

Magnetska i električna svojstva visokoentropijskih slitina

Sačić, Dejan Nikola

Master's thesis / Diplomski rad

2020

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:051100>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-29**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Dejan Nikola Sačić

Magnetska i električna svojstva visokoentropijskih
slitina

Diplomski rad

Zagreb, 2020.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI
STUDIJ FIZIKA; SMJER NASTAVNIČKI

Dejan Nikola Sačić

Diplomski rad

**Magnetska i električna svojstva
visokoentropijskih slitina**

Voditelj diplomskog rada: prof. dr. sc. Krešo Zadro

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____

2. _____

3. _____

Datum polaganja: _____

Zagreb, 2020.

Sažetak

Slitine su tijekom razvoja ljudske civilizacije evoluirale od jednostavnih do kompleksnih sastava. Kao rezultat, tako dobivene poboljšane funkcije i karakteristike slitina omogućuju napredak u ljudskoj civilizaciji. U prošlom stoljeću, značajan napredak u znanosti je doveo do izuma posebnih vrsta slitina sa visokom entropijom miješanja. Takve kompleksne kompozicije ne garantiraju nužno složenu strukturu i mikrostrukturu. Tako je 2004. godine objavljen članak o visokoentropijskim slitinama, te je ubrzao razvoj novih vrsta materijala.

U ovom radu dati će se ogledni pregled na nove vrste slitina koje nazivamo visokoentropijskim slitinama, na njihovo sadašnje istraživanje. Prvo će se dati kratki osvrt na povijest razvoja visokoentropijskih slitina. Zatim će se u 3. poglavlju govoriti o termodinamici visokoentropijskih slitina te o četiri važna efekta koji su specifični za visokoentropijske slitine. U 4. poglavlju opisat ćemo stvaranje takozvanih faza čvrstih otopina koje se prvenstveno javljaju u visokoentropijskim slitinama. U 5. poglavlju se navode i opisuju metode proizvodnje visokoentropijskih slitina.

U ovom radu posebno će se obratiti pozornost na njihova magnetska te električna svojstva koja su opisana u poglavljima 6. i 7. U 8. poglavlju kratko ćemo opisat visokoentropijska metalna stakla.

Na kraju će se dati moguće primjene takvih vrsta slitina te zaključak. Također, na kraju slijedi metodički dodatak u kojem se obrađuje nastavna tema Magnetsko polje električne struje.

Ključne riječi: entropija miješanja, visokoentropijske slitine, magnetska i električna svojstva

Magnetic and electrical properties of high entropy alloys

Abstract

During the development of human civilization alloys have evolved from simple to complex compositions. The resulting improved functions and performances of alloys enable advancements in human civilization. In the last century, significant progress has led to the invention of special alloys with high entropy of mixing. Such complex compositions do not necessarily guarantee a complex structure and microstructure. Thus, in 2004, an article on high entropy alloys was published and accelerated the development of new types of materials.

In this paper an overview will be given of new types of alloys called high entropy alloys, their current research. Firstly, a brief review will be given regarding historical development of high entropy alloys. In chapter 3 we will discuss the thermodynamics of high entropy alloys and their four core effects. In chapter 4 we will describe the formation of solid solutions which are pronounced in high entropy alloys. Chapter 5 explains some fabrication routes.

In this thesis, particular attention will be paid to their magnetic and electrical properties which are described in chapters 6 and 7. In chapter 8 we will briefly discuss high entropy metallic glasses. Finally, possible applications of these types of alloys will be given and a conclusion will be made. At the end, there is a methodical appendix in which the teaching topic Magnetic field of electric current is treated.

Keywords:mixing entropy, high entropy alloys, magnetic and electrical properties

Sadržaj

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 1 | Uvod | 7 |
| 2 | Povijesni pregled razvoja visokoentropijskih slitina | 8 |
| 3 | Termodinamika visokoentropijskih slitina | 9 |
| 3.1 | Definicija visokoentropijskih slitina | 9 |
| 3.2 | Efekt visoke entropije | 11 |
| 3.3 | Efekt izobličenja kristalne rešetke | 13 |
| 3.4 | Efekt spore difuzije | 13 |
| 3.5 | Koktel efekt | 14 |
| 4 | Faze čvrstih otopina | 16 |
| 4.1 | Čvrste otopine sa FCC strukturom | 16 |
| 4.2 | Čvrste otopine sa BCC strukturom | 17 |
| 4.3 | Čvrste otopine sa FCC+BCC strukturom | 18 |
| 4.4 | Čvrste otopine u neekvivalentnim visokoentropijskim slitinama | 19 |
| 5 | Metode sinteze visokoentropijskih slitina | 20 |
| 5.1 | Metoda mehaničkog legiranja | 21 |
| 5.2 | Metoda taljenja električnim lukom | 21 |
| 5.3 | Metoda magnetronskog raspršivanja | 22 |
| 6 | Električna svojstva | 24 |
| 7 | Magnetska svojstva | 29 |
| 7.1 | Dijamagnetizam | 32 |
| 7.2 | Paramagnetizam | 32 |
| 7.3 | Feromagnetizam | 33 |
| 7.4 | Magnetska svojstva visokoentropijskih slitina | 36 |
| 8 | Ostala svojstva | 40 |
| 9 | Visokoentropijska metalna stakla | 43 |
| 10 | Moguće primjene visokoentropijskih slitina | 45 |

| | |
|-------------------------|-----------|
| 11 Zaključak | 46 |
| 12 Metodički dio | 47 |
| Literatura | 59 |

1 Uvod

Metali i slitine su igrali veliku ulogu tijekom razvoja ljudske civilizacije. Još od brončanog doba, ljudi su mijenjali svojstva materijala miješanjem dvaju ili više elemenata. U prvim pokušajima pripreme slitina, jedan primarni metal bio je kombiniran s drugim elementima u malim koncentracijama kako bi se poboljšala svojstva originalnog metala. Tako je primjerice srebru bila nadodana mala koncentracija bakra, te se je time proizvelo sterling srebro koje se upotrebljavalo za izradu kovanica prije tisuću godina. Ovakav pristup pripreme slitina se održao i do danas. Primjerice danas se u čelike, koji se primarno sastoje od željeza, uvode elementi poput ugljika i kroma kako bi se dobilo na čvrstoći i smanjenju od korozije.

Postaje jasno da takav pristup jako ograničava broj mogućih kombinacija elemenata a time i slitina, koja su većinom iskorištena i otkrivena. Potrebni su novi pristupi kako bi se proširio kompozicijski prostor.

Tako su 2004. godine bile otkrivene visokoentropijske slitine, te proizvele pravu revoluciju u pristupu i tradicionalnom shvaćanju slitina. Za razliku od klasičnih slitina, visokoentropijske slitine sadrže pet ili više elemenata jednake ili gotovo jednake atomske koncentracije.

Takve slitine posjeduju daleko bolja svojstva od konvencionalnih slitina. Neka od tih svojstva su visoka čvrstoća i tvrdoća, toplinska stabilnost, izvrsna otpornost na koroziju, otpornost na lom.

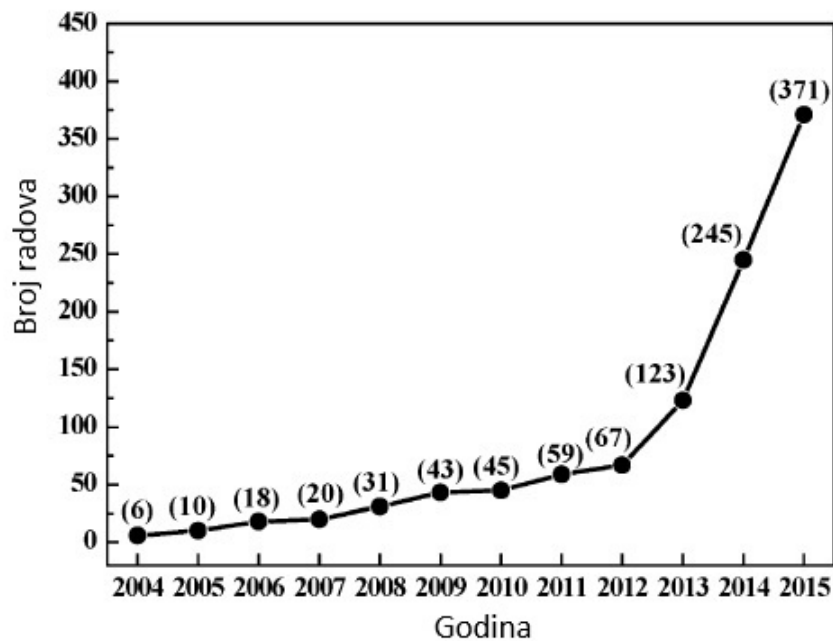
Stoga visokoentropijske slitine danas spadaju među najistraživanije sustave u fizici čvrstog stanja i znanosti o materijalima.

2 Povijesni pregled razvoja viskoentropijskih slitina

Do 18.stoljeća dizajn slitina, njihova proizvodnja i izbor slitina su bili bazirani na jednom glavnom elementu ili spoju. Njemački znanstvenik Karl Franz Achard je proučavao multi komponentnu ekvimasenu slitinu koja je sadržavala pet do sedam elemenata [1]. Njegova istraživanja su pokazala da su svojstva slitina drugačija od svojstva čistih metala i da su nepredvidiva.

U 2004. godini dvije nezavisne publikacije od Brian Cantora iz Velike Britanije [2] i Jien-Wei Yeha iz Tajvana [3] ponovno su pobudile interes u istraživanje rijetko dođirnutog svijeta slitina. Novi koncept zvan "viskoentropijske slitine" bio je uveden i istražen kroz povećan broj eksperimenata.

Ovaj novi koncept postavio je novu prekretnicu u povijesti razvoja slitina. Tijekom sljedećeg desetljeća, intenzivna istraživanja širom svijeta su bila provedena i veliki broj publikacija bio je objavljen na temu viskoentropijskih slitina kao što se može vidjeti na slici 2.1.



Slika 2.1: Broj objavljenih publikacija na temu viskoentropijskih slitina do kraja 2015. godine [1].

3 Termodinamika visokoentropijskih slitina

3.1 Definicija visokoentropijskih slitina

Općenito, termodinamička stabilnost sustava, pri konstantnom tlaku i temperaturi, određena je njegovom Gibbsovom slobodnom energijom koja je definirana s:

$$G = H - TS \quad (3.1)$$

gdje je H entalpija, a S entropija i T apsolutna temperatura sustava. Sustav će biti u stanju stabilne ravnoteže ako ima najmanju moguću vrijednost Gibbsove slobodne energije.

Kako bi predvidjeli stabilno stanje neke slitine, koja je nastala miješanjem raznih elemenata, promjene slobodne energije od elementarnog stanja do ostalih stanja se često uspoređuju kako bi se stanje sa najmanjom slobodnom energijom miješanja (ΔG_{mix}) moglo odrediti. Iz jednadžbe 3.1 slijedi da je razlika između slobodne energije miješanja ΔG_{mix} , entalpije miješanja ΔH_{mix} , i entropije miješanja ΔS_{mix} elementarnog i miješanih stanja povezana s:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (3.2)$$

gdje je sada T temperatura na kojoj se miješaju različiti elementi [4].

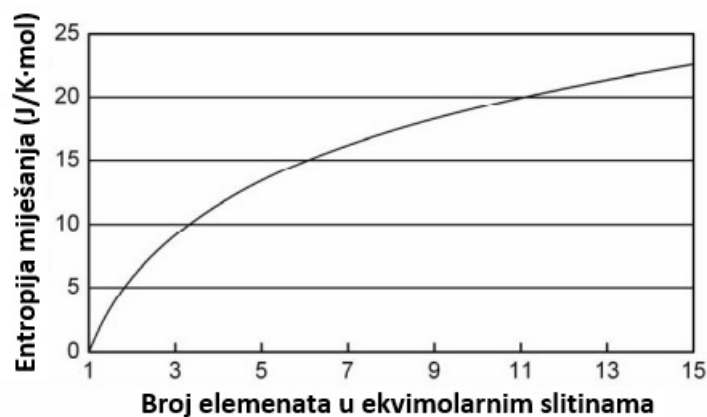
Entalpija miješanja i entropija miješanja su sada dva glavna faktora koji određuju ravnotežno stanje neke slitine. Član ΔS_{mix} sadrži četiri doprinosa: konfiguracijski, vibracijski, magnetski te električni doprinos. Konfiguracijska entropija je dominantna i prevladava nad ostalim doprinosima, pa tako konfiguracijska entropija nam predstavlja entropiju miješanja.

Sljedeći Boltzmanovu jednadžbu, konfiguracijska entropija za n-elementnu ekvimolarnu slitinu koja se mijenja od elementarnog stanja u nasumično stanje otopine može se izračunati iz izraza [4]:

$$\Delta S_{conf} = \Delta S_{mix} = R \ln(n) \quad (3.3)$$

gdje je R opća plinska konstanta, $R=8.314 \text{ J/K mol}$.

Iz jednadžbe 3.3 se vidi da se konfiguracijska entropija povećava s brojem elemenata u slitini.



Slika 3.1: Entropija miješanja kao funkcija broja elemenata u ekvimolarnim slitinama [4].

Slika 3.1 pokazuje entropiju miješanja, izračunatu iz jednadžbe 3.3, kao funkciju broja elemenata u ekvimolarnim slitinama. Tako za ekvimolarnu slitinu sastavljenu od pet elemenata entropija miješanja iznosi 13.37 J/K mol, dok slitina sastavljena od dva elementa ima entropiju miješanja u iznosu od 5.76 J/K mol [4].

Na temelju slike 3.1, visokoentropijske slitine su bile definirane kao slitine koje se sastoje od pet ili više metalnih elemenata [4]. Donja granica od pet elemenata se smatra točkom u kojoj je konfiguracijska entropija dovoljno velika da nadvlada entalpiju miješanja i tako osigura stvaranje faza čvrstih otopina.

Koncentracija svakog elementa je između 5 % i 35 % (izražena u atomskom postotku), s time da je atomski postotak svakog sporednog elementa manji od 5 %. Ovakva definicija se može izraziti kao:

$$5\% \leq X_i \leq 35\%, X_j \leq 5\% \quad (3.4)$$

gdje je X_i atomski postotak glavnih elemenata i X_j je atomski postotak sporednih elemenata [5].

Visokoentropijske slitine se mogu još definirati i pomoću konfiguracijske entropije. Općenito, slitine je moguće s obzirom na konfiguracijsku entropiju podijeliti u tri kategorije.



Slika 3.2: Shematski prikaz podjele slitina s obzirom na konfiguracijsku entropiju [5].

Kako je ilustrirano na slici 3.2 tri kategorije slitina s obzirom na konfiguracijsku entropiju su: visokoentropijske slitine (konfiguracijska entropija je veća od $1.5 R$ [5]) s najmanje pet elemenata, srednjeentropijske slitine (konfiguracijska entropija je između $1 R$ i $1.5 R$ [5]) s dva do četiri elementa te niskoentropijske slitine (kod kojih je konfiguracijska entropija manja od $1 R$ [5]) s jednim do dva elementa. Tako su visokoentropijske slitine bile definirane kao slitine koje imaju konfiguracijsku entropiju veću od $1.5 R$.

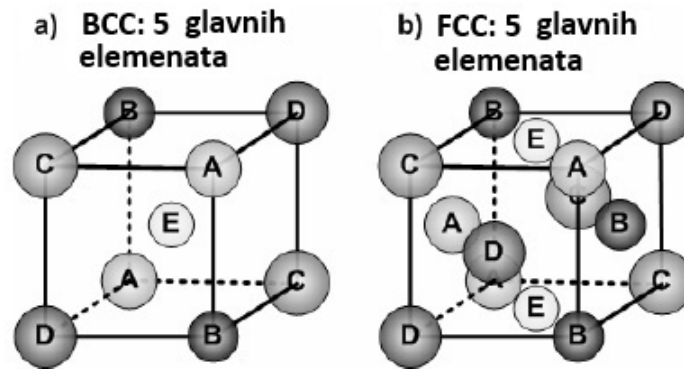
Kod keramika i polimera sličan efekt konfiguracijske entropije može se opaziti. Veliki broj komponenta u keramikama i polimerima pridonosi povećanju konfiguracijske entropije. Tako se keramike mogu grupirati u tri kategorije kao nisko, srednje, visoko entropijske keramike. Slična podjela je i kod polimera.

