

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

**DYSCYPLINA NAUKOWA: INŻYNIERIA MATERIAŁOWA
DZIEDZINA NAUKI: NAUKI INŻYNIERYJNO-TECHNICZNE**

Rozprawa doktorska

mgr inż. Bernard Kurowski

**Wpływ składu chemicznego i obróbki cieplnej na strukturę i
wybrane właściwości wieloskładnikowych stopów typu
FeNiCoAlSi**

Promotor

Prof. dr hab. inż. Dariusz Oleszak

Promotor pomocniczy

Dr inż. Maciej Kowalczyk

WARSZAWA 2024

Chciałbym serdecznie podziękować
Promotorowi **prof. dr. hab. inż. Dariuszowi Oleszakowi**
za opiekę merytoryczną i cierpliwość,
Promotorowi pomocniczemu **dr. inż. Maciejowi Kowalczykowi**
za wsparcie, wskazówki i cenne uwagi
oraz **dr. inż. Grzegorzowi Cieślakowi,**
dr. inż. Januszowi Rębisiowi,
prof. Mirosławie Pawlycie
za nieocenioną pomoc w badaniach oraz konsultacje,
a także wszystkim pracownikom naukowym,
rodzinie, w szczególności żonie i przyjaciołom,
którzy na różne sposoby przyczynili się do powstania tej pracy doktorskiej

Streszczenie

Celem niniejszej pracy było wytworzenie, zbadanie struktury oraz charakterystyka właściwości magnetycznych i mechanicznych stopów wieloskładnikowych typu FeNiCoAlSi. Badane stopy charakteryzowały się zmienną zawartością Fe, Ni i Co oraz Al i Si. Stopy wytworzono metodami odlewniczymi. W celu określenia składu fazowego wykonano pomiary rentgenowskie. Mikrostrukturę zbadano za pomocą mikroskopu świetlnego oraz skaningowego mikroskopu elektronowego, umożliwiającą także szczegółową mikroanalizę składu chemicznego stopów, ponadto wykorzystano transmisyjną mikroskopię elektronową. Zbadano również twardość i właściwości magnetyczne otrzymanych stopów, stosując odpowiednio pomiar metodą Vickersa i magnetometr z wibrującą próbką. Charakterystykę powierzchni stopów i badania domen magnetycznych przeprowadzono za pomocą mikroskopu sił atomowych. W dalszej części pracy zbadano wpływ obróbki cieplnej wybranych próbek na mikrostrukturę i właściwości stopów. Badania pokazały, że odlewane stopy $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$, $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$, $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$, oraz $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ wykazują jednofazową strukturę roztworu stałego o sieci regularnej ściennie centrowanej dla $x \leq 10$. Wzrost sumarycznej zawartości Al i Si do 15 % powoduje powstawanie struktury dwufazowej złożonej z mieszaniny roztworów stałych o sieciach regularnej ściennie i przestrzennie centrowanej. Dla $x \geq 20$ zidentyfikowano jednofazową strukturę roztworu stałego o sieci regularnej przestrzennie centrowanej. Zmiana składu fazowego prowadzi do pięciokrotnego wzrostu twardości, z około 90 HV do ponad 500 HV. Stopy wykazują segregację pierwiastków w dendrytach i obszarach międzydendrytycznych. Badane stopy charakteryzują się wysoką indukcją magnetyczną w zakresie od 120 emu/g do 180 emu/g, a ich wartość koercji dochodzi nawet do 2,5 kA/m dla $x=15$ i silnie zależna jest od składu chemicznego.

Słowa kluczowe

stopy wieloskładnikowe, skład fazowy, mikrostruktura, właściwości magnetyczne, właściwości mechaniczne

Abstract

The aim of this work was to produce, investigate the structure and characterize the magnetic and mechanical properties of FeNiCoAlSi multicomponent alloys. The tested alloys were fabricated with various concentrations of the elements Fe, Ni, Co, Al and Si. The casting method was chosen as the synthesis technique. For phase composition determination, the X-ray diffraction analysis measurements were conducted. The microstructure was investigated with a light microscope and a scanning electron microscope, which also allows for a detailed microanalysis of the chemical composition of the alloys. In addition, transmission electron microscopy was used. The hardness and magnetic properties of the obtained alloys were also examined using the Vickers tester and vibrating sample magnetometer, respectively. Surface characterization of the alloys and magnetic domain studies were imaged using an atomic force microscope. Further in the work, the influence of heat treatment of selected samples on the microstructure and properties of the alloys was examined. The tests showed that the cast $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$, $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$, $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ and $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ alloys are single-phase structure from a solid solution with a regular wall-centered network for $x \leq 10$. An increase in the total content of Al and Si to 15% causes the formation of structure in the two-phase complex structure from a mixture of solid solutions with wall-regular and spatially centered networks. For $x \geq 20$, a single-phase structure of a solid solution with a spatially centered regular network was identified. The change in phase composition leads to a fivefold increase in hardness, from approximately 90 HV to over 500 HV. Furthermore, dendritic and interdendritic segregation of elements in dendrites and interdendritic areas is observed. The investigated alloys are characterized by high magnetic induction in the range from 120 emu/g to 180 emu/g, while their coercivity value reaches up to 2.5 kA/m for $x = 15$ and is strongly dependent on the chemical composition.

Keywords:

multi-component alloys, phase composition, microstructure, magnetic properties, mechanical properties

Spis treści

1. Wprowadzenie.....	9
2. Przegląd literaturowy	10
2.1. Rozwój stopów wieloskładnikowych.....	10
2.1.1. Główne czynniki sprzyjające powstawaniu stopów średnio- (MEA) i wysokoentropowych (HEA).....	13
2.1.2. Czynniki wysokoentropowy	13
2.1.3. Powolna dyfuzja	14
2.1.4. Zniekształcenie sieci krystalicznej	16
2.1.5. Efekt koktajlowy.....	18
2.1.6. Zasady projektowania wieloskładnikowych stopów o średniej i wysokiej entropii.....	19
2.1.7. Stopy wysoko- i średnioentropowe na tle innych materiałów.....	24
2.2. Magnetyzm i stopy magnetyczne	29
2.2.1. Rodzaje materiałów magnetycznych	30
2.2.2. Anizotropia krystaliczna.....	34
2.2.3. Charakterystyka materiałów ferromagnetycznych	35
2.2.4. Pętla histerezy materiału ferromagnetycznego	37
2.2.5. Stopy magnetycznie twarde	39
2.2.6. Stopy magnetycznie miękkie	40
2.3. Wieloskładnikowe stopy typu FeNiCoAlSi oraz stopy pokrewne.....	42
3. Cel pracy	51
4. Metodyka badań i zastosowane techniki badawcze	52
4.1. Weryfikacja parametrów termodynamicznych.....	52
4.2. Wytworzenie stopów do badań.....	53
4.3. Dyfrakcja promieni rentgenowskich XRD	54
4.4. Badanie mikrostruktury stopów za pomocą mikroskopii świetlnej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej SEM	55
4.5. Badanie właściwości magnetycznych	55
4.6. Badanie twardości stopów metodą Vickersa	55
4.7. Badanie stopów za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) i mikroskopii sił atomowych (AFM).....	56
4.8. Obróbka cieplna stopów	56

5. Wyniki.....	57
5.1. Dyfrakcyjna analiza rentgenowska.....	57
5.2. Obserwacje mikroskopowe.....	66
5.2.1. Mikroskopia świetlna	66
5.2.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM).....	76
5.3. Analiza składu chemicznego i rozkładu pierwiastków.....	82
5.4. Badanie właściwości magnetycznych	103
5.5. Pomiary twardości	109
5.6. Badanie stopów za pomocą TEM oraz AFM	111
6. Dyskusja wyników i podsumowanie.....	117
7. Wnioski	123
Bibliografia.....	126
Spis rysunków	134
Spis tabel	139

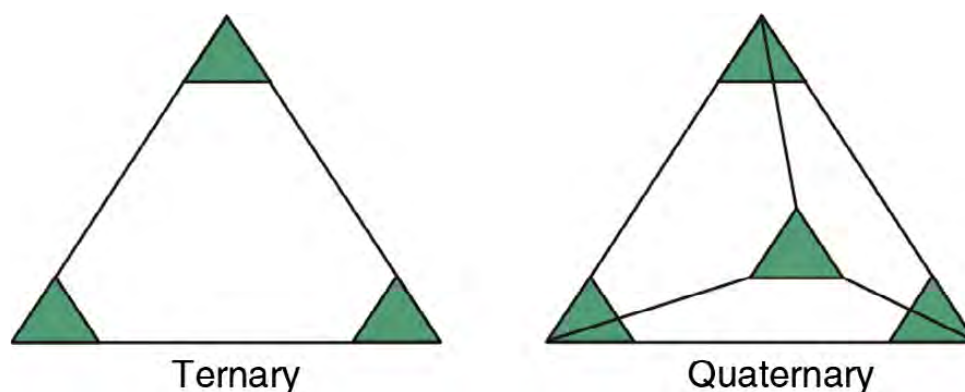
1. Wprowadzenie

Postęp naukowy i technologiczny stwarza zapotrzebowanie na nowe materiały, które pozwalają na wydajniejszą pracę różnych urządzeń. Możliwym sposobem spełnienia tych wymagań jest modyfikacja już istniejących materiałów. Ważną grupą nowoczesnych materiałów wymagających udoskonalenia są stopy ferromagnetyczne [1]. Materiały ferromagnetyczne można podzielić na materiały magnetycznie twarde, takie jak stopy NdFeB i AlNiCo oraz materiały magnetycznie miękkie o niskiej koercji [2]. Miękkie materiały magnetyczne były badane od wielu lat ze względu na ich duże zapotrzebowania w przemyśle. Są łatwe do magnetyzowania i demagnetyzowania i są szeroko stosowane w przemyśle elektronicznym [3]. Krystaliczne stopy Fe-Si są jednym z szeroko stosowanych miękkich materiałów magnetycznych. Mają jednak stosunkowo niską rezystywność, prowadzącą do dużej straty prądów wirowych. Amorficzne i nanokrystaliczne materiały magnetycznie miękkie mogą być wykorzystywane w urządzeniach o wysokiej częstotliwości ze względu na ich niską koercję (H_c) i wysoką oporność elektryczną [4–6]. W 2004 roku pojawiły się wieloskładnikowe stopy wysoko- i średnioentropowe oparte na pierwiastkach takich jak nikiel, żelazo, kobalt, chrom oraz mangan. Ze względu na różnorodny skład chemiczny i właściwości materiały wykorzystano do różnych obszarów zastosowań, również magnetycznych. W grupie stopów wieloskładnikowych zaczęto poszukiwać nowych materiałów ferromagnetycznych [7-10]. Rozwój materiałów energooszczędnych, o właściwościach magnetycznych pośrednich między magnetycznie miękkimi i twardymi, ale o dobrych właściwościach mechanicznych, stymulowany przez przemysł elektroenergetyczny, pozostaje wyzwaniem [11]. Stopy FeNiCoAlSi stanowią obiecującą grupę materiałów, odpowiednich do tego typu zastosowań [12].

2. Przegląd literaturowy

2.1. Rozwój stopów wieloskładnikowych

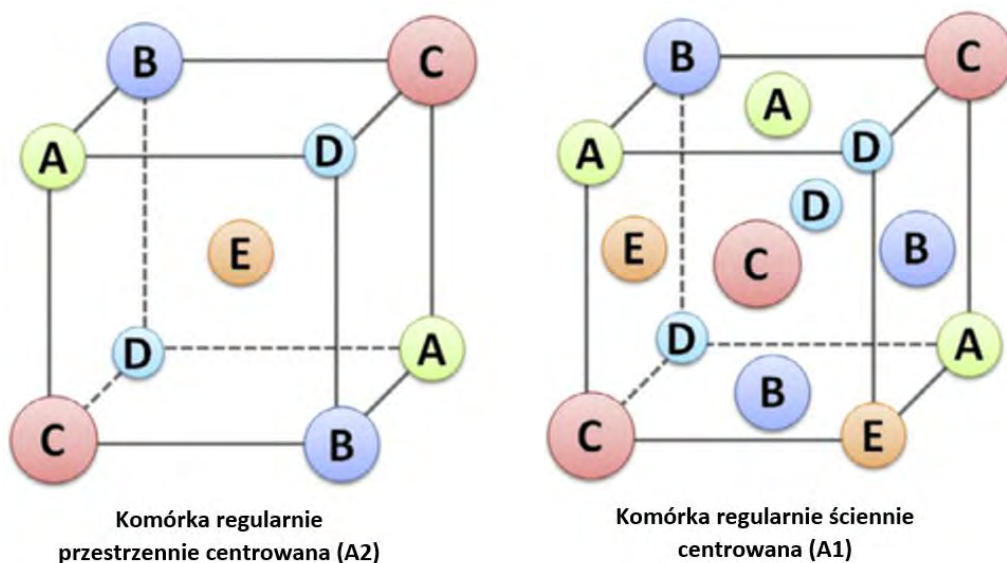
Cantor w 2004 roku [13, 14] zauważył, że rozwój konwencjonalnych stopów prowadzi do wiedzy o stopach opartych na jednym bądź dwóch składnikach ale nie ma żadnej wiedzy na temat stopów zawierających kilka głównych składników o prawie równych proporcjach. Jest wiele informacji na temat stopów znajdujących się na krawędziach wieloskładnikowego wykresu fazowego ale mamy znacznie mniejszą wiedzę na temat stopów znajdujących się w centrum wykresu tak jak zostało to ukazane schematycznie na Rysunku 1. Zaburzenie równowagi jest znaczące dla stopów trójskładnikowych, a szybko staje się bardziej wyraziste wraz ze wzrostem liczby składników. Dla wielu układów czteroskładnikowych, również innych układów wyższego rzędu informacja na temat stopów znajdujących się w centrum wykresu fazowego praktycznie nie istnieją z wyjątkiem układów stopów wieloskładnikowych nazywanych później stopami o wysokiej entropii (HEA) albo stopami średniej entropii (MEA) w zależności od spełnionych kryteriów wytwarzania. Stopy wieloskładnikowe to również masywne szkła metaliczne (MSM). Szkła metaliczne charakteryzują się odmienną strukturą krystalograficzną, która wynika ze specyficznych założeń technologicznych. Składy nie są równomolowe ani okółorównomolowe lecz dobrane pod kątem dużej zdolności do zeszklenia oraz w taki sposób aby różnica wielkości promieni atomowych była większa niż 12%, a entalpia mieszania składników poniżej -20 kJ/mol. Duża różnica w wielkości promieni atomowych utrudnia zarodkowanie oraz krystalizację stopów. Obszary występowania HEA oraz MSM w zależności od parametrów termodynamicznych będą podane w dalszej części pracy.



Rysunek 1. Schematyczne układy stopów trzy- i cztero- składnikowych, pokazujące obszary wykresu fazowego, które są stosunkowo dobrze znane na obrzeżach (zaznaczone na zielono) oraz mniej znane pośrodku (zaznaczone na białą) [13].

Pod koniec XX wieku naukowcy zaczęli badać stopy metali z wysokimi szansami uzyskania struktury amorficznej. Greer [15,16] przedstawił teorię która mówi, że im większa liczba pierwiastków w stopie, tym większe zdolności do zeszklenia, ponieważ są mniejsze szanse, że dany stop można uzyskać w postaci krystalicznej. Takeuchi [17] opisał stop o składzie chemicznym, który spełnia kryteria wysokiej entropii i jednocześnie zapewnia dużą zdolność do zeszklenia, dzięki czemu można otrzymać masywne szkło metaliczne np. w postaci pręta o średnicy nawet 10 mm. Natomiast Zhao [18] oraz Gao [19] wykazali, że stop o strukturze amorficznej i wysokiej entropii może zostać odkształcony plastycznie w temperaturze pokojowej. Okazało się jednak, że większość stopów o wysokiej entropii ma niską zdolność do zeszklenia i tworzą tylko roztwory stałe niezależnie od szybkości chłodzenia. Przykładem są stopy: CoCrFeNiCu, AlCoCrFeNi, NbMoTaWV, CuCoNiCrAlFeTiV, FeCrMnNiCo, [13,20-22].

Stopy o średniej i wysokiej entropii charakteryzują się prostą strukturą krystalograficzną typu regularnej ściennie centrowanej (RSC), regularnej przestrzennie centrowanej (RPC) lub mieszaniny tych faz stałych (Rysunek 2), bez faz międzymetalicznych lub związków chemicznych. Istnieją dodatkowe parametry, które uwzględnia się na etapie projektowania takie jak entalpia mieszania zapewniająca powstawanie roztworów stałych, parametr δ związany z zagadnieniem zniekształcenia sieci oraz parametr Ω umożliwiający równoważenie wpływu entalpii mieszania przez entropię tworzenia stopu [23].



Rysunek 2. Typy struktur krystalicznych występujących w stopach średnio i wysokoentropowych [38].

Stopy średnio i wysokoentropowe można wytworzyć metodą topienia składników w piecu łukowym i ich późniejsze odlewanie. Można wykorzystać także procesy metalurgii proszków – spiekanie materiałów proszkowych z prasowaniem oraz technikę mechanicznej syntezy [23].

Stopy średnio i wysokoentropowe rozważane są jako alternatywa materiałów konwencjonalnych w szerokim zakresie zastosowań takich jak:

- CoCrFeNiCu, AlCoCrFeNi, NbMoTaWV, które mogą zastąpić nadstopy na bazie niklu typu Inconel [13]
- FeCoNi(CuAl), FeCoNiAl_{0,2}Si_{0,2} wykorzystywane jako dobre materiały magnetyczne przy zachowaniu dobrych właściwości mechanicznych i antykorozyjnych [24].
- CrNbTiVZr, NbMoTaW, VNbMoTaW wykorzystywane jako materiały żaroodporne [25-27]
- TiNbTaZr w różnych proporcjach molowych wykorzystywane jako biomateriały [28-33]
- Al₅Ti₅Co₃₅Ni₃₅Cr₂₀, Al₅Ti₅Co₃₅Ni₃₅Mn₂₀ jako materiały wykorzystywane w silnikach lotniczych [34,35]

2.1.1. Główne czynniki sprzyjające powstawaniu stopów średnio - (MEA) i wysokoentropowych (HEA)

Stopy o wysokiej entropii charakteryzują cztery efekty podstawowe (ang. core effects), które zostały zdefiniowane po raz pierwszy w 2006 roku przez Jien-Wei Yeh [14]. Do efektów podstawowych zalicza się: efekt wysokiej entropii, która jest związana z termodynamiką stopów, efekt zniekształcenia sieci związany z różnicami w wielkości promieni atomowych, efekt spowolnionej dyfuzji związany z kinetyką procesów dyfuzyjnych oraz efekt koktajlu związany z właściwościami stopów [36-38].

2.1.2. Czynniki wysokoentropowe

Czynnik wysokoentropowy ułatwia powstawanie roztworów stałych w wieloskładnikowych stopach. Równowaga fazowa definiowana jest przez dążenie układu do zachowania minimalnej energii swobodnej Gibbsa. Identyczna zależność wyłania się jeśli chodzi o termodynamiczne parametry mieszania, które wiąże wzór:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}$$

gdzie:

G_{mix} – energia swobodna Gibbsa dla mieszania

H_{mix} – entalpia mieszania

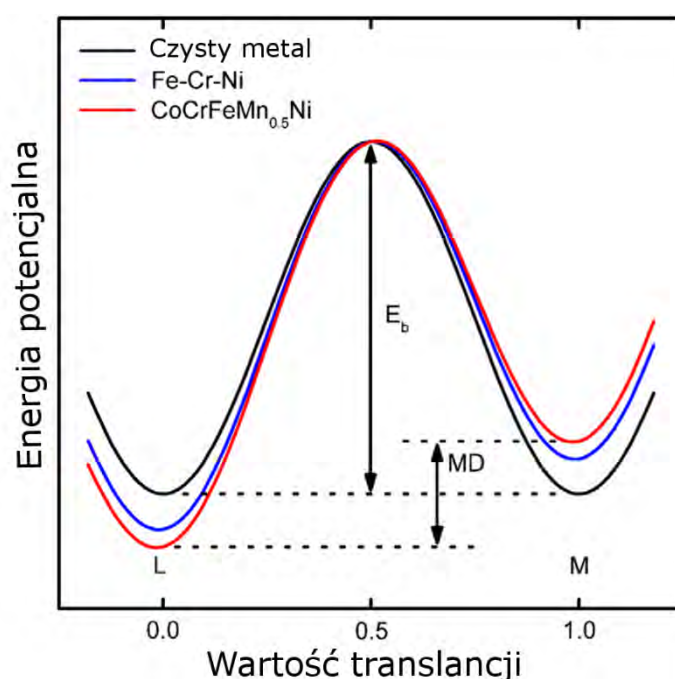
T – temperatura bezwzględna

S_{mix} – entropia mieszania

Możemy zakładać, że przy stałej wartości ΔH_{mix} , w pewnych przypadkach wysoka entropia może okazać się termodynamicznie korzystniejsza [39]. Przewagę zyskują układy nieuporządkowane. Czynniki wysokoentropowe prowadzić będzie do stabilizacji roztworu stałego, wykluczając formowanie uporządkowanych faz międzymetalicznych, których entropia konfiguracyjna zazwyczaj wynosi zero [40]. Warto zwrócić uwagę, że tylko odpowiednio dobrane pierwiastki, które spełniają kryteria tworzenia stopów o wysokiej entropii, pozwolą na powstanie roztworu stałego zamiast związków międzymetalicznych.

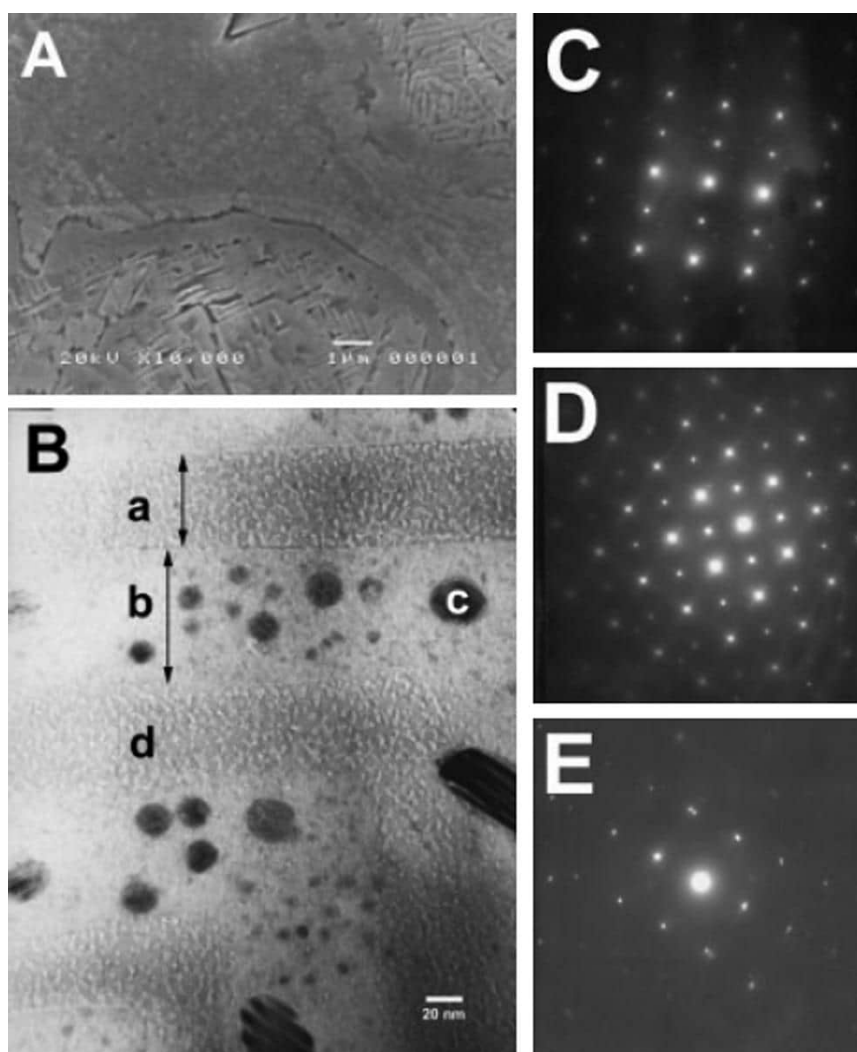
2.1.3. Powolna dyfuzja

Dyfuzja zgodnie z definicją jest to samorzutny proces rozprzestrzeniania się atomów lub cząsteczek w danym ośrodku a jej szybkość bezpośrednio zależy między innymi od zniekształcenia sieci krystalicznej. W stopach średnio- i wysokoentropowych, które charakteryzują się znaczną deformacją sieci, kinetyka procesów dyfuzyjnych jest spowolniona w stosunku do stopów konwencjonalnych z jednym głównym pierwiastkiem [41-44]. Efekt spowolnionej dyfuzji można zaobserwować na przykładzie rozrostu ziarna w stopach wysokoentropowych poddanych wyżarzaniu rekrytalizującego oraz odkształceniu plastycznemu. [45-50]. W tym przypadku obserwuje się mniejszy rozrost ziarna niż w przypadku konwencjonalnych stopów. Przyjmując, że sieć krystaliczna zbudowana jest z wielu różnych atomów to położenie pojedynczego atomu z punktu widzenia energetycznego jest korzystniejsze niż w sytuacji w której sąsiednia przestrzeń wypełniona jest tymi samymi atomami. Z Rysunku 3 możemy zaobserwować, że różnicę energii potencjalnej (MD) między dwoma sąsiednimi położeniami atomu (L i M), dla czystych metali jest pomijalnie mała, podczas gdy dla HEA jest znacząca, co utrudnia przemieszczenia.



Rysunek 3. Schematyczny wykres energii potencjalnej sieci, podczas migracji atomu niklu w trzech różnych materiałach [13].

Innym przykładem wykorzystania efektu spowolnionej dyfuzji jest stop CuCoNiCrFe [51], gdzie zarodkowanie jest łatwiejsze niż rozrost ziaren (Rysunek 4). Z obrazu w jasnym polu (Rysunek 4 B) dla fazy nieuporządkowanej przestrzennie centrowanej (Rysunek 4 B-obszar a) oraz fazy uporządkowanej przestrzennie centrowanej (Rysunek 4 B – obszar b) widoczne są nanowydzielenia o rozmiarach od 7 do 50 nm (Rysunek 4 B – obszar c) oraz nanowydzielenia o średnicy 3 nm z nieuporządkowaną fazą przestrzennie centrowaną (Rysunek 4 B – obszar d). Dla mikrografii stopu wytrawionego widoczne są dendryty oraz przestrzennie międzydendryczne roztworu stałego RSC (Rysunek 4 A). Dla wyżej wymienionych obszarów Ba,Bb,Bc przeprowadzono odpowiednio dyfrakcję (Rysunek 4 C,D,E) z osiami obszaru przestrzennie centrowanego $[0\ 1\ 1]$, przestrzennie centrowanego $[0\ 1\ 1] + (0\ 1\ 0)$ oraz ściennie centrowanego $[0\ 1\ 1]$.



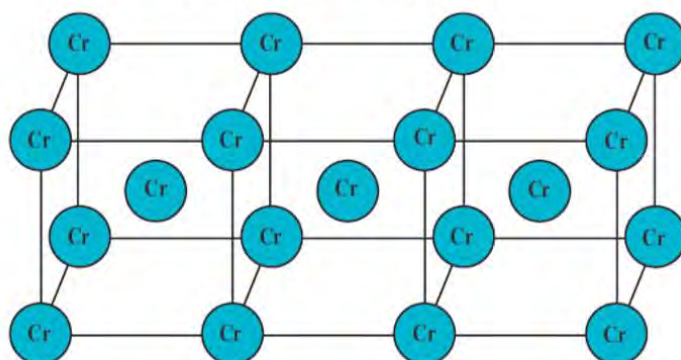
Rysunek 4. Mikrostruktura stopu CuCoNiCrAlFe [51].

Efekt spowolnionej dyfuzji pożądaný jest w materiałach wysokotemperaturowych, ponieważ spowalniają procesy rozrostu ziarna oraz segregacji pierwiastków.

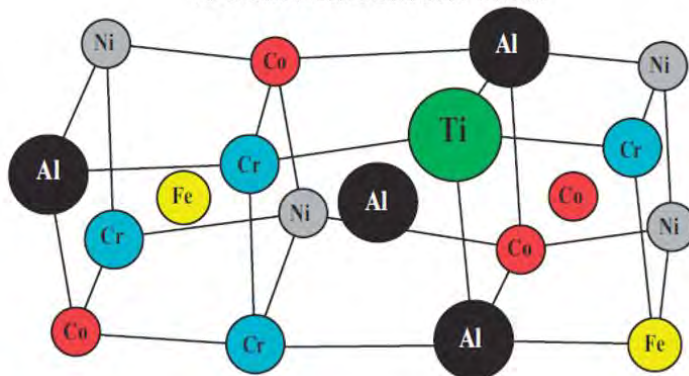
2.1.4. Zniekształcenie sieci krystalicznej

Rysunek 5 ukazuje efekt odkształcenia sieci w jednofazowym stopie wieloskładnikowym zbudowanym z atomów o zróżnicowanej wielkości promieni atomowych. Dla porównania przedstawiono sieć krystaliczną zbudowaną z atomów tego samego rodzaju. Im większe różnice w wielkości promieni atomowych, tym większy efekt zniekształcenia sieci. Wzrost odkształceń skutkuje wzrostem naprężeń niezbędnych do uruchomienia poślizgu dyslokacji w procesie odkształcania plastycznego, stąd efekt umocnienia stopów [52]. Dodatkowo powoduje rozpraszanie fononów i zmniejsza średnią drogę swobodną elektronów, co zmniejsza przewodność cieplną i elektryczną.

Stop jednoskładnikowy o strukturze RPC
bez odkształcenia sieci

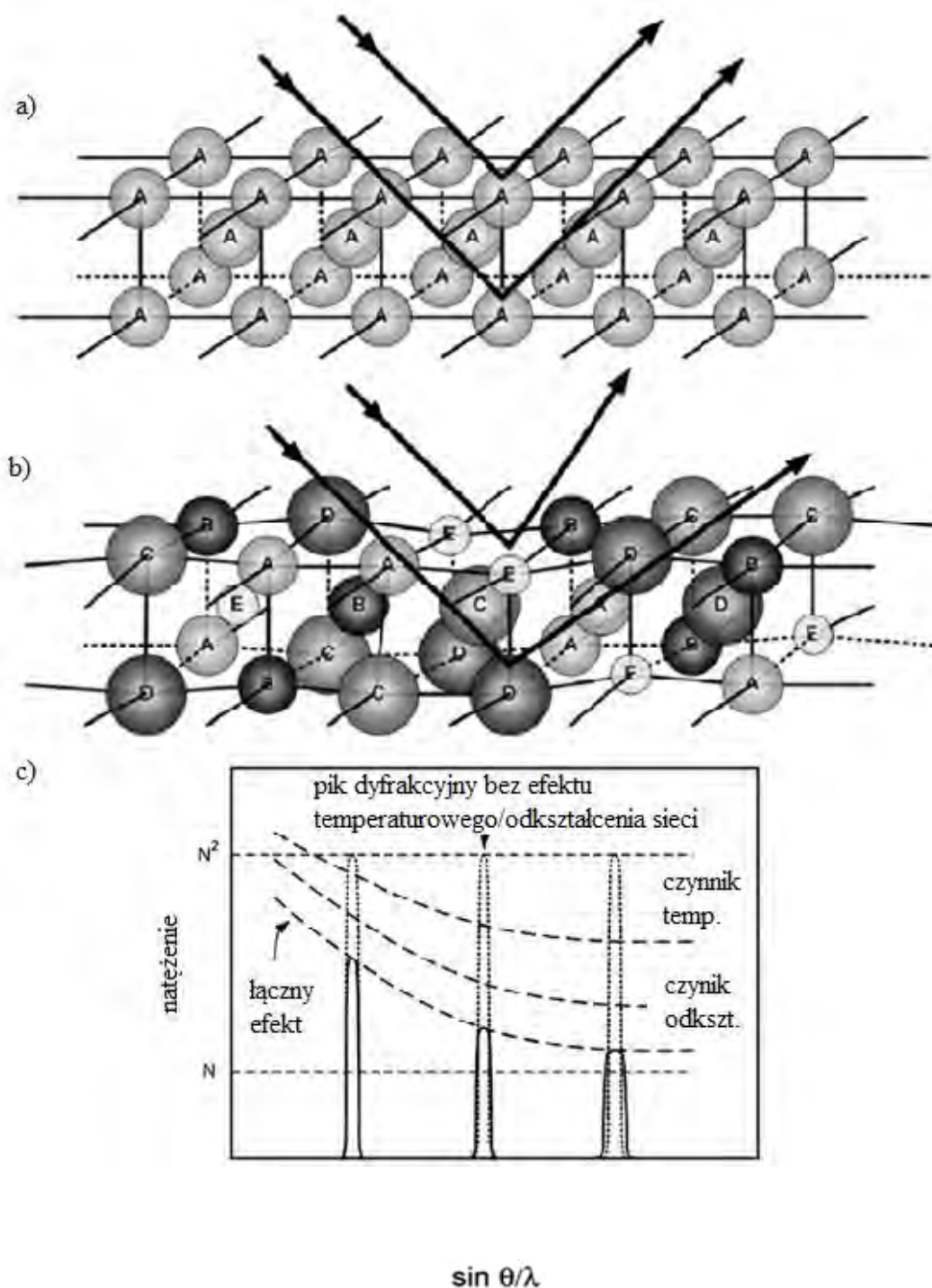


Stop sześciuoskładnikowy o strukturze RPC
z odkształceniem sieci



Rysunek. 5 Efekt odkształcenia sieci w stopach wieloskładnikowych [53].

Yeh w swojej pracy [54] wykazał, że intensywność linii dyfrakcyjnych rejestrowanych na dyfraktogramach maleje wraz ze zwiększeniem liczby pierwiastków w stopie wskutek zmiany warunków dyfrakcyjnych spowodowanej różnicami wielkości atomów leżących w danej płaszczyźnie krystalograficznej (Rysunek 6).



Rysunek 6. Schematyczny obraz zniekształcenia sieci krystalicznej będącego efektem dyfrakcji Bragga:

a) idealna sieć krystaliczna z takimi samymi atomami

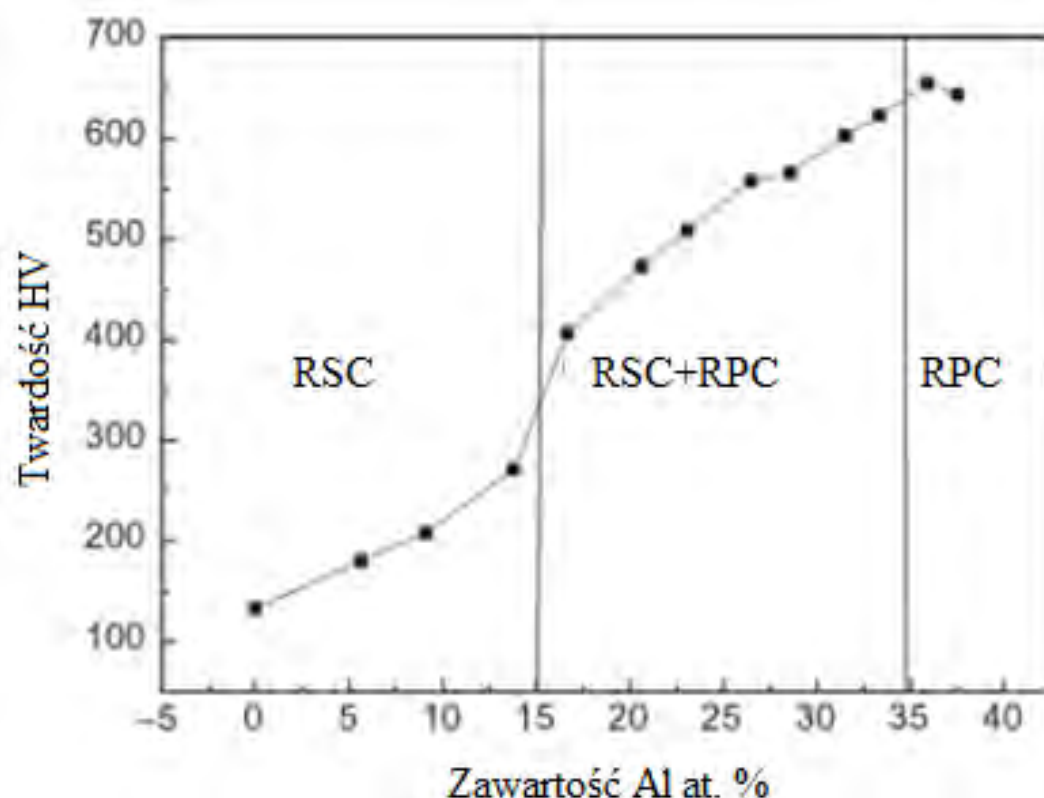
b) sieć odkształcona składająca się z atomów o różnych wielkościach

c) wpływ temperatury oraz odkształcenia sieci na intensywności linii dyfrakcyjnych [55].

2.1.5. Efekt koktajlowy

Efekt koktajlowy nazywany od angielskiego *cocktail effect* (określenia tego użył Ranganathan w jednej ze swoich prac [56]) pokazuje, że dla stopów metalicznych zjawisko to daje możliwość otrzymania wyjątkowych właściwości po zmieszaniu kilku składników.

Efekt koktajlowy zakłada, że małe modyfikacje składu chemicznego mogą spowodować ogromne zmiany właściwości całego stopu [39]. Znaczenia nabiera nie tylko sama obecności składników w stopie ale również relacja pomiędzy nimi. Odpowiednia modyfikacja składu chemicznego może gwałtownie wpłynąć na właściwości. Na Rysunku 7 pokazano, że twardość stopów o wysokiej entropii może się diametralnie zmienić, gdy ulegnie zmianie zawartość aluminium w stopie $\text{Al}_x\text{CoCrCuFe}$. Wraz ze zwiększeniem zawartości Al przekształca się typ sieci krystalicznej z RSC na RPC. Zmianie ulega także twardość, która wzrasta ponad sześciokrotnie, związane jest to z typem sieci oraz stopniem jej odkształcenia [57].



Rysunek 7. Zależność twardości stopu $\text{Al}_x\text{CoCrCuFe}$ w funkcji zawartości Al [57].

2.1.6. Zasady projektowania wieloskładnikowych stopów o średniej i wysokiej entropii

Otrzymanie stopów średnio i wysokoentropowych wymaga dobrania odpowiednich pierwiastków stopowych oraz spełnienia określonych warunków zawartych w definicji HEA oraz MEA, wliczamy do nich:

- Minimum pięć pierwiastków stopowych – od 5 do 35 % at.,
- Entropia mieszania $\Delta S_{\text{mix}} > 1,5 R$ dla stopów o wysokiej entropii oraz $1,5R \geq \Delta S_{\text{mix}} \geq 1R$ dla stopów o średniej entropii,
- Entalpia mieszania ΔH_{mix} od -25 do 0 kJ/mol,
- Parametr $\delta < 6,6$ % współczynnik wielkości promieni metalicznych,
- Parametr $\Omega > 1,1$ łączący w sobie entropię, entalpię i temperaturę topnienia.

Spełnienie powyższych założeń gwarantuje uzyskiwanie roztworów stałych o prostych sieciach krystalograficznych regularnie przestrzennie centrowanej RPC lub regularnie ściennie centrowanej RSC, ewentualnie mieszaninę tych faz RSC+RPC [58,59].

Pierwszym kryterium w projektowaniu stopów o średniej i wysokiej entropii jest udział minimum pięciu pierwiastków stopowych. Yeh [59] w swojej pracy określił, że optymalna liczba pierwiastków stopowych mieści się w granicach od 5 do 13. Poniżej 5 pierwiastków w stosunku równomolowym wartość ΔS_{mix} jest mniejsza niż $13 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ co świadczy o nie przekroczeniu granicy $1,6 R$, czyli nie możliwe jest zrównoważenie wpływu entalpii mieszania na powstawanie roztworów stałych. Powyżej 13 pierwiastków nie następuje wzrost wartości entalpii mieszania, co nie prowadzi do zwiększenia wartości ΔS_{mix} [60]. Wykorzystanie większej liczby pierwiastków może wpłynąć negatywnie na pozostałe parametry termodynamiczne. Cantor [61] w swojej pracy wykorzystał dwadzieścia pierwiastków stopowych w stosunku równomolowym. Uzyskał $\Delta S_{\text{mix}} = 3 R$, co nie zrównoważyło negatywnego skutku entalpii mieszania a jedynie doprowadziło do efektów niepożądanych w stopach o wysokiej entropii, czyli do powstania faz międzymetalicznych oraz do segregacji pierwiastków na granicach faz.

Zmiana udziału pierwiastków stopowych (od 5 do 35% at.) powoduje spadek maksymalnych osiąganych wartości entropii mieszania. Jest to jednak akceptowalne, ponieważ pozwala na zwiększenie liczebności, różnorodności składów chemicznych oraz ułatwia spełnienie kryteriów dla pozostałych parametrów termodynamicznych. Udział pierwiastków poniżej 5%

atomowo powoduje za mały wkład do całkowitej entropii mieszania, dlatego traktuje się je jako dodatek stopowy a nie pełnowymiarowy składnik [62].

Entropię mieszania $\Delta S_{\min}$ definiuje wzór [63]:

$$\Delta S_{\min} = -R \sum c_i \ln c_i$$

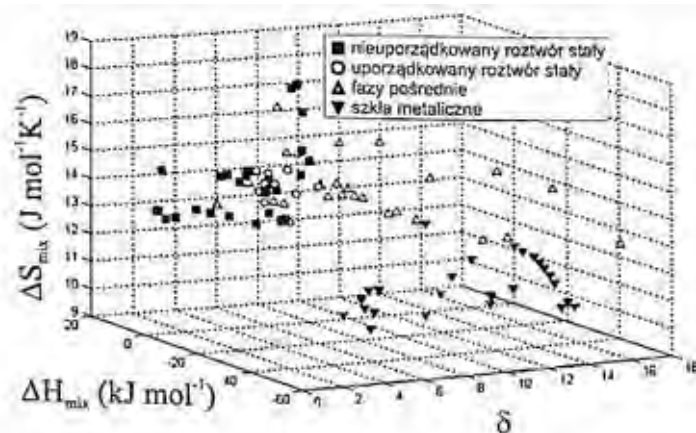
gdzie:

R – stała gazowa równa 8,314 [J/molK],

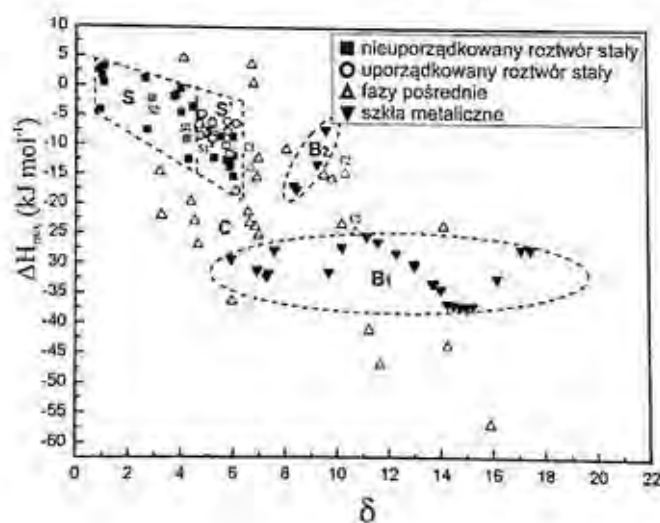
c_i – udział molowy i-tego pierwiastka.

Na formowanie roztworów stałych wpływ ma także entalpia mieszania $\Delta H_{\min}$ czyli ciepło tworzenia. Przy zbyt niskiej wartości entalpii mieszania mogą powstawać niepożądane fazy międzymetaliczne. Natomiast przy jej zbyt wysokiej wartości spowalniana jest rozpuszczalność pierwiastków w roztworach stałych. Optymalne wartości entalpii mieszania najlepiej rozpatrywać w kontekście pozostałych kryteriów termodynamicznych ze względu na możliwość kompensacji ich negatywnego wpływu przez wartości pozostałych parametrów. Rysunek 8 przedstawia formowania faz metalicznych, amorficznych, roztworów stałych w funkcji entropii i entalpii mieszania oraz parametru δ .

a)



b)



Rysunek 8. Wykres formowania faz międzymetalicznych roztworów stałych i faz amorficznych w zależności od a) wartości entalpii mieszania i entropii mieszania oraz parametru δ ; b) wartości entalpii mieszania oraz parametru δ [23].

Wartość entalpii mieszania wyznacza się z równania [64,65]:

$$\Delta H_{\text{min}} = \sum_{i=1, i \neq j}^n X_{ij} c_i c_j$$

gdzie:

$X_{ij} = 4\Delta H_{\text{mixAB}}$ gdzie ΔH_{mixAB} – ciepło tworzenia między składnikami AB,

c_i, c_j – udział molowy odpowiednio i-tego i j-tego pierwiastka.

Parametr δ charakteryzuje różnice w wielkości promieni atomowych między poszczególnymi pierwiastkami stopu oraz jest bezpośrednio związany ze zniekształceniami sieci krystalicznej w stopach o wysokiej entropii. Zbyt duże różnice w promieniach

pierwiastków użytych do tworzenia stopów wysokoentropowych powodują zmniejszenie możliwości obsadzenia każdego z węzłów przez różne pierwiastki oraz zbyt uporządkowaną strukturą sieci, co może doprowadzić do powstania faz międzymetalicznych. Ponadto zbyt duże różnice w promieniach mogą prowadzić do częściowego zeszklenia materiału poprzez tworzenie faz amorficznych. Niewielkie różnice w wielkości promieni atomowych poszczególnych pierwiastków umożliwiają ustabilizowanie roztworów stałych typu sieci RSC lub RPC.

Parametr δ wyraża się wzorem [54,69]:

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2}$$

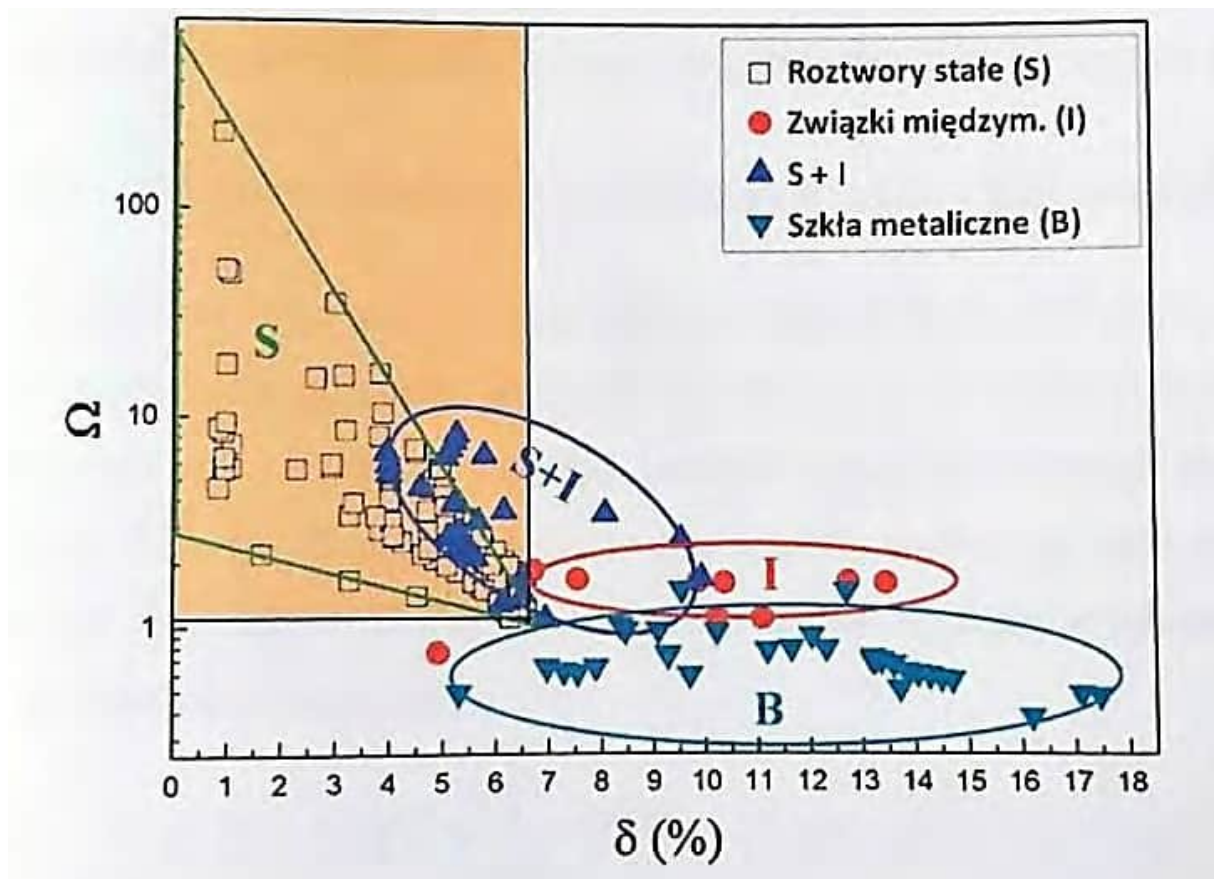
gdzie:

r_i – promień atomowy i-tego pierwiastka [pm],

c_i – udział molowy i-tego pierwiastka,

$\bar{r}$ – średni promień atomowy pierwiastków [pm], $\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i$.

Parametr Ω łączy w sobie zależność temperatury topnienia stopu oraz entalpii i entropii mieszania. Dodatkowo parametr Ω służy do określenia stopnia zbalansowania wpływu wartości entalpii mieszania przez entropię tworzenia. Rysunek 9 przedstawia zależność formowania roztworów stałych, faz międzymetalicznych oraz amorficznych względem parametrów δ i Ω [23]. Graniczne wartości parametrów δ i Ω zostały oszacowane z wykorzystaniem symulacji matematycznych. Wynika z nich, że dla powstania roztworów stałych parametr Ω musi być większy od 1,1 ale parametr δ mniejszy niż 6,6%. Dla wartości nie mieszczących się w tych przedziałach prawdopodobnie powstaną tylko fazy międzymetaliczne.



