

Общетермодинамический подход для описания кинетики тепловых эффектов в высокоэнтропийных аморфных сплавах

А. С. Макаров¹⁾

Воронежский государственный педагогический университет, 394043 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 5 июня 2023 г.

После переработки 23 июня 2023 г.

Принята к публикации 3 июля 2023 г.

В рамках общетермодинамического подхода предложен метод расчета тепловых эффектов, возникающих при термической обработке высокоэнтропийных аморфных сплавов. Экспериментальная верификация предложенного метода показала, что экзотермический эффект, наблюдаемый ниже калориметрической температуры стеклования, эндотермический эффект в области стеклования и экзотермический эффект, возникающий в процессе кристаллизации аморфного сплава, могут быть количественно описаны при учете диаэластического эффекта с использованием общего термодинамического уравнения изменения энтропии сплава.

DOI: 10.31857/S1234567823150065, EDN: hxgbuj

1. Введение. В начале 2000-х гг. были синтезированы принципиально новые материалы – сплавы с высокой конфигурационной энтропией в кристаллическом состоянии. Данные сплавы состоят как минимум из пяти или более основных металлических элементов в эквиатомном (одинаковые атомные доли) или почти эквиатомном соотношении, когда атомные доли каждого элемента лежат в интервале от 5 до 35 ат. % [1, 2]. Содержание пяти или более элементов в относительно большой концентрации обуславливает высокую конфигурационную энтропию, поэтому данный класс материалов получил название высокоэнтропийные сплавы (ВЭС). Дальнейшие исследования показали, что ВЭС обладают уникальными физико-химическими свойствами, а именно: исключительная износостойкость и жаропрочность, высокая устойчивость к коррозии и окислению, прекрасные механические характеристики и др. [3, 4].

Около десятилетия тому назад были синтезированы образцы ВЭС в некристаллическом состоянии, которые получили название высокоэнтропийные аморфные сплавы (ВЭАС) или высокоэнтропийные металлические стекла (ВЭМС, от англ. HEMGs – *high entropy metallic glasses*) [5]. ВЭАС в некристаллическом состоянии являются уникальными материалами в силу ряда факторов: а) ВЭАС сочетают в себе отдельные уникальные характеристики кристаллических высокоэнтропийных сплавов и обычных аморфных сплавов (содержат один или два основных элемента) [6]; б) некоторые составы ВЭАС об-

ладают очень высокой стеклообразующей способностью, которая обычно выражается значением критического диаметра D_{\max} (максимальный диаметр цилиндра в полностью некристаллическом состоянии). В настоящее время получены неэквиатомные ВЭАС с критическими диаметрами до 50 мм включительно [7, 8]. Уникальные функциональные свойства ВЭАС вызывают к ним интерес в плане создания изделий и устройств высокотехнологичной продукции [4]. Реализация практического приложения ВЭАС осложнена тем фактом, что структура и физические свойства ВЭАС существенно зависят от тепловой предыстории. Причина этой зависимости состоит в их некристаллическости, приводящей к непрерывному изменению энергии Гиббса в сторону значения, отвечающего состоянию метастабильного равновесия в данных условиях. Это явление принято называть структурной релаксацией (СР). СР происходит посредством атомных перестроек в локальных областях аморфной матрицы, которые часто называются “дефектами” (в дальнейшем кавычки в слове “дефект” опущены), безотносительно к обычному пониманию этого термина как нарушения структурного порядка идеального кристаллического состояния. Под дефектами в аморфных сплавах обычно понимают наномасштабные области аморфной матрицы, в которых реализуются термо-, радиационно- или механически активированные перегруппировки. В целом, несмотря на прошедшее десятилетие интенсивных исследований ВЭАС, общепризнанные представления о дефектах в ВЭАС и обусловленных ими релаксационных явлениях при термообработке и других воздействиях

¹⁾e-mail: a.s.makarov.vrn@gmail.com

в настоящее время отсутствуют. Поскольку релаксация структуры и свойств ВЭАС при термообработке является крайне существенным явлением, адекватное понимание физических механизмов ее реализации является несомненно важным и как в чисто научном, так и в прикладном аспектах.

Энтальпия является одним из самых распространенных индикаторов СР аморфных сплавов. Стеклообразующая способность ВЭАС также в значительной степени определяется энтальпией смешения, а не связана только с величиной энтропии смешения [9]. Релаксация энтальпии ВЭАС в основном определяется путем измерения теплового потока образцов методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). В настоящей работе предлагается общетермодинамический подход, с помощью которого можно осуществить количественную оценку экзотермического эффекта, наблюдаемого ниже калориметрической температуры стеклования, эндотермического эффекта в области стеклования и экзотермического эффекта, возникающего в процессе кристаллизации ВЭАС.