3.2 Efekt visoke entropije

Efekt visoke entropije je najvažniji efekt kod visokotropijskih slitina jer može pojačati stvaranje faza čvrstih otopina i čini mikrostrukturu tako dobivene slitine jednostavnijom nego što se očekuje. Kod slitine u čvrstom stanju postoje tri moguće kategorije faza koje se natječu: elementarne faze, intermetalni spojevi i faze čvrstih otopina.

Prema tradicionalnim metalurškim shvaćanjima, slitine sastavljene od nekoliko glavnih elemenata bi proizvele mnoštvo faza i intermetalnih spojeva u promatranom uzorku što bi rezultiralo kompliciranim, krutim i lomljivim mikrostrukturama. No suprotno svim očekivanjima, eksperimentalni rezultati su pokazali da kod visokoentropijskih slitina mogu nastati nekoliko faza čvrstih otopina ili jedna faza čvrste otopine s jednostavnom, najčešće kubičnom strukturom. Rezultat je to visoke entropije miješanja koja

ovdje stabilizira stvaranje jednostavne kristalne rešetke i sprječava formiranje intermetalnih spojeva i elementarnih faza.



Slika 3.3: Primjeri a) BCC i b) FCC kristalne strukture slitine sa pet glavnih elemenata [4].

Slika 3.3 prikazuje primjer BCC i FCC kristalne strukture slitine sastavljene od pet glavnih elemenata. Ovakve kristalne rešetke, sastavljene od više elemenata, su jako deformirane zbog razlike u veličini konstituentnih atoma.

Možemo se zapitati zašto visoka entropija miješanja pojačava stvaranje faza čvrstih otopina? U konvencionalnim slitinama, faze čvrstih otopina imaju veće entropije miješanja nego intermetalni spojevi [5]. Kod visokoentropijskih slitina razlika u entropiji miješanja između faza čvrstih otopina i intermetalnih spojeva je još veća zbog većeg broja elemenata i efekt je veći na višim temperaturama.

Pozivanjem na jednadžbu 3.2, $\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$, u kojoj se entropija miješanja natječe sa entalpijom miješanja, vidimo da na višim temperaturama član $T\Delta S_{mix}$ postaje dominantniji od entalpije ΔH_{mix} pri čemu se smanjuje slobodna energija miješanja što rezultira stvaranjem stabilnih faza čvrstih otopina. Entropija miješanja je dovoljno velika da nadvlada entalpiju miješanja i osigura stvaranje faza čvrstih otopina.

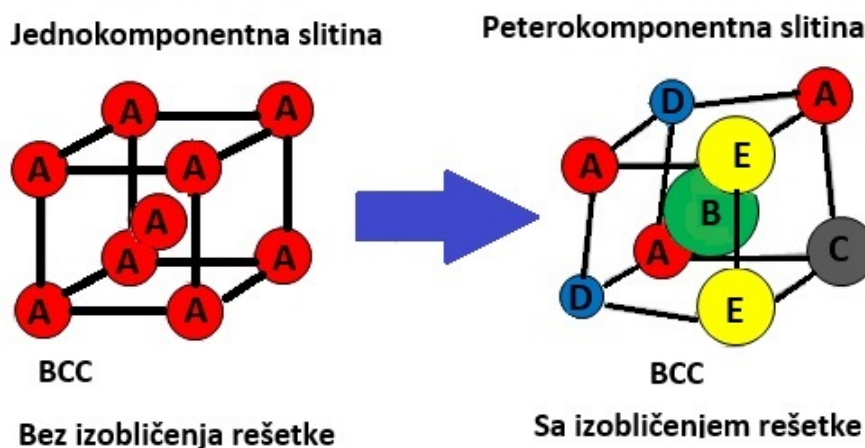
Stoga, za neke visokoentropijske slitine, zbog efekta visoke entropije miješanja faze čvrstih otopina se stvaraju prije nego intermetalni spojevi.

3.3 Efekt izobličenja kristalne rešetke

Efekt izobličenja kristalne rešetke je drugi važan "efekat" kojim se opisuju visokoentropijske slitine.

Spomenuto u prethodnom potpoglavlju, visokoentropijske slitine su sastavljene od mnogo različitih elemenata. Takve kristalne rešetke sadrže atome koji su okruženi drugim, različitim atomima te dolazi do izobličenja kristalne rešetke zbog razlike u veličini atoma.

Osim razlike u veličini atoma, različite energije vezanja i kristalne strukture između konstituentnih elemenata također uzrokuju izobličenje kristalne rešetke.



Slika 3.4: Prikaz izobličenja BCC kristalne rešetke kod slitine s pet elemenata [5].

Efekt izobličenja kristalne rešetke doprinosi povećanju konfiguracijske entropije, povećava tvrdoću i čvrstoću slitine, ali isto tako smanjuje njenu električnu i toplinsku vodljivost.

3.4 Efekt spore difuzije

U jednadžbi za Gibbsovu slobodnu energiju, entropija se množi sa apsolutnom temperaturom. Hlađenjem može doći do transformacije faza kod visokoentropijskih slitina. Difrakcijom X-zraka bilo je uočeno da mogu nastati nanokristalne ili čak amorfne strukture [5].

Međutim, transformacije faza koje ovise o difuziji atoma tijekom hlađenja su često spriječene takozvanim efektom spore difuzije koji kaže da se atomi u visokoentropijskim slitinama sporije gibaju. Difuzija u tim slitinama je sporija nego kod čistih metala.

Ovaj efekat se događa zbog dva razloga. Prvi razlog leži u tome da su susjedni atomi

svake kristalne rešetke različiti i zbog različitih atoma dolazi do velikih fluktuacija potencijalne energije kristalne rešetke te mjesta sa niskom i visokom potencijalnom energijom mogu zatočiti atome i usporit njihovu difuziju.

Drugi razlog leži u tome da su brzine difuzije elemenata različite. Neki elementi su manje aktivni od ostalih te oni usporavaju difuziju.

Razna istraživanja su pokazala da kako je broj elemenata veći tako efekt spore difuzije postaje izraženiji.

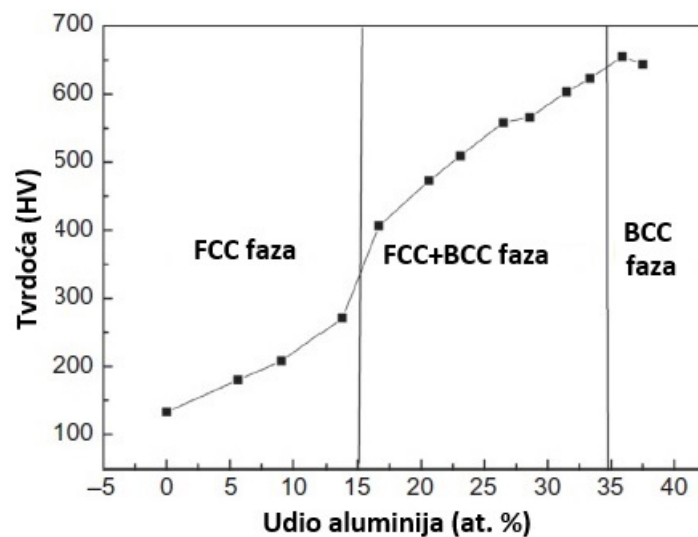
Također se pokazalo da efekt spore difuzije ima i dobre strane koje bi pridonijele boljim svojstvima materijala. Tako se primjerice povećava čvrstoća slitine na visokim temperaturama.

3.5 Koktel efekt

Termin koktel efekt (eng. Cocktail effect) se prvi puta spominje u članku iz 2003. godine. Iako je taj efekt prisutan i kod konvencionalnih slitina, kod viskoentropijskih slitina taj efekt služi da bi se naglasilo poboljšanje svojstava materijala sastavljenog od najmanje pet glavnih elemenata.

Svojstva viskoentropijskih slitina dolaze od svojstava njezinih konstituentnih elemenata. Primjerice, ako se dodaju laki elementi dolazi do smanjenja gustoće slitine.

Ako se nadodaju elementi poput aluminija, kroma i silicija otpornost na oksidaciju na visokim temperaturama se može poboljšati.



Slika 3.5: Koktel efekt u $\text{CuCoNiCrAl}_x\text{Fe}$ slitini [5].

Međutim, osim svojstava pojedinih konstituentnih elemenata, svojstva visokoentropijskih slitina dolaze i od uzajamne interakcije između svih elemenata i od izobličenja kristalne rešetke. Tako se primjerice dodavanjem aluminijske u slitinu može povećati tvrdoća slitine.

Slika 3.5 pokazuje primjer koktel efekta u $\text{CuCoNiCrAl}_x\text{Fe}$ slitini, gdje se povećanjem količine aluminijske povećava i tvrdoća slitine.

Ovo povećanje tvrdoće je djelomično zbog toga što dolazi do promjene od FCC faze do BCC faze, te djelomično zbog jakog vezanja između aluminijske i ostalih elemenata.

4 Faze čvrstih otopina

U prethodnom poglavlju smo naveli da visokoentropijske slitine nastoje stvoriti faze čvrstih otopina koje imaju FCC, BCC ili FCC+BCC strukturu.

Ta se težnja pripisuje visokoj konfiguracijskoj entropiji. Visoka konfiguracijska entropija smanjuje slobodnu energiju sustava te omogućuje stvaranje faza čvrstih otopina, pogotovo na visokim temperaturama.

U sljedećim potpoglavljima opisat ćemo stvaranje faza čvrstih otopina. Prva tri potpoglavlja se odnose na stvaranje faza čvrstih otopina kod ekvatomskih slitina, a zadnje potpoglavlje opisuje stvaranje faza čvrstih otopina kod neekvatomskih slitina.

Također ćemo i navesti primjere slitina koje posjeduju takve strukture.

4.1 Čvrste otopine sa FCC strukturom

Stvaranje FCC faze događa se kada većina parova binarnih konstituenata kristalizira u FCC strukturu.

Primjerice AlCoCrFeNi slitina ne pokazuje FCC strukturu. Međutim, kada se Al zamijeni sa Cu, tada CoCrCuFeNi slitina pokazuje FCC strukturu [5]. Binarni parovi konstituenata CoNi, CoFe, CuNi, CuCo i FeNi imaju FCC strukturu te omogućuju stvaranje FCC faze u slitini.

Slično ponašanje je bilo primjećeno da kada kod AlCoCrFeNi slitine Al zamijenimo sa Mn dobijemo MnCoCrFeNi slitinu koja posjeduju fazu sa FCC strukturom [5].

Također je bilo otkriveno da slitine poput CoFeNi i CoCuFeNi pokazuju FCC strukture te da je matična struktura u tim slitinama od Ni u kojoj se otapaju ostali elementi [5]. Potpuna topljivost Co i Cu u Ni te djelomična topljivost Fe u Ni stabilizira FCC strukturu u tim slitinama. Kada su ti elementi prisutni zajedno u nekoj slitini, vjerojatnije je da ćemo dobiti slitinu koja ima FCC fazu.

Visokoentropijske slitine sa FCC fazom pokazuju sporiju difuziju na višim temperaturama nego slitine sa BCC fazom pa su prikladnije za korištenje na visokim temperaturama [5].

| Ekvatomaska slitina | Metode sinteze |
|----------------------------|----------------------------|
| AlCoCuNiZn | Mehaničko legiranje |
| CoCrCuFeNi | Taljenje električnim lukom |
| CoCrCuFeNi | Lasersko oblaganje |
| CoCrMnFeNi | Taljenje električnim lukom |
| CoCrFeNiTi | Taljenje električnim lukom |
| CoCuFeNiTi | Taljenje električnim lukom |
| CoCrCuFeNi | Taljenje električnim lukom |
| CoCrFeNiTi | Taljenje električnim lukom |
| CuCrFeNiMo | Taljenje električnim lukom |

Tablica 4.1: Tablica nekoliko visokoentropijskih slitina koje imaju FCC strukturu dobivene različitim metodama sinteze [5].

4.2 Čvrste otopine sa BCC strukturom

Stvaranje BCC faze događa se kada većina binarnih parova konstituenata kristalizira u BCC strukturu.

Tako AlCoCrFeNi slitina dobivena različitim metodama pokazuje BCC/B2 strukturu iako samo Cr i Fe imaju BCC strukturu od ostalih konstituenata [5].

Ovakvo ponašanje se može objasniti stvaranjem faze koja je određena binarnim parom. Nizom istraživanja je bilo pokazano da Cr, iako ima konstantu rešetke (0.28847 nm) jako blisku AlCoCrFeNi slitini (0.289675 nm), nije matična struktura nego je AlNi koji ima B2 strukturu koja je bazirana na BCC strukturi. AlNi ima konstantu rešetke 0.28810 nm koja je također bliska AlCoCrFeNi slitini [5].

Također, difrakcijom X-zraka su bili uočeni slični maksimumi kao kod AlNi što je još jedan dokaz da je matična struktura AlNi u kojoj se otapaju ostali elementi [5]. AlNi ima najveću negativnu entalpiju formiranja od ostalih binarnih konstituenata u slitini. Ostaje stabilan do sobne temperature i u stanju je otopiti ostale konstituentne elemente. Ostali elementi se otapaju u AlNi strukturi zbog međusobne kemijske kompatibilnosti i efekta entropije miješanja.

AlCoCuNiTiZn slitina je također zanimljiv slučaj jer je bilo objavljeno [5] da ona stvara jednu fazu sa BCC strukturom iako nijedan od konstituentnih elemenata nema BCC strukturu na sobnoj temperaturi. Istraživanja su pokazala da se ta slitina može sintetizirati metodom mehaničkog legiranja te se elektronskom mikroskopijom pokazala njena nanokristalna priroda [5].

Također je bilo objavljeno da MoNbTaW i MoNbTaVW slitine pokazuju jednu fazu sa BCC strukturom. Stvaranjem jedne faze se pripisuje činjenica da Mo, Nb, Ta, V i W

imaju slične atomske radijuse, valenciju i BCC kristalnu strukturu [5].

Također je važno napomenuti da slitine sa BCC strukturom pokazuju bolja mehanička svojstva od slitina koja imaju FCC strukturu [5].

4.3 Čvrste otopine sa FCC+BCC strukturom

Većina visokoentropijskih slitina koja sadrže više od jedne faze su dobivene ravnotežnim metodama, poput metodom taljenja električnim lukom. U tom procesu je brzina skrućivanja spora i omogućava dovoljno vremena da se stvore različite faze.

Primjerice, AlCoCrCuFeNi slitina posjeduje miješanu strukturu FCC+BCC kada se sintetizira metodom taljenja električnim lukom.

Kod AlCoCrCuFe i CoCrCuFeNi slitina koje su bile proizvedene tehnikom mehaničkog legiranja bila je difrakcijom X-zraka uočena miješana faza [5]. Kod AlCoCrCuFe slitine koja je kristalizirala u BCC strukturu bila je uočena manja, sporedna FCC faza dok je kod CoCrCuFeNi slitine bila uočena manja, sporedna BCC faza [5].

To je bilo objašnjeno zbog razlike u afinitetu između Al-Cu i Ni-Cu elemenata što rezultira djelomičnom topljivošću i potpunom topljivošću Cu u AlCoCrCuFe i CoCrCuFeNi slitinama.

| Ekviatomska slitina | Metode sinteze | Glavna faza | Sporedna faza |
|---------------------|----------------------------|-------------|---------------|
| AlCoCrCuFeNi | Taljenje električnim lukom | FCC | BCC |
| AlCoCuFeNiTi | Taljenje električnim lukom | BCC | FCC |
| AlCrCuFeNiZn | Mehaničko legiranje | BCC | FCC |
| AlCoCrCuFeMnNi | Taljenje električnim lukom | BCC | FCC |
| AlCoCrCuFeNiV | Taljenje električnim lukom | BCC | FCC |
| AlCoCrCuFeNiSi | Taljenje električnim lukom | BCC | FCC |
| CoCrFeNiCuAlTiMnVMo | Mehaničko legiranje | BCC | FCC |

Tablica 4.2: Tablica nekoliko visokoentropijskih slitina koje imaju mješavinu FCC i BCC strukture dobivene različitim metodama sinteze [5].

4.4 Čvrste otopine u neekviatomskim visokoentropijskim slitinama

Neekviatomske slitine imaju manju konfiguracijsku entropiju nego ekviatomske slitine iz čega slijedi da formacija čvrstih otopina je veća kod ekviatomskih slitina. Ipak, sve više znanstvenika radi na proučavanju neekviatomskih slitina.