Rysunek 9. Wykres zależności formowania roztworów stałych, faz międzymetalicznych oraz amorficznych względem parametru δ i Ω [54].

Parametr Ω obliczany jest z zależności [23]:

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|}$$

gdzie:

T_m – wartość średniej temperatury topnienia stopu wyrażona na podstawie temperatur topnienia pierwiastków chemicznych stopu oraz ich udziału molowego [K], $T_m = \sum c_i (T_m)_i$,

$(T_m)_i$ – temperatura topnienia i-tego pierwiastka [K].

Dodatkowym parametrem jest parametr VEC (valence electron concentration), który pozwala na przewidywanie typu struktury krystalograficznej.

Parametr VEC definiuje się zgodnie ze wzorem:

$$VEC = \sum c_i VEC_i$$

gdzie:

c_i – udział molowy i-tego pierwiastka,

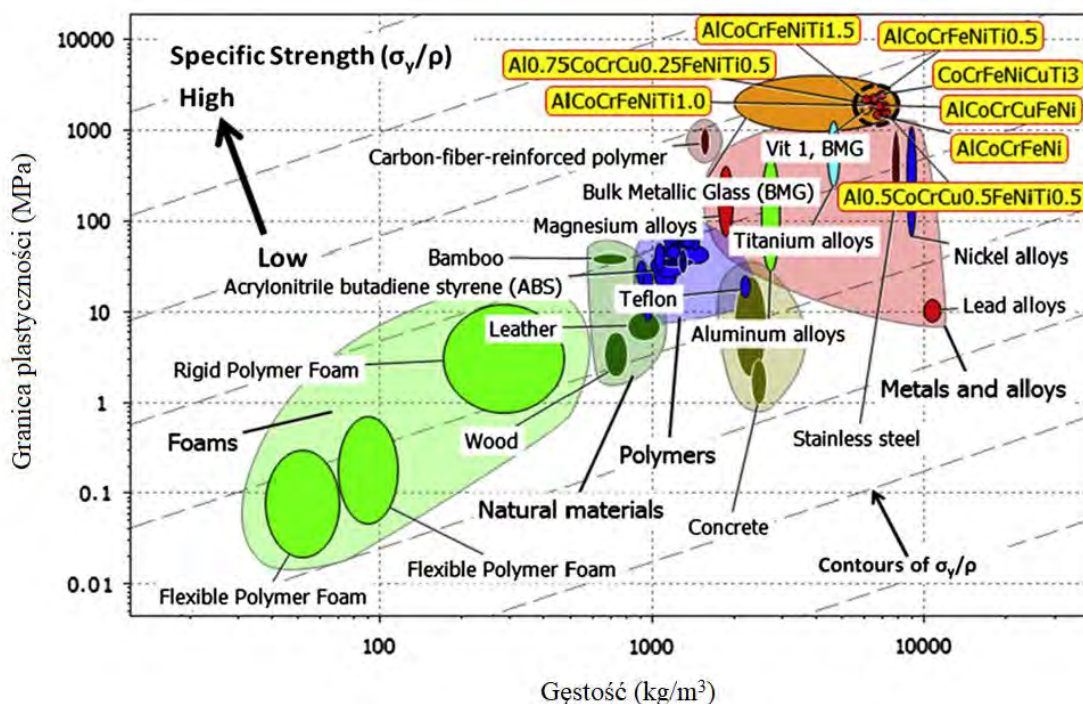
VEC_i – całkowita liczba elektronów walencyjnych i-tego pierwiastka.

Wartość parametru VEC silnie zależy od składu chemicznego stopu. Przykładowo Al, Si, Ti, Zr stabilizują strukturę typu RPC, natomiast pierwiastki takie jak Fe, Ni, Co, Cu stabilizują strukturę typu RSC. Badania określające zależność między parametrem VEC a strukturą krystaliczną pozwalają na przewidywanie typu struktur:

- $VEC < 6,88$ – struktura typu RPC
- $6,88 < VEC < 8$ – struktura typu RPC + RSC
- $VEC > 8$ – struktura typu RSC [48].

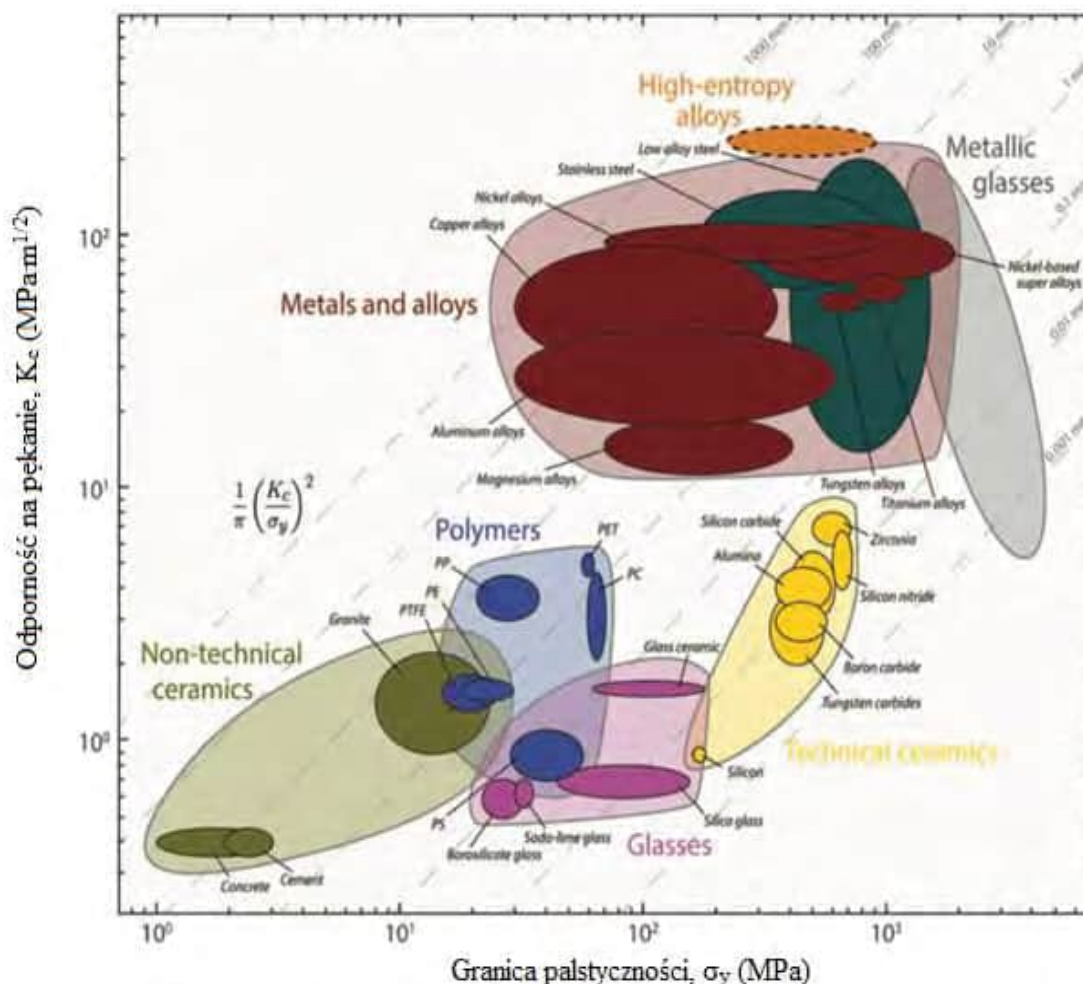
2.1.7. Stopy wysoko - i średnioentropowe na tle innych materiałów

Wygodnym sposobem pokazania relacji między dwiema wybranymi właściwościami są tzw. mapy Ashbiego. Jako przykład zamieszczono na Rysunkach od 10 do 14 obszary występowania stopów średnio i wysokoentropowych na tle innych materiałów, takich jak szkła metaliczne, czy metale i ich stopy w układach granica plastyczności – gęstość, odporność na pękanie – granica plastyczności, granica plastyczności – temperatura, wytrzymałość właściwa – moduł Younga, wytrzymałość właściwa – temperatura.



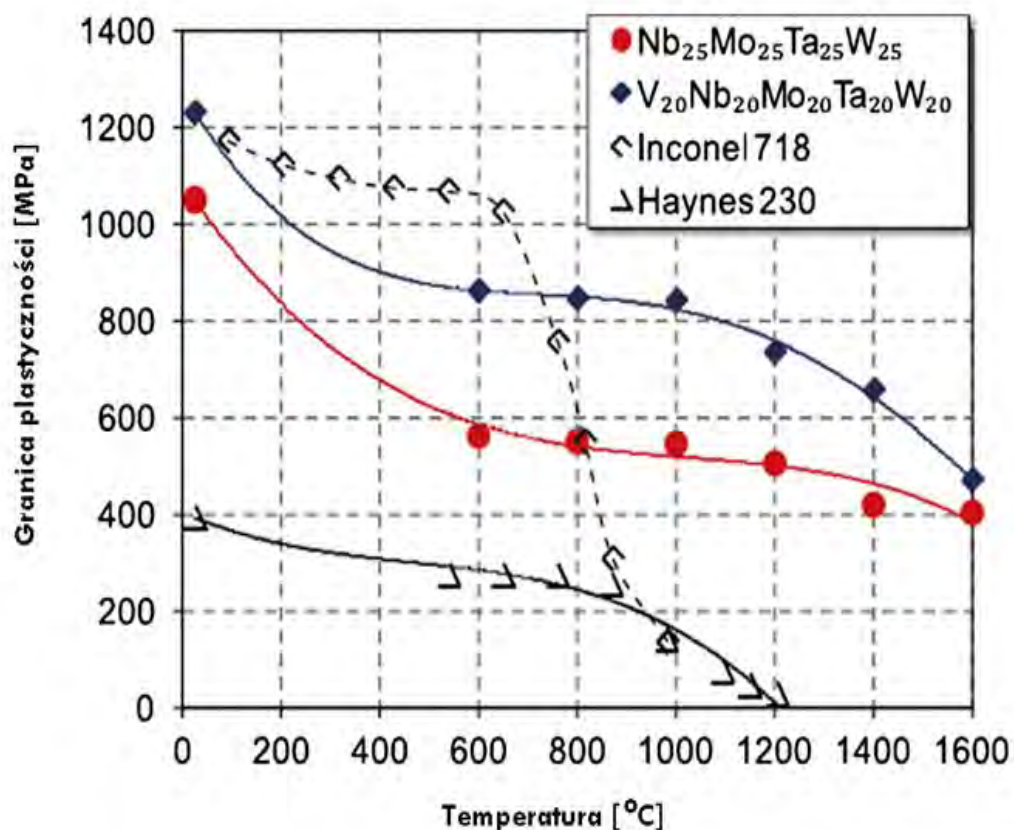
Rysunek 10. Zależność granicy plastyczności od gęstości dla różnych materiałów [66].

Stopy o wysokiej entropii cechują się wyższą granicą plastyczności w porównaniu z materiałami konwencjonalnymi czy szklami metalicznymi przy zbliżonej gęstości (Rysunek 10).



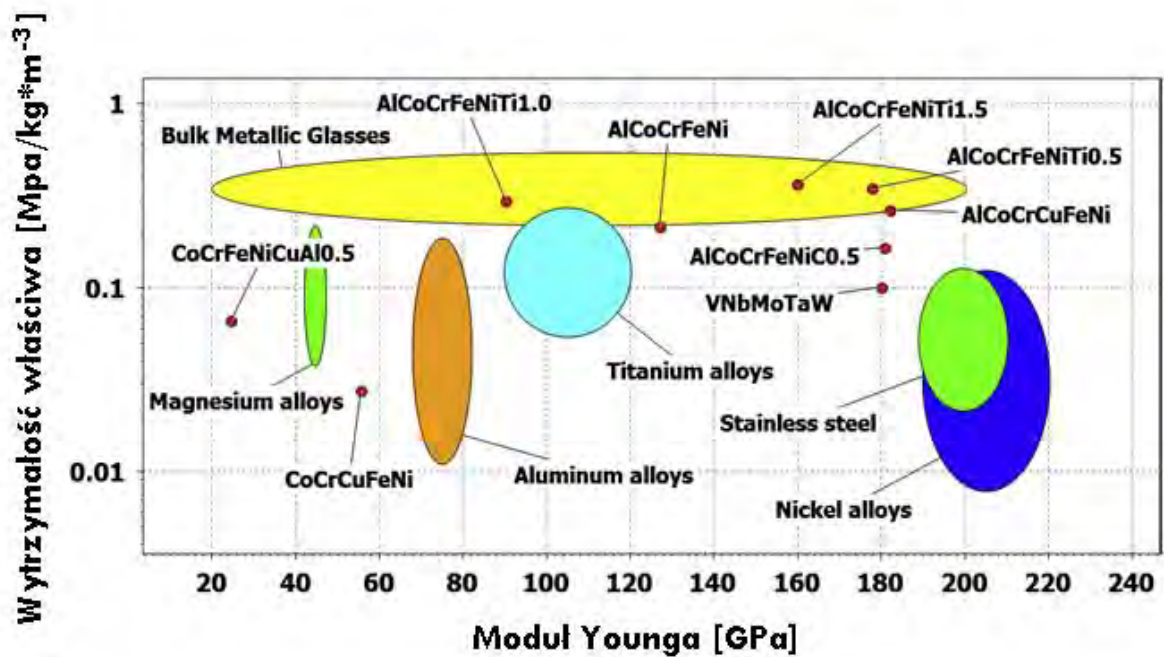
Rysunek 11. Wykres zależności odporności na pękanie względem granicy plastyczności dla stopów wysokoentropowych w porównaniu z innymi materiałami [67].

Rysunek 11 przedstawia umiejscowienie stopów o wysokiej entropii (pomarańczowy obszar) oraz szkieł metalicznych (szary obszar) w porównaniu z materiałami konwencjonalnymi. Analiza wykresu pozwala wywnioskować, że stopy o wysokiej entropii cechują się wyższą odpornością na pękanie niż szkła metaliczne przy niższej granicy plastyczności.



Rysunek 12. Granica plastyczności w zależności od temperatury [25].

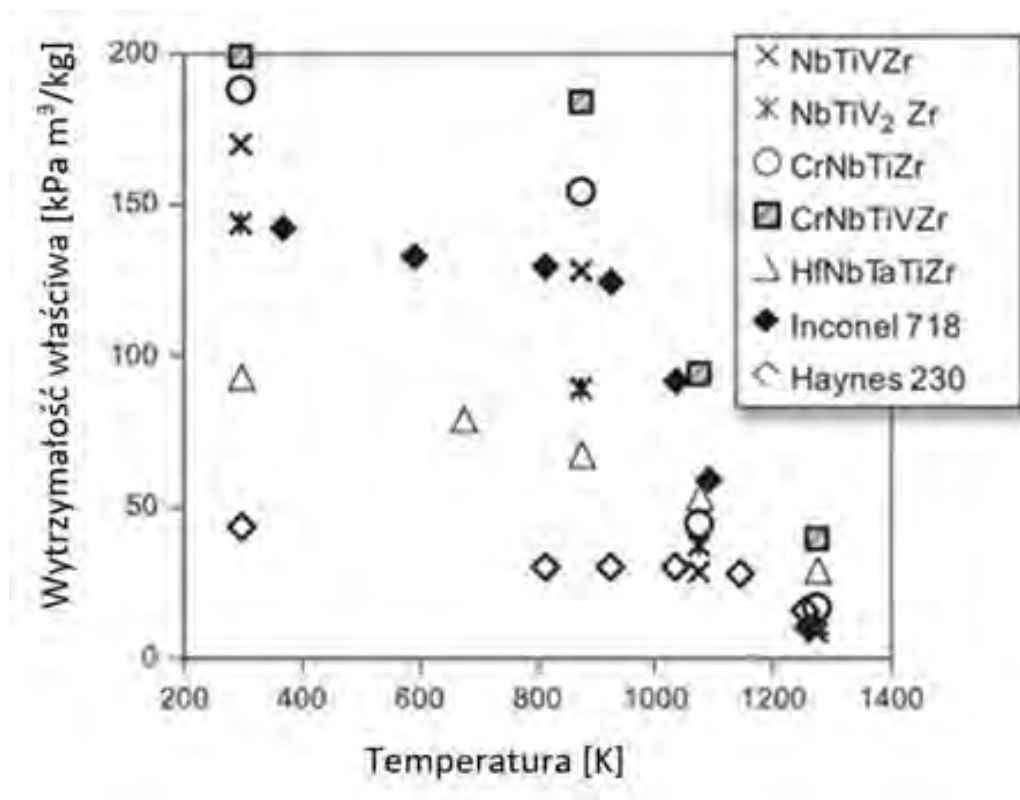
Stopy o wysokiej entropii charakteryzują się wysoką granicą plastyczności nawet w wysokich temperaturach (Rysunek 12)[68-74]. W wyższych temperaturach deformacja przebiega poprzez procesy dyfuzyjne, dlatego wolna dyfuzja zapewnia większą odporność na wysoką temperaturę, co czyni HEA konkurencyjne pod tym względem w porównaniu do konwencjonalnych nadstopów.



Rysunek 13. Wytrzymałość właściwa różnych materiałów w funkcji wartości modułu Younga [25].

Stopy o wysokiej entropii wykazują wysoką wytrzymałość właściwą a ich moduł Younga może się zmieniać się w dużym zakresie (Rysunek 13). Na wytrzymałość wpływają różne czynniki, takie jak:

- rodzaj struktury – stopy o strukturze RPC posiadają większą twardość i wytrzymałość niż stopy o strukturze RSC kosztem plastyczności,
- skład chemiczny – dodatki pierwiastków lekkich np. Ti, Al pozwalają uzyskać mniejszą gęstość stopu a przez to większą wytrzymałość właściwą,
- obróbki cieplno- mechaniczne np. kucie.



Rysunek 14. Wytrzymałość właściwa różnych materiałów w zależności od temperatury [26].

Wybrane stopy wysokoentropowe w porównaniu z konwencjonalnymi nadstopami na bazie niklu dają obiecujące rezultaty w zakresie żarowytrzymałości (Rysunek 14). W porównaniu do nadstopów na bazie niklu, takich jak Inconel718, niektóre stopy wysokoentropowe wykazują lepsze właściwości wytrzymałościowe niezależnie od temperatury [25-27]. Dodatkowo, stopy z układu Cr-Nb-Ti-V-Zr charakteryzują się stosunkowo małą gęstością ($\sim 6,5 \text{ g/cm}^3$). Prowadzone są dalsze badania przy modyfikacjach składu, prowadzące do polepszenia właściwości mechanicznych w wysokich temperaturach przez dodatek molibdenu wolframu czy tantalu [75-79].

2.2. Magnetyzm i stopy magnetyczne

Magnetyzm określany jest jako zjawisko związane z polami magnetycznymi, które powstają w wyniku przemieszczania się ładunków elektrycznych. Przykładem może być prąd elektryczny w przewodniku lub ruch elektronu po orbicie atomowej.

Historia magnetyzmu zaczyna się już od odkrycia właściwości naturalnie występujących w przyrodzie skał, zawierających rudy magnetytu (Fe_3O_4). I tak na przykład, w starożytnych Chinach znano kompasy, które miały kształt łyżki wykonanej z rudy magnetytu leżącej na płytce miedzi. Natomiast produkcję magnesów na skalę przemysłową rozpoczęto dopiero w XIX wieku.

Obecnie magnetyzm odgrywa ważną rolę w codziennym życiu. Wszystkie silniki elektryczne wykorzystywane do chłodziarek, rozruszników samochodowych czy w windach zawierają magnetyki. Trwają badania nad zastosowaniem elementów magnetycznych w przyszłościowym źródle energii, jakim jest fuzja jądrowa. Obrazowanie metodą rezonansu magnetycznego (MRI) (ang. magnetic resonance imaging) jest ważnym narzędziem diagnostycznym w medycynie, a zastosowanie magnetyzmu do określania aktywności mózgu jest przedmiotem nowoczesnych prac badawczych.

Wszystkie materiały wykazują właściwości magnetyczne, gdy zostaną umieszczone w zewnętrznym polu magnetycznym. Nawet pierwiastki, takie jak miedź, aluminium czy cynk o których uważa się, że nie mają właściwości magnetycznych, podlegają działaniu pola magnetycznego. W zależności od tego, czy dany materiał posiada sparowane lub niesparowane elektrony klasyfikuje się je odpowiednio jako diamagnetyczne lub paramagnetyczne. Istnieje kilka pierwiastków, takie jak żelazo, nikiel, kobalt, które podobnie jak paramagnetyki posiadają niesparowane elektrony ale nie potrzebują zewnętrznego pola magnetycznego, aby stać się pierwiastkami magnetycznymi. Materiały tego rodzaju nazywane są ferromagnetykami.

Zjawisko magnetyzmu jego charakterystyka i podział zostaną przedstawione w dalszej części pracy.

2.2.1. Rodzaje materiałów magnetycznych

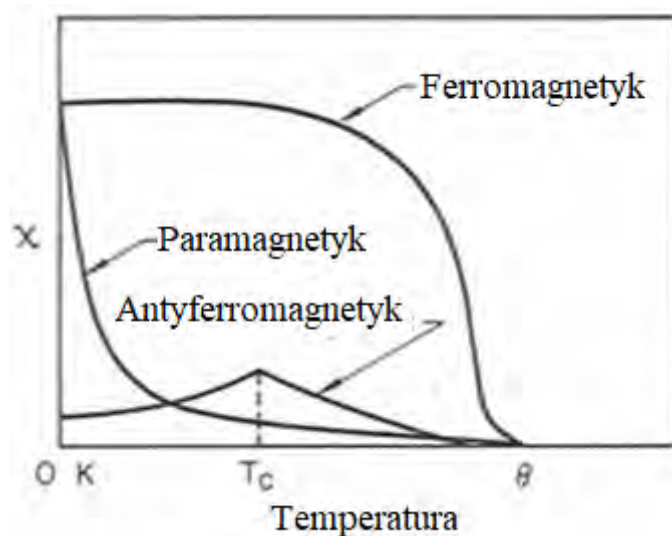
Faraday [80] wykazał, że cała materia reaguje na pole magnetyczne, a oddziaływanie można podzielić na trzy typy:

1. Materiały diamagnetyczne - materiały, które magnesują się prostopadle do silnego pola magnetycznego.

Diamagnetyzm wykazują pierwiastki posiadające parzystą liczbę elektronów i nieposiadające niekompletnych powłok wewnętrznych, do tej grupy możemy zaliczyć np. gazy szlachetne. Elektron poruszający się po orbicie kołowej wytwarza pole magnetyczne tak samo jak prąd płynący w przewodniku. Miarą generowanego prądu jest moment magnetyczny, którego kierunek jest zgodny lub przeciwny do ruchu wskazówek zegara, w którym elektron się obraca. Za pomocą teorii kwantowej można wyprowadzić równanie diamagnetyzmu różnych pierwiastków.

2. Materiały paramagnetyczne - materiały, które magnesują się równolegle do silnego pola magnetycznego.

Paramagnetyzm wykazują pierwiastki o nieparzystej liczbie elektronów, można do nich zaliczyć pierwiastki przejściowe z grupy skandu, żelaza, lantanowców oraz pierwiastki ziem rzadkich. Podatność, która określa wielkość namagnesowania, wynika z oddziaływania pola magnetycznego i zaburzającego efektu ruchu termicznego. Zależność pomiędzy podatnością a temperaturą dla materiałów ferromagnetycznych, paramagnetycznych i antyferromagnetycznych pokazano na Rysunku 15.

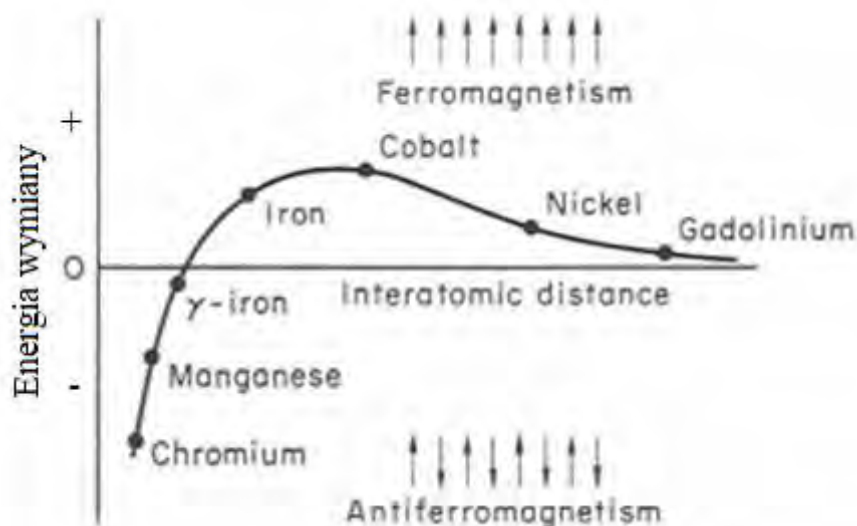


Rysunek 15. Zmiana podatności wraz z temperaturą dla materiałów ferromagnetycznych, paramagnetycznych i antyferromagnetycznych. T_C - Temperatura krytyczna dla substancji antyferromagnetycznych. Theta (θ) - temperatura Curie [80].

Paramagnetyzm może wynikać z momentu orbitalnego lub momentu spinowego elektronów, lub ewentualnie z wektorowego dodania obu tych momentów. W metalu elektrony mogą występować jako elektrony przewodzące, między którymi nie ma wyraźnego oddziaływania. Elektrony przewodzące powodują słaby paramagnetyzm, który Pauli [81] określa jako zdegenerowany paramagnetyzm. Na ten zdegenerowany paramagnetyzm nakłada się diamagnetyzm jonów metali, który pozostaje po odjęciu wpływu elektronów przewodzących; w takich przypadkach diamagnetyzm nie zawsze jest widoczny. W większych atomach dominuje diamagnetyzm. Zdegenerowany paramagnetyzm występuje w sodzie, potasie, magnezie i aluminium. Diamagnetyzm dominuje w przypadku cezu, miedzi, srebra i złota. Węglik i azotki, które są przewodnikami metalicznymi wykazują zdegenerowany paramagnetyzm.

3. Materiały ferromagnetyczne - należą do nich żelazo, nikiel, kobalt i ich stopy, które są silnie przyciągane przez magnes lub elektromagnes.

W ferromagnetyzmie zachodzi silne oddziaływanie spinów elektronów. Jeśli spiny ustawia się równolegle do siebie, wystąpi ferromagnetyzm (Rysunek 16). Jeśli spiny ustawia się antyrównolegle, powstaje silny paramagnetyzm, znany jako antyferromagnetyzm. Zależność temperaturowa tych dwóch zjawisk różni się od zależności zwykłego paramagnetyzmu. Ze względu na silne oddziaływanie pomiędzy spinami elektronów w sieci prowadzące do ferromagnetyzmu lub antyferromagnetyzmu, tylko stan krystaliczny powoduje te zjawiska; diamagnetyzm i paramagnetyzm występują w gazowych, ciekłych i stałych stanach materii. Szczególna okoliczność zachodzi w przypadku materiałów ferromagnetycznych, żelaza, niklu, kobaltu i ich stopów oraz niektórych pierwiastków ziem rzadkich takich jak gadolin i jego stopy.



Rysunek 16. Wielkość i znak energii wymiany określają, czy pierwiastek jest ferromagnetyczny, czy antyferromagnetyczny. Kiedy energia wymiany jest większa od zera, spiny elektronów są ustawione równolegle i powstaje ferromagnetyzm. Kiedy energia wymiany jest mniejsza od zera, spiny elektronów są ustawione antyrównolegle i powstaje antyferromagnetyzm [89].

W grę wchodzi siła, która ma swoje źródło w tak zwanej energii wymiany. Ta energia wymiany ma charakter elektrostatyczny. Heisenberg [89] zasugerował, że pole molekularne Weissa można wytłumaczyć tą interakcją wymienną między wirującymi elektronami. W żelazie, niklu i kobaltie elektrony poza zamkniętym rdzeniem argonowym to elektrony s i d. Elektrony s lub walencyjne tworzą gaz elektronowy w strukturze metalu i są odpowiedzialne za przewodnictwo elektryczne i wiązanie metaliczne. Elektrony d są zlokalizowane w powłoce 3d i przenoszą wypadkowe momenty magnetyczne odpowiedzialne za ferromagnetyzm. Podejrzewa się pewien stopień interakcji między elektronami s i d. W pierwiastkach ziem rzadkich nośnikami wypadkowych momentów magnetycznych są elektrony f. Jednak oddziaływania f-f nie mogą w pełni wyjaśnić ferromagnetyzmu gadolinu i zakłada się, że elektrony s i f oddziałują na siebie. Według Heisenberga, energia wymiany między dwoma atomami jest funkcją stosunku separacji atomów do średnicy niewypełnionej powłoki. Energia wymiany wynosi zero przy dużych separacjach atomowych, szybko rośnie i powoduje sprzężenie równoległe, gdy separacja maleje, przechodzi przez maksimum, a następnie również maleje. Przy jeszcze mniejszych odstępach energia wymiany staje się ujemna. W tej sytuacji dochodzi do antyrównoległego sprzężenia niewypełnionych powłok, co prowadzi do powstania antyferromagnetyzmu (Rysunek 16). Z wyjątkiem pierwiastków ziem rzadkich, stosunek rozstawu atomów do niewypełnionej średnicy otoczki jest największy dla żelaza, niklu i kobaltu. Stosunek nie jest wystarczająco duży dla manganu, który jest antyferromagnetykiem. Powyżej temperatury uporządkowania lub temperatury

Curie materiały ferromagnetyczne stają się paramagnetyczne. W takim przypadku wartość podatności magnetycznej jest opisana prawem Curie-Weissa:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta'}$$

gdzie:

C – stała Curie

θ' - paramagnetyczna temperatura Curie, która jest wyższa niż powszechna temperatura Curie

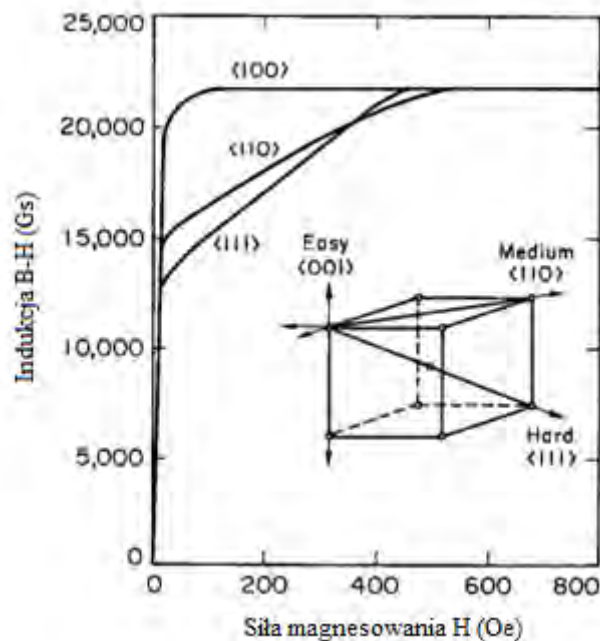
T – temperatura bezwzględna

Innym rodzajem własności magnetycznej jest ferrimagnetyzm. Pierwotnie ferryty były odmianami magnetytu, najstarszego znanego materiału magnetycznego. W cząsteczce magnetytu Fe_3O_4 , bardziej znanego jako $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ jeden atom żelaza jest dwuwartościowy (Fe^{2+}), dwa atomy żelaza są trójwartościowe (Fe^{3+}), a cztery atomy tlenu są podwójnie zjonizowane (O_4^{2-}). Świadczy to o tym, że siła wiążąca ma charakter jonowy. Ferryty charakteryzują się stosunkowo niską wartością magnezyzacji nasycenia, niską wartością temperatury Curie i bardzo wysoką rezystywnością elektryczną w porównaniu z pierwiastkami lub stopami ferromagnetycznymi. Ferryty obejmują ogólną klasę typu $\text{MO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, gdzie M oznacza dowolny metal dwuwartościowy (Mg, Zn, Cu, Ni, Co i Mn). Te związki znane są pod nazwą miękkie ferryty, ze względu na ich wysoką początkową i maksymalną przenikalność. Ze względu na łatwość zastąpienia jonów Fe^{2+} oraz Fe^{3+} obcymi jonami, możliwe jest do pewnego stopnia dostosowanie właściwości magnetycznych. Dzięki zastąpieniu jonu Fe^{2+} przez jon Ni^{2+} osiągnięto najwyższą temperaturę Curie spośród ferrytów. Natomiast zastąpienie Fe^{2+} przez Mn^{2+} zwiększa rezystywność elektryczną. W innym przypadku zastąpienie Fe^{3+} przez Al^{3+} zmniejsza magnezyzację nasycenia [82]. Ferrimagnesy są znacznie słabsze niż ferromagnesy, a najsilniejszy ferryt ma tylko około jednej trzeciej magnezyzacji nasycenia żelaza. Ze względu na małą wartość magnezyzacji nasycenia ferryty nie są stosowane w energetyce, ale są szeroko stosowane w obwodach elektronicznych. Néel [83] opracował teorię wyjaśniającą magnetyzm ceramicznych ferrytów. Magnetyzm ferrytów jest wynikiem ferrimagnetyzmu i wynika z nieidentycznych podstruktur, które mają różne struktury magnetyczne zawierające więcej niż jeden rodzaj magnesów. W jednej sieci momenty atomów są ułożone równolegle do innych momentów ich podsieci i antyrównolegle do momentów drugiej podsieci. Ten rodzaj materiału ma właściwości magnetyczne, ponieważ wypadkowy moment jednej sieci jest większy niż

drugiej. Pierwszy przykład przemiany fazowej pierwszego rzędu z ferrimagnetyka w antyferromagnetyk wraz ze spadkiem temperatury został zaobserwowany w $\text{Mn}_{2-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ dla $0,02 \leq X \leq 0,2$ [84].

2.2.2. Anizotropia krystaliczna

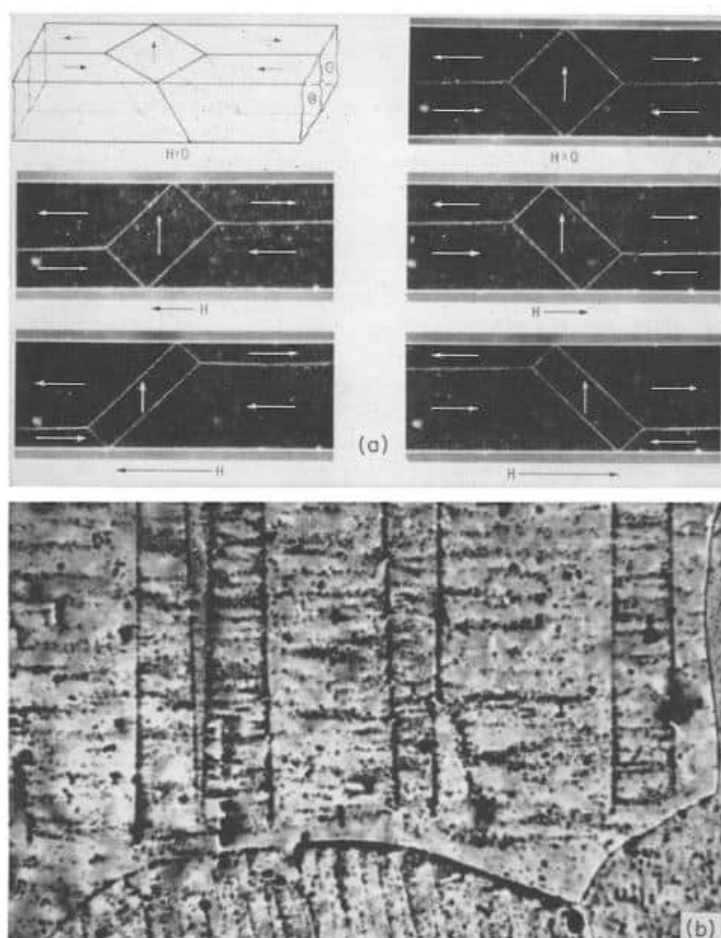
W monokryształach występują kierunki łatwego i trudnego namagnesowania. Ta cecha monokryształów jest znana jako anizotropia krystaliczna lub anizotropia magnetokrystaliczna. W materiałach polikrystalicznych wysoce anizotropowe ziarna są na ogół tak zorientowane, że właściwości magnetyczne w różnych kierunkach są dość podobne, taki materiał nazywany jest izotropowy. W niektórych materiałach polikrystalicznych można uzyskać wyraźną preferowaną orientację ziaren (np. po walcowaniu), gdzie właściwości magnetyczne mogą być wysoce anizotropowe, często zbliżone do właściwości monokryształu. W sieci regularnie przestrzennie centrowanej RPC kierunki typu $\langle 100 \rangle$ będące krawędziami sześciangu są kierunkami łatwego namagnesowania, podczas gdy kierunki z rodziny $\langle 111 \rangle$, stanowiące przekątne sześciangu są trudne do namagnesowania. Rodzina kierunków $\langle 110 \rangle$ jest pośrednia między kierunkami łatwymi i trudnymi (Rysunek 17). W sieci regularnie ściennie centrowanej łatwe kierunki namagnesowania to $\langle 111 \rangle$, trudne zaś $\langle 100 \rangle$, a pośrednie to $\langle 110 \rangle$. Anizotropowa lub magnetokrystaliczna energia kryształu działa w taki sposób, że namagnesowanie ma tendencję do kierowania się wzdłuż pewnej osi krystalograficznej. Jak pokazano na Rysunku 17, mniejsza energia jest wymagana do nasycenia kryształu żelaza w łatwym kierunku $\langle 100 \rangle$, ale znacznie większa energia jest wymagana do nasycenia kryształu w trudnym kierunku $\langle 111 \rangle$. Nadwyżka energii wymagana w trudnym kierunku w stosunku do łatwego kierunku to energia anizotropowa [85-87].



Rysunek 17. Struktura krystaliczna żelaza i rodzaje krzywych namagnesowania otrzymywanych w głównych kierunkach krystalograficznych [85].

2.2.3. Charakterystyka materiałów ferromagnetycznych

Materiały ferromagnetyczne składają się z dużej liczby małych obszarów, zwanych domenami, namagnesowanych do nasycenia i rozproszonych w przypadkowy sposób, tak że makroskopowe namagnesowanie sieciowe jest zasadniczo zerowe. Bitter [88] odkrył, że granice domen można zaobserwować na wypolerowanej powierzchni za pomocą koloidalnych proszków magnetycznych (Rysunek 18).

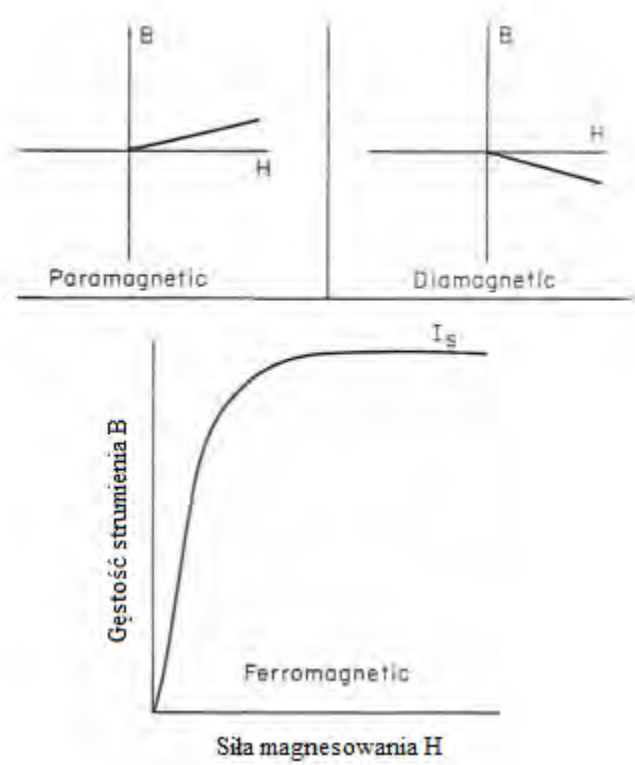


Rysunek 18. Struktury domenowe. (a) Domeny magnetyczne i ich ruch w pojedynczym kryształach żelaza (około 200x). W prawym górnym rogu znajduje się konfiguracja domeny dla pola zerowego. Lewy górny róg to pochodna trójwymiarowa struktura domeny. Strzałki pod rysunkami wskazują kierunek pola i jego względną wielkość. Strzałki narysowane w domenach pokazują kierunek namagnesowania. (b) Struktura domeny w stali polikrystalicznej zawierająca 3,25% krzemu [88].

Struktura domen reprezentuje minimalny stan energetyczny materiału. Oczywiście struktura zmienia się wraz z zastosowaniem pola magnetycznego. Domeny w pojedynczym kryształach są zależne od wielkości i kształtu kryształu. Struktury domen powierzchniowych mogą być małe, podczas gdy domeny wewnętrzne mogą być nawet o 4 rzędy wielkości od nich większe.

W materiałach polikrystalicznych, w których ziarna są zorientowane przypadkowo, każdy kryształ będzie zachowywał się tak, jakby był izolowany pojedynczy kryształ, a domena może być mniejsza niż ziarno. W materiałach polikrystalicznych o preferowanej orientacji, gdzie osie krystalograficzne są ustawione równolegle do kierunku odkształcenia (na przykład kierunku walcowania), domena może rozciągać się nawet na kilka ziaren.

W przypadku materiałów diamagnetycznych i paramagnetycznych istnieje liniowa zależność między siłą magnesującą - H , a gęstością strumienia - B (Rysunek 19). W materiałach ferromagnetycznych nie ma zależności liniowej. W ferromagnetykach bardzo mała zmiana H powoduje dużą zmianę B . Gdy dalszy wzrost H nie powoduje użytecznego wzrostu B , mówi się, że materiał został nasycony. Wyraźne zmiany w kształcie krzywej magnesowania są powodowane przez wprowadzenie materiału nieferromagnetycznego do obwodu magnetycznego. Obecność materiału nieferromagnetycznego powoduje przesunięcie krzywej magnesowania w prawo na wykresie B - H , z powodu tworzenia wolnych biegunów wytwarzających pola rozmagnesowujące.

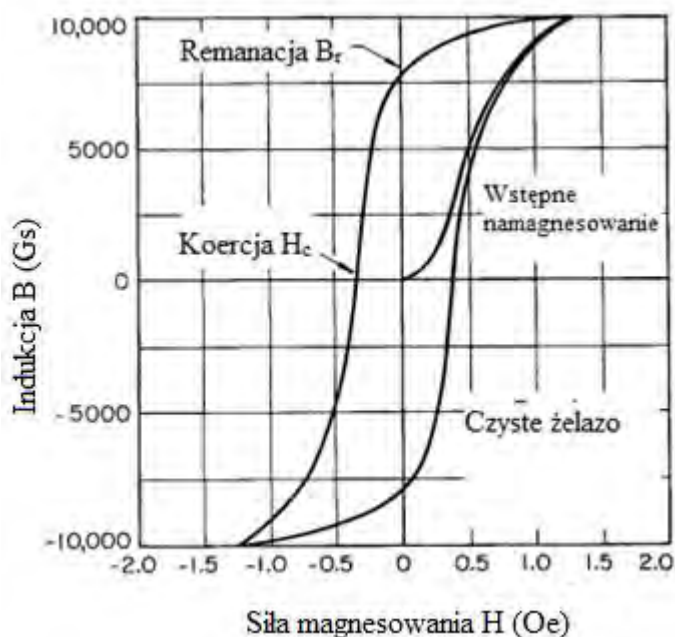


Rysunek 19. Zależność między gęstością strumienia B a siłą magnesującą H w materiałach paramagnetycznych, diamagnetycznych i ferromagnetycznych [88].

2.2.4. Pętla histerezy materiału ferromagnetycznego

Krzywa magnesowania pokazuje jak gęstość strumienia B zmienia się wraz ze wzrostem siły magnesującej H . Jeśli H jest zredukowane do zera, krzywa B - H nie powraca po tej samej krzywiźnie, ponieważ domena nie nadąża za polem magnetycznym. Zjawiska

odpowiedzialne za krzywą B-H nie są odwracalne. Kiedy siła magnesująca jest zredukowana do zera, gęstość strumienia jest tylko częściowo zmniejszona, pozostaje jeszcze strumień resztkowy nazywany remanencją B_r . Przyłożenie siły magnesującej w kierunku przeciwnym lub ujemnym powoduje osiągnięcie punktu, w którym gęstość strumienia wynosi zero. Siła magnesowania wymagana do zmniejszenia gęstości strumienia do zera jest znana jako koercja H_c . Dalsze zwiększanie siły magnesowania powoduje wzrost gęstości strumienia. Zwiększenie H do wartości, jaką miał w największym punkcie, zwiększa B do tej samej gęstości strumienia, ale w przeciwnym kierunku. Taka typowa pętla histerezy jest przedstawiona na Rysunku 20. W miękkich materiałach magnetycznych pętla powinna być jak najwęższa, czyli wartość koercji H_c powinna być mniejsza niż 1 kA/m. W przypadku materiałów magnetycznie twardych pętla powinna być szeroka, a wartość koercji jest większa niż 10 kA/m. Straty magnetyczne reprezentowane przez obszar pętli histerezy przypisujemy ruchom ścian domeny. Jeśli ruchy ścian domenowych są utrudnione przez wtrącenia i naprężenia sieci to utrata histerezy jest zwiększona. Część ściany domeny może być powstrzymywana przez defekty, podczas gdy większość ściany nadal przesuwa się wraz ze zwiększaniem pola. W końcu, przy wyższych wartościach pola, zatrzymana część wskakuje z powrotem do wyrównania z poruszającą się ścianą. Koercja jest miarą pola niezbędnego do przepchnięcia ściany domeny przez defekty. Im więcej defektów, tym wartość koercji jest większa.



Rysunek 20. Pętla histerezy dla czystego żelaza [85].

2.2.5. Stopy magnetycznie twarde

Stopy magnetycznie twarde znane są pod nazwą magnesów trwałych. Są one źródłem stałego pola magnetycznego w układach magnetycznych. Stopy magnetycznie twarde charakteryzują się dużą wartością koercji i remanencji, dużą gęstością energii magnetycznej oraz są stabilne temperaturowo. Przyjmuje się, że ferromagnetyki o koercji powyżej 10 kA/m określa się jako magnetyki twarde. Dodatkowo oprócz dobrych właściwości magnetycznych materiały magnetycznie twarde powinny posiadać odpowiednie właściwości mechaniczne, tak aby było możliwe wytworzenie z niego odpowiedniego produktu [89].

Nowoczesne magnesy opierają się na fazach międzymetalicznych zawierających metale z grupy ziem rzadkich. Lantanowce z tej grupy o symbolu 4f tworzą fazy międzymetaliczne z innymi pierwiastkami, które mają częściowe wypełnione podpowłoki elektronowe 3d np. z żelazem, niklem, kobaltem. Wyjątkowe właściwości magnetyczne metali ziem rzadkich wynikają z niepełnego wypełnienia podgrupy elektronowej 4f, co wynika z występowania orbitalnego oraz spinowego momentu magnetycznego [89]. Anizotropia magnetokrystaliczna jest w tych fazach, w których kierunek namagnesowania jest równoległy do kierunku krystalograficznego w sieci krystalicznej. Oddziaływania między elektronami 4f są słabe, dlatego same lantanowce wykazują małe namagnesowanie i niską temperaturę Curie. Związanie lantanowców z metalami takimi jak żelazo, kobalt, nikiel, gdzie elektrony 3d znajdują się na zewnętrznej orbicie, ich oddziaływania są silne, co prowadzi do uzyskania dobrych parametrów magnetycznych. Dlatego nowoczesne stopy magnetyczne składają się z lantanowców (Pr, Nd, Sm), które zapewniają anizotropię magnetyczną oraz pierwiastków typu 3d (Fe, Co, Ni), które uzyskują duże namagnesowanie oraz wysoką temperaturę Curie. Strukturę tych stopów można modyfikować za pomocą wprowadzania atomów międzywęzłowych (B,C,N), co prowadzi do zwiększenia anizotropii oraz zmiany oddziaływania między elektronami w komórce elementarnej. [89]

Najbardziej charakterystycznymi stopami magnetycznie twardymi są stopy z układu Sm-Co oraz Nd-Fe-B, gdzie wartość koercji sięga nawet do 35 MA/m. Obecnie magnesy typu $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ posiadają bardzo dobre właściwości magnetyczne, nawet przy temperaturach do 500°C, jednak podstawowe składniki tych magnesów (samar i kobalt) są drogie. Bardzo dobrą alternatywą okazały się magnesy neodymowe ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$). Neodym jest znacznie tańszy od samaru, a żelazo posiada większy moment magnetyczny oraz jest tańsze niż kobalt. Magnesy neodymowe mają lepsze właściwości magnetyczne niż magnesy samarowe ale ich

temperatura pracy jest niższa. Prowadzone badania nad magnesami neodymowymi doprowadziły do polepszenia współczynników temperaturowych oraz udoskonalono techniki ich wytwarzania, takie jak metalurgia proszków, metody szybkiego chłodzenia ze stanu ciekłego, techniki wodorowania czy mechaniczna synteza stopów [89].

2.2.6. Stopy magnetycznie miękkie

Stopy magnetycznie miękkie łatwo ulegają namagnesowaniu i rozmagnesowaniu. Zwykle mają koercję wewnętrzną mniejszą niż 1 kA/m. Głównymi parametrami charakterystycznymi dla stopów magnetycznie miękkich oprócz małej koercji są: duża przenikalność magnetyczna, która jest niezbędna do uzyskania dużej wartości indukcji przy użyciu małego prądu oraz duży opór właściwy aby zmniejszyć straty mocy wywołane przez prądy wirowe. Typowymi materiałami magnetycznie miękkimi są:

- Stopy żelaza i krzemu - wykorzystuje się je do rdzeni transformatorów, gdzie generowane są prądy wirowe. Stopy Fe-Si mają duży wpływ na rezystywność elektryczną, a dodatek krzemu zmniejsza magnetostrykcję oraz anizotropię magnetokrystaliczną [90].
- Stopy niklu i żelaza – stopy te są szeroko stosowane (m.in. wzmacniacze magnetyczne, podzespoły urządzeń komputerowych), właściwości stopów zależą od składu chemicznego. Stopy o zwiększonej zawartości Ni charakteryzują się wysokim nasyceniem namagnesowania, a stopy o niskiej zawartości Ni posiadają wysoką rezystancję elektryczną. Istnieją specjalne gatunki stopów Ni-Fe, które mają zerową magnetostrykcję i zerową anizotropię magnetyczną, takie jak mumetal, który dzięki obróbce cieplnej i dodatku Cu i Mo (do 5%) charakteryzuje się wysoką przenikalnością względną, do 300 000, i koercją około 0,4 A/m.
- Miękkie ferryty – składają się głównie z tlenku żelaza (Fe_2O_3) i mają wysoką przenikalność magnetyczną. Stopy te są pożądane tam gdzie występują wysokie częstotliwości, nawet do GHz. Jako izolator ceramiczny zmniejsza straty spowodowane dużymi prądami wirowymi [90].