2. Теоретические основы. Высокая конфигурационная энтропия аморфного сплава определяет величину избыточной энтропии (т.е. энтропии, определяемой собственно некристаллическим состоянием). Избыточная энтропия должна с необходимостью проявляться в кинетике релаксационных явлений в ВЭАС. Поэтому можно предположить, что величина теплового эффекта, возникающего при релаксации и кристаллизации ВЭАС, может быть рассчитана с использованием общего термодинамического уравнения изменения макроскопической избыточной энтропии сплава. Представим ВЭАС как термодинамическую систему, состоящую из двух подсистем – аморфной матрицы и дефектной подсистемы [10]. Термическая обработка ВЭАС приводит к изменениям дефектной подсистемы, что проявляется в виде изменения макроскопической избыточной энтропии сплава на величину ΔS_d . Данное изменение энтропии может быть рассчитано с использованием общетермодинамического соотношения [11]

$$\Delta S_d = -\frac{R_{\min}}{T}, \quad (1)$$

где R_{\min} – минимальная работа, которая должна быть совершена для перестройки дефектной подсистемы в ходе реализации состояния метастабильного равновесия с аморфной матрицей при данных условиях, T – термодинамическая температура. Работу, произведенную для перехода дефектной подсистемы в другое состояние, можно написать в ви-

де дифференциала свободной энергии $\delta R_{\min} = dF_d$ [11]. Немилым была введена связь свободной энергии активации F_d атомных перестроек с мгновенным (нерелаксированным) модулем сдвига G при помощи соотношения $F_d = GV$, где V – характеристический объем перестройки [12]. Экспериментальная верификация этого соотношения на оксидных, халькогенидных, органических и металлических переохлажденных жидкостях подтвердила его справедливость [13–15]. Следует отметить, что в дальнейшем ряд других исследователей предложили физические модели для интерпретации релаксационных явлений некристаллических веществ, в которых мгновенный модуль сдвига также играет ключевую роль (обзоры [16–18]).

Предположим, что имеется некоторая концентрация дефектов в ВЭАС. В ходе термического воздействия возникает изменение концентрации дефектов на величину dc . Тогда работу по реализации изменения дефектной подсистемы ВЭАС можно записать в виде соотношения

$$\delta R_{\min} = GVdc, \quad (2)$$

где G – мгновенный (нерелаксированный) модуль сдвига, V – объем перестройки. Диаэластический эффект (уменьшение модуля сдвига G в связи с ростом концентрации дефектов) для деформации сдвига ВЭАС выразим в виде

$$\frac{dG_{\text{rel}}}{G} = Bdc, \quad (3)$$

где G_{rel} – релаксационный вклад зависимости модуля сдвига $G(T)$, B – безразмерная сдвиговая восприимчивость, которая характеризует связь модуля сдвига аморфного материала с концентрацией дефектов c . С помощью соотношений (2) и (3) можно получить уравнение для работы в виде

$$\delta R_{\min} = \frac{V}{B} dG_{\text{rel}}. \quad (4)$$

Метод ДСК позволяет количественно исследовать эндотермические и экзотермические процессы, возникающие в образце аморфного сплава в процессе нагрева/охлаждения по контролируемой программе в контролируемой атмосфере. Сигнал ДСК представляют собой зависимость теплового потока $W(T)$ от температуры образца, который пропорционален производной теплоты по температуре $\delta Q/dT$. С помощью соотношений (1) и (4) можно определить удельный (на единицу массы m) тепловой поток $W(T)$ ВЭАС в виде

$$W(T) = \frac{\dot{T}}{m} \frac{\delta Q(T)}{dT} = -\frac{\dot{T} N_A V}{m_\mu B} \frac{dG_{\text{rel}}(T)}{dT}, \quad (5)$$

где N_A – число Авогадро, m_μ – молярная масса, \dot{T} – скорость нагрева, а остальные величины определены выше.

Уравнение (5) позволяет спрогнозировать тепловой поток $W(T)$ при условии, что известна температурная зависимость релаксационного вклада $G_{\text{rel}}(T)$ ВЭАС, а также имеются величины объема перестройки V и сдвиговой восприимчивости B . Следует подчеркнуть, что результаты расчетов при помощи формулы (5) можно непосредственно сравнить с тепловым потоком, измеренным методом ДСК.

В металлах и сплавах модуль сдвига $G(T)$ включает гармоническую (независимую от температуры), ангармоническую (линейно зависимую от температуры), электронную (квадратично зависимую от температуры) и релаксационную компоненты [19, 20]:

$$G(T) = G_0[1 - \alpha_{\text{anh}}T - \alpha_{\text{el}}T^2 + \alpha_{\text{rel}}(T)], \quad (6)$$

где G_0 – постоянная гармоническая составляющая (значение модуля сдвига при 0 К), $-G_0\alpha_{\text{anh}}T$ – ангармонический вклад, $-G_0\alpha_{\text{el}}T^2$ – вклад свободных электронов, $G_{\text{rel}}(T) = G_0\alpha_{\text{rel}}(T)$ – релаксационный вклад. Обозначим нерелаксационную часть зависимости модуля сдвига $G(T)$ из уравнения (6) в виде

$$G_{\text{norel}}(T) = G_0[1 - \alpha_{\text{anh}}T - \alpha_{\text{el}}T^2]. \quad (7)$$

Тогда с помощью соотношений (6) и (7) можно определить релаксационный вклад $G_{\text{rel}}(T)$ в виде разности зависимостей модуль сдвига сплава $G(T)$ и нерелаксационного вклада $G_{\text{norel}}(T)$:

$$G_{\text{rel}}(T) = G(T) - G_{\text{norel}}(T). \quad (8)$$

3. Методика эксперимента. Для выделения релаксационной компоненты модуля сдвига $G_{\text{rel}}(T)$ при помощи формулы (8) необходимы качественные экспериментальные данные температурной зависимости мгновенного (нерелаксированного) модуля сдвига $G(T)$ в широком диапазоне температур. Прецизионное измерение модуля сдвига вблизи и выше температуры начала кристаллизации T_x ВЭАС является сложной экспериментальной задачей. Этот факт обусловлен тем, что при высоких температурах из-за значительного увеличения внутреннего трения Q^{-1} происходит быстрое расширение резонансной кривой с одновременным резким уменьшением ее высоты, что в конечном итоге приводит к возрастанию погрешности определения резонансной частоты или даже делает измерение невозможным. В виду этого, измерения модуля сдвига с помощью бесконтактного метода электромагнитно-акустического преобразования (ЭМАП) [21] были