Prvi glavni razlog leži u tome da razlike u konfiguracijskoj entropiji nisu toliko velike. Primjerice, konfiguracijska entropija ekviatomske AlCoCuCrFeNi slitine je 1.93 R, dok je za neekviatomsku Al_{0.2}CoCuCrFeNi slitinu entropija 1.78 R [5].

Drugi razlog je da većina neekviatomskih slitina pokazuju bolja mehanička svojstva od odgovarajućih ekviatomskih slitina.

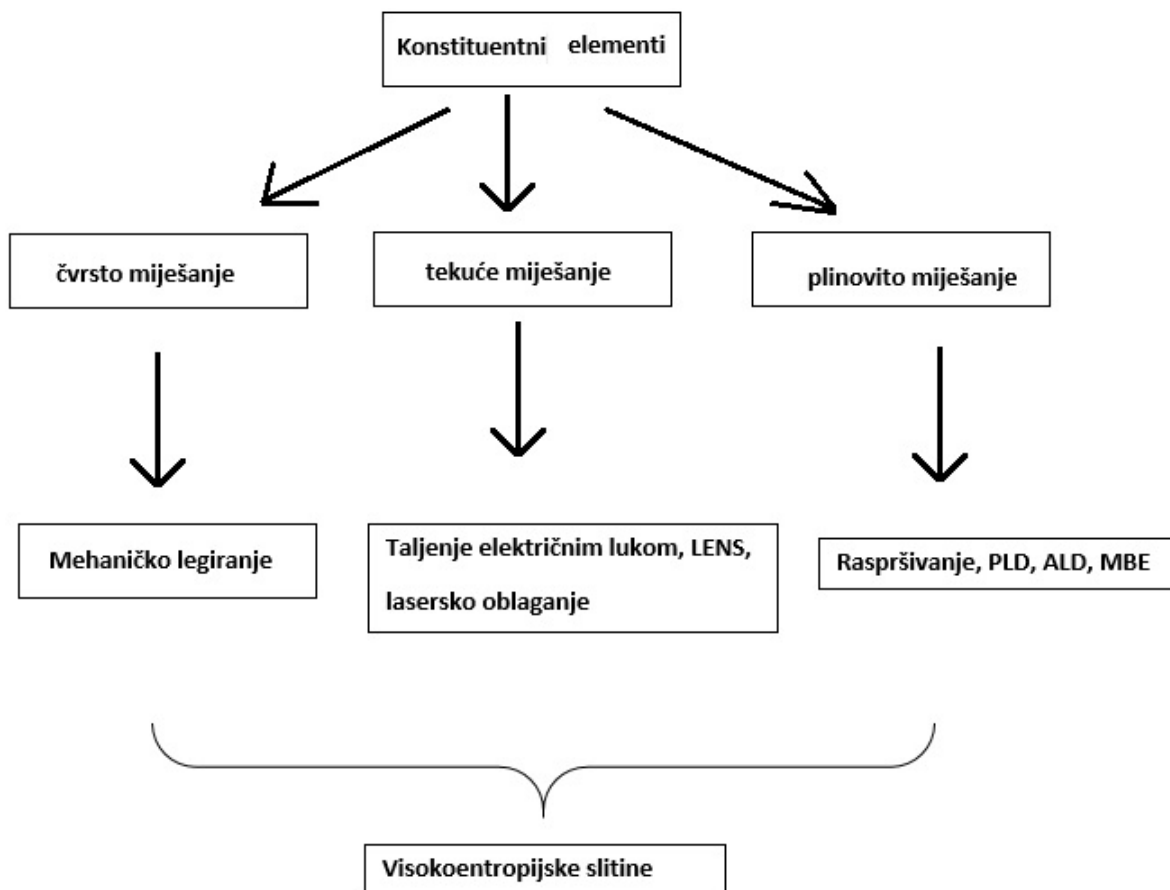
Treći razlog je bio u tome da se vidi kako dodavanje koncentracije različitih elemenata utječe na strukturu i svojstva visokoentropijskih slitina.

Tako je bilo uočeno za Al_xCoCrCuFeNi slitinu da kada je koncentracija aluminijska manja od 0.5 tada slitina pokazuje FCC strukturu, kada je koncentracija aluminijska porasla iznad 0.5 tada dolazi do stvaranja BCC faze [5].

Različite metode sinteze neekviatomskih slitina također utječu na stvaranje faza. Tako primjerice AlCrFeMo_{0.5}NiSiTi slitina pokazuje miješanu faznu strukturu sastavljenu od jedne B2 faze i dviju FCC faza kada ju sintetiziramo metodom taljenja električnim lukom. Kada ju sintetiziramo metodom magnetronskog raspršivanja slitina pokazuje jednu fazu sa BCC strukturom [5].

5 Metode sinteze visokoentropijskih slitina

Postoje razne metode pomoću kojih se mogu sintetizirati visokoentropijske slitine. Općenito se proces sinteze može podijeliti u tri smjera kao što je prikazano na slici 5.1.



Slika 5.1: Prikaz različitih smjerova sinteze visokoentropijskih slitina [1].

U prvom smjeru se konstituentni elementi nalaze u čvrstom stanju te se pomoću metode mehaničkog legiranja dobije slitina.

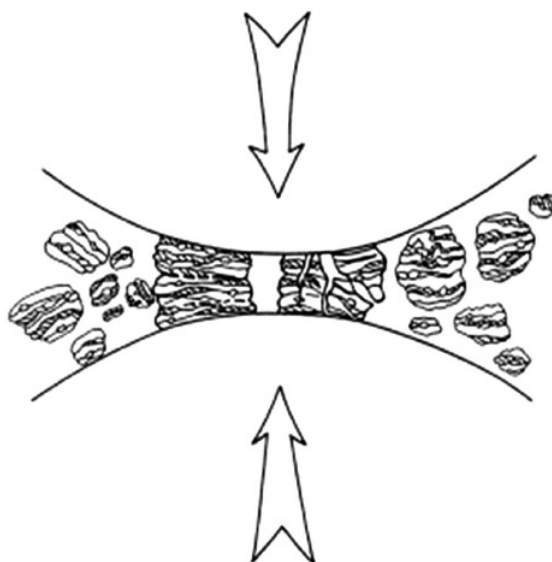
Drugi smjer kreće iz tekućeg stanja konstituentnih elemenata te se primjerice pomoću metode taljenja električnim lukom dobije slitina.

Treći smjer kreće iz plinovitog stanja te se primjerice pomoću metode magnetronskog raspršivanja dobije slitina.

Sljedeća potpoglavlja kvalitativno opisuju navedene metode.

5.1 Metoda mehaničkog legiranja

Mehaničko legiranje se opisuje kao visokoenergijski proces mljevenja kugličnim mlinom koji proizvodi kompozitne prahove, koji imaju finu mikrostrukturu, u svrhu dobivanja homogene slitine. Dva najvažnija događaja mehaničkog legiranja su ponavljano spajanje (kontaktno zavarivanje) i lomljenje praškaste smjese.



Slika 5.2: Sudari kuglica i čestica praha tijekom mehaničkog legiranja [5].

Uzorak u obliku praškaste smjese se stavi u kuglični mlin. Kada se dvije kuglice sudare tako čestice praha ostanu zarobljene između dviju kuglica te dolazi do lomljenja čestica i deformacije.

Tako nastale površine omogućuju spajanje čestica pri čemu dolazi do stvaranja slojeva kompozitnih čestica praha koje se sastoje od različitih kombinacija polaznih konstituenata. Taj proces se nastavlja tijekom procesa mljevenja sve dok konačni sastav čestica praha ne odgovara sastavu početne smjese. Na kraju se dobije homogena slitina.

Tom metodom su bile dobivene mnoge visokoentropijske slitine, primjerice AlCoCrCuFeNi slitina ili AlCoCrCuFe i CoCrCuFeNi slitine [5].

5.2 Metoda taljenja električnim lukom

Ova metoda je najčešće korištena za sintezu visokoentropijskih slitina jer su postignute temperature jako visoke (blizu 3000 °C), što je dovoljno za otapanje većinu metalnih konstituenata koji se koriste pri sintezi visokoentropijskih slitina.

Konstituentni metalni elementi (uzorak) se stave u bakrenu posudu te se iznad uzorka

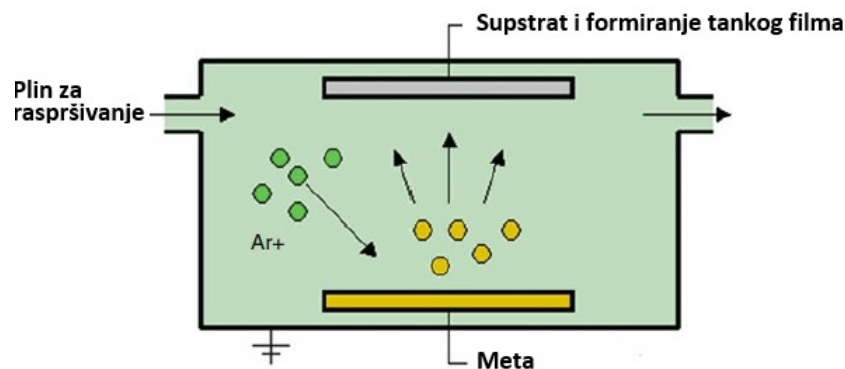
postavi elektroda. Pusti se struja kroz elektrodu u iznosu od nekoliko kiloampera te se između elektrode i uzorka stvori električni luk koji tali uzorak. Bakrena posuda je u kontaktu sa spremnikom napunjenim vodom, te on služi za hlađenje i kontrolu brzine skrućivanja taline. Kako bi se osigurala kemijska homogenost slitine, često se provodi ponavljano taljenje i skrućivanje uzorka. Tako dobiveni uzorci su u obliku cilindričnih ingota.

Mnoge visokoentropijske slitine su bile sintetizirane ovom metodom, primjerice Al-CoCrFeNiTi slitina koja je posjedovala veliku vlačnu čvrstoću i značajnu sposobnost naprezanja [5].

Međutim, mana ove metode leži u mogućnosti isparavanja konstituentnih elemenata sa niskom temperaturom isparavanja što otežava kontrolu sastava slitine.

5.3 Metoda magnetronskog raspršivanja

Najpoznatija metoda sinteze visokoentropijskih slitina iz plinovite faze jest magnetronsko raspršivanje, koje se bazira na metodi taloženja raspršenih atoma (sl.5.3).



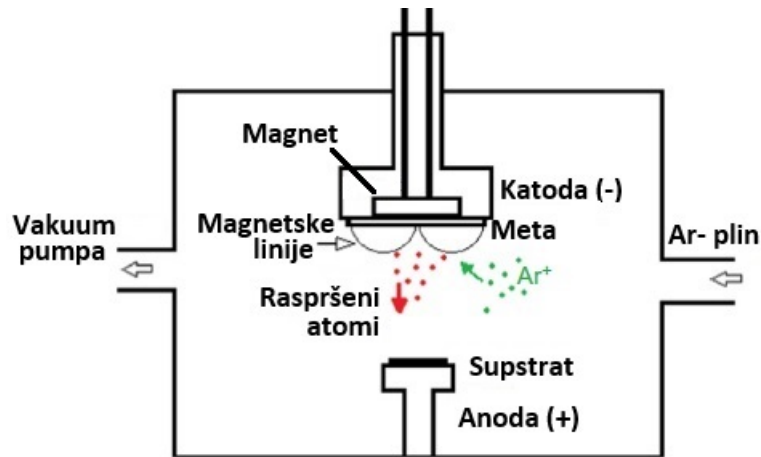
Slika 5.3: Prikaz metode taloženja raspršenih atoma [1].

Proces se odvija u vakuumskoj komori koja sadrži inertni plin, najčešće argon.

Negativno nabijena katoda omogućuje slobodnim elektronima da se sudare sa atomima argona te ga ioniziraju. Pozitivno nabijeni ioni argona se gibaju prema katodi te meta (uzorak) biva bombardirana sa ionima argona. Atomi izlaze iz mete te dolaze do supstrata gdje se talože i kondenziraju te tako nastane tanki film materijala na supstratu.

Magnetronsko raspršivanje koristi još magnete koji se nalaze iza negativno nabijene katode kao što je prikazano na slici 5.4. Linije magnetskog polja su najčešće u obliku koncentričnih kružnica.

Slobodni elektroni sada slijede linije magnetskog polja, sudarajući se još više sa atomima argona u prostoru oko katode. Tako se povećava ionizacija argona što dovodi do povećanja nastanka tankog filma (veća je brzina taloženja atoma).



Slika 5.4: Prikaz magnetronskog raspršivanja [5].

Ovom metodom je bio uspješno sintetiziran tanki film od AlMoNbSiTaTiVZr slitine koji je imao svojstvo difuzijske barijere između Cu i Si [5].

Također su bile razvijene nitridne prevlake od AlCrNbSiTiV slitine koje su imale tvrdoću veću od 40 GPa te se njihova tvrdoća nije smanjivala s temperaturom čak i do 1000 °C [5].

6 Električna svojstva

Električna vodljivost jedna je od značajnih svojstva materijala. Električnu vodljivost određuju općenito dva fenomena- raspršenje elektrona na nepravilnostima kristalne rešetke u što ubrajamo i nečistoće u kemijskom sastavu i raspršenja elektrona na fononima.

Mehanizam električne vodljivosti je suvišen složen da bismo ga mogli egzaktno opisati, stoga se taj problem tretira različitim aproksimativnim metodama. U ovom poglavlju opisat ćemo Drudeov model električne vodljivosti.

Drude je 1900. godine svojim modelom pokušao objasniti električnu vodljivost u metalima. On je primjenio model idealog plina na elektrone koji se gibaju spram pozadine nepokretnih metalnih iona.

Razmotrit ćemo najprije gibanje elektrona dok na njih ne djeluje vanjsko električno polje. Također, radi jednostavnosti, pretpostavit ćemo da se svi elektroni gibaju sa istim iznosom brzine. Kako su brzine elektrona nasumično orijentirane u svim mogućim smjerovima, tako je vektorski zbroj brzina svih elektrona jednak nuli. Ukoliko se uspostavi konstantno vanjsko električno polje \vec{E} , tada dolazi do promjene brzine elektrona što možemo izraziti jednadžbom gibanja:

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{E} \quad (6.1)$$

gdje je m masa elektrona, a e je iznos elektronskog naboja. Integracijom jednadžbe (6.1) od t_1 do t_2 uz oznake

$$\vec{u} = \vec{v}(t_2) - \vec{v}(t_1) \quad (6.2)$$

$$\Delta t = t_2 - t_1 \quad (6.3)$$

dobivamo:

$$\vec{u} = -\frac{e}{m}\vec{E}\Delta t \quad (6.4)$$

Ukupna brzina elektrona sada sadrži dva doprinosa:

$$\vec{v}' = \vec{v} + \vec{u} \quad (6.5)$$

gdje je \vec{v} nasumična brzina elektrona kada nema vanjskog polja, a \vec{u} je usmjerena brzina čiji smjer ovisi o smjeru vanjskog polja a nazivamo ju driftna brzina.

S obzirom da se elektroni raspršuju na atomima rešetke, oni gube ubrzanje dobiveno od vanjskog polja. Vrijeme efektivnog ubrzavanja elektrona je jednako vremenskom razmaku između dva uzastopna sudara. To vrijeme nazivamo relaksacijskim vremenom i označavamo ga sa τ .

Tada je prosječna driftna brzina dana izrazom:

$$\vec{u} = -\frac{e\vec{E}\tau}{m} \quad (6.6)$$

Gustoća struje jednaka je umnošku prosječne driftne brzine i koncentracije elektronskog naboja:

$$\vec{j} = -en\vec{u} = n\frac{e^2\tau\vec{E}}{m} \quad (6.7)$$

gdje je n koncentracija elektrona. Izraz

$$\vec{j} = \sigma\vec{E} \quad (6.8)$$

se naziva Ohmov zakon, a konstanta σ naziva se električna vodljivost, $\sigma = ne^2\tau/m$.

S obzirom na vođenje električne struje, materijale dijelimo na vodiče, poluvodiče te izolatore. Vodiči imaju velik broj slobodnih elektrona pri čemu imaju i veliku električnu vodljivost. Kod izolatora elektroni su vezani uz atome te im je električna vodljivost manja od vodiča. Poluvodiči imaju električna svojstva koja se nalaze između električnih vodiča i izolatora. Materijal koji ima veliku električnu vodljivost je dobar vodič električne struje.

