ALTERNATOR
Misliti znanost.

Visokoentropijske zlitine za supertihe transformatorje

27. 6. 2024

Number: 15/2024

Author:

- Jože Luzar

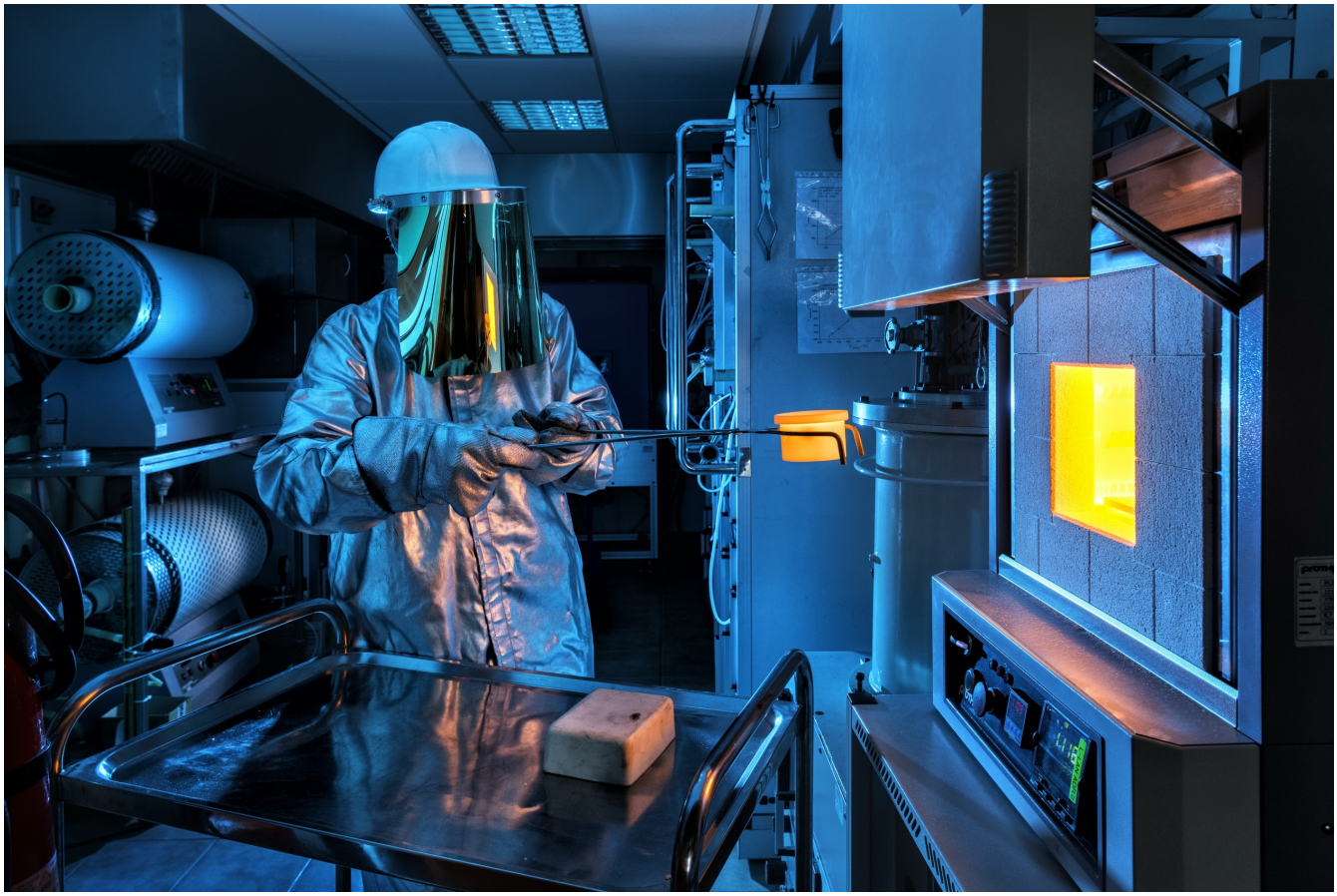
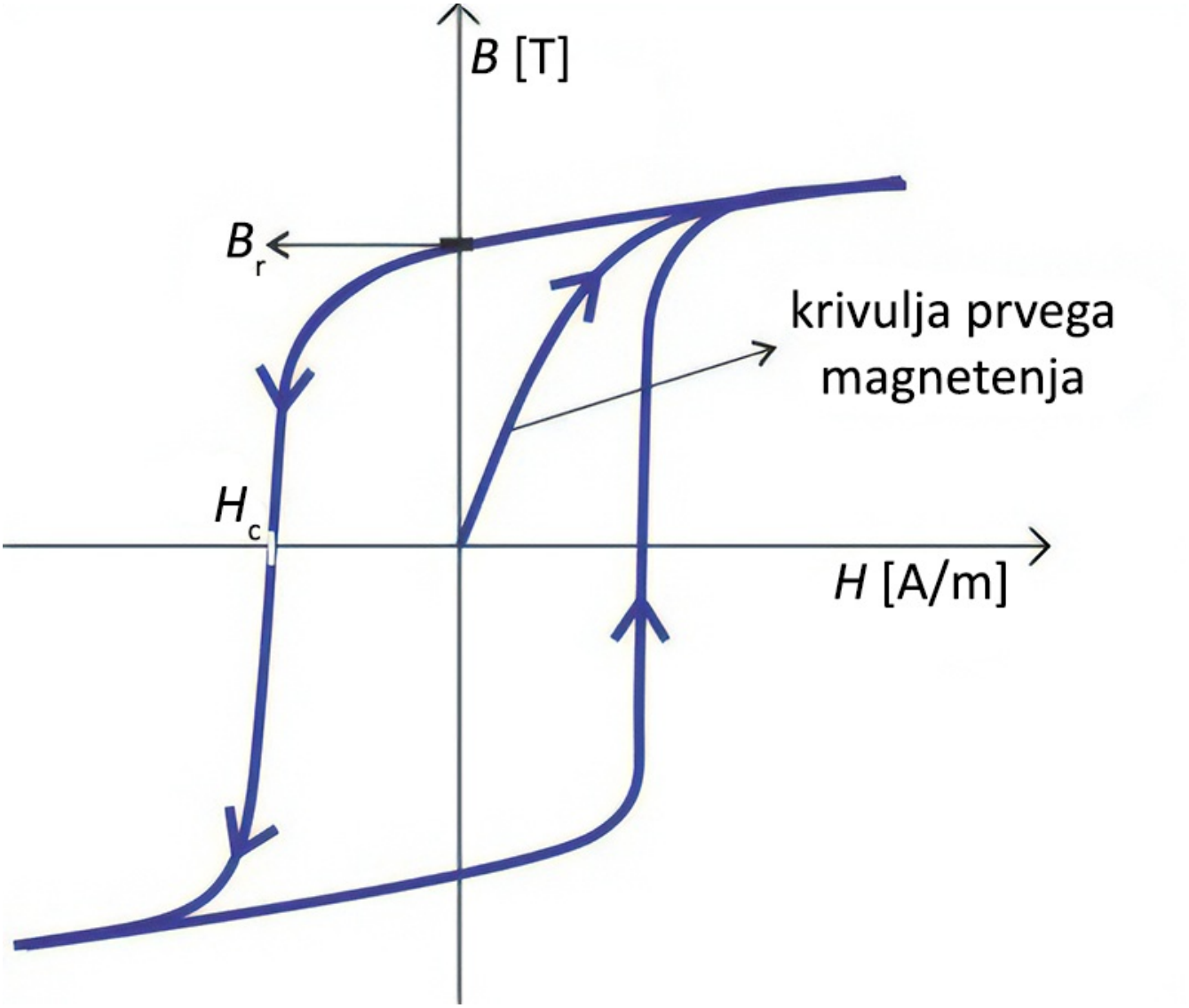


