



## Visokoentropijske slitine

Petar Popčević, Ana Smontara<sup>1</sup>

*Visokoentropijske slitine novi su tip slitina koje su otkrivene 2004. god., [1]. Za razliku od konvencionalnih slitina koje se temelje na jednom glavnom elementu, visokoentropijske slitine sastoje se od pet ili više elemenata u približno podjednakim molarnim udjelima. Pažljivo dizajnirane visokoentropijske slitine posjeduju daleko bolja svojstva od konvencionalnih slitina. Neka od tih svojstava su visoka čvrstoća i tvrdoća, toplinska stabilnost, izvrsna otpornost na koroziju, otpornost na lom i ozračivanje. Sva ta svojstva čine visoko entropijske slitine vrlo zanimljivima za uporabu u biomedicinskom, konstrukcijskom, mehaničkom i energetskom sektoru. Stoga visokoentropijske slitine danas spadaju među najistraživanije sustave u fizici kondenzirane tvari i znanosti o materijalima. Hrvatski znanstvenici također su uključeni u istraživanja visoko entropijskih slitina i to u okviru Europskog integriranog centra za razvoj novih metalnih slitina i spojeva (European Integrated Center for the Development of New Metallic Alloys and Compounds), [2].*

Metali i slitine su igrali nezamjenjivu ulogu tijekom razvoja ljudske civilizacije. Prapovijesna razdoblja su dobila ime prema metalima ili slitinama koje su otkrivene, napravljene i onda široko korištene u određenom povijesnom intervalu. Kao što je ilustrirano na slici na naslovnici lista to uključuje brončano doba koje je trajalo više od 1000 godina a zatim i željezno doba koje je trajalo preko 3000 godina.

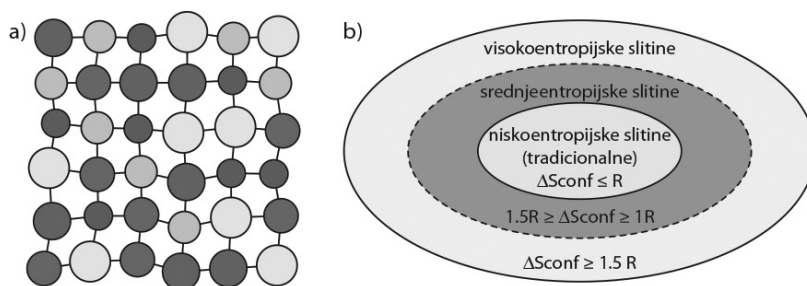
U prvim pokušajima pripreme slitina, jedan primarni metal je kombiniran s drugim elementima u malim koncentracijama kako bi se poboljšala svojstva originalnog metala. Ova paradigma dizajniranja slitina se održala kroz tisućljeća. I danas je dizajn mnogih važnih slitina kao što su slitine bazirane na željezu, aluminiju, magneziju, titaniju te superslitine bazirane na niklu upravo rezultat te paradigme [3, 4]. Valja napomenuti da je kemijski sastav modernih slitina sve složeniji kako bi se zadovoljili stalno rastući zahtjevi na njihova funkcionalna i strukturalna svojstva [5]. Na primjer, tipična amorfnu slitina bazirana na cirkoniju sastoji se od pet elemenata, dok tipični predstavnik superslitina baziranih na niklu (Inconel 718) uključuje najmanje 13 elemenata [3]. Jednostavnim riječima rečeno, izgleda da je razvoj slitina u današnje vrijeme još uvijek baziran na klasičnoj paradigmi iako, kao što se vidi sa slike na naslovnici lista, s vremenom postoji generalni trend porasta kemijske složenosti kod slitina dizajniranih na taj način.

Imajući na umu gore navedene činjenice, postaje jasno kako je otkriće kristalnih slitina sastavljenih od više glavnih elemenata tj. visokoentropijskih slitina 2004. godine [1, 5] proizvelo pravu revoluciju u pristupu i tradicionalnom shvaćanju slitina. Za razliku od klasične paradigme, visokoentropijske slitine sadrže najmanje pet glavnih elemenata u jednakim ili gotovo jednakim atomskim postocima (at. %) [5]. Prema tradicionalnim metalurškim shvaćanjima takva mješavina materijala bi proizvela mnoštvo faza i intermetalnih slitina u promatranom uzorku što bi rezultiralo kompliciranim, krutim i lomljivim mikrostrukturama, a koje bi praktički bile zapravo potpuno beskorisne. No

