

УДК 544.23:544.3:546.56'72'73'74'82'831'832

Турчанин М. А., Агравал П. Г., Древаль Л. А.

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ДАННЫХ ДЛЯ КРИТЕРИАЛЬНОГО АНАЛИЗА ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ОБЪЕМНЫХ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ

На протяжении 90-х годов XX века в области разработки объемных аморфных сплавов (ОАС) доминировали три эмпирических принципа, сформулированных научной группой Иноуэ, – в состав сплава должны входить более 3-х элементов (1); отношение атомных радиусов элементов с наибольшей концентрацией в сплаве должно превышать 12 % (2); энтальпии смешения элементов с наибольшей концентрацией в сплаве должны демонстрировать значительные отрицательные отклонения от идеальности (3). И хотя данные принципы выдержали проверку практикой, следует отметить, что получение ОАС зачастую требовало введение дорогостоящих элементов, таких как РЗМ, токсичных элементов, типа бериллия, или алюминия, который мог провоцировать выпадение хрупких интерметаллических фаз в ходе длительной эксплуатации сплава. В 2002 году Ма и соавторы [1], исходя из теоретических работ [2, 3], экспериментально доказали возможность получения пятикомпонентных эквивалентных ОАС на базе переходных металлов, что расширило перспективы дальнейших исследований в области аморфных сплавов. На данный момент разделяют многокомпонентные ОАС (на базе одного компонента), многокомпонентные высокоэнтропийные ОАС и металлические стекла (на базе пяти и более основных компонентов) [4]. Основным принципом разработки высокоэнтропийных аморфных сплавов является смешение нескольких основных элементов с целью получения высоких значений конфигурационной составляющей энтропии смешения – «высокоэнтропийного» эффекта, а также эффекта беспорядка (так называемый «confusion principle»), обусловленного наличием большого количества элементов с разными атомными радиусами. В качестве основных критериев выбора систем и составов высокоэнтропийных аморфных сплавов предлагается ряд критериев, включающих энтальпию и энтропию смешения сплава. При этом, как правило, для оценки энтальпии и энтропии использовались полуэмпирические модели, исключающие учет температурной зависимости данных функций.

Целью настоящей работы является теоретическое изучение возможностей CALPHAD-метода в целом и модели ассоциированного раствора в частности для оценки критериев, отвечающих за выбор составов высокоэнтропийных аморфных сплавов.

Для анализа возможности получения высокоэнтропийных сплавов определенной структуры (ГЦК, ОЦК, ГПУ растворов, сплавов на основе интерметаллических соединений ИМС или аморфных сплавов) и заданного фазового состава (однофазных или многофазных) часто применяются диаграммы различного типа. Как правило, возможность образования ВЭС определенной структуры связано с попаданием точки, соответствующей составу сплава, в ту или иную зону подобной диаграммы. Примером таких построений могут служить диаграммы в координатах $\Delta_m H - \delta$ [5], $\Omega - \delta$ [6], $(\Delta_m H / T \Delta_m S^{conf}) / (\Delta_m S^{conf} / \Delta_m S^{ex})$ [7], где $\Delta_m H$ – энтальпия смешения сплава, δ – размерный фактор, Ω – фактор, определенный как соотношение между конфигурационной энтропией $\Delta_m S^{conf}$ и энтальпией смешения, $\Delta_m S^{ex}$ – избыточная энтропия смешения. Наименьшие проблемы возникают при нахождении значений δ и $\Delta_m S^{conf}$. Размерный фактор δ может быть рассчитан по выражению:

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_i x_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2}, \quad (1)$$

где r_i – атомный радиус i -го компонента сплава;
 \bar{r} – средний атомный радиус сплава.

Как следует из (1), для его расчета необходимо знать параметры атомного строения компонентов сплава и его химический состав. Конфигурационная энтропия может быть рассчитана как энтропия смешения идеального раствора соответствующего состава:

$$\Delta_m S^{conf} = -R \sum_i x_i \ln x_i . \quad (2)$$

Значения энтальпии $\Delta_m H$ и избыточной энтропии $\Delta_m S^{ex}$ смешения сплава должны быть известны из экспериментальных исследований или оценены в рамках определенных модельных представлений. Для большинства практически важных бинарных систем экспериментальные данные о термодинамических свойствах сплавов представлены в современной литературе достаточно подробно. Для трехкомпонентных систем – могут быть найдены в ней с достаточно невысокой долей вероятности. В случае четырех- и пятикомпонентных систем, а также для более сложных композиций, подобная экспериментальная информация отсутствует. Как было отмечено выше, ВЭС относятся к многокомпонентным системам, содержащим не менее пяти элементов. Поэтому актуальной становится задача использования тех или иных модельных представлений для оценки термодинамических свойств сплавов.