Większość miękkich materiałów magnetycznych powszechnie stosowanych w przemyśle jest znana i produkowana od ponad 50 lat. Chociaż metody wytwarzania i wynikające z nich właściwości są stale udoskonalane, nie opracowano żadnych nowych miękkich materiałów magnetycznych, z jednym wyjątkiem: stopami amorficznymi, znanymi również jako szkła metaliczne.

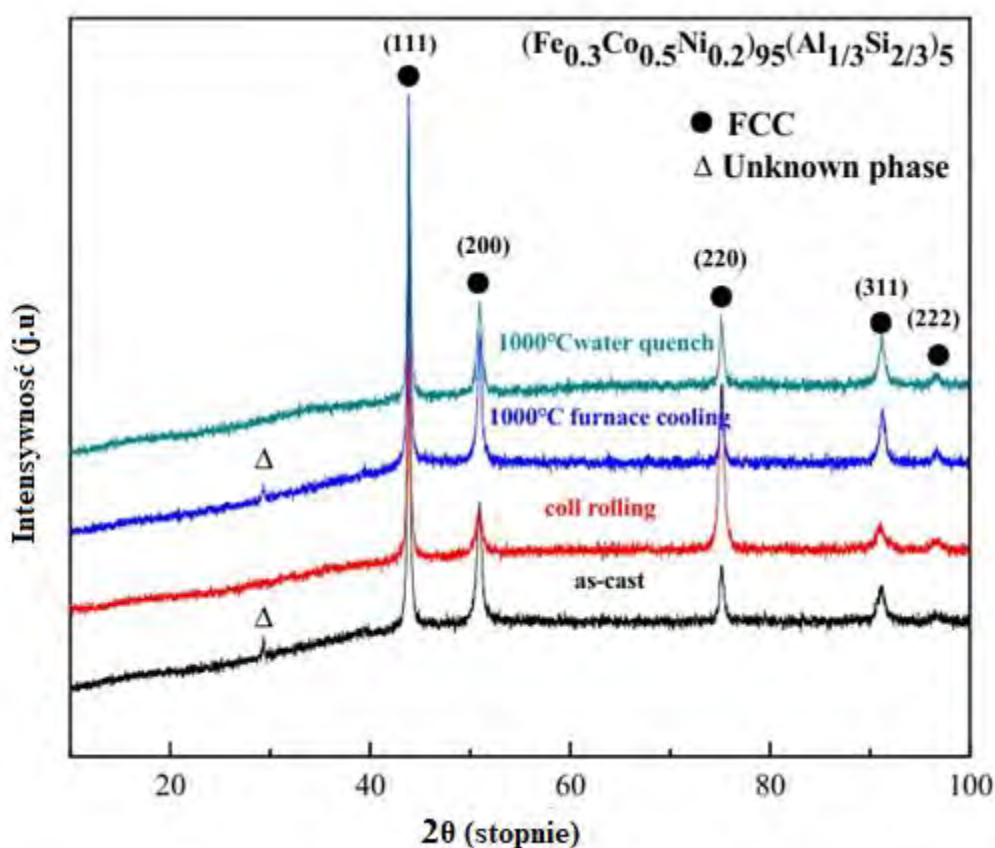
Stopy amorficzne o dobrych właściwościach magnetycznych zawierają około 80% atomów żelaza, niklu i kobaltu i 20% atomów pierwiastków szklotwórczych, głównie boru i krzemu. Maksymalne namagnesowanie tych stopów wynosi nawet 1,9 T, a koercja nawet poniżej 10 A/m. Anizotropia magnetyczna jest bardzo niska, a magnetostrykcja jest rzędu 20×10^{-6} . Dodatkowo właściwości magnetyczne miękkie można znacznie poprawić poprzez wyżarzanie w niskich temperaturach (300-400°C). Jednakże wyżarzanie powoduje, że materiał staje się kruchy [90].

Istnieje jeszcze umowna grupa materiałów wykazujących własności ferromagnetyczne, dla których wartość natężenia koercji H_C zawiera się w granicach 1 – 10 kA/m. Są to materiały magnetycznie półtwarde. Charakterystyczne dla tych materiałów jest to, że po usunięciu pola magnesującego względnie łatwo można usunąć namagnesowanie, lub też odwrócić jego polaryzację. Własność tę można wykorzystać do przechowywania informacji. Jednym z najbardziej znanych zastosowań jest pamięć magnetyczna oraz wszelkiego rodzaju czujniki.

2.3. Wieloskładnikowe stopy typu FeNiCoAlSi oraz stopy pokrewne.

Rozwój materiałów energooszczędnych, o właściwościach magnetycznych pomiędzy magnetycznie miękkimi i twardymi oraz dobrych właściwościach mechanicznych, stymulowany głównie przez przemysł elektroenergetyczny spowodował, że stopy typu FeNiCoAlSi stały się niezwykle interesujące dzięki czemu badania nad tymi stopami trwają do dziś. Poniżej przedstawiono kilka wybranych prac na temat rodziny stopów typu FeNiCoAlSi.

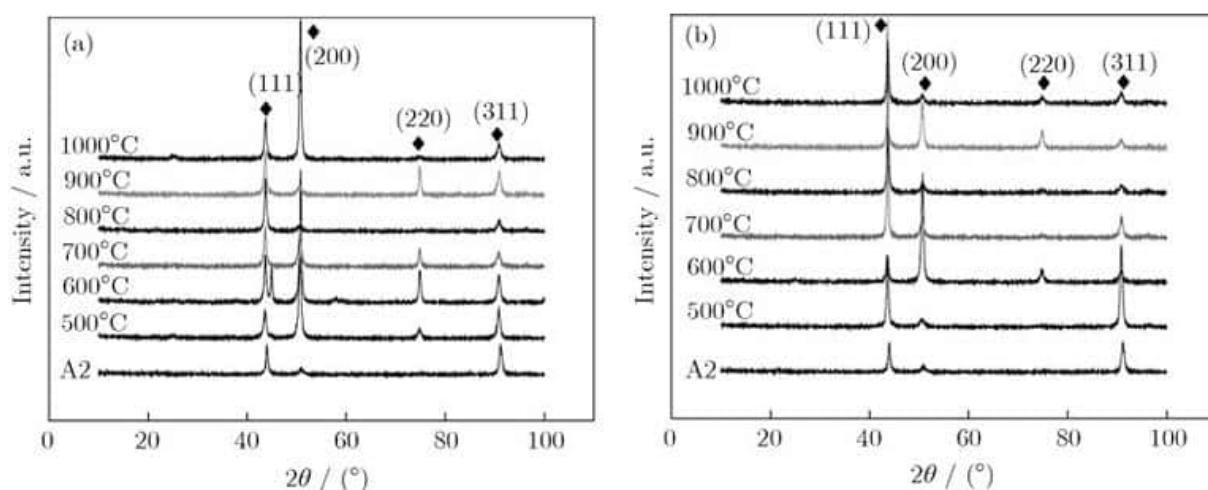
Zhang [91] z zespołem w swojej pracy badał stop $(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,2})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ ($x = 0, 5, 10, 15$ i 25). Wybrano taki skład stopu, ponieważ ma on mały współczynnik magnetostrykcji nasycenia. Stwierdzono, że stop $(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,2})_{95}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_5$ zachowuje prostą strukturę regularnie ściennie centrowaną (RSC) w stanie odlanym, walcowanym na zimno oraz po wyżarzaniu w temperaturze 1000°C (Rysunek 21).



Rysunek 21. Widma XRD dla stopu $(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,2})_{95}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_5$ w stanie odlanym, walcowanym na zimno oraz po wyżarzaniu w temperaturze 1000°C i chłodzeniu wodą lub wraz z piecem [91].

Stop po wyżarzaniu wykazał granicę plastyczności 235 MPa, wytrzymałość na rozciąganie 572 MPa, wydłużenie 38%, namagnesowanie 1,49 T i koercję 96 A/m. Stwierdzono, że stop $(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,2})_{95}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_5$ nie tylko wykazał optymalną kombinację właściwości miękkich magnetycznych i mechanicznych, ale także wykazał zalety łatwej produkcji i przetwarzania oraz wysokiej stabilności termicznej w porównaniu ze stałą krzemową i amorficznymi miękkimi materiałami magnetycznymi.

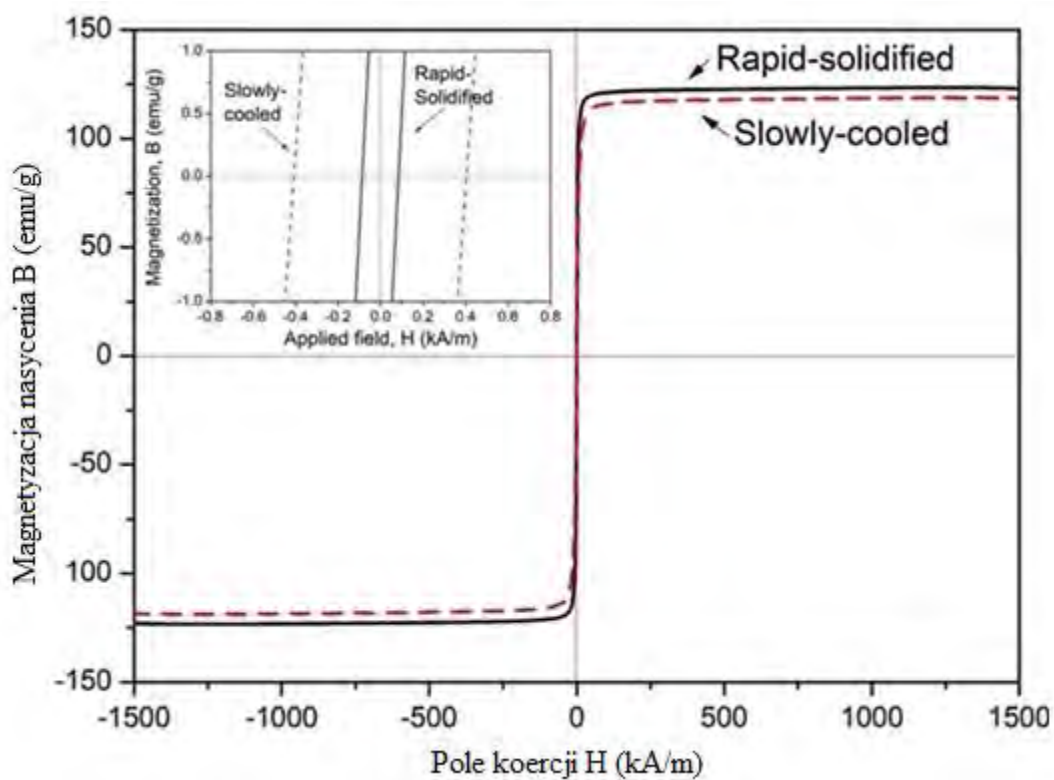
Zuo [92] z zespołem badali różnice w strukturze i właściwościach stopu o składzie $\text{FeCoNiAl}_{0,2}\text{Si}_{0,2}$ wykonanych metodą topienia łukowego oraz topienia indukcyjnego. Stopy, które wytworzono różnymi metodami mają podobne właściwości magnetyczne i mechaniczne. Namagnesowanie osiąga wartość około 1,1 T, a koercja około 1400 A/m. Składy fazowe stopów po wygrzewaniu w różnych temperaturach i chłodzeniu w wodzie nie ulegają zmianie (Rysunek 22).



Rysunek 22. Widma XRD dla stopu $\text{FeCoNiAl}_{0,2}\text{Si}_{0,2}$ po różnych obróbkach cieplnych
a) Chłodzenie w piecu, b) chłodzenie wodą [92].

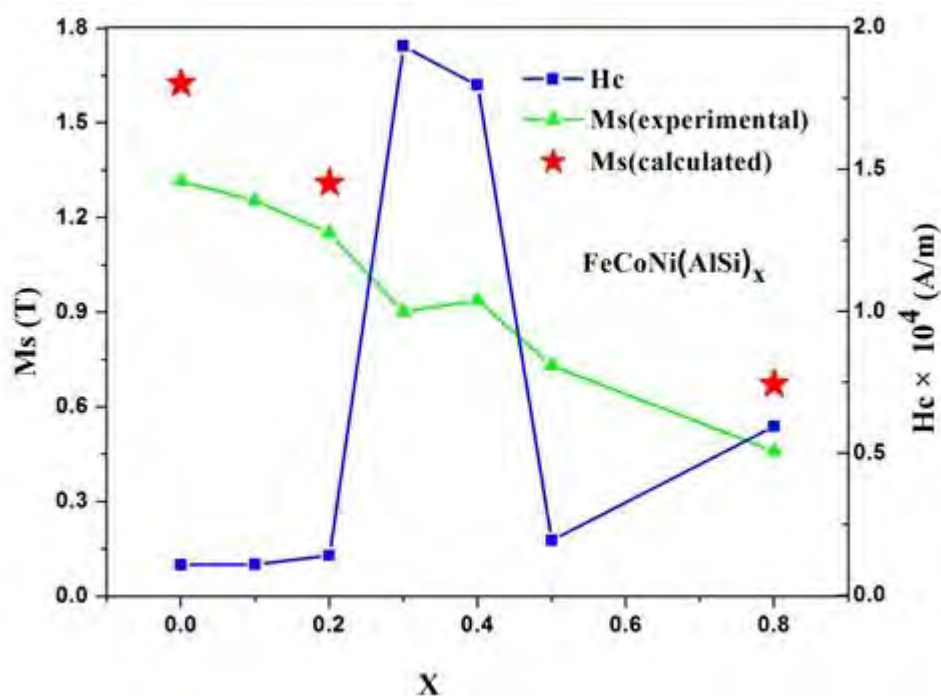
Dopiero w próbce, którą poddano obróbce cieplnej w temperaturze 600°C przez 3 godziny, a następnie chłodzono w piecu, wytrafiła się nowa faza, która spowodowała wyraźne zmniejszenie koercji.

Chen Chena [93] podobnie jak Zuo w swojej pracy również badał stop o składzie $\text{FeCoNiAl}_{0.2}\text{Si}_{0.2}$. W pracy porównano wpływ szybkości chłodzenia na mikrostrukturę, odporność na korozję i właściwości magnetyczne. Stwierdzono, że wolno chłodzony stop $\text{FeCoNiAl}_{0.2}\text{Si}_{0.2}$ wykazuje strukturę dendrytyczną z segregacją Al, Si, Ni oraz wytrąca uporządkowaną fazę roztworu stałego, a szybkie krzepnięcie skutecznie sprzyja jednorodności strukturalnej i chemicznej. Dodatkowo szybkie krzepnięcie prowadziło do znacznego zwiększenia odporności na korozję poprzez zwiększenie warstwy pasywnej na powierzchni. Ponadto szybko chłodzona próbka wykazała 5 razy mniejszą wartość koercji niż jej wolno chłodzony odpowiednik (Rysunek 23). Wskazuje to na istotny wpływ szybkości chłodzenia na miękkie właściwości magnetyczne stopu $\text{FeCoNiAl}_{0.2}\text{Si}_{0.2}$.



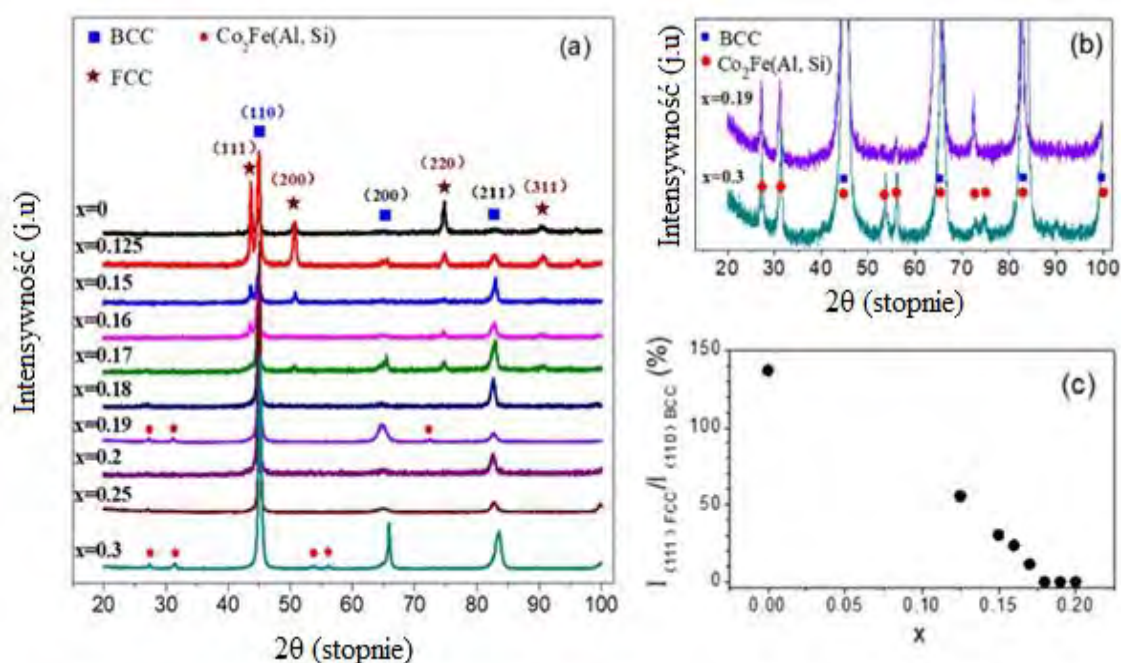
Rysunek 23. Pętla histerezy dla stopu szybko oraz wolno chłodzonego [93].

Zhang [94] w innej swojej pracy przedstawił stop o składzie $\text{FeCoNi}(\text{AlSi})_x$ (dla $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ oraz 0.8 w stosunku molowym). W pracy stwierdzono, że wraz ze zmianami składu i struktury optymalną równowagę właściwości magnetycznych, elektrycznych i mechanicznych osiąga się przy $x = 0.2$, dla którego maksymalne namagnesowanie wynosi (1,15 T), koercja (1400 A/m), rezystywność ($69,5 \mu\Omega\cdot\text{cm}$), granica plastyczności (342 MPa) i wydłużeniu (50%) sprawiają, że stop jest miękkim magnetykiem o dobrych właściwościach mechanicznych. Zauważono również, że wraz ze wzrostem zawartości aluminium i krzemu ($x > 0.2$) pojawia się nowa faza roztworu stałego (RPC), która powoduje wzrost koercji do 20 kA/m (Rysunek 24). Zhang wytłumaczył to tym, że różne mikrostruktury wraz ze zniekształceniem sieci wywołanym przez Al i Si wpływają na ruchy ścian domeny magnetycznej, a tym samym na koercję. Efekt ten jest najbardziej widoczny dla $x = 0.3$, gdzie są obecne dwie fazy roztworu stałego RSC oraz RPC. Granice faz mogą znacznie utrudniać przesunięcie ściany domeny. Wyciągnięto wnioski, że koercję można dopasować w dość szerokim zakresie, na przykład poprzez kontrolę szybkości chłodzenia lub obróbkę cieplno-plastyczną.



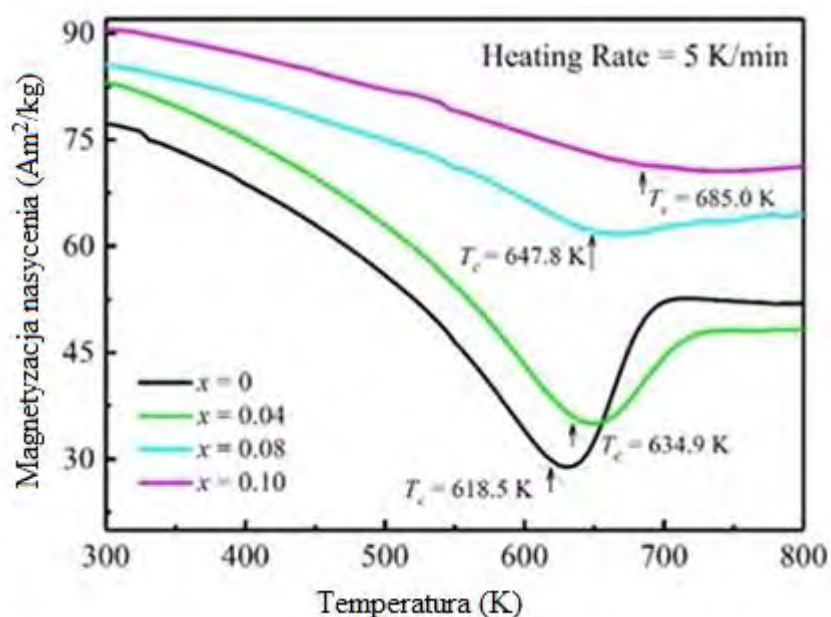
Rysunek 24. Właściwości magnetyczne stopów $\text{FeCoNi}(\text{AlSi})_x$ (dla $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ oraz 0.8) gdzie Ms – magnetyzacja nasycenia, Hc - pole koercji [94].

Zhou [95] badał stop wytworzony techniką topienia łukowego z grupy $(\text{Co}_{30}\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{25})_{1-x}(\text{Al}_{40}\text{Si}_{60})_x$ ($x = 0, 0.125, 0.15, 0.16, 0.17, 0.18, 0.19, 0.20, 0.25, 0.3$) pod względem mechanicznym, elektrycznym i magnetycznym. Stwierdzono, że dodatek Al i Si stabilizuje fazę o strukturze RPC (Rysunek 25) i zwiększa granicę plastyczności kosztem zmniejszonej plastyczności. Połączenie wysokiej wytrzymałości i wysokiego odkształcenia przy pękaniu można osiągnąć projektując dwufazowy stop ze zoptymalizowanym udziałem objętościowym faz RSC i RPC. Dodatkowo zauważono, że jednofazowy stop $(\text{Co}_{30}\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{25})_{0.8}(\text{Al}_{40}\text{Si}_{60})_{0.2}$ ma połączenie dobrych właściwości mechanicznych, elektrycznych i magnetycznych: wysoką granicę plastyczności - 1636 MPa, wysoką rezystywność elektryczną $68,0 \mu\Omega\cdot\text{cm}$, stosunkowo wysoką indukcję nasycenia - 1,24 T i stosunkowo niską koercję - 59,7 A/m.



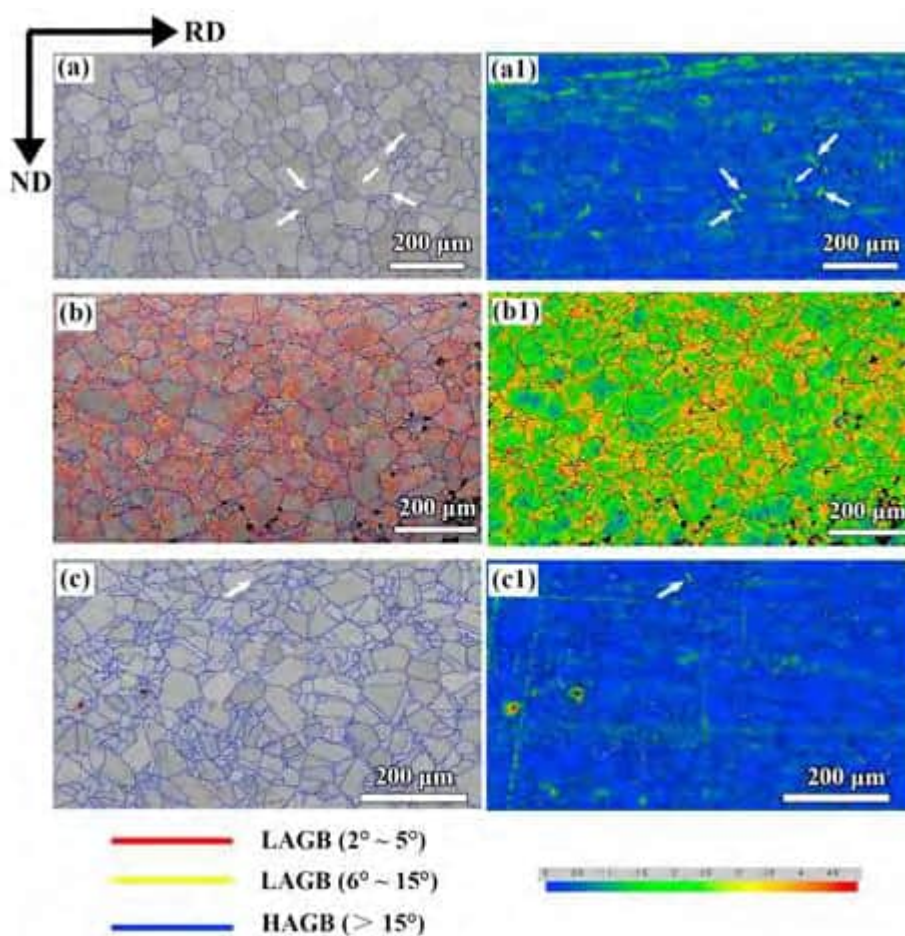
Rysunek 25. a) Widma XRD dla stopu $(\text{Co}_{30}\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{25})_{1-x}(\text{Al}_{40}\text{Si}_{60})_x$ ($x = 0, 0.125, 0.15, 0.16, 0.17, 0.18, 0.19, 0.20, 0.25, 0.3$) b) Widma XRD dla stopu $(\text{Co}_{30}\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{25})_{1-x}(\text{Al}_{40}\text{Si}_{60})_x$ ($x = 0.19, 0.3$) c) stosunek intensywności dyfrakcji piku (111) dla fazy FCC do piku (110) dla fazy BCC [95].

Li [96] wytworzył stop $\text{FeCoNi}(\text{CuAl})_{0.8}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.10$) techniką odlewania próżniowego uzyskując we wszystkich próbkach mieszaninę faz stałych RPC oraz RSC. Dodatek Sn sprzyja tworzeniu się fazy RPC oraz wpływa na kształt nanowydzieliń bogatych w Cu w fazie RPC. Pokazano również, że wraz ze wzrostem temperatury wartość magnetyzacji nasycenia znacznie wzrasta, a remanencja maleje po dodaniu Sn. Dodatkowo zaobserwowano, że w temperaturze 600-700 K faza RSC ulega przemianie do fazy RPC. Uzyskane wyniki dają możliwość wykorzystania tych stopów jako miękkich magnesów do stosowania w wysokich temperaturach (Rysunek 26).



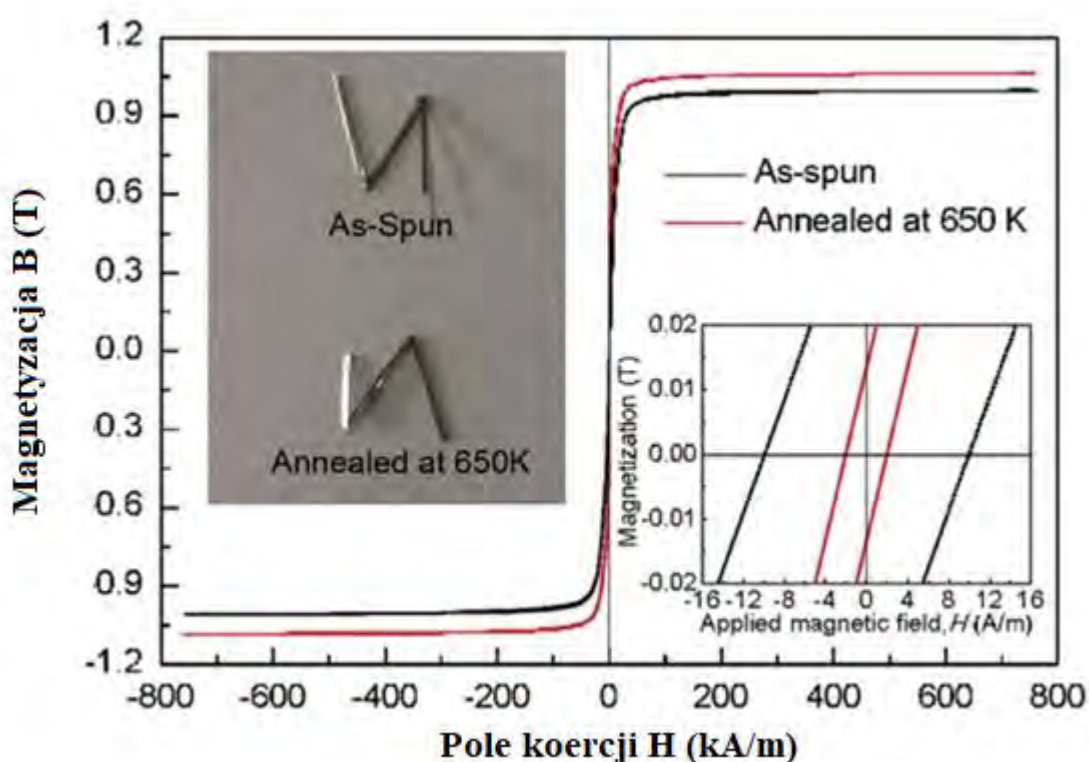
Rysunek 26. Krzywe termomagnetyczne stop $\text{FeCoNi}(\text{CuAl})_{0.8}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.10$) [96].

Deng [97] zbadał wpływ granic ziaren na właściwości magnetyczne odlanych, odkształconych oraz rekrytalizowanych stopów o średniej entropii (MEA) $\text{FeNiCoAl}_{0.2}$ (Rysunek 27). Zaobserwował, że stopy o dużym odkształceniu spowodowanym walcowaniem na zimno oraz dla granic ziaren o małym kącie znacznie pogarszają właściwości magnetyczne, a samo zmniejszenie wielkości ziarna nie ma znaczącego wpływu na te właściwości.



Rysunek 27. Mapy rozkładu granic ziaren z przekroju podłużnego stopu $\text{FeNiCoAl}_{0.2}$ w stanie a) odlanym, b) po walcowaniu na zimno, c) po rekrytalizacji [97].

Ran Wei [98] w swojej pracy określił wpływ szybkości chłodzenia na strukturę i właściwości magnetyczne stopu o składzie $\text{Fe}_{26.7}\text{Co}_{28.5}\text{Ni}_{28.5}\text{Si}_{4.6}\text{B}_{8.7}\text{P}_3$. Duża szybkość chłodzenia uzyskana techniką „melt spinning” tworzy strukturę amorficzną o koercji 4 A/m, a przy małej szybkości chłodzenia uzyskano roztwór stały RSC o koercji 168 A/m. Dodatkowo przeprowadzono wyżarzanie próbek w temperaturze 650 K przez 10 min w celu usunięcia naprężeń w strukturze wywołanych szybkim chłodzeniem. Wyżarzanie odpężające jest zwykle stosowane w celu poprawy miękkich właściwości magnetycznych (Rysunek 28).



Rysunek 28. Pętle histerezy stopów o składzie $\text{Fe}_{26.7}\text{Co}_{28.5}\text{Ni}_{28.5}\text{Si}_{4.6}\text{B}_{8.7}\text{P}_3$ prze i po wyżarzaniu [98].

Wei [99] w innym artykule badał stop $\text{Fe}_{26.7}\text{Co}_{26.7}\text{Ni}_{26.6}\text{Si}_9\text{B}_{11}$ o strukturze amorficznej z nanowydzieleniami fazy RSC o wielkości około 15 nm. Stop ten posiada wysoką wartość magnetyzacji nasycenia $\sim 1\text{T}$, niską koercję 10 A/m zachowując przy tym dobrą plastyczność dzięki obecności fazy RSC o wysokiej entropii zamiast kruchych faz międzymetalicznych.

Li [100,101] pokazał, że stopy $\text{FeCoNi}_{0.25}\text{Al}_{0.25}$ wykazują wysokie wartości namagnesowania $M_s = 101,0 \text{ emu/g}$ oraz niską koercję $H_c = 268 \text{ A/m}$. Zuo [102] odkrył, że stopy CoNiMnGa wykazują niski współczynnik magnetostrykcji i wysoką temperaturę Curie T_c . W artykule [103] $\text{FeCoNi}(\text{CuAl})_{0.8}$ stop składający się z faz RPC i RSC wykazuje dobre właściwości magnetyczne i mechaniczne. Stwierdzono, że fazy RPC wykazują wyższe M_s niż

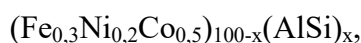
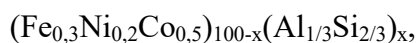
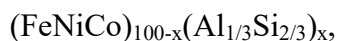
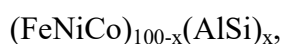
fazy RSC dla stopu $\text{FeCoNi}(\text{CuAl})_{0.8}$. W innej pracy [104] wykazano, że dodatek Ga do stopu $\text{FeCoNi}(\text{CuAl})_{0.8}$ może tworzyć fazy RPC oraz poprawia namagnesowanie stopu oraz zwiększa wartość remanencji i wzrasta również koercja H_c . W kolejnej pracy pokazano, że dodatek Sn może utrudniać tworzenie fazy RSC [105] i ułatwiać powstawanie fazy RPC [106]. Właściwości magnetyczne silnie zależą od składu. Namagnesowanie M_s spada niemal liniowo wraz ze zwiększeniem zawartości Al i Si w $\text{FeCoNi}(\text{AlSi})_x$ [107].

Wszystkie te prace jak i wiele innych pokazują, że stopy typu FeNiCoAlSi mogą być dobrymi miękkimi lub półtwardymi magnetykami o koercji od kilku A/m do kilku kA/m. Dobór odpowiedniego składu chemicznego, odpowiedniej obróbki cieplnej, techniki wytwarzania czy nawet szybkości chłodzenia pozwala uzyskać pożądane właściwości materiału, a obszar badań nad tymi stopami daje jeszcze szerokie możliwości do rozwoju.

Skloniło to autora do podjęcia badań, których cel przedstawiono w następnym rozdziale.

3. Cel pracy

Jak wynika z przeglądu literatury dotyczącej stopów typu FeNiCoAlSi, liczba prac jest niewielka, ograniczona do wybranych kilku składów stopów. Dlatego też w niniejszej pracy podjęto się obszernych badań dotyczących struktury i właściwości magnetycznych i mechanicznych stopów w szerokim zakresie zmienności składu chemicznego. Pierwiastki tworzące badane pięcioskładnikowe stopy podzielono na dwie grupy. Pierwsza grupa są to pierwiastki magnetyczne, o zbliżonej masie atomowej, sąsiadujące ze sobą w układzie okresowym (Fe, Ni, Co), druga to pierwiastki lżejsze i niemagnetyczne (Al, Si). Wytworzono 4 serie próbek:



gdzie $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$,

w taki sposób, aby przeanalizować wpływ, oprócz ogólnego składu chemicznego, także zmiany proporcji pierwiastków zarówno w grupie metali magnetycznych, jak i pierwiastków lekkich, na strukturę i właściwości badanych stopów.

Celem naukowo-poznawczym badań jest zatem wytworzenie i charakterystyka pod względem struktury oraz właściwości mechanicznych i magnetycznych wybranych wieloskładnikowych stopów z układu FeNiCoAlSi, zarówno w stanie po wytworzeniu, jak i po obróbce cieplnej.

Celem dodatkowym, niosącym aspekt aplikacyjny, jest zbadanie możliwości wytworzenia stopów półtwardych magnetycznie, lokujących się pod względem właściwości pomiędzy miękkimi i twardymi magnetykami.

4. Metodyka badań i zastosowane techniki badawcze

4.1. Weryfikacja parametrów termodynamicznych

Badanymi materiałami były pięciokładnikowe stopy typu FeNiCoAlSi. W Tabelach 1-4 umieszczono ich składy w procentach atomowych oraz wyniki obliczeń parametrów termodynamicznych w celu sprawdzenia czy dane stopy należą do grupy stopów o średniej czy wysokiej entropii. Na zielono zaznaczono wartości spełniające kryteria HEA, a na pomarańczowo wartości spełniające kryteria MEA.

Tabela 1. Obliczenia parametrów termodynamicznych stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si})_x$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$.

Al	Si	Co	Ni	Fe	ΔH_{mix} [kJ/mol]	$\Delta S_{\text{mix}}/R$	δ [%]	Ω	VEC	Struktura
0	0	33,33	33,33	33,34	-1,02	1,10	1,87	-	9,02	RSC
2,5	2,5	31,67	31,66	31,66	-3,82	1,20	4,30	4,60	8,88	RSC
5	5	30	30	30	-6,62	1,28	5,82	2,80	8,74	RSC
7,5	7,5	28,33	28,33	28,34	-9,42	1,34	7,05	2,05	8,59	RSC
10	10	26,67	26,66	26,66	-12,20	1,39	8,11	1,63	8,43	RSC
12,5	12,5	25	25	25	-14,92	1,44	9,07	1,37	8,26	RSC
15	15	23,33	23,33	23,33	-17,58	1,48	9,95	1,19	8,08	RSC

Tabela 2. Obliczenia parametrów termodynamicznych stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$.

Al	Si	Co	Ni	Fe	ΔH_{mix} [kJ/mol]	$\Delta S_{\text{mix}}/R$	δ [%]	Ω	VEC	Struktura
0	0	33,33	33,33	33,34	-1,02	1,10	1,87	-	9,02	RSC
1,67	3,33	31,67	31,66	31,66	-3,90	1,20	4,42	4,52	8,88	RSC
3,33	6,67	30	30	30	-6,78	1,28	6,00	2,74	8,75	RSC
5	10	28,33	28,33	28,34	-9,65	1,34	7,27	2,01	8,60	RSC
6,66	13,33	26,67	26,66	26,66	-12,49	1,39	8,37	1,60	8,45	RSC
8,33	16,67	25	25	25	-15,28	1,44	9,36	1,34	8,28	RSC
10	20	23,33	23,33	23,33	-18,00	1,48	10,27	1,17	8,11	RSC

Tabela 3. Obliczenia parametrów termodynamicznych stopu $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$.

Al	Si	Co	Ni	Fe	ΔH_{mix} [kJ/mol]	$\Delta S_{\text{mix}}/R$	δ [%]	Ω	VEC	Struktura
0	0	50	20	30	-0,78	1,03	1,63	-	8,91	RSC
2,5	2,5	47,5	19	28,5	-3,57	1,13	4,22	4,64	8,78	RSC
5	5	45	18	27	-6,37	1,21	5,77	2,76	8,64	RSC
7,5	7,5	42,5	17	25,5	-9,16	1,27	7,02	2,01	8,50	RSC
10	10	40	16	24	-11,92	1,33	8,10	1,60	8,34	RSC
12,5	12,5	37,5	15	22,5	-14,64	1,38	9,07	1,34	8,17	RSC
15	15	35	14	21	-17,30	1,42	9,95	1,16	8,00	RSC

Tabela 4. Obliczenia parametrów termodynamicznych stopu $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$.

Al	Si	Co	Ni	Fe	ΔH_{mix} [kJ/mol]	$\Delta S_{\text{mix}}/R$	δ [%]	Ω	VEC	Struktura
0	0	50	20	30	-0,78	1,03	1,63	-	8,91	RSC
1,67	3,33	47,5	19	28,5	-3,65	1,13	4,34	4,55	8,78	RSC
3,33	6,67	45	18	27	-6,52	1,21	5,95	2,70	8,65	RSC
5	10	42,5	17	25,5	-9,39	1,27	7,24	1,96	8,51	RSC
6,66	13,33	40	16	24	-12,22	1,32	8,36	1,56	8,35	RSC
8,33	16,67	37,5	15	22,5	-15,01	1,37	9,36	1,31	8,19	RSC
10	20	35	14	21	-17,73	1,41	10,28	1,14	8,02	RSC

Z tabel 1- 4 wynika, że badane stopy należą do grupy stopów średnioentropowych (MEA), bowiem obliczone wartości ΔS zawierają się w przedziale od 1 do 1.5 R. Natomiast pozostałe parametry termodynamiczne wskazują, że część z nich odpowiada stopom wysokoentropowym.

4.2. Wytworzenie stopów do badań

Stopy wytworzono z czystych pierwiastków (Alfa Asear, czystość minimum 99,9 %), odważonych w odpowiednich proporcjach. Odważone pierwiastki przetopiono w piecu łukowym firmy AOC Engineering Ltd., Australia. Proces powtórzono kilkakrotnie w celu uzyskania odpowiedniej homogenizacji stopu. W kolejnym etapie stop poddano topieniu indukcyjnemu (Edmund Buechler GmbH, Niemcy) w ampule kwarcowej i odlano do miedzianej formy. Uzyskano próbki w postaci walców o średnicy trzech milimetrów.

4.3. Dyfrakcja promieni rentgenowskich XRD

W celu określenia składu fazowego stopów i scharakteryzowania otrzymanych faz, wykonano dyfrakcyjne badania rentgenowskie, wykorzystując dyfraktometr MiniFlexII firmy Rigaku (Japonia) wyposażony w lampę miedzianą (długość fali promieniowania $\lambda = 0.1542$ nm). Zastosowano następujące parametry pracy urządzenia: zakres kątowy $30 - 120^\circ$, krok $0,05^\circ$ i czas zliczania 3 s. Oprócz zbadania składu fazowego badanych stopów, na podstawie dyfrakcyjnych badań rentgenowskich oszacowano udział faz w strukturze stopów. Obliczono także wartości parametrów sieci zidentyfikowanych faz stosując metodę Nelsona-Rileya [50].

W metodzie tej do precyzyjnego wyznaczania stałych sieci w układzie regularnym wykorzystuje się dwie zależności:

-równanie Bragga

$$\lambda = 2d \sin \Theta$$

- równanie wiążące stałą sieciową a oraz odległości między sąsiednimi płaszczyznami sieciowymi d rodziny płaszczyzn $(h k l)$:

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \text{po przekształceniu} \quad a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \Theta}$$

gdzie:

λ - długość fali promieniowania rentgenowskiego

d - odległość międzypłaszczyznowa

Θ - kąt ugięcia

a - stała sieciowa

(hkl) - wskaźniki płaszczyzn

Obliczenia stałej sieci przeprowadza się dla każdej linii dyfrakcyjnej analizowanej fazy, a następnie sporządza się wykres zależności $a = f(\cos^2 \Theta / \sin \Theta)$ wraz z dopasowaniem liniowym. Rzeczywista wartość stałej sieci a_0 jest jako punktem przecięcia prostej z osią rzędnych y .

4.4. Badanie mikrostruktury stopów za pomocą mikroskopii świetlnej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej SEM

Do obserwacji mikrostruktury wytworzonych stopów użyto mikroskopu świetlnego Keyence VHX-7000 oraz skaningowego mikroskopu elektronowego SEM Hitachi 3500. Próbki szlifowano na papierach ściernych o gradacji od 600 do 2000, następnie polerowano na polerce stosując pastę diamentową o gradacji 3 μm . Wypolerowane próbki poddano procesowi trawienia roztworem o składzie:

- 12% H_2O
- 38% HNO_3
- 38% HCl
- 12% H_2SO_4

W przypadku badań na SEM przeprowadzono punktową analizę składu chemicznego (EDS) oraz badanie rozkładu pierwiastków w stopie (mapping).

4.5. Badanie właściwości magnetycznych

Pomiary magnetyczne wykonano na magnetometrze z wibrującą próbką (VSM) firmy Lake Shore o maksymalnym polu 2 T. Przy pomocy zainstalowanego oprogramowania wyznaczono maksymalną wartość namagnesowania (M_s) oraz pole koercji (H_c).

4.6. Badanie twardości stopów metodą Vickersa

Pomiar twardości metodą Vickersa przeprowadzono na twardościomierzu Heckert przy obciążeniu 30 kG. Próbki do badań były szlifowane za pomocą papierów ściernych o gradacji od 600 do 1000. Wykonywano po 7 odcisków na każdej próbce.

4.7. Badanie stopów za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) i mikroskopii sił atomowych (AFM)

Badania TEM wykonano przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego S/TEM TITAN 80-300 firmy Thermo Fischer Scientific. Próbki do badań TEM przygotowywano techniką Focused Ion Beam (FIB) przy użyciu mikroskopu SEM/Ga-FIB Helios NanoLab™ 600i firmy Thermo Fischer Scientific. Do symulacji struktury krystalicznej i dyfrakcji elektronowych zastosowano oprogramowanie Crystal Maker i Single Crystal.

Do określenia różnic w strukturze magnetycznej stopów przeprowadzono obserwacje próbek za pomocą MultiMode AFM (Atomic Force Microscope) firmy Bruker, model Nanoscope 8. Obserwacje prowadzono w trybie MFM (Magnetic Force Microscope) oraz topograficznym, z wykorzystaniem sond firmy AppNano model MAGT. Są to sondy standardowe, bez celowanej dedykacji do mocy pola magnetycznego.

4.8. Obróbka cieplna stopów

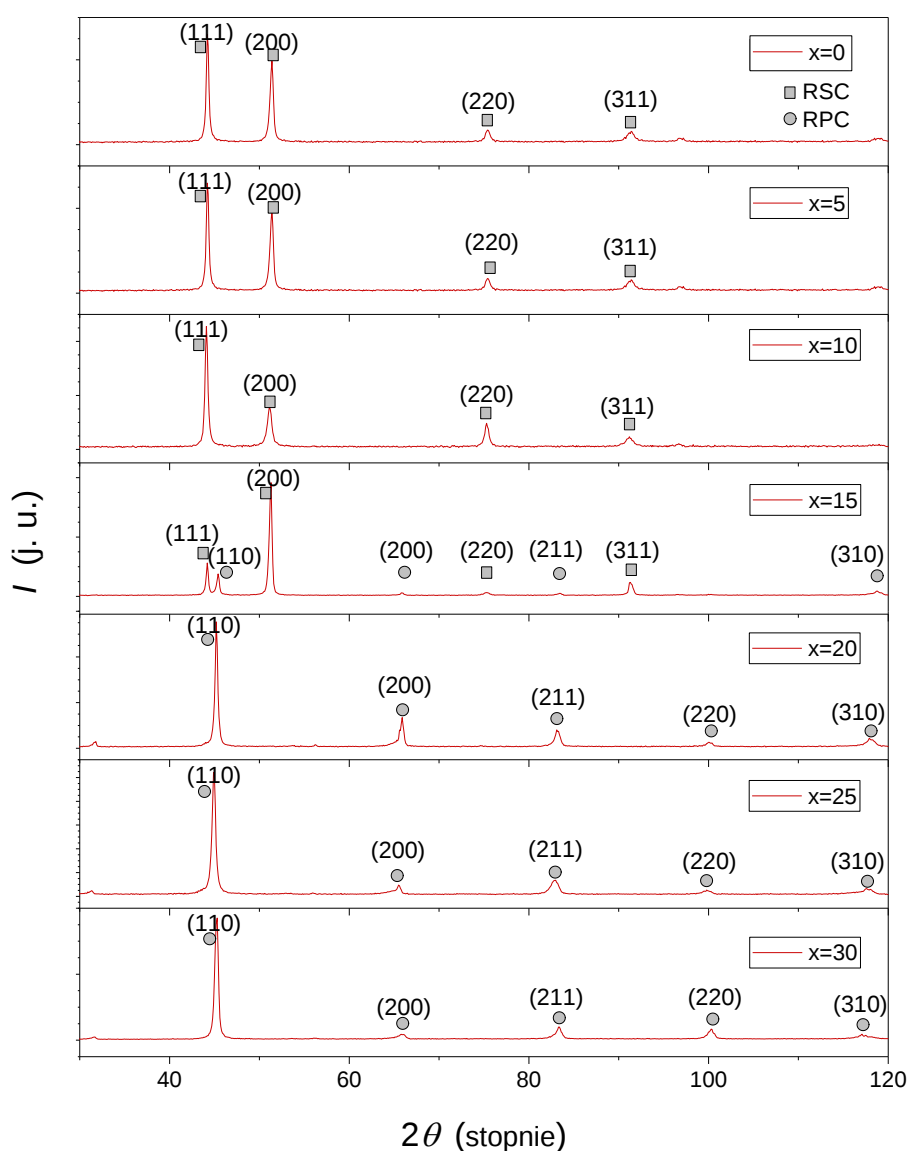
Dla wybranych stopów przeprowadzono procesy obróbki cieplnej. Stopy zaampułowano w atmosferze argonu w ampulkach kwarcowych i wygrzewano w temperaturze 1000°C przez 1h, a następnie chłodzono wraz z piecem.

5. Wyniki

Przeprowadzona analiza dyfrakcyjna pozwoliła na określenie składu fazowego badanych stopów i udziału faz w strukturze, prześledzenie zmian wraz ze zmianą składu chemicznego, określenie wielkości parametru sieci obserwowanych faz oraz scharakteryzowanie zmian jakie nastąpiły po obróbce cieplnej.