<sup>1</sup> Autori su s Instituta za fiziku, Laboratorij za fiziku transportnih svojstava; e-pošta: lptp@ifs.hr

suprotno svim očekivanjima, eksperimentalni rezultati su pokazali kako ovdje može nastati faza krute otopine s jednostavnom, najčešće kubičnom, strukturom. Rezultat je to visoke entropije<sup>2</sup> ( $S$ ) miješanja koja ovdje stabilizira stvaranje jednostavne kristalne rešetke, na čijim čvorovima se nasumično izmjenjuju pojedini sastavni elementi (slika 1a). Od tada, ova nova strategija dizajna slitina otvara ogromno, neistraženo polje višekomponentnih slitina. Ta nova strategija već sada je polučila nezamisliv uspjeh te se velik trud ulaže u razvoj i primjenu mnogih slitina visoke entropije u različitim područjima i to zahvaljujući njihovim izvanrednim svojstvima kao što su jedinstvena otpornost na habanje, izvrsna čvrstoća i stabilnost na visokim temperaturama, velika otpornost na zamor i lom, itd. [3].

Postoje dvije definicije visokoentropijskih slitina: prema sastavu i prema entropiji, koje otvaraju i pitanje mogu li se sve višekomponentne slitine smatrati i visokoentropijskim slitinama. Definicija temeljena na sastavu objavljena je 2004. godine prema kojoj se visokoentropijske slitine preferirano definiraju kao slitine koje sadrže najmanje pet glavnih elemenata, svaki s atomskim postotkom (at. %) između 5 % i 35 %.



Slika 1. a) Shematski prikaz kristalne strukture visokoentropijske slitine s pet elemenata gdje je vidljiva jaka deformacija kristalne rešetke i b) shematski prikaz podjele slitine obzirom na konfiguracijsku entropiju (prilagodba prema slikama 1 i 3 u radu [6]).

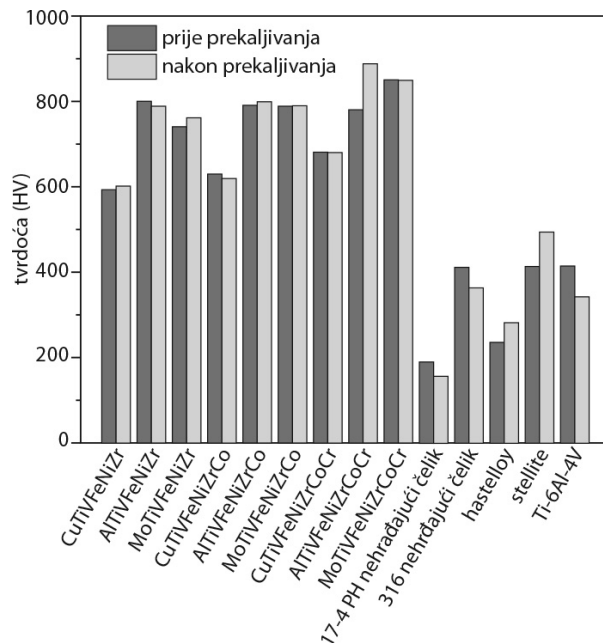
Definicija temeljena na entropiji  $S$  kako je ilustrirano na slici 1b vodi na tri kategorije slitina obzirom na konfiguracijsku entropiju: visokoentropijske slitine (konfiguracijska entropija je veća od  $1.5R$ ), srednjeentropijske slitine (konfiguracijska entropija je između  $1R$  i  $1.5R$ ) te niskoentropijske slitine (kod kojih je konfiguracijska entropija manja od  $1R$ ). Pri tom valja spomenuti kako se i neke kvaternarne ekvimolarne slitine u literaturi kategoriziraju kao visokoentropijske slitine iako se sastoje samo od četiri elementa te im je konfiguracijska entropija manja od  $1.5R$ . To znači da definicije visokoentropijskih slitina zapravo daju samo okvirne smjernice a nisu striktno pravilo [3].

Do danas je o slitinama visoke entropije objavljeno na tisuće znanstvenih radova, nekoliko knjiga [7, 8], i desetak preglednih radova [3, 4, 9–15] koji pokrivaju gotovo sve aspekte tekućih istraživanja na ovom području. Naše razumijevanje visokoentropijskih slitina samo je vrh *sante leda* te se nove još neistražene tajne u ovom području neprekidno otkrivaju. Zbog svojih izvanrednih svojstava i perspektivne primjene, istraživanje visokoentropijskih slitina predstavlja veliki izazov za znanstvenike. Većina istraživanja na visokoentropijskim slitinama usmjerena je na proučavanje odabira faze, mikrostrukture i mehaničkih svojstava.