Foto: Arne Hodalič in Katja Bidovec

Hrup je za živa bitja škodljiv in dolgotrajna izpostavljenost hrupu škodi zdravju. Se spomnite, ko ste na sprehodu zaslišali ropot transformatorja? Transformator neprestano ropota, ker je transformatorska sredica narejena iz čistega železa, skoznjo pa z veliko frekvenco tečejo zelo visoki izmenični električni tokovi. Ker se s tem nenehno spreminja tudi magnetno polje, se izpostavljeni magnetno trdi material krči in razteza (dvakrat v enem ciklu magnetiziranja in demagnetiziranja), to pa povzroča hrup. Vse to je posledica široke *histerezne zanke* in velikega *koercitivnega polja*, ki sta značilna za magnetno trde materiale, v našem primeru za železno sredico transformatorja. Koercitivno polje je polje, ki je potrebno za razmagnetenje feromagnetnega materiala, tj. tistega materiala, ki ima močan spontani magnetizem v magnetnem polju ali zunaj njega. Snovi, ki imajo nizko koercitivno polje, so mehki magneti, tiste z visokim koercitivnim poljem pa imenujemo trdi magneti. Magnetno mehki materiali so na magnetno polje praktično neobčutljivi. To pomeni, da se v magnetnem polju niti ne krčijo niti ne raztezajo, torej imajo ničelno magnetostrikcijo. Magnetostrikcija je pojav, kjer zunanje magnetno polje med procesom magnetizacije povzroči spremembo oblike in dimenzij feromagnetnega materiala; če se te ne spremenijo, je magnetostrikcija enaka nič oziroma je ničelna. S histerezo (https://en.wikipedia.org/wiki/Hysteresis) pa običajno opišemo fizikalne sisteme, ki se na neke dejavnike (v našem primeru na magnetno polje) ne odzovejo takoj in se v svoje prvotno stanje ne povrnejo popolnoma. Histerezo si lahko predstavljamo takole: v nekaterih električnih stikalih obstaja opazen zamik med preklopom stikala in vklopom ali izklopom naprave. Ta zamik je posledica histereze v mehanizmu stikala, ki pomaga preprečiti hitra nihanja moči in zagotavlja bolj stabilno delovanje električne naprave. Histereza pa ni značilna samo za fizikalne pojave, temveč jo najdemo tudi v kemiji (kataliza: med redukcijskimi in oksidacijskimi cikli katalizatorjev na osnovi kovinskih oksidov se katalitska aktivnost po obratni spremembi reakcijskih pogojev morda ne povrne takoj v prvotno stanje), biologiji (fizioloških procesi: znan primer je histereza v krivuljah inflacije in deflacije pljuč v respiratorni

fiziologiji), ekonomiji (zaposlenost in brezposelnost: med gospodarsko recesijo lahko pride do velikega povečanja brezposelnosti, ki se lahko ne vrne na prejšnjo raven, ko gospodarstvo okreva) in drugih vedah.



Slika 1: Histerezna zanka, ki ponazarja magnetenje in razmagnetenje materiala. *B* označuje gostoto magnetnega polja v snovi in ima enoto tesla. *H* označuje zunanje magnetno polje z enoto amper na meter, s H_C pa označimo koercitivno polje. B_R je remanentna (preostala) gostota magnetnega pretoka (slika: Friderika Lavrič (https://si.openprof.com/wb/snov_v_magnetnem_polju?ch=212%20))

Zlitine in entropija

V uvodu smo omenili sredico transformatorja iz čistega železa. Železo ima zanimive fizikalne in magnetne lastnosti, ki jih s pridom izrabljamo, vendar železo ni primerno za uporabo v vsaki napravi. Lastnosti materiala je treba v nekaterih primerih prilagoditi ali pa uporabiti drugo snov. Najenostavnejši način je kombinacija elementov v obliki zlitine. Ljudje so prve zlitine pričeli izdelovati že 4500 let pred našim štetjem, ko so z mešanjem bakra in kositra ustvarili bron. Dvajseto stoletje je ogromno prispevalo k znanosti in tudi razvoj novih kovinskih zlitin ni izjema. Prve zlitine so temeljile na enem samem večinskem kemijskem elementu kot matrici, ki so ji z dodajanjem majhnih količin drugih elementov izboljšali lastnosti ali si olajšali obdelavo. Danes poznamo mnogo sistemov kovinskih zlitin, osnovanih na enem samem večinskem elementu: železu, aluminiju, bakru, titanu, magneziju in niklju. Poskusi zlivanja več elementov v primerljivih deležih so vodili do razvoja medkovinskih zlitin, kvazikristalov in kovinskih stekel, ki sodijo med kompleksne kristalne strukture.