выполнены на образцах эквиатомного ВЭАС $\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{Be}_{16.7}$ и неэквиатомного ВЭАС $\text{Zr}_{35}\text{Hf}_{17.5}\text{Ti}_{5.5}\text{Al}_{12.5}\text{Co}_{7.5}\text{Ni}_{12}\text{Cu}_{10}$ (ат.%, далее именуемые TiZrHfCuNiBe и ZrHfTiAlCoNiCu). Данные сплавы сочетают сравнительно низкое внутреннее трение Q^{-1} и высокую сдвиговую вязкость выше температуры стеклования T_g вместе с высокой стеклообразующей способностью (критический диаметр D_{max} для TiZrHfCuNiBe и ZrHfTiAlCoNiCu составляет 15 и 18 мм, соответственно [22–24]).

Образцы ВЭАС TiZrHfCuNiBe и ZrHfTiAlCoNiCu были получены методом всасывания расплава. Аморфность исходных и релаксированных образцов контролировалась методом рентгенографии с использованием CuK_α -излучения. Измерения теплового потока $W(T)$ были выполнены методом дифференциальной сканирующей калориметрии, используя промышленный калориметр Hitachi DSC 7020 на образцах ВЭАС массой 50–60 мг. Все измерения реализовывались при контролируемой скорости нагрева и охлаждения 3 К/мин в проточной атмосфере азота особой чистоты (99.999%) для минимизации поверхностного окисления. Данная реализация эксперимента позволяет выполнить измерения теплового потока $W(T)$ с погрешностью, не превышающей 5%. Температурные зависимости мгновенного (нерелаксированного) модуля сдвига $G(T)$ были получены методом ЭМАП посредством автоматизированного определения резонансной частоты сдвиговых колебаний образцов размером $5 \times 5 \times 2 \text{ мм}^3$ в вакууме с остаточным давлением 10^{-2} Па при скорости нагрева 3 К/мин. Абсолютное значение модуля сдвига определялось при помощи соотношения $G(T) = G(310 \text{ К})f^2(T)/f^2(310 \text{ К})$, где $G(310 \text{ К})$ – модуль сдвига при 310 К [25, 26], $f(T)$ и $f(310 \text{ К})$ – текущая резонансная частота и частота при температуре 310 К соответственно. Погрешность определения изменения модуля сдвига составляла 10 ppm при 310 К. С ростом температуры погрешность возрастала вследствие увеличения внутреннего трения, достигая 200 ppm при 800 К.

4. Результаты и обсуждение. На рисунке 1а приведены экспериментальные данные температурной зависимости мгновенного модуля сдвига $G(T)$ ВЭАС TiZrHfCuNiBe в исходном (initial) и релаксированном (relaxed) состояниях. Релаксированное состояние реализовывалось путем нагрева свежезакаленного образца ВЭАС до 687 К (область переохлажденной жидкости) с последующим контролируемым охлаждением со скоростью 3 К/мин до комнатной температуры. Из рисунка 1а видно, что в интервале от комнатной температуры до $T \approx 460 \text{ К}$ в ис-

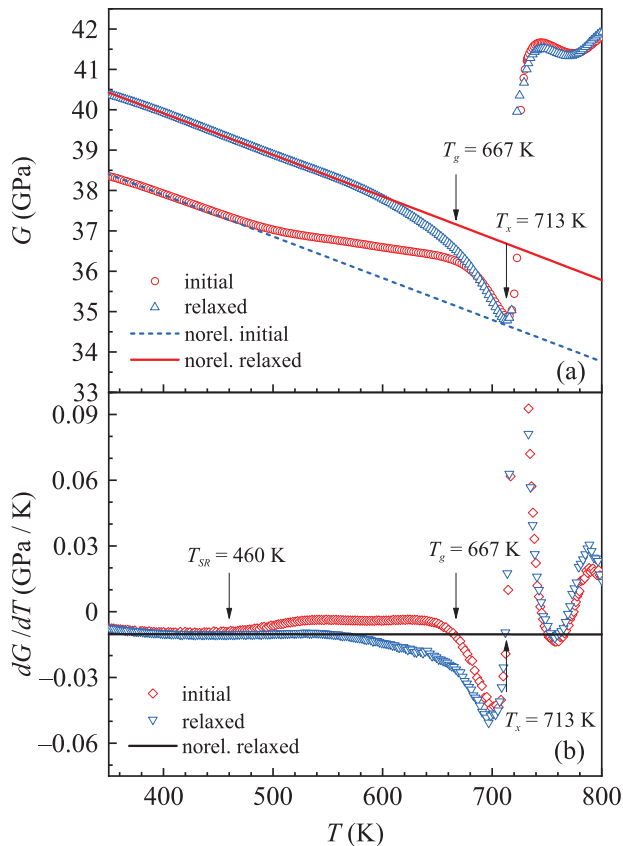


Рис. 1. (Цветной онлайн) Экспериментальные данные температурной зависимости модуля сдвига $G(T)$ (a) и первой производной по температуре $dG(T)/dT$ (b) для ВЭАС TiZrHfCuNiBe в исходном (initial) и релаксированном (relaxed) состояниях. Сплошными и штриховой кривыми показан нерелаксационный вклад модуля сдвига $G_{\text{no-rel}}(T)$ (a) и первая производная нерелаксационного вклада $dG_{\text{no-rel}}(T)/dT$ (b) в исходном (no-rel. initial) и релаксированном (no-rel. relaxed) состояниях. Характеристическая температура начала структурной релаксации T_{sr} , calorиметрические температуры стеклования T_g и начала кристаллизации T_x показаны стрелками