Современные методы расчетной термодинамики разнообразны и являются достаточно мощным аппаратом в руках современных исследователей. Вместе с тем, при решении задач, обозначенных в данной статье, большинство авторов ограничивается использованием наиболее простой и доступной полуэмпирической модели Миеды. В рамках данной модели, опираясь на ряд эмпирических параметров, может быть рассчитана энтальпия смешения двухкомпонентного сплава. В большинстве случаев модель Миеды дает правильный знак функции интегральной энтальпии смешения, в некоторых случаях – обеспечивает полуколичественное совпадение с соответствующими экспериментальными величинами, иногда – правильно воспроизводит характер концентрационной зависимости. Вместе с тем, при решении рассматриваемых задач авторы ограничиваются расчетом некоторого «параметра регулярности» – одного коэффициента ${}^0A_{i-j}$ отвечающего взаимодействию i -го и j -го компонентов в бинарном расплаве, и используют его для расчета энтальпии смешения многокомпонентного сплава в рамках аддитивного приближения:

$$\Delta_m H_{\text{Миед}} = \sum_i \sum_{j \neq i} {}^0A_{i-j} x_i x_j . \quad (3)$$

Рассчитанная подобным образом энтальпия смешения не зависит от температуры. Еще одним недостатком модели Миеды для решения очерченного круга задач является невозможность оценки с ее помощью избыточной энтропии, а, следовательно, и энергии Гиббса смешения. В некоторых работах, как например в [7], для этого используется модель жестких сфер, достоинства и недостатки которой обсуждаются в научной литературе.

Альтернативным предложенному подходу является использование возможностей CALPHAD-метода, в рамках которого термодинамические свойства фаз параметризуются на основании совместной оптимизации экспериментальных данных об их термодинамических свойствах и фазовых равновесиях в системах [8]. Специальные полиномиальные модели, используемые в CALPHAD-методе, позволяют описывать энергию Гиббса смешения сплава, выделять в ней энтальпийную и энтропийную составляющие, а также корректно воспроизводить характер концентрационной и температурной зависимостей свойств:

$$\begin{aligned} \Delta_m G^{ex}(x_i, x_j, \dots, T) = \Delta_m H(x_i, x_j, \dots, T) - T \Delta_m S^{ex}(x_i, x_j, \dots, T) = \sum_i \sum_{j \neq i} x_i x_j ({}^0A_{i-j} + {}^0B_{i-j} T + {}^0C_{i-j} T \ln T) + \\ + \sum_i \sum_{j \neq i} x_i x_j \sum_{v=1}^m ({}^vA_{i-j} + {}^vB_{i-j} T + {}^vC_{i-j} T \ln T) (x_i - x_j)^v . \end{aligned} \quad (4)$$

Очевидные преимущества использования подобного подхода по сравнению с упомянутой выше моделью Миеды были убедительно продемонстрированы в [9].

Еще одной перспективной возможностью для корректного привлечения термодинамических данных к рассматриваемому анализу является использование модели ассоциированного раствора (МАР). В рамках данного модельного представления отклонения

от идеальности термодинамических свойств растворов связано с образованием в них ассоциатов разноразных атомов и установлением в растворе химического равновесия между подобными образованиями и неассоциированными атомами. Такие модельные положения гармонично сочетаются с общим представлением о стеклообразующих расплавах, как о системе сильно взаимодействующих частиц [10]. Параметрами модели служат энтальпии ΔH_n и энтропии ΔS_n образования n ассоциатов:

$$\Delta_m G^{ex}(x_i, x_j, \dots, T) = f(\Delta H_n, \Delta S_n, x_i, x_j, \dots, T). \quad (5)$$

Параметры МАР для двухкомпонентных систем могут быть найдены при описании термодинамических свойств, известных из эксперимента, или при решении более общих задач в рамках CALPHAD-метода. Параметры образования двойных ассоциатов могут быть использованы для расчета термодинамических свойств многокомпонентных систем. Формализм МАР для двух-, трех- и многокомпонентных систем так же, как и методика нахождения параметров были описаны нами ранее. В рамках МАР возможным является описание не только концентрационной зависимости термодинамических свойств многокомпонентных систем, но и оценка изменения этих функций с температурой, что позволяет судить о термодинамической стабильности жидкой фазы как в интервале температур ее равновесного существования, так и при температурах стеклования.