Ko govorimo o kovini, navadno ne pomislimo na kristale. A če kovino potopimo v kislino, ki jo načne z jedkanjem, se pod mikroskopom pokaže kristalna struktura. Za kristalno strukturo je značilna prostorska geometrična urejenost oziroma simetrična struktura (https://sl.wikipedia.org/wiki/Kristalna_struktura) . Atomi, ki se med seboj skoraj dotikajo, so postavljeni simetrično. Tudi kovine imajo pravilno strukturo, tj. kovinsko kristalno strukturo. Kristalna struktura nam pove, kako se atomi ali molekule razporedijo v kristalu. Kompleksne strukture imajo lahko ogromne osnovne celice, ki jih sestavlja tudi več tisoč atomov. Osnovna celica kristala je najmanjša enota kristalne strukture ali mreže, ki se periodično ponavlja. Najbolj kompleksne strukture opazimo v kvazikristalih. To so snovi, katerih struktura ne kaže nobene periodičnosti, kot to velja za klasično kristalno strukturo. Kovinska stekla (https://en.wikipedia.org/wiki/Amorphous_metal) ,

ki jim pravimo tudi amorfna kovina, pa so trden kovinski material, običajno zlitina, z neurejeno atomsko strukturo, v katerih kristalna mreža ne obstaja več.

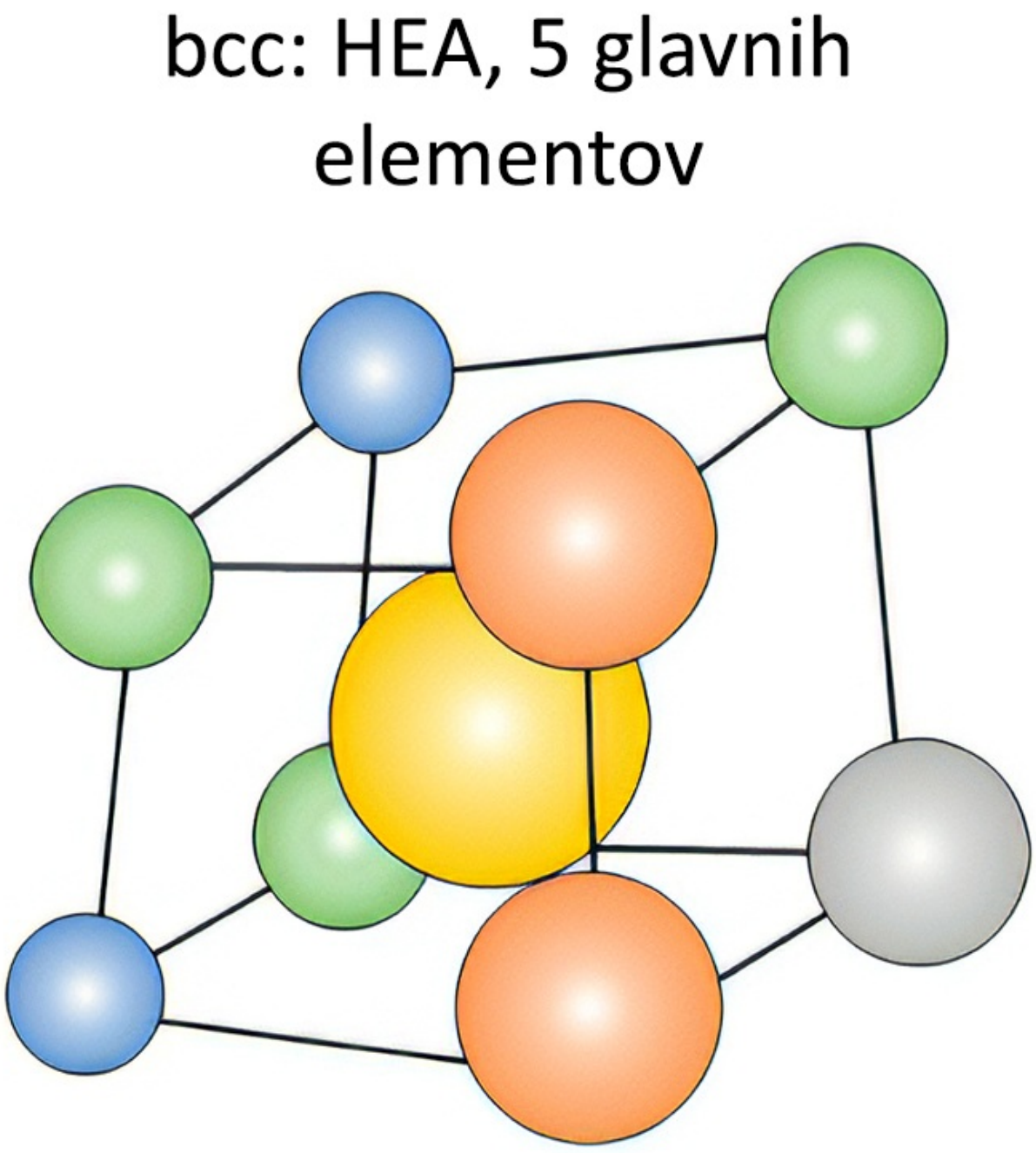
Med enostavne kristalne strukture štejemo telesno centrirano kubično strukturo (angl. *body centered cubic* – bcc), ploskovno centrirano kubično strukturo (angl. *face centered cubic* – fcc) in heksagonalni najgostejši sklad (angl. *hexagonal close-packed* – hcp). Osnovni celici struktur fcc in hcp se med vsemi strukturami najbolj prilegata in tesnejšega prileganja ne poznamo, medtem ko za strukturo bcc to ne velja. Razlog za to je razporeditev atomov v osnovnih celicah. Atomi v strukturah fcc in hcp zasedajo 74 % prostora osnovne celice, atomi v strukturi bcc pa zgolj 68 %. Razlika med enostavnimi in kompleksnimi kristalnimi strukturami temelji na urejenosti in ponovljivosti atomskih razporeditev v kristalu. Kristalne strukture opisujejo, kako so atomi razporejeni v prostoru, kar vpliva na fizikalne in kemijske lastnosti materiala.