ходном состоянии (initial) на температурной зависимости $G(T)$ наблюдается только монотонное уменьшение вследствие ангармонического и электронного вклада. По мере дальнейшего нагрева исходного состояния до calorиметрической температуры стеклования T_g наблюдается монотонное увеличение $G(T)$ относительно ангармонического и электронного вклада. Далее, при нагреве выше T_g вплоть до 710 K $G(T)$ интенсивно убывает вследствие перехода ВЭАС в состояние переохлажденной жидкости (интервал между температурой стеклования T_g и началом кристаллизации T_x). После охлаждения образца до комнатной температуры, модуль сдвига увеличился примерно на 5% в сравнении с исходным

значением. При нагреве релаксированного образца (relaxed) до $T \approx 540$ K на температурной зависимости $G(T)$ наблюдается только монотонное уменьшение вследствие ангармонического и электронного вклада. Далее, по мере приближения к T_g на температурной зависимости $G(T)$ возникает значительное снижение. Кристаллизация, начинающаяся при температуре 713 K на исходных и релаксированных образцах, приводит к быстрому росту модуля сдвига на $\approx 22\%$. Быстрый рост внутреннего трения не позволяет реализовать измерения температурной зависимости $G(T)$ значительно выше 800 K.

С целью выделения нерелаксационного вклада был выполнен анализ температурных зависимостей модуля сдвига $G(T)$, представленных на рис. 1a. Рассмотрим особенности изменения $G(T)$ с ростом температуры. Для этого вычислим первую производную по температуре $dG(T)/dT$. Дифференцирование уравнения (6) приводит к выражению

$$dG(T)/dT = G_0[-\alpha_{\text{anh}} - 2\alpha_{\text{el}}T + d\alpha_{\text{rel}}(T)/dT]. \quad (9)$$

Уравнение (9) показывает, что если СР отсутствует и, следовательно, $d\alpha_{\text{rel}}(T)/dT = 0$, то температурная зависимость $dG(T)/dT$ должна представлять собой прямую линию. Температурная зависимость первой производной экспериментальных данных $G(T)$ (рис. 1a) представлена на рис. 1b. Из рисунка 1b следует, что в исходном состоянии (initial) ВЭАС TiZrHfCuNiBe величина $dG(T)/dT$ снижается линейно вплоть до 460 K. Этот факт говорит о том, что ниже 460 K структурная релаксация отсутствует, а данная температура является характеристической температурой начала структурной релаксации T_{sr} (обозначена стрелкой на рис. 1b). При дальнейшем нагреве функция $dG(T)/dT$ становится явно нелинейной, что свидетельствует о появлении релаксационного вклада. Видно, что в интервале температур $T_{sr} < T < 640$ K величина $dG(T)/dT$ возрастает (сдвиговое упрочнение), а затем по мере приближения к calorиметрической температуре стеклования T_g (обозначена стрелкой на рис. 1b) величина $dG(T)/dT$ начинает снижаться (сдвиговое разупрочнение). Вблизи и выше T_g происходит быстрое изменение величины $dG(T)/dT$. Этот факт свидетельствует о переходе материала в состояние переохлажденной жидкости. В релаксированном состоянии (relaxed) характер зависимости $dG(T)/dT$ отличается от исходного. При температурах $T < 540$ K величина $dG(T)/dT$ является линейной функцией. Этот факт свидетельствует о том, что в этом интервале температур зависимость $G(T)$ релаксированного ВЭАС можно аппроксимировать полино-

мом второй степени (уравнение (7)). При дальнейшем нагреве функция $dG(T)/dT$ релаксированного ВЭАС демонстрирует быстрое снижение. Кристаллизация ВЭАС приводит к резкому возрастанию величины $dG(T)/dT$, которая становится равной величине $dG_{\text{norel}}(T)/dT$ при 713 К. Интенсивный рост величины $dG(T)/dT$ свидетельствует именно о сильном изменении релаксационного вклада $G_{\text{rel}}(T) = G_0\alpha_{\text{rel}}(T)$. В работе [27] на основе анализа экспериментальных данных температурных зависимостей модуля сдвига 24 металлических сплавов на основе Zr, Pd, La и Cu в кристаллическом и релаксированном аморфном состояниях показано, что температурные коэффициенты модуля сдвига сплава в кристаллическом и аморфном состоянии равны при температурах, которые не приводят к какой-либо структурной релаксации аморфной матрицы. Другими словами, этот факт является следствием равенства ангармонического и электронного вкладов для сплава в аморфном и кристаллическом состоянии.