<sup>2</sup> Entropija je fizikalna veličina koja je uvedena kao mjera nereda u nekom sustavu, a izražava se pomoću plinske konstante  $R$ .

## Svojstva

Slika 2 prikazuje tvrdoću različitih slitina u lijevanom i prekaljenom stanju. U usporedbi s tradicionalnim slitinama, kao što je nehrđajući čelik, tvrdoća visokoentropijskih slitina je veća te su otporniji na popuštanje.



Slika 2. Usporedba tvrdoće između visokoentropijskih i konvencionalnih slitina prije i poslije žarenja (prilagodba prema slici 7 u radu [3]).

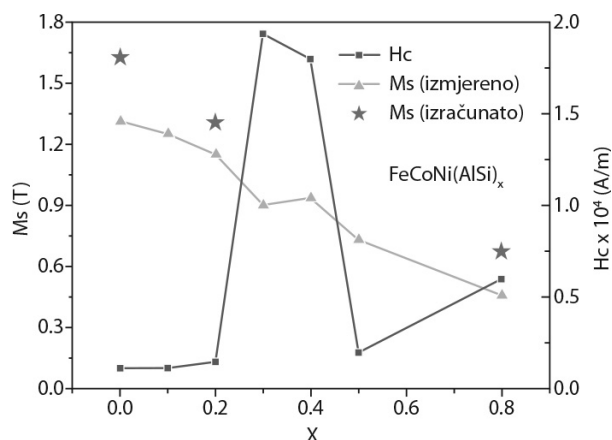
Visokoentropijske slitine posjeduju izvrsnu kombinaciju visoke čvrstoće i duktilnosti pri kompresiji. No i granica razvlačenja visokoentropijskih slitina je također velika i usporediva s metalnim staklima. Visokoentropijske slitine NbMoTaW i NbMoTaWV pokazuju izvanredne visokotemperaturne karakteristike zadržavajući dobru čvrstoću čak do 2000 K dok gotovo sve konvencionalne slitine gube čvrstoću već oko 1000 K. Nadalje, izvrsna mehanička svojstva visokoentropijskih slitina pod vlačnim opterećenjem, u usporedbi s konvencionalnim superslitinama i nehrđajućim čelicima, čini ih obećavajućim kandidatima za primjene u raznim konstrukcijama.

Visokoentropijske slitine, posebno one s Cu, Ti, Cr, Ni ili Co, pokazuju odličnu otpornost na koroziju u visokim koncentracijama sumporne, solne i dušične kiseline kao i u drugim korozivnim otopinama. Neke visokoentropijske slitine (kao  $\text{CoCrFeNiCu}_x$ ) posjeduju otpornost na koroziju čak i bolju od tradicionalno poznatog nehrđajućeg čelika.

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. Ovako dobre karakteristike otvaraju nove ideje za nuklearne materijale, a koriste se i kao katalizatori

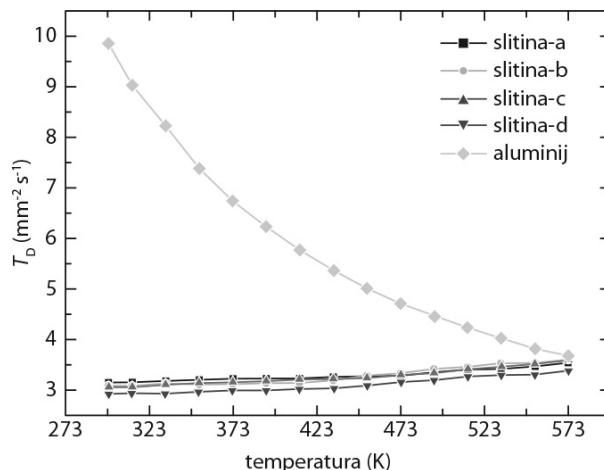
pri iskorištavanju nuklearne energije. Smatra se i kako imaju obećavajuću budućnost u fuzijskim reaktorima.