Poglejmo si nekaj primerov uporabe medkovinskih zlitin, kvazikristalov in kovinskih stekel. Medkovinske zlitine se pogosto uporablja pri katalizi. Kvazikristali so prišli celo v vsakdanje življenje in se uporabljajo pri ponvah s premazom proti prijemanju. Jeklo, utrjeno z majhnimi kvazikristalnimi delci, se uporablja v kirurgiji, zobozdravstvu, v iglah in rezilih britvic. Kovinska stekla pa se uporabljajo v jedrih transformatorjev, senzorjih, nekaterih kirurških instrumentih in elektronskih napravah.

Za medkovinske zlitine, ki vsebujejo več glavnih elementov, je veljalo prepričanje, da tvorijo zelo kompleksne in krhke mikrostrukture, zato zanje ni bilo pretiranega zanimanja. V nasprotju s tem prepričanjem se je kasneje izkazalo, da nove zlitine iz kemijsko kompatibilnih elementov kljubujejo staremu prepričanju in tvorijo le nekaj faz trdnih raztopin ali celo eno samo (Murty idr. 2014 (https://doi.org/10.1016/C2013-0-14235-3)). Tako so se v zadnjih dvajsetih letih razvile konceptualno nove kovinske zlitine iz petih ali več kemijskih elementov, poimenovane *visokoentropijske zlitine* (angl. *high-entropy alloys*). V visokoentropijskih zlitinah noben izmed elementov ne sme preseči vsebnosti 50 % (Cantor idr. 2004 (https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257)). Večinski kemijski elementi morajo biti zastopani v približno enakih koncentracijskih razmerjih. To pomeni, da ni več posameznih večinskih elementov, kot so bili značilni za prve zlitine. Velika *mešalna entropija*, ki je posledica slučajnega mešanja kemijskih elementov na kristalni mreži, zaradi velikega števila elementov v zlitini stabilizira kemijsko neurejeno trdno raztopino s preprosto kristalno strukturo (Murty idr. 2014 (https://doi.org/10.1016/C2013-0-14235-3)). Čeprav se je sprva zdelo, da bo mešanje različnih kemijskih elementov v trdnem stanju vodilo do porušenja kristalne mreže in amorfizacije strukture, pa se je izkazalo, da se v visokoentropijskih zlitinah tvorijo enostavne kristalne strukture. Mešalna entropija namreč stabilizira kristalno strukturo. Poglejmo si, kako.