Kod metala se povećanjem temperature električna vodljivost smanjuje, nasuprot poluvodičima u kojima povišenje temperature naglo povećava električnu vodljivost. Pri sobnim temperaturama električna vodljivost tipičnog metala je $10^7 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$, a u poluvodičima ona varira od 10^{-5} do $10^5 \Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$.

Još jedno važno svojstvo materijala je njegova električna otpornost. Električna otpornost je definirana kao recipročna vrijednost električne vodljivosti:

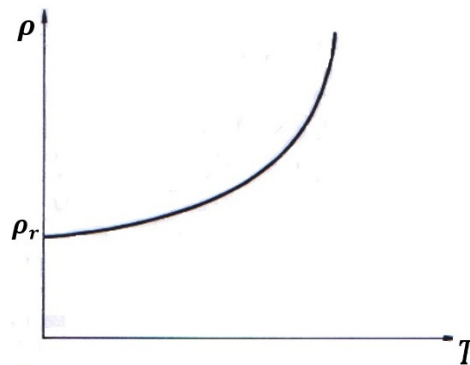
$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (6.9)$$

Prema Drudeovom modelu uzrok otporu su raspršenja elektrona na atomima rešetke. Međutim, kvantna mehanika je kasnije pokazala nedostatke ovog modela. Električni

otpor materijala nije povezan sa raspršenjima na atomima rešetke, već ovisi o nečistoćama, defektima i raspršenjima elektrona na fononima(modovi titranja kristalne rešetke).

Tako je otpornost metala, prema Matthiessenovu pravilu, jednaka zbroju temperaturnog ovisnog člana ρ_f (fononski doprinos) i člana ρ_r (doprinos od defekata) koji se još naziva i rezidualni otpor i ne ovisi o temperaturi:

$$\rho = \rho_f + \rho_r \quad (6.10)$$



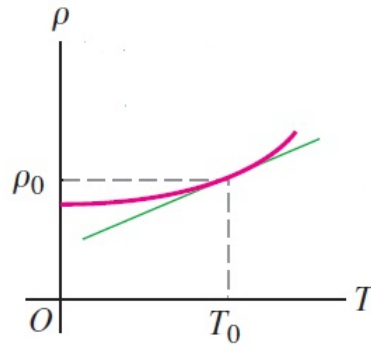
Slika 6.1: Temperaturna ovisnost otpornosti metala [6].

Slika 6.1 prikazuje otpornost metala u ovisnosti o temperaturi. Na niskim temperaturama dominira raspršenje na defektima dok na visokim temperaturama je dominantno raspršenje na fononima.

Također pri visokim temperaturama je otpornost metala proporcionalna s temperaturom $\rho(T) \sim T$. Na malom temperaturnom području(do 373 K) otpornost metala je dana jednadžbom:

$$\rho(T) = \rho_0(1 + \alpha(T - T_0)) \quad (6.11)$$

gdje je ρ_0 otpornost na referentnoj temperaturi T_0 koja se uzima kao 273 K ili 293 K a α je temperaturni koeficijent otpornosti.

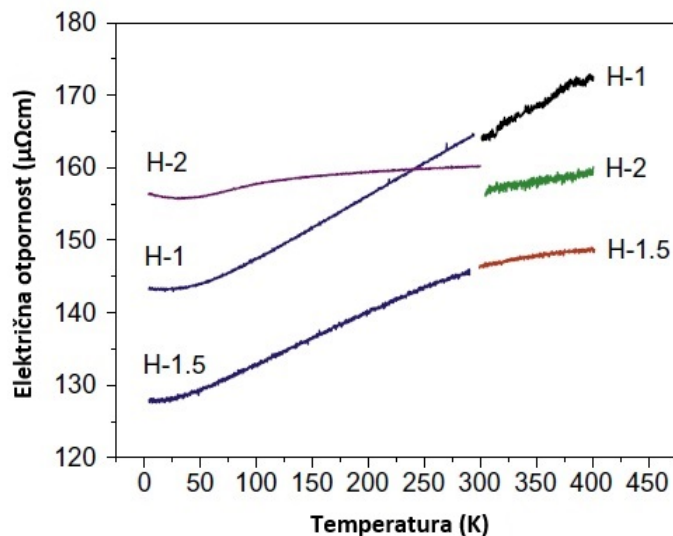


Slika 6.2: Temperaturna ovisnost otpornosti metala gdje je linearna ovisnost otpornosti o temperaturi prikazana zelenom krivuljom [7].

Za metale i legure je temperaturni koeficijent otpornosti pozitivan što znači da s povišenjem temperature raste i otpor vodiča. Grafit ima negativni temperaturni koeficijent otpornosti, što znači da se s povišenjem temperature njegov otpor smanjuje. Što je veća otpornost nekog materijala to materijal loše provodi električnu struju. Tako vodiči na sobnoj temperaturi imaju otpornost $10^{-8} \Omega \text{ m}$ dok izolatori imaju otpornosti od 10^8 do $10^{14} \Omega \text{ m}$.

Općenito, visokoentropijske slitine imaju električne otpornosti između 100 i 200 $\mu\Omega \text{ cm}$ [5]. Ove vrijednosti su za jedan do dva reda veličine veće od vrijednosti za mnoge konvencionalne slitine. Velika električna otpornost visokoentropijskih slitina je uzrokovana jakom deformacijom kristalne rešetke na kojoj se elektroni efikasno raspršuju.

Prva istraživanja električnih svojstava visokoentropijskih slitina bila su provedena na $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ slitini, gdje se udio aluminija mijenjao između $0 \leq x \leq 2$.



Slika 6.3: Električna otpornost $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ slitine koja je označena kao H-x [5].

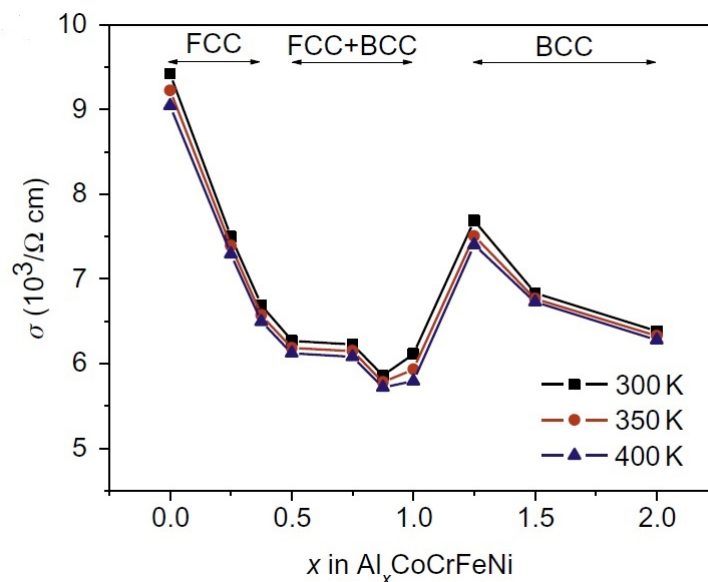
Iz slike 6.3 se vidi da električna otpornost svake H-x slitine je približno linearna funkcija temperature sa malim pozitivnim nagibom u temperaturnom području 298-400 K, jedino H-1(x=1) slitina ima veći nagib.

Kao i kod konvencionalnih slitina, otpornost visokoentropijskih slitina raste s temperaturom. Osim toga nagib krivulje otpornosti, tj. temperaturni koeficijent otpornosti, je općenito red veličine manji nego kod konvencionalnih slitina [5]. Razlog tome je da efekt toplinske vibracije, koji uzrokuje raspršenje elektrona, postaje relativno manji u usporedbi sa efektom izobličenja kristalne rešetke.

Kako bi dodatno smanjili temperaturni koeficijent otpornosti, Chen i suradnici [5] su modificirali $\text{Al}_2\text{CoCrFeNi}$ slitinu u $\text{Al}_{2.08}\text{CoCrFeNi}$ slitinu i otkrili da ta slitina ima jako niski temperaturni koeficijent otpornosti. Vrijednosti električne otpornosti ove slitine na 4.2 i 300 K su bile 117.24 i $119.90 \mu\Omega \text{ cm}$.

Ovakva sklonost niskom temperaturnom koeficijentu otpornosti može poslužiti kao baza za razvijanje visokoentropijskih slitina sa još nižim temperaturnim koeficijentima otpornosti. Takve visokoentropijske slitine bi se koristile kao precizni otpornici u posebnim primjenama.

Električna vodljivost $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ slitine dana je na slici 6.4.



Slika 6.4: Električna vodljivost $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ slitine u ovisnosti o x(udio aluminija) [5].

Promjena električne vodljivosti $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ slitine u ovisnosti o x može se podijeliti u tri područja koja se odnose na faze konstituenata [5]: FCC u području $0 \leq x \leq 0.375$, BCC $1.25 \leq x \leq 2$ i FCC+BCC $0.375 < x < 1.25$. Električna vodljivost se smanjuje

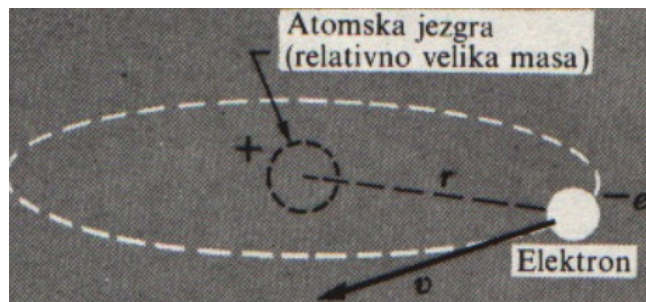
kako raste x u FCC i BCC području te ima minimum u FCC+BCC području. Ovo se objašnjava činjenicom da veća količina aluminija uzrokuje jaku deformaciju kristalne rešetke i raspršenje elektrona. Nadalje BCC faza ima veću vodljivost od FCC faze nakon ekstrapolacije krivulje FCC faze prema većim vrijednostima x zbog većeg srednjeg slobodnog puta elektrona koji je prisutan u BCC strukturi.

U suštini, razumijevanje električnih svojstava visokoentropijskih slitina je uglavnom bazirano na $Al_xCoCrFeNi$ slitinama. Te slitine imaju električne otpornosti u rasponu od 120 do 175 $\mu\Omega$ cm kod 4.2 i 400 K [5]. Također njihove električne otpornosti rastu s temperaturom, dok im je temperaturni koeficijent otpornosti prilično nizak.

7 Magnetska svojstva

Magnetizam je pojava koju primjećujemo kao privlačenje ili odbijanje između magneta i sličnih materijala. Eksperimentalno je bilo utvrđeno da magnetsko polje nastaje kao posljedica struje kroz vodič, tj. kao posljedica naboja u gibanju. Danas znamo da su materijali sastavljeni od atoma, te da se atom sastoji od pozitivne jezgre koja je okružena negativnim elektronima.

Da bismo opisali magnetizam mikroskopski, radi jednostavnosti promatrat ćemo model atoma u kojem se elektron gibao brzinom v po kružnoj putanji radijusa r oko jezgre.

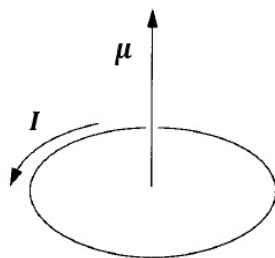


Slika 7.1: Model atoma u kojem se elektron gibao brzinom v po kružnoj putanji [8].

Budući da elektron načini $v/2\pi r$ okreta u sekundi oko jezgre, struju koju on stvara iznosi:

$$I = \frac{ev}{2\pi r} \quad (7.1)$$

Elektron koji kruži u putanji jednim smjerom jednakovaljan je strujnoj petlji kojom teče ista struja, ali u suprotnom smjeru kao što slika 7.2 prikazuje.



Slika 7.2: Magnetski moment jednak je umnošku struje i površine kruga [8].

Struja I proizvodi magnetski dipolni moment:

$$\mu = IA \quad (7.2)$$

gdje je A površina petlje. Stoga je polje elektrona na većim udaljenostima polje magnetskog dipola koji ima moment:

$$\mu = \pi r^2 I = \frac{evr}{2} \quad (7.3)$$

Kako elektron kruži oko jezgre, iznos njegove kutne količine gibanja dan je izrazom:

$$L = mvr \quad (7.4)$$

gdje je m masa elektrona. Prema slici 7.1 njegova kutna količina gibanja je usmjerena prema dolje. Kako se umnožak vr nalazi u izrazu za μ i L , te ako se uzme usmjerenost tih vektora onda vrijedi:

$$\vec{\mu}_L = -\frac{e\vec{L}}{2m} \quad (7.5)$$

Izraz (7.16) se naziva orbitalni magnetski dipolni moment elektrona. Konstanta proporcionalnosti $\frac{-e}{2m}$ se naziva giromagnetski omjer i označava se sa γ .

Elektron posjeduje i spin \vec{S} koji također doprinosi magnetskom momentu. Spinski magnetski dipolni moment elektrona jest:

$$\vec{\mu}_S = -\frac{e\vec{S}}{m} \quad (7.6)$$

U atomima se doprinosi pojedinih elektrona zbrajaju u rezultatni magnetski dipolni moment. U potpuno popunjenim energijskim podljuskama atoma, magnetsko djelovanje elektrona se poništava tako da samo atomi sa djelomično popunjenim podljuskama

moгу imati stalni magnetski moment u odsustvu vanjskog magnetskog polja. Osim elektrona, ukupnom magnetskom dipolnom momentu atoma pridonosi i jezgra. Međutim, zbog svoje velike mase magnetski učenici jezgre se mogu zanemariti.

Ovime smo pokazali i objasnili mikroskopski opis magnetizma u materijalima bez prisutva vanjskog polja. U vanjskom magnetskom polju materijali se magnetiziraju. Stupanj magnetizacije materijala karakterizira vektor magnetizacije \vec{M} . Magnetizacija nastaje djelovanjem elementarnih magnetskih dipola, a definira se kao rezultatni dipolni moment jediničnog volumena.¹

Ukupno polje u materijalu je tada:

$$\vec{B} = \vec{B}_0 + \mu_0 \vec{M} \quad (7.7)$$

gdje je B_0 vanjsko magnetsko polje, $\mu_0 M$ je polje nastalo magnetizacijom a μ_0 je magnetska permeabilnost vakuuma.

Za većinu materijala je magnetizacija proporcionalna vanjskom polju, ali se ne zapisuje preko vanjskog polja B_0 nego se općenito zapisuje preko magnetizirajućeg polja H :²

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H} \quad (7.8)$$

gdje je χ_m magnetska susceptibilnost te ovisi o svojstvima materijala. Između magnetizirajućeg polja H i vanjskog magnetskog polja B_0 u materijalu vrijedi relacija:

$$\vec{B}_0 = \mu \vec{H} \quad (7.9)$$

gdje je μ magnetska permeabilnost i $\mu = \mu_0 \mu_r$ gdje je μ_r relativna magnetska permeabilnost koja je definirana:

$$\mu_r = 1 + \chi_m \quad (7.10)$$

Različiti materijali se različito ponašaju pod utjecajem magnetskog polja te prema vrijednosti χ_m ih možemo podijeliti na dijamagnete, feromagnete i paramagnete.

¹Također se magnetizacija može definirati kao i magnetski moment po jedinici mase pa se tada zove masena magnetizacija

²Iako se u različitim literaturama polje H navodi kao magnetsko polje a B kao magnetska indukcija, u ovom diplomskom radu polje H ćemo nazivati magnetizirajuće polje a polje B magnetsko polje.

7.1 Dijamagnetizam

Dijamagnetizam je općenito svojstvo svih materijala, ali je taj efekt slab te ga često zasjenjuje neko jače magnetsko djelovanje.

Dijamagnetizam nastaje djelovanjem magnetskog polja na orbitalnu elektronsku valnu funkciju. Vanjsko magnetsko polje utječe na gibanje elektrona oko jezgre te ono proizvodi dodatnu električnu struju. Inducirana struja stvara magnetski dipolni moment, a on se prema Lenzovom pravilu postavlja u suprotnom smjeru od vanjskog magnetskog polja te je magnetska susceptibilnost negativna:

$$\vec{M} = \chi_d \vec{H} \quad \chi_d < 0 \quad (7.11)$$

Primjenom klasične ili kvantne teorije dobije se izraz za dijamagnetsku susceptibilnost vezanih elektrona:

$$\chi_d = -\frac{e^2 N Z \mu_0}{6m} \bar{r}^2 \quad (7.12)$$

gdje je N koncentracija atoma, Z je broj elektrona u atomu, m masa elektrona a \bar{r}^2 je srednja kvadratna udaljenost elektrona od jezgre u ravnini okomitoj na magnetsko polje.