Аппроксимация данных $G(T)$ релаксированного ВЭАС при температурах $T < 540$ К полиномом второй степени с помощью уравнения (7) позволила выделить нерелаксационный вклад $G_{\text{norel}}(T)$, который характеризует изменение модуля сдвига, не связанное со СР. Нерелаксационная компонента $G_{\text{norel}}(T)$ представлена сплошной и пунктирной линиями на рис. 1а. Производная по температуре нерелаксационной компоненты $dG_{\text{norel}}(T)/dT$ представлена сплошной линией на рис. 1б. Из рисунка 1б следует, что $dG_{\text{norel}}(T)/dT$ при температурах $T < 540$ К полностью совпадает с величиной $dG(T)/dT$ релаксированного состояния. Этот факт говорит о согласованности вышеозначенной процедуры выделения нерелаксационного вклада. Также следует отметить, что производная модуля сдвига по температуре $dG(T)/dT$ для исходного состояния пересекается с производной по температуре нерелаксационной компоненты $dG_{\text{norel}}(T)/dT$ при температуре равной calorиметрической температуре стеклования T_g (показана стрелкой на рис. 1б). А производные модуля сдвига по температуре $dG(T)/dT$ для исходного и релаксированного состояния пересекаются с производной по температуре нерелаксационной компоненты $dG_{\text{norel}}(T)/dT$ при температуре, равной calorиметрической температуре начала кристаллизации T_x (показана стрелкой на рис. 1б). Этот факт может быть использован для реализации новой процедуры определения температуры стеклования T_g и начала кристаллизации T_x аморфных сплавов по данным релаксации сдвиговой упругости.

Согласно уравнению (8) для определения релаксационного вклада модуля сдвига ВЭАС $G_{\text{rel}}(T)$ необходимо из общей зависимости модуля сдвига $G(T)$ вычесть нерелаксационный вклад $G_{\text{norel}}(T)$ (представлен на рис. 1а). Температурная зависимость релаксационного вклада модуля сдвига $G_{\text{rel}}(T)$ ВЭАС TiZrHfCuNiBe в исходном (initial) и релаксированном (relaxed) состояниях показана на рис. 2а.

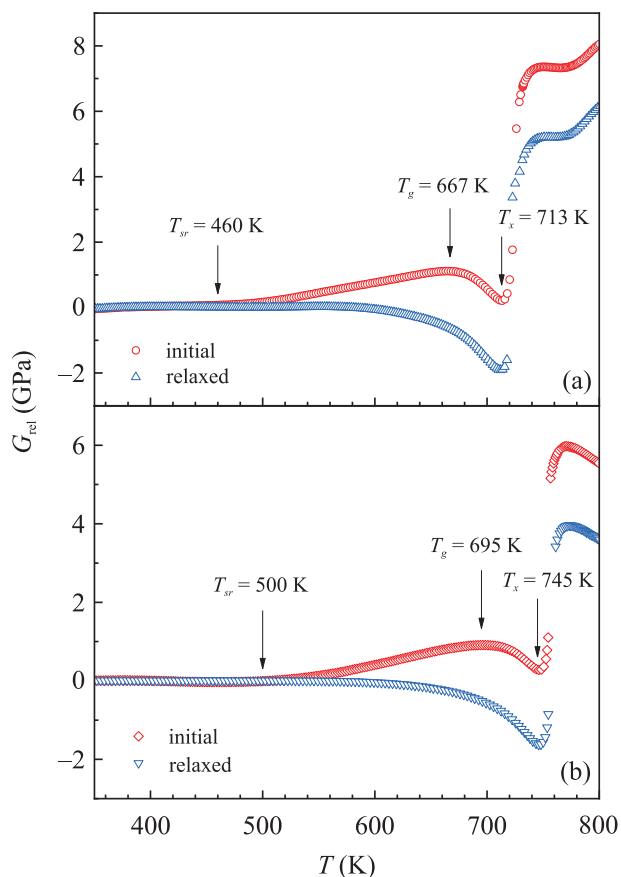


Рис. 2. (Цветной онлайн) Температурные зависимости релаксационного вклада $G_{\text{rel}}(T)$ ВЭАС TiZrHfCuNiBe (а) и ZrHfTiAlCoNiCu (б) в исходном (initial) и релаксированном (relaxed) состояниях. Характеристическая температура начала структурной релаксации T_{sr} , calorиметрические температуры стеклования T_g и начала кристаллизации T_x показаны стрелками

Видно, что для исходных и релаксированных образцов при $T < 460$ К диаэластический эффект отсутствует, а дальнейший нагрев исходного образца до calorиметрической температуры стеклования T_g демонстрирует сдвиговое упрочнение (рост релаксационного вклада $G_{\text{rel}}(T)$). Нагрев выше T_g в состояние переохлажденной жидкости вызывает генерацию дефектов, фиксируемую в виде диаэластического эффекта. Нагрев релаксированного образца в интервале температур $540 \text{ K} < T < T_g$ характеризуется уве-

личением концентрации дефектов, что проявляется также в виде диаэластического эффекта. Кристаллизация ВЭАС ($T > 713$ K) характеризуется резким уменьшением концентрации дефектов и, как следствие, наблюдается значительный рост релаксационного вклада $G_{rel}(T)$. Следует отметить, что в рамках данной концепции полная кристаллизация аморфного сплава без каких-либо последующих фазовых превращений приводит к снижению концентрации дефектов до нуля.

