

Visokoentropijske slitine (eng. *high-entropy alloys*, HEA) su u Matematičko-fizičkom listu prvi put predstavljene 2019., kada su Petar Popčević i Ana Smontara pisali o osnovnim fizikalnim i mehaničkim svojstvima visokoentropijskih slitina [1]. U istraživanju koje je provedeno 2022. na Institutu "Jožef Stefan" u Ljubljani i objavljeno u časopisu *Advanced Materials Interfaces*, predstavljena je prva visokoentropijska slitina AlCoFeNiCu_x . Navedena slitina osim što je mekani feromagnet, ujedno ima i magnetostrikciju jednaku nuli [2]. U nastavku ćemo opisati četiri glavna efekta koja se općenito pojavljuju u visokoentropijskim slitinama te ukratko predstaviti magnetski meke, supertihe visokoentropijske slitine.

Osnovni efekti u visokoentropijskim slitinama

Na mikrostrukturu i svojstva visokoentropijskih slitina utječe nekoliko faktora. Među njima su četiri najvažnija: *visokoentropijski efekt*, *efekt jako deformirane rešetke*, *efekt spore difuzije* i *kompozicijski efekt*. Visokoentropijski efekt utječe na formaciju kompleksnih faza, efekt spore difuzije usporava formiranje faza, deformirana rešetka mijenja svojstva visokoentropijskih slitina do određene mjere, a kompozicijski efekt uzrokuje da predviđene količine ne slijede pravilo miješanja [3].

Visokoentropijski efekt

Za slitine koje sadrže nekoliko glavnih elemenata, nekada se vjerovalo da formiraju vrlo kompleksne i krhke mikrostrukture. Kao rezultat toga istraživanja takvih slitina su bila rijetka i zapostavljena. Suprotno tom uvjerenju, kasnije se pokazalo da visokoentropijske slitine s kemijski kompatibilnim elementima formiraju samo nekoliko faza čvrstih otopina ili čak jednu jedinu fazu. To se pripisuje njihovoj visokoj entropiji miješanja. Broj faza koje dobivamo na ovaj način mnogo je manji nego što to predviđa Gibbsovo pravilo o fazama. To ujedno i ukazuje na to da visoka entropija miješanja pospješuje međusobnu topljivost elemenata i sprječava razdvajanje faza. Time ograničavamo broj mogućih konačnih faza i formiranje intermetalnih legura.

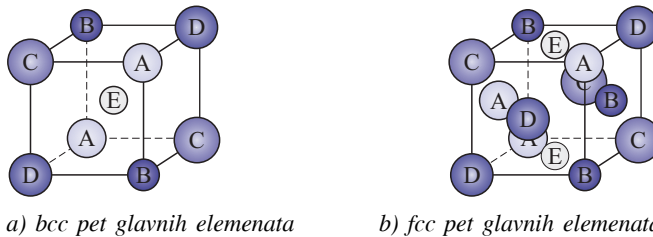
Unatoč tome što postoji mogućnost formiranja intermetalne faze kao rezultat snažne privlačnosti između određenih metalnih elemenata, čak i u tim fazama zbog učinka drugih elemenata dolazi do smanjenja broja mogućih uređenih stanja. Velika entropija (S) miješanja također povećava topljivost intermetalnih spojeva. Ove efekte možemo objasniti pozivajući se na prethodno spomenutu jednadžbu za Gibbsovu slobodnu energiju miješanja, koja opisuje konkurenciju između entropije miješanja i entalpije miješanja. Spomenuta jednadžba ukazuje da član $T\Delta S_{\text{max}}$ postaje dominantniji pri visokim temperaturama

¹ Autor je postdoktorant u Odjelu za fiziku kondenzirane tvari Instituta "Jožef Stefan", Ljubljana, Slovenija; e-pošta: joze.luzar@ijs.si

(T), što ujedno znači da velika entropija miješanja za nasumična stanja visokoentropijskih slitina značajno povećava raspon topljivosti za konačne otopine. Konkurencija između entropije miješanja i entalpije miješanja predstavlja dobar parametar za određivanje strukture i stabilnosti visokoentropijskih slitina jer omogućuje predviđanje međusobne topljivosti i formiranje uređenih intermetalnih faza u čvrstim otopinama [3].