U metalima, doprinos dijamagnetizmu dolazi i od slobodnih elektrona:

$$\chi_d = -\frac{1}{3} \mu_B^2 \mu_0 g_F \quad (7.13)$$

gdje je μ_B je Bohrov magneton, a g_F je gustoća stanja na Fermijevoj energiji.

7.2 Paramagnetizam

Paramagnetizam se javlja kod materijala kod kojih je resultantni magnetski dipolni moment atoma različit od nule. Takvi materijali su sačinjeni od atoma sa djelomično popunjenim vanjskim ljuskama tako da posjeduju vlastiti magnetski dipolni moment. Potencijalna energija magnetskog dipola $\vec{\mu}$ u magnetskom polju \vec{B} jest:

$$E = -\vec{\mu} \vec{B} \quad (7.14)$$

Energija dipola biti će najniža ako su vektori $\vec{\mu}$ i \vec{B} paralelni.

Težeći stanju minimalne energije, mnoštvo dipola u magnetskom polju se nastoji ori-

jentirat u smjeru polja. To rezultira paramagnetizmom materijala. Susceptibilnost je pozitivna $\chi_p > 0$.

Paramagnetska susceptibilnost vezanih elektrona dana je Curieovim zakonom i iznosi:

$$\chi_p = \frac{\mu_0 N \mu_B^2 g^2 J(J+1)}{3k_B T} \quad (7.15)$$

gdje je k_B Boltzmanova konstanta, N je koncentracija atoma, g je Landeov faktor, J je kvantni broj.

Iz jednadžbe (7.26) se vidi da je atomska paramagnetska susceptibilnost obrnuto proporcionalna s temperaturom. Povišenjem temperature raste odstupanje dipola od paralelne orijentacije te se smanjuje paramagnetska susceptibilnost. Tako pri sobnoj temperaturi, tipična vrijednost za χ_p je oko 10^{-3} a za χ_d je oko 10^{-5} što pokazuje da su paramagnetski efekti za dva reda veličine veći od dijamagnetskih efekata.

Također, i ovdje imamo doprinos paramagnetizmu od slobodnih elektrona. Paramagnetska susceptibilnost slobodnih elektrona se još naziva i Paulijeva susceptibilnost (rezultat je djelovanja magnetskog polja na elektronski spin) te je dana izrazom:

$$\chi_p = \mu_B^2 \mu_0 g_F \quad (7.16)$$

7.3 Feromagnetizam

Željezo, nikal, kobalt i neki rijetki metali posjeduju jedinstveno magnetsko svojstvo koje se naziva feromagnetizam. Za razliku od dijamagneta i paramagneta, feromagnete karakterizira spontana tendencija paralelnog svrstavanja magnetskih dipola i bez djelovanja vanjskog magnetskog polja.

Unutrašnjost feromagneta je sastavljena od sitnih područja koja nazivamo domenama. U svakoj domeni postoji uređena orijentacija dipola, ali su orijentacije domena nasumične te materijal kao cjelina nema svojstva permanentnog magneta.

Stavimo li takav uzorak u vanjsko magnetsko polje, dolazi do pojave dva efekta: 1) magnetski dipoli u svim domenama djelomično se zakreću u smjeru polja, 2) domene čija je magnetizacija već usmjerena u smjeru vanjskog polja rastu na račun susjednih domena.

Proces magnetiziranja feromagnetnih uzoraka opisan je krivuljom histereze (sl.7.7).

Povećanjem vanjskog polja B_0 raste broj domena u kojima je spontana magnetizacija postavljena paralelno sa smjerom polja. U dovoljno jakom polju u svim domenama će

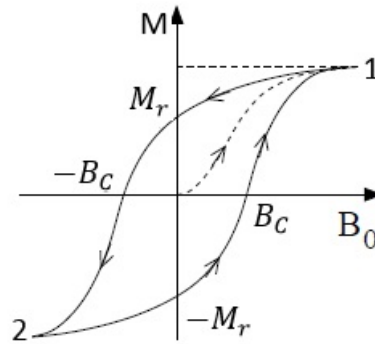
spontane magnetizacije biti paralelne s vanjskim poljem što dovodi do zasićenja magnetizacije uzorka (točka 1). Tada govorimo o magnetizaciji saturacije.

Smanjujemo li vanjsko polje, smanjivat će se i magnetizacija jer će sve veći broj domena nasumice orijentirati svoje magnetizacije.

Međutim pri $B_0=0$ neke domene će zadržati paralelnu orijentaciju spontane magnetizacije tako da magnetizacija uzorka ne iščezava nego imamo remanentnu magnetizaciju M_r . Da bi se uzorak demagnetizirao potrebno je primijeniti dovoljno jako magnetsko polje suprotnog smjera, $-B_c$. To polje nazivamo koercitivno polje.

Daljnijim povećanjem vrijednosti negativnog magnetskog polja raste i magnetizacija uzorka jer dolazi do preusmjerenja dipola i domena u drugom smjeru te postiže maksimalnu vrijednost u točki 2. Slabljenjem magnetskog polja magnetizacija opada i preostaje negativna remanentna magnetizacija, $-M_r$ pri $B_0=0$. Nju možemo ukloniti primjenom koercitivnog polja, B_c u suprotnom smjeru. Daljnijim povećanjem polja dolazimo ponovno do točke 1.

Feromagneti koji imaju široku krivulju histereze zovu se tvrdi feromagneti, a koji imaju usku krivulju histereze se zovu meki feromagneti.



Slika 7.3: Krivulja histereze [7].

Uzrok feromagnetizma nalazi se u spinskom međudjelovanju. Potencijalna energija spinskog međudjelovanja je dana izrazom:

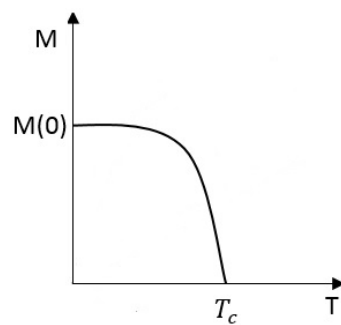
$$E_{ij} = -2A_{ij}\vec{S}_i\vec{S}_j \quad (7.17)$$

gdje su S_i i S_j spinovi i-tog i j-tog atoma, A_{ij} je integral izmjene koji je povezan s prekrivanjem valnih funkcija elektrona na atomu i i atomu j . Ako vrijedi:

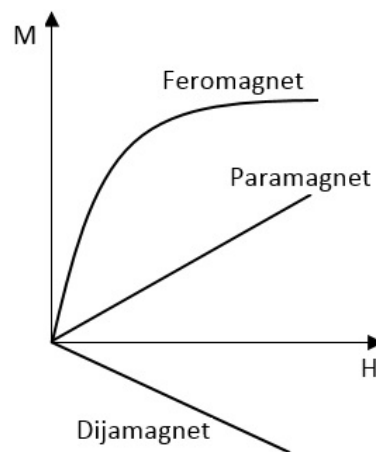
$$A_{ij} > 0 \quad (7.18)$$

tada će u najnižem energijskom stanju sustava spinovi atoma biti orijentirani paralelno, te dobijemo pojavu feromagnetizma. U svim feromagnetima integral izmjene mora biti pozitivan.

Unutrašnje uređenje feromagneta ovisi o temperaturi. Pri temperaturi apsolutne nule uređenje feromagneta je maksimalno jer su tada svi dipoli postavljeni paralelno. Povišenjem temperature sve će se veći broj dipola odkloniti od paralelnog usmjerenja. Time se smanjuje spontana magnetizacija (sl.7.8). Konačno, pri Curieovoj temperaturi T_c spontana magnetizacija potpuno iščezava i feromagnet se ponašaju poput paramagneta.



Slika 7.4: Ovisnost spontane magnetizacije feromagneta o temperaturi [6].



Slika 7.5: Ovisnost magnetizacije o magnetizirajućem polju za dija, para i feromagnetske materijale, nagib pravca kod dija i paramagneta predstavlja magnetsku susceptibilnost [9].

7.4 Magnetska svojstva visokoentropijskih slitina

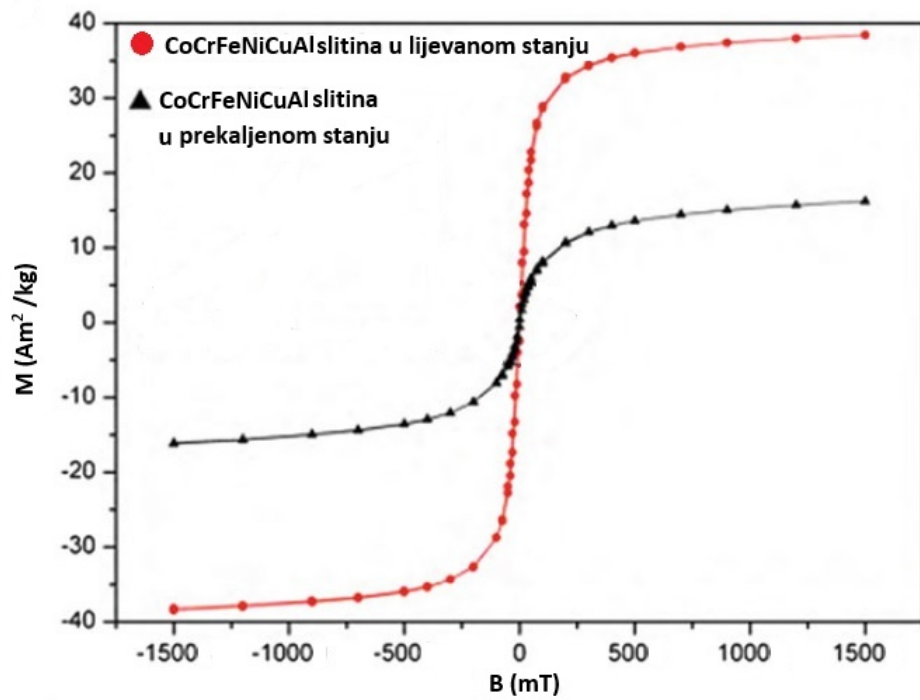
Kako visokoentropijske slitine posjeduju dobra električna svojstva, za očekivati je da posjeduju i dobra magnetska svojstva.

Željezo, nikel i kobalt su glavni elementi koji pridonose feromagnetizmu u nekoj slitini, te su istraživanja o magnetskim svojstvima visokoentropijskih slitina bazirana na slitinama izvedenih iz tih elemenata. Prikladan izbor i količina tih elemenata te dodavanje ostalih elemenata u visokoentropijske slitine može proizvesti feromagnetizam i ostala magnetska svojstva.

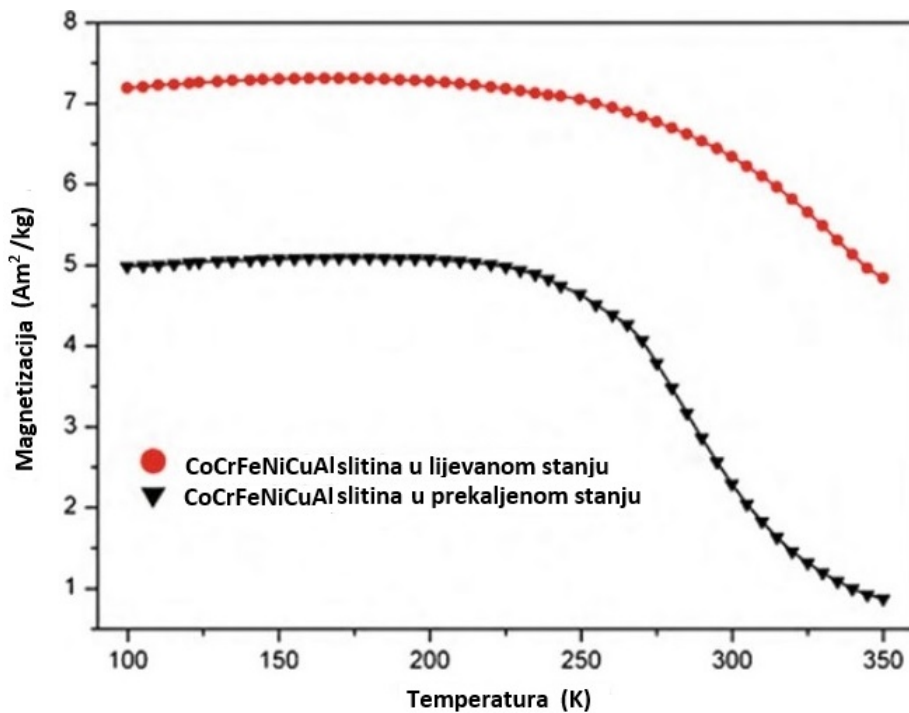
Tako je 2012. godine [5] bilo otkriveno da $\text{AlCoCrFeNb}_x\text{Ni}$ ($x=0,0.1,0.25,0.5,0.75$) slitine pokazuju feromagnetska svojstva. Sa povećanjem niobija, magnetizacije saturacije i remanentne magnetizacije se smanjuju. Remanentna magnetizacija M_r postiže maksimalnu vrijednost za $\text{AlCoCrFeNb}_{0.1}\text{Ni}$ slitinu koja iznosi $6.106 \text{ Am}^2/\text{kg}$.³

AlCoCrCuFeNi visokoentropijska slitina, koja se jako istražuje u svijetu visokoentropijskih slitina, pokazala je da posjeduje feromagnetsko ponašanje [1]. U lijevanom i prekaljenom stanju te slitine imaju jako visoke magnetizacije saturacije i prolaze feromagnetski prijelaz kao što je prikazano na slikama 7.6 i 7.7. Nakon prekaljivanja magnetizacija saturacije M_s se smanjila sa 38.178 na 16.082 Am^2/kg što je bilo prepisano transformaciji faze.

³u ovom potpoglavlju upotrebljavat ćemo masenu magnetizaciju koju izražavamo u Am^2/kg .



Slika 7.6: Krivulja histereze AlCoCrFeNi slitine u prekaljenom i lijevanom stanju [1].



Slika 7.7: Temperaturna ovisnost magnetizacije AlCoCrFeNi slitine u prekaljenom i lijevanom stanju [1].

Većina visokoentropijskih slitina su mekani magnetski materijali s koercitivnim poljem manjim od 100 Oe, iako neki mogu imati veća koercitivna polja do 250 Oe [10] (mjerna jedinica magnetizirajućeg polja je Oersted u Gaussovom sustavu jedinica). Veća koercitivna polja povezana su s finijom mikrostrukturom, slično kao kod konvencionalnih magnetskih materijala.

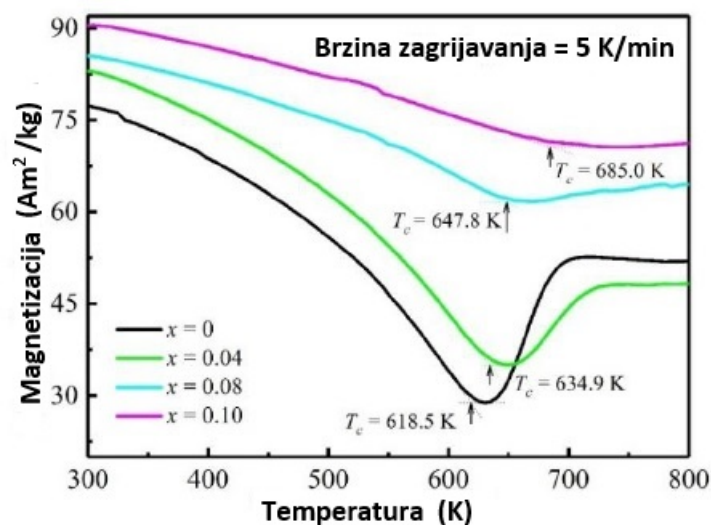
Primjer mekog magneta je $\text{FeCoNi}(\text{CuAl})_{0.8}\text{Sn}_x$ visokoentropijska slitina gdje je $0 \leq x \leq 0.10$.

| x(udio kositra u slitini) | M_s (Am^2/kg) | B_c (mT) |
|---------------------------|-----------------------------------|------------|
| 0 | 78.6 | 0.4 |
| 0.02 | 80.6 | 0.5 |
| 0.04 | 82.2 | 0.6 |
| 0.06 | 84.4 | 0.7 |
| 0.08 | 86.1 | 0.9 |
| 0.1 | 88.8 | 1.3 |

Tablica 7.1: Magnetski parametri $\text{FeCoNi}(\text{CuAl})_{0.8}\text{Sn}_x$ slitine [10].