Представленные на рис. 2а зависимости релаксационного вклада $G_{rel}(T)$ ВЭАС TiZrHfCuNiBe позволяют рассчитать удельный тепловой поток $W(T)$ при помощи уравнения (5). Характеристический объем элементарных атомных перестроек V в уравнении (5) можно представить в виде $V = n\Omega$, где n – численный коэффициент, а Ω – объем, приходящийся на один атом, который можно найти как отношение молярного объема V_μ к числу Авогадро N_A ($\Omega = V_\mu/N_A$). На рисунке 3 показаны экспериментальные термограммы ДСК (exp.) и рассчитанные (calc.) температурные зависимости удельного теплового потока $W(T)$ при помощи уравнения (5) ВЭАС TiZrHfCuNiBe в исходном (а) и релаксированном (б) состояниях. При расчете $W(T)$ с помощью уравнения (5) было использовано значение $B/n = 19$. Перестройки дефектной подсистемы ВЭАС сопровождаются поглощением или выделением тепла. В первом случае говорят об эндотермической, а во втором – об экзотермической реакции. Тепловой эффект процесса зависит от условий, в которых он реализуется. В нашем случае фиксируются тепловые эффекты, возникающие при термической обработке ВЭАС с постоянной скоростью нагрева при постоянном давлении. Экспериментальная термограмма ДСК исходного ВЭАС TiZrHfCuNiBe (рис. 3а) демонстрирует отсутствие тепловых реакций до характеристической температуры начала структурной релаксации T_{sr} , далее фиксируется протяженный экзотермический эффект в температурном интервале $T_{sr} < T < T_g$, который сменяется далее эндотермическим эффектом в области стеклования ($T_g < T < T_x$). В релаксированном состоянии ВЭАС (рис. 3б) экзотермический эффект ниже T_g отсутствует, а фиксируется только эндотермический эффект при $T > 540$ K. Эндотермический эффект релаксированного состояния в области стеклования близок к таковому для исходного состояния ВЭАС. Нагрев выше T_x исходного и релаксированного состояния ВЭАС демонстрирует значительный экзотермический эффект, который обусловлен протекающим процессом кристаллизации.

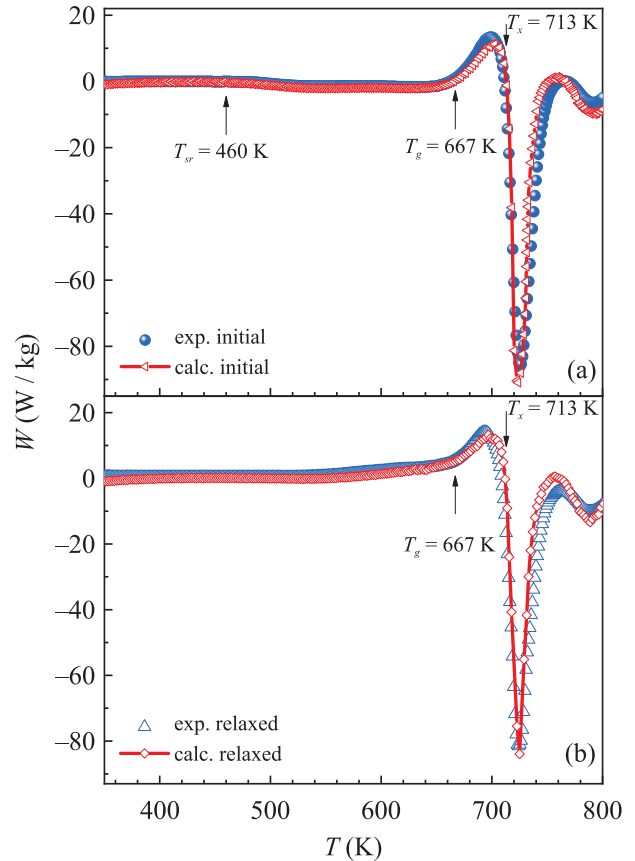


Рис. 3. (Цветной онлайн) Экспериментальные (exp.) и рассчитанные (calc.) по формуле (5) температурные зависимости удельного теплового потока $W(T)$ эквиатомного ВЭАС TiZrHfCuNiBe в исходном (а) и релаксированном (б) состояниях. Характеристическая температура начала структурной релаксации T_{sr} , calorиметрические температуры стеклования T_g и начала кристаллизации T_x показаны стрелками

Из рисунка 3 следует, что расчет по формуле (5) температурных зависимостей удельного теплового потока $W(T)$ ВЭАС TiZrHfCuNiBe в исходном (calc. initial) и релаксированном (calc. relaxed) состояниях обеспечивает очень хорошее согласие с результатами эксперимента. Видно, что ниже T_{sr} тепловой эффект отсутствует, далее отлично фиксируется экзотермический эффект в ходе СР исходного ВЭАС, наблюдаемый в температурном интервале $T_{sr} < T < T_g$. Релаксированное состояние характеризуется отсутствием тепловых эффектов при $T < 540$ K. Также на расчетных данных имеются эндотермический эффект в области стеклования ($T_g < T < T_x$) и экзотермический эффект, возникающий в процессе кристаллизации ВЭАС в исходном (свежезакаленном) и релаксированном (состаренном) состояниях.

Аналогичные исследования были проведены на неэквиатомном ВЭАС ZrHfTiAlCoNiCu. Параметры

термообработки образцов ВЭАС $ZrHfTiAlCoNiCu$: первый нагрев исходного образца осуществлялся до 730 К (окончание интервала переохлажденной жидкости $T_g < T < T_x$), после чего следовало регулируемое охлаждение со скоростью 3 К/мин до комнатной температуры. В результате такой термообработки было получено релаксированное состояние аморфного сплава. Температурные зависимости релаксационного вклада $G_{rel}(T)$ ВЭАС $ZrHfTiAlCoNiCu$ в исходном (initial) и релаксированном (relaxed) состояниях приведены на рис. 2b. Зависимости $G_{rel}(T)$ были использованы для расчетов удельного теплового потока $W(T)$ при помощи уравнения (5). На рисунке 4 показаны экспериментальные термограммы ДСК (exp.) и рассчитанные (calc.) температурные зависимости удельного теплового потока $W(T)$ при помощи уравнения (5) ВЭАС $ZrHfTiAlCoNiCu$ в исходном (a) и релаксированном (b) состояниях. Рисунок 4 демонстрирует, что расчет по формуле (5) температурных зависимостей удельного теплового потока $W(T)$ неэквивалентного ВЭАС $ZrHfTiAlCoNiCu$ в исходном (calc. initial) и релаксированном (calc. relaxed) состояниях также обеспечивает очень хорошее согласие с результатами экспериментального определения $W(T)$ методом ДСК.