Studije o magnetskim svojstvima visokoentropijskih slitina uglavnom su fokusirane na slitine izvedene iz Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni-Ti [4]. Ove slitine obično sadrže više od 50 at. % magnetskih elemenata (Fe, Co i Ni). Oni su ili paramagnetski ili feromagnetski s magnetizacijom zasićenja ( $M_s$ ) tipično oko 10–50 emu/g.  $M_s$  slitine ovisi uglavnom o sastavu i kristalnoj strukturi. Općenito, više magnetskih elemenata dovodi do veće magnetizacije zasićenja. Međutim, elementi za legiranje mogu imati značajan utjecaj. Na primjer, dodavanje Cr značajno smanjuje magnetizaciju. Tako da iako CoFeNi slitina ima veliku magnetizaciju, dodavanje 25 % Cr čini slitinu (CoCrFeNi) paramagnetskom. Smatra se da je to uzrokovano magnetskim momentom Cr koji je anti-paralelan momentu Fe/Co/Ni (tj. prisutno je anti-paralelno magnetsko međudjelovanje), što dovodi do nestanka magnetizacije. Daljnje dodavanje različitih elemenata ima različite i uglavnom neočekivane efekte na magnetska svojstva početne slitine. Većina ovih slitina su mekani magnetski materijali s koercitivnom silom manjom od 100 Oe, iako neke mogu imati veće koercitivne sile do oko 250 Oe. Veće koercitivne sile povezane su s finijom mikrostrukturom, slično kao kod konvencionalnih magnetskih materijala, [4]. Među visokoentropijskim slitinama, FeCoNiAl<sub>0.2</sub>Si<sub>0.2</sub> slitina pokazuje dobru kombinaciju svojstava što uključuje visoku  $M_s$  (1.15 T), visoku električnu otpornost (69.5  $\mu\Omega\text{cm}$ ) i dobru kovnost, što je čini potencijalnim *mekim magnetnim materijalom* [4]. Međutim, s povećanjem sadržaja Al i Si značajno se smanjuje magnetizacija zasićenja (slika 3).



Slika 3. Magnetska svojstva slitine FeCoNi(AlSi)<sub>x</sub> ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$  i  $0.8$ ) ( $H_c$  i  $M_s$  predstavljaju koercitivnu silu i magnetizaciju zasićenja) (prilagodba prema slici 1 u radu [4]).

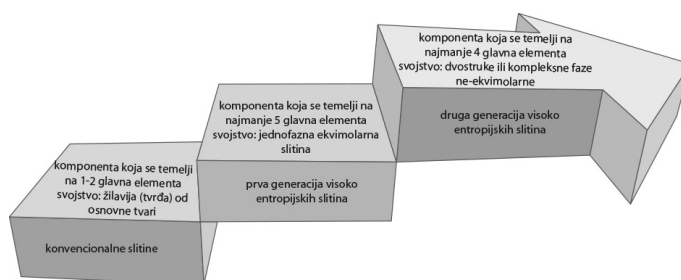
Visokoentropijske slitine nadalje imaju električne otpornosti između 100 i 200  $\mu\Omega/\text{cm}$  [4]. Ove vrijednosti su za 1–2 reda veličine veće od onih za mnoge konvencionalne metale, ali su slične onima metalnih stakala. Velik električni otpor visokoentropijskih slitina uzrokovan je jako deformiranom kristalnom rešetkom na kojoj se elektroni efikasno raspršuju. Kao i kod konvencionalnih slitina, otpornost visokoentropijskih slitina raste s temperaturom. Međutim, nagib krivulje otpornosti (tj. temperaturni koeficijent otpornosti) općenito je red veličine manji nego kod konvencionalnih slitina. Neke slitine, kao što je Al<sub>2.08</sub>CoCrFeNi, imaju vrlo mali temperaturni koeficijent otpora koji se proteže kroz široko temperaturno područje što omogućuje da se one koriste kao *precizni otpornici* u posebnim primjenama.



Slika 4. Toplinska difuzivnost kao funkcija temperature za aluminij i neke visokoentropijske slitine. Sastavi: visokoentropijske slitine-a, visokoentropijske slitine-b, visokoentropijske slitine-c i visokoentropijske slitine-d su  $Al_{0,3}CrFe_{1,5}MnNi_{0,5}$ ,  $Al_{0,5}CrFe_{1,5}MnNi_{0,5}$ ,  $Al_{0,3}CrFe_{1,5}MnNi_{0,5}Mo_{0,1}$  i  $Al_{0,3}CrFe_{1,5}MnNi_{0,5}Mo_{0,1}$  (prilagodba prema slici 2 u radu [4]).