Entropija opisuje urejenost in naključnost sistemov. Pri povratnih procesih se entropija ne spremeni, pri nepovratnih procesih pa se vedno poveča. To pomeni, da se entropija v izoliranem sistemu s časom povečuje, kar vodi do večje neurejenosti. Zamislite si kocko ledu: v ledu so molekule vode ujete na predvidljivih mestih in nimajo možnosti za poljubno mesto nahajanja. Ko se led topi, se molekule vode razpršijo in postanejo naključno urejene, posledično pa imajo ogromno možnosti za razporeditev. To pomeni, da se entropija sistema poveča. Pri visokoentropijskih zlitinah ta proces poteka v nasprotni smeri: talino hitro ohladimo, s čimer lahko ohranimo nered. S tem preprečimo segregacijo elementov oziroma zadržimo njihovo porazdelitev v talini in tako z visoko entropijo ohranimo neurejeno kristalno strukturo do nizkih temperatur. Za strukturo visokoentropijskih zlitin je značilna topološko urejena kristalna mreža z ogromnim kemijskim (substitucijskim) neredom, ki nastane zaradi naključne razporeditve atomov različnih kemijskih elementov na mrežnih mestih. Zato lahko visokoentropijsko zlitino razumemo kot kovinsko steklo na urejeni kristalni mreži. Mešanje vsaj petih kemijskih elementov v podobnih količinah ustvari dovolj veliko mešalno entropijo, da lahko ta pomaga stabilizirati visokoentropijsko fazo. Zaradi mešanja različnih kemijskih elementov, katerih polmeri se rahlo razlikujejo, je kristalna mreža nekoliko popačena, vendar ne toliko, da bi se struktura porušila in postala amorfna. Med visokoentropijske zlitine sodijo le tiste, ki tvorijo trdne raztopine, ne pa tudi tiste, ki sestavljajo medkovinske faze, saj njihova tvorba zmanjšuje entropijo sistema. Trdne raztopine so bolj naključno urejene, in sicer se atomi v kristalni mreži razporejajo nepredvidljivo. Za medkovinske faze pa so značilni določena atomska urejenost in specifična razmerja elementov.

Ker so v visokoentropijskih zlitinah prisotne faze z več glavnimi elementi, je koncept konvencionalne kristalne strukture treba razširiti, in sicer z enega ali dveh osnovnih elementov na množico kemijskih prvin. Na spodnji sliki lahko vidimo primer telesno centrirane kubične strukture kristala s petimi elementi. Mreža na sliki je močno deformirana zaradi različnih velikosti prisotnih atomov. Pri dovolj velikih razlikah med njihovimi radiji bi pričakovali, da bo mreža zaradi prevelike deformacijske energije razpadla v amorfno strukturo, kar pa prepreči visoka mešalna entropija, ki je – kot smo že omenili – posledica slučajnega mešanja kemijskih elementov na kristalni mreži. Velika mešalna entropija tako stabilizira kemijsko neurejeno trdno raztopino s preprosto kristalno strukturo. Deformacija mreže vpliva na termične, mehanske, električne, kemijske in optične lastnosti materiala. V visokoentropijskih zlitinah ima učinek deformirane mreže pomemben vpliv na termično prevodnost, električno upornost in sipanje rentgenskih žarkov (Murty idr. 2014 (https://doi.org/10.1016/C2013-0-14235-3)). Spodnja slika ponazarja učinek močno deformirane mreže.