Efekt jako deformirane kristalne rešetke

S obzirom na prisutnost faza s više glavnih elemenata u visokoentropijskim slitinama, koncept konvencionalne kristalne strukture treba proširiti s jednog ili dva osnovna elementa na mnoštvo njih (4 ili više). Na slici 1 možemo vidjeti primjer za bcc i fcc kristalnu strukturu s pet elemenata, gdje posljedično dolazi do jake deformacije kristalne rešetke zbog različitih veličina atoma. Kod dovoljno velikih razlika između polumjera atoma, očekivali bismo da će rešetka prijeći u amorfnu strukturu zbog prevelike deformacijske energije. Deformacija mreže utječe na toplinska, mehanička, električna, kemijska i optička svojstva materijala. U visokoentropijskim slitinama efekt jako deformirane kristalne rešetke ima značajan utjecaj na toplinsku vodljivost, električni otpor i raspršenje rendgenskih zraka [3].



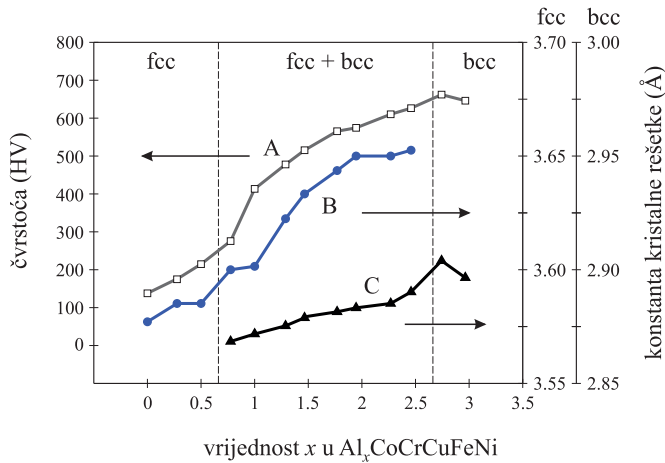
Slika 1. Primjer bcc a) i fcc b) rešetke u visokoentropijskoj slitini s pet elemenata.

Efekt spore difuzije

Fazne transformacije koje ovise o difuziji atoma zahtijevaju kooperativnu difuziju svih elemenata kako bismo održali ravnotežni odnos između faza. Zajedno s deformacijom mreže, spora difuzija ograničava pokretanje atoma, čime smanjuje efektivnu brzinu difuzije u visokoentropijskim slitinama. Tijekom uobičajene sinteze visokoentropijskih slitina faze se često razdvajaju pri visokim temperaturama, a strukturu kinetički “zamrzavamo” na nižim temperaturama. To objašnjava pojavu nanoprecipitata u matrici visokoentropijskih slitina, kao i višu temperaturu rekristalizacije i aktivacijsku energiju deformiranih visokoentropijskih slitina. Često se formiranje nanokristaličnih i amorfne strukture uspješno koristi za prilagođavanje mehaničkih, kemijskih i fizikalnih svojstava visokoentropijskih slitina [3].

Kompozicijski efekt

Budući da visokoentropijske slitine sadrže više glavnih elemenata, možemo ih promatrati kao atomske kompozite. Stoga, osim neizravnog utjecaja različitih elemenata na mikrostrukturu, one također pokazuju kompozicijski efekt koji proizlazi iz osnovnih svojstava i međudjelovanja svih elemenata. Primjer kompozicijskog efekta je smanjenje ukupne gustoće s povećanjem udjela lakših elemenata ili poboljšana otpornost na oksidaciju korištenjem elemenata otpornih na oksidaciju, poput Al, Cr ili Si. Fizikalno-mehanička svojstva visokoentropijskih slitina ponekad su koncentracijski prosjek svojstava pojedinačnih elemenata, međutim, to nije pravilo [3].



