

Czy trudno jest zrobić stop? Wydaje się, że nie: teoretycznie wystarczy podgrzać dwa składniki powyżej temperatury topnienia, zmieszać powstałe ciecze i schłodzić mieszaninę. Jak pokazuje praktyka - opisana procedura nie zawsze się jednak sprawdza. Może okazać się, że ciecze nie mieszają się ze sobą i ostatecznie otrzymany produkt składa się z dwóch różnych faz. A nawet jeśli ciecze się mieszają, to cząsto faza stała, która z nich powstaje ma skomplikowaną strukturę krystaliczną, mającą niewiele wspólnego ze strukturami krystalicznymi wyjściowych pierwiastków. Typ takiej nowej fazy zależy od wielu parametrów, przede wszystkim od rodzaju stapianych pierwiastków, ale także ich wzajemnych proporcji czy temperatury, cząsto te pojawia się w niej nie jedna taka faza. Można się domyślać, że próba stapiania trzech składników skutkować będzie jeszcze większym stopniem skomplikowania końcowego produktu. Dlatego pewnym zaskoczeniem okazał się fakt, że stapianie kilku (co najmniej pięciu) składników w porównywalnych ilościach, prowadzi bardzo często do otrzymywania struktur najprostszych z możliwych, tzn. regularnej przestrzennie centrowanej (body centered cubic, *bcc*) lub powierzchniowo centrowanej (face centered cubic, *fcc*) lub też heksagonalnej (hexagonal close-packing, *hcp*). Proste wytłumaczenie tego faktu zostało oparte na wpływie ekstremalnie dużych wartości entropii konfiguracyjnej, które osiąga się w tego typu układach dzięki występowaniu wielu pierwiastków. Stąd te nowe układy nierzadko nazywano stopami wysokiej entropii (high entropy alloys - HEA).

Za rodzaj struktury krystalicznej fazy, która powstaje w wyniku krzepnięcia ciekłej mieszaniny kilku składników (pierwiastków) zasadniczo jest odpowiedzialna energia swobodna Helmholtza, $F = E - TS$, gdzie E jest energii formowania fazy (jest to miara energii kinetycznej, aby ze swobodnych atomów różnych pierwiastków zbudować fazę), T jest temperaturą, natomiast S jest całkowitą entropią tej fazy. Wiadomo, że spośród ogromnej liczby potencjalnych faz w zasadzie powstaje ta, dla której wartość F będzie najmniejsza. Jak wynika z podanego wzoru, wpływ wyrażenia związanego z entropią rośnie wraz z temperaturą (TS), obniżając jednocześnie energię swobodną i dla odpowiednio dużych temperatur, może wręcz zdominować funkcję F . Innymi słowami, w wysokich temperaturach to właśnie duży wyraz entropowy TS w tych układach HEA, a nie energia formowania określa, która faza powstanie.

Czym jest entropia? W najprostszym przybliżeniu jest ona miarą nieuporządkowania układu, miarą możliwości do uzyskania "bałaganu". Im więcej jest sposobów wymieszania różnych obiektów, tym większa jest entropia. Obiekty, które tworzą bałagan to np. różne ułożone atomy pierwiastków (mówimy wówczas o entropii konfiguracyjnej), ale także uporządkowania ich momentów magnetycznych (entropia magnetyczna), sposoby drgań sieci krystalicznej (entropia fononowa) czy wreszcie rozmieszczenie w przestrzeni i w funkcji energii elektronów w stopie (entropia elektronowa). Można pokazać, że w przypadku kilku składników największą entropię konfiguracyjną uzyskuje się wówczas, gdy składniki pierwiastków będą takie same. Każda próba uporządkowania (np. komplikacja struktury przez wyrośnięcie podsięci) prowadzi zawsze do obniżenia entropii układu.