Slika 2: Telesno centrirana kubična osnovna celica, ki jo sestavlja pet različnih elementov z različnimi radiji

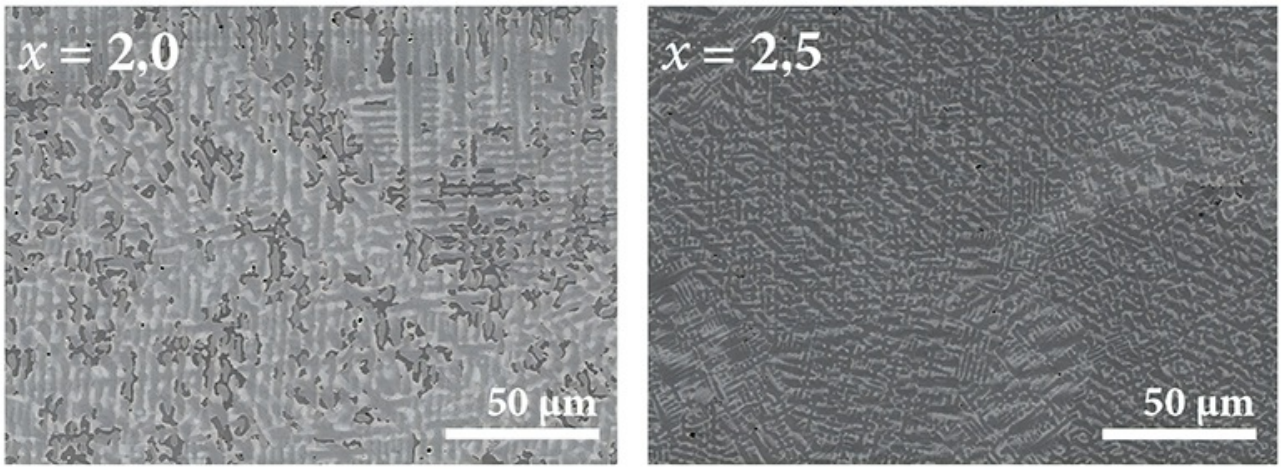
Supertihe zlitine

Vse visokoentropijske zlitine niso magnetno mehki materiali. Za pripravo popolne magnetno mehke zlitine z ničelno koercitivnostjo iz prehodnih elementov moramo slediti nekaterim korakom. Najprej moramo izbrati ustrezne kemijske elemente, in sicer glede na njihove mešalne entalpije in magnetne lastnosti. Nato se lotimo spreminjanja koncentracij elementov, na koncu pa moramo material ustrezno žariti oziroma termično popustiti pri dovolj visoki temperaturi in dovolj dolgo, da dosežemo potrebne lastnosti. Magnetna mehkost takega materiala namreč izvira iz dejstva, da se pri določenih pogojih v visokoentropijski zlitini ustvari dvofazna struktura, kjer so feromagnetni elementi razredčeni z nemagnetnimi. Taka struktura bo imela zanemarljivo magnetostrikcijo, ki je predpogoj za supertih magnetno mehek material za uporabo v izmeničnih aplikacijah, kjer se na primer za človeško uho nadležno brnenje transformatorja ali magnetokaloričnega hladilnika lahko bistveno zmanjša.

Doslej raziskane visokoentropijske zlitine, ki vsebujejo magnetne prehodne elemente, kot so železo, kobalt in nikelj, so se vse izkazale za mehke feromagnete, ki imajo nizko koercitivno polje (Murty idr. 2014 (https://doi.org/10.1016/C2013-0-14235-3) ; Tsai 2013 (https://doi.org/10.3390/e15125338) ; Yeh idr. 2016

(https://pcsmaa.nimte.ac.cn/uploadfiles/site20/201606/20160623110024-8391826121.pdf) ; Zhang idr. 2013 (https://doi.org/10.1038/srep01455) ; Lucas idr. 2011 (https://doi.org/10.1063/1.3538936) ; Coey 2010 (https://siva.bgk.uni-obuda.hu/~szakacs/segedanyagok/0910/MEEN/coey-magnetism.pdf)), vendar pa je njihova magnetna mehkost še vedno slabša od najboljših komercialnih mehkih magnetov. Dva primera pogosto uporabljanih komercialnih magnetno mehkih zlitin sta neorientirano (kristalna zrna neorientiranega silicijevega jekla nimajo specifične usmeritve) in orientirano (silicijevo jeklo ima kristalna zrna poravnana v določeni smeri) silicijevo jeklo (elektroploščevina s kemijsko formulo $Fe_{97}Si_3$). Trenutno znane visokoentropijske zlitine še vedno niso konkurenčne komercialno dostopnim materialom, vendar zato nad njimi ne smemo obupati. Ker gre za zlitine, lahko vse lastnosti visokoentropijskih zlitin prilagajamo bistveno bolj kot lastnosti konvencionalnih materialov.

