

## Избыточная энтропия металлических стекол и ее связь со стеклообразующей способностью материнских расплавов

А. С. Макаров<sup>1)</sup>, Р. А. Кончаков<sup>1)</sup>, Г. В. Афонин<sup>1)</sup>, Ц. Ч. Цзiao<sup>2)</sup>, Н. П. Кобелев<sup>\*</sup>, В. А. Хоник<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Воронежский государственный педагогический университет, 394043 Воронеж, Россия

<sup>\*</sup> School of Mechanics, Civil Engineering and Architecture, Northwestern Polytechnical University, 710072 Xi'an, China

<sup>2)</sup> Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия

Поступила в редакцию 12 августа 2024 г.

После переработки 1 октября 2024 г.

Принята к публикации 11 октября 2024 г.

На основе калориметрических измерений определена избыточная энтропия  $\Delta S$  по отношению к материнскому кристаллическому состоянию для 30 металлических стекол. Показано, что значение этой величины в состоянии переохлажденной жидкости  $\Delta S_{sq}$  является универсальной характеристикой стекла, которая не зависит от его термообработки. Для тех же металлических стекол рассчитаны 6 параметров оценки стеклообразующей способности переохлажденных расплавов, часто используемых в литературе. Показано, что все 6 параметров увеличиваются с ростом  $\Delta S_{sq}$  и, таким образом, стеклообразующая способность переохлажденных расплавов увеличивается с повышением их структурной неупорядоченности. Рассмотрен возможный механизм реализации этой зависимости.

DOI: 10.31857/S0370274X24110201, EDN: NCWXCS

**Введение.** Одним из важнейших свойств расплавов является их способность к переохлаждению и формированию стекла. Это свойство в общем смысле характеризуется стеклообразующей способностью (СОС) расплава, количественной мерой которой является критическая скорость охлаждения (минимальная скорость охлаждения расплава для формирования стекла). Предсказание и интерпретация СОС расплавов является важнейшей задачей физики некристаллических материалов и ее решению посвящено большое количество работ (см. обзоры [1, 2]).

Стеклообразующая способность сильно зависит от химического состава, так что даже малые добавки различных элементов могут ее сильно изменять. Поэтому для интерпретации СОС привлекаются различные представления, включающие анализ разницы атомных диаметров компонентов сплава [3], энтальпии и энтропии несоответствия [4], энтальпии плавления [5], энтальпии смешения и электроотрицательности [6], энтальпии смешения, энтропии несоответствия и конфигурационной энтропии [7] и др. [2].

Вышеупомянутые термодинамические параметры, используемые для оценки СОС [4–7], однако, имеют одни и те же значения для кристаллического

и некристаллического состояний. Между тем, представляет интерес проанализировать возможную взаимосвязь СОС с термодинамическими параметрами, зависящими от состояния стекла в различных структурных состояниях и отражающими его структурный порядок. Это обстоятельство составляло одну из мотиваций введения безразмерного параметра структурного порядка  $\xi$ , зависящего от избыточной энтропии стекла  $\Delta S$  по отношению к материнскому кристаллу и энтропии плавления  $\Delta S_m$ , определяемого как  $\xi(T) = 1 - \frac{\Delta S(T)}{\Delta S_m}$  [8]. Исследование ряда металлических стекол (МС) показало, помимо прочего, что параметр  $\xi$ , рассчитываемый для состояния переохлажденной жидкости, значительно растет с ростом критической скорости закалки расплава, и, таким образом, СОС существенно растет с увеличением степени неупорядоченности структуры, контролируемой энтропиями  $\Delta S$  и  $\Delta S_m$  [8].

Однако критическую скорость охлаждения, хотя и являющуюся главным параметром для оценки СОС, довольно сложно определить экспериментально, и литературные данные о ней весьма ограничены. С этой точки зрения удобнее использовать другие параметры СОС, оперирующие набором характеристических температур. Впервые такой параметр был предложен Тернбаллом [9] на основе теории гомогенного зарождения кристаллов в виде неравенства для приведенной температуры стеклования

<sup>1)</sup> e-mail: a.s.makarov.vrn@gmail.com

<sup>2)</sup> J. C. Qiao.

$T_{rg} = T_g/T_L \geq 2/3$ , где  $T_g$  и  $T_L$  – температура стеклования и температура ликвидус, определяемые как температуры начала и конца соответствующих эндотермической и экзотермической реакций на термограммах дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) или дифференциального термического анализа. В параметре  $T_{rg}$  низкая  $T_L$  и высокая  $T_g$  указывают на более высокую тенденцию к образованию стекла, и, следовательно, большее значение  $T_{rg}$  указывает на более легкое образование стекла, в особенности вблизи эвтектических составов. Несмотря на качественный характер этой оценки, параметр  $T_{rg}$  используется и в настоящее время [1].