Физическая причина хорошего согласия между рассчитанными и экспериментальными зависимостями $W(T)$ может заключаться в следующем. Согласно Межузельной теории [28, 29] вблизи температуры плавления кристалла начинается лавинообразное возрастание концентрации межузельных дефектов в гантельной (расщепленной) конфигурации [28–31]. При этом процесс кластеризации межузельных гантелей является энергетически выгодным [32]. Кластеры межузельных гантелей сохраняют свою идентичность в расплаве в виде групп атомов, осуществляющих струноподобное движение [33]. Аморфный сплав, полученный закалкой расплава, также наследует кластеры межузельных дефектов. Поэтому в структуре ВЭАС имеются две подсистемы – подсистема аморфной матрицы и подсистема дефектов [10]. Главная специфика подсистемы дефектов аморфной структуры состоит в ее высокой чувствительности к действию внешнего сдвигового напряжения, что вызывает снижение нерелаксированного модуля сдвига. Релаксационные изменения дефектной подсистемы приводят к изменению макроскопической избыточной энтропии. В свою очередь, изменение энтропии может быть рассчитано как отношение минимальной работы, которую необходимо совершить для преобразования дефектной подсисте-

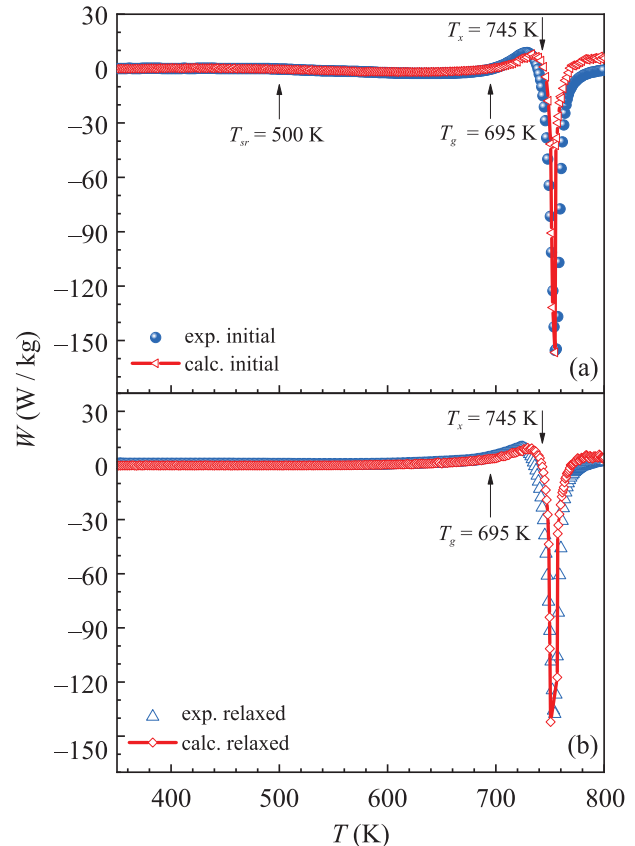


Рис. 4. (Цветной онлайн) Экспериментальные (exp.) и рассчитанные (calc.) по формуле (5) температурные зависимости удельного теплового потока $W(T)$ неэквивалентного ВЭАС $ZrHfTiAlCoNiCu$ в исходном (a) и релаксированном (b) состояниях. Характеристическая температура начала структурной релаксации T_{sr} , calorиметрические температуры стеклования T_g и начала кристаллизации T_x показаны стрелками

мы, к абсолютной температуре (формула (1)). Минимальная работа, с другой стороны, связана с барьером свободной энергии Гиббса для элементарных перестроек дефектов, приводящих либо к рекомбинации и/или генерации дефектов, либо к их преобразованию в другие энергетические состояния. Элементарные акты структурных перестроек происходят на пикосекундном временном масштабе и мгновенные упругие свойства окружающей среды определяют величину потенциальных барьеров для этих перестроек. Тогда релаксационные изменения дефектной подсистемы, сопровождающиеся поглощением или выделением тепла (фиксируется методом ДСК), будут полностью определяться релаксационным вкладом модуля сдвига $G_{rel}(T)$.

5. Заключение. Предложен метод расчета тепловых эффектов, возникающих при нагреве высокоэнтропийных аморфных сплавов. Настоящий подход

основан на учете диаэластического эффекта и применении общего термодинамического уравнения изменения энтропии сплава. Представлено сравнение результатов расчета при использовании уравнения (5) с экспериментальными данными дифференциальной сканирующей калориметрии. Показано, что кинетика тепловых эффектов, возникающих при структурной релаксации и начальной кристаллизации высокоэнтропийных аморфных сплавов, может быть рассчитана на основе независимых данных кинетики релаксационного вклада модуля сдвига.

Автор признателен В. А. Хонику, Г. В. Афонину и Р. А. Кончакову за полезные дискуссии и помощь в постановке эксперимента.

Работа поддержана грантом Российского научного фонда # 23-12-00162.