Toplinska vodljivost visokoentropijskih slitina tipično se nalazi u rasponu od nekoliko desetaka pa i do manje od 1 W/mK što je izrazito nisko za metalične materijale [4]. Niska toplinska vodljivost kod visokoentropijskih slitina također je posljedica izdeformiranosti njihove rešetke, koja znatno guši títiranje kristalne strukture. Iznad sobne temperature, toplinska vodljivost/difuzivnost visokoentropijskih slitina uglavnom se povećava s povećanjem temperature (slika 4). Ta je tendencija suprotna onoj u većini čistih metala, ali je slična onoj u nehrđajućem čeliku i Inconel slitini. Povećani prijenos topline pri višim temperaturama u  $Al_xCoCrFeNi$  slitinama objašnjen je povećanim srednjim slobodnim putovima fonona na višoj temperaturi, zahvaljujući toplinskom širenju rešetke.

## Zaključak



Slika 5. Razvoj visokoentropijskih slitina (prilagodba prema slici 20 u radu [3]).

Visokoentropijske slitine obuhvaćaju različite sustave s više od pet različitih elemenata u približno jednakim molarnim udjelima. Imaju izvrsna fizikalna svojstva: u prvom redu

mehanička svojstva, posebice na visokim temperaturama, zatim otpornost na koroziju i zračenje, te pokazuju potencijal za široki spektar primjena, posebice u ekstremnim uvjetima. Stoga nude neograničene mogućnosti za nova otkrića kao i razvoj novih slitina (slika 5).

Naše znanje o fizikalnim svojstvima visokoentropijskih slitina još je uvijek nepotpuno. Mehanizam koji stoji iza odnosa sastava i svojstava također nije u potpunosti razjašnjen. Za očekivati je da će daljnja istraživanja dovesti do još više uzbuđenja posebice vezano za fizikalna svojstava tih novih materijala.

## Literatura

- [1] B. CANTOR, I. CHANG, P. KNIGHT, et al., *Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys*, Mater Sci Eng-A, 2004, 375–377: 213–218.
- [2] *Europska mreža izvrsnosti kompleksnih metalnih slitina (European Integrated Center for the Development of New Metallic Alloys and Compounds)* je uspostavljena 2009. godine kao dugotrajna struktura u kojoj različiti partneri rade kao da pripadaju jedinstvenom europskom institutu, uzimajući prednosti svih sinergija i komplementarnosti vještina unutar mreže, i zaista mijenjaju način provedbe istraživanja od konkurencije do suradnje. <http://www.eucmac.eu/>. Institut za fiziku je član mreže od njene uspostave 2009. godine.
- [3] W. ZHANG, P. K. LIAW, Y. ZHANG, *Science and technology in high-entropy alloys*, Sci. China Matter, 2018 61 (1): 2–22.
- [4] MING-HUNG TSAI, *Entropy*, 15, 5338–5345.
- [5] J. YEH, S. CHEN, S. LIN, et al., *Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes*, Adv Eng Mater, 2004, 6: 299–303.
- [6] J. W. YEH, *Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys*, JOM, The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society, 2013, 65: 1759–1771.
- [7] M. C. GAO, J. W. YEH, P. K. LIAW, et al., *High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications*, Switzerland: Springer, 2016.
- [8] B. S. MURTY, J. YEH, S. RANGANATHAN, *High-Entropy Alloys*, Oxford: Butterworth-Heinemann, 2014.
- [9] D. MIRACLE, O. SENKOV, *A critical review of high entropy alloys and related concepts*, Acta Mater, 2017, 122: 448–511.
- [10] Y. ZHANG, T. ZUO, Z. TANG, et al., *Microstructures and properties of high-entropy alloys*, Prog Mater Sci, 2014, 61: 1–93.
- [11] Q. HE, Z. DING, Y. YE, et al., *Design of high-entropy alloy: a perspective from nonideal mixing*, JOM, The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society, 2017, 69: 2092–2098.
- [12] Y. YE, Q. WANG, J. LU, et al. *High-entropy alloy: challenges and prospects*, Mater Today, 2016, 19: 349–362.
- [13] Y. SHI, B. YANG, P. LIAW, *Corrosion-resistant high-entropy alloys: a review*, Metals, 2017, 7: 43.
- [14] M. GAO, P. GAO, J. HAWK, et al., *Computational modeling of hightentropy alloys: structures, thermodynamics and elasticity*, J Mater Res, 2017, 32: 3627–3641.
- [15] H. DIAO, R. FENG, K. DAHMEN, et al., *Fundamental deformation behavior in high-entropy alloys: an overview*, Curr Opin Solid State Mater Sci, 2017, 21: 252–266.