5.1. Dyfrakcyjna analiza rentgenowska

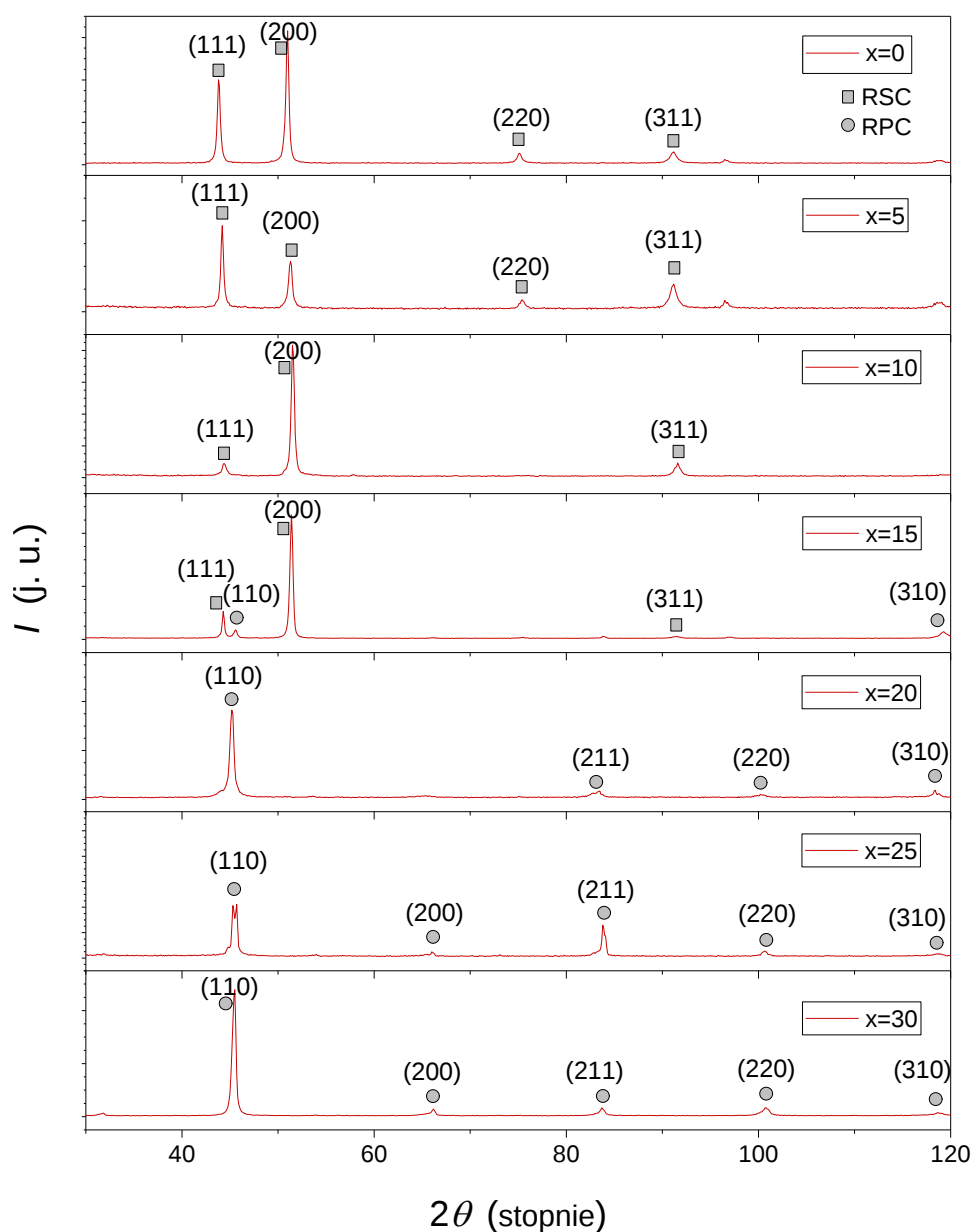
Na Rysunku 29 przedstawiono zestawienie dyfraktogramów dla stopów wieloskładnikowych o składzie chemicznym opisanym wzorem $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$, gdzie $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$ w stanie po odlaniu.



Rysunek 29. Dyfraktogramy dla stopów wieloskładnikowych $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$ w stanie odlanym.

Wyniki badań XRD pokazują, że stopy odlewane $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x \leq 10$ są jednofazowe oraz posiadają strukturę typową dla sieci krystalicznej o komórce elementarnej regularnie ściennie centrowanej (RSC). Wzrost zawartości aluminium i krzemu skutkuje pojawieniem się fazy regularnie przestrzennie centrowanej (RPC). Dla $x = 15$ można zaobserwować mieszaninę dwóch faz RSC + RPC, a udział fazy RPC oszacowano na podstawie obrazu XRD na około 16%. Jednofazowa struktura RPC pojawia się dla $x \geq 20$. Zmiana składu fazowego z RSC na roztwór stały RPC spowodowane jest zmianą składu chemicznego (w tym przypadku wzrost zawartości Al + Si). Dzieje się tak, ponieważ aluminium ma znacznie większy promień atomowy niż pierwiastki metali przejściowych w stopach i jest znany jako silny stabilizator fazy RPC w stalach oraz stopach średnio i wysokoentropowych [8].

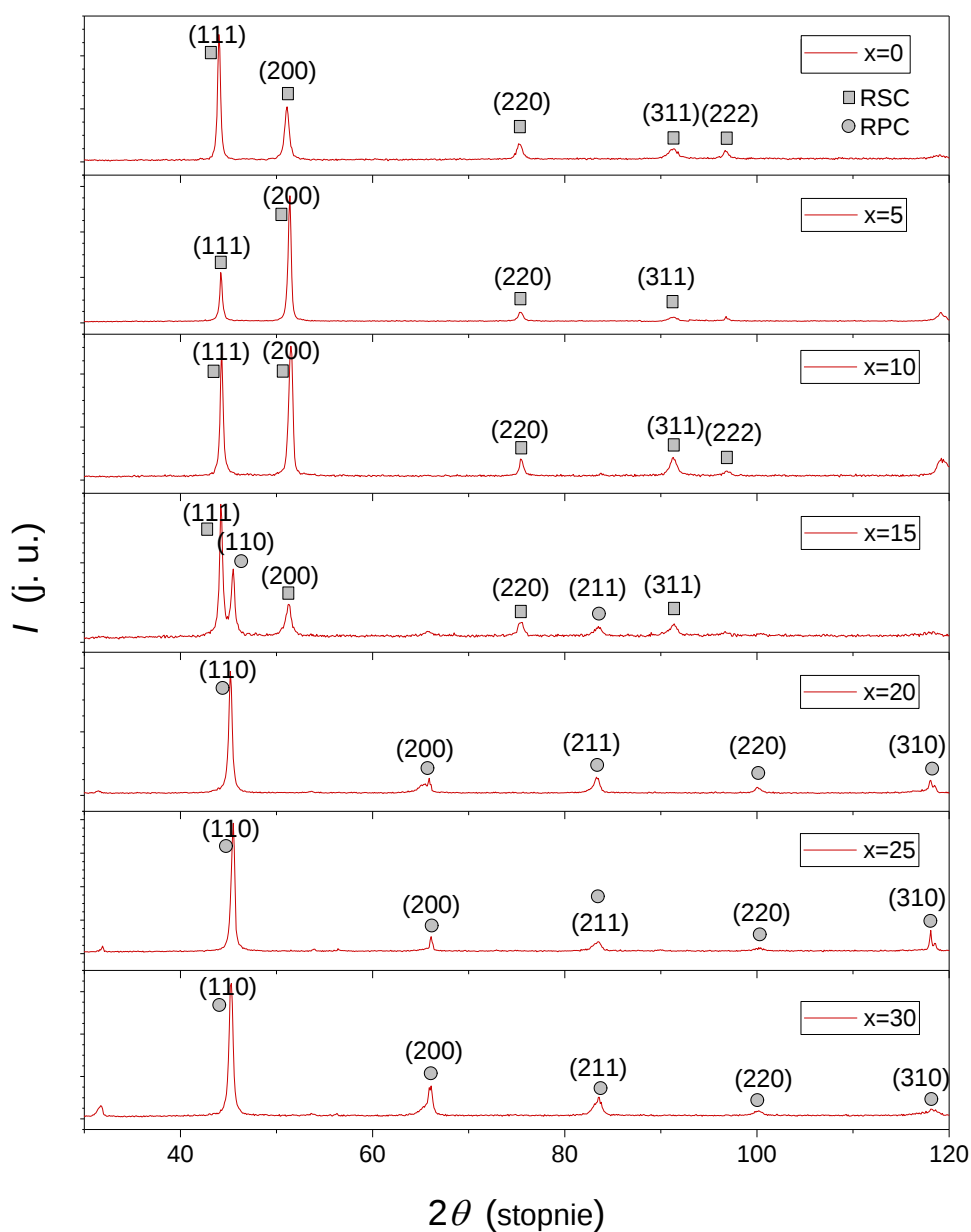
Rysunek 30 przedstawia sekwencję dyfraktogramów stopów, w których zawartość Fe, Ni i Co była taka sama jak w zestawieniu na Rysunku 29, jednak zmieniły się proporcje między Al i Si.



Rysunek 30. Dyfraktogramy dla stopów wieloskładnikowych $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$ w stanie odlanym.

Podobnie jak w przypadku poprzedniej grupy stopów obserwuje się przejście z fazy regularnie ściennie centrowanej (RSC) dla $x \leq 10$ na fazę regularnie przestrzennie centrowaną (RPC) dla $x \geq 20$ poprzez mieszaninę tych faz RSC + RPC dla $x = 15$, gdzie udział fazy RPC wynosi około 15%.

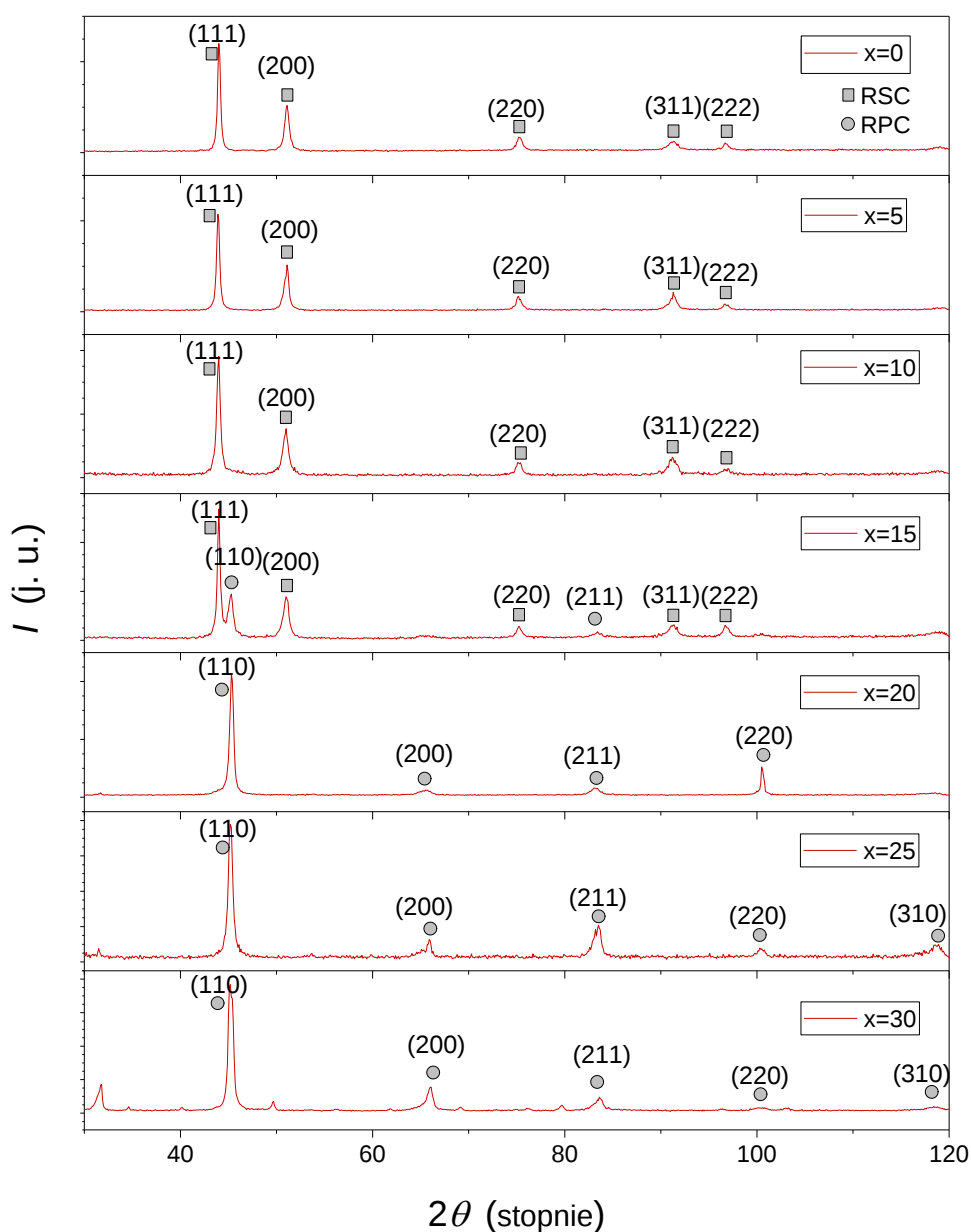
Z kolei Rysunek 31 przedstawia serie dyfraktogramów stopów, gdzie zmianie uległa zawartość Fe, Ni oraz Co a Al i Si pozostały w stosunku 1:1.



Rysunek 31. Dyfraktogramy dla stopów wieloskładnikowych $(\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$ w stanie odlanym.

Na powyższych dyfraktogramach stopu $(\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$, widoczna jest prosta jednofazowa struktura RSC ($x = 0, 5, 10$). Dwufazowa struktura RSC + RPC ($x = 15$), gdzie udział fazy RPC wynosi około 34% oraz jednofazowa struktura RPC ($x = 20, 25, 30$).

Rysunek 32 przedstawia zestawienie dyfraktogramów stopów wieloskładnikowych podobnych do stopów z Rysunku 31, ale ze zmianą proporcji Al z Si z 1:1 na proporcję 1:2.



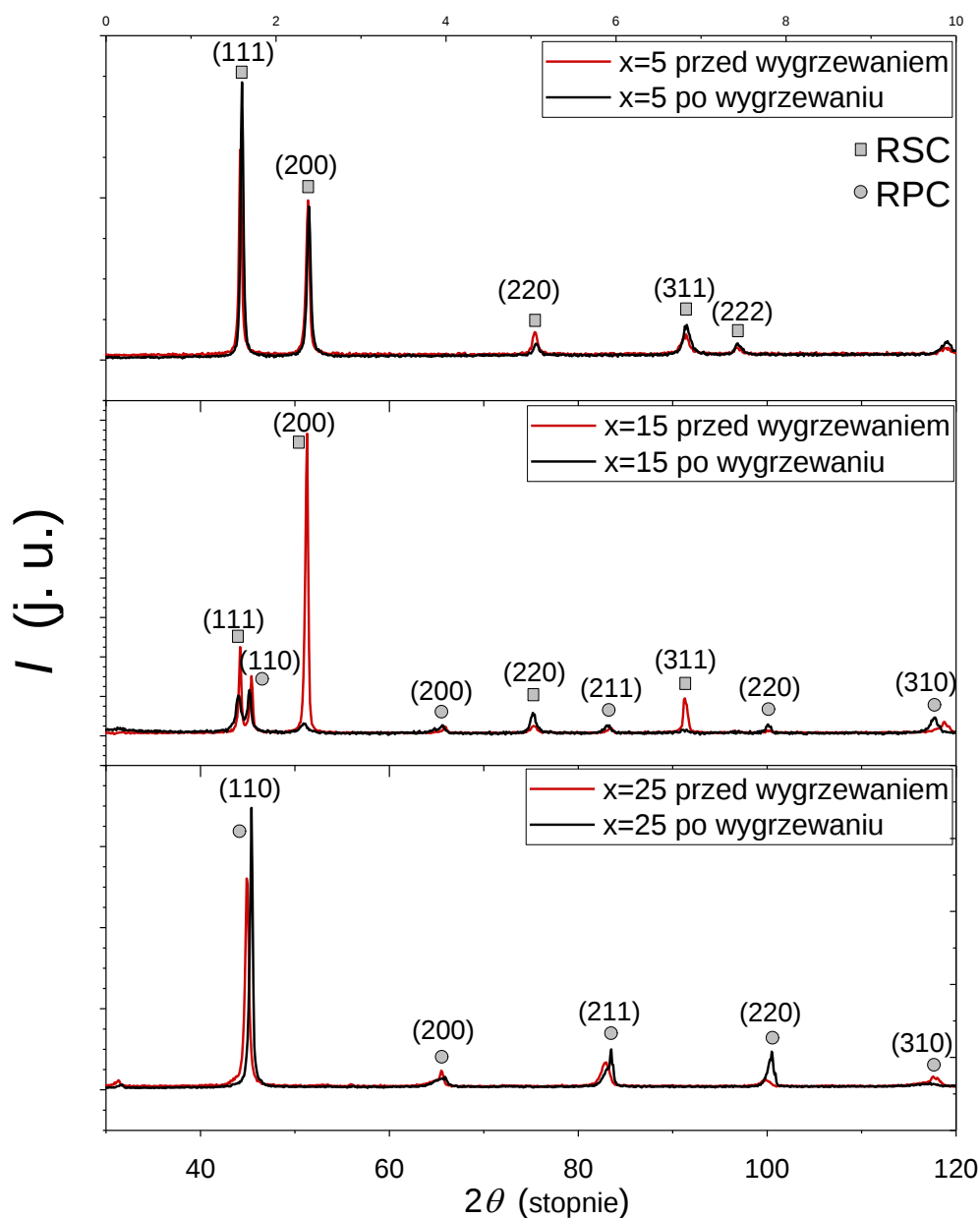
Rysunek 32. Dyfraktogramy dla stopów wieloskładnikowych $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$ w stanie odlanym.

Na powyższych dyfraktogramach stopu $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ widoczna jest zależność tak jak dla pozostałych dyfraktogramach (Rysunki od 29 do 32). Zmiana struktury z RSC dla $x \leq 10$ na strukturę RPC dla $x \geq 20$ przez mieszaninę faz RSC+RPC dla $x = 15$, gdzie udział fazy RPC wynosi około 30%. Można zauważyć, że dla $x = 30$ widoczne są dodatkowe linie dyfrakcyjne, które w tej pracy nie były analizowane.

Wyniki dyfrakcyjnych badań rentgenowskich pokazują, że niezależnie od różnicy w proporcjach pierwiastków w składach stopów we wszystkich 4 seriach badanych stopów

$(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$, $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$, $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ oraz $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ zaobserwowano stabilną jednofazową strukturę roztworu stałego o sieci regularnie ściennie centrowanej dla $x = 0, 5, 10$. Zwiększenie zawartości aluminium i krzemu do 15% w badanych stopach spowodowało pojawienie się drugiej fazy – roztworu stałego o sieci regularnie przestrzennie centrowanej. Dalsze zwiększanie sumarycznej zawartości Al i Si w stopach skutkowało utworzeniem się jednofazowej struktury roztworu stałego o sieci RPC.

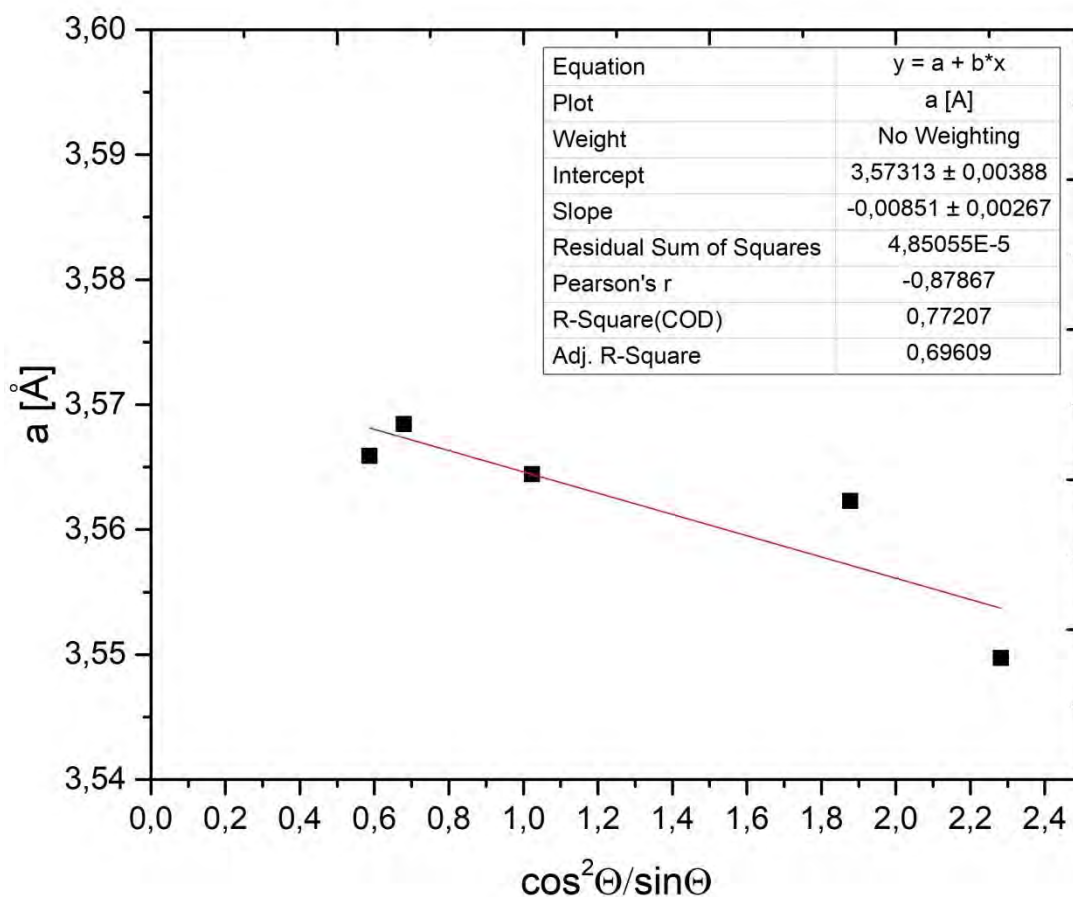
W celu zbadania stabilności termicznej zidentyfikowanych faz w stopach, przeprowadzono obróbkę cieplną wybranych stopów z serii $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$, dla $x = 5, 15$ i 25 , tj. dla stopów wykazujących odpowiednio jednofazową strukturę RSC, strukturę dwufazową RSC + RPC oraz jednofazową strukturę RPC. Obróbka cieplna polegała na izotermicznym wygrzewaniu stopów w argonie w temperaturze 1000°C przez 1 godzinę. Wyniki rentgenowskich badań dyfrakcyjnych stopów po obróbce cieplnej przedstawiono na Rysunku 33.



Rysunek 33. Dyfraktogramy dla stopów wieloskładnikowych $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5, 15, 25$, przed oraz po wygrzewaniu w temperaturze 1000°C przez 1h.

Z analizy Rysunku 33 wynika, że wykonana obróbka cieplna nie spowodowała zauważalnych zmian w stopie $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5$. Natomiast dla $x = 15$ wygrzewanie spowodowało zmianę proporcji występujących faz: zwiększenie udziału fazy RPC z 16% na 34% kosztem ilości fazy RSC. Li [66] obserwował podobną zależność gdzie faza RSC ulega przemianie w fazę RPC po wygrzewaniu w temperaturze 450°C . Stop nadal zachowuje swoją stabilną dwufazową strukturę (RSC + RPC). Natomiast dla stopu zawierającego 25 % Al + Si po wygrzewaniu zaobserwowano przesunięcie linii dyfrakcyjnych roztworu stałego RPC ku wyższym wartościom kąta dyfrakcji, co świadczyć może o zmniejszeniu wartości parametru sieci tego roztworu.

Stosując metodę Nelsona – Riley, opisaną wcześniej w rozdziale 4.3, wyznaczono wartości parametrów sieci roztworów stałych RSC i RPC dla wszystkich badanych stopów po odlaniu i po obróbce cieplnej. Rysunek 34 przedstawia przykładowe wyznaczenie wartości parametru sieci dla fazy RSC w stopie $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x = 5$, natomiast tabela 6 zawiera komplet uzyskanych wyników.



Rysunek 34. Wykres $a=f(\cos^2\Theta/\sin\Theta)$ - wyznaczanie stałej sieci metodą Nelsona–Rileya dla stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x = 5$.

Wyznaczona stała sieciowa dla fazy RSC stopu o składzie $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x = 5$ wynosi $3,573 \pm 0,004 \text{ Å}$.

Tabela 5. Udział procentowy faz zidentyfikowanych w badanych stopach oraz wartości parametrów sieci roztworów stałych RSC i RPC.

Badany stop	Wartość X	Stała sieci RSC [Å]	Stała sieci RPC [Å]	Udział fazy RSC	Udział fazy RPC
$(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$	0	$3,578 \pm 0,003$		100%	-
	5	$3,579 \pm 0,003$		100%	-
	10	$3,584 \pm 0,009$		100%	-
	15	$3,584 \pm 0,006$	$2,847 \pm 0,002$	84%	16%
	20		$2,847 \pm 0,003$	-	100%
	25		$2,850 \pm 0,003$	-	100%
	30		$2,843 \pm 0,001$	-	100%
$(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$	0	$3,578 \pm 0,003$		100%	-
	5	$3,573 \pm 0,004$		100%	-
	10	$3,582 \pm 0,008$		100%	-
	15	$3,577 \pm 0,004$	$2,829 \pm 0,003$	85%	15%
	20		$2,843 \pm 0,009$	-	100%
	25		$2,835 \pm 0,002$	-	100%
	30		$2,833 \pm 0,001$	-	100%
$(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$	0	$3,576 \pm 0,005$		100%	-
	5	$3,581 \pm 0,002$		100%	-
	10	$3,582 \pm 0,003$		100%	-
	15	$3,583 \pm 0,009$	$2,850 \pm 0,010$	66%	34%
	20		$2,845 \pm 0,004$	-	100%
	25		$2,847 \pm 0,002$	-	100%
	30		$2,843 \pm 0,003$	-	100%
$(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$	0	$3,576 \pm 0,005$		100%	-
	5	$3,574 \pm 0,003$		100%	-
	10	$3,574 \pm 0,008$		100%	-
	15	$3,573 \pm 0,007$	$2,843 \pm 0,008$	70%	30%
	20		$2,845 \pm 0,013$	-	100%
	25		$2,838 \pm 0,001$	-	100%
	30		$2,837 \pm 0,003$	-	100%
$(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ po wygrzewaniu	5	$3,582 \pm 0,006$		100%	-
	15	$3,581 \pm 0,009$	$2,842 \pm 0,002$	66%	34%
	25		$2,837 \pm 0,003$	-	100%

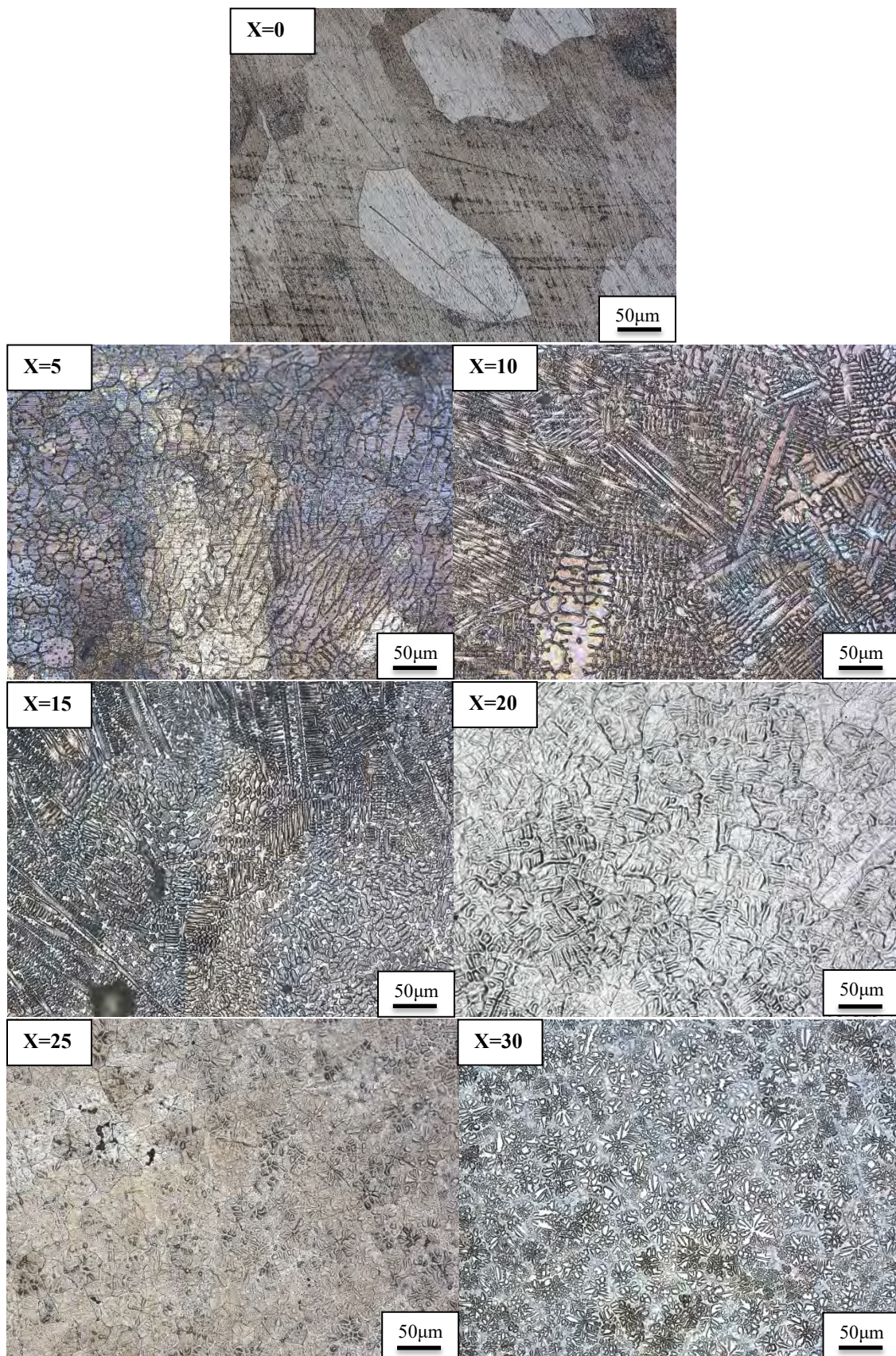
Wyniki obliczeń stałej sieci dla roztworów stałych RSC i RPC występujących w badanych stopach nie wykazują znaczących różnic biorąc pod uwagę zmiany składu chemicznego badanych stopów i przeprowadzoną obróbkę cieplną.

5.2. Obserwacje mikroskopowe

Badania mikrostrukturalne przeprowadzone za pomocą mikroskopu świetlnego oraz skaningowego mikroskopu elektronowego pozwoliły na scharakteryzowanie mikrostruktury stopów w stanie po odlaniu, jak i określenie wpływu obróbki cieplnej na ewentualne zmiany w strukturze, wielkości ziaren i ich morfologii.

5.2.1. Mikroskopia świetlna

Mikrostruktury stopów w stanie po odlaniu obserwowane za pomocą mikroskopu świetlnego przedstawiono na Rysunkach od 35 do 39.



Rysunek 35. Mikrografie przedstawiające mikrostrukturę stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$.

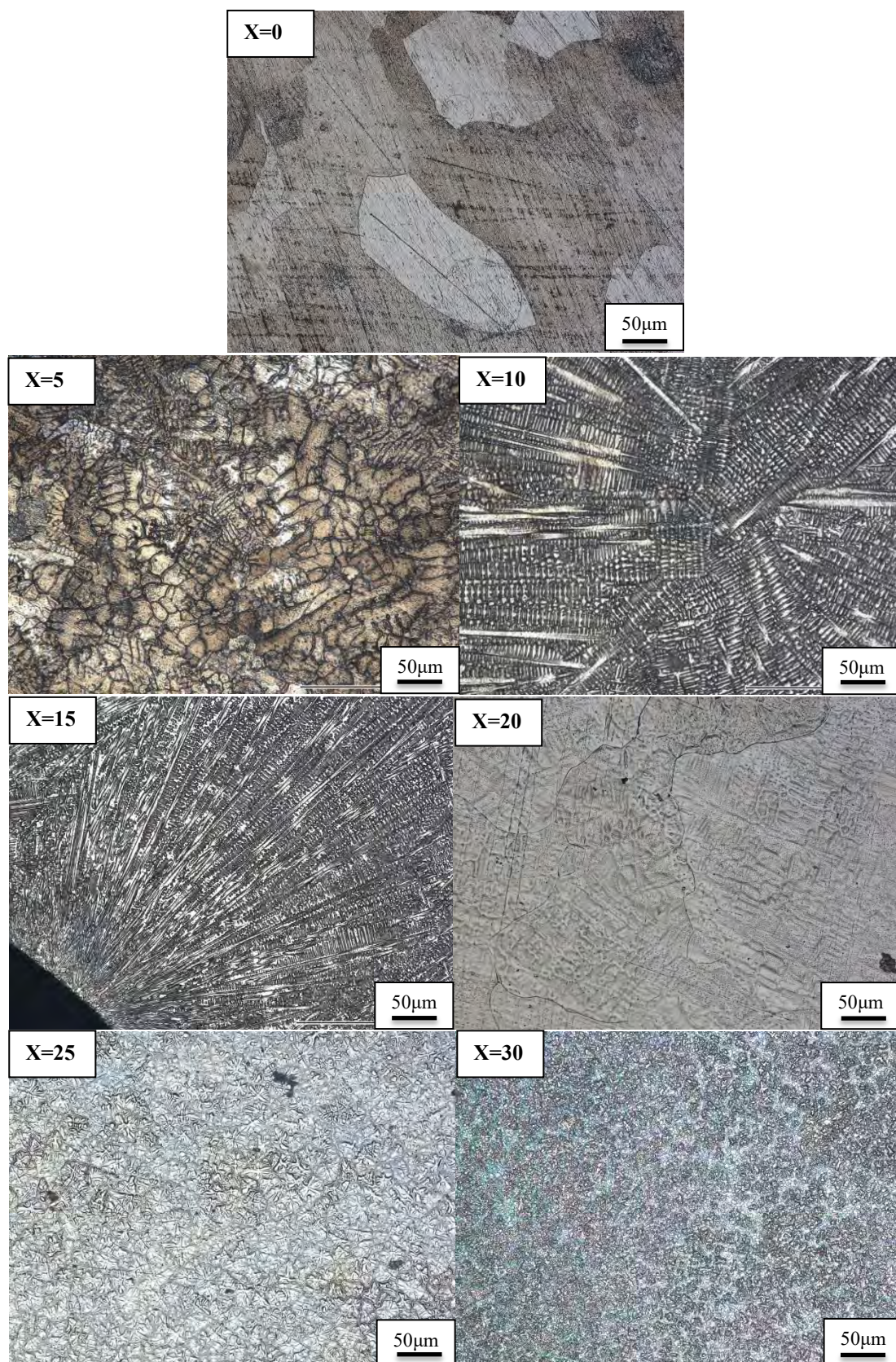
Mikrostruktury stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ zaprezentowane na Rysunku 35 pozwalają stwierdzić, że dla próbki zawierającej tylko żelazo, nikiel i kobalt ($x = 0$) widoczne są duże wieloboczne ziarna o rozmiarach rzędu 100 – 200 μm .

Dodatek pierwiastków w postaci aluminium i krzemu spowodował drastyczną zmianę mikrostruktury w aspekcie wielkości i morfologii ziaren. Już niewielka zawartość Al + Si ($x = 5$) spowodowała znaczące zmniejszenie wielkości ziaren do około 20 μm , które występują na ogół jako ziarna równoosiowe.

Zwiększenie zawartości aluminium i krzemu do 10% ($x = 10$) spowodowało zmianę morfologii na dendrytyczną. Dendryty dla tej próbki są wydłużone osiągając rozmiar średnio 200 μm w kierunku wzdłużnym i około 50 μm w kierunku poprzecznym do kierunku krystalizacji, a orientacja dendrytów jest zróżnicowana.

Kolejna próbka ($x = 15$) posiada w pełni rozwiniętą strukturę dendrytyczną. Dendryty są drobniejsze w porównaniu z poprzednią próbką ($x = 10$), osiągając rozmiary poniżej 50 μm .

Zwiększenie zawartości Al i Si w stopie ($x = 20, 25$ i 30) powoduje dalsze rozdrobnienie dendrytów, ponadto układają się one w kształty przypominające „gniazda” lub „płatki kwiatów”.



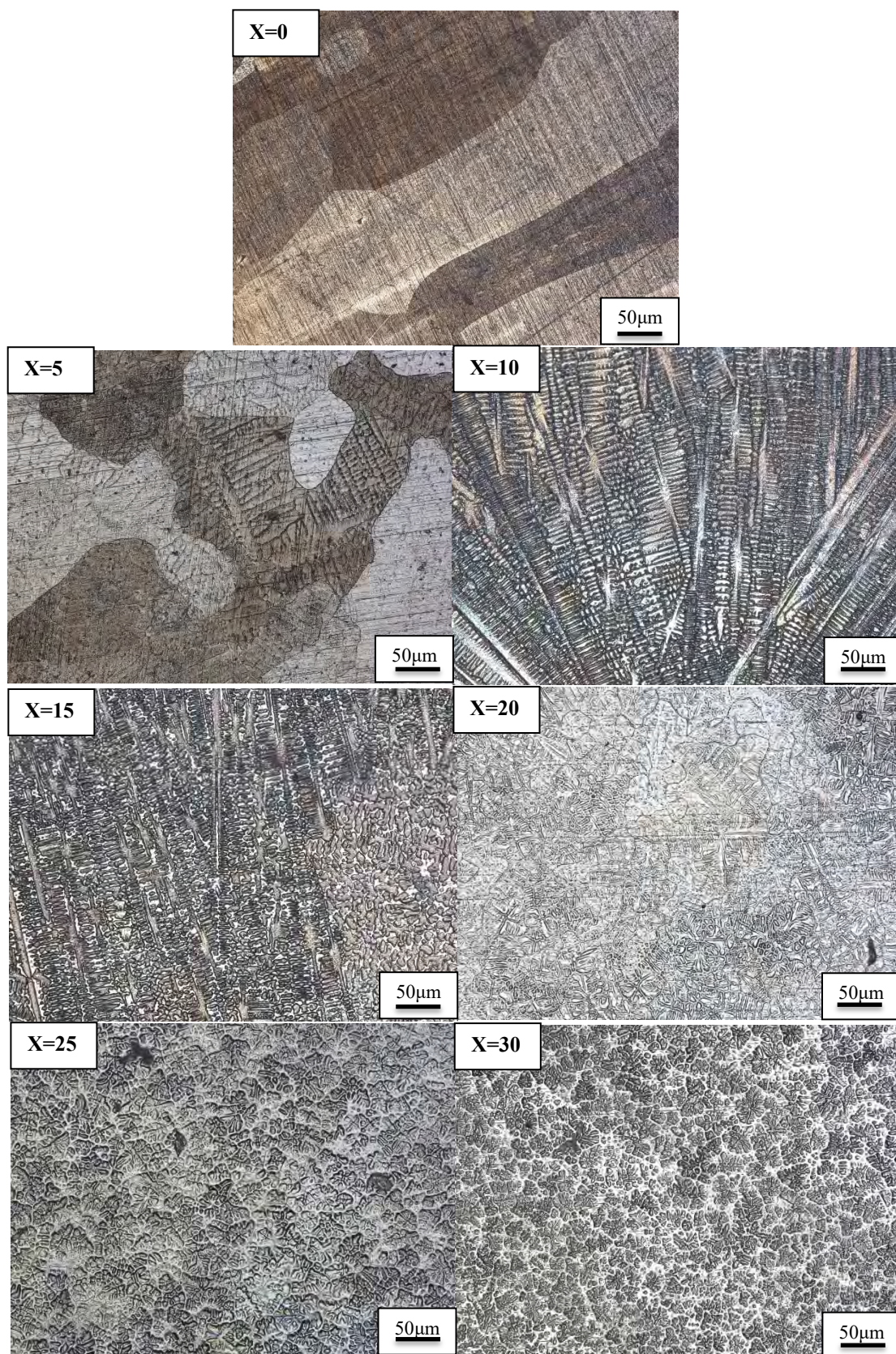
Rysunek 36 . Mikrografie przedstawiające mikrostrukturę stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$.

Mikrostruktury stopów z drugiej serii $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ przedstawione są na Rysunku 36. Zmiana proporcji zawartości Al i Si nie wpłynęła na obserwowane mikrostruktury.

Dla $x = 5$ i $x = 10$ widać typową morfologię dendrytyczną o stosunkowo dużej wielkości ziarna. Dodatkowo, na Rysunku 36 pokazano różnice w orientacji dendrytów w środku próbki ($x = 10$ – orientacja zróżnicowana) oraz przy krawędzi ($x = 15$ – dendryty ukierunkowane zgodnie z procesem krystalizacji).

Dla $x = 20$ uwidaczniają się ziarna dendrytyczne o rozmiarach rzędu $20\text{ }\mu\text{m}$, ale ulokowane wewnątrz dużych ($150\text{--}200\text{ }\mu\text{m}$) obszarów oddzielonych wyraźnymi granicami.

Mikrostruktura stopów $x = 25$ i 30 jest zbliżona i ukazuje drobne ziarna dendrytyczne o rozmiarze kilku mikrometrów.



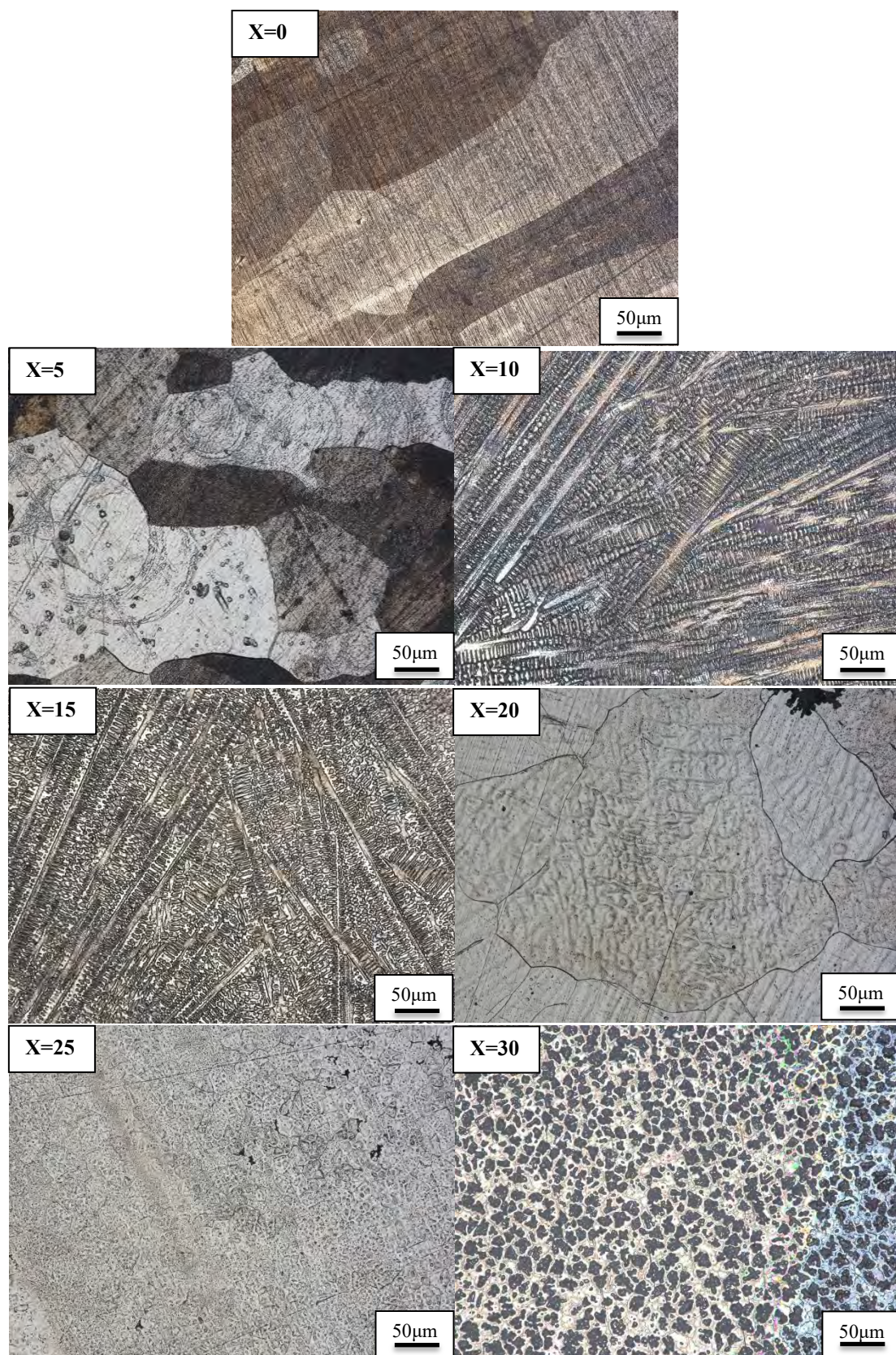
Rysunek 37. Mikrografie przedstawiające mikrostrukturę stopu $(\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$.

Wyniki obserwacji mikroskopowych dla kolejnych stopów z serii $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$, gdzie zmieniły się proporcje Fe, Ni, Co przy zachowaniu zawartości Al i Si w proporcji 1:1 pokazano na Rysunku 37. Dla próbki bez zawartości aluminium i krzemu ($x = 0$) widoczne są duże wydłużone ziarna o długości przekraczającej $200\ \mu\text{m}$.

Próbka z 5% zawartością Al + Si ($x = 5$) wykazuje znacznie mniejsze rozmiarów ziaren ($50 - 100\ \mu\text{m}$), które przyjmują kształt bardziej zbliżony do równoosiowego.

Dla $x = 10$ oraz $x = 15$ widoczna jest typowa struktura dendrytyczna, przy czym im większa zawartość Al + Si, tym dendryty są drobniejsze ($20\ \mu\text{m}$).

Dla pozostałych próbek ($x = 20, 25$ i 30) zmiany mikrostrukturalne są analogiczne jak dla poprzednich serii stopów. Wraz ze wzrostem zawartości Al i Si widoczne jest zmniejszenie rozmiaru dendrytów i ich ułożenie w „płatkach”.



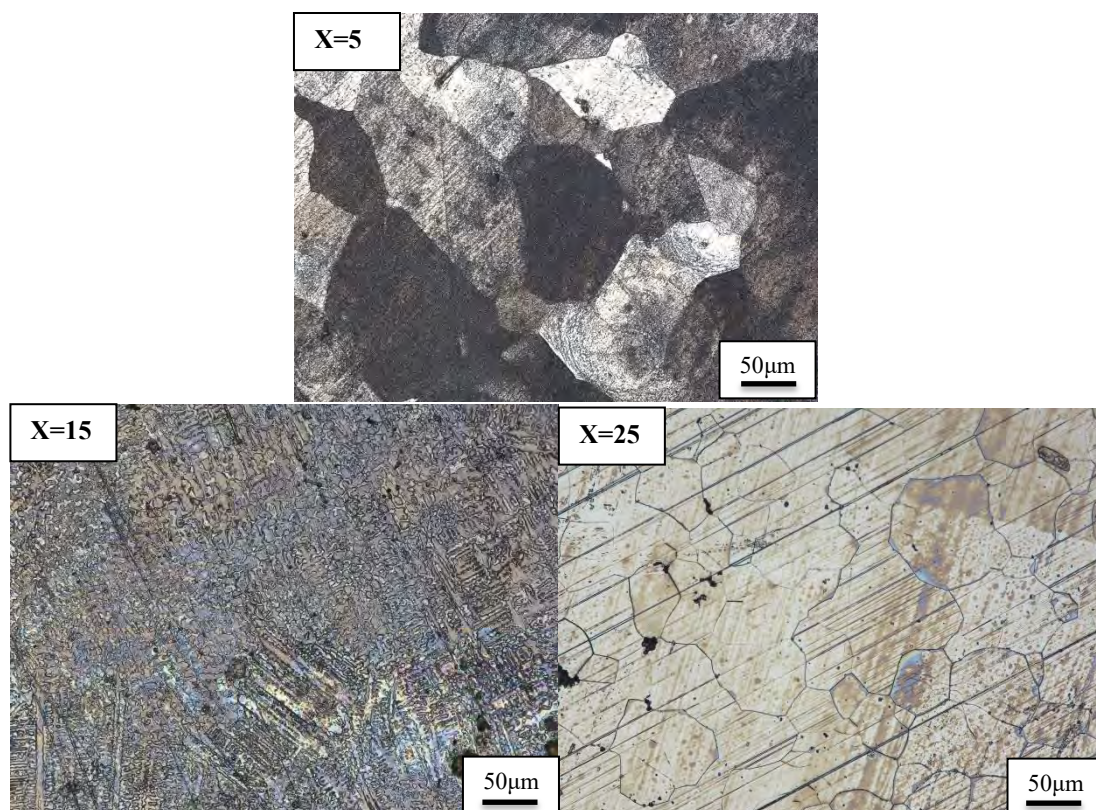
Rysunek 38. Mikrografie przedstawiające mikrostrukturę stopu $(\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$.

Mikrostruktury ostatniej serii badanych stopów $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ pokazano na Rysunku 38. Zmiany spowodowane zwiększeniem zawartości aluminium i krzemu od 0 do 30% są analogiczne jak dla pozostałych trzech serii stopów.

Podsumowując wyniki uzyskane za pomocą obserwacji na mikroskopie świetlnym, stwierdzić można, że:

- stopy nie zawierające Al i Si charakteryzują się dużymi, wielobocznymi ziarnami o rozmiarach rzędu 150 – 200 μm ,
- dodatek już niewielkiej ilości Al + Si ($x = 5$) powoduje rozdrobnienie mikrostruktury do poziomu kilkudziesięciu mikrometrów, przy czym rozdrobnienie to jest bardziej efektywne w stopach zawierających Fe, Ni i Co w równych proporcjach,
- we wszystkich badanych stopach dla $x = 10$ i 15 w mikrostrukturze występuje typowa morfologia z wydłużonymi dendrytami, przy czym wzrost zawartości Al i Si skutkuje mniejszymi rozmiarami dendrytów,
- zwiększenie zawartości aluminium i krzemu do poziomu 20, 25 i 30 %, niezależnie od proporcji między tymi pierwiastkami, objawia się zmianą kształtu i ułożeniem dendrytów w gniazdach przypominających „płatki kwiatów”.

Rysunek 39 przedstawia mikrostrukturę stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5, 15, 25$ po przeprowadzonej obróbce cieplnej, tj. wygrzewaniu w temperaturze 1000°C przez 1h.



Rysunek 39. Mikrografie przedstawiające mikrostrukturę stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5, 15, 25$ po wygrzewaniu w temperaturze 1000°C przez 1h.