В настоящей работе будут продемонстрированы некоторые возможности данного подхода для решения задач критериального анализа при разработке аморфных ВЭС. В основу проведенных ниже расчетов была положена разработанная нами термодинамическая база данных для расплавов аморфообразующих систем переходных и редкоземельных металлов: двухкомпонентных (Fe, Co, Ni, Cu) – (Ti, Zr, Hf), Cu – (Sc, Y, PЗМ) и трехкомпонентных Co–Ni–Zr, Co–Cu–(Ti, Zr), Ni–Ti–(Zr, Hf), Cu–Fe–(Ti, Zr, Hf), Cu–Ni–(Ti, Zr, Hf) и Cu–Ti–(Zr, Hf). В основу базы данных легли результаты экспериментальных исследований термодинамических свойств расплавов соответствующих систем.

Рис. 1 позволяет сопоставить значения энтальпий смешения двухкомпонентных и трехкомпонентных эквиатомных сплавов $\Delta_m H_{\text{Миед}}$, рассчитанные в рамках модели Миедемы по методике [11], и аналогичные значения $\Delta_m H_{\text{МАР}}$, рассчитанные в рамках модели ассоциированного раствора, с соответствующими экспериментальными величинами $\Delta_m H_{\text{эксп}}$. Статистический корреляционный анализ указывает на невысокую линейную связь между значениями $\Delta_m H_{\text{Миед}}$ и $\Delta_m H_{\text{эксп}}$ ($R^2 = 0,75$). В случае связи между значениями $\Delta_m H_{\text{МАР}}$ и $\Delta_m H_{\text{эксп}}$ коэффициент корреляции составляет $R^2 = 0,99$, что указывает на предпочтительность использования значений термодинамических функций смешения, рассчитанных с использованием МАР.

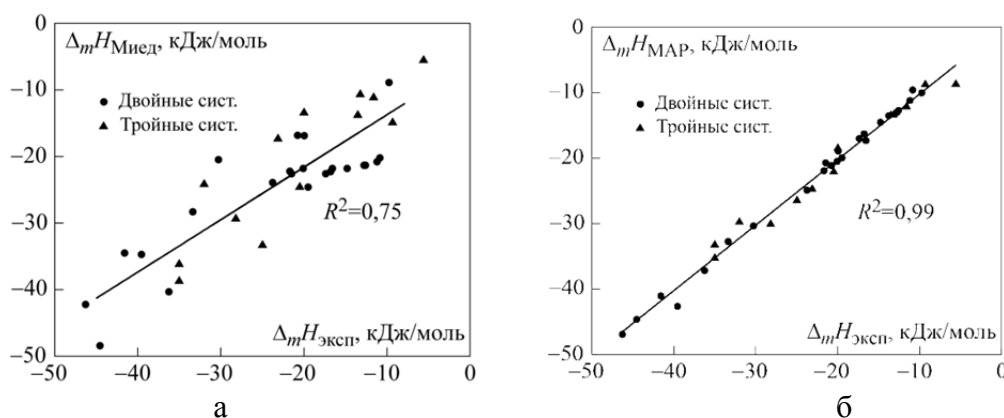


Рис. 1. Результаты сравнения значений интегральной энтальпии смешения для эквиатомных сплавов, рассчитанных по модели Миедемы $\Delta_m H_{\text{Миед}}$ [11] (а) и по модели ассоциированного раствора [12] $\Delta_m H_{\text{МАР}}$ (б), с экспериментальными значениями $\Delta_m H_{\text{эксп}}$

Использованные для критериального анализа в работах [5–7] термодинамические свойства сплавов были получены безотносительно к температуре. Это объясняется тем, что расчеты энтальпии смешения $\Delta_m H_{\text{Мисд}}$ в рамках [11] и $\Delta_m S^{\text{conf}}$ с использованием (2) не позволяет учесть влияние температуры. Вместе с тем, физическая картина взаимодействия при аморфизации расплавов указывает на исключительно важную роль двух ключевых температур – температуры плавления сплава T_m и температуры стеклования T_g . Температура плавления сплава была оценена нами исходя из его состава и температур плавления отдельных компонентов по аддитивной схеме:

$$T_m = \sum_i x_i (T_m)_i, \tag{6}$$

где $(T_m)_i$ – температура плавления i -го компонента сплава.