Sa tablice 7.1 vidimo da povećanjem koncentracije kositra vrijednost magnetizacije saturacije povećava se s $78.6 \text{ Am}^2/\text{kg}$ na $88.8 \text{ Am}^2/\text{kg}$ [10] što je povećanje od 13 %, također rastu i vrijednosti koercitivnog polja B_c .

Objašnjenja ovih rezultata se mogu protumačiti zbog povećanja volumnog udjela BCC faze i smanjenja volumnog udjela FCC faze. Difrakcijom X-zraka je bilo pokazano da povećanjem kositra, BCC faza postaje dominantnija od FCC faze [10].



Slika 7.8: Ovisnost magnetizacije saturacije o temperaturi $\text{FeCoNi}(\text{CuAl})_{0.8}\text{Sn}_x$ slitine ($0 \leq x \leq 0.10$) [10].

Slika 7.8 pokazuje temperaturnu ovisnost magnetizacije saturacije $\text{FeCoNi}(\text{CuAl})_{0.8}\text{Sn}_x$ slitine mjerenu u vanjskom magnetskom polju od 1 T.

Može se vidjeti da se magnetizacija $\text{FeCoNi}(\text{CuAl})_{0.8}$ slitine prvo smanjuje s povećanjem temperature te ima minimum od $28.9 \text{ Am}^2/\text{kg}$ na 630.4 K [10]. Zatim se vrijednost povećava te na 706 K postigne konstantnu vrijednost od $52 \text{ Am}^2/\text{kg}$. Bitno je uočiti da magnetizacija ne padne na vrijednost nula u najnižoj točki. To znači da postoji faza sa većom Curievom temperaturom u slitini.

Difrakcijom X-zraka se vidjelo da postoji jedan difrakcijski maksimum $\text{FeCoNi}(\text{CuAl})_{0.8}$ slitine gdje dolazi do transformacije FCC faze u BCC fazu [10].

Može se stoga zaključiti, da su Curieve temperature BCC faze znatno veće od FCC faze kod $\text{FeCoNi}(\text{CuAl})_{0.8}$ slitine. To znači da FCC faza pokazuje paramagnetsko ponašanje dok BCC faza pokazuje i dalje feromagnetsko ponašanje sa povećanjem temperature. Također, slika 7.8 nam pokazuje Curieve temperature (prikazane strelicama) FCC faze $\text{FeCoNi}(\text{CuAl})_{0.8}\text{Sn}_x$ slitine.

Povećanjem koncentracije Sn raste Curieva temperatura FCC faze. Za $x \geq 0.08$ Curieva temperatura FCC faze i dalje raste ali se magnetizacija jako malo mijenja s porastom temperature, zato jer se samo mali broj FCC faza pretvara u BCC fazu. Transformacija faza, od FCC faze sa malom Curievom temperaturom do BCC faze sa velikom Curievom temperaturom, će se događati na temperaturama od $600\text{-}700 \text{ K}$ [10]. To pruža mogućnost korištenja $\text{FeCoNi}(\text{CuAl})_{0.8}\text{Sn}_x$ slitina kao mekih magneta na visokim temperaturama.

Općenito, magnetizacija saturacije slitine ovisi uglavnom o sastavu i kristalnoj strukturi. Tako više magnetskih elemenata dovodi do veće magnetizacije saturacije, međutim elementi za legiranje mogu imati značajan utjecaj na magnetizaciju saturacije.

Primjerice, dodavanjem 25 % Cr slitini CoFeNi čini slitinu CoCrFeNi paramagnetskom [11]. Smatra se da je to uzrokovano magnetskim momentom kroma koji je anti-paralelan momentu Fe, Co, Ni (tj. prisutno je anti-paralelno magnetsko međudjelovanje) što dovodi do nestanka magnetizacije.

Dodavanjem Al i Cr slitini CoFeNi čini slitinu $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ ($0 \leq x \leq 2$) feromagnetskom na 5 K i 50 K ali paramagnetskom na 300 K zbog promjene u fazi slitine [10].

Također je bilo provedeno istraživanje kako količina Ti utječe na magnetska svojstva CoCrCuFeNiTi_x ($x=0,0.5,0.8$ i 1) visokoentropijske slitine. Bilo je uočeno da CoCrCuFeNi i $\text{CoCrCuFeNiTi}_{0.5}$ visokoentropijske slitine imaju nisku vrijednost magnetizacije

saturacije te su paramagnetske prirode [10].

Nedavno istraživanje [1] je pokazalo da $\text{FeCoNiAl}_{0.2}\text{Si}_{0.2}$ slitina pokazuje dobru kombinaciju svojstava što uključuje visoku magnetizaciju saturacije, visoku električnu otpornost ($69.5 \mu\Omega \text{ cm}$) i dobru kovnost što je čini potencijalnim mekim magnetskim materijalom. Međutim s povećanjem aluminija i silicija značajno se smanjuje magnetizacija saturacije što se pripisuje transformacijom FCC faze u BCC fazu.

8 Ostala svojstva

Visoka entropija miješanja je vrlo važna karakteristika jer pridonosi stvaranju multi-elementnih faza čvrstih otopina zbog čega visokoentropijske slitine posjeduju neka specijalna svojstva. Navedena svojstva u ovom poglavlju su obećavajuća za uporabu visokoentropijskih slitina u raznim područjima tehnike.

Mehanička svojstva ovise o sastavu i mikrostrukturi slitine. Tako je bilo objavljeno da primjerice za $\text{Al}_x\text{CoCrCuFeNi}$ slitinu dolazi do povećanja tvrdoće od 133 HV za $x=0$ do 655 HV za $x=3$ [5]. To povećanje u tvrdoći se pripisuje većem izobličenju kristalne rešetke jer je atom aluminija najveći od pripadnih konstituenata te stvara jake veze sa ostalim konstituentima.

Nadalje, visokoentropijske slitine posjeduju izvrsnu kombinaciju visoke tvrdoće i duktilnosti pri kompresiji. U usporedbi s tradicionalnim slitinama kao što je nehrđajući čelik, tvrdoća visokoentropijskih slitina je veća (sl.8.3).

Visokoentropijske slitine NbMoTaW i NbMoTaWV pokazuju izvanredne visokotemperaturne karakteristike zadržavajući dobru čvrstoću čak do 2000 K dok gotovo sve konvencionalne slitine gube čvrstoću na oko 1000 K [5].

Visokoentropijske slitine, posebno one koje sadže elemente poput Cu, Ti, Cr, Ni ili Co, pokazuju odličnu otpornost na koroziju u visokim koncentracijama sumporne, solne i dusične kiseline [12].

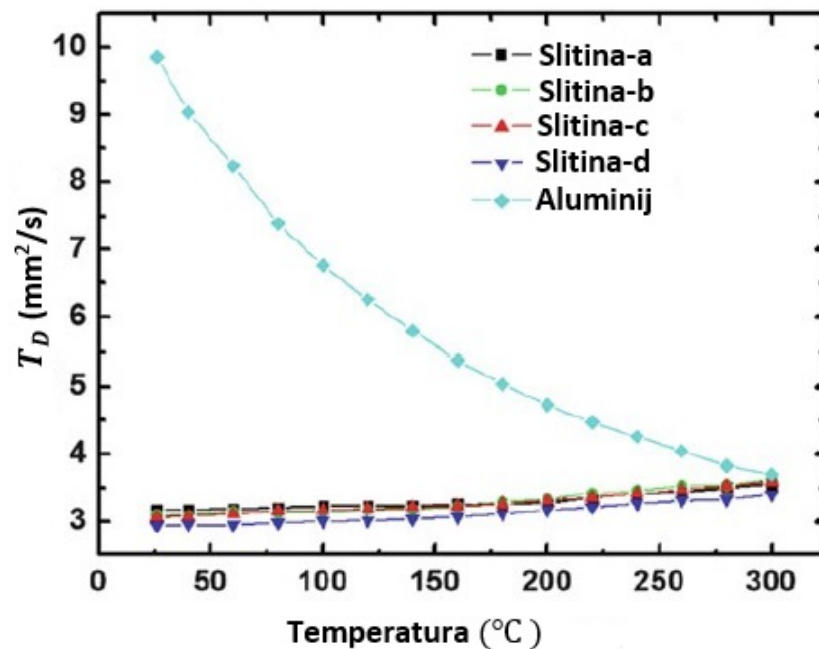
Nadalje, visokoentropijske slitine su, u usporedbi sa radijacijski stabilnim materijalima kao što su M316 nehrđajuće željezo ili čisti cirkonij vrlo otporne i na ionsko ozračivanje zadržavajući faznu stabilnost i nakon primljenih velikih doza zračenja [12].

Dodavanjem elemenata poput Al, Cr i Si u visokoentropijske slitine povećava se njihova otpornost na oksidaciju [12], zbog toga što ti elementi stvaraju oksidne slojeve na površini slitine na visokim temperaturama. Tako primjerice AlCoCrFeNi slitina pokazuje

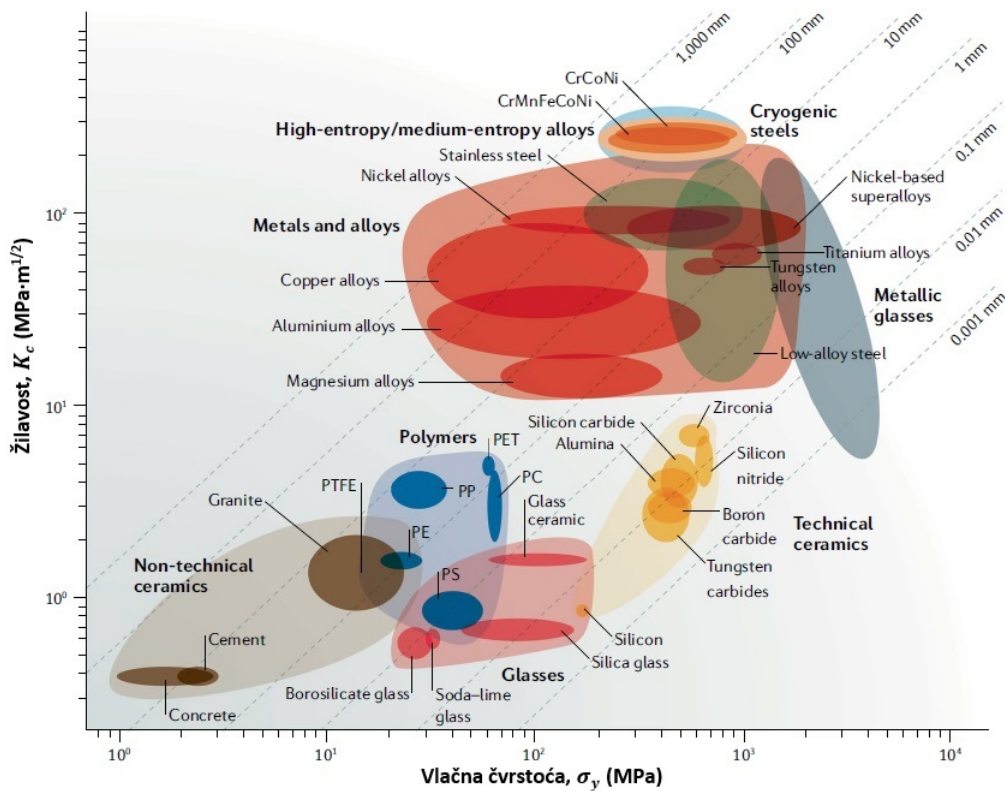
dobru otpornost na oksidaciju i do 1100 °C [12] .

Toplinska vodljivost visokoentropijskih slitina tipično se nalazi u rasponu od nekoliko desetaka pa i do manje od 1 W/mK [1]. Niska toplinska vodljivost kod visokoentropijskih slitina također je posljedica izobličenja kristalne rešetke koja znatno guši titranje kristalne strukture.

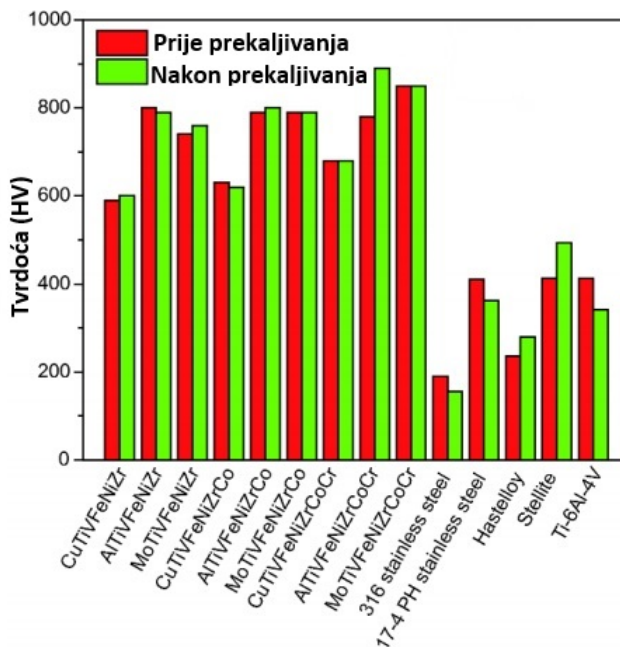
Iznad sobne temperature, toplinska vodljivost/difuzivnost visokoentropijskih slitina uglavnom se povećava s porastom temperature, što je u suprotnosti od većine čistih metala, npr aluminij (sl.8.1). Tako se povećani prijenos topline pri višim temperaturama u $Al_xCoCrFeNi$ slitini objašnjava povećanjem srednjeg slobodnog puta elektrona na višoj temperaturi zahvaljujući toplinskom širenju rešetke.



Slika 8.1: Toplinska difuzivnost kao funkcija temperature za neke visokoentropijske slitine i aluminij [13].



Slika 8.2: Graf ovisnosti žilavosti materijala o vlačnoj čvrstoći, gdje je vidljivo da srednjeentropijske te visokoentropijske slitine bazirane na CrCoNi elementima imaju najveću otpornost na oštećenja [14].



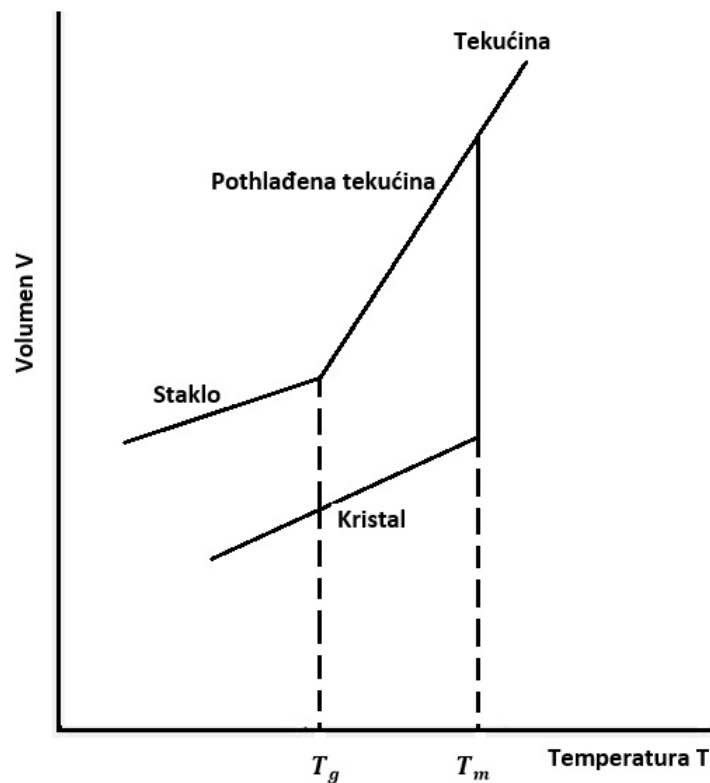
Slika 8.3: Usporedba tvrdoće između visokoentropijskih i konvencionalnih slitina u lijevanom i prekaljenom stanju [3].

