

Dariusz Rusinek

Temat: Właściwości fizyczne stopów Ti-Zr-X (X=Mn, Co, Ni, Cu)

## Streszczenie

Przedstawiona rozprawa dotyczy właściwości fizycznych stopów Ti-Zr-X (X=Mn, Co, Ni, Cu), zarówno w fazie amorficznej, jak i kwazikrystalicznej. Brak symetrii translacyjnej sprawia, że stopy wykazują interesujące właściwości aplikacyjne oraz podstawowe. Wymienić tu można wysoką twardość i odporność na ścieranie, małą aktywność chemiczną (ochrona przed korozją), a także niskie przewodnictwo cieplne oraz elektryczne. Osobną, nadzwyczaj interesującą kwestią jest magnetyzm takich układów, a w szczególności możliwość powstania dalekozasięgowego porządku magnetycznego. Ponadto wodorki w układzie Ti-Zr-Ni charakteryzują się znaczącą wagową koncentracją wodoru. Jednakże w literaturze brak było doniesień o możliwości uzyskania amorficznych wodorków w tym układzie, z powodu wytrącania się wodorków prostych podczas absorpcji wodoru.

Głównym celem pracy było więc znalezienie ścieżki syntezy, w tym określenie warunków termodynamicznych, pozwalającej na otrzymanie nadeuterowanych, amorficznych stopów  $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17-x}M_x$  (M=Mn, Fe, Co, Cu) oraz określenie przemian fazowych, jakie mają miejsce wraz ze zmianą temperatury (badanie stabilności). W szczególności istotne było porównanie ewolucji materiałów bazowych (bez deuteru) z materiałami deuterowanymi, tak by określić wpływ deuteru/wodoru na właściwości strukturalne materiałów metastabilnych w tym układzie. Główną część badań wykonano za pomocą proszkowej dyfrakcji neutronowej w Centrum Helmholtza w Berlinie, ze względu na fakt, iż deuter posiada duży przekrój czynny na rozpraszanie koherentne, wobec czego jego wkład będzie widoczny w pomiarach dyfrakcyjnych.

Zbadano także właściwości magnetyczne kwazikryształu  $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$  o strukturze ikozaedrycznej. W literaturze przedmiotu toczy się spór o to, czy kwazikryształy mogą wykazywać dalekozasięgowy porządek magnetyczny. Warto nadmienić, że ze względu na brak symetrii translacyjnej przyjmuje się, że takiej możliwości być nie powinno, przynajmniej dla kwazikryształów trójwymiarowych, a do takich należą kwazikryształy ikozaedryczne.

W ramach niniejszej rozprawy po raz pierwszy podjęto systematyczne badania strukturalne amorficznych wodorków w układzie  $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17-x}M_x$  (M = Mn, Fe, Co, Cu). Badania te mają charakter poznawczy, tym niemniej część wyników może mieć znaczenie aplikacyjne z uwagi na osiąganą wysoką koncentrację wodoru przekraczającą niekiedy 2,5 % wagowo, przy jednoczesnym zachowaniu amorficzności materiałów. Cecha ta ma olbrzymie znaczenie dla ewentualnego wykorzystania tych materiałów jako elektrod do ogniw Ni-MH.

W pracy po wstępie ogólnym opisano metodę stapiania mechanicznego oraz materiały jakie można uzyskać tą metodą zarówno amorficzne, kwazikrystaliczne, jak i krystaliczne, a także ich przykładowe właściwości fizyczne. W następnym rozdziale znalazł się opis aparatury i technik badawczych, jakie były wykorzystywane w pracy.

W kolejnym rozdziale zawarto omówienie uzyskanych wyników. Zsyntezowano kwazikryształ  $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$  oraz amorficzne stopy  $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17-x}M_x$  ( $M=Mn, Fe, Co, Cu$ ). Stwierdzono brak dalekozasięgowego uporządkowania magnetycznego dla kwazikryształu  $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$  w temperaturach powyżej 1,5 K, także w polu magnetycznym do 5 T. Faza kwazikrystaliczna  $Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$  jest paramagnetykiem Pauliego, a nikiel wbudowany w strukturę ikozaedryczną nie posiada momentu magnetycznego. Ponadto rozszerzalność cieplna fazy ikozaedrycznej zbadana w szerokim zakresie temperatur jest w dobrej zgodności z obliczeniami gęstości stanów fononowych. Wszystkie pozostałe stopy były amorficzne ze śladowymi domieszkami materiałów mielników lub naczynia mielącego. Pochłonęły one znaczne ilości wodoru, z których najwięcej zaabsorbował  $Ti_{45}Zr_{38}Cu_{17}$  (2,52%). W przypadku tego stopu, reakcja następowała najszybciej. Co niezmiernie ważne i ciekawe, po absorpcji materiały nadal pozostały amorficzne. Podczas wygrzewania zsyntezowanych materiałów oraz ich deuterków odkryto wiele strukturalnych przemian fazowych, w szczególności zaobserwowano „szkliste kwazikryształy”.

W dalszej części pracy znalazło się podsumowanie, następnie opis najważniejszych osiągnięć oraz spis publikacji i wystąpień konferencyjnych.

Kraków, 16.07.2015r