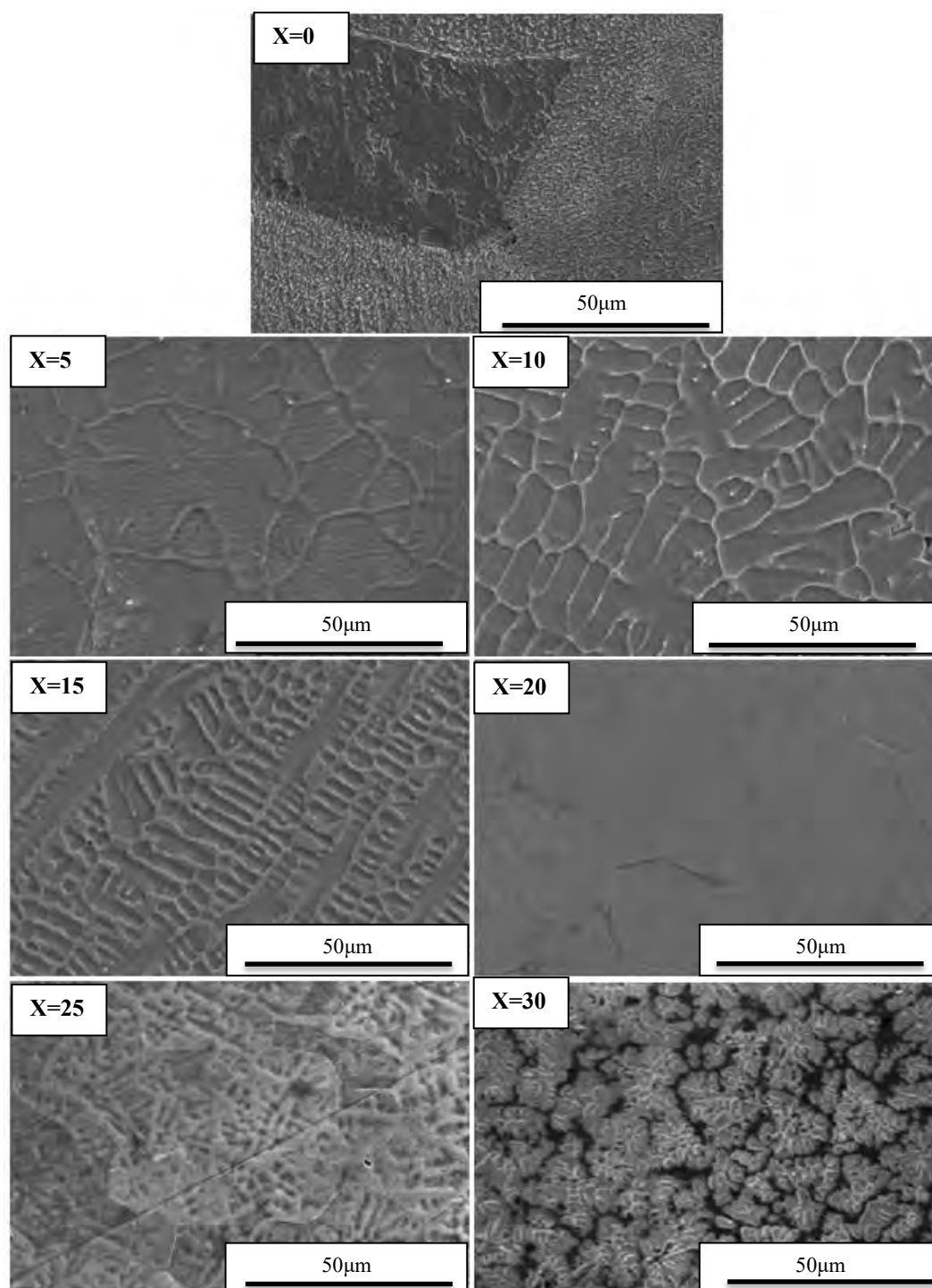
Dla stopu o niewielkiej zawartości Al + Si ($x = 5$) w porównaniu z próbką przed wygrzewaniem widoczny jest rozrost ziaren z około $20\ \mu\text{m}$ do około $100\ \mu\text{m}$, przy zachowaniu wielobocznej morfologii ziaren.

Przeprowadzony proces wygrzewania stopu $x = 15$ praktycznie nie wpłynął na obserwowany obraz mikrostruktury zachowując jej dendrytyczny charakter.

Największe zmiany spowodowane wygrzewaniem stopu zaobserwowano dla $x = 25$, gdzie wystąpił zanik drobnych dendrytów ułożonych w „płatki”, a pojawiły się wieloboczne ziarna o stosunkowo dużych rozmiarach ($50 - 150\ \mu\text{m}$).

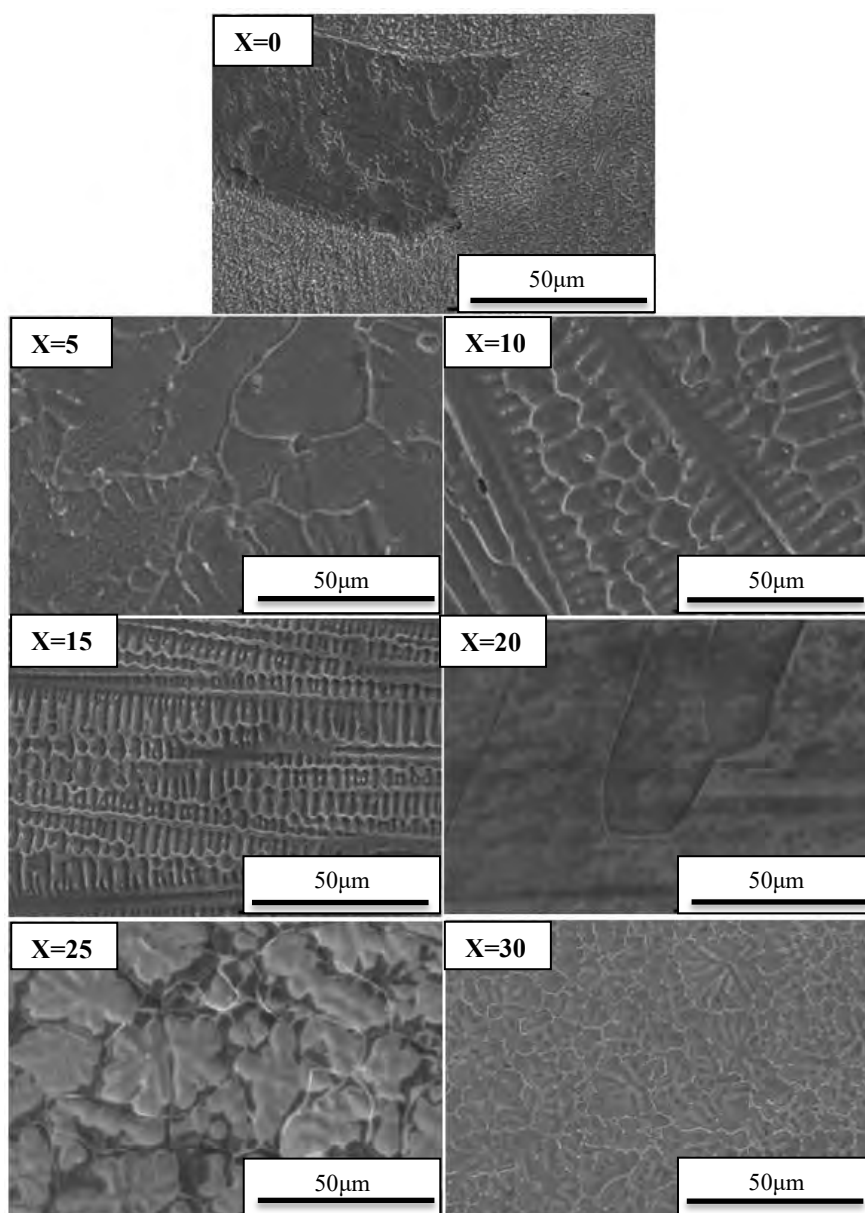
5.2.1. Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM)

Dalsze badania przeprowadzono przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego. Na Rysunkach od 40 do 44 przedstawiono wyniki przeprowadzonych obserwacji.



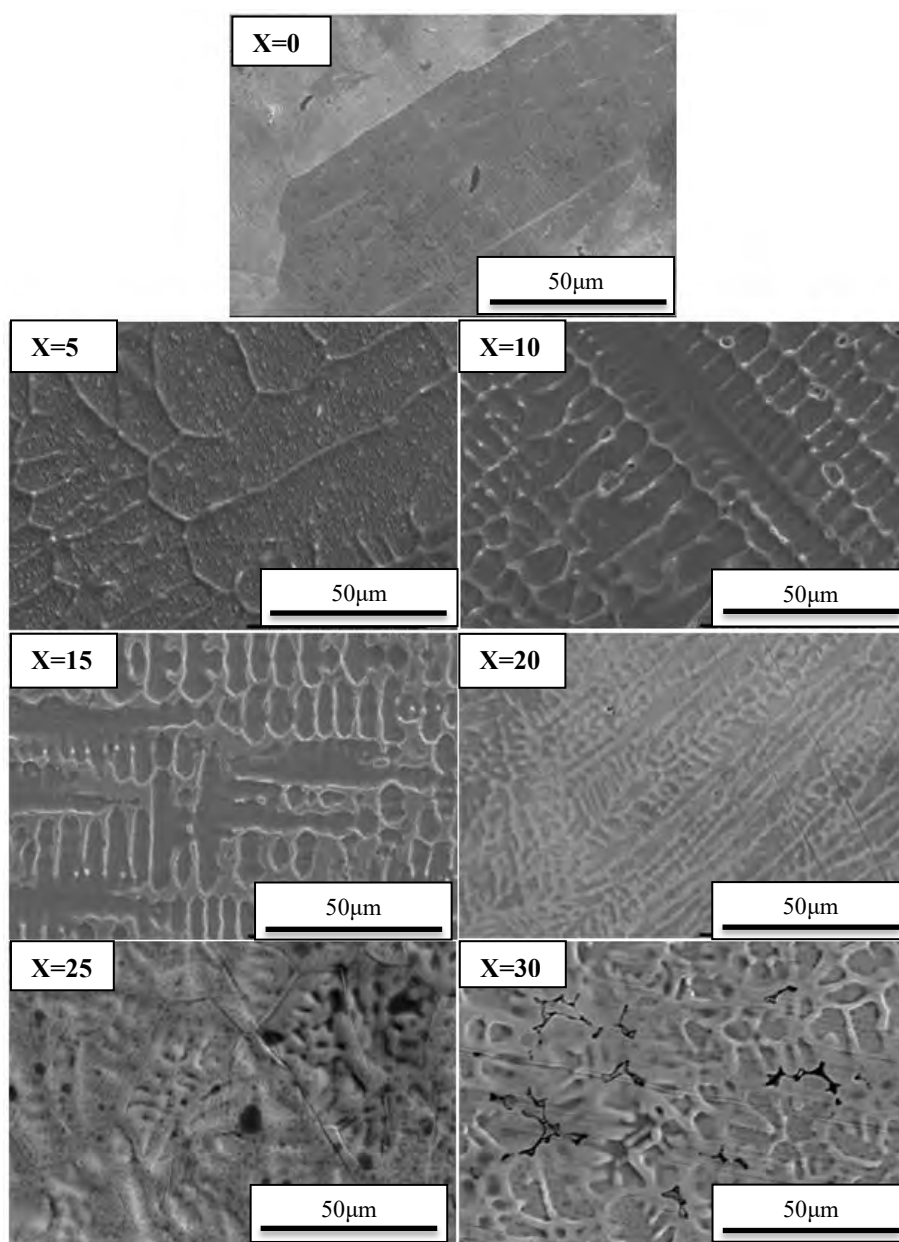
Rysunek 40. Mikrografie SEM przedstawiające mikrostrukturę stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$.

W przypadku stopu FeNiCo (Rysunek 40) widoczne są duże ziarna o wielkości około $100\ \mu\text{m}$ ($x = 0$). Pięcioprocentowy dodatek (Al + Si) skutkuje mniejszymi, równoosiowymi ziarnami o wielkości około $50\ \mu\text{m}$, wykazującymi początki cech morfologii dendrytycznej. Typową mikrostrukturę dendrytyczną obserwuje się dla $x = 10$ i $x = 15$, przy czym wzrost zawartości Al i Si powoduje rozdrobnienie dendrytów. Dla $x = 20$ struktura dendrytyczna jest niewidoczna, zauważalne są równoosiowe ziarna o wielkości około $50\ \mu\text{m}$. Dla $x = 25$ oraz $x = 30$ dendryty wydają się być ułożone wewnątrz typowych wielokątnych ziaren, a w przypadku $x = 30$ przypominają płatki kwiatów. Mikrostruktura badanych stopów staje się drobniejsza wraz ze wzrostem zawartości (Al + Si).



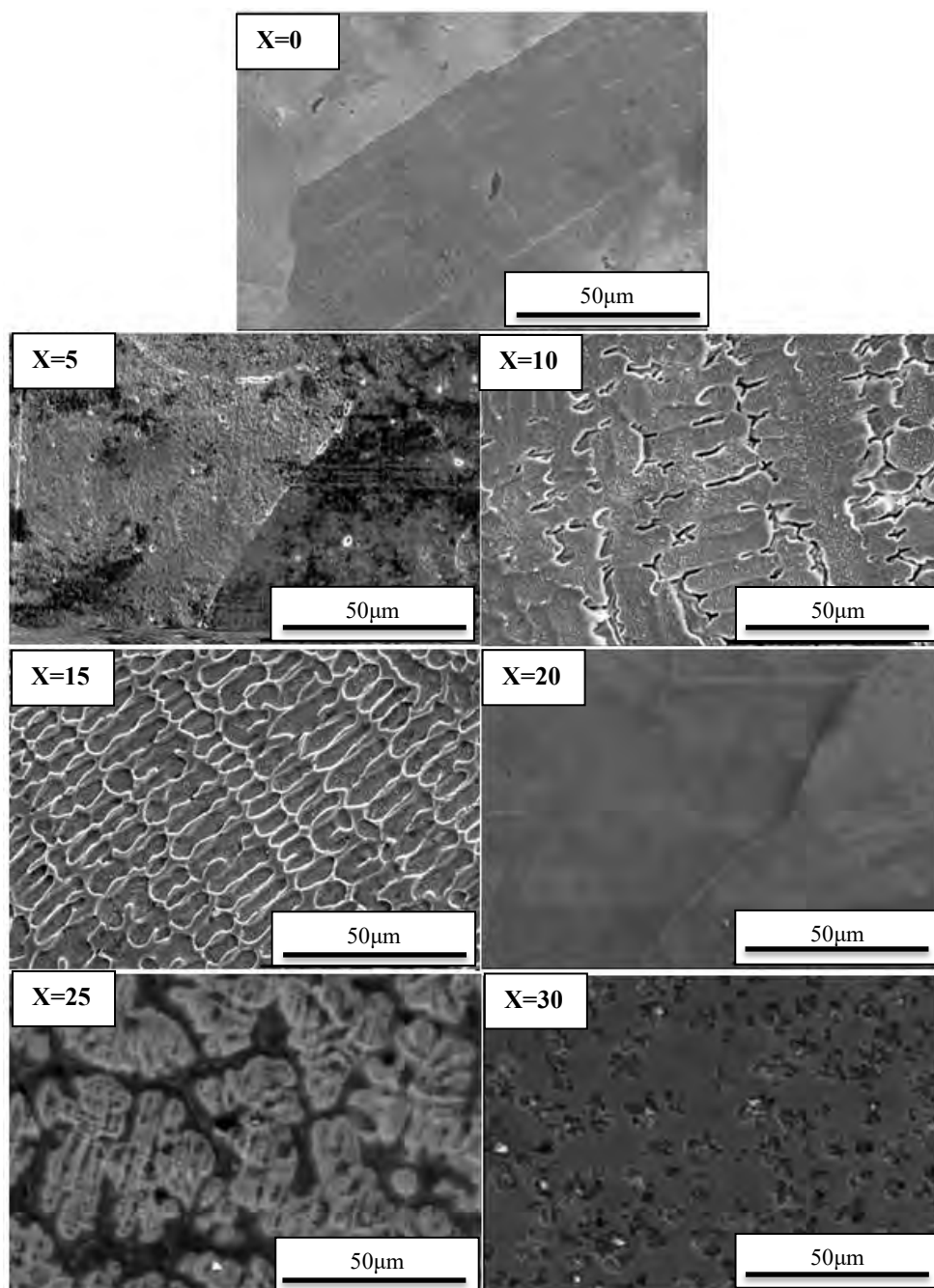
Rysunek 41. Mikrografie SEM przedstawiające mikrostrukturę stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$.

Na Rysunku 41 przedstawiono mikrostrukturę stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$. Dla $x = 0$ widoczne są duże ziarna o wielkości około $100\ \mu\text{m}$ (ta sama próbka co dla Rysunku 40). Wraz ze zwiększeniem zawartości $(\text{Al} + \text{Si})$ do 5 % wielkość ziaren zmalała do około $50\ \mu\text{m}$. Dla $x = 10$ oraz $x = 15$ widoczna jest ukierunkowana typowa struktura dendrytyczna. Dla $x = 20$ pojawiają się wieloboczne ziarna jednak bez widocznych dendrytów. Dla $x = 25$ oraz dla $x = 30$ widoczne są drobne dendryty ($20 - 30\ \mu\text{m}$).



Rysunek 42. Mikrografie SEM przedstawiające mikrostrukturę stopu $(\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$.

Kolejna seria stopów o składzie $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ przedstawiona jest na Rysunku 42. Przebieg zmian mikrostruktury wraz ze wzrostem zawartości Al i Si jest analogiczny jak dla poprzednich stopów przedstawionych na Rysunku 24 i 25. Wraz ze zwiększaniem zawartości aluminium i krzemu widoczne jest rozdrobnienie struktury dendrytycznej i zmiana ułożenia dendrytów.



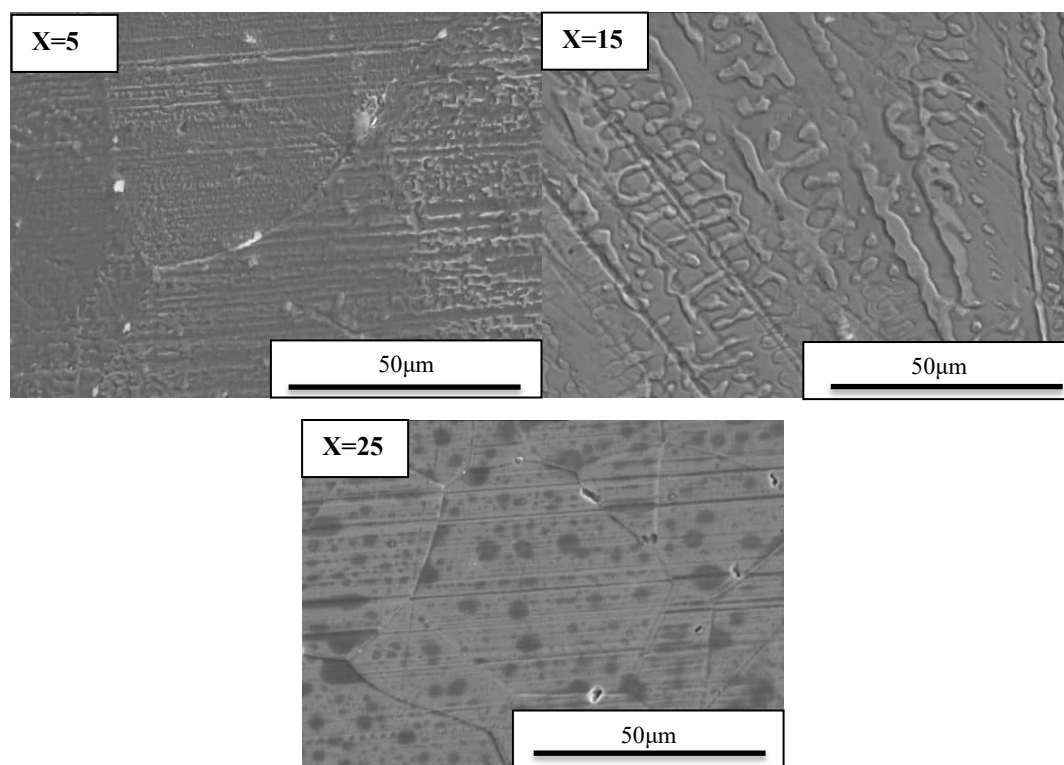
Rysunek 43. Mikrografie SEM przedstawiające mikrostrukturę stopu $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$.

Wyniki obserwacji elektronmikroskopowych dla ostatniej serii stopów $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ pokazano na Rysunku 43. Dla $x = 0$ i 5 widoczne są duże wieloboczne ziarna. Próbkę $x = 10$ i 15 posiadają rozwiniętą morfologię dendrytyczną, wykazując drobniejsze ziarno dla większej zawartości $\text{Al} + \text{Si}$. Dla $x = 20$ zaobserwowano wieloboczne ziarna o wielkości około $50\text{ }\mu\text{m}$, bez widocznych dendrytów. Dalszy wzrost zawartości $\text{Al} + \text{Si}$ ($x = 25, 30$) powoduje wyraźne zmniejszenie ziarna (poniżej $50\text{ }\mu\text{m}$) oraz uwidacznia sposób ułożenia dendrytów.

Podsumowując wyniki obserwacji przeprowadzonych na elektronowym mikroskopie skaningowym można stwierdzić, że doskonale potwierdzają one wyniki obserwacji na mikroskopie świetlnym, tj.:

- duże wieloboczne ziarna dla stopów nie zawierających Al i Si ,
- zmiana morfologii na dendrytyczną w stopach zawierających aluminium i krzem,
- rozdrobnienie ziarna wraz ze wzrostem zawartości $\text{Al} + \text{Si}$, wraz ze zmianą kształtu dendrytów z wydłużonych na „płatki kwiatów”.

Rysunek 44 przedstawia mikrostrukturę stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5, 15, 25$ po wygrzewaniu w temperaturze 1000°C przez 1h .



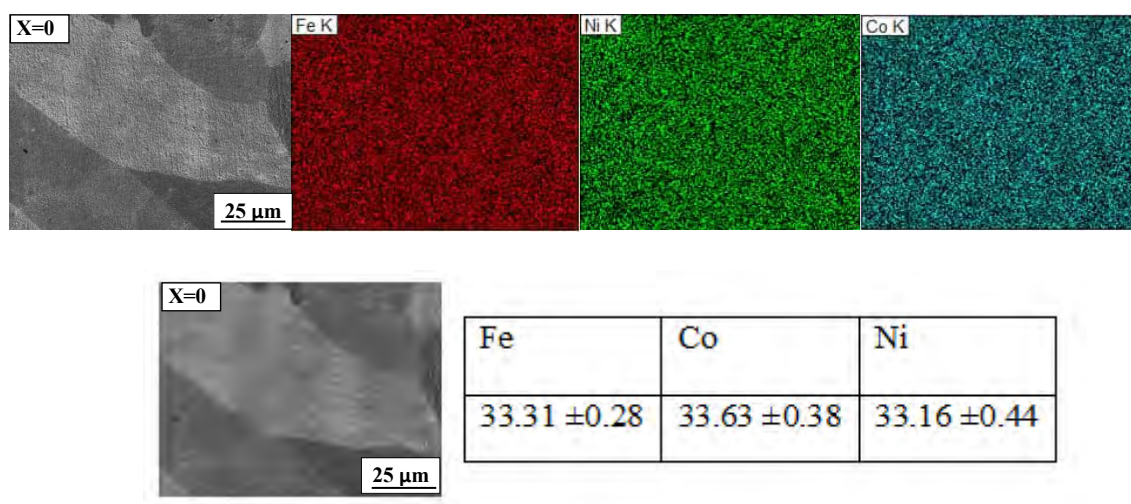
Rysunek 44. Mikrografie SEM przedstawiające mikrostrukturę stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5, 15, 25$ po wygrzewaniu w temperaturze 1000°C przez 1h .

Dla stopu o zawartości Al + Si wynoszącej 5 % ($x = 5$), widoczne są duże wieloboczne ziarna. Rozmiary ziaren są większe w porównaniu z próbką przed wygrzewaniem.

Po obróbce cieplnej stopu $x = 15$ zachowana została dobrze ukształtowana morfologia dendrytyczna, świadcząc o wysokiej stabilności termicznej struktury po odlaniu. Natomiast w przypadku stopu o największej zawartości Al i Si ($x = 25$), zaobserwowano zmiany analogiczne jak te obserwowane przy użyciu mikroskopu świetlnego, to jest zanik drobnych dendrytów i pojawienie się wielobocznych ziaren o rozmiarach przekraczających $50\text{ }\mu\text{m}$.

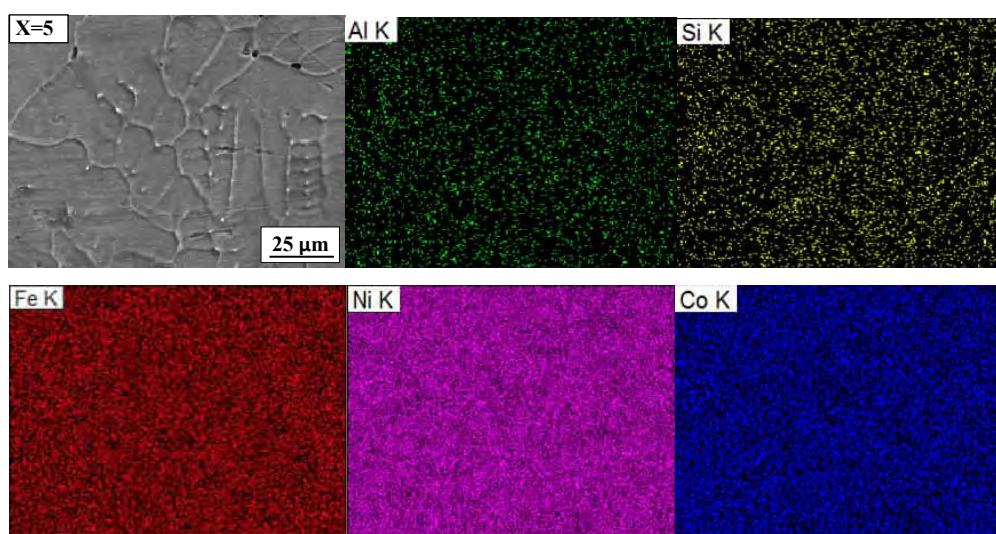
5.3. Analiza składu chemicznego i rozkładu pierwiastków

W celu zbadania rozkładu pierwiastków oraz jednorodności składu chemicznego stopów przeprowadzono badanie metodą EDS w wybranych punktach i obszarach na powierzchniach próbek. Wyniki zawarto na Rysunkach od 45 do 81 oraz w Tabelach od 6 do 20.

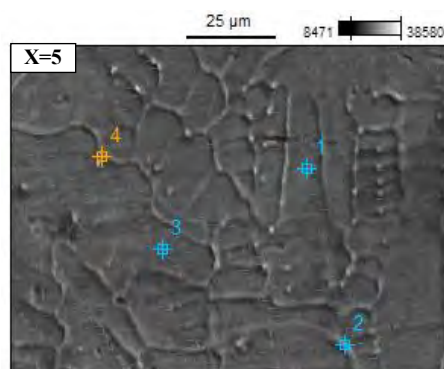


Rysunek 45. Rozkład pierwiastków dla próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 0$.

Rysunek 45 przedstawia rozkład pierwiastków trójskładnikowego stopu, w którym wszystkie pierwiastki występują w tych samych proporcjach. Wyniki jednoznacznie wykazują, że rozkład pierwiastków jest równomierny, a skład chemiczny stopu wyrażony w procentach atomowych z danego obszaru jest jednorodny.



Rysunek 46. Rozkład pierwiastków dla próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5$.

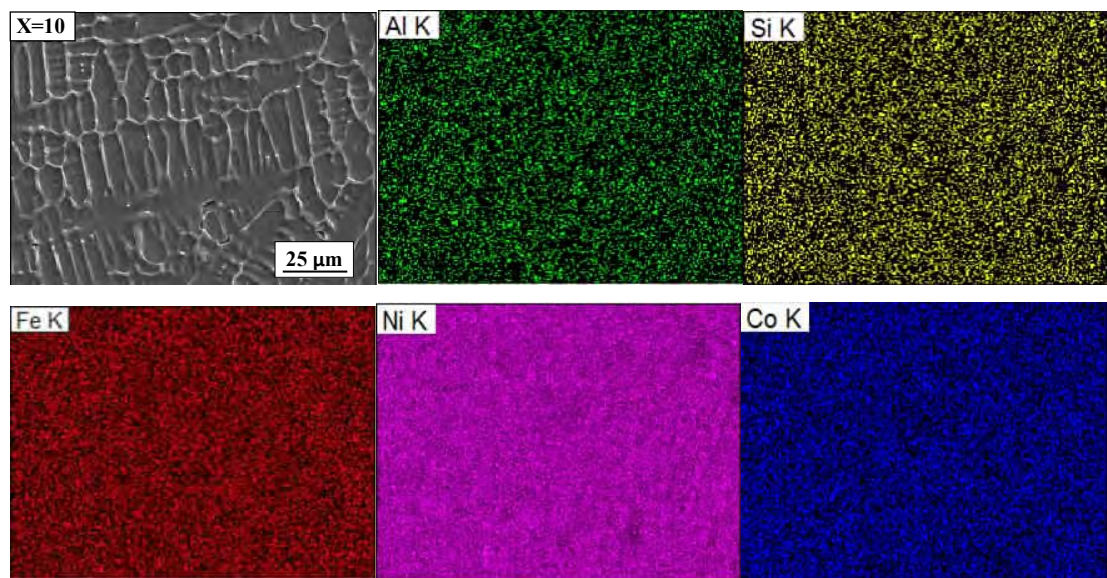


Rysunek 47. Powierzchnia próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5$ z zaznaczonymi punktami pomiarowymi.

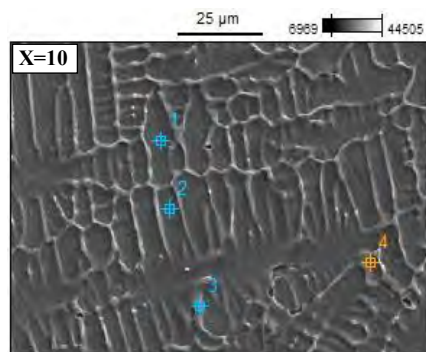
Tabela 6. Skład chemiczny (w procentach atomowych) w badanych punktach stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5$.

Numer punktu pomiarowego	Fe	Ni	Co	Al	Si
1	33.65 ± 0.37	33.10 ± 0.47	30.12 ± 0.51	1.41 ± 0.08	1.21 ± 0.07
2	33.13 ± 0.26	31.36 ± 0.47	30.29 ± 0.52	1.97 ± 0.19	2.29 ± 0.17
3	33.05 ± 0.26	32.18 ± 0.46	31.01 ± 0.33	1.47 ± 0.08	1.73 ± 0.08
4	30.52 ± 0.26	29.49 ± 0.46	32.88 ± 0.34	$2.02 \pm 0,1$	3.62 ± 0.17

Na Rysunku 46 przedstawiono rozkład pierwiastków w stopie $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5$, a na Rysunku 47 zaznaczono miejsca analizy punktowej, wyniki której umieszczono w Tabeli 6. Badanie wykazuje równomierny rozkład pierwiastków, bez wyraźnej segregacji. Jednak z punktowych pomiarów wynika, że w przestrzeniach międzydenrytycznych/na granicach ziaren zwiększona jest procentowa zawartość Al + Si.



Rysunek 48. Rozkład pierwiastków dla próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 10$.

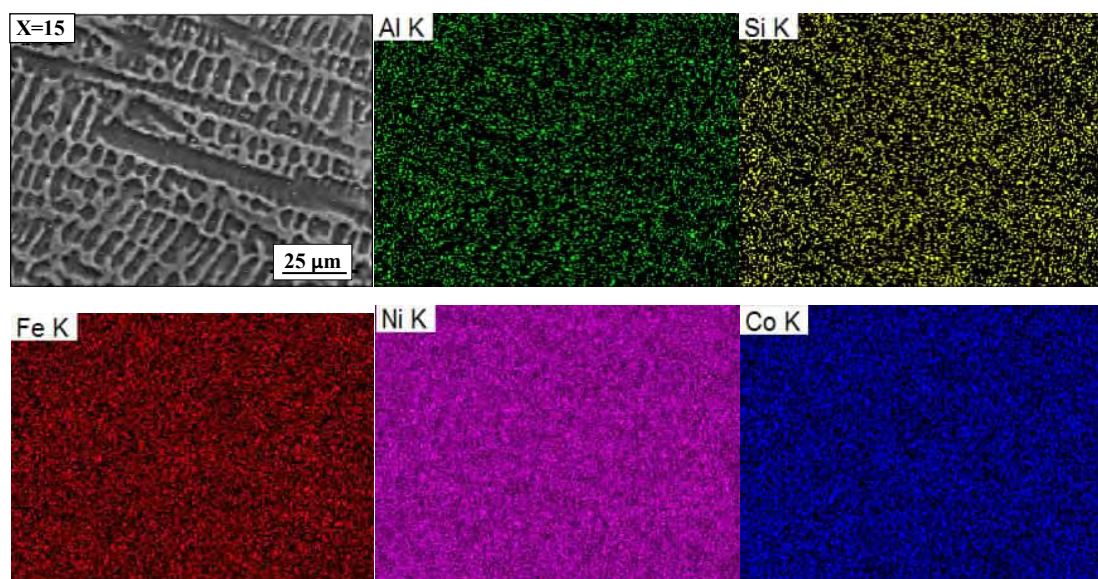


Rysunek 49. Powierzchnia próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 10$ z zaznaczonymi punktami pomiarowymi.

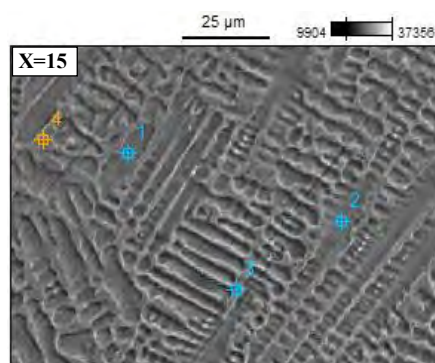
Tabela 7. Skład chemiczny (w procentach atomowych) w badanych punktach stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 10$.

Numer punktu pomiarowego	Fe	Ni	Co	Al	Si
1	32.67 ± 0.27	29.46 ± 0.53	31.78 ± 0.48	3.15 ± 0.10	2.94 ± 0.17
2	33.23 ± 0.27	28.27 ± 0.33	32.45 ± 0.48	3.37 ± 0.19	2.68 ± 0.17
3	26.20 ± 0.34	36.33 ± 0.37	27.01 ± 0.31	3.06 ± 0.19	7.40 ± 0.20
4	29.40 ± 0.26	32.33 ± 0.36	29.71 ± 0.48	3.47 ± 0.20	5.09 ± 0.19

Wyniki kolejnej próbki z 10 % zawartością (Al + Si) przedstawiono na Rysunku 48 i 49 oraz w Tabeli 7. Zauważyć można tendencję do lokowania się krzemu i aluminium w przestrzeniach międzydendrytycznych.



Rysunek 50. Rozkład pierwiastków dla próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 15$.

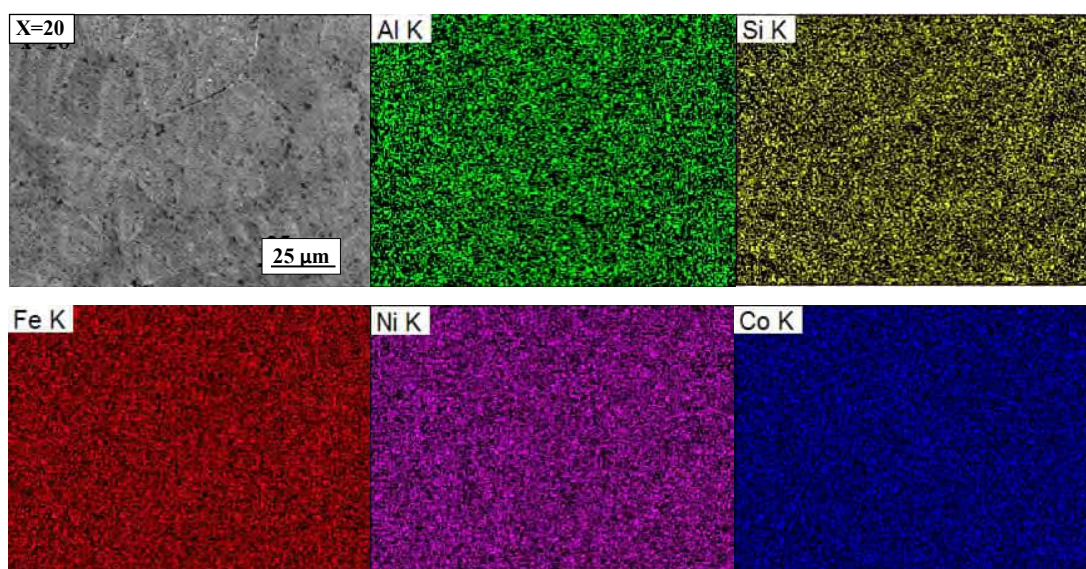


Rysunek 51. Powierzchnia próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 15$ z zaznaczonymi punktami pomiarowymi.

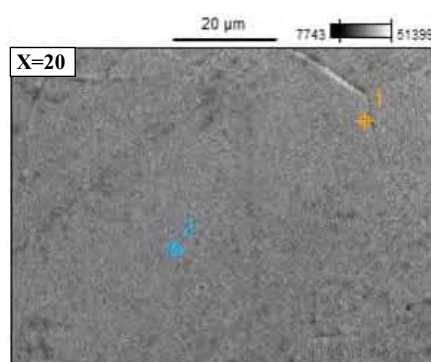
Tabela 8. Skład chemiczny (w procentach atomowych) w badanych punktach stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 15$.

Numer punktu pomiarowego	Fe	Ni	Co	Al	Si
1	32.02 ± 0.28	26.45 ± 0.34	31.58 ± 0.50	4.25 ± 0.21	3.77 ± 0.19
2	32.39 ± 0.39	27.13 ± 0.54	31.38 ± 0.50	4.15 ± 0.21	4.01 ± 0.19
3	29.13 ± 0.26	28.63 ± 0.53	28.41 ± 0.47	5.56 ± 0.23	7.55 ± 0.22
4	29.49 ± 0.36	28.87 ± 0.34	29.43 ± 0.32	4.34 ± 0.22	7.48 ± 0.22

Rysunek 50 przedstawia rozkład pierwiastków dla w pełni rozwiniętej struktury dendrytycznej. Z badań wynika, że następuje segregacja krzemu w przestrzeniach międzydendrytycznych (Rysunek 51 oraz Tabela 8)



Rysunek 52. Rozkład pierwiastków dla próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 20$.

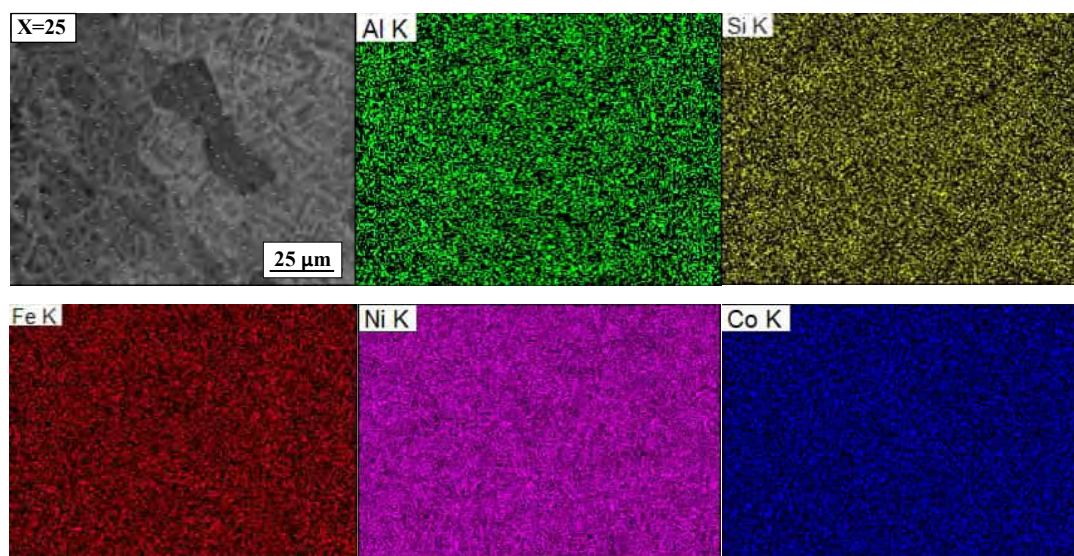


Rysunek 53. Powierzchnia próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 20$ z zaznaczonymi punktami pomiarowymi.

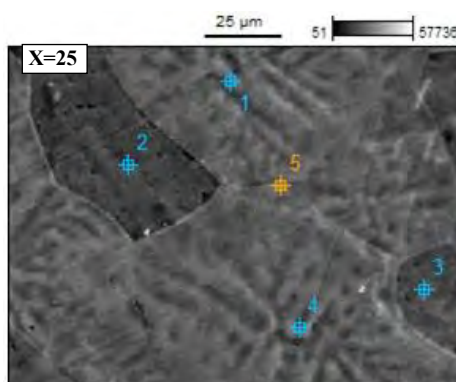
Tabela 9. Skład chemiczny (w procentach atomowych) w badanych punktach stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 20$.

Numer punktu pomiarowego	Fe	Ni	Co	Al	Si
1	28.27 ± 0.48	30.68 ± 0.68	27.52 ± 0.77	6.68 ± 0.29	6.85 ± 0.29
2	28.45 ± 0.49	29.74 ± 0.67	27.73 ± 0.77	6.73 ± 0.29	7.35 ± 0.29

Kolejny rozkład chemiczny pierwiastków pokazano na Rysunku 52, gdzie jest duża jednorodność bez jakiegokolwiek śladu segregacji. Jednorodność spowodowana jest tym, że niezauważalna jest morfologia dendrytyczna. Potwierdzeniem tego wniosku jest Rysunek 53 oraz Tabela 9 gdzie pokazano punktowy procentowy skład chemiczny.



Rysunek 54. Rozkład pierwiastków dla próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 25$.

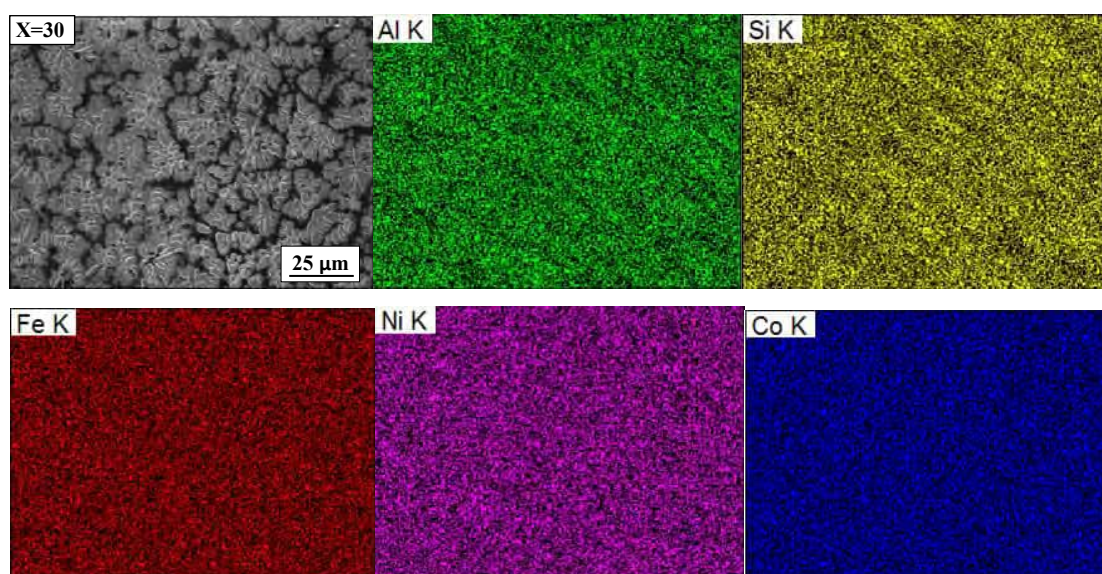


Rysunek 55. Powierzchnia próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 25$ z zaznaczonymi punktami pomiarowymi.

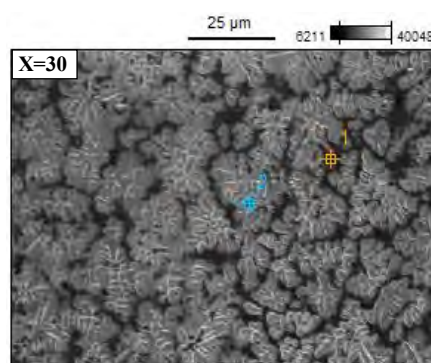
Tabela 10. Skład chemiczny (w procentach atomowych) w badanych punktach stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 25$.

Numer punktu pomiarowego	Fe	Ni	Co	Al	Si
1	25.19 ± 0.67	24.71 ± 1.01	23.87 ± 0.87	14.31 ± 0.39	11.92 ± 0.21
2	24.72 ± 0.66	22.97 ± 0.99	24.07 ± 0.87	14.58 ± 0.43	13.66 ± 0.41
3	24.66 ± 0.63	23.80 ± 1.02	25.01 ± 0.89	16.26 ± 0.23	10.27 ± 0.19
4	22.74 ± 0.66	26.11 ± 1.01	23.42 ± 0.86	18.02 ± 0.40	9.70 ± 0.20
5	25.65 ± 0.69	24.18 ± 1.03	23.84 ± 0.90	11.76 ± 0.22	14.58 ± 0.39

Przedstawienie rozkładu pierwiastków dla próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 25$ przedstawiono na Rysunku 54. Rozmieszczenie pierwiastków w stopie jest w miarę równomierne.



Rysunek 56. Rozkład pierwiastków dla próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 30$.



Rysunek 57. Powierzchnia próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 30$ z zaznaczonymi punktami pomiarowymi.

Tabela 11. Skład chemiczny (w procentach atomowych) w badanych punktach stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 30$.

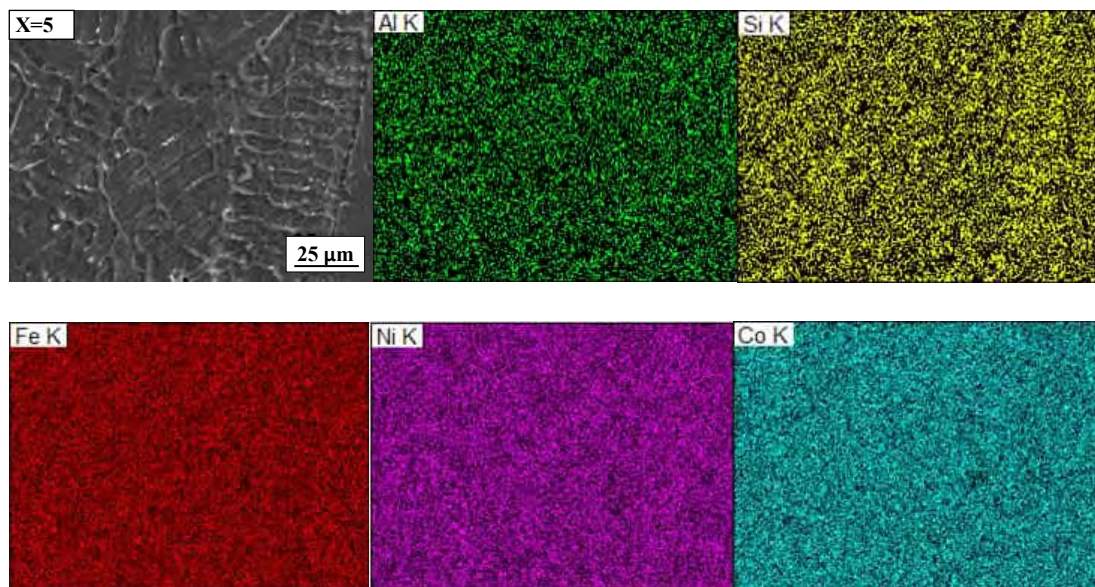
Numer punktu pomiarowego	Fe	Ni	Co	Al	Si
1	29.02 ± 0.35	22.99 ± 0.44	25.34 ± 0.41	4.18 ± 0.20	18.47 ± 0.25
2	26.03 ± 0.50	27.14 ± 0.47	28.95 ± 0.67	8.16 ± 0.21	9.73 ± 0.21

Ostatnia próbka z serii $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ przedstawiona jest na Rysunkach 56 i 57. Widoczny jest niejednorodny rozkład pierwiastków, głównie aluminium i krzemu.

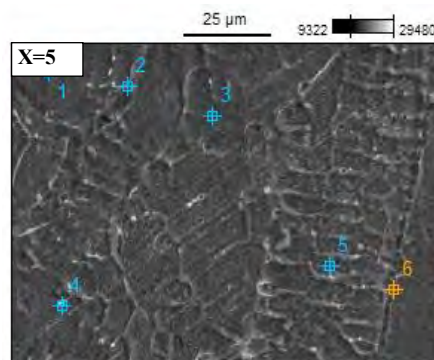
Podsumowując całą serię próbek $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$ można stwierdzić, że wraz ze wzrostem zawartości aluminium i krzemu występuje większa segregacja tych pierwiastków. W stopach, w których występuje wyraźnie ukształtowana struktura dendrytyczna ($x = 10, 15$), krzem lokuje się chętniej w przestrzeniach

międzydendrytycznych, natomiast aluminium – w dendrytach. Natomiast w stopach o morfologii wielobocznych ziaren, pierwiastki rozłożone są równomiernie.

Z trzech pozostałych serii próbek $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$, $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$, oraz $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ wybrano trzy stopy ($x = 5, 15, 25$) ze względu na ich odmienne mikrostruktury, które przedstawiono na Rysunkach od 58 do 75 oraz w Tabelach od 12 do 20. Nie zostały szczegółowo omówione ze względu na bardzo zbliżone wyniki do serii próbek $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$. Podsumowanie wyników dla wszystkich 4 serii próbek zostały omówione na koniec podrozdziału.