Stopy wysokiej entropii są intensywnie badane od prawie 20 lat, a ilość opublikowanych prac powoli zaczyna się własnościami rosnąć lawinowo. Związane jest to przede wszystkim z interesującymi własnościami technologicznymi (np. twardości). Choć w ostatnich latach stały się one również przedmiotem intensywnych badań eksperymentalnych i teoretycznych o charakterze podstawowym. Proste wyjaśnienie ich własności w oparciu o duży entropii konfiguracyjną nie zawsze jest jednak wystarczające. Dla przykładu, nie wiemy dlaczego w niektórych układach HEA nie powstają, choć wydawałoby się, że spełnione są warunki ich tworzenia. W innych układach (np. FeCrNiCoAl) powstają dwie proste struktury (*fcc* i *bcc*) równocześnie, a ich względny udział silnie zależy od niewielkich zmian w koncentracji aluminium. Dodatkowo szczegółowe badania wykazały, że w obrębie powstałych prostych struktur, obserwuje się jednak różne rodzaje uporządkowania atomów.

W ramach tego projektu autorzy zamierzają podjąć próby wyjaśnienia faktów dotyczących zachowania układów HEA, równoległe na drodze eksperymentalnej i teoretycznej. Jak sama nazwa wskazuje, typowe stopy otrzymuje się poprzez stapianie, to rodzaj i udziały powstałych faz są określane przede wszystkim dominującą w wysokiej temperaturze entropią konfiguracyjną - już na etapie krzepnięcia stopu. Jest jednak możliwe otrzymanie stopu bezpośrednio z fazy stałej, przez wygrzewanie mieszanin proszków czystych metali w temperaturze znacznie poniżej temperatury topnienia stopu i wszystkich jego składników. Jednorodność takiej fazy uzyskuje się na drodze dyfuzji atomów w fazie stałej. Tak otrzymany stop HEA może posiadać własności trochę różniące się (np. struktur fazowych, własnościami magnetycznymi) od tego otrzymanego przez klasyczne stapianie, gdy w mniejszym stopniu zostały one ukształtowane entropią konfiguracyjną. Taki układ jest zatem dobrym obiektem do badania realnego wpływu wartości energii formowania, a także innych rodzajów entropii na skład fazowy i HEA. Badania eksperymentalne polegają tutaj na określeniu parametrów struktur krystalicznych (rodzaje uporządkowania, udziały faz, obsadzenia podsięci), uzyskanych głównie technik dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego i dyfrakcji neutronów. Planuje się także wykonanie zdjęć mikroskopowych w technice EDX, co pozwoli na scharakteryzowanie przestrzennego rozkładu badanych faz, ich stechiometrii i jednorodności. Szczególnie cenne będą badania mikroskopowe technik spektroskopii Mossbauerowskiej na przykładach izotopu ^{57}Fe , które niesie bardzo wiele precyzyjnych informacji o najbliższym otoczeniu atomów żelaza w strukturze, nie dostępnymi technikami dyfrakcyjnymi. Badania namagnesowania w funkcji zewnętrznego pola lub w funkcji temperatury pozwolą na wyznaczenie reálnych momentów magnetycznych, a także temperatur uporządkowania magnetycznego (podobne informacje, ale ograniczone do atomów żelaza niesie spektroskopia Mossbauerowska).

Równoległe do prowadzonych pomiarów wykonywane będą obliczenia struktury elektronowej (tzw. z pierwszych zasad) badanych eksperymentalnie układów. Obliczenia takie dla stopów nieuporządkowanych przeprowadzane w ramach

techniki KKR w przybliżeniu koherentnego potencjału (CPA), co pozwoli na uzyskanie średnich wartości różnic wielkości wielkości, dostępnych także eksperymentalnie. Inne podejście do obliczenia złożonych układów nieuporządkowanych, jest analiza bardzo wielu uporządkowanych modeli struktur z różnymi rozkładami atomów na pozycjach. Statystyczna analiza tak otrzymanych wyników daje wartości średnie zgodne z otrzymanymi z przybliżenia CPA, pozwala jednak na precyzyjną analizę różnic konfiguracji i ich wpływu na własności powstających faz. Warto podkreślić, że wyniki obliczeń są często obciążone systematycznym błędem założonych przybliżeń i modeli, a wyniki otrzymane na drodze eksperymentalnej są również obciążone błędami metody jak te problemami związanymi z jednoznaczną interpretacją wyników. Stąd równoległe przeprowadzenie pomiarów i obliczeń, powinno pozwolić na spójne i bardziej jednoznaczne wyjaśnienie obserwowanych zjawisk. Ostateczną weryfikacją jakości uzyskanych wyników będzie więc zgodność wartości wielkości fizycznych, otrzymanych do wiarygodnie i teoretycznie.