Slika 2. Primjer kompozicijskog efekta u visokoentropijskoj slitini $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$.

Primjer kompozicijskog efekta u visokoentropijskoj slitini $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ prikazan je na slici 2. Povećana količina aluminija uzrokuje formiranje bcc faze umjesto fcc faze, čime se povećava tvrdoća slitine. Efekt koji uzrokuje aluminij u ovom slučaju sličan je učinku ugljika u čeliku [3].

Visokoentropijske slitine kao mekani feromagnetni

Visokoentropijske slitine općenito su magnetski mekani materijali s niskom magnetskom koercitivnošću. U teoriji postoji mogućnost razvoja potpuno magnetski mekih visokoentropijskih slitina u kojoj koercitivnost iščezava. Pri tom razvoju, prvi korak je odabir odgovarajućih kemijskih elemenata s obzirom na njihove binarne entalpije miješanja i magnetska svojstva, potom slijedi prilagođavanje koncentracija elemenata te se na kraju određuje odgovarajuća temperatura žarenja materijala (termičko popuštanje pri visokoj temperaturi). Magnetska mekoća takvog materijala proizlazi iz činjenice da se u visokoentropijskoj slitini pod određenim uvjetima stvara dvofazna nanokompozitna struktura, gdje su feromagnetske nanodomene razrijeđene nemagnetskim nanodomenama. U takvom nanokompozitu magnetska anizotropija iščezava, što dovodi do nulte magnetske koercitivnosti i savršene magnetske mekoće materijala. Važno svojstvo opisane nanokompozitne strukture je i iščezavajuća magnetostrikcija, što je preduvjet za "supertihni", magnetski,

mekani materijal, gdje se neugodno zujanje transformatora ili magnetokaloričnog hladnjaka može svesti na minimum. Materijali ove vrste potencijalni su kandidati za transformatore, elektromotore, generatore i druge elektromagnetske uređaje, gdje se nastoji da energijski gubici pri izmjeničnom magnetiziranju/demagnetiziranju materijala ostanu minimalni. Još jedan primjer primjene je i u magnetokaloričnom hlađenju, gdje se pokazalo [4] da heksagonalne visokoentropijske slitine imaju najveći kapacitet hlađenja među svim ternarnim i kvaternarnim slitinama rijetkih zemalja i drugim tipičnim magnetokaloričnim materijalima.

Dobar magnetski mekani materijal mora imati minimalnu $M(H)$ magnetsku histerezu, malu magnetostrikciju, visoku saturacijsku magnetsku polarizaciju ($J_s = \mu_0 M_s$ gdje je M_s saturacijska magnetizacija), najveću moguću permeabilnost μ i visok električni otpor za što manju magnetsku remanencu i energijske gubitke u statičkim i izmjeničnim primjenama. Dosad istražene visokoentropijske slitine s prisutnošću magnetskih prijelaznih elemenata Fe, Co i Ni pokazale su se kao mekani feromagnetski materijali s niskim koercitivnim poljem H_c u rasponu od 1.4–18 kA/m [3, 5, 6, 7, 8]. Unatoč tome, njihova magnetska mekoća i dalje je inferiorna u usporedbi s najboljim komercijalnim mekim magnetima. Primjeri često korištenih komercijalnih magnetsko mekih legura u frekventijskom području od statičkog do audio područja (100 Hz–100 kHz) uključuju [9] neorijentirani i orijentirani silicijski čelik ($\text{Fe}_{97}\text{Si}_3$), *V-permendur* ($\text{Fe}_{49}\text{Co}_{49}\text{V}_2$), *Hypernik* ($\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$), *Mumetal* ($\text{Ni}_{77}\text{Fe}_{16.5}\text{Cu}_5\text{Cr}_{1.5}$), *Supermalloy* ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{15}\text{Mo}_5$), *Metglas 2628SC* ($\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{38}\text{Mo}_4\text{B}_{18}$) i *Finmet* ($\text{Fe}_{73.5}\text{Cu}_1\text{Nb}_3\text{Si}_{13.5}\text{B}_9$). Navedeni materijali imaju koercitivnost u području $H_c < 40$ A/m, u nekim slučajevima čak do $H_c = 0.5$ A/m, što je znatno manje od koercitivnosti do sada poznatih visokoentropijskih slitina na bazi FeCoNi. Komercijalni mekani magneti također pokazuju veću saturacijsku polarizaciju J_s i maksimalnu permeabilnost μ_{max} od spomenutih visokoentropijskih slitina.