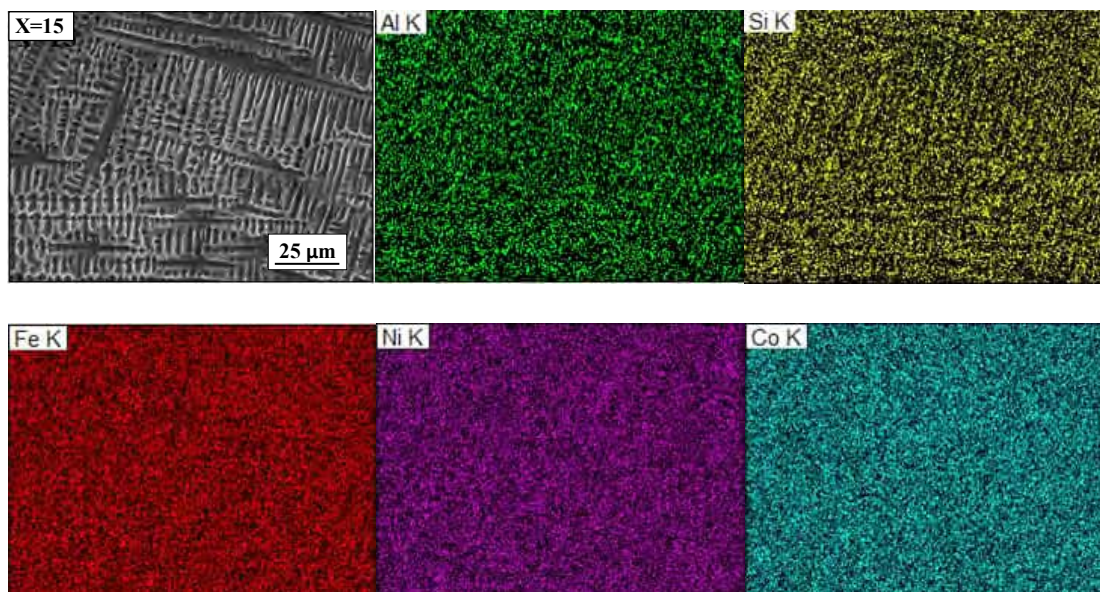
Rysunek 58. Rozkład pierwiastków dla próbki $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5$.



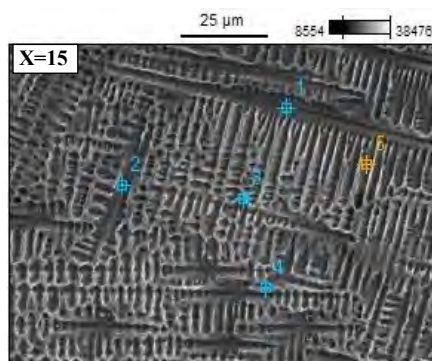
Rysunek 59. Powierzchnia próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x = 5$ z zaznaczonymi punktami pomiarowymi.

Tabela 12. Skład chemiczny (w procentach atomowych) w badanych punktach stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x = 5$.

Numer punktu pomiarowego	Fe	Ni	Co	Al	Si
1	33.24 ± 0.50	30.97 ± 0.46	32.35 ± 0.65	1.06 ± 0.11	2.38 ± 0.20
2	32.45 ± 0.37	32.66 ± 0.48	30.79 ± 0.66	1.46 ± 0.11	2.65 ± 0.11
3	33.42 ± 0.52	30.86 ± 0.47	33.50 ± 0.68	0.75 ± 0.11	1.46 ± 0.10
4	33.30 ± 0.53	31.49 ± 0.49	33.61 ± 0.47	0.56 ± 0.08	1.05 ± 0.14
5	33.09 ± 0.38	32.16 ± 0.49	31.62 ± 0.67	0.98 ± 0.10	2.15 ± 0.18
6	34.07 ± 0.38	30.74 ± 0.48	33.02 ± 0.68	0.98 ± 0.12	1.19 ± 0.10



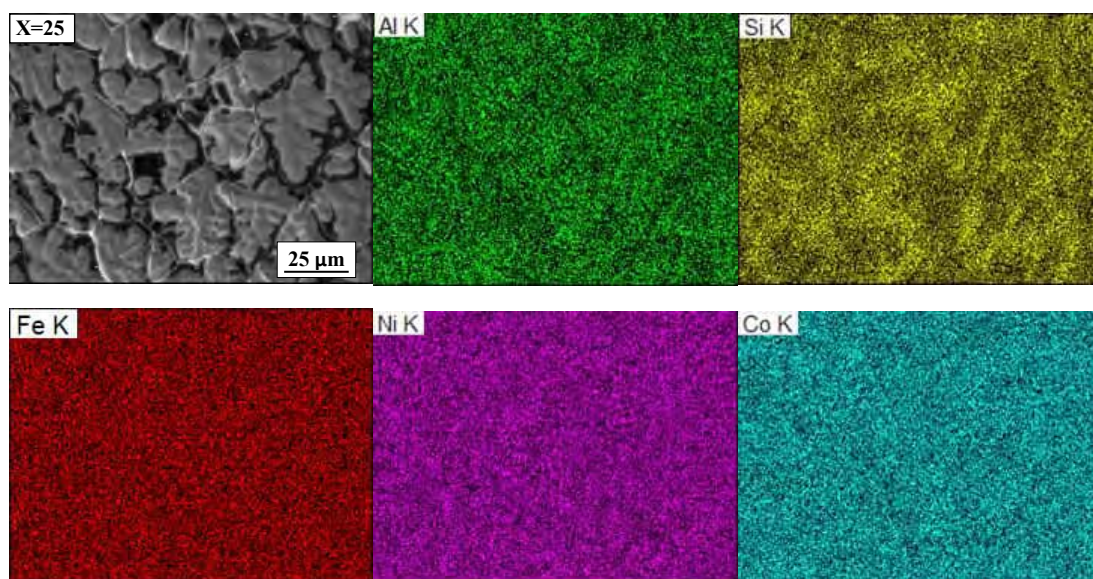
Rysunek 60. Rozkład pierwiastków dla próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x = 15$.



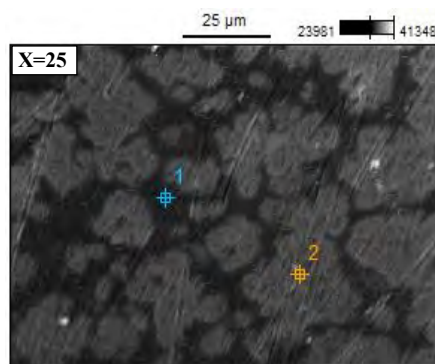
Rysunek 61. Powierzchnia próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x = 15$ z zaznaczonymi punktami pomiarowymi.

Tabela 13. Skład chemiczny (w procentach atomowych) w badanych punktach stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x = 15$.

Numer punktu pomiarowego	Fe	Ni	Co	Al	Si
1	33.59 ± 0.46	27.78 ± 0.56	31.46 ± 0.81	2.49 ± 0.17	4.68 ± 0.29
2	32.33 ± 0.64	27.92 ± 0.56	31.25 ± 0.82	3.05 ± 0.17	5.44 ± 0.30
3	26.12 ± 0.58	31.19 ± 0.57	27.58 ± 0.51	4.72 ± 0.36	10.39 ± 0.37
4	24.27 ± 0.39	32.35 ± 0.57	27.62 ± 0.50	4.26 ± 0.36	11.50 ± 0.39
5	32.30 ± 0.45	28.12 ± 0.86	31.34 ± 0.80	2.87 ± 0.16	5.36 ± 0.30



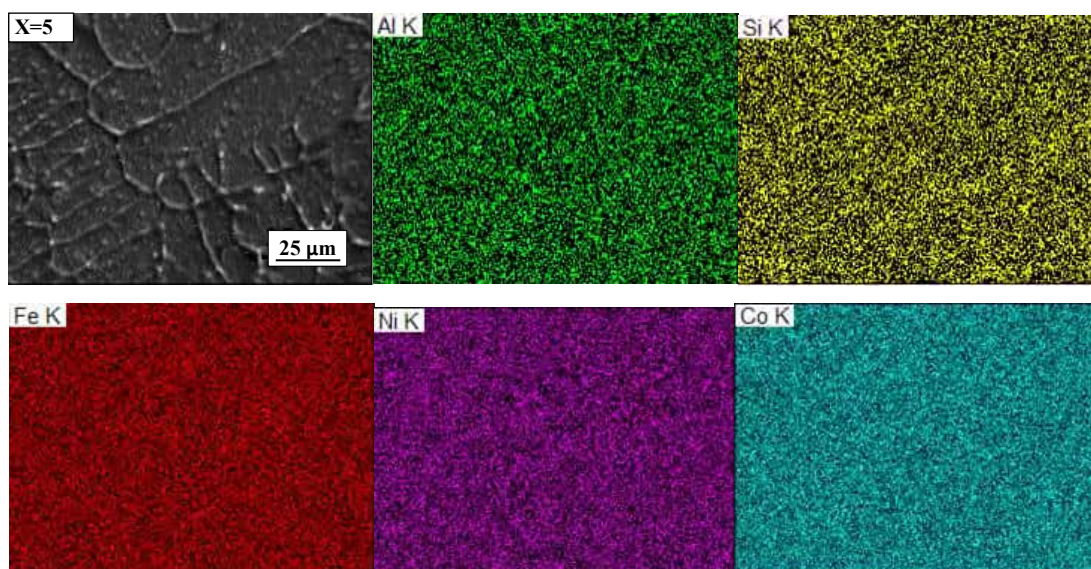
Rysunek 62. Rozkład pierwiastków dla próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x = 25$.



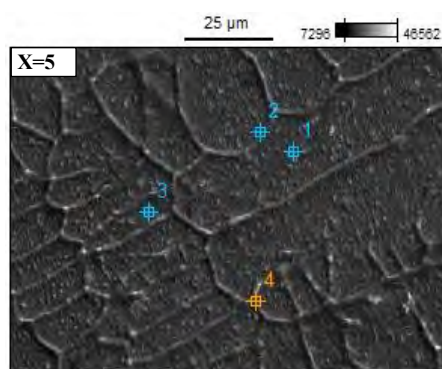
Rysunek 63. Powierzchnia próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x = 25$ z zaznaczonymi punktami pomiarowymi.

Tabela 14. Skład chemiczny (w procentach atomowych) w badanych punktach stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x = 25$.

Numer punktu pomiarowego	Fe	Ni	Co	Al	Si
1	26.08 ± 0.79	24.04 ± 1.07	25.03 ± 1.11	2.41 ± 0.16	22.44 ± 0.38
2	27.99 ± 0.80	26.79 ± 0.67	26.39 ± 0.80	8.56 ± 0.33	10.27 ± 0.32



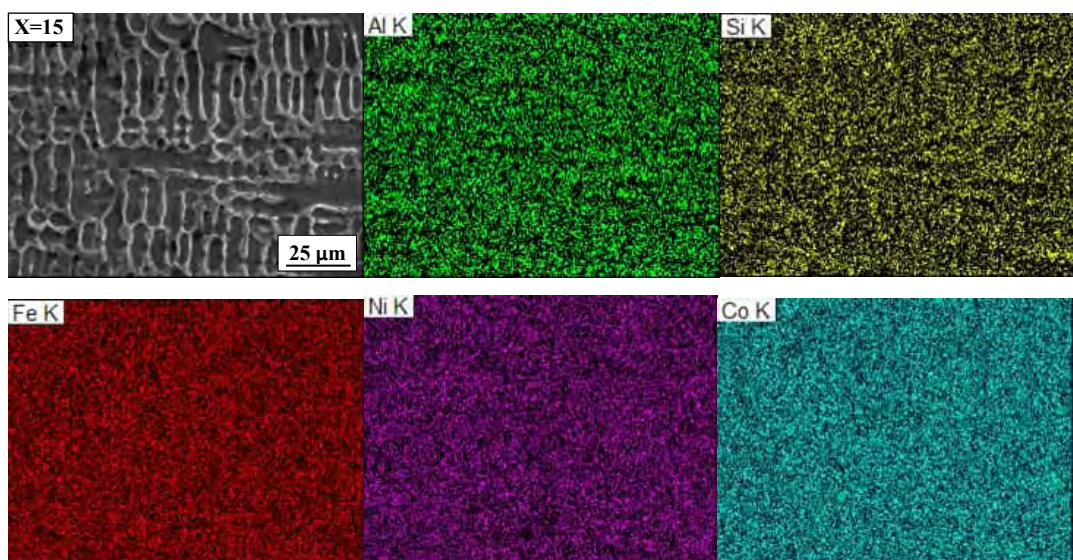
Rysunek 64. Rozkład pierwiastków dla próbki $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5$.



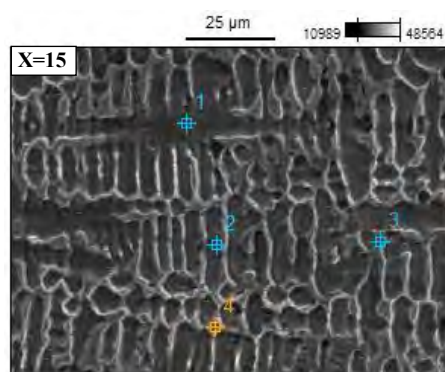
Rysunek 65. Powierzchnia próbki $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5$ z zaznaczonymi punktami pomiarowymi.

Tabela 15. Skład chemiczny (w procentach atomowych) w badanych punktach stopu $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5$.

Numer punktu pomiarowego	Fe	Ni	Co	Al	Si
1	30.05 ± 0.42	17.72 ± 0.32	48.87 ± 0.61	1.89 ± 0.11	1.47 ± 0.17
2	29.60 ± 0.30	18.51 ± 0.33	47.72 ± 0.61	2.32 ± 0.12	1.84 ± 0.10
3	30.72 ± 0.43	17.75 ± 0.33	48.96 ± 0.62	1.47 ± 0.10	1.10 ± 0.09
4	29.02 ± 0.30	19.83 ± 0.35	47.24 ± 0.62	1.70 ± 0.10	2.21 ± 0.16



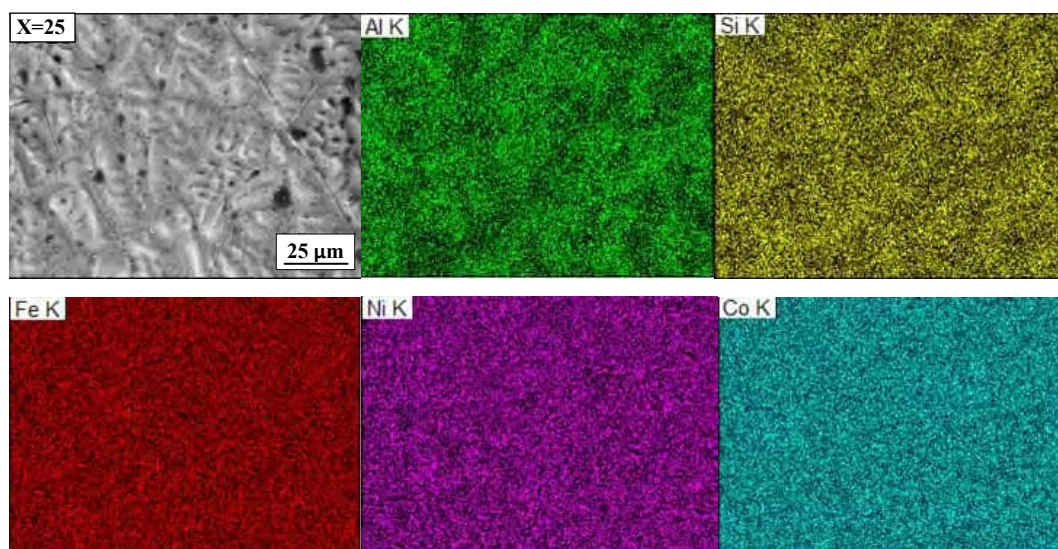
Rysunek 66. Rozkład pierwiastków dla próbki $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 15$.



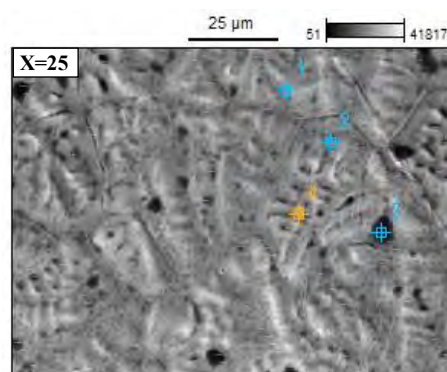
Rysunek 67. Powierzchnia próbki $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 15$ z zaznaczonymi punktami pomiarowymi.

Tabela 16. Skład chemiczny (w procentach atomowych) w badanych punktach stopu $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 15$.

Numer punktu pomiarowego	Fe	Ni	Co	Al	Si
1	28.07 ± 0.45	15.65 ± 0.48	47.92 ± 0.66	4.60 ± 0.19	3.75 ± 0.17
2	28.02 ± 0.45	16.31 ± 0.49	44.42 ± 0.91	6.03 ± 0.40	5.22 ± 0.36
3	24.13 ± 0.41	18.10 ± 0.49	41.26 ± 0.87	7.93 ± 0.41	8.58 ± 0.39
4	23.01 ± 0.41	19.11 ± 0.50	39.99 ± 0.86	7.23 ± 0.42	10.65 ± 0.42



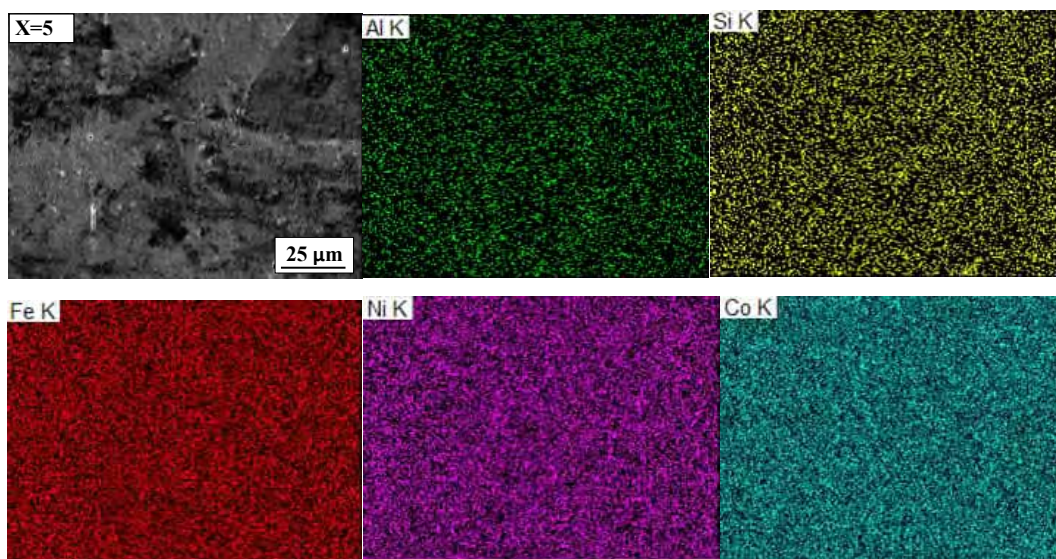
Rysunek 68. Rozkład pierwiastków dla próbki $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 25$.



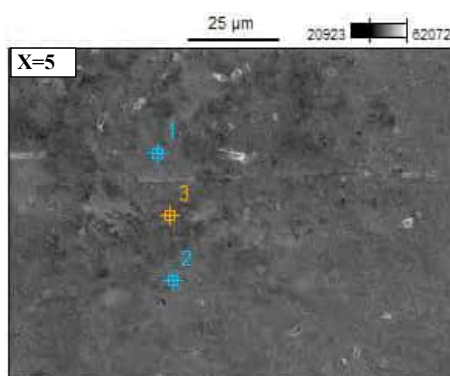
Rysunek 69. Powierzchnia próbki $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 25$ z zaznaczonymi punktami pomiarowymi.

Tabela 17. Skład chemiczny (w procentach atomowych) w badanych punktach stopu $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 25$.

Numer punktu pomiarowego	Fe	Ni	Co	Al	Si
1	23.33 ± 0.22	14.04 ± 0.25	37.49 ± 0.46	13.83 ± 0.26	11.31 ± 0.24
2	23.05 ± 0.22	14.97 ± 0.41	37.08 ± 0.45	11.75 ± 0.25	13.15 ± 0.25
3	22.55 ± 0.31	13.83 ± 0.23	36.89 ± 0.44	15.70 ± 0.26	11.03 ± 0.24
4	25.36 ± 0.33	13.98 ± 0.41	38.49 ± 0.46	8.74 ± 0.24	13.42 ± 0.24



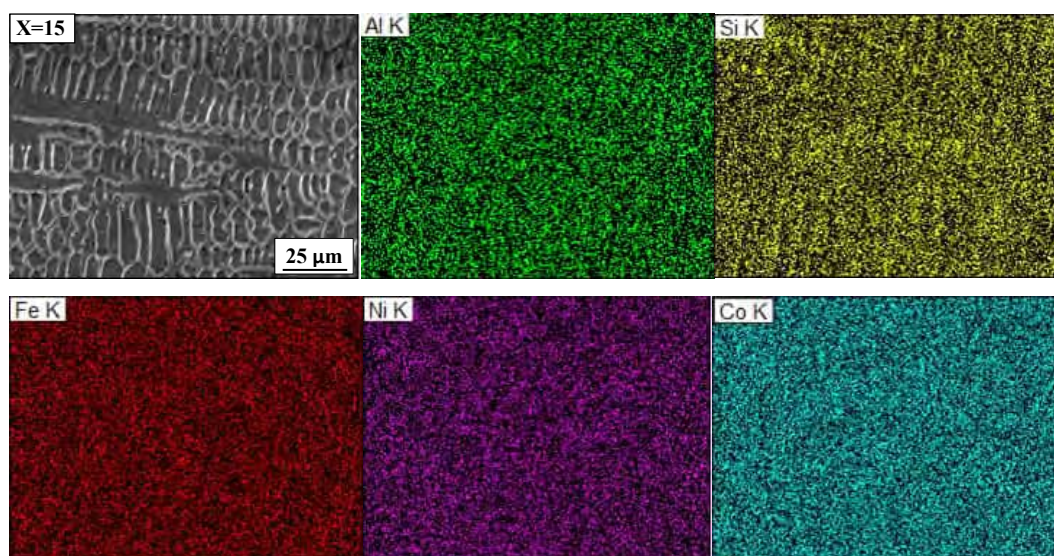
Rysunek 70. Rozkład pierwiastków dla próbki $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x = 5$.



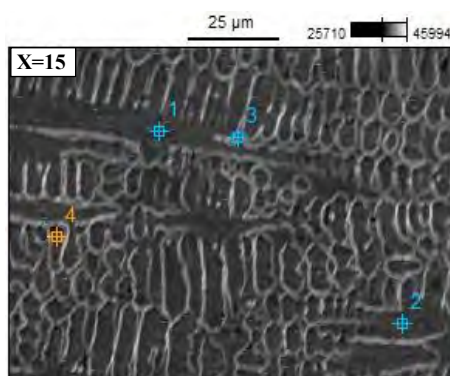
Rysunek 71. Powierzchnia próbki $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x = 5$ z zaznaczonymi punktami pomiarowymi.

Tabela 18. Skład chemiczny (w procentach atomowych) w badanych punktach stopu $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x = 5$.

Numer punktu pomiarowego	Fe	Ni	Co	Al	Si
1	29.53 ± 0.89	20.46 ± 1.14	46.69 ± 1.91	0.69 ± 0.20	2.64 ± 0.20
2	27.20 ± 0.68	22.02 ± 1.49	46.87 ± 1.04	0.86 ± 0.17	3.05 ± 0.29
3	28.23 ± 0.61	19.90 ± 0.81	47.23 ± 0.93	1.07 ± 0.15	3.57 ± 0.26



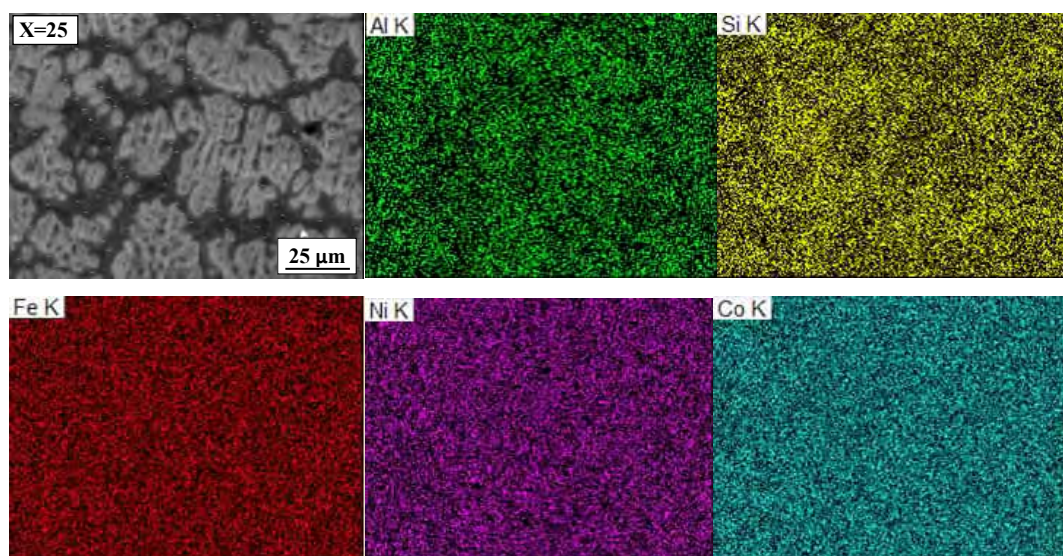
Rysunek 72. Rozkład pierwiastków dla próbki $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x = 15$.



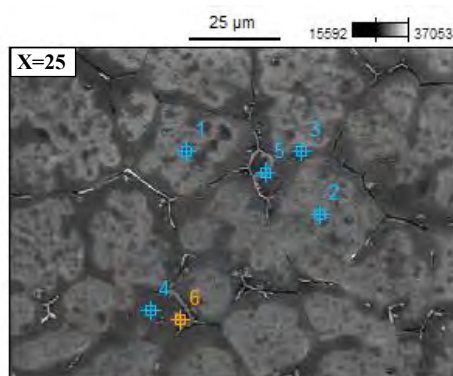
Rysunek 73. Powierzchnia próbki $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x = 15$ z zaznaczonymi punktami pomiarowymi.

Tabela 19. Skład chemiczny (w procentach atomowych) w badanych punktach stopu $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x = 15$.

Numer punktu pomiarowego	Fe	Ni	Co	Al	Si
1	29.04 ± 0.54	16.58 ± 0.66	45.84 ± 0.81	3.18 ± 0.15	5.35 ± 0.28
2	29.22 ± 0.54	16.77 ± 0.65	45.59 ± 0.80	2.72 ± 0.26	5.71 ± 0.15
3	22.37 ± 0.73	19.39 ± 0.67	41.85 ± 0.77	5.07 ± 0.17	11.33 ± 0.19
4	24.15 ± 0.76	17.50 ± 1.07	43.97 ± 1.12	4.36 ± 0.16	10.02 ± 0.18



Rysunek 74. Rozkład pierwiastków dla próbki $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x = 25$.



Rysunek 75. Powierzchnia próbki $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x = 25$ z zaznaczonymi punktami pomiarowymi.

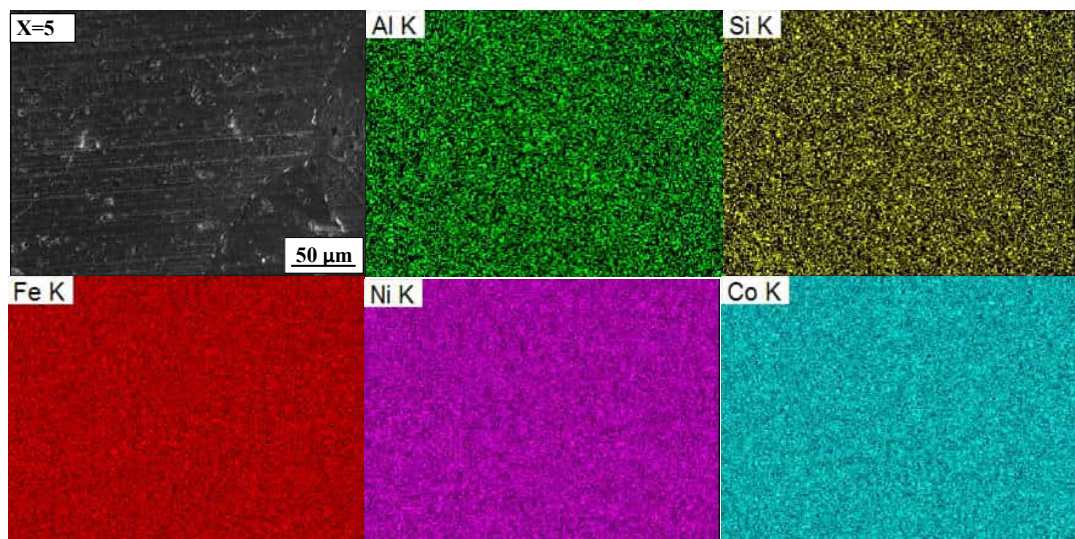
Tabela 20. Skład chemiczny (w procentach atomowych) w badanych punktach stopu $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x = 25$.

Numer punktu pomiarowego	Fe	Ni	Co	Al	Si
1	22.63 ± 0.75	16.44 ± 0.65	39.76 ± 0.75	8.05 ± 0.33	13.13 ± 0.20
2	22.60 ± 0.73	17.62 ± 0.65	39.83 ± 0.74	8.33 ± 0.35	11.62 ± 0.35
3	24.96 ± 0.50	16.10 ± 1.03	38.49 ± 0.73	5.15 ± 0.30	15.29 ± 0.33
4	24.08 ± 0.77	14.21 ± 1.04	40.94 ± 1.11	3.67 ± 0.31	17.10 ± 0.37
5	17.23 ± 0.74	19.93 ± 0.72	37.23 ± 0.78	3.31 ± 0.31	22.30 ± 0.26
6	24.57 ± 0.82	13.70 ± 0.65	38.98 ± 1.17	4.49 ± 0.18	18.27 ± 0.38

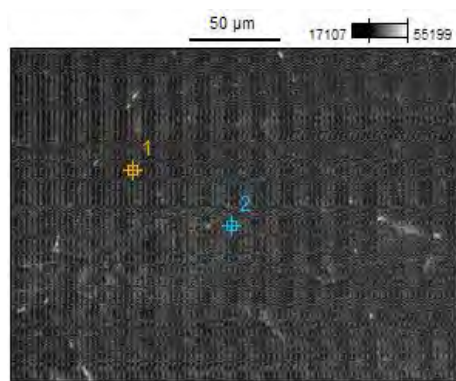
Mapy rozkładu pierwiastków oraz punktowe składy chemiczne dla wszystkich serii próbek $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$, $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$, $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$, $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$ mają podobną charakterystykę. Wraz ze zwiększeniem zawartości (Al + Si) zwiększa się segregacja pierwiastków. Dotyczy to głównie krzemu, który lokuje się w przestrzeniach międzydendrytycznych. Obserwuje się także nierównomierny rozkład aluminium.

Postępując analogicznie jak w poprzednich badaniach, określono wpływ obróbki cieplnej na rozkład pierwiastków w stopach poddanych wyżarzaniu.

Na Rysunkach od 76 do 81 oraz w Tabelach od 21 do 23 przedstawiono rozkład pierwiastków oraz punktowe pomiary składu chemicznego stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5, 15, 25$ po wygrzewaniu w 1000 °C przez 1h.



Rysunek 76. Rozkład pierwiastków dla próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5$ po wygrzewaniu w $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 1h.

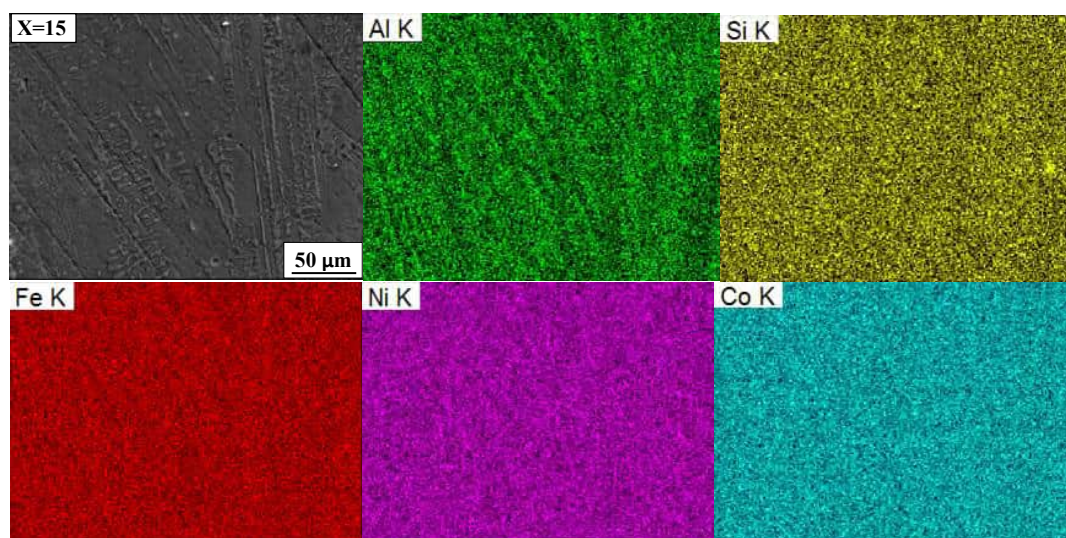


Rysunek 77. Powierzchnia próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5$ po wygrzewaniu w $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 1h z zaznaczonymi punktami pomiarowymi.

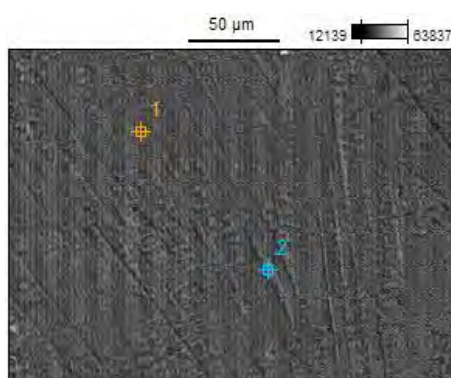
Tabela 21. Skład chemiczny (w procentach atomowych) w badanych punktach stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5$ po wygrzewaniu w $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 1h.

Numer punktu pomiarowego	Fe	Ni	Co	Al	Si
1	34.15 ± 0.24	31.47 ± 0.34	33.63 ± 0.33	0.51 ± 0.02	0.22 ± 0.02
2	34.05 ± 0.24	30.97 ± 0.34	33.93 ± 0.33	0.78 ± 0.05	0.27 ± 0.02

Rozkład składu chemicznego dla stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5$ po wygrzewaniu w $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 1h jest jednorodny (Rysunku 76). Skład chemiczny w wybranych punktach (Rysunek 77 oraz Tabela 21) jest do siebie zbliżony.



Rysunek 78. Rozkład pierwiastków dla próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 15$ po wygrzewaniu w $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 1h.

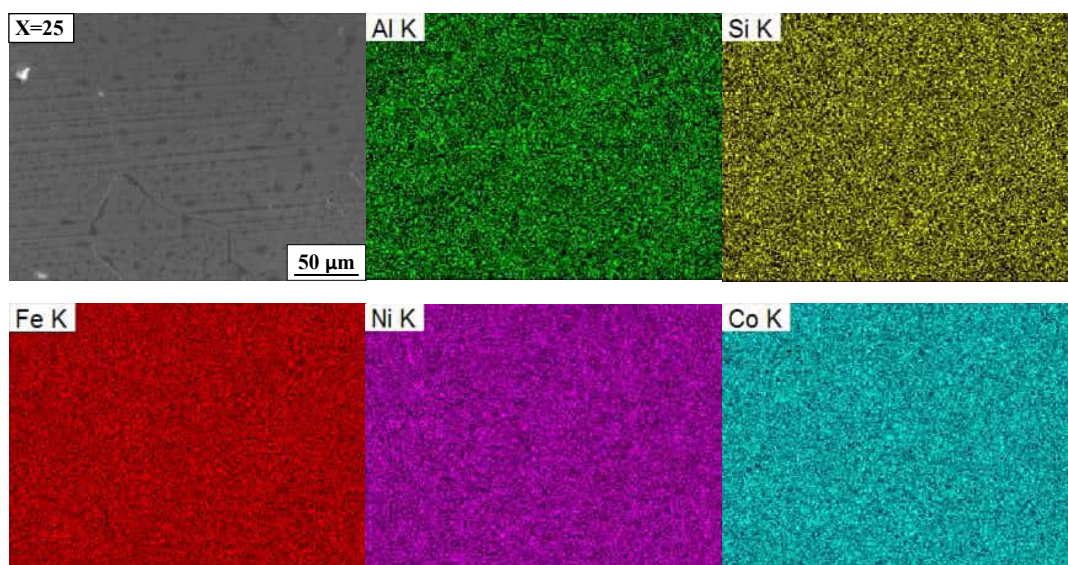


Rysunek 79. Powierzchnia próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 15$ po wygrzewaniu w $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 1h z zaznaczonymi punktami pomiarowymi.

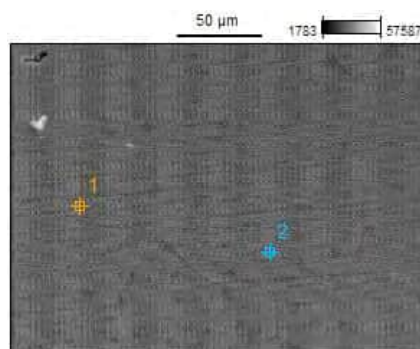
Tabela 22. Skład chemiczny (w procentach atomowych) w badanych punktach stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 15$ po wygrzewaniu w $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 1h.

Numer punktu pomiarowego	Fe	Ni	Co	Al	Si
1	29.96 ± 0.22	28.16 ± 0.30	29.82 ± 0.29	5.66 ± 0.20	6.41 ± 0.18
2	28.52 ± 0.21	28.32 ± 0.30	28.58 ± 0.28	7.69 ± 0.21	6.89 ± 0.19

Na Rysunkach 78 i 79 pokazano rozkład pierwiastków stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 15$ po wygrzewaniu w $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ przez 1h. Widoczna jest niewielka segregacja aluminium w dendrytach, co zgadza się z punktowej analizy składu chemicznego przedstawionej w Tabeli 22.



Rysunek 80. Rozkład pierwiastków dla próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 25$ po wygrzewaniu w 1000°C przez 1h.



Rysunek 81. Powierzchnia próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 25$ po wygrzewaniu w 1000°C przez 1h z zaznaczonymi punktami pomiarowymi.

Tabela 23. Skład chemiczny (w procentach atomowych) w badanych punktach stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 25$ po wygrzewaniu w 1000°C przez 1h.

Numer punktu pomiarowego	Fe	Ni	Co	Al	Si
1	28.84 ± 0.19	28.73 ± 0.27	29.27 ± 0.24	6.58 ± 0.11	6.59 ± 0.11
2	29.84 ± 0.19	27.87 ± 0.27	30.03 ± 0.25	6.06 ± 0.11	6.20 ± 0.10

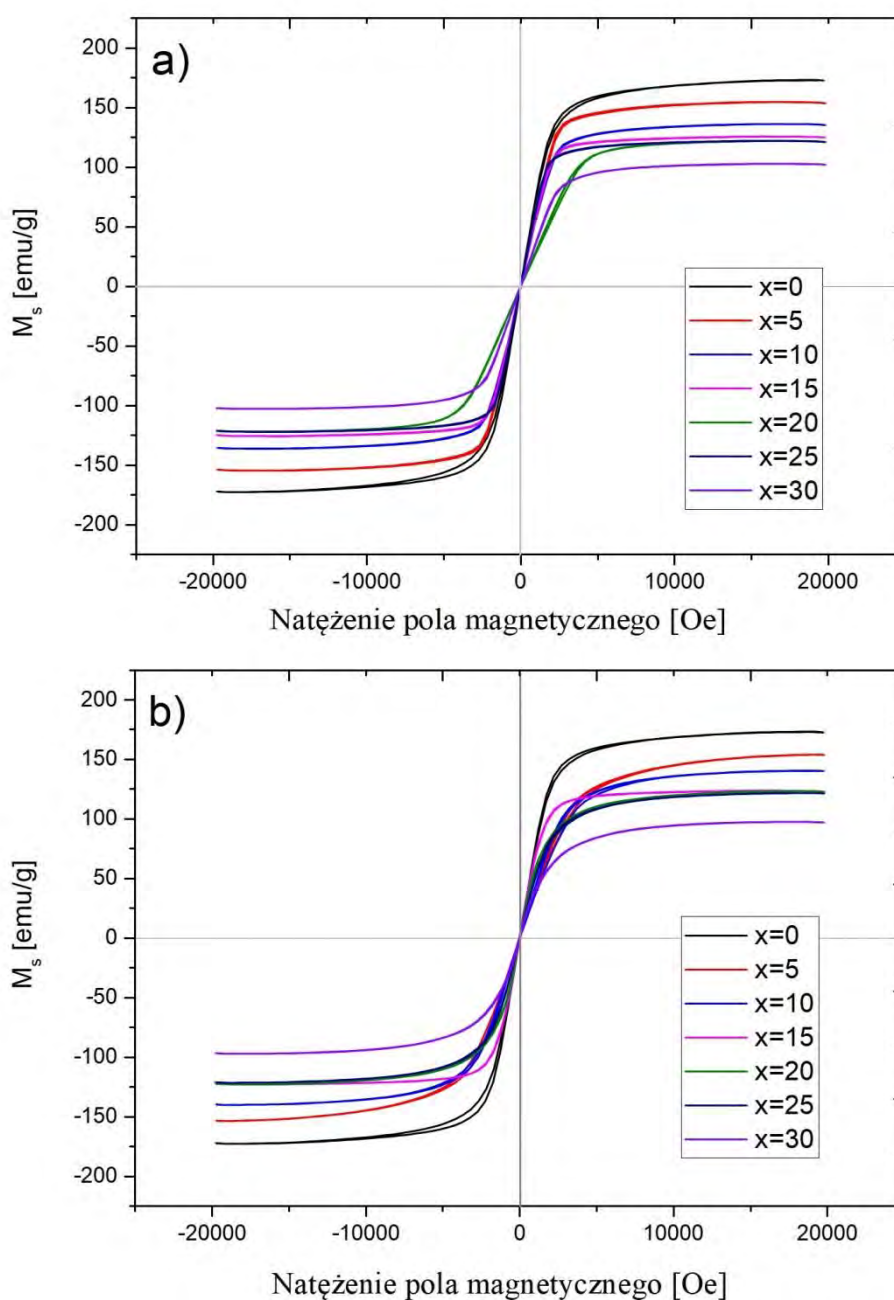
Stop $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 25$ ma równomierny rozkład pierwiastków (Rysunek 80-81 oraz Tabela 23).

Obróbka cieplna stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 15$ nie spowodowała likwidacji segregacji składu chemicznego w dendrytach i przestrzeniach międzydendrytycznych, natomiast dla $x = 25$ spowodowała zmianę morfologii z dendrytów „w płatkach” na ziarna równoosiowe wieloboczne bez zauważalnej segregacji pierwiastków.

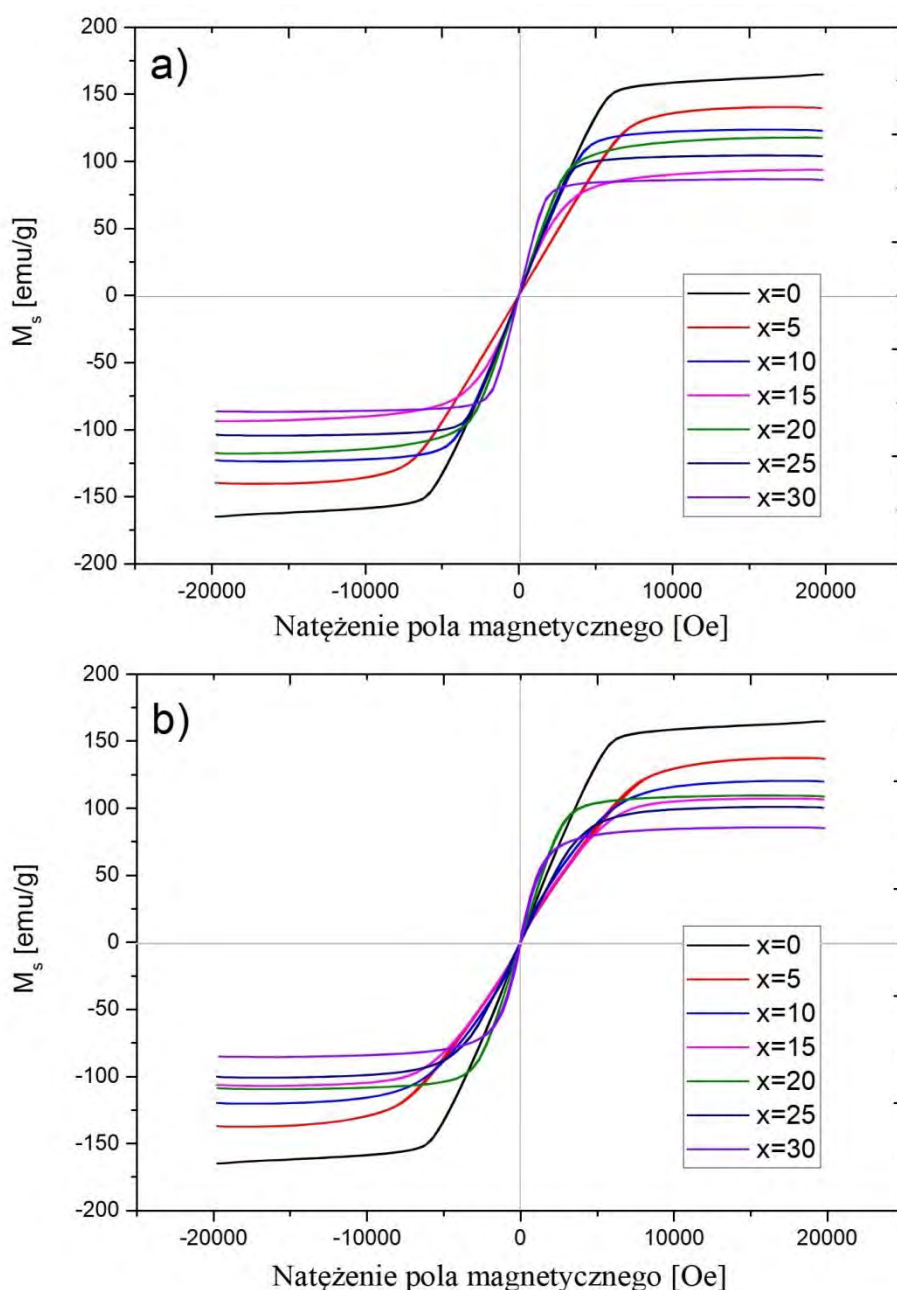
5.4. Badanie właściwości magnetycznych

Badania właściwości magnetycznych stopów obejmowały zarejestrowanie pętli histerezy magnetycznej, na podstawie których wyznaczono wartości magnetyzacji nasycenia i koercji.

Na Rysunku 82 i 83 przedstawiono pętle histerezy magnetycznej stopów $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$, $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ oraz $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$, $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$.



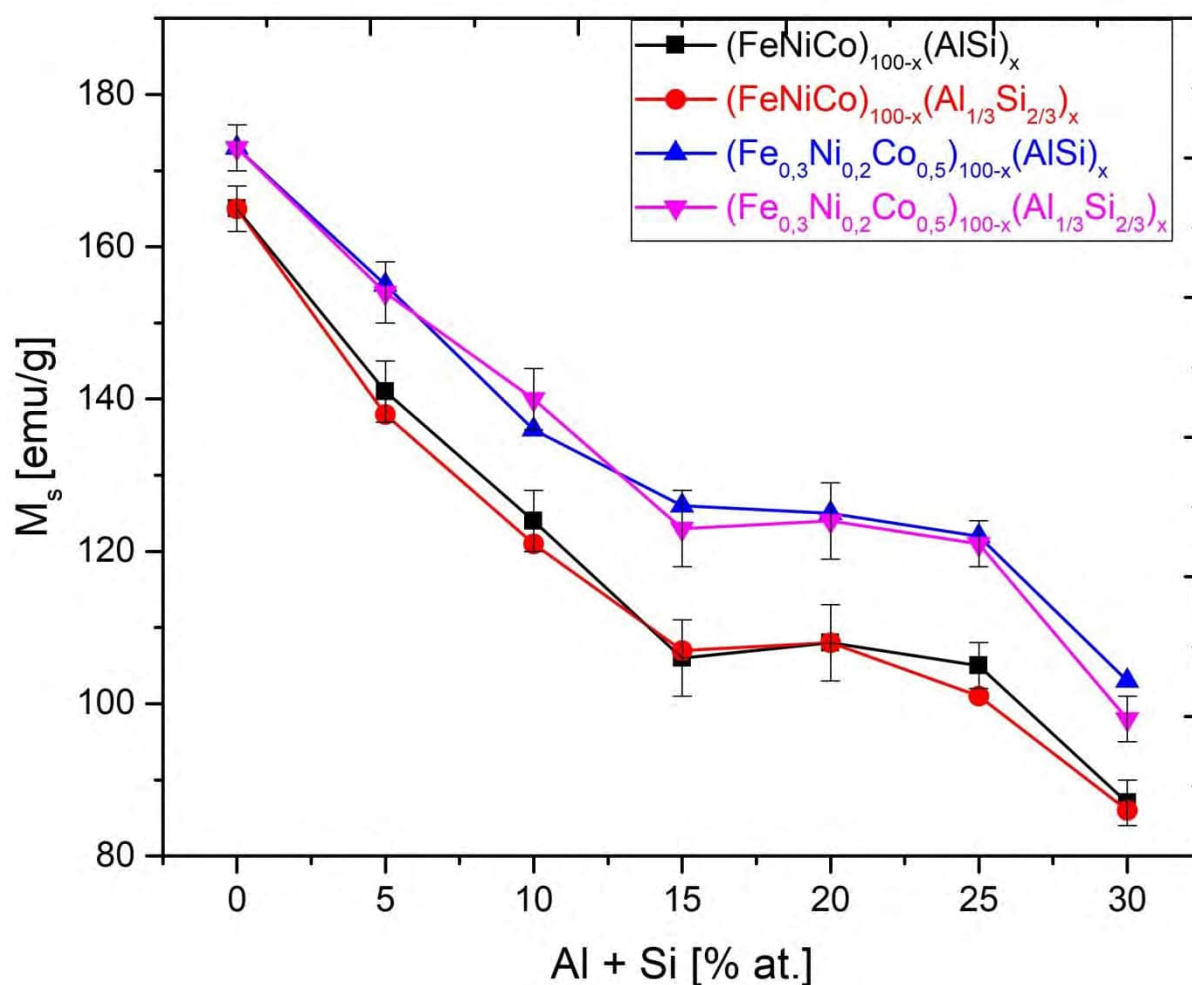
Rysunek 82. Pętle histerezy dla próbek a) $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$; b) $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$.