Средняя температура плавления для рассмотренных в настоящей работе сплавов составила 1890 К. Анализ литературных данных показал, что в качестве средней температуры стеклования для рассматриваемых расплавов может быть принято значение 800 К. В дальнейшем, нами были рассчитаны термодинамические свойства эквиатомных пятикомпонентных расплавов системы Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf при этих двух температурах.

Результаты этих расчетов представлены в табл. 1 и 2. В таблицах состав указан в традиционной для ВЭС форме. Например, запись CuNiTiZrHf обозначает эквиатомный пятикомпонентный сплав, составленный из указанных элементов (по 20 % ат. или $x_i = 0,2$ каждого). Металлы, составляющие представленные в таблицах сплавы, по их положению в периодической системе элементов можно разделить на две группы: Ti, Zr, Hf – ранние переходные металлы (РПМ) и Cu, Ni, Fe, Co – поздние переходные металлы (ППМ).

Таблица 1

Термодинамические свойства жидких сплавов, рассчитанные по модели ассоциированного раствора при температуре 1890 К, температура плавления T_m , размерный фактор δ и фактор Ω для пятикомпонентных эквиатомных сплавов системы Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf

Сплав	$\Delta_m H$	$\Delta_m G$	$\Delta_m G^{\text{ex}}$	$\Delta_m S$	$\Delta_m S^{\text{ex}}$	T_m	δ	Ω
	кДж/моль			Дж/(моль К)		К		
Системы типа 4ППМ–1РПМ								
CoCuFeNiTi	-10,94	-31,46	-6,4	10,96	-2,43	1721	6,50	1,72
CoCuFeNiZr	-14,08	-30,84	-5,77	8,95	-4,44	1759	10,59	1,12
CoCuFeNiHf	-15,38	-29,88	-4,82	7,74	-5,64	1834	9,88	0,92
Системы типа 3ППМ–2РПМ								
CoCuFeTiZr	-18,17	-34,11	-9,04	8,51	-4,87	1801	10,45	0,84
CoCuFeTiHf	-20,47	-34,99	-9,92	7,75	-5,63	1877	9,89	0,71
CoCuFeZrHf	-22,63	-34,26	-9,19	6,21	-7,18	1914	11,81	0,52
CoCuNiTiZr	-29,28	-36,0	-10,94	3,59	-9,79	1785	10,38	0,22
CoCuNiTiHf	-30,0	-35,62	-10,56	3,0	-10,38	1860	9,82	0,19
CoCuNiZrHf	-33,10	-35,45	-10,39	1,25	-12,13	1898	11,74	0,07
CoFeNiTiZr	-30,18	-37,98	-12,91	4,16	-9,22	1875	10,83	0,26
CoFeNiTiHf	-32,55	-37,57	-12,50	2,68	-10,70	1951	10,27	0,16
CoFeNiZrHf	-34,1	-37,0	-11,93	1,55	-11,84	1988	12,21	0,09
CuFeNiTiZr	-23,11	-38,18	-13,12	8,04	-5,34	1793	10,51	0,62
CuFeNiTiHf	-22,70	-37,41	-12,34	7,85	-5,53	1869	9,96	0,65
CuFeNiZrHf	-26,03	-36,43	-11,37	5,55	-7,83	1906	11,88	0,41
Системы типа 2ППМ–3РПМ								
CoCuTiZrHf	-24,85	-33,17	-8,11	4,42	-8,96	1940	10,24	0,35
CoFeTiZrHf	-27,47	-35,72	-10,66	4,41	-8,98	2031	10,88	0,33
CoNiTiZrHf	-35,70	-37,93	-12,87	1,19	-12,19	2014	10,79	0,07
CuFeTiZrHf	-13,16	-35,49	-10,43	11,93	-1,46	1949	10,43	1,77
CuNiTiZrHf	-25,19	-36,78	-11,72	6,19	-7,20	1932	10,34	0,47
FeNiTiZrHf	-28,81	-38,86	-13,8	5,37	-8,02	2023	10,97	0,38