Važno svojstvo opisane nanokompozitne strukture je također iščezavajuća magnetostrikcija, preduvjet za “supertih” magnetno mekani materijal. Magnetostrikcija je pojava u kojoj vanjsko magnetsko polje tijekom procesa magnetizacije uzrokuje promjenu oblika i dimenzija feromagnetnog materijala. Povećanje magnetizacije materijala u rastućem magnetskom polju uzrokuje povećanje mehaničkih napreznja uslijed magnetostrikcije, dok ne dostigne zasićenu vrijednost koeficijenta magnetostrikcije λ . Ovaj efekt rezultira energijskim gubicima zbog trenja i zagrijavanja feromagnetskih jezgri, te je također odgovoran za niskofrekventno zujanje koje dolazi od transformatora. Mrežni transformator se magnetski pobuđuje izmjeničnim magnetskim poljem frekvencije 50–60 Hz, gdje se feromagnetska jezgra produžuje i skraćuje dva puta tijekom jednog ciklusa magnetizacije/demagnetizacije. Mehaničko skupljanje/rastezanje jezgre time uzrokuje ljudskom uhu neugodno zujanje. Magnetostrikcija je povezana sa strukturom magnetskih domena u feromagnetnom materijalu, gdje svaka domena predstavlja područje s jednoličnom magnetskom polarizacijom. Uporaba vanjskog magnetskog polja uzrokuje pomicanje domenskih zidova i rotaciju magnetskih polarizacija domena. Oba efekta dovode do mehaničkog (akustičnog) zvučnog vala. Najveću magnetostrikciju pokazuju feromagnetni u monokristalnoj morfologiji. U feromagnetno-nemagnetnom nanokompozitu, feromagnetske domene (veličine 2–5 nm) su dovoljno male da predstavljaju magnetske monodomene, koje nije moguće dalje reducirati na manje magnetske domene. Vanjsko magnetsko polje stoga ne može pomicati zidove domene i mijenjati domensku strukturu, te time eliminira magnetostrikciju. Jezgre transformatora, statori elektromotora i sl., izrađeni od supertihog magnetskomekanog materijala, time bi bili u potpunosti nečujni. Očekuje se da će savršeno magnetski mekan i tih visokoentropijski materijal imati bolje karakteristike od trenutno poznatih komercijalnih mekih magneta u primjenama kao što su transformatori, motori i magnetokalorični hladnjaci [2].