9 Visokoentropijska metalna stakla

Metalna stakla predstavljaju metale ili metalne slitine amorfne strukture. Za razliku od kristala koji su karakterizirani regularnim rasporedom atoma ili molekula u čvorovima ili oko čvorova rešetke te imaju dugodosežno uređenje, u amorfnim tijelima, u koja spadaju i metalna stakla, raspored čestica je djelomično uređen.

Metalna stakla prolaze proces zvan staklasti prijelaz prikazan na slici 9.1. Prilikom hlađenja tekućine njezin volumen opada s padom temperature do točke taljenja T_m . Na temperaturi T_m dolazi do kristalizacije tekućine i daljnim spuštanjem temperature volumen opada i formira se kristal.

Međutim, dovoljno velike brzine hlađenja sprečavaju kristalizaciju tekućine tako da se zamrzne atomska konfiguracija koja postoji u tekućini. Tekućina postaje pothlađena i daljnim spuštanjem temperature ispod temperature taljenja, viskoznost tekućine se povećava. Kod temperature staklastog prelaza T_g nagib krivulje se mijenja kada pothlađena tekućina prelazi u staklo. Atomi u tekućini postaju tako čvrsto upakirani da se ne mogu više lako preurediti.



Slika 9.1: Promjena volumena kod procesa kristalizacije i staklastog prijelaza [15].

Iako su metalna stakla i visokoentropijske slitine multikomponentne te njihov sastav izgleda na prvi pogled sličan, te dvije klase materijala se baziraju na potpuno različitim konceptima.

Za visokoentropijske slitine potrebno je više od pet glavnih elemenata, dok se većina metalnih stakla temelje na jednom ili dva glavna elementa. Također metalna stakla su karakterizirana svojom amorfnom strukturom jer ona nisu termodinamički stabilna stanja, nego su dobivena kaljenjem sa brzinom hlađenja od $\sim 10^3$ K/s.

S druge strane visokoentropijske slitine su termodinamički stabilne i to slitine sa BCC i FCC strukturama se često spominju. Ova prihvaćena uvjerenja koja se tiču razlika između metalnih stakla i visokoentropijskih slitina bila su srušena pojavkom novih vrsta slitina koja su imala oba svojstva visokoentropijskih slitina i metalnih stakla (svojstva visokoentropijskih slitina za njihov sastav te svojstva metalnih stakla za njihove nekristalne strukture).

Nove slitine bilu su nazvane visokoentropijska metalna stakla. $\text{Cu}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}$ bila je prva takva slitina koja je bila objavljena 2002.godine [1]. Do danas je bilo nađeno nekoliko u nizu takvih slitina koje se klasificiraju kao visokoentropijska metalna stakla.

| Slitina | d_c/mm | Godina objavljenja |
|--|-----------------|---------------------------|
| $\text{Cu}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}$ | 1.5 | 2002 |
| $\text{Ca}_{20}(\text{Li}_{0.55}\text{Mg}_{0.45})_{20}\text{Sr}_{20}\text{Yb}_{20}\text{Zn}_{20}$ | 3 | 2011 |
| $\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{P}_{20}\text{Pd}_{20}\text{Pt}_{20}$ | 10 | 2011 |
| $\text{Ca}_{20}\text{Cu}_{10}\text{Mg}_{20}\text{Sr}_{20}\text{Yb}_{20}\text{Zn}_{10}$ | 5 | 2011 |
| $\text{Al}_{20}\text{Er}_{20}\text{Dy}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Tb}_{20}$ | 2 | 2011 |
| $\text{Be}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}$ | 3 | 2013 |
| $\text{Be}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}$ | >15 | 2014 |

Tablica 9.1: Visokoentropijska metalna stakla nađena do danas, d_c je maksimalna debljina uzorka [1].

Kao zaključak možemo reći da trenutna te nadolazeća visokoentropijska metalna stakla imaju potencijala da budu korišteni kao materijali za razne aplikacijske primjene u kojima su metalna stakla već zastarjela te otvore novo polje istraživanja pomoću jedinstvenih svojstava visokoentropijskih slitina i metalnih stakla u bliskoj budućnosti.

10 Moguće primjene visokoentropijskih slitina

Iako mnoge današnje napredne tehnike koriste konvencionalne slitine, razvoj konvencionalnih slitina te novih slitina sa jednim ili dva glavna elementa dosegno je svoju granicu krajem 20.stoljeća te uvijek postoji potražnja za materijalima sa boljim svojstvima. Ovakva saturacija dovela je do otežanog razvoja novih materijala koji bi imali bolja svojstva. Pod tim okolnostima, visokoentropijske slitine pružaju novu i veliku priliku.

Visokoentropijske slitine obuhvaćaju različite sustave s više od pet različitih elemenata u približno jednakim molarnim udjelima. To dobrinosi velikoj konfiguracijskoj entropiji te specijalnim svojstvima koje te slitine posjeduju. Tako znanstvenici smatraju da visokoentropijske slitine mogu zamijeniti mnoge konvencionalne materijale što u konačnici dovodi do uštede energije, uštede materijala, boljim svojstvima, smanjenju troškova.

Tako $\text{Al}_5\text{Cr}_{12}\text{Fe}_{35}\text{Mn}_{28}\text{Ni}_{20}$ slitina ima jednostavnu FCC strukturu. Na testiranjima je bilo pokazano da takva folija debljine $70\ \mu\text{m}$ ima tvrdoću od 360 HV te se može presaviti bez pucanja [1]. To pokazuje odličnu savitljivost. Ova slitina također pokazuje dobru otpornost na koroziju te ima dobru potencijalnu primjenu kao fleksibilna podloga u solarnim ćelijama i zaslonima.

Mnoge visokoentropijske slitine imaju izvrsna mehanička svojstva pod vlačnim opterećenjem u usporedbi s konvencionalnim superslitinama i nehrđajućim čelicima [1] što ih čini obećavajućim kandidatima za primjene u raznim konstrukcijama.

Slitina $\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_{0.5}$ pokazuje manju magnetizaciju i veću električnu otpornost nego Stelit 6 [1]. Također pokazuje veću otpornost na koroziju te bi se koristila kao komponenta električnih pumpi.

Visokoentropijske slitine bi se također mogle koristiti kao materijali za skladištenje vodika, kao materijali otporni na radijaciju, difuzijske barijere u elektronici, precizni otpornici, meki magnetski materijali te termoelektrični materijali [12].

Kao zaključak možemo reći da visokoentropijske slitine imaju potencijalne aplikacije u različitim poljima tehnike i očekuje se da će u budućnosti zamijeniti mnoge tradicionalne materijale.

11 Zaključak

Možemo sa sigurnošću reći da visokoentropijske slitine danas spadaju među najistraživanijim materijalima u znanosti i tehnici. Do danas je više od tisuće znanstvenih radova te nekoliko knjiga bilo objavljeno o visokoentropijskim slitinama koji pokrivaju gotovo sve aspekte istraživanja u ovom području.

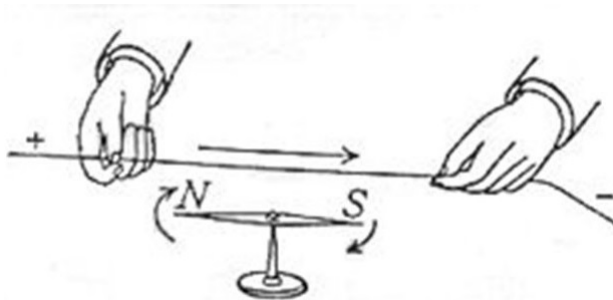
Zbog svojih izvrsnih svojstava, visokoentropijske slitine nude neograničene mogućnosti za nova otkrića kao i razvoj novih slitina te široku primjenu u područjima tehnike, znanosti pa i medicine.

Usprkos tome, naše znanje o visokoentropijskim slitinama je još uvijek nepotpuno (npr. mehanizmi koji stoje između jedinstvenih mehaničkih svojstava još nisu opisani kao i mehanizmi odgovorni za transformaciju faza) te je naše razumijevanje visokoentropijskih slitina samo vrh sante leda kojeg je potrebno istražiti te se nove pojave vezane uz ove slitine neprestano otkrivaju.

Za očekivati je da će nova istraživanja moći objasniti mehanizme koji stoje između takvih odličnih svojstava te nastanka takvih mikrostruktura. Na kraju možemo samo reći da visokoentropijske slitine čeka svijetla budućnost.

12 Metodički dio

Magnetsko polje električne struje u četverogodišnjem programu za fiziku se obrađuje kao obavezno nastavno gradivo u sklopu nastavne cjeline Magnetsko polje. Nastavna jedinica se obrađuje u 2. razredu srednje škole, prije čega se obrađuje nastavna cjelina Električna struja. Magnetsko polje električne struje je jedan od važnih koncepata u fizici. Prvu vezu između magnetizma i elektriciteta uočio je 1819. godine Oersted.



Slika 12.1: Prikaz Oerstedovog pokusa [16].

Magnetska igla od kompasa se nalazila u blizini vodiča kojim je tekla električna struja. On je učio da se magnetska igla zakreće kada se nalazi u blizini vodiča kojim teče električna struja te je otkrio da u prostoru oko vodiča postoji magnetsko polje koje taj vodič stvara.

Kako je električna struja usmjereno gibanje naboja tako je bilo zaključeno da svaki naboj pri gibanju stvara magnetsko polje. Također linije magnetskog polja su zatvorene krivulje, npr. kod ravnog vodiča linije magnetskog polja su u obliku koncentričnih kružnica.

Pokazalo se da je jakost magnetskog polja ravnog vodiča razmjerna jakosti struje kroz vodič a obrnuto razmjerna udaljenosti od vodiča:

$$B = \mu_0 \frac{I}{2\pi r} \quad (12.1)$$

gdje je I struja kroz vodič a r je udaljenost od vodiča, μ_0 je magnetska permeabilnost vakuumu.

Vrsta nastave je istraživački usmjerena nastava. Tu se naglašava interakcija između profesora i učenika te učenika međusobno. Na taj način su učenici aktivno uključeni u nastavi.

Također istraživački usmjerena nastava podrazumijeva razvijanje znanstvenog zaklju-

čivanja i razmišljanja kod učenika, također učenici bolje razumiju prirodu znanosti te fizičke pojave. Učenici u istraživački usmjerenoj nastavi traže odgovore na znanstvena pitanja, formuliraju i testiraju hipoteze, osmišljavaju pokuse te ih provode i svoje rezultate prezentiraju drugima i argumentirano ih brane.

Istraživački usmjerena nastava ima dobro definiranu strukturu nastavnog sata. U uvodnom dijelu se otvara problem tako da postavimo pitanje učenicima ili pokusom. Tako potičemo učenike na razmišljanje i prikupljamo njihove ideje i demonstriramo novu pojavu te opažamo njena ključna obilježja.

U središnjem dijelu sata se započinje istraživačkim pitanjem o pojavi koju promatramo. Ovdje učenici predlažu pokuse, osmišljavaju hipoteze, daju svoja predviđanja i zapisuju rezultate. Na kraju daju odgovor na istraživačko pitanje prema rezultatima istraživanja. U ovom dijelu sata se također učenike upoznaje sa znanstvenim metodama te učenici razvijaju važne sposobnosti i vještine.

U završnom dijelu se ispituje učeničko znanje pomoću konceptualnih pitanja i jednostavnih zadataka. Od nastavnih metoda bih koristio metodu razgovora-razredna rasprava, demonstraciju pokusa, metodu pisanja/crtanja, konceptualna pitanja s karticama.

ISHODI SATA:

FIZ SŠ B.3.1 Opisuje svojstva magneta i analizira vezu između električne struje i magnetizma.

- objašnjava Oerstedov pokus
- opisuje oblik linija magnetskog polja ravnog vodiča
- navodi o čemu ovisi magnetsko polje ravnog vodiča

FIZ SŠ B.3.9. Istražuje fizičke pojave.

- opisuje Oerstedov pokus
- opisuje pokus kojim je istražena ovisnost jakosti magnetskog polja vodiča o jakosti i smjeru struje kroz vodič
- opisuje pokus kojim je istražena ovisnost jakosti magnetskog polja vodiča o udaljenosti od žice
- opisuje pokus kojim je istražen oblik linija magnetskog polja ravnog vodiča

FIZ SŠ B.3.8. Rješava fizičke probleme.

- kvalitativno zaključuje o magnetskom polju električne struje u konceptualnim zadacima te primjenjuje pravilo desne ruke za određivanje smjera magnetskog polja kroz vodič kojim teče struja

MEĐUPREDMETNI ISHODI:

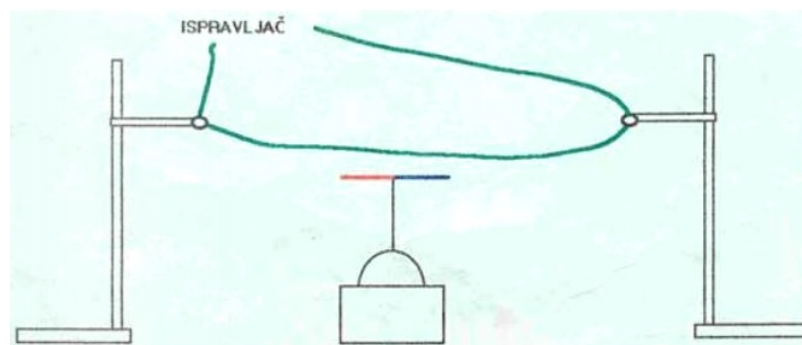
- uku A.3.4. 4. Kritičko mišljenje
- uku C.3.3. 3. Interes
- uku A.3.2. 2. Primjena strategija učenja i rješavanje problema
- uku B.3.1. 1. Planiranje
- uku B.3.2. 2. Praćenje
- uku B.1.4. 4. Samovrednovanje/ samoprocjena
- osr B.3.1. 1. Obrazlaže i uvažava potrebe i osjećaje drugih

TIJEK NASTAVNOG SATA

1) UVODNI DIO

Opservacijski pokus: Izvodim frontalno pred učenicima, izvodim ga tako da eksperimentalni postav bude jasno vidljiv. Pozovem učenike da se okupe oko jednog stola. Dugu žicu postavimo na stalke tako da jedan njen dio bude ravan i u smjeru sjever-jug. Ispod žice na stolić postavimo magnetsku iglu na postolju. Spojimo žicu na ispravljač te pustimo struju kroz žicu.

Skica pokusa:



Slika 12.2: Eksperimentalni postav Oerstedovog pokusa [17] .

Zatražim od učenika da skiciraju pokus, te zapišu svoja opažanja u bilježnice.

Što ste opazili?

Očekujem da učenici opaze kako se je magnetska igla zakrenula.

Zašto se je magnetska igla zakrenula?

Učenici, poznavajući magnete i magnetsko polje zaključuju da se magnetska igla zakrenula zbog magnetskog polja koje je djelovalo na magnetsku iglu.

Što je uzrok tom magnetsko polju koje djeluje na magnetsku iglu?

Učenici zaključuju da je struja koja teče kroz vodič uzrok tom magnetskom polju.

Zapišite u bilježnice zaključak pokusa. Prozovem par učenika da mi pročitaju što su napisali.

Kao odgovor očekujem da vodič, kroz koji teče struja, stvara magnetsko polje u prostoru oko sebe te se zbog toga magnetska igla zakreće.

Napišem naslov na ploču: Magnetsko polje električne struje. Još kažem da je ovaj pokus poznat po nazivu Oerstedov pokus.

2) SREDIŠNJI DIO

Istraživačko pitanje 1: Kako jakost magnetskog polja žice ovisi o smjeru i jakosti struje kroz žicu?

Kažem učenicima da predlože pokus.

Koje biste veličine držali stalnim, a koje biste mijenjali kada ispitujete ovisnost jakosti magnetskog polja o jakosti struje?

Učenici predlažu isti pokus kao u uvodnom dijelu. Položaj magnetske igle od žice ne bi mijenjali te smjer struje kroz vodič ne bi mijenjali. Mijenjali bi jakost struje kroz vodič pomoću ispravljača.

Istraživački pokus: Izvodim frontalno. Postav je isti kao u uvodnom pokusu samo što mijenjam jakost struje. Prvo pustim struju od 1 A kroz žicu. Kažem učenicima da dobro promotre što se događa s magnetskom iglom. Tada pustim struju od 2 A te opet kažem učenicima da promotre što se događa s magnetskom iglom.