Анализируя результаты расчетов, табл. 1, можно отметить следующее: для энергии Гиббса смешения $\Delta_m G$, избыточной энергии Гиббса смешения $\Delta_m G^{ex}$, энтальпии смешения $\Delta_m H$ и избыточной энтропии смешения $\Delta_m S^{ex}$ характерны отрицательные значения свойств, а для энтропии смешения $\Delta_m S$ – положительные. Положительные значения функции $\Delta_m S$ обусловлены тем, что конфигурационная энтропия (при температуре 1890 К ее значение для эквиатомного пятикомпонентного сплава составляет $\Delta_m S^{conf} = 13,3$ Дж/(моль К)) превосходит вклад от избыточной составляющей энтропии смешения $\Delta_m S^{ex}$. Таким образом, в температурной области равновесного существования жидкой и твердой фаз термодинамическая стабильность жидкой фазы увеличивается за счет энтропийной составляющей. Спектр рассчитанных значений демонстрирует значительный разброс для функций $\Delta_m H$, $\Delta_m G^{ex}$, и, особенно, для $\Delta_m S$, $\Delta_m S^{ex}$. Следует отметить, что, несмотря на сильный разброс в значениях этих составляющих функций, для величин энергии Гиббса смешения $\Delta_m G$ наблюдается наименьшая дисперсия – большинство рассчитанных значений этого свойства попадают в интервал –30...–39 кДж/моль. Наименьшие отклонения от идеальности избыточных термодинамических функций $\Delta_m H$, $\Delta_m G^{ex}$, $\Delta_m S^{ex}$ и наибольшие значения функции $\Delta_m S$ демонстрируют системы типа 4ППМ–1РПМ, содержащие одновременно четыре поздних переходных металла (Co, Fe, Ni, Cu) и только один ранний переходный металл, а также сплавы, содержащие одновременно титан, железо и медь. Также можно выделить сплавы 3ППМ–2РПМ и 2ППМ–3РПМ, содержащие одновременно кобальт и никель, для которых функции $\Delta_m H$, $\Delta_m G^{ex}$, $\Delta_m S^{ex}$ достигают наибольших по абсолютной величине отрицательных значений, а функция $\Delta_m S$ имеет наименьшие значения.

Таблица 2

Термодинамические свойства жидких сплавов, рассчитанные по модели ассоциированного раствора при температуре 800 К и фактор δ для пятикомпонентных эквиатомных сплавов системы Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf

Сплав	$\Delta_m H$	$\Delta_m G$	$\Delta_m G^{ex}$	$\Delta_m S$	$\Delta_m S^{ex}$	δ
	кДж/моль			Дж/(моль К)		
Системы типа 4ППМ–1РПМ						
CoFeNiCuTi	–24,39	–24,29	–13,58	–0,13	–13,51	6,50
CoFeNiCuZr	–26,20	–25,64	–14,94	–0,69	–14,07	10,59
CoFeNiCuHf	–36,34	–30,24	–19,53	–7,63	–21,01	9,88
Системы типа 3ППМ–2РПМ						
CoCuFeTiZr	–35,47	–31,73	–21,02	–4,69	–18,07	10,45
CoCuFeTiHf	–42,20	–35,45	–24,74	–8,45	–21,83	9,89
CoCuFeZrHf	–44,54	–36,67	–25,97	–9,84	–23,22	11,81
CoCuNiTiZr	–48,18	–39,65	–28,95	–10,67	–24,05	10,38
CoCuNiTiHf	–47,40	–39,62	–28,91	–9,72	–23,11	9,82
CoCuNiZrHf	–48,75	–40,62	–29,92	–10,16	–23,54	11,74
CoFeNiTiZr	–47,79	–40,83	–30,13	–9,45	–22,83	10,83
CoFeNiTiHf	–55,88	–43,43	–32,73	–15,56	–28,94	10,27
CoFeNiZrHf	–54,74	–43,60	–32,89	–13,93	–27,31	12,21
CuFeNiTiZr	–38,95	–35,25	–24,55	–4,62	–18,00	10,51
CuFeNiTiHf	–40,34	–36,57	–25,87	–4,71	–18,09	9,96
CuFeNiZrHf	–46,01	–38,53	–27,83	–9,34	–22,73	11,88
Системы типа 2ППМ–3РПМ						
CoCuTiZrHf	–40,77	–34,82	–24,12	–7,44	–20,82	10,24
CoFeTiZrHf	–43,04	–37,52	–26,81	–6,91	–20,29	10,88
CoNiTiZrHf	–51,92	–43,59	–32,89	–10,41	–23,79	10,79
CuFeTiZrHf	–28,47	–28,66	–17,95	0,24	–13,14	10,43
CuNiTiZrHf	–37,87	–35,01	–24,31	–3,57	–16,95	10,34
FeNiTiZrHf	–37,31	–36,65	–25,95	–0,82	–14,2	10,97