U potrazi za materijalom koji ima kombinaciju izuzetne magnetske mekoće i iščezavajuće magnetostrikcije, istražili smo feromagnetske visokoentropijske slitine AlCoFeNiCu_x ($x = 0.6-3.0$). Superiorni parametri magnetostrikcije i magnetske mekoće su dobiveni za $\text{AlCoFeNiCu}_{2.0}$, čiji je koeficijent magnetostrikcije $\lambda_s = 0$, ima nisku koercivnost $H_c \approx 650 \text{ Am}^{-1}$ i značajno zasićenje magnetske polarizacije $J_s \approx 0.55T$. Parametri drugih AlCoFeNiCu_x kompozicija u rasponu $x = 2.0-3.0$ su neznatno različiti, tako da se cijeli set visokoentropijskih slitina AlCoFeNiCu_x u tom rasponu koncentracija Cu može klasificirati pod magnetsko mekane slitine iščezavajuće magnetostrikcije. Slitine razvijaju višefaznu (do tri faze) kompozitnu mikrostrukturu koja je dodatno nanostrukturirana na skali od 10 nm. Magnetska mekoća slitina potječe iz izmjenične prosječne magnetske anizotropije, koja također znatno smanjuje magnetostrikciju, ali ne dovoljno za njezino potpuno nestajanje. Koeficijent magnetostrikcije jednak nuli, dobiven iz mjerenja za slitinu $\text{AlCoFeNiCu}_{2.0}$, smatra se posljedicom trofazne mikrostrukture, gdje se magnetostrikcije različitih predznaka triju faza točno kompenziraju pri određenim vrijednostima njihovih volumnih udjela. Time se očekuje da se visokoentropijske slitine AlCoFeNiCu_x mogu primijeniti kao supertih materijal za transformatore, magnetokalorične hladnjake i druge elektromagnetske strojeve.

Zaključak

Visokoentropijske slitine predstavljaju novu skupinu spojeva koje karakteriziraju zanimljiva mehanička, fizikalna i kemijska svojstva. Ona se mogu uspješno iskoristiti u različite praktične svrhe, primjerice za povećanje čvrstoće, otpornost na visoke temperature te zaštitu od oksidacije materijala. Također su pogodne za stvaranje magnetsko-mekanih supertih materijala u AC aplikacijama.

Literatura

- [1] P. POPČEVIĆ, A. SMONTARA, *Visokoentropijske slitine*, Matematičko-fizički list 275, 2019.
- [2] J. LUZAR, P. PRIPUTEN, M. DRIENOVSKÝ, S. VRTNIK, P. KOŽELJ, A. JELEN, M. WENCKA, D. GAČNIK, P. MIHOR, B. AMBROŽIČ, G. DRAŽIĆ, A. MEDEN, J. DOLINŠEK, *Zero-Magnetostriction Magnetically Soft High-Entropy Alloys in the AlCoFeNiCu_x ($x = 0.6 - 3.0$), System for Supersilent Applications*, Adv. Mater. Interfaces 9, 2022.
- [3] B. S. MURTY, J.-W. YEH, S. RANGANATHAN, *High-entropy Alloys, 1st edition*, Elsevier, Amsterdam, 2014.
- [4] Y. YUAN, Y. WU, X. TONG, H. ZHANG, H. WANG, X. J. LIU, L. MA, H. S. SUO, Z. P. LU, *Rare-earth high-entropy alloys with giant magnetocaloric effect*, Acta Mater. 125, 2017.
- [5] M. H. TSAI, *Physical properties of high entropy alloys*, Entropy 15, 2013.
- [6] J. W. YEH, S. K. CHEN, H. C. SHIH, Y. ZHANG, T. T. ZUO, *Functional properties in High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications*, Eds. M. C. Gao, J. W. Yeh, P. K. Liaw, Y. Zhang, Springer International Publishing Switzerland, 2016.
- [7] Y. ZHANG, T. T. ZUO, Y. Q. CHENG, P. K. LIAW, *High-entropy alloys with high saturation magnetization, electrical resistivity, and malleability*, Sci. Rep. 3, 2013.
- [8] M. S. LUCAS, L. MAUGER, J. A. MUÑOZ, Y. XIAO, A. O. SHEETS, S. L. SEMIATIN, J. HORWATH, Z. TURGUT, *Magnetic and vibrational properties of high-entropy alloys*, J. Appl. Phys. 109, 2011.
- [9] J. M. D. COEY, *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, 2010.