Rysunek 83. Pętle histerezy dla próbek a) $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$; b) $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$.

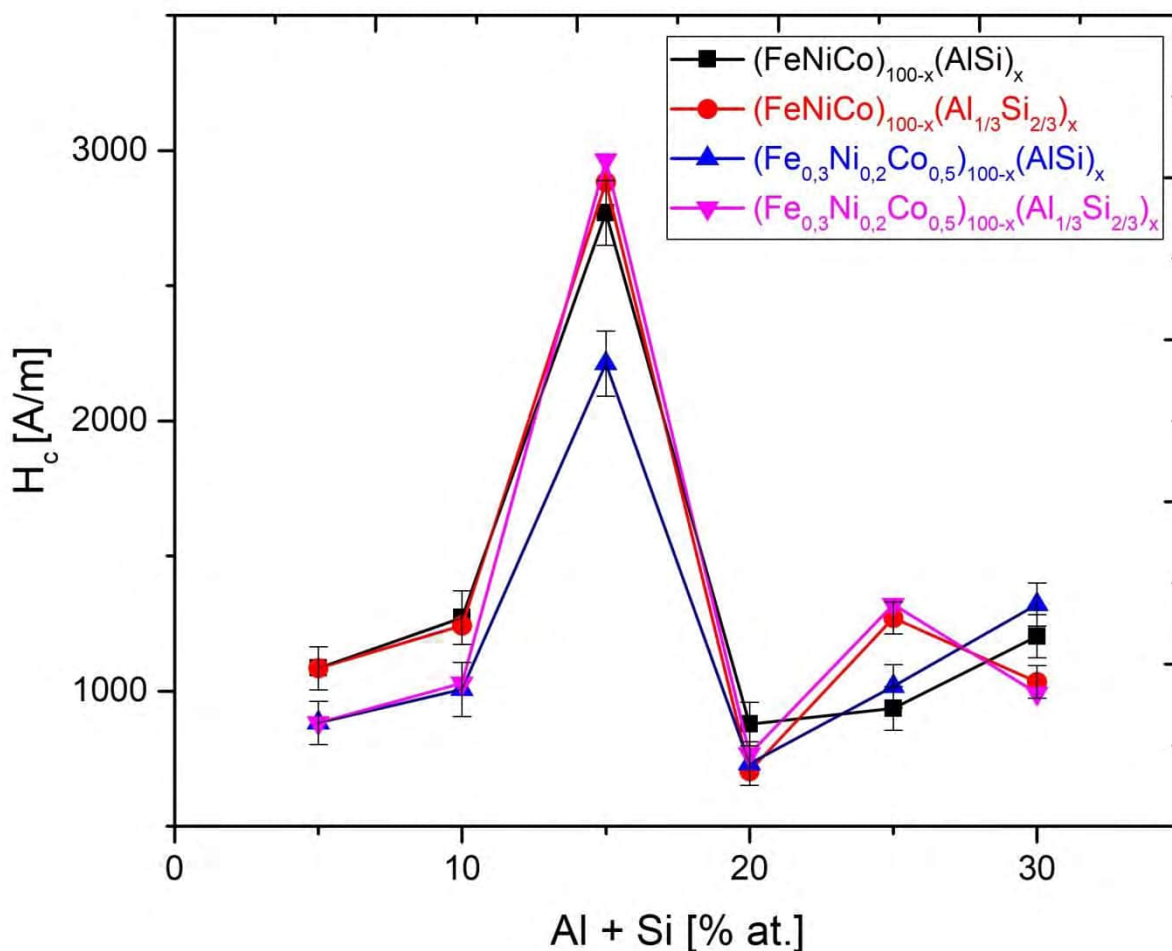
We wszystkich stopach zauważalny jest spadek maksymalnej wartości namagnesowania wraz ze wzrostem zawartości (AlSi).

Na kolejnych wykresach przedstawiono wyznaczone wartości magnetyzacji nasycenia (Rysunek 84) oraz pola koercji (Rysunek 85).



Rysunek 84. Zmiana magnetyzacji nasycenia dla $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$; $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$; $(\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$; $(\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzić można, że wszystkie badane stopy wykazują namagnesowanie nasycenia w zakresie od około 170 emu/g (dla $x = 0$) do około 90 emu/g (dla $x = 30$). Zmniejszająca się wartość namagnesowania nasycenia wraz ze wzrostem zawartości (Al + Si) jest konsekwencją wzrostu udziału składników niemagnetycznych w badanych materiałach. Dodatkowo zauważyć można, że stopy z grupy $\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ i $(\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ wykazują wyższe wartości namagnesowania wskutek większej zawartości kobaltu podwyższającego magnetyzację.



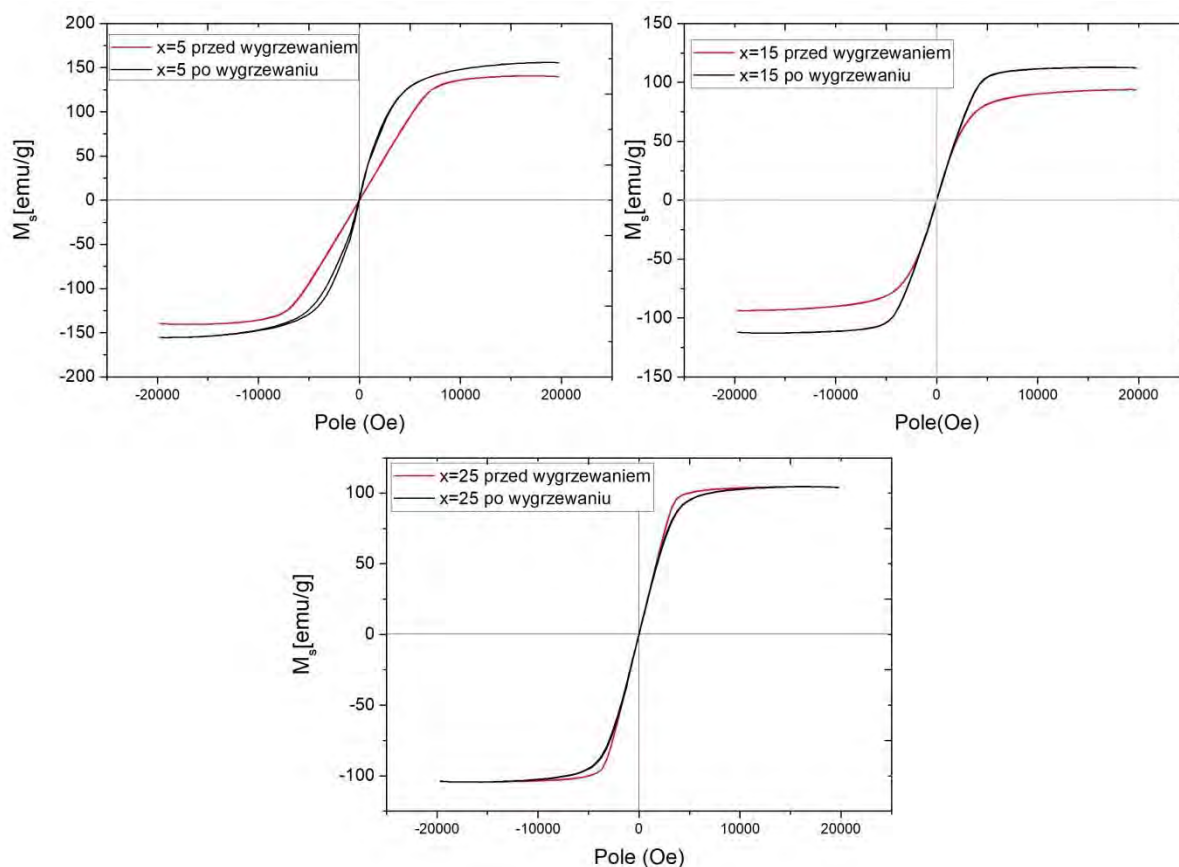
Rysunek 85. Wartość pola koercji dla $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$; $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$; $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$; $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$.

Rysunek 85 przedstawia wyniki pomiarów wartości pola koercji w funkcji składu chemicznego analizowanych materiałów. Jak można zauważyć, wartość pola koercji dla wszystkich badanych stopów oscyluje wokół 1000 A/m, za wyjątkiem stopów zawierających sumarycznie 15 % (Al + Si). Przypomnieć należy, iż dla tej zawartości aluminium i krzemu wszystkie stopy wykazywały budowę dwufazową RSC + RPC, ponadto obserwacje mikroskopowe uwiarydliły najlepiej spośród wszystkich badanych stopów ukształtowaną drobnokrystaliczną mikrostrukturę o morfologii dendrytycznej. Zatem obserwowany skokowy, prawie trzykrotny wzrost wartości pola koercji, spowodowany może być utrudnionym ruchem ścian domenowych hamowanych na wydłużonych w uprzywilejowanym kierunku dendrytach.

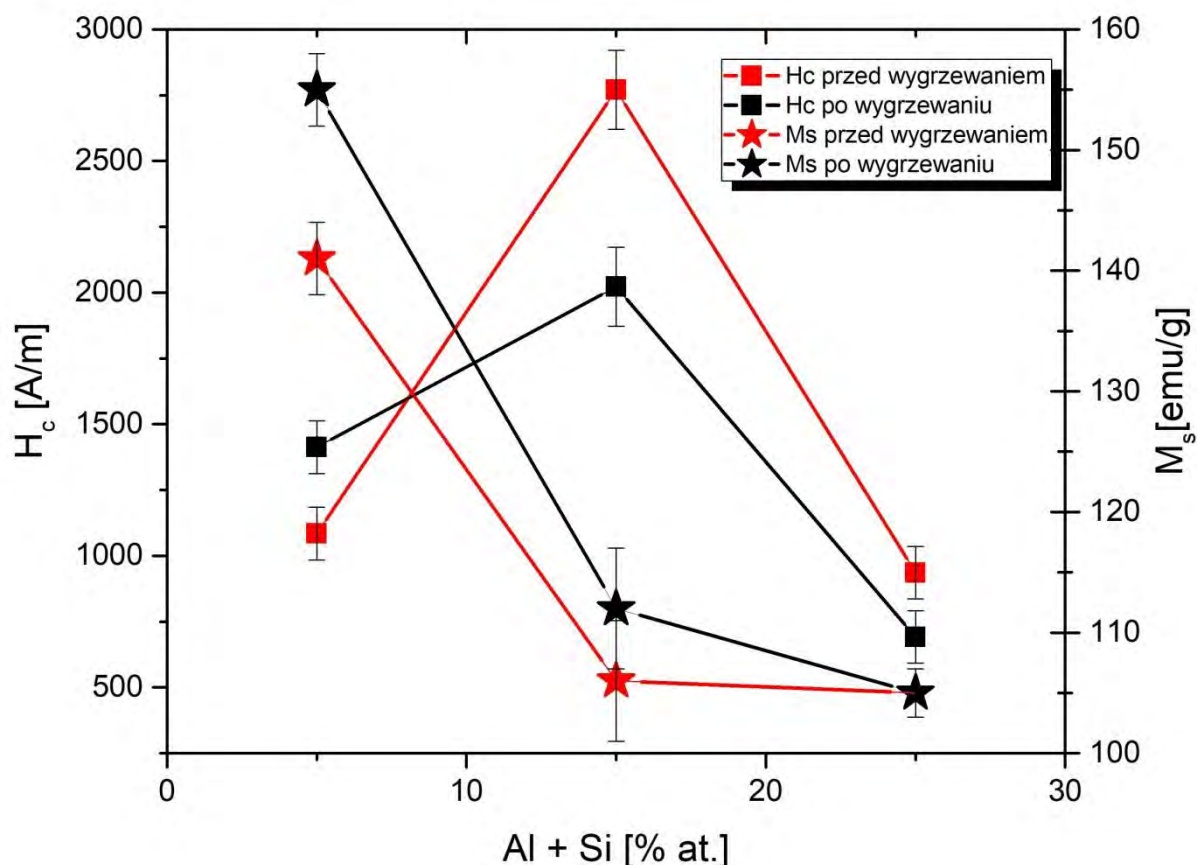
Z punktu widzenia właściwości magnetycznych badane stopy zawierające 15 % (Al + Si) można zaliczyć do materiałów półtwardych magnetycznie [7], wykazujących koercję rzędu 3000 A/m.

Pomiarom właściwości magnetycznych poddano także stopy $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5, 15, 25$ wygrzewaniu izotermicznemu w 1000 °C przez 1h.

Na Rysunkach 86 i 87 przedstawiono pętle histerezy i wyznaczone wartości pola koercji oraz magnetyzacji nasycenia dla stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5, 15, 25$ po wygrzewaniu w temperaturze 1000°C przez 1h.



Rysunek 86. Pętle histerezy dla próbek $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5, 15, 25$, przed i po wygrzewaniu w temperaturze 1000°C przez 1h.



Rysunek 87. Wartość pola koercji oraz magnetyzacji nasycenia dla $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5, 15, 25$, po i przed wygrzewaniem w temperaturze 1000°C przez 1h.

Z Rysunku 86 i 87 wynika, że po wygrzewaniu magnetyzacja nasycenia maleje w funkcji zwiększania Al + Si podobnie jak przed wygrzewaniem. Dla próbki $x = 5$ po wygrzewaniu magnetyzacja nasycenia jest większa w porównaniu z próbką wyjściową. Prawdopodobnie spowodowane jest to zmianą morfologii gdzie nastąpił zanik drobnych dendrytów, w których występowała segregacja pierwiastków niemagnetycznych (aluminium + krzem). Dla próbek $x = 15$ oraz $x = 25$ różnicę w wartościach namagnesowania przed oraz po wygrzewaniu mieszczą się w granicach błędów pomiarowych.

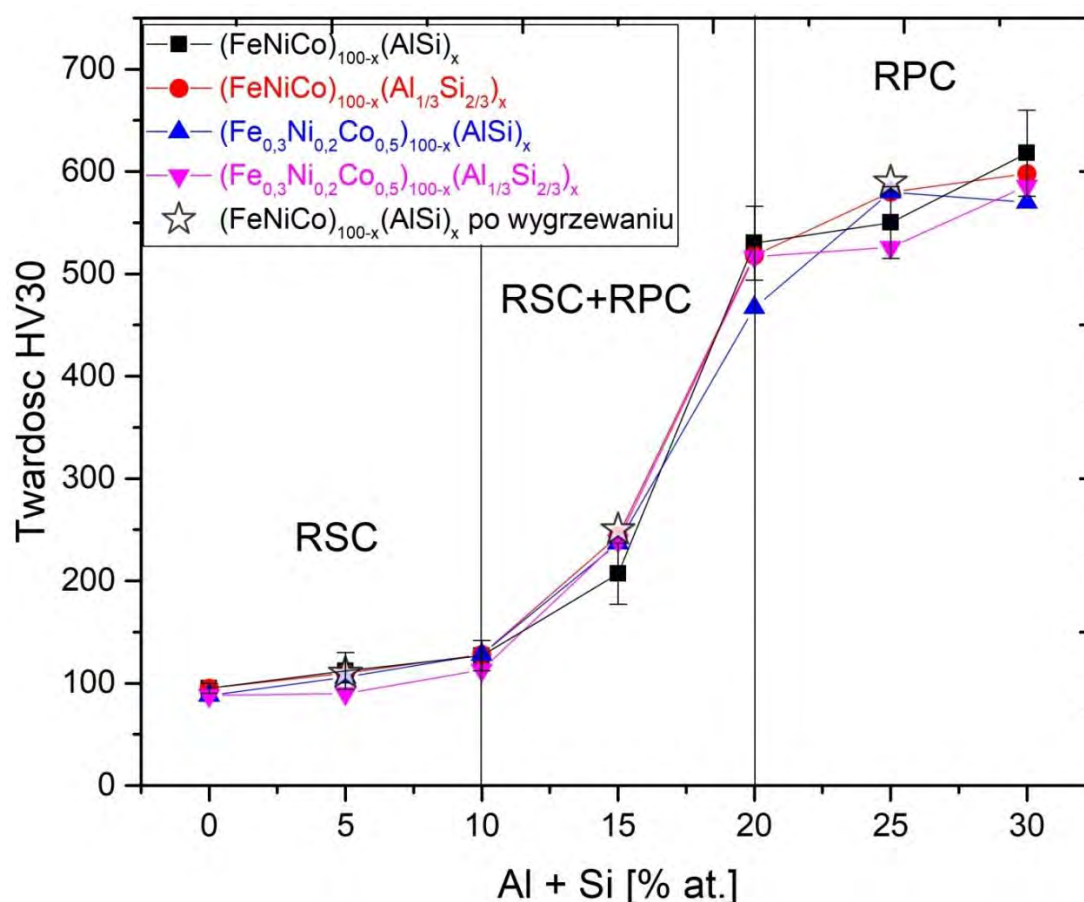
Przebieg zmian wielkości pola koercji w funkcji sumarycznej zawartości Al+Si w stopach poddanych wyżarzaniu jest zbliżony do obserwowanego w stopach nie obrabianych cieplnie. Największy wpływ na wartość pola koercji zanotowano dla stopu $x = 15$, gdzie nastąpił wyraźny jej spadek do wartości ok. 2000 A/m , spowodowany przebudową struktury dendrytycznej. Niewielkie zmiany w wielkości koercji dla pozostałych stopów wynikać mogą z obserwowanego częściowego zaniku morfologii dendrytycznej ($x = 5$) i rozrostem ziarna ($x = 25$).

5.5. Pomiary twardości

W celu określenia wpływu składu chemicznego na właściwości mechaniczne stopów po odlaniu, przeprowadzono pomiary twardości przy stałym obciążeniu 30 kG (294 N). Na Rysunku 88 i w Tabeli 24 umieszczono wyniki otrzymanych pomiarów. Dodatkowo przeprowadzono pomiary dla stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5, 15, 25$ po wygrzewaniu w 1000°C przez 1h.

Tabela 24. Wyniki pomiarów twardości stopów $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$, $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$, $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$, $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$ oraz $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5, 15, 25$ po odlaniu i po wygrzewaniu w 1000°C przez 1h.

Badany stop	Wartość X	Twardość HV30
$(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$	0	95 ± 5
	5	112 ± 5
	10	127 ± 12
	15	207 ± 18
	20	530 ± 36
	25	550 ± 35
	30	618 ± 42
$(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$	0	95 ± 5
	5	110 ± 9
	10	128 ± 11
	15	244 ± 13
	20	518 ± 13
	25	580 ± 32
	30	598 ± 36
$(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$	0	88 ± 4
	5	106 ± 8
	10	128 ± 10
	15	237 ± 15
	20	467 ± 31
	25	580 ± 32
	30	570 ± 38
$(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$	0	88 ± 4
	5	90 ± 5
	10	113 ± 11
	15	239 ± 19
	20	517 ± 23
	25	526 ± 32
	30	586 ± 31
$(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ po wygrzewaniu	5	110 ± 10
	15	250 ± 18
	25	590 ± 46



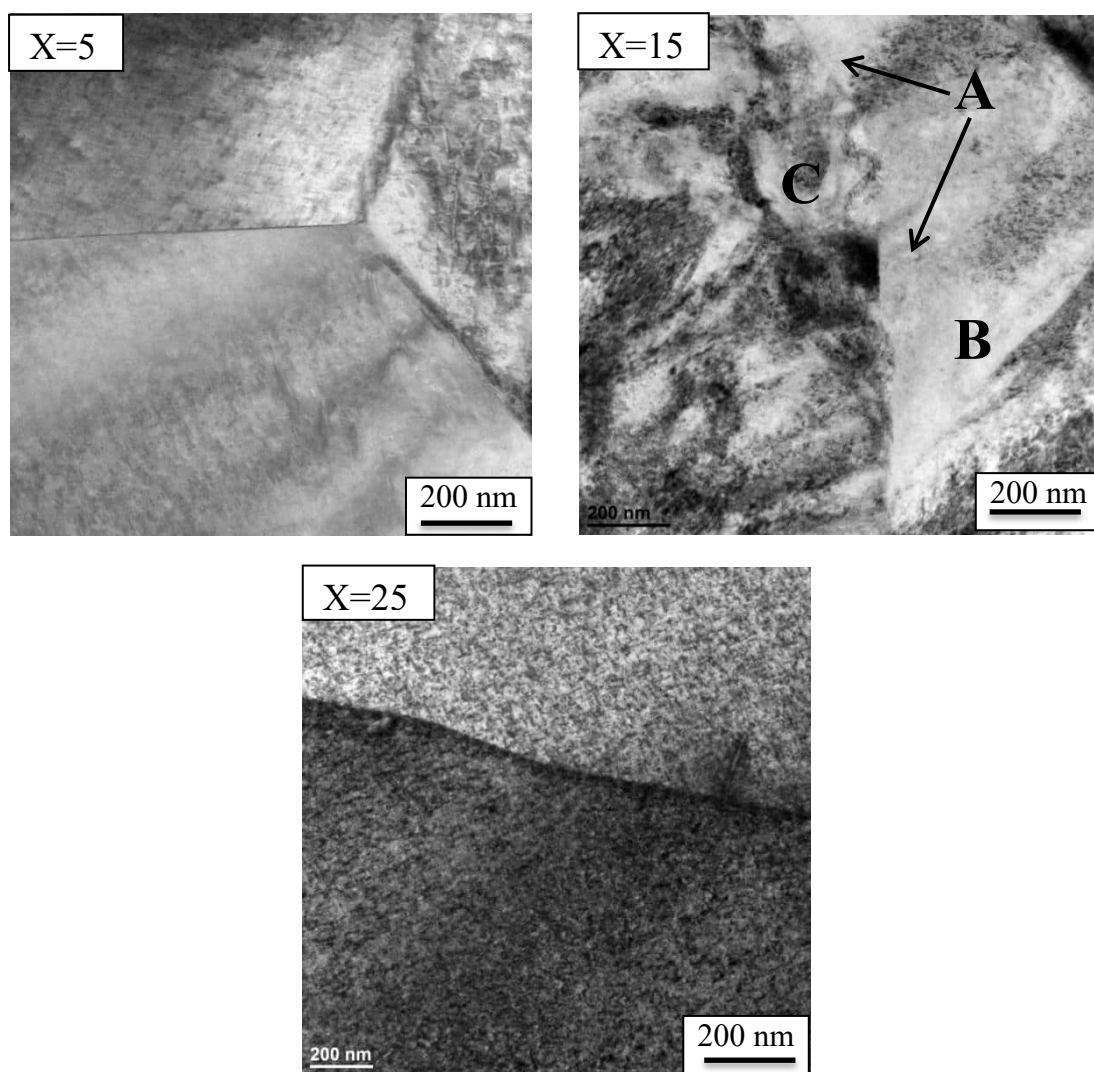
Rysunek 88. Zmiana twardości stopów $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$, $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$, $(\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$, $(\text{Fe}_{0.3}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$ oraz $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5, 15, 25$ po wygrzewaniu w 1000°C przez 1h.

Z pomiarów twardości (Rysunek 88 oraz Tabela 24) wynika, że wraz ze zwiększeniem zawartości aluminium i krzemu zwiększa się twardość z około 100 HV do około 600 HV. Zmiana stosunku pierwiastków Fe/Ni/Co nie wpływa na twardość, a niewielkie różnice w wartości zawarte są w granicach błędów pomiarowych. Widoczna jest taka zależność dla wszystkich czterech serii próbek. Taka zależność wynika ze zmiany składu fazowego z RSC na RPC, która spowodowana jest zwiększeniem koncentracji aluminium [57]. Wiadomo, że twardość stopów RPC jest wyższa niż stopów RSC ze względu na ich strukturę krystalograficzną. Dodatkowym czynnikiem wpływającym na wzrost twardości w obszarze RPC czyli dla $x \geq 20$ jest rozdrobnienie mikrostruktury.

Wzrost twardości dla stopu zawierającego 15% (Al + Si) i poddanego obróbce cieplnej może wynikać ze zwiększenia udziału fazy RPC w jego strukturze, jak oszacowano na podstawie wyników rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej, z 16 do 34% po procesie wygrzewania stopu.

5.6. Badanie stopów za pomocą TEM oraz AFM

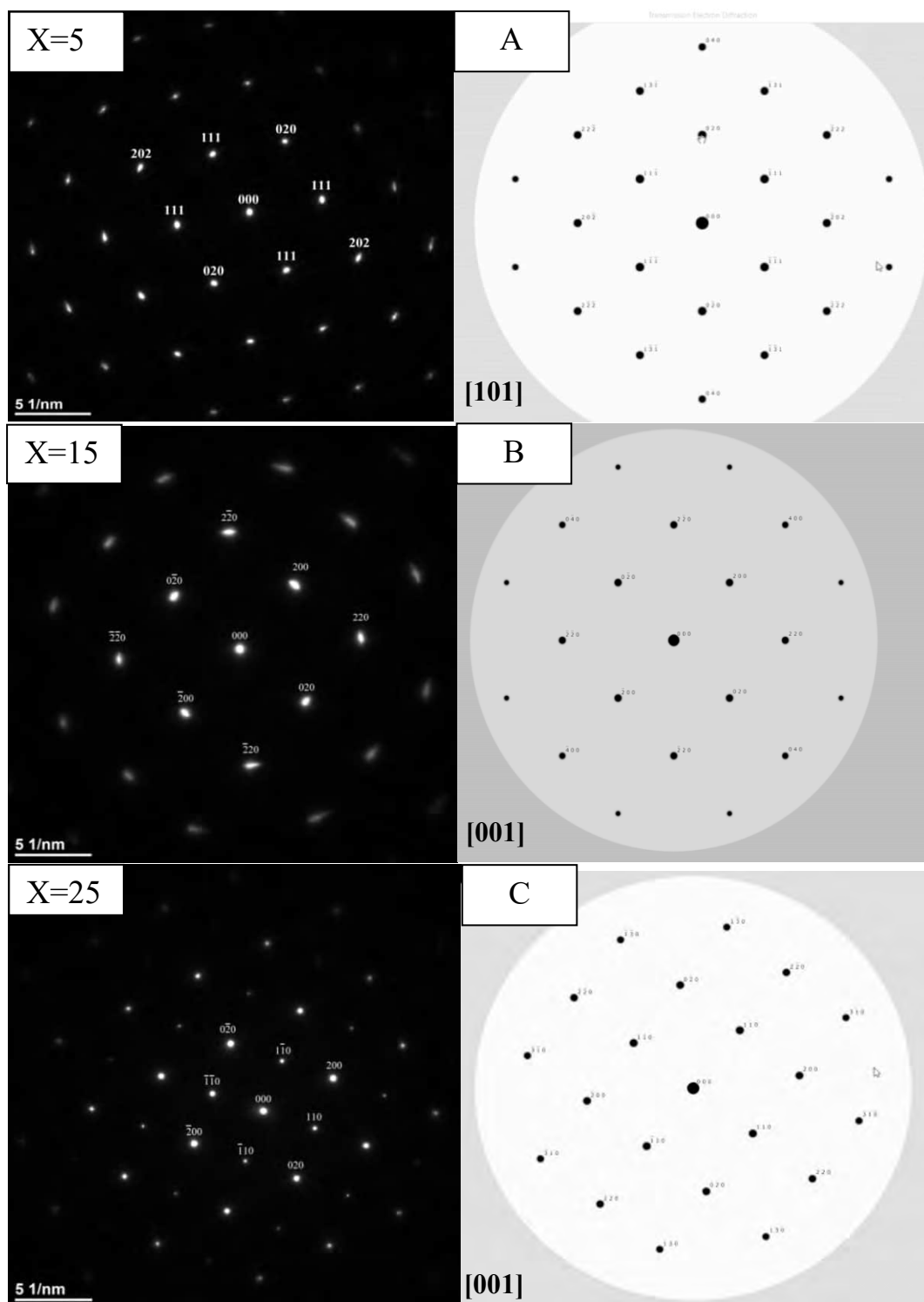
Wykonano dodatkowe badania na mikroskopie sił atomowych (AFM) oraz zbadano mikrostrukturę na transmisyjnym mikroskopie elektronowym (TEM). Do badania wybrano 3 próbki z serii $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5, 15$ oraz 25 . Wybrano takie stopy ze względu na ich odmienne mikrostruktury (RSC dla $x = 5$, RPC dla $x = 25$, RSC+RPC dla $x = 15$) oraz duże zmiany wartości koercji (~ 1000 A/m dla $x = 5$, ~ 3000 A/m dla $x = 15$, ~ 1200 A/m dla $x = 25$).



Rysunek 89. Mikrografie stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5, 15, 25$ wykonana za pomocą TEM.

Na Rysunku 89 przedstawione są mikrografie stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5, 15, 25$. Dla wszystkich trzech próbek widoczny jest kontrast dyfrakcyjny związany z defektami i orientacją ziaren. Dla stopów $x = 5$ oraz $x = 25$ widoczne są wyraźne granice pomiędzy różnie zorientowanymi względem siebie ziarnami. Dla $x = 15$ widoczna jest

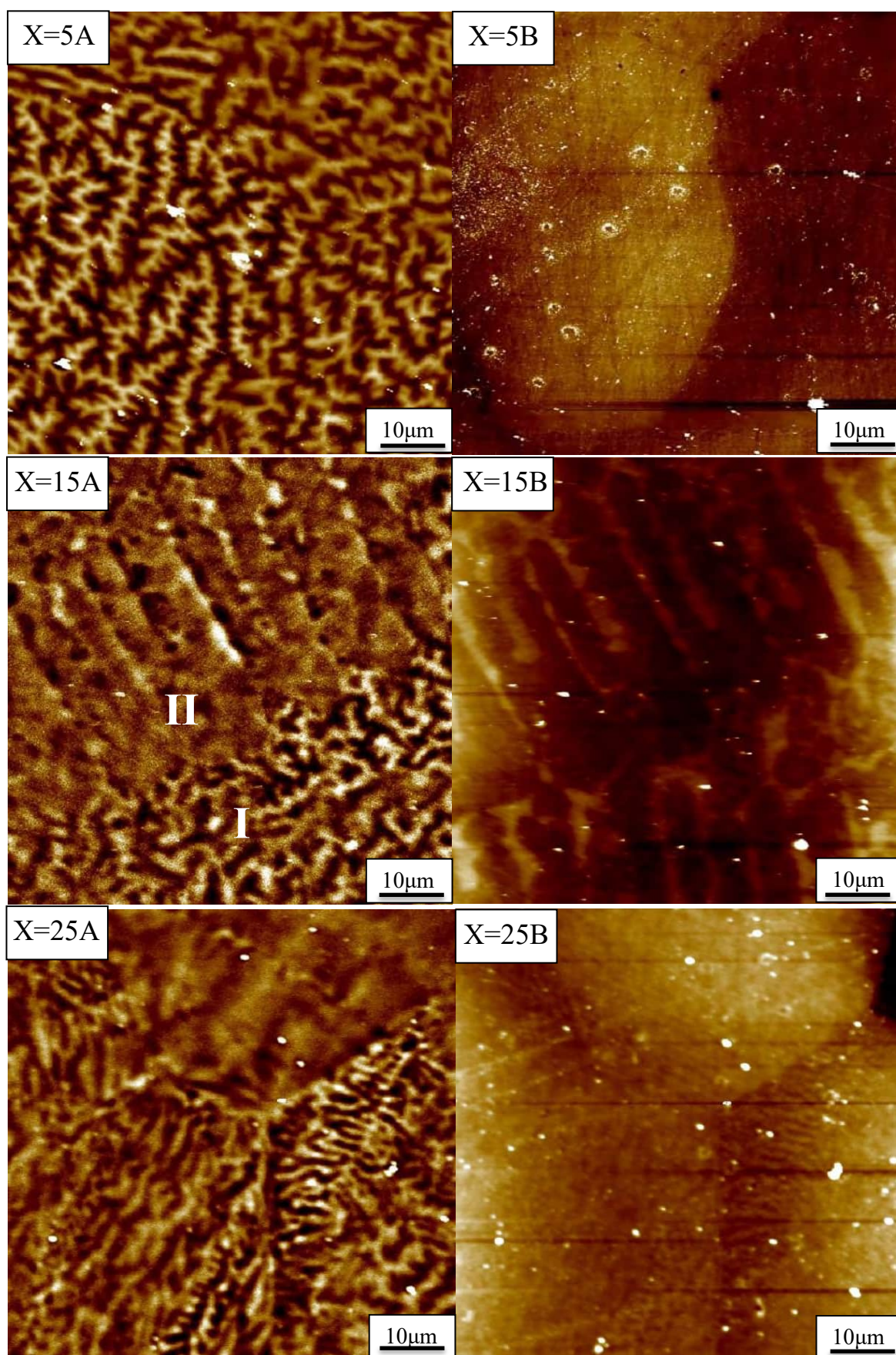
wyraźna granica (obszar A), która oddziela część dendrytu (obszar B) z przestrzenią międzydendrytyczną (obszar C), w której zdecydowanie więcej widać ciemniejszych obszarów spełniających równanie Bragga.



Rysunek 90. Dyfrakcje elektronowe stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5$, $x = 15$, $x = 25$ wraz z literaturową dyfrakcją elektronową dla RSC (A w kierunku $[101]$, B w kierunku $[001]$) oraz RPC (C w kierunku $[001]$).

Dyfrakcja elektronowa stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5$, $x = 15$, $x = 25$ pokazana na Rysunku 90 jest charakterystyczna dla jednofazowej struktury (Rysunek 90 A, B, C). Dla $x = 5$ oraz $x = 15$ jest to struktura regularnie ściennie centrowana (RSC) w kierunku $[101]$ dla $x = 5$ oraz w kierunku $[001]$ dla $x = 15$. Z badań XRD wynika, że stop $x = 15$ wykazuje mieszaninę struktur RSC+RPC, gdzie oszacowany udział fazy RSC wynosi 84%. Badanie dyfrakcyjne obejmuje zdecydowanie mniejszy obszar próbki niż informacja zebrana z pomiarów dyfrakcyjnych, dlatego istnieje prawdopodobieństwo otrzymania jednofazowej struktury RSC zamiast dwufazowej RSC+RPC.

W celu określenia możliwych różnic w strukturze magnetycznej stopów $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5$, $x = 15$, $x = 25$ przeprowadzono obserwacje próbek za pomocą MultiMode AFM (Atomic Force Microscope). Obserwacje prowadzono w trybie topograficznym oraz MFM (Magnetic Force Microscope). Wybrane wyniki przeprowadzonych obserwacji zamieszczono na Rysunku 91.



Rysunek 91. Obraz struktury magnetycznej stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5\text{A}$, $x = 15\text{A}$, $x = 25\text{A}$ oraz obraz topograficzny ($x = 5\text{B}$, $x = 15\text{B}$, $x = 25\text{B}$) dla tych samych obszarów.

Na Rysunku 91 przedstawiono wyniki dla stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$, gdzie porównano wykresy magnetyczne ($x = 5\text{A}$, $x = 15\text{A}$, $x = 25\text{A}$) z topografią powierzchni ($x = 5\text{B}$, $x = 15\text{B}$, $x = 25\text{B}$) z tych samych obszarów. Na próbce $x = 5\text{A}$ cały obserwowany obszar wykazuje podobne oddziaływanie pola magnetycznego. Obraz topograficzny dostarcza informacji o granicach ziaren stopu ($x = 5\text{B}$). Wyraźnie widać, że defekty struktury w stopie nie powodują znaczących różnic w polu magnetycznym obserwowanej próbki.

Na próbce $x=15\text{A}$ można zauważyć iż struktura magnetyczna jest zróżnicowana. Obraz topograficzny ($x=15\text{B}$) wskazuje dendrytyczną strukturę (potwierdzają ją także obserwacje prowadzone, m. in. za pomocą SEM – Rysunek 40). Wyraźnie widać, że obraz magnetyczny jest zmienny i wprost zależny od struktury topografii próbki. Z pewnym przybliżeniem, można oznaczyć dwa różne obszary. Pierwszy obszar (I) przedstawia segregację magnetyczną, która tworzy się w przestrzeniach między-dendrytycznych oraz drugi obszar (II) zawierający część dendrytu, który tworzy około $10\text{ }\mu\text{m}$ barierę magnetyczną. Można zauważyć, że obszar „bariery” magnetycznej jest to wydłużony dendryt, który rozrósł się w uprzywilejowanym kierunku, co może być powodem zakłóceń pola magnetycznego. Dlatego w tym stopie jest skokowy wzrost wartości pola koercji (Rysunek 85), a ruch domen jest utrudniony.

Próbka $x=25\text{A}$ przedstawia potrójną granicę ziaren widoczną w trybie magnetycznym oraz topograficznym ($x=25\text{B}$). W stopie występuje mocno zróżnicowane pole magnetyczne. Można przypuszczać, że zaobserwowana sytuacja wynika z orientacji ziaren w stopie, jednak wewnątrz ziaren można odnaleźć podobne do wcześniej ujawnionych struktur magnetycznych. Wydaje się, że barierami dla pola magnetycznego są tutaj granice ziaren, a w każdym ziarnie występują zarówno małe, średnie jak i duże obszary magnetyczne.

W wyniku przeprowadzonych obserwacji można stwierdzić, że:

- pole magnetyczne w stopie $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5$ jest niezależne od struktury materiału (głównie ziarna równoosiowe widoczne lepiej na Rysunku 40 uzyskanym za pomocą SEM), granice ziaren powodują jedynie nieznaczne zakłócenia;
- zaobserwowane bariery dla pola magnetycznego w stopie $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 15$ są wywołane ukierunkowaniem struktury dendrytycznej oraz jej znaczącym zróżnicowaniem (obraz uzyskany za pomocą SEM Rysunek 40);

- w stopie $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 25$ pole magnetyczne jest zróżnicowane w każdym z 3 ujawnionych ziaren. Wydaje się, że wspomniana stechiometria powoduje ‘przemieszanie’ domen magnetycznych. Wyraźnie widać oddziaływania pola magnetycznego (w każdym ziarnie) podobne do zaobserwowanego na Rysunku 91, obszar $X=5\text{A}$ oraz $X=15\text{A}$.

6. Dyskusja wyników i podsumowanie

Celem badań przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy było wytworzenie i charakterystyka pod względem struktury oraz właściwości mechanicznych i magnetycznych wybranych wieloskładnikowych stopów z układu FeNiCoAlSi. Wytworzono cztery serie próbek $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$, $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$, $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$, $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$. Składy stopów dobrane zostały pod kątem określenia wpływu zawartości aluminium i krzemu na skład fazowy, mikrostrukturę i wybrane właściwości badanych stopów. Równocześnie zbadano wpływ zmiennej zawartości pierwiastków magnetycznych (Fe, Ni, Co) na mikrostrukturę i właściwości stopów. Dodatkowo dla jednej serii stopów $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5, 15, 25$ zbadano wpływ obróbki cieplnej na stabilność struktury i właściwości magnetyczne i mechaniczne tych stopów.

Na podstawie przeprowadzonych obliczeń parametrów termodynamicznych i stosując kryteria opisane w rozdziale 2.1.6 stwierdzono, że badane stopy należą do grupy stopów średnioentropowych. Przyjmuje się ostatnio, iż wielkość entropii konfiguracyjnej ΔS z przedziału od -1 do $-1.5R$ i entalpii mieszania z zakresu od 0 do -25 kJ/mol charakteryzują właśnie stopy średnioentropowe. Jedynie wartość parametru δ , wyrażającego różnicę w wielkości promieni atomowych, dla części stopów przekracza przyjętą graniczną wartość 6.6%. Jednocześnie stwierdzić należy, że kryterium to obowiązuje dla stopów wysokoentropowych.

W pierwszym etapie przeprowadzono dyfrakcyjne badania rentgenowskie. Wyniki XRD pokazują, że niezależnie od różnicy w proporcjach pierwiastków w składach stopów we wszystkich czterech badanych seriach $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$, $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$, $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ oraz $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ zaobserwowano jednofazową strukturę roztworu stałego o sieci regularnie ściennie centrowanej dla $x = 0, 5, 10$ oraz jednofazową strukturę roztworu stałego o sieci regularnie przestrzennie centrowanej dla $x = 20, 25, 30$. Natomiast dla stopów dla 15% zawartości aluminium i krzemu zaobserwowano dwufazową strukturę RSC+RPC. Taka zależność odnosi się do wszystkich czterech serii próbek. Podobne zależności obserwowali w swoich pracach Zhang [91,94], Zhou [95] czy Deng [97]. Stwierdzili oni, że w stopach typu FeNiCoAlSi przy odpowiedniej zawartości Al i Si można uzyskać dwufazową strukturę, w której występuje skokowy wzrost koerecji. Dodatkowo zauważyli, że zmieniając zawartość poszczególnych pierwiastków w stopie lub

kontrolując szybkość chłodzenia czy stosując obróbkę cieplno-ciśnieniową można sterować wielkością koercji.

Zmiana składu fazowego z RSC na roztwór stały RPC spowodowana jest wzrostem zawartości Al w stopach. Aluminium ma znacznie większy promień atomowy niż pierwiastki metali przejściowych w stopach i jest znane jako silny stabilizator fazy RPC w stopach średnio i wysokoentropowych [7].

Przeprowadzona obróbka cieplna w postaci izotermicznego wygrzewania badanych stopów w temperaturze 1000°C przez 1 godzinę nie spowodowała istotnych zmian w składzie fazowym stopów. Jedynie dla $x = 15$ wygrzewanie spowodowało zmianę proporcji występujących faz - zwiększenie udziału fazy RPC z 16% do 34% kosztem zmniejszenia zawartości fazy RSC. Pamiętać jednak należy, że zastosowana metoda szacowania procentowej zawartości faz w stopach obarczona jest znacznym błędem. W pracy Zhong Li [96] obserwowano przy pomocy krzywych termomagnetycznych podobną zależność, gdzie faza RSC ulega przemianie w fazę RPC w temperaturze 600-700 K, co bezpośrednio skutkuje wzrostem namagnesowania w tym zakresie temperatur.

W celu scharakteryzowania roztworów stałych RSC i RPC występujących w badanych stopach w stanie po odlaniu i po obróbce cieplnej, obliczono wartości parametrów sieci tych faz. Wyniki obliczeń parametru sieci dla roztworów stałych RSC występujących w badanych stopach nie wykazują znaczących różnic wraz ze zmieniającym się składem chemicznym stopów i praktycznie mieszczą się w granicach błędu pomiarowego. Można zauważyć, że w stopach, w których występuje roztwór stały RPC, jego parametr sieci maleje wraz ze wzrostem zawartości Al + Si.

Z kolei przeprowadzona obróbka cieplna stopów z serii $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ skutkowała jedynie zmniejszeniem wielkości parametru sieci roztworu stałego RPC dla $x = 25$, nie wpływając jakościowo na skład fazowy badanych stopów.

Reasumując wyniki uzyskane na podstawie dyfrakcyjnych badań rentgenowskich stwierdzić można, iż wytworzone w ramach niniejszej pracy stopy średnioentropowe wykazują się jedno- lub dwufazową strukturą złożoną z roztworów stałych o sieci RSC i/lub RPC, wykazujących stabilność składu fazowego przy wygrzewaniu w temperaturze 1000°C przez 1 godzinę.

Kolejnym etapem realizacji badań było przeprowadzenie obserwacji z wykorzystaniem mikroskopii świetlnej. Badania te pozwoliły na zaobserwowanie zmian w morfologii i wielkości ziaren w stopach po krystalizacji. Stopy trójskładnikowe, nie zawierające Al i Si, charakteryzowały się wielobocznymi, dużymi ziarnami, których wielkość

sięgała 200 mikrometrów. We wszystkich badanych seriach stopów dodatek 5% sumarycznej zawartości Al i Si skutkował istotnym rozdrobnieniem ziarna, do wielkości rzędu 50 mikrometrów. Jednocześnie zauważyć można, iż w stopach z dwóch serii o większej zawartości kobaltu ($\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5}$), ziarno było większe niż dla stopów z serii (FeNiCo). Wszystkie stopy zawierające 10 i 15% (Al+Si) wykazywały morfologię dendrytyczną, przy czym dla $x = 15$ dendryty były mniejsze, o rozmiarach rzędu kilkunastu mikrometrów. Zwiększenie sumarycznej zawartości aluminium i krzemu do 20 i więcej procent przyniosło istotną zmianę morfologii i wielkości ziaren. Zaobserwowano dalsze rozdrobnienie dendrytów. Układają się one w kształty przypominające gniazda lub płatki kwiatów. Podobne obserwacje można znaleźć w innych pracach z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) [94, 95].

Przeprowadzony proces wygrzewania stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ spowodował rozrost ziaren z około 20 μm do około 100 μm , przy zachowaniu wielobocznej morfologii ziaren ($x = 5$). Dla $x = 15$ stop zachował swój dendrytyczny charakter, natomiast największe zmiany zaobserwowano dla $x = 25$, gdzie wystąpił zanik drobnych dendrytów ułożonych w „płatki”, a pojawiły się wieloboczne ziarna o stosunkowo dużych rozmiarach wynoszących 50 – 150 μm .

Podsumowując wyniki obserwacji mikroskopowych stwierdzić można, iż skład chemiczny stopów istotnie wpływa na morfologie i wielkość ziaren. Wzrost zawartości kobaltu w stopach skutkuje rozrostem ziarna, natomiast zwiększenie sumarycznej zawartości (Al+Si) powoduje istotne rozdrobnienie mikrostruktury.

Wyniki obserwacji przeprowadzonych na elektronowym mikroskopie skaningowym doskonale potwierdzają rezultaty uzyskane za pomocą mikroskopu świetlnego:

- duże wieloboczne ziarna dla stopów nie zawierających Al i Si,
- zmiana morfologii na dendrytyczną w stopach zawierających aluminium i krzem,
- rozdrobnienie ziarna wraz ze wzrostem zawartości Al + Si, wraz ze zmianą kształtu dendrytów z wydłużonych na „płatki kwiatów”.

Przeprowadzona obróbka cieplna dla stopów $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ nie przyniosła istotnych zmian w mikrostrukturze stopów $x = 5$ i 15. Natomiast w przypadku stopu o największej zawartości Al i Si ($x = 25$), zaobserwowano zmiany analogiczne jak te obserwowane przy użyciu mikroskopu świetlnego, czyli pojawienie się wielobocznych ziaren o rozmiarach przekraczających 50 μm oraz zanik drobnych dendrytów.

Wykorzystując technikę EDS przeprowadzono analizę rozkładu pierwiastków w stopach oraz zbadano punktowe składy chemiczne dla wszystkich serii próbek. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem zawartości aluminium i krzemu występuje większa segregacja tych

pierwiastków. W stopach, w których występuje wyraźnie ukształtowana struktura dendrytyczna ($x = 10, 15$), Al + Si lokują się chętniej w przestrzeniach międzidendrytycznych. Zmiana kształtu dendrytów z wydłużonych na „płatki kwiatów” ($x = 25, 30$) powoduje, iż krzem nadal lokuje się chętniej w przestrzeniach międzidendrytycznych, natomiast aluminium – w dendrytach. W stopach o morfologii wielobocznych ziaren, pierwiastki rozłożone są równomiernie. Chan [93] w stopie $\text{FeNiCoAl}_{0,2}\text{Si}_{0,2}$ również zaobserwował znaczną segregację krzemu w przestrzeniach międzidendrytycznych. Po przeprowadzonej obróbce cieplnej stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5$ oraz $x = 25$ rozkład pierwiastków jest równomierny, co skorelowane jest z zanikiem drobnych dendrytów i pojawieniem się wielobocznych ziaren. Natomiast dla $x = 15$ widoczna jest niewielka segregacja aluminium w dendrytach, co zgadza się z punktową analizą składu chemicznego oraz z obserwacjami mikroskopowymi.

Następny etap badań polegał na określeniu wpływu składu chemicznego na właściwości mechaniczne stopów po odlaniu, w tym celu przeprowadzono pomiary twardości. Z pomiarów tych wynika, że wraz ze zwiększeniem zawartości aluminium i krzemu zwiększa się twardość z około 100 HV do około 600 HV. Zmiana stosunku pierwiastków Fe/Ni/Co oraz Al/Si nie wpływa znacząco na wynik pomiaru twardości. Gwałtowne zwiększenie twardości dla $x \geq 15$ wynika ze zmiany składu fazowego z RSC na RPC, która spowodowana jest zwiększeniem koncentracji aluminium. Podobne wyniki obserwowali Li [57] oraz Kao [70], gdzie wraz ze zwiększeniem koncentracji aluminium w stopach $\text{FeCoNi}(\text{MnAl})_x$ oraz $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ twardość wzrosła kilkakrotnie wraz z pojawieniem się drugiej fazy RPC. Dodatkowym czynnikiem wpływającym na wzrost twardości jest rozdrobnienie mikrostruktury, który można zauważyć na podstawie obserwacji mikroskopowych.

Przeprowadzona obróbka cieplna spowodowała wzrost twardości dla stopu zawierającego 15% (Al + Si). Spowodowane jest to zwiększeniem udziału fazy RPC w wyniku przeprowadzonego procesu wygrzewania. Podobne rezultaty w swojej pracy [96] otrzymał Li, gdzie obserwowano przemianę fazy RSC w fazę RPC w temperaturze 600-700 K. Zwiększenie stosunku fazy RPC do fazy RSC spowodowało wzrost twardości.

Badania właściwości magnetycznych obejmowały zarejestrowanie pętli histerezy magnetycznej, na podstawie których wyznaczono wartości magnetyzacji nasycenia i pola koercji dla wszystkich czterech serii próbek. Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzić można, że wszystkie badane stopy wykazują namagnesowanie nasycenia w zakresie od około 170 emu/g (dla $x = 0$) do około 90 emu/g (dla $x = 30$). Zmniejszająca się wartość

namagnesowania nasycenia wraz ze wzrostem zawartości (Al + Si) jest konsekwencją wzrostu udziału składników niemagnetycznych w badanych materiałach. Stopy z grupy $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ i $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ wykazują wyższe wartości namagnesowania wskutek większej zawartości kobaltu podwyższającego magnetyzację.