При понижении температуры расплавов до температуры стеклования, как следует из табл. 2, во всех системах наблюдается уменьшение энтропии смешения, которая при

температуре стеклования принимает отрицательные значения, что связано со значительным ростом абсолютных величин избыточной энтропии смешения $\Delta_m S^{ex}$ на фоне оставшегося неизменным конфигурационного вклада. Сопоставление соответствующих столбцов табл. 1 и 2 показывает, что в среднем абсолютное значение функции $\Delta_m S^{ex}$ увеличилось в 3 раза. Для энтальпии смешения и избыточной энергии Гиббса смешения отрицательные отклонения от идеальности стали более ярко выраженными. При этом абсолютные значения этих функций увеличились в среднем в 2 раза для $\Delta_m H$ и в 2,5 раза для $\Delta_m G^{ex}$. В тоже время взаимные изменения составляющих энергии Гиббса смешения $\Delta_m G$ таковы, что данная функция при температуре 800 К имеет спектр значений $-24 \dots -44$ кДж/моль. Для отмеченных выше систем с наиболее слабыми отрицательными отклонениями от идеальности избыточных термодинамических функций смешения, значения $\Delta_m G$ при 800 К по абсолютной величине уменьшились. В системах 3ППМ–2РПМ и 2ППМ–3РПМ, содержащих одновременно кобальт и никель, с понижением температуры наблюдается заметное повышение термодинамической стабильности расплавов.

Представленные в табл. 1 и 2 значения термодинамических свойств жидких сплавов были использованы нами для построения диаграммы $\Delta_m H$ – δ , рис. 2. Следует отметить, что согласно [5] поле данной диаграммы делится на несколько участков линиями $\delta \approx 6$ и $\Delta_m H \approx -12$ кДж/моль. В области «Твердые растворы» ($\Delta_m H > -12$ кДж/моль и $\delta < 6$) образуются сплавы с неупорядоченными и упорядоченными твердыми растворами; в области «ОАС» ($\Delta_m H < -12$ кДж/моль и $\delta > 6$) были получены ОАС; в промежуточной области «ИМС» были получены сплавы с твердыми растворами и ИМС. Как видно из рис. 2, пятикомпонентные эквиатомные сплавы системы Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf при T_m и T_g попадают в область образования ОАС.

На диаграмме, построенной по данным при 1890 К (рис. 2, а), в пограничной зоне с твердыми растворами находятся сплавы 4ППМ–1РПМ и сплав CuFeTiZrHf, особенности термодинамических свойств которых были отмечены выше. Большинство рассмотренных сплавов попадают в зону компромиссную ИМС. Показательно, что на диаграмме, построенной по термодинамическим данным, рассчитанным для температуры стеклования 800 К (рис. 2, б), фигуративные точки большинства сплавов четко указывают на возможность образования ОАС. В альтернативной зоне остаются только три сплава из отмеченной ранее группы.