V okviru raziskav smo na Institutu "Jožef Stefan" odkrili prvo supertiho visokoentropijsko zlitino na svetu, rezultate pa smo objavili v reviji *Advanced Materials Interfaces*. Analizirali smo visokoentropijske zlitine iz prehodnih elementov periodnega sistema (aluminija, kobalta, železa in niklja) z različnimi vsebnostmi bakra ($AlCoFeNiCu_x$, x = 0,6–3,0). V zlitini $AlCoFeNiCu_{2,0}$ smo izmerili nizko koercitivnost, magnetizacija pa je imela obliko strme in ozke histerezne zanke. Ti dve lastnosti kažeta na magnetno mehkost zlitine. Meritve magnetostrikcije smo opravili s komercialno dostopnimi uporovnimi lističi (https://product.kyowa-ei.com/en/special/learn/strainbasic_course) , ki smo jih nalepili na vzorce. Uporovni listič smo zvezali v eno vejo Wheatstonovega mostička (https://en.wikipedia.org/wiki/Wheatstone_bridge) in iz dobljene upornosti izračunali raztezek materiala v odvisnosti od magnetnega polja. Meritve smo opravili v temperaturnem območju 300–500 K (27–227 °C) in v nizkem magnetnem polju. S tem smo simulirali pogoje, s katerimi bi se zlitina srečala, če bi jo vgradili v elektronsko napravo. Če smo pri vzorcih z nizko vsebnostjo bakra zaznali magnetostrikcijo, je ta pri vzorcu $AlCoFeNiCu_{2,0}$ popolnoma izginila, pri vzorcih z vsebnostjo bakra 2,5 in 3,0 pa je znašala zgolj -1 μm/m. Tudi koercitivnost in magnetizacija vzorcev z vsebnostjo bakra 2,5 in 3,0 sta podobni vrednostim vzorca z vsebnostjo 2,0. Analiza z vrstičnim elektronskim mikroskopom je razkrila vzrok ničelne magnetostrikcije v zlitinah. Ugotovili smo, da so v zlitinah z nizko vsebnostjo bakra prisotne tri strukture, in sicer dve fcc (ena z manjšo in druga z večjo osnovno celico) in ena bcc. Vse tri strukture so dodatno strukturirane na nanometrski skali. V zlitinah z visoko vsebnostjo bakra (ko je x v območju od 2,0 do 3,0) smo zaznali le še dve različno veliki fcc strukturi. Ugotovili smo, da se v magnetnem polju ena od njiju razteza, druga pa krči za enak faktor. Tako se material v povprečju niti ne razteza niti se ne krči in je posledično supertih. Za človeškemu ušesu neslišne so se izkazali vsi vzorci z visoko vsebnostjo bakra.



Slika 3: Sliki vzorcev $AlCoFeNiCu_{2,0}$ in $AlCoFeNiCu_{2,5}$, posneti z vrstičnim elektronskim mikroskopom (angl. *scanning electron microscope* – SEM). Na sliki je lepo vidna nanostruktura, ki je vzrok za ničelno magnetostrikcijo (posnetek: dr. Andreja Jelen, Institut "Jožef Stefan")

Pričakujemo lahko, da bo popolnoma magnetno mehek in neslišen material iz visokoentropijske zlitine v napravah, kot so transformatorji, motorji in magnetokalorični hladilniki (Luzar idr. 2022 (https://doi.org/10.1002/admi.202201535)), imel boljše lastnosti od trenutno znanih komercialnih mehkih magnetov. Zlitine lahko naprej spreminjamo v skladu z našimi željami in potrebami.

Vsega hrupa iz okolice se verjetno ne bomo mogli znebiti, vendar pa bi lahko z uporabo supertihih materialov znižali vsaj hrup v neposredni bližini, zlasti tako, da bi čim bolj zmanjšali zvoke elektronskih naprav v vsakdanji rabi.