Natomiast wyniki pomiarów wartości pola koercji dla wszystkich badanych stopów oscylują wokół 1000 A/m, za wyjątkiem stopów zawierających sumarycznie 15 % (Al + Si), gdzie z wyników XRD dla tych stopów potwierdzono budowę dwufazową RSC + RPC, a obserwacje mikroskopowe uwiarykowały najlepiej spośród wszystkich badanych stopów ukształtowaną drobnokrystaliczną mikrostrukturę o morfologii dendrytycznej. Dlatego też obserwowany skokowy, prawie trzykrotny wzrost wartości koercji, spowodowany może być utrudnionym ruchem ścian domenowych hamowanych na wydłużonych w uprzywilejowanym kierunku dendrytach.

Przeprowadzona obróbka cieplna nie spowodowała drastycznych zmian właściwości magnetycznych stopów z serii $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$. Charakter zmian magnetyzacji i koercji w funkcji zawartości (Al+Si) jest podobny, a obserwowane różnice ilościowe wynikać mogą ze zmian w morfologii i wielkości ziaren.

Dalsze informacje związane z budową magnetyczną badanych stopów i ich korelacją z mikrostrukturą, przyniosły obserwacje z wykorzystaniem mikroskopu sił atomowych, wykonane w trybie topograficznym i magnetycznym. Stwierdzono, że obraz magnetyczny wykazuje bardzo dobrą korelację z obrazem topograficznym, a w szczególności zaobserwowano:

- dla $x = 5$ duże równoosiowe ziarna, granice których powodują jedynie nieznaczne zakłócenia struktury domenowej;
- istnienie barier dla pola magnetycznego w stopie $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 15$, wywołane ukierunkowaniem struktury dendrytycznej oraz jej znaczącym zróżnicowaniem;
- dla $x = 25$ zróżnicowanie pola magnetycznego w każdym z trzech widocznych ziaren.

Ostatnią z zastosowanych technik badawczych była transmisyjna mikroskopia elektronowa TEM. Do badań wybrano trzy próbki z serii $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5, 15$ oraz 25. Wyniki z TEM ukazały kontrast dyfrakcyjny związany z defektami czy orientacją ziaren. Dla stopów $x = 5$ oraz $x = 25$ zaobserwowano wyraźne granice pomiędzy różnie zorientowanymi względem siebie ziarnami. Natomiast dla $x = 15$ zauważono wyraźną granicę która oddziela część dendrytu od przestrzeni międzydendrytycznej. Wyniki z badań w trybie dyfrakcyjnym dla wszystkich trzech próbek są charakterystyczne dla jednofazowej struktury.

Dla $x = 5$, oraz $x = 15$ jest to struktura regularnie ściennie centrowana (RSC) w kierunku $[101]$ dla $x = 5$, oraz w kierunku $[001]$ dla $x = 15$, natomiast dla $x = 25$ jest to struktura regularnie przestrzennie centrowana (RPC) w kierunku $[001]$. Z badań XRD wynika, że stop $x = 15$ wykazuje mieszaninę faz RSC+RPC, gdzie oszacowany udział fazy RSC wynosi 84%. Badanie dyfrakcyjne obejmuje zdecydowanie mniejszy obszar próbki niż informacja zebrana z pomiarów dyfrakcyjnych, dlatego istnieje prawdopodobieństwo otrzymania jednofazowej struktury RSC zamiast dwufazowej RSC+RPC.

7. Wnioski

Celem badań zrealizowanych w ramach niniejszej rozprawy było wytworzenie wieloskładnikowych stopów typu FeNiCoAlSi oraz ich charakterystyka pod kątem składu fazowego, mikrostruktury oraz właściwości mechanicznych i magnetycznych. Badaniom poddano cztery serie stopów o zmiennej zawartości pierwiastków magnetycznych (Fe, Ni, Co) oraz różnych proporcjach pierwiastków niemagnetycznych (Al, Si), co dało łączną liczbę 26 przebadanych stopów. W toku badań zastosowano wiele technik badawczych pozwalających na pełną charakterystykę badanych stopów (dyfrakcja rentgenowska, mikroskopia świetlna, skaningowa mikroskopia elektronowa SEM z analizą składu chemicznego EDS, transmisyjna mikroskopia elektronowa TEM, mikroskopia sił atomowych AFM, pomiary twardości, pomiary właściwości magnetycznych VSM).

Wyniki przeprowadzonych w niniejszej rozprawie obliczeń parametrów termodynamicznych i wielkości charakteryzujących wieloskładnikowe stopy, jak również uzyskane wyniki badań pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

1. według powszechnie przyjmowanych kryteriów, wszystkie zaprojektowane i wytworzone wieloskładnikowe stopy należą do grupy stopów średnioentropowych, ponieważ kluczowy parametr jakim jest entropia konfiguracyjna ΔS jest mniejszy niż $1,5 R$ (R – stała gazowa); dwa kolejne parametry, tj. entalpia mieszania ΔH i parametr Ω (łączący w sobie entropię, entalpię i temperaturę topnienia) spełniają kryteria stopów wysokoentropowych (ΔH w przedziale od -25 do 0 kJ/mol, $\Omega > 1,1$), z kolei parametr δ , odzwierciedlający różnice w wielkości promieni atomowych, spełnia kryteria stopów wysokoentropowych tylko dla składów o sumarycznej zawartości Al i Si nie przekraczającej 10% at.;
2. badania potwierdziły, iż parametr VEC (koncentracja elektronów walencyjnych) nie zawsze może być dobrym wskaźnikiem do charakteryzowania stopów o wysokiej entropii – dla wszystkich badanych stopów wielkość VEC przekracza 8, co powinno skutkować powstawaniem w stopach jednofazowej struktury roztworu stałego o sieci RSC;
3. dyfrakcyjna analiza fazowa wykazała, że równomolowy stop wyjściowy oraz wszystkie stopy zawierające sumarycznie 5 i 10% at. aluminium i krzemu wykazują jednofazową strukturę roztworu stałego RSC (tj. spełniają kryterium VEC), natomiast stopy zawierające

20, 25 i 30% at. Al + Si charakteryzują się jednofazową strukturą roztworu stałego RPC; w stopach zawierających 15% at. aluminium i krzemu zaobserwowano dwufazową strukturę RSC + RPC; dodać należy, że większy udział fazy RPC występował w stopach o zwiększonej zawartości kobaltu;

4. przeprowadzone metodą Nelsona-Rileya obliczenia wielkości parametrów sieci obu roztworów stałych (około 3,58 Å i 2,84 Å, odpowiednio dla faz RSC i RPC) wykazały ich stosunkowo niewielki przedział zmienności wynikający z różnic w składzie chemicznym, z reguły mieszczący się w granicach błędu;

5. obserwacje przeprowadzone za pomocą mikroskopu świetlnego i skaningowego mikroskopu elektronowego wykazały silną zależność wielkości i morfologii ziaren w stopie od jego składu chemicznego, głównie zawartości aluminium i krzemu; stopy wyjściowe typu FeNiCo wykazywały duże (nawet 200 µm) wieloboczne ziarna, natomiast dodanie Al i Si do stopu skutkowało morfologią dendrytyczną, przy czym charakter i wielkość dendrytów zmieniała się, od typowych wydłużonych dendrytów dla 10 i 15% at. Al + Si, po drobne dendryty ułożone w „gniazda” (30% aluminium i krzemu);

6. analiza EDS ujawniła, że w badanych stopach występuje segregacja aluminium i krzemu, tym większa, im większa zawartość tych pierwiastków w stopach i lokują się głównie w przestrzeniach międzidendrytycznych;

7. badania właściwości magnetycznych, obejmujące pomiary koercji H_c i magnetyzacji nasycenia M_s , wykazały wysokie wartości magnetyzacji rzędu 170 emu/g dla stopów wyjściowych FeNiCo, typowe dla miękkich magnetyków, obniżające się monotonicznie do wartości 90 emu/g dla sumarycznej zawartości Al + Si w stopie wynoszącej 30% at.; z kolei wyniki pomiarów pola koercji dla wszystkich stopów oscylowały wokół 1000 A/m, za wyjątkiem stopów zawierających sumarycznie 15% at. Al + Si, o dwufazowej budowie RSC + RPC, dla których nastąpił wzrost koercji do 3000 A/m; spadek magnetyzacji wynika ze wzrostu zawartości pierwiastków niemagnetycznych w stopie, natomiast prawie trzykrotny wzrost koercji spowodowany jest utrudnionym ruchem ścian domenowych; uzyskane wartości koercji na poziomie 3000 A/m pozwalają na zaliczenie tych stopów do materiałów magnetycznie półtwardych;

8. wykorzystanie mikroskopu sił atomowych i porównanie obrazu zarejestrowanego w trybie topograficznym i magnetycznym pozwoliło na potwierdzenie, iż skokowy wzrost koercji w stopie zawierającym 15% at. aluminium i krzemu spowodowany może być zakłóceniami pola magnetycznego wywołanymi wydłużonymi dendrytami, stanowiącymi tzw. barierę magnetyczną;

9. przeprowadzone pomiary twardości wykazały, że w obrębie każdej badanej grupy stopów, wraz ze wzrostem zawartości aluminium i krzemu następuje bardzo znaczny wzrost twardości, z poziomu 100HV aż do 600HV; wzrost ten wynika zarówno ze zmiany składu fazowego (z roztworu stałego RSC na RPC), jak i z rozdrobnienia mikrostruktury;

10. obróbka cieplna (wyrzewanie izotermiczne w 1000°C przez 1 h) przeprowadzona dla trzech wybranych stopów z serii $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5, 15$ i 25 , nie przyniosła istotnych zmian w składzie fazowym i wielkości parametru sieci roztworów RSC i RPC; na ogół zachowana została dendrytyczna morfologia ziaren, przy nieznacznym zmniejszeniu segregacji aluminium i krzemu; zmiany właściwości magnetycznych (magnetyzacja, koercja) w stopach po obróbce cieplnej wykazywały podobny charakter zmian w funkcji zawartości aluminium i krzemu jak stopy nie poddane wygrzewaniu.

Reasumując, stwierdzić można, iż wytworzone i przebadane w ramach niniejszej rozprawy wieloskładnikowe stopy typu FeNiCoAlSi , o zmiennej zawartości pierwiastków magnetycznych (Fe, Ni, Co) i niemagnetycznych (Al, Si), wykazują zróżnicowany skład fazowy, morfologię i wielkość ziaren, istotny przedział zmian twardości oraz szerokie spektrum właściwości magnetycznych, co może w przyszłości zaowocować ich zastosowaniem w wybranych obszarach, szczególnie tam, gdzie oczekiwane są półtwarde właściwości magnetyczne, przy jednoczesnych dobrych właściwościach mechanicznych.

Bibliografia

- [1] Lucas M.S.; Mauger L.; Munoz J.A.; Xiao Y.; Sheets A.O.; Semiatin S.L.; Horwath J.; Turgut Z. Magnetic and vibrational properties of high-entropy alloys. *J. Appl. Phys.* 2011, 109, 07E307.
- [2] Li P.P.; Wang A.D.; Liu C.T. A ductile high entropy alloy with attractive magnetic properties, *J. Alloy. Compd.* 2017, 694, 55–60.
- [3] Cullity B.D.; Graham C.D.; *Introduction to Magnetic Materials*, first ed., AddisonWesley, Reading, 1972.
- [4] Inoue A.; Shen B.L.; Koshiba H.; Kato H.; Yavari A.R.; Ultra-high strength above 5000 MPa and soft magnetic properties of Co–Fe–Ta–B bulk glassy alloys, *Acta Mater.* 2004, 52, 1631–1637.
- [5] McHenry M.E.; Laughlin D.E.; Nano-scale materials development for future magnetic applications, *Acta Mater.* 2000, 48, 223–238.
- [6] Herzer G.; Modern soft magnets: amorphous and nanocrystalline materials, *Acta Mater.* 2013, 61, 718–734.
- [7] Zhang Y.; Sharma P.; Yodoshi N.; Makino A.; Production of a magnetic material with the ability to change from very soft to semi-hard magnetic, *Journal of Applied Physics*, 2015, 117, 17E507
- [8] Gao M.C.; Miracle D.B.; Maurice D.; Yan X.; Zhang Y.; Hawk J.A. High-Entropy functional materials, *J. Mater. Res.* 2018, 33, 3138–3155.
- [9] Yeh J.W.; Physical Metallurgy of High-Entropy Alloys, *The Journal of The Minerals*, 2015, 67, 2254–2261.
- [10] Guo S.; Hu Q.; Ng C.; Liu C.T.; More than entropy in high-entropy alloys: Forming solid solutions or amorphous phase, *Intermetallics*, 2013, 41, 96-103.
- [11] Da Silveira G.; Slack N. Exploring the trade-off concept. *Inter. J. Oper. Prod. Manage.* 2001, 21, 949–964.
- [12] Li Z.; Qi J.; Li Z.; Li H.; Xu H.; Bai G.; Liu X.; Zhang X. Effect of grain and phase boundaries on soft magnetic properties of FeCoNiAlSi high-entropy alloys, *Mater. Lett.* 2021, 297, 129965.
- [13] Cantor B.; Chang I.T.H.; Knight P.; Vincent A.J.B.; Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Mater Sci Eng, A.* 2004, 375–377, 213–218.

- [14] Cantor B.; High-entropy alloys. In: Buschow KHJ.; Cahn RW.; Flemings MC.; Ilschner B.; Kramer EJ.; Mahajan S.; Veyssiere P.; editors. Encyclopedia of materials: science and technology. ISBN 978-0-08-043152-9 (last update October 2011).
- [15] Greer AL.; Confusion by design. *Nature*, 1993, 366, 303.
- [16] Ma D.; Tan H.; Zhang Y.; Li Y.; Correlation between glass formation and type of eutectic coupled zone in eutectic alloys. *Mater Trans.* 2003, 44(10), 2007–2010.
- [17] Takeuchi A.; Chen N.; Wada T.; Yokoyama Y.; Kato H.; Inoue A.; et al. Pd₂₀Pt₂₀Cu₂₀Ni₂₀P₂₀ high-entropy alloy as a bulk metallic glass in the centimeter. *Intermetallics*, 2011, 19(10), 1546–1554.
- [18] Zhao K.; Xia XX.; Bai HY.; Zhao DQ.; Wang WH.; Room temperature homogeneous flow in a bulk metallic glass with low glass transition temperature. *Appl Phys Lett*, 2011, 98, 141913.
- [19] Gao XQ.; Zhao K.; Ke HB.; Ding DW.; Wang WH.; Bai HY.; High mixing entropy bulk metallic glasses. *J Non-Cryst Solids*, 2011, 357, 3557–3560.
- [20] Zhou YJ.; Zhang Y.; Wang YL.; Chen GL.; Solid solution alloys of AlCoCrFeNiTi_x with excellent room-temperature mechanical properties. *Appl Phys Lett*, 2007, 90(18), 181904.
- [21] Wang XF.; Zhang Y.; Qiao Y.; Chen GL.; Novel microstructure and properties of multicomponent CoCrCuFeNiTi_x alloys. *Intermetallics*, 2007, 15(3), 357–362.
- [22] Senkov ON.; Wilks GB.; Scott JM.; Miracle DB.; Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys. *Intermetallics*, 2011, 19, 698–706.
- [23] Górecki K.; Praca doktorska: Wytwarzanie i charakterystyka nowych, wysokoentropowych stopów z układu Al-Ti-Co-Ni-Fe, Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, 2018.
- [24] Zuo T.T.; Yang X.; Liaw P.K.; Zhang Y.; Influence of Bridgman solidification on microstructures and magnetic behaviors of a non-equiatomic FeCoNiAlSi high-entropy alloy. *Intermetallics*, 2015, 67, 171.
- [25] Zhang Y.; Zuo T.T.; Tang Z.; Gao M.C.; Dahmen K.A.; Liaw P.K.; Lu Z.P.; Microstructures and properties of high entropy alloys, *Progress in Materials Science*, 2014, 61, 11.
- [26] Senkov O.N.; Senkova S.V.; Miracle D.B.; Woodward C.; Mechanical properties of low-density, refractory, multi-principal element alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr system, *Materials Science and Engineering: A*, 2013, 565, 51-62.

- [27] Guo S.; Ng S.; Luan J.; Shi S.; Liu C.T.; Entropy-driven phase stability and slow diffusion kinetics in an $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$, *Intermetallics*, 2012, 31, 165-172.
- [28] Biesiekierski A.; Wang J.; Gepreel M.A.; Wen C. A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys. *Acta Biomater.* 2012, 8, 1661–1669.
- [29] Chen Y.H.; Chuang W.S.; Huang J.C.; Wang X.; Chou H.S.; Lai Y.J.; Lin P.H.; On the bio-corrosion and biocompatibility of TiTaNb medium entropy alloy films. *Appl. Surf. Sci.* 2020, 508, 145307.
- [30] Lai B.W.; Chang Y.Y.; Shieh T.M.; Huang H.L.; Biocompatibility and microstructure-based stress analyses of TiNbZrTa composite films. *Materials*, 2022, 15, 29.
- [31] Tüten N.; Canadinc D.; Motallebzadeh A.; Bal B.; Microstructure and tribological properties of TiTaHfNbZr high entropy alloy coatings deposited on Ti–6Al–4V substrates. *Intermetallics* 2019, 105, 99–106.
- [32] Peighambardoust N.S.; Alamdari A.A.; Unal U.; Motallebzadeh A.; In vitro biocompatibility evaluation of $\text{Ti}_{1.5}\text{ZrTa}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{Hf}_{0.5}$ refractory high-entropy alloy film for orthopedic implants: Microstructural, mechanical properties and corrosion behavior. *J. Alloys Compd.* 2021, 883, 160786.
- [33] Chen Y.I.; Chen C.Y.; Chang L.C.; Kai W.; Characterization of cosputtered NbTaMoW films. *J. Mater. Res. Technol.* 2021, 15, 1090–1099.
- [34] Bielawski R.; Rządowski W.; Augustyn S.; Pyrzanowski P.; Nowoczesne materiały stosowane w konstrukcjach lotniczych – wybrane problemy oraz kierunki rozwoju, *Zeszyty Naukowe Politechniki Rzeszowskiej* 291, *Mechanika* 87, 2015.
- [35] Balicki W.; Korczewski Z.; Szczeciński S.; Główne kierunki rozwoju i zastosowań turbinowych silników spalinowych, *Zeszyty Naukowe Akademii Marynarki Wojennej*, 2008.
- [36] Dheyaa K.; Sliding friction and wear behaviour of high entropy alloys at room and elevated temperatures, University of North Texas, 2016.
- [37] Yeh J.W.; Recent progress in high-entropy alloys, *Annales de Chimie – Science des Materiaux*, 2006.
- [38] Yeh J.W.; Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys, *The Journal of The Minerals*, 2013, 65, 1759–1771
- [39] Zhang Y.; Zuo T.T.; Tang Z.; Gao M. C.; Dahmen K. A.; Liaw P. K.; Ping Z.; Progress in Materials Science Microstructures and properties of high-entropy alloys, *Prog. Mater. Sci.*, 2014, 61, 1-93.
- [40] Martyushev L.M.; Seleznev V.D.; Maximum entropy production principle in physics, chemistry and biology. *Phys Rep.* 2006, 426, 1–45.

- [41] Li C.; Li J.; C.; Zhao M.; Jiang Q.; Effect of alloying elements on microstructure and properties of multiprincipal elements high-entropy alloys. *J. Alloys Compd.* 2009, 475, 752–757.
- [42] Yeh J.W.; Physical Metallurgy of High-Entropy Alloys, *The Journal of The Minerals*, 2015, 67, 2254–2261.
- [43] Yeh J.W.; Chang S.Y.; Der Hong Y.; Chen S.K.; Lin S.J.; Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of Cu-Ni-Al-Co-Cr-Fe-Si alloy systems with multi-principal elements, *Materials Chemistry and Physics*, 2007, 103, 41-46.
- [44] Tsai K.Y.; Tsai M.H.; Yeh J.W.; Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys, *Acta Materialia*, 2013, 61, 4887-4897.
- [45] Bhattacharjee P.P.; Sathiaraj G.D.; Zaid M.; Gatti J.R.; Lee C.; Tsai C.W.; et al., Microstructure and texture evolution during annealing of equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy, *J. Alloys Compd.* 2014, 587, 544-552.
- [46] Sathiaraj G.D.; Bhattacharjee P.P.; Analysis of microstructure and microtexture during grain growth in low stacking fault energy equiatomic CoCrFeMnNi high entropy and Ni-60 wt.%Co alloys, *J. Alloys Compd.* 2015, 637, 267-276.
- [47] Reddy S.R.; Ahmed M.Z.; Sathiaraj G.D.; Bhattacharjee P.P.; Effect of strain path on microstructure and texture formation in cold-rolled and annealed FCC equiatomic CoCrFeMnNi high entropy alloy, *Intermetallics*. 2017, 87, 94-103.
- [48] Wani I.S.; Sathiaraj G.D.; Ahmed M.Z.; Reddy S.R.; Bhattacharjee P.P.; Evolution of microstructure and texture during thermo-mechanical processing of a two phase AlasCoCrFeMnNi high entropy alloy. *Mater. Charact.* 2016, 118, 417-424.
- [49] Sathiaraj G.D.; Tsai C.W.; Yeh J.W.; Jahazi M.; Bhattacharjee P.P.; The effect of heating rate on microstructure and texture formation during annealing of heavily cold-rolled equiatomic CoCrFeMnNi high entropy alloy. *J. Alloys Compd.* 2016, 688, 752-761.
- [50] Cullity B.D.; Stock S.R.; Elements of X-ray diffraction, 3. ed., Pearson Education, Harlow, 2014.
- [51] Yeh J.W.; Chen S.K.; Lin S.J.; Gan J.Y.; Chin T.S.; Shun T.T.; Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Adv Eng Mater* 2004, 6(5), 299–303.
- [52] Tsai K.Y.; Tsai M.H.; Yeh J.W.; Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys, *Acta Materialia*, 2013, 61(13), 4887 – 4897.

- [53] Svensson D.O.; High Entropy Alloys: Breakthrough Materials for Aero Engine Applications ? High Entropy Alloys : Breakthrough Materials for Aero Engine Applications ?, Diploma work in the Master programme Applied Physics, 2015.
- [54] Yang X.; Zhang Y.; Prediction of high-entropy alloys stabilized solid-solution in multi-component alloys, *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 132, 233-238.
- [55] Zhang Y.; Zuo T.T.; Tang Z.; Gao M.C.; Dahmen K.A.; Liaw P.K.; Lu Z.P.; Microstructures and properties of high entropy alloys, *Progress in Materials Science*, 2014, 61, 7-8.
- [56] Ranganathan S.; Alloyed pleasures: multimetallic cocktails. *Curr Sci* 2003, 8, 1404–1406.
- [57] Kao Y.F.; Chen T.J.; Chen S.K.; Yeh J.W.; Electrical, magnetic, and hall properties of $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ high-entropy alloys. *J Alloy Compd.* 2011, 509, 1607–1614.
- [58] Shun, T. T. & Du, Y. C. Microstructure and tensile behaviors of FCC $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$ high entropy alloy. *J. Alloys Compd.* 2009, 479, 157–160.
- [59] Yeh J.W.; Recent progres in high-entropy alloys, *Annales de Chimie – Science des Materiaux*, 2006, 31(6), 633-648.
- [60] Dheyaa K.; Sliding friction and wear behaviour of high entropy alloys at room and elevated temperatres, University of North Texas, 2016.
- [61] Cantor B.; Chang I.T.H.; Knight P.; Vincent A.J.B.; Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, *Materials Science and Engineering A*, 2004, 375-377, 213-218.
- [62] Yeh J.W.; Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys, *The Journal of The Minerals*, 2013, 65, 1759–1771.
- [63] Zhang Y.; Yang X.; Liaw P.K.; Alloy Design and properties Optimization og High-Entropy Alloys, *The Journal of The Minerals*, 2012, 64, 830-838.
- [64] Górecki K.; Bała P.; Kozieł T.; Cios G.; Necessary thermodynamics factors to obtain simple solid solutions in high-entropy alloys from Al-Ti-Co-Ni-Fe system, *Archives of Metallurgy and Materials*, 2017, 62, 2141-2145.
- [65] Guo S.; Lu Ng.J.; Liu C.T.; Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys, *Journal of Applied Physics*, 2011, 109, 103505.
- [66] Paulia A.; Georgatis E.; Lekatou A.; Karantzaliset A.E.; Microstructure and wear behaviour of a refractory high entropy alloy, *IJRMHM*, 2016, 57, 50-63.

- [67] Wu Z.; Troparevsky M.C.; Gao Y.F.; Morris J.R.; Stocks G.M.; Bei H.; Phase stability, physical properties and strengthening mechanisms of concentrated solid solution alloys, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2017, 21, 267-284.
- [68] Wu Y.D.; Cai Y.H.; Chen X.H.; Wang T.; Si J.J.; Wang L.; Wang Y.D.; Hui X.D.; Phase composition and solid solution strengthening effect in TiZrNbMoV high-entropy alloys, *Materials & Design*, 2015, 83, 651-660.
- [69] Murty B.S.; Yeh J.W.; Ranganathan S.; High entropy alloys, 2014..
- [70] Li P.; Wang A.; Liu C.T.; Composition dependence of structure, physical and mechanical properties of FeCoNi(MnAl)_x high entropy alloys, *Intermetallics*, 2017, 87, 21-26.
- [71] Zhou X.J.; Zhang Y.; Wang Y.L.; Chen G.L.; Solid solution alloys of AlCoCrFeNiTi_x with excellent room-temperature mechanical properties, *Applied Physics Letters*, 2007, 90(18), 181904-181904.
- [72] Yeh J.W.; Chen Y.L.; Lin S.J.; Chen S.K.; High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation, *Materials Science Forum*, 2007, 560, 1-9.
- [73] Wang Y.P.; Li B.S.; Fu H.Z.; Solid solution or intermetallics in a high-entropy alloy. *Adv. Eng. Mater.* 2009, 11, 641–644.
- [74] Lucas M.S.; Mauger L.; Magnetic and vibrational properties of high-entropy alloys. *J. Appl. Phys.* 2011, 109, 07E307.
- [75] Cao T.; Shang J.; Zhao J.; Cheng C.; Wang R.; Wang H.; The influence of Al elements on the structure and the creep behaviour of Al_xCoCrFeNi high entropy alloys, *Materials Letters*, 2016, 164, 344-347.
- [76] Wu Y.D.; Cai Y.H.; Wang J.J.; Zhu S.J.; Wang Y.D.; Hui X.D.; A refractory Nb₂₅Nb₂₅Ti₂₅Zr₂₅ high-entropy alloy with excellent structural stability and tensile properties, *Materials Letters*, 2014, 130, 277-280.
- [77] Senkov O.N.; Senkova S.V.; Miracle D.B.; Woodward C.; Mechanical properties of low-density, refractory, multi-principal element alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr system, *Materials Science and Engineering: A*, 2013, 565, 51-62.
- [78] Liu Y.; Zhang Y.; Zhang H.; Wang N.; Chen X.; Zhang H.; Li Y.; Microstructure and mechanical properties of refractory HfMo_{0.5}NbTiV_{0.5}Si_x high-entropy composites, *Journal of Alloys and Compounds*, 2017, 694, 869-876.
- [79] Han Z.D.; Luan H.W.; Liu X.; Chen N.; Li X.Y.; Shao Y.; Yao K.F.; Microstructures and mechanical properties of Ti_xNbMoTaW refractory high-entropy alloys, *Materials Science and Engineering A*, 2018, 712, 380-385.
- [80] Faraday M.; Experimental Re-searches, tom HI, 1839, s. 497

- [81] Pauli W.; Paramagnetyzm zdegenerowanego gazu, *Z Physik*, 1926, 41, 81-102.
- [82] Gorter E.W.; Nasycenie Magnetyzacja i chemia krystaliczna tlenków ferrymagnetycznych, *Philips Tech Rev*, 1954, 9, 295-443.
- [83] Neel L.; Teoria stałego paramagnetyzmu. Zastosowanie do manganu, *Compt Rend*, 1936, 203, 304-306; Właściwości magnetyczne ferrytów: ferrymagnetyzm i antyferromagnetyzm, *Ann Phys*, 1948, 3, 137-198.
- [84] Swoboda T. J.; Cloud W. H.; Either T. A.; Sadler M. S.; Jarrett H. S.; Exchange Inversion in Mn,Cr,Sb, *Phys Rev Letters*, 1960, 4, 509.; AIEE Conference on Magnetism and Magnetic Materials (Konferencja AIEE na temat magnetyzmu i materiałów magnetycznych), Nowy Jork, 1960
- [85] Honda H.; Kaya S.; Magnetyzacja monokryształów żelaza, *Sci Rept Tohoku Univ*, 1926, 15, 721- 753.
- [86] Kaya S.; O namagnesowaniu monokryształów niklu, *Sci Rept Tohoku Univ*, 1928, 17, 639-663.
- [87] Kaya S.; O namagnesowaniu monokryształów kobaltu, *Sci Rept Tohoku Univ*, 1928, 17, 1157-1177
- [88] Bitter F.; O niejednorodnościach w namagnesowaniu materiałów ferromagnetycznych, *Phys Rev*, 1931, 38, 1903-1905.
- [89] Leonowicz M.; Wysocki J.; Współczesne magnesy, Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 2005.
- [90] Cullity B.D; Graham C.D.; Introduction to Magnetic Materials, Second Edition, 2009.
- [91] Zhang Y.; Zhang M.; Li D.; Zuo T.; Zhou K.; Gao M.C.; Sun B.; Shen T.; Compositional Design of Soft Magnetic High Entropy Alloys by Minimizing Magnetostriction Coefficient in $(\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.2})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ System, 2019, 9(3), 382
- [92] Zuo T.; Ren S.; Liaw P.K.; Zhang Y.; Processing effects on the magnetic and mechanical properties of $\text{FeCoNiAl}_{0.2}\text{Si}_{0.2}$ high entropy alloy, 2013, 20, 549–555.
- [93] Chen C.; Zhang H.; Fan Y.; Wei R.; Zhang W.; Wang T.; Zhang T.; Wu K.; Li F.; Guan S.; Jiang J.; Improvement of corrosion resistance and magnetic properties of $\text{FeCoNiAl}_{0.2}\text{Si}_{0.2}$ high entropy alloy via rapid-solidification, 2020, 122, 106778.
- [94] Zhang Y.; Zuo T.; Cheng Y.; Liaw P.K. High-entropy alloys with high saturation magnetization, electrical resistivity, and malleability. *Sci. Rep.* 2013, 3, 1455.
- [95] Zhou K.X.; Sun B.R.; Liu G.Y.; Li X.W.; Xin S.W.; Liaw P.K.; Shen T.D.; FeCoNiAlSi high entropy alloys with exceptional fundamental and application-oriented magnetism, 2020, 122, 106801

- [96] Li Z.; Wang C.; Yu L.; Gu Y.; Pan M.; Tan X.; Xu H.; Magnetic Properties and Microstructure of $\text{FeCoNi}(\text{CuAl})_{0.8}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.10$) High-Entropy Alloys, 2018, 20(11), 872.
- [97] Deng Q.; Tang Y.; Tan Y.; Tan X.; Yang Y.; Xu H.; Effect of grain boundary character distribution on soft magnetic property of face-centered cubic $\text{FeCoNiAl}_{0.2}$ medium-entropy alloy, *Materials Characterization*, 2020, 159, 110028.
- [98] Wei R.; Sun H.; Chen C.; Han Z.; Li F.; Effect of cooling rate on the phase structure and magnetic properties of $\text{Fe}_{26.7}\text{Co}_{28.5}\text{Ni}_{28.5}\text{Si}_{4.6}\text{B}_{8.7}\text{P}_3$ high entropy alloy, 2017, 435, 184-186.
- [99] Wei R.; Tao J.; Sun H.; Chen C.; Sun G.W.; Li F.S.; Soft magnetic $\text{Fe}_{26.7}\text{Co}_{26.7}\text{Ni}_{26.6}\text{Si}_9\text{B}_{11}$ high entropy metallic glass with good bending ductility, 2017, 197, 87-89.
- [100] Li P.P.; Wang A.D.; Liu C.T.; Composition dependence of structure, physical and mechanical properties of $\text{FeCoNi}(\text{MnAl})_x$ high entropy alloys. *Intermetallics* 2017, 87, 21–26.
- [101] Li P.P.; Wang A.D.; Liu C.T.; A ductile high entropy alloy with attractive magnetic properties. *J. Alloys Compd.* 2017, 694, 55–60.
- [102] Shang C.; Axinte E.; Ge W.; Zhang Z.; Wang Y.; High-entropy alloy coatings with excellent mechanical, corrosion resistance and magnetic properties prepared by mechanical alloying and hot pressing sintering. *Surf. Interfaces* 2017, 9, 36–43.
- [103] Zhang Q.; Xu H.; Tan X.H.; Hou X.L.; Wu S.W.; Tan G.S.; Yu L.Y.; The effects of phase constitution on magnetic and mechanical properties of $\text{FeCoNi}(\text{CuAl})_x$ ($x = 0-1.2$) high-entropy alloys. *J. Alloys Compd.* 2017, 693, 1061–1067.
- [104] Li Z.; Xu H.; Gu Y.; Pan M.X.; Yu L.Y.; Tan X.H.; Hou X.L.; Correlation between the magnetic properties and phase constitution of $\text{FeCoNi}(\text{CuAl})_{0.8}\text{Ga}_x$ ($0 \leq x \leq 0.08$) high-entropy alloys. *J. Alloys Compd.* 2018, 746, 285–291.
- [105] Liu L.; Zhu J.B.; Zhang C.; Li J.C.; Jiang Q.; Microstructure and the properties of FeCoCuNiSn_x high entropy alloys. *Mater. Sci. Eng. A* 2012, 548, 64–68.
- [106] Zuo T.; Gao M.C.; Ouyang L.; Yang X.; Cheng Y.; Feng R.; Chen S.; Liaw P.K.; Hawk J.A.; Zhang Y.; Tailoring magnetic behavior of CoFeMnNiX ($X = \text{Al, Cr, Ga, and Sn}$) high entropy alloys by metal doping. *Acta Mater.* 2017, 130, 10–18.
- [107] Zhang Y.; Zuo T.T.; Cheng Y.Q.; Liaw P.K.; High-entropy alloys with high saturation magnetization, *Sci. Rep.* 2015, 3, 11335e11338

Spis rysunków

Rysunek 1. Schematyczne układy stopów trzy- i cztero- składnikowych, pokazujące obszary wykresu fazowego, które są stosunkowo dobrze znane na obrzeżach (zaznaczone na zielono) oraz mniej znane pośrodku (zaznaczone na białym) [13].....	11
Rysunek 2. Typy struktur krystalicznych występujących w stopach średnio i wysokoentropowych [38].....	12
Rysunek 3. Schematyczny wykres energii potencjalnej sieci, podczas migracji atomu niklu w trzech różnych materiałach [13].....	14
Rysunek 4. Mikrostruktury stopu odlewowego CuCoNiCrAlFe [51].....	15
Rysunek 5. Efekt odkształcenia sieci w stopach wieloskładnikowych [53]	16
Rysunek 6. Schematyczny obraz zniekształcenia sieci krystalicznej będącego efektem dyfrakcji Bragga: a) idealna sieć krystaliczna z takimi samymi atomami b) sieć odkształcona składająca się z atomów o różnych kształtach c) wpływ temperatury oraz odkształcenia sieci na intensywności linii dyfrakcyjnych [55].....	17
Rysunek 7. Zależność twardości stopu $Al_xCoCrCuFeAl$ w funkcji zawartości Al [57]	18
Rysunek 8. Wykres formowania faz międzymetalicznych roztworów stałych i faz amorficznych w zależności od a) wartości entalpii mieszania i entropii mieszania oraz parametru δ ; b) wartości entalpii mieszania oraz parametru δ [23].....	21
Rysunek 9. Wykres zależności formowania roztworów stałych, faz międzymetalicznych oraz amorficznych względem parametru δ i Ω [54].....	23
Rysunek 10. Zależność granicy plastyczności od gęstości dla różnych materiałów [66].....	24
Rysunek 11. Wykres zależności odporności na pękanie względem granicy plastyczności dla stopów wysokoentropowych w porównaniu z innymi materiałami [67].....	25
Rysunek 12. Granica plastyczności w zależności od temperatury [25].....	26
Rysunek 13. Wytrzymałość właściwa różnych materiałów w funkcji wartości modułu Younga [25].....	27
Rysunek 14. Wytrzymałość właściwa różnych materiałów w zależności od temperatury [26].....	28
Rysunek 15. Zmiana podatności wraz z temperaturą dla materiałów ferromagnetycznych, paramagnetycznych i antyferromagnetycznych. T_C - Temperatura krytyczna dla substancji antyferromagnetycznych. Θ - temperatura Curie [80].....	30
Rysunek 16. Wielkość i znak energii wymiany określają, czy pierwiastek jest ferromagnetyczny, czy antyferromagnetyczny. Kiedy energia wymiany jest większa od zera, spiny elektronów są ustawione równolegle i powstaje ferromagnetyzm. Kiedy energia wymiany jest mniejsza od zera, spiny elektronów są ustawione antyrównolegle i powstaje antyferromagnetyzm [89].....	32
Rysunek 17. Struktura krystaliczna żelaza i rodzaje krzywych namagnesowania otrzymywanych w głównych kierunkach krystalograficznych [85].....	35
Rysunek 18. Struktury domenowe. (a) Domeny magnetyczne i ich ruch w pojedynczym kryształku żelaza (około 200x). W prawym górnym rogu znajduje się konfiguracja domeny dla pola zerowego. Lewy górny róg to pochodna trójwymiarowa struktura domeny. Strzałki pod rysunkami wskazują kierunek pola i jego względną wielkość. Strzałki narysowane w domenach pokazują kierunek namagnesowania. (b) Struktura domeny w stali polikrystalicznej zawierająca 3,25% krzemu [88].....	36

Rysunek 19. Zależność między gęstością strumienia B a siłą magnesującą H w materiałach paramagnetycznych, diamagnetycznych i ferromagnetycznych [88].....	37
Rysunek 20. Pętla histerezy dla czystego żelaza [85].....	38
Rysunek 21. Widma XRD dla stopu $(\text{Fe}_{0,3}\text{Co}_{0,5}\text{Ni}_{0,2})_{95}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_5$ w stanie odlanym, walcowanym na zimno oraz po wyżarzaniu w temperaturze 1000°C i chłodzeniu wodą lub wraz z piecem [91].....	42
Rysunek 22. Widma XRD dla stopu $\text{FeCoNiAl}_{0,2}\text{Si}_{0,2}$ po różnych obróbkach cieplnych a) Chłodzenie w piecu, b) chłodzenie wodą [92].....	43
Rysunek 23. Pętla histerezy dla stopu szybko oraz wolno chłodzonego [93].....	44
Rysunek 24. Właściwości magnetyczne stopów $\text{FeCoNi}(\text{AlSi})_x$ (dla $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ oraz 0.8) gdzie M_s – magnetyzacja nasycenia, H_c - pole koercji [94].....	45
Rysunek 25. a) Widma XRD dla stopu $(\text{Co}_{30}\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{25})_{1-x}(\text{Al}_{40}\text{Si}_{60})_x$ ($x = 0, 0.125, 0.15, 0.16, 0.17, 0.18, 0.19, 0.20, 0.25, 0.3$) b) Widma XRD dla stopu $(\text{Co}_{30}\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{25})_{1-x}(\text{Al}_{40}\text{Si}_{60})_x$ ($x = 0.19, 0.3$) c) stosunek intensywności dyfrakcji pików (111) dla fazy FCC do pików (110) dla fazy BCC [95].....	46
Rysunek 26. Krzywe termomagnetyczne stopu $\text{FeCoNi}(\text{CuAl})_{0,8}\text{Sn}_x$ ($0 \leq x \leq 0.10$) [96].....	47
Rysunek 27. Mapy rozkładu granic ziaren z przekroju podłużnego stopu $\text{FeNiCoAl}_{0,2}$ w stanie a) odlanym, b) po walcowaniu na zimno, c) po rekrytalizacji [97].....	48
Rysunek 28. Pętla histerezy stopów o składzie $\text{Fe}_{26,7}\text{Co}_{28,5}\text{Ni}_{28,5}\text{Si}_{4,6}\text{B}_{8,7}\text{P}_3$ prze i po wyżarzaniu [98].....	49
Rysunek 29. Dyfraktogramy dla stopów wieloskładnikowych $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$ w stanie odlanym.....	57
Rysunek 30. Dyfraktogramy dla stopów wieloskładnikowych $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$ w stanie odlanym.....	59
Rysunek 31. Dyfraktogramy dla stopów wieloskładnikowych $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$ w stanie odlanym.....	60
Rysunek 32. Dyfraktogramy dla stopów wieloskładnikowych $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$ w stanie odlanym.....	61
Rysunek 33. Dyfraktogramy dla stopów wieloskładnikowych $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x= 5, 15, 25$, po wygrzewaniu w temperaturze 1000°C przez 1h.....	63
Rysunek 34. Wykres $a=f(\cos^2\Theta/\sin\Theta)$ - wyznaczanie stałej sieci metodą Nelsona–Rileya dla stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x=5$	64
Rysunek 35. Mikrografie przedstawiające mikrostrukturę stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$	67
Rysunek 36 . Mikrografie przedstawiające mikrostrukturę stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$	69
Rysunek 37. Mikrografie przedstawiające mikrostrukturę stopu $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$	71
Rysunek 38. Mikrografie przedstawiające mikrostrukturę stopu $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$	73
Rysunek 39. Mikrografie przedstawiające mikrostrukturę stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5, 15, 25$ po wygrzewaniu w temperaturze 1000°C przez 1h.....	75

Rysunek 40. Mikrografia SEM przedstawiające mikrostrukturę stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$	76
Rysunek 41. Mikrografie SEM przedstawiające mikrostrukturę stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$	77
Rysunek 42. Mikrografie SEM przedstawiające mikrostrukturę stopu $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$	78
Rysunek 43. Mikrografie SEM przedstawiające mikrostrukturę stopu $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$	79
Rysunek 44. Mikrografie SEM przedstawiające mikrostrukturę stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x=5, 15, 25$ po wygrzewaniu w temperaturze 1000°C przez 1h.....	80
Rysunek 45. Rozkład pierwiastków dla próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x=0$	82
Rysunek 46. Rozkład pierwiastków dla próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x=5$	82
Rysunek 47. Powierzchnia próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x=5$ z zaznaczonymi punktami pomiarowymi.....	83
Rysunek 48. Rozkład pierwiastków dla próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x=10$	84
Rysunek 49. Powierzchnia próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x=10$ z zaznaczonymi punktami pomiarowymi.....	84
Rysunek 50. Rozkład pierwiastków dla próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x=15$	85
Rysunek 51. Powierzchnia próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x=15$ z zaznaczonymi punktami pomiarowymi.....	85
Rysunek 52. Rozkład pierwiastków dla próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x=20$	86
Rysunek 53. Powierzchnia próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x=20$ z zaznaczonymi punktami pomiarowymi.....	86
Rysunek 54. Rozkład pierwiastków dla próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x=25$	87
Rysunek 55. Powierzchnia próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x=25$ z zaznaczonymi punktami pomiarowymi.....	87
Rysunek 56. Rozkład pierwiastków dla próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x=30$	88
Rysunek 57. Powierzchnia próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x=30$ z zaznaczonymi punktami pomiarowymi.....	88
Rysunek 58. Rozkład pierwiastków dla próbki $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x=5$	90
Rysunek 59. Powierzchnia próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x=5$ z zaznaczonymi punktami pomiarowymi.....	90
Rysunek 60. Rozkład pierwiastków dla próbki $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x=15$	91
Rysunek 61. Powierzchnia próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x=15$ z zaznaczonymi punktami pomiarowymi.....	91
Rysunek 62. Rozkład pierwiastków dla próbki $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x=25$	92
Rysunek 63. Powierzchnia próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x=25$ z zaznaczonymi punktami pomiarowymi.....	92
Rysunek 64. Rozkład pierwiastków dla próbki $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x=5$	93
Rysunek 65. Powierzchnia próbki $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x=5$ z zaznaczonymi punktami pomiarowymi.....	93
Rysunek 66. Rozkład pierwiastków dla próbki $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x=15$	94
Rysunek 67. Powierzchnia próbki $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x=15$ z zaznaczonymi punktami pomiarowymi	94
Rysunek 68. Rozkład pierwiastków dla próbki $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x=25$	95

Rysunek 69. Powierzchnia próbki $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x=25$ z zaznaczonymi punktami pomiarowymi.....	95
Rysunek 70. Rozkład pierwiastków dla próbki $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x=5$	96
Rysunek 71. Powierzchnia próbki $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x=5$ z zaznaczonymi punktami pomiarowymi.....	96
Rysunek 72. Rozkład pierwiastków dla próbki $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x=15$	97
Rysunek 73. Powierzchnia próbki $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x=15$ z zaznaczonymi punktami pomiarowymi.....	97
Rysunek 74. Rozkład pierwiastków dla próbki $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x=25$	98
Rysunek 75. Powierzchnia próbki $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x=25$ z zaznaczonymi punktami pomiarowymi.....	98
Rysunek 76. Rozkład pierwiastków dla próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5$ po wygrzewaniu w 1000°C przez 1h.....	100
Rysunek 77. Powierzchnia próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5$ po wygrzewaniu w 1000°C przez 1h z zaznaczonymi punktami pomiarowymi.....	100
Rysunek 78. Rozkład pierwiastków dla próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 15$ po wygrzewaniu w 1000°C przez 1h.....	101
Rysunek 79. Powierzchnia próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 15$ po wygrzewaniu w 1000°C przez 1h z zaznaczonymi punktami pomiarowymi.....	101
Rysunek 80. Rozkład pierwiastków dla próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 25$ po wygrzewaniu w 1000°C przez 1h.....	102
Rysunek 81. Powierzchnia próbki $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 25$ po wygrzewaniu w 1000°C przez 1h z zaznaczonymi punktami pomiarowymi.....	102
Rysunek 82. Pętle histerezy dla próbek a) $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$; b) $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$	103
Rysunek 83. Pętle histerezy dla próbek a) $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$; b) $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$	104
Rysunek 84. Zmiana magnetyzacji nasycenia dla $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$; $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$; $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$; $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x=0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$	105
Rysunek 85. Wartość pola koercji dla $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$; $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$; $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$; $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$	106
Rysunek 86. Pętle histerezy dla próbek $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5, 15, 25$, przed i po wygrzewaniu w temperaturze 1000°C przez 1h.....	107
Rysunek 87. Wartość pola koercji oraz magnetyzacji nasycenia dla $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5, 15, 25$, po i przed wygrzewaniem w temperaturze 1000°C przez 1h.....	108
Rysunek 88. Zmiana twardości stopów $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$, $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$, $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$, $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$ oraz $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5, 15, 25$ po wygrzewaniu w 1000°C przez 1h.....	110
Rysunek 89. Mikrografie stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5, 15, 25$ wykonana za pomocą TEM.....	111

Rysunek 90. Dyfrakcje elektronowe stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5$, $x = 15$, $x = 25$ wraz z literaturową dyfrakcją elektronową dla RSC (A w kierunku $[101]$, B w kierunku $[001]$) oraz RPC (C w kierunku $[001]$)....	112
Rysunek 91. Obraz struktury magnetycznej stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5\text{A}$, $x = 15\text{A}$, $x = 25\text{A}$ oraz obraz topograficzny ($x = 5\text{B}$, $x = 15\text{B}$, $x = 25\text{B}$) dla tych samych obszarów.....	114

Spis tabel

Tabela 1. Obliczenia parametrów termodynamicznych stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$	52
Tabela 2. Obliczenia parametrów termodynamicznych stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$	52
Tabela 3. Obliczenia parametrów termodynamicznych stopu $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$	52
Tabela 4. Obliczenia parametrów termodynamicznych stopu $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$	53
Tabela 5. Udział procentowy faz zidentyfikowanych w badanych stopach oraz wartości parametrów sieci roztworów stałych RSC i RPC.....	65
Tabela 6. Skład chemiczny (w procentach atomowych) w badanych punktach stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x=5$	83
Tabela 7. Skład chemiczny (w procentach atomowych) w badanych punktach stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x=10$	84
Tabela 8. Skład chemiczny (w procentach atomowych) w badanych punktach stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x=15$	85
Tabela 9. Skład chemiczny (w procentach atomowych) w badanych punktach stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x=20$	86
Tabela 10. Skład chemiczny (w procentach atomowych) w badanych punktach stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x=25$	87
Tabela 11. Skład chemiczny (w procentach atomowych) w badanych punktach stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x=30$	88
Tabela 12. Skład chemiczny (w procentach atomowych) w badanych punktach stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x=5$	90
Tabela 13. Skład chemiczny (w procentach atomowych) w badanych punktach stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x=15$	91
Tabela 14. Skład chemiczny (w procentach atomowych) w badanych punktach stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x=25$	92
Tabela 15. Skład chemiczny (w procentach atomowych) w badanych punktach stopu $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x=5$	93
Tabela 16. Skład chemiczny (w procentach atomowych) w badanych punktach stopu $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x=15$	94
Tabela 17. Skład chemiczny (w procentach atomowych) w badanych punktach stopu $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x=25$	95
Tabela 18. Skład chemiczny (w procentach atomowych) w badanych punktach stopu $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x=5$	96
Tabela 19. Skład chemiczny (w procentach atomowych) w badanych punktach stopu $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x=15$	97

Tabela 20. Procent atomowy pierwiastków w badanych punktach na próbce próbki	
$(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x=25$	98
Tabela 21. Skład chemiczny (w procentach atomowych) w badanych punktach stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5$ po wygrzewaniu w 1000 °C przez 1h.....	100
Tabela 22. Skład chemiczny (w procentach atomowych) w badanych punktach stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 15$ po wygrzewaniu w 1000 °C przez 1h.....	101
Tabela 23. Skład chemiczny (w procentach atomowych) w badanych punktach stopu $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 25$ po wygrzewaniu w 1000 °C przez 1h.....	102
Tabela 24. Wyniki pomiarów twardości stopów $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$, $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$, $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{AlSi})_x$, $(\text{Fe}_{0,3}\text{Ni}_{0,2}\text{Co}_{0,5})_{100-x}(\text{Al}_{1/3}\text{Si}_{2/3})_x$ dla $x = 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30$ oraz $(\text{FeNiCo})_{100-x}(\text{AlSi})_x$ dla $x = 5, 15, 25$ po odlaniu i po wygrzewaniu w 1000°C przez 1h.....	109