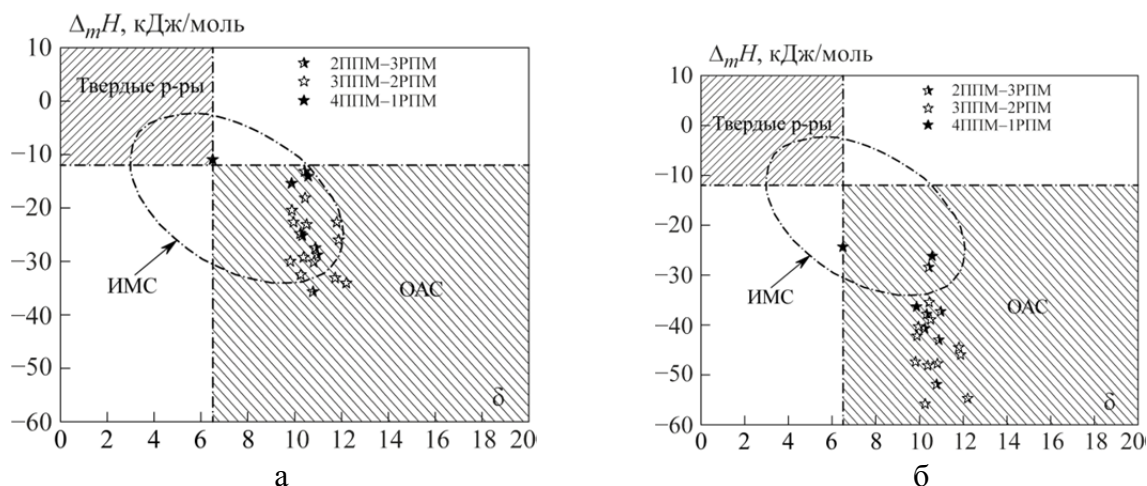


Рис. 2. Диаграммы $\Delta_m H$ – δ при температурах 1890 К (а) и 800 К (б) пятикомпонентных эквиатомных сплавов системы Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf

Как было отмечено выше, в [6] для анализа был предложен безразмерный фактор Ω , определенный как соотношение между конфигурационной энтропией ΔS^{conf} и энтальпией смешения $\Delta_m H_{\text{Мисд}}$ при температуре плавления сплава T_m :

$$\Omega = \frac{T_m \Delta_m S^{conf}}{|\Delta_m H_{Миед}|} \quad (7)$$

Авторами [6] были выделены следующие области, рис. 3: область формирования твердых растворов; область, в которой образуются сплавы с твердыми растворами и ИМС; область, в которой формируются сплавы с ИМС; область, в которой образуются ОАС. Рассмотрим применение фактора Ω с использованием результатов расчетов термодинамических свойств жидких сплавов по МАР, табл. 1. Так как авторы [6] не располагали другими данными, выражение (7) для расчета фактора Ω содержит только конфигурационную составляющую энтропии. С учетом оцененных в настоящей работе термодинамических величин и необходимости в полной мере учитывать энтропийный вклад, включающий как конфигурационную, так и избыточную составляющие, выражение (7) в нашей трактовке приобретет следующий вид:

$$\Omega = \frac{T_m |\Delta_m S|}{|\Delta_m H|} \quad (8)$$

На рис. 3 показаны точки, соответствующие пятикомпонентным эквиатомным сплавам системы Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf, в координатах модифицированного фактора Ω , рассчитанного по выражению (8), величины которого представлены в табл. 1. Как видно из рисунка, почти все сплавы систем Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf попадают в область ОАС. Исключение составляют сплавы CuFeTiZrHf и CoCuFeNiTi, которые приходятся в пограничные области с твердыми растворами и ИМС. Для этих сплавов наблюдаются наибольшие значения фактора Ω , связанные с наибольшими значениями функции $\Delta_m S$. Как видно из рис. 3, за счет сплавов состава 3ППМ–2РПМ и 2ППМ–3РПМ, содержащих одновременно кобальт и никель, зона образования ОАС может быть расширена по координате Ω вниз.

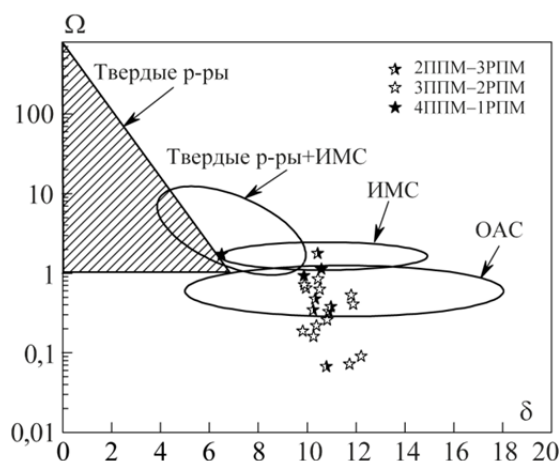


Рис. 3. Диаграмма Ω – δ при температуре 1890 К для пятикомпонентных эквиатомных сплавов системы Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf

Следует отметить, что на заре открытия ВЭС в научной среде доминировало мнение о том, что преобладающее влияние на формирование того или иного типа структуры многокомпонентного эквиатомного сплава оказывает конфигурационная энтропия. Такая ситуация вполне объяснима, поскольку на тот момент теоретические и экспериментальные исследования структуры и термодинамических свойств ВЭС носили поверхностный и не систематический характер. На настоящий момент накопленный объем соответствующей информации показывает, что эффективная разработка и понимание закономерностей поведения ВЭС, как минимум, не возможны без учета влияния избыточных составляющих энергии Гиббса

смешения и их температурной зависимости. Новизна подхода, продемонстрированного в настоящей работе, как раз и заключается в учете данных важнейших параметров для разработки многокомпонентных эквиатомных ОАС.

