

POLITECHNIKA ŚLĄSKA  
WYDZIAŁ MECHANICZNY TECHNOLOGICZNY

**ROZPRAWA DOKTORSKA**

**Mgr inż. Wojciech Łoński**

*Struktura i właściwości stopów o wysokiej entropii  
AlCoCr<sub>x</sub>FeNiSi<sub>y</sub> oraz AlCoFeNi(Ti,Si) wytwarzanych  
metodami szybkiego chłodzenia*

Promotor

dr hab. inż. Rafał Babilas, prof. PŚ

Promotor pomocniczy

dr inż. Monika Spilka

Gliwice 2024

# STRESZCZENIE

Niniejsza praca doktorska opisuje badania przeprowadzone nad stopami o wysokiej entropii (HEA)  $\text{AlCoCr}_x\text{FeNiSi}_y$  ( $x=0; 0,5; 1; y=0; 0,25; 0,5; 0,75; 1$ ) oraz  $\text{AlCoFeNi}(\text{Ti},\text{Si})$ , które mają na celu lepsze zrozumienie struktury, właściwości oraz potencjalnych zastosowań tych materiałów. Wstęp pracy doktorskiej koncentruje się na znaczeniu stopów HEA oraz przedstawia cel i plan badawczy. W ramach przeglądu piśmiennictwa omówiono charakterystykę stopów HEA, efekty charakterystyczne dla stopów o wysokiej entropii, parametry przewidujące strukturę, wybrane właściwości i potencjalne zastosowania. Porównano również budowę stopów HEA z klasycznymi stopami, zwracając uwagę na różnice w strukturze i technikach wytwarzania. Badania nad stopami HEA są stosunkowo nowe, ale stopy te wykazują obiecujące właściwości użytkowe, takie jak duża wytrzymałość czy dobra odporność na korozję. Właściwości te czynią je potencjalnymi kandydatami do zastosowań w przemyśle lotniczym, energetycznym, jądrowym czy biomedycznym.

W części badawczej przedstawiono wyniki badań struktury i właściwości omawianych stopów w stanie bezpośrednio po topieniu indukcyjnym w postaci wlewków oraz płytek wytworzonych w wyniku odlewania ciekłego stopu do formy miedzianej. Badania mikrostruktury potwierdziły powstawanie struktur BCC oraz B2. Stwierdzono, że szybkość chłodzenia miała istotny wpływ na liczbę powstających faz i homogeniczność struktury. Dodatek krzemu w przypadku stopu  $\text{AlCoFeNiTiSi}$  przyczynił się do powstania stopu dwufazowego, co jest istotnym spostrzeżeniem pod kątem dalszych zastosowań tych materiałów. Stopy zawierające krzem ( $\text{AlCoCrFeNiSi}$ ) wykazują niższe temperatury przejść fazowych w porównaniu do stopów bez krzemu ( $\text{AlCoCrFeNi}$ ). Przykładowo, dla stopu  $\text{AlCoCrFeNiSi}$  obserwowano pik endotermiczny dla temperatury około  $1370\text{ }^\circ\text{C}$ , a dla stopu  $\text{AlCoCrFeNi}$  przy około  $1398\text{ }^\circ\text{C}$ . Dodatek krzemu w strukturze B2 powoduje obniżenie temperatur przejść fazowych.

Spektroskopia mössbauerowska wykazała, że w stopach  $\text{AlCoCrFeNiSi}$  atomy żelaza są głównie rozmieszczone w strukturze BCC. Badania te potwierdziły występowanie zarówno fazy paramagnetycznej, jak i ferromagnetycznej, co umożliwia kontrolowanie właściwości magnetycznych przez modyfikację składu chemicznego i warunków chłodzenia. Stwierdzono, że szybsze chłodzenie ze stanu ciekłego prowadzi do losowego rozmieszczenia atomów Fe, co wpływa na obniżenie wartości nadsubtelnego pola magnetycznego. Rozkład spinodalny w stopach HEA prowadzi do spontanicznej dekompozycji fazy stałej, co wpływa na strukturę materiału.

W badanych stopach AlCoCrFeNiSi zauważono rozmyty efekt cieplny na krzywych DTA, co sugeruje obecność rozkładu spinodalnego i powstawanie obszarów o różnym składzie chemicznym.

Analiza wyników badań twardości, nanotwardości i modułu Younga dla stopów HEA wskazuje na istotne różnice w właściwościach mechanicznych, wynikające z różnic w składzie chemicznym oraz w warunkach chłodzenia i krzepnięcia ciekłego stopu. Stopy pięcioskładnikowe, takie jak AlCoCrFeNi, AlCoCr<sub>0,5</sub>FeNi i AlCoFeNiTi, charakteryzują się niższą twardością, co można przypisać mniejszemu zniekształceniu sieci krystalicznej. Z kolei stopy zawierające sześć pierwiastków, szczególnie z dodatkiem krzemu, wykazują większą twardość, co może być wynikiem powstawania fazy Cr<sub>3</sub>Si. Zastąpienie chromu krzemem, jak w przypadku stopów AlCoCrFeNi i AlCoFeNiSi, sprzyja zwiększeniu twardości, co wskazuje na wpływ mniejszego promienia atomowego krzemu na zniekształcenie sieci i powstawanie twardych faz. Twardość szybko chłodzonych płytek jest zbliżona do twardości stopów wstępnych odlewanych z mniejszą szybkością chłodzenia, co może wynikać z wysokiej entropii ciekłego stopu i dużej szybkości chłodzenia, nie pozwalających na uformowanie większych obszarów uporządkowanych.

Badania nanoindentacji wykazały, że niektóre stopy, takie jak AlCoFeNiTiSi, charakteryzują się wyższymi wartościami nanotwardości i modułu Younga, co sugeruje ich potencjał do zastosowań wysokowytrzymałościowych. W badaniach tribologicznych zauważono, że stopy zawierające dodatek krzemu wykazują niższy współczynnik tarcia, co może być związane z obecnością faz o dużej twardości, takich jak Cr<sub>3</sub>Si. Stopy o większej twardości wykazują również mniejsze odkształcenie plastyczne, co dodatkowo poprawia ich odporność na zużycie ściernie.

Analiza procesu dekoloryzacji wykazała, że efektywność tego procesu zależy od równomiernego rozmieszczenia pierwiastków w stopie. Bardziej niejednorodna struktura stopu sprzyjała szybszej reakcji dekoloryzacji. Badania aktywności katalitycznej stopów w procesach zaawansowanego utleniania wykazały wysoką aktywność nawet przy neutralnym pH.

Badania magnetyczne potwierdziły, że właściwości magnetyczne stopów HEA są silnie zależne od składu chemicznego oraz szybkości chłodzenia. Magnetyzacja nasycenia i remanencja magnetyczna są wyższe w stopach zawierających krzem, podczas gdy pole koercji jest mniejsze. Skład chemiczny stopów ma istotny wpływ na ich odporność korozyjną w 3,5% roztworze NaCl. Dodatek Si w stopach, takich jak AlCoFeNiSi, prowadzi do zwiększonej odporności korozyjnej w porównaniu do stopów bez Si. Szybko chłodzone stopy HEA w postaci płytek wykazują lepszą odporność korozyjną w 3,5% roztworze NaCl.