraz spektroskopia Mossbauerowska. Eksperymentalnych wyników do wyznaczenia innych rodzajów entropii mogą dostarczyć pomiary namagnesowania w funkcji zewnętrznego pola czy też pomiary ciepła właściwego.

Z drugiej strony stopy – jak sama nazwa wskazuje - są zazwyczaj przygotowywane przez stopienie odpowiednich ilości pierwiastków, a więc ich historia termiczna zaczyna się w wysokiej temperaturze topnienia stopu, z której przechodzi się do temperatur niższych, w których stop jest użytkowany/badany. Jako że wpływ entropii na powstawanie faz jest związany z temperaturą, własności stopu w dużej mierze zostają zdeterminowane poprzez wartości entropii na początkowych etapach stygnięcia stopu. Możliwe jest jednak otrzymanie stopów HEA poprzez wygrzewanie sprasowanych jednorodnych mieszanin proszków czystych metali w odpowiednich temperaturach, znacznie poniżej temperatury topnienia tak stopu jak i poszczególnych jego składników. Pomimo iż nie następuje topienie (nie obserwujemy pojawienia się fazy ciekłej), dochodzi do ujednorodnienia stopu poprzez dyfuzję atomów w fazie stałej. W tym przypadku historia termiczna stopu zaczyna się w o wiele niższej temperaturze, przez co wpływ entropii na powstawanie faz jest częściowo ograniczony, a preferencje fazowe w większym stopniu zależą np. od entropii magnetycznej czy energii całkowitej.

Celem pracy jest zbadanie własności stopów HEA samodzielnie przygotowanych poprzez wygrzewanie mieszanin czystych proszków, a następnie na tej podstawie wyciągnięcie wniosków na temat rzeczywistego wpływu entropii konfiguracyjnej i energii formowania na preferencje powstawania faz. Badania obejmą zbadanie kinetyki tworzenia się stopu, określenie wpływu ciśnienia prasowania proszku, jego granulacji a także temperatury jego wygrzewania na własności stopu, a konkretnie na jego własności mechaniczne (twardość), strukturę przestrzenną (możliwe jest otrzymanie materiału porowatego o charakterze gąbki) oraz własności fizyczne (np. powstałe fazy, ich uporządkowanie, własności magnetyczne). Równoległe do przeprowadzanych eksperymentów zostaną wykonane obliczenia struktury elektronowej które pozwolą na wyznaczenie wielu wielkości fizycznych takich jak momenty magnetyczne, gęstości elektronowe i spinowe czy energie całkowite (lub wyznaczone na ich podstawie energie formowania). Obliczenia przeprowadzane będą z uwzględnieniem polaryzacji spinowej lub bez, a także z zastosowaniem przybliżenia koherentnego potencjału lub w układach wielu różnych uporządkowanych superkomórek. Ostateczną weryfikacją jakości otrzymanych wyników będzie zgodność rezultatów uzyskanych na drodze eksperymentalnej i teoretycznej.

Kontakt: Cieslak@fis.agh.edu.pl