Zatražim od učenika da skiciraju pokus, te zapišu svoja opažanja u bilježnice.

Što ste opazili?

Očekujem da će učenici opaziti kako se je magnetska igla jače zakrenula kada je kroz vodič tekla struja od 2 A.

Što nam to govori o jakosti magnetskog polja koje djeluje na magnetsku iglu, usporedite jakost magnetskog polja kada žicom teče struja od 1 A te kada teče struja od 2 A?

Učenici će iz pomaka magnetske igle zaključiti kako je magnetsko polje koje proizvodi žica kojom teče struja od 2 A jače nego kada teče struja od 1 A kroz tu istu žicu.

Kako biste osmislili pokus kojim ispitujete ovisnost jakosti magnetskog polja o smjeru struje kroz žicu? Koje biste tu veličine držali stalnim a koje biste mijenjali?

Učenici predlažu isti pokus kojim su ispitali ovisnost jakosti magnetskog polja o jakosti struje kroz žicu samo što bi ovdje mijenjali smjer struje kroz žicu tako da zamijene mjesta spajanja krajeva žice na ispravljaču. Jakost struje te položaj magnetske igle od žice ne bi mijenjali.

Istraživački pokus: Izvodim frontalno. Postav je isti kao u prethodnom pokusu. Puštam struju od 1 A kroz žicu. Kažem učenicima da promotre što se događa s magnetskom iglom. Tada zamijenim mjesta spajanja krajeva žice na ispravljaču te opet pustim struju od 1 A kroz žicu. Opet kažem učenicima da promotre što se događa s magnetskom iglom.

Zatražim od učenika da skiciraju pokus, te zapišu svoja opažanja u bilježnice.

Što ste opazili?

Očekujem da će učenici opaziti kako se je magnetska igla zakrenula na jednu stranu kada smo pustili struju u jednom smjeru te se zakrenula na suprotnu stranu kada smo pustili struju u drugom smjeru.

Što mi to govori o magnetskom polju koje djeluje na magnetsku iglu, usporedite smjer magnetskog polja u oba slučaja.

Učenici na temelju otklona magnetske igle zaključuju kako se je smjer magnetskog polja promijenio kada smo promijenili smjer struje kroz žicu.

Što mi možete reći o jakosti magnetskog polja kada smo promijenili smjer struje kroz žicu?

Učenici dolaze do zaključka kako se je magnetska igla zakrenula jednako prije i poslije promjene smjera struje kroz žicu.

Kako bi glasio odgovor na istraživačko pitanje?

Učenici na temelju pokusa dolaze do zaključka da jakost magnetskog polja žice ovisi o jakosti struje kroz žicu, veća je jakost magnetskog polja kada žicom teče jača struja te da jakost magnetskog polja žice ne ovisi o smjeru struje kroz nju.

Istraživačko pitanje 2: Kako jakost magnetskog polja žice ovisi o udaljenosti od žice?

Kako biste osmislili pokus kojim ispitujete ovisnost jakosti magnetskog polja o udaljenosti od žice? Koje biste tu veličine držali stalnim a koje biste mijenjali?

Učenici predlažu isti pokus kao i kod prvog istraživačkog pitanja samo što bi ovdje mijenjali udaljenost magnetske igle od žice. Jakost te smjer struje kroz žicu ne bi mijenjali.

Istraživački pokus: Izvodim frontalno. Postav je isti kao u prethodnom primjeru. Postavim magnetsku iglu ispod žice na nekoj udaljenosti od žice, pustim struju od 1 A kroz žicu. Zatim iglu približavam žici. Kažem učenicima da promotre što se događa s iglom. Zatim iglu udaljavam od žice. Opet kažem da promotre što se događa s iglom.

Zatražim od učenika da skiciraju pokus, te zapišu svoja opažanja u bilježnice.

Što ste opazili?

Očekujem da učenici opaze kako se magnetska igla jače zakreće kako nju približavamo žici. Udaljavanjem od žice se zakretanje igle smanjuje.

Što mi to govori o jakosti magnetskog polja koje djeluje na iglu?

Učenici na temelju odklona magnetske igle zaključuju da magnetsko polje jače djeluje na iglu kada se igla nalazi u blizini žice kojom teče struja.

Kako bi glasio odgovor na istraživačko pitanje?

Učenici na temelju pokusa dolaze do zaključka da se jakost magnetskog polja žice smanjuje kako se udaljavamo od žice što je vidljivo po odklonu magnetske igle. Efekt odklona je veći kada se magnetska igla nalazi u blizini žice.

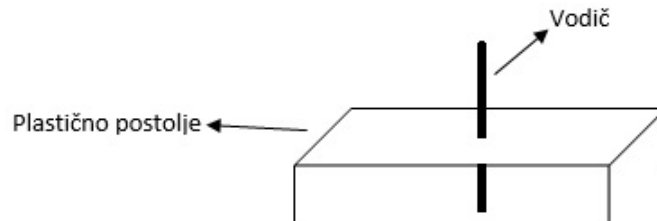
Što mi na temelju pokusa možete reći o magnetskom polju oko ravnog vodiča kojim teče stalna struja?

Učenici navode da magnetsko polje oko ravnog vodiča je jače kada kroz vodič teče struja veće jakosti te da se smjer magnetskog polja mijenja kada promijenimo smjer struje kroz vodič. Također jakost magnetskog polja opada kako se udaljavamo od vodiča.

Istraživačko pitanje 3: Kakav je oblik linija magnetskog polja ravnog vodiča?

Istraživački pokus: Ispod plastičnog postolja sa žicom postavim list papira. Na postolje ravnomjerno rasporedim željeznu piljevinu oko žice. Žicu spojim na ispravljač te pustim struju od 1 A. Lagano prstom kuckam po plastičnom postolju.

Skica pokusa:



Slika 12.3: Shema eksperimentalnog postava za određivanje oblika linija magnetskog polja ravnog vodiča [18].

Zatražim od učenika da skiciraju pokus, te zapišu svoja opažanja u bilježnice.

Što ste opazili?

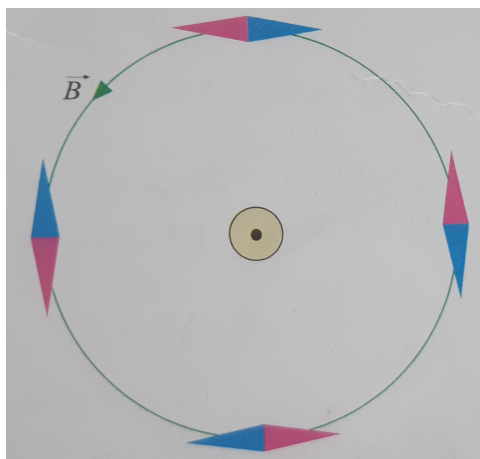
Očekujem da učenici opaze kako se je željezna piljevina rasporedila u obliku koncentričnih koncentričnih kružnica oko vodiča.

Kako izgledaju linije magnetskog polja ravnog vodiča kojim teče struja?

Učenike vodim do zaključka da su linije magnetskog polja ravnog vodiča u obliku kružnica oko vodiča.

Također ponovim pokus ali umjesto željezne piljevine stavim magnetske iglice oko vodiča. Učenici ponovo vide da se magnetske iglice zakreću tako ih vodim do zaključka da kada bismo spojili njihove položaje dobili bismo kružnicu.

Na ploči nacrtam linije magnetskog polja ravnog vodiča te nekoliko položaja magnetskih iglica.



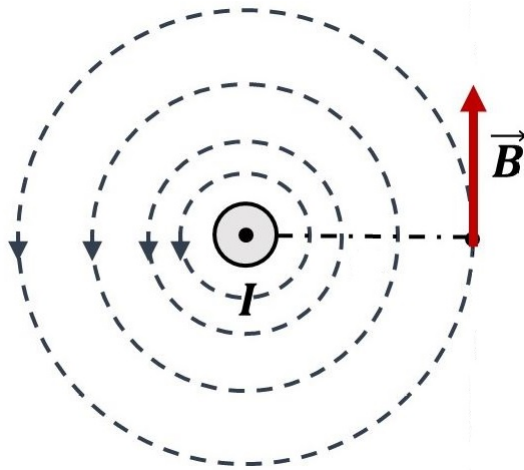
Slika 12.4: Linije magnetskog polja ravnog vodiča [19].

Kako možete odrediti smjer magnetskog polja ovog vodiča kojim teče struja u smjeru iz papira prema nama? Pogledajte orijentacije magnetskih iglica. Sjetite se kako ste određivali smjer sile na vodič koji se nalazio u magnetskom polju.

Navodim učenike da se prisjete pravila desne ruke te neka primjene to pravilo za određivanje smjera magnetskog polja ovog vodiča. Postavljajući prste u smjeru magnetskih iglica (smjer magnetskog polja) učenici zaključuju da palac pokazuje smjer struje.

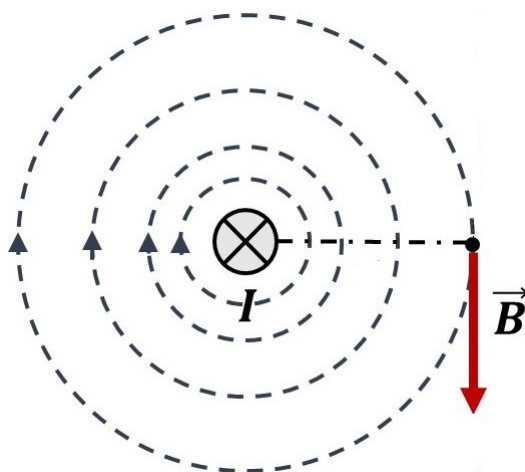
Kako su magnetske iglice postavljene s obzirom na linije magnetskog polja?

Vodim učenike do zaključka da su magnetske iglice postavljene tangencijalno na linije magnetskog polja te je smjer vektora magnetskog polja uvijek tangencijalan na linije magnetskog polja.



Slika 12.5: Linije magnetskog polja ravnog vodiča i prikaz vektora magnetskog polja za vodič kojim teče struja u smjeru od papira [18].

Potičem učenike da primjene pravilo desne ruke za određivanje smjera magnetskog polja na vodiču kroz koji teče struja u smjeru u papir te da nacrtaju u bilježnice kako bi izgledalo to magnetsko polje i neka nacrtaju smjer vektora magnetskog polja u nekoj točki na liniji magnetskog polja.



Slika 12.6: Linije magnetskog polja ravnog vodiča i prikaz vektora magnetskog polja za vodič kojim teče struja u smjeru u papir [18].

3) ZAVRŠNI DIO

Učenici odgovaraju na konceptualna pitanja višestrukog odabira dižući kartice. Prije podizanja kartica učenici sa svojim susjedom komentiraju mogući točan odgovor. Nakon što istovremeno dignu kartice prozovem par učenika da mi obrazlože svoje odgovore. Ako raspodjela odgovora nije zadovoljavajuća (ako je samo mali broj učenika odgovorio točno) ja se uključujem u raspravu i potpitanjima vodim učenike do točnog odgovora.

1. Ravnim vodičem teče struja te on proizvodi magnetsko polje oko sebe. Ako smanjimo jakost struje kroz vodič:

- a) magnetsko polje koje vodič proizvodi će se povećati
- b) magnetsko polje koje vodič proizvodi će se smanjiti
- c) magnetsko polje koje vodič proizvodi ne će se promijeniti

Točan odgovor je pod b). Iz prvog istraživačkog pokusa smo vidjeli da se smanjenjem struje kroz vodič smanjuje je i otklon magnetske igle pa tako i jakost magnetskog polja.

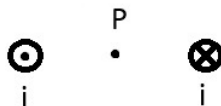
2. Slika prikazuje žicu kojom teče struja jakosti i . Smjer struje je iz ravnine papira. Koji će biti smjer magnetskog polja na položajima A i B?



- a) A: \downarrow , B: \leftarrow
- b) A: \rightarrow , B: \downarrow
- c) A: \leftarrow , B: \uparrow

Točan odgovor je pod a). Primjenom pravila desne ruke odredili smo smjer magnetskog polja. Palac je u smjeru struje, a smjer struje je iz papira te zakrivljeni prsti pokazuju smjer magnetskog polja u točkama A i B.

3. Prvom žicom teče struja jakosti i iz ravnine papira dok drugom žicom teče struja jakosti i u ravninu papira kako je prikazano na slici. Kakav je smjer ukupnog magnetskog polja u točki P?



a) ←

b) ↓

c) ↑

d) →

Točan odgovor je pod c). Primjenom pravila desne ruke (palac je u smjeru struje a zakrivljeni prsti pokazuju smjer magnetskog polja te smjer struje od prvog vodiča je iz papira a drugog u papir) na svaki od vodiča dobijemo ukupno magnetsko polje u točki P.

Literatura

- [1] Michael C. Gao, Jien-Wei Yeh, Peter K. Liaw, Yong Zhang. High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications:Springer, 2016.
- [2] Cantor B, Chang ITH, Knight P, Vincent AJB: Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. Mater Science Eng A 375 (2004):213-218.
- [3] Yeh JW, Chen SK, Lin SJ, Gan JY, Chin TS, Shun TT, Tsau Chang SY: Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. Adv Eng Mater 6 (2004):299-303.
- [4] Jien-Wei, YEH. Recent progress in high entropy alloys. Ann. Chim. Sci. Mat 31.6 (2006):633-648.
- [5] B.S. Murty, Jien-Wei Yeh, S. Ranganathan. High-Entropy Alloys. 1st Edition: Butterworth-Heinemann, 2014.
- [6] V.Šips, Uvod u fiziku čvrstog stanja: Školska knjiga, Zagreb, 2003.
- [7] Young and Freedman, Sears & Zemanskys. University Physics with Modern Physics, 13th Edition:Pearson, 2011.
- [8] E.M.Purcell, Elektricitet i magnetizam:Tehnička knjiga, Zagreb, 1988.
- [9] Chaudhary, Varun and Chaudhary, Richa. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Functionalization, and Applications. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology 28 (2018): 153-183.
- [10] Li, Zhong, et al. Magnetic properties and microstructure of FeCoNi (CuAl)_{0.8} Sn_x (0 ≤ x ≤ 0.10) high-entropy alloys.Entropy 20.11 (2018):872.
- [11] Schneeweiss, Oldřich, et al. Magnetic properties of the CrMnFeCoNi high-entropy alloy. Physical Review B 96.1 (2017): 014437.
- [12] Tsai, Ming-Hung, and Jien-Wei Yeh. High-entropy alloys: a critical review. Materials Research Letters 2.3 (2014):107-123.
- [13] Tsai, Ming-Hung. Physical properties of high entropy alloys.Entropy 15.12 (2013): 5338-5345

- [14] George, Easo P., Dierk Raabe, and Robert O. Ritchie. High-entropy alloys. *Nature Reviews Materials* 4.8 (2019):515-534.
- [15] ELKERSH, Hussein Abdel Fattah. Innovative cleaner production technique: foam glass production from lead crystal glass sludge. (2014).
- [16] Oersted and Ampere link Electricity to Magnetism, <http://www.phy6.org/earthmag/oersted.htm>, pristupljeno dana 12.7.2020.
- [17] Yumpu, <https://www.yumpu.com/xx/document/view/6126806/oerstedov-pokus>, pristupljeno dana 12.7.2020.
- [18] Suzana Galović, Marinko Srdelić, Fizika 2 edutorij, [https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/452e1469-e362-4711-abcb-6f535c3b5254/html/7582 Magnetsko polje elektricne struje.html](https://edutorij.e-skole.hr/share/proxy/alfresco-noauth/edutorij/api/proxy-guest/452e1469-e362-4711-abcb-6f535c3b5254/html/7582%20Magnetsko%20polje%20elektricne%20struje.html), pristupljeno dana 12.7.2020.
- [19] Jakov Labor, Fizika 2. 5. izdanje: Alfa, Zagreb 2012.
- [20] Miracle, Daniel B., and Oleg N. Senkov. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia* 122 (2017):448-511.
- [21] Zhang, Yong, et al. High-entropy alloys with high saturation magnetization, electrical resistivity, and malleability. *Scientific reports* 3 (2013):1455.
- [22] Zhang, Weiran and Liaw, Peter K and Zhang, Yong. Science and technology in high-entropy alloys. *Science China Materials* 61.1 (2018): 2-22.