1. J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, and S. Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.* **6**, 299 (2004).
2. B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, and A. J. B. Vincent, *Mater. Sci. Eng. A* **375–377**, 213 (2004).
3. E. P. George, D. Raabe, and R. P. Ritchie, *Nat. Rev. Mater.* **4**, 515 (2019).
4. Б. Р. Гельчинский, И. А. Балякин, А. А. Юрьев, А. А. Ремпель, *Успехи химии* **91**, RCR5023 (2022) [B. R. Gelchinski, I. A. Balyakin, A. A. Yuryev, and A. A. Rempel, *Russ. Chem. Rev.* **91**, RCR5023 (2022)].
5. A. Takeuchi, N. Chen, T. Wada, W. Zhang, Y. Yokoyama, A. Inoue, and J. W. Yeh, *Procedia Eng.* **36**, 226 (2012).
6. Y. Chen, Z. W. Dai, and J. Z. Jiang, *J. Alloys Compd.* **866**, 158852 (2021).
7. S. F. Zhao, Y. Shao, X. Liu, N. Chen, H. Y. Ding, and K. F. Yao, *Mater. Des.* **87**, 625 (2015).
8. Y. Wang, Z. Zhu, A. Wang, and H. Zhang, *J. Non-Cryst. Solids* **577**, 121323 (2022).
9. A. Takeuchi, K. Amiya, T. Wada, K. Yubuta, W. Zhang, and A. Makino, *Mater. Trans.* **55**, 165 (2014).
10. Р. А. Кончаков, А. С. Макаров, А. С. Аронин, Н. П. Кобелев, В. А. Хоник, *Письма в ЖЭТФ* **115**, 308 (2022) [R. A. Konchakov, A. S. Makarov, A. S. Aronin, N. P. Kobelev, and V. A. Khonik, *JETP Lett.* **115**, 280 (2022)].
11. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Физматлит, М. (2002), ч. 1, 616 с. [L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical Physics.*, Butterworth-Heinemann, Oxford (1980), P. 1, 564 p.]
12. С. В. Немилов, *ЖФХ* **42**, 391 (1968) [S. V. Nemilov, *Zh. Fiz. Khim.* **42**, 391 (1968)].
13. S. V. Nemilov, *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 2715 (2006).
14. J. C. Dyre, N. B. Olsen, and T. Christensen, *Phys. Rev. B* **53**, 2171 (1996).
15. V. A. Khonik, Yu. P. Mitrofanov, S. A. Lyakhov, A. N. Vasiliev, S. V. Khonik, and D. A. Khoviv, *Phys. Rev. B* **79**, 132204 (2009).
16. J. C. Dyre, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 953 (2006).
17. W. W. Wang, *Prog. Mater. Sci.* **57**, 487656 (2012).
18. V. A. Khonik and N. P. Kobelev, *Metals* **9**, 605 (2019).
19. C. A. Gordon and A. V. Granato, *Mater. Sci. Eng. A* **370**, 83 (2004).
20. A. Makarov, M. Kretova, G. Afonin, N. Kobelev, and V. Khonik, *Metals* **12**, 1964 (2022).
21. А. Н. Васильев, Ю. П. Гайдуков, *УФН* **141**, 431 (1983) [A. N. Vasil'ev and Yu. P. Gaidukov, *Sov. Phys. Usp.* **26**, 952 (1983)].
22. H. Y. Ding, Y. Shao, P. Gong, J. F. Li, and K. F. Yao, *Mater. Lett.* **125**, 151 (2014).
23. T. Wada, J. Jiang, K. Yubuta, H. Kato, and A. Takeuchi, *Materialia* **7**, 100372 (2019).
24. L. T. Zhang, Y. J. Duan, T. Wada, H. Kato, J. M. Pelletier, D. Crespo, E. Pineda, and J. C. Qiao, *J. Mater. Sci. Technol.* **83**, 248 (2021).
25. Y. J. Duan, J. C. Qiao, D. Crespo, E. V. Goncharova, A. S. Makarov, G. V. Afonin, and V. A. Khonik, *J. Alloys Compd.* **830**, 154564 (2020).
26. А. С. Макаров, Е. В. Гончарова, Г. В. Афонин, Ц. Ч. Цзяо, Н. П. Кобелев, В. А. Хоник, *Письма в ЖЭТФ* **111**, 691 (2020) [A. S. Makarov, E. V. Goncharova, G. V. Afonin, J. C. Qiao, N. P. Kobelev, and V. A. Khonik, *JETP Lett.* **111**, 586 (2020)].
27. A. S. Makarov, Yu. P. Mitrofanov, E. V. Goncharova, J. C. Qiao, N. P. Kobelev, A. M. Glezer, and V. A. Khonik, *Intermetallics* **125**, 10691 (2020).
28. A. V. Granato, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 974 (1992).
29. A. V. Granato, *Eur. J. Phys.* **87**, 18 (2014).
30. E. V. Safonova, Yu. P. Mitrofanov, R. A. Konchakov, A. Yu. Vinogradov, N. P. Kobelev, and V. A. Khonik, *J. Phys.: Cond. Matter.* **28**, 215401 (2016).
31. Е. В. Гончарова, А. С. Макаров, Р. А. Кончаков, Н. П. Кобелев, В. А. Хоник, *Письма в ЖЭТФ* **106**, 39 (2017) [E. V. Goncharova, A. S. Makarov, R. A. Konchakov, N. P. Kobelev, and V. A. Khonik, *JETP Lett.* **106**, 35 (2017)].
32. W. Ingle, R. C. Perrin, and H. R. Schober, *J. Phys. F: Met. Phys.* **11**, 1161 (1981).
33. C. Donati, J. F. Douglas, W. Kob, S. J. Plimpton, P. H. Poole, and S. C. Glotzer, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2338 (1998).