ВЫВОДЫ

Впервые оценены термодинамические функции смешения пятикомпонентных эквиатомных сплавов системы Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf. Расчеты проведены в рамках модели ассоциированного раствора в предположении о сохранении характера взаимодействия компонентов, аналогичного граничным двухкомпонентным и трехкомпонентным системам.

Расчеты показали, что с понижением температуры от температуры равновесной кристаллизации расплавов до температуры их стеклования избыточные термодинамические функции смешения претерпевают закономерное изменение, связанное с увеличением отрицательных отклонений от идеальности. Наиболее сильную температурную зависимость демонстрируют расплавы сильновзаимодействующих компонентов типа 3ППМ–2РПМ и 2ППМ–3РПМ, в особенности, содержащие одновременно никель и кобальт. Наименее сильное взаимодействие компонентов наблюдается в системах типа 4ППМ–1РПМ, а также в сплавах, содержащих одновременно титан, железо и медь.

Показано, что диаграммы $\Delta_m H$ – δ и Ω – δ , построенные с использованием генерированных термодинамических данных, в целом сохраняют заложенный в них смысл. Для построения диаграммы $\Delta_m H$ – δ предпочтительным является использование данных об энтальпии смешения, полученных для температуры стеклования.

Показано, что эквиатомные пятикомпонентные сплавы системы Co–Cu–Fe–Ni–Ti–Zr–Hf являются хорошими кандидатами для получения высокоэнтропийных объемных аморфных сплавов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bulk Glass Formation of Ti–Zr–Hf–Cu–M (M = Fe, Co, Ni) Alloys / L. Ma, L. Wang, T. Zhang, A. Inoue // *Mater. Trans.* – 2002. – Vol. 43, No. 2. – P. 277–280.
2. Greer A. L. Confusion by Design / A. L. Greer // *Nature.* – Vol. 366. – P. 303–304.
3. Desre P. J. On the Effect of the Number of Components on Glass-Forming Ability of Alloys from the Liquid State : Application to the New Generation of Multicomponent Bulk Glasses / P. J. Desre // *Mater. Trans. JIM.* – Vol. 38, No. 7. – P. 583–588.
4. Takeuchi A. Alloy Designs for High-Entropy Alloys, Bulk Metallic Glasses and High-Entropy Bulk Metallic Glasses / A. Takeuchi // *J. Jpn. Inst. Met.* – 2015. – Vol. 79, No. 4. – P. 157–168.
5. Guo S. More than entropy in high-entropy alloys: Forming solid solutions or amorphous phase / S. Guo, Q. Hu, C. Ng, et. al. // *Intermetallics.* – 2013. – Vol. 41. – P. 96–103.
6. Yang X. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys / X. Yang, Y. Zhang // *Materials Chemistry and Physics.* – 2012. – Vol. 132, No. 2. – P. 233–238.
7. Ye Y. F. The generalized thermodynamic rule for phase selection in multicomponent alloys / Y. F. Ye, Q. Wang, J. Lu et. al. // *Intermetallics.* – 2015. – Vol. 59. – P. 75–80.
8. Saunders Nigel, A. Peter Miodownik, eds. CALPHAD (calculation of phase diagrams): a comprehensive guide. – Elsevier, 1998. – Vol. 1.
9. Raghavan R. Analysis of phase formation in multi-component alloys / R. Raghavan, K. C. Hari Kumar, B. S. Murty // *J. Al. Compounds.* – 2012. – Vol. 544. – P. 152–158.
10. Агравал П. Г. Термодинамические свойства расплавов железа с титаном, цирконием и гафнием / П. Г. Агравал, Л. А. Древаль, М. А. Турчанин // *Порошковая металлургия.* – 2016. – № 11–12. – С. 93–104.
11. Takeuchi A. Mixing enthalpy of liquid phase calculated by Miedema's scheme and approximated with sub-regular solution model for assessing forming ability of amorphous and glassy alloys / A. Takeuchi, A. Inoue // *Intermetallics.* – 2010. – Vol. 18, No. 9. – P. 1779–1789.
12. Thermodynamics of Liquid Alloys and Metastable Phase Transformations in the Copper–Titanium System / M. A. Turchanin, P. G. Agraval, A. N. Fesenko et al. // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* – 2005 – Vol. 44, No. 5–6. – P. 259–270.