Поскольку МС (как и многие другие стекла) кристаллизуются при нагреве, для них вводится температура кристаллизации  $T_x$ , определяемая как начало экзотермической реакции кристаллизации. Вполне очевидно, что СОС связана с возможной степенью переохлаждения расплава, которую можно оценить величиной  $T_x - T_g$ , входящей в различные критерии оценки СОС [1–3]. С другой стороны, можно ожидать, что СОС будет обратно пропорциональна разнице  $T_s - T_x$  ( $T_s$  – температура солидус). На основе таких представлений Хруби ввел параметр для оценки СОС, определяемый как [10]

$$H_R = (T_x - T_g)/(T_s - T_x), \quad (1)$$

который широко применяется для оценки СОС металлических расплавов [11]. Для оценки СОС металлических расплавов применяется параметр

$$\Delta T_{rg} = (T_x - T_g)/(T_L - T_g), \quad (2)$$

характеризующий отношение устойчивости переохлажденной жидкости и легкости стеклообразования [12]. С другой стороны, можно рассмотреть СОС как суммарный эффект склонности к стеклообразованию, выражаемой как  $T_g/T_L$  и устойчивости стекла, оцениваемой как  $T_x/T_L$ . Это ведет к формулировке критерия СОС в виде [13]

$$\beta = T_g/T_L + T_x/T_g. \quad (3)$$

Авторы [14] рассматривают СОС как обратную пропорциональную  $T_L$ , прямо пропорциональную  $(T_x - T_g)$  и  $T_x$ , что в итоге приводит к критерию

$$\gamma_m = (2T_x - T_g)/T_L. \quad (4)$$

Очевидно, что переохлажденная жидкость не кристаллизуется в интервале между  $T_g$  и  $T_x$ , но в интервале между  $T_x$  и  $T_L$  стекло склонно к кристаллизации. Поэтому разницу  $(T_x - T_g)$  следует максимизировать, а величину  $(T_L - T_x)$  – минимизировать

в некоем идеальном выражении для СОС. Совместный эффект этих двух конкурирующих факторов отражается критерием [15]

$$G_p = T_g(T_x - T_g)/(T_L - T_x)^2, \quad (5)$$

который наилучшим образом, в сравнении с другими критериями СОС, отражает стеклообразующую способность почти двух сотен МС. Наконец, в результате модернизации формулы (4) был получен еще один критерий СОС, который показал наиболее высокую степень корреляции с критическим диаметром отливки стекла [16]

$$\omega_m = (2T_x - T_g)/(T_x + T_L). \quad (6)$$

Помимо вышеуказанных критериев, в литературе упоминается также целый ряд других характеристик СОС, оперирующих температурами  $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_L$ ,  $T_s$  в разных комбинациях [1, 17]. Известны также оценки стеклообразующей способности металлических систем на основе машинного обучения с использованием вышеупомянутых параметров [17–19].

Цель настоящей работы состоит в проверке гипотезы о том, связана ли СОС металлических систем с избыточной энтропией стекол  $\Delta S$  в состоянии переохлажденной жидкости и, другими словами, определяется ли СОС степенью неупорядоченности переохлажденного расплава. Для достижения этой цели с помощью калориметрических измерений были определены величины  $\Delta S$  для 30 стекол, СОС которых оценивалась по формулам (1)–(6).

**Методика экспериментов.** Составы исследуемых МС представлены в табл. 1. Образцы готовились в основном в объемном виде пластин толщиной 2 мм методом всасывания расплава в медную изложницу. Некоторые стекла с низкой СОС изготавливались в виде лент толщиной 20–40 мкм методом спиннингования расплава (помечены как *rib* в табл. 1 и на рис. 3, 4). Некристалличность образцов контролировалась рентгенографически.

Измерения ДСК проводились на приборе Hitachi DSC 7020 в атмосфере азота особой чистоты (99.999) с использованием образцов массой около 50 мг. Методика измерений состояла в следующем. Сначала исходный образец нагревался до температуры полной кристаллизации, охлаждался до комнатной температуры и затем переставлялся в эталонную ячейку. В измерительную ячейку далее помещался новый исходный образец и производился нагрев до температуры полной кристаллизации. Третий исходный образец в измерительной ячейке нагревался до интервала переохлажденной жидкости (т.е. до температуры  $T_g \leq T \leq T_x$ ) с последующим охлаждением до

**Таблица 1.** Составы исследуемых МС (ат. %), их температуры (в Кельвинах) стеклования  $T_g$ , начала кристаллизации  $T_x$ , солидус  $T_s$ , ликвидус  $T_L$  и энтропия смешения  $\Delta S_{\text{mix}}/R$ . Стекло 30 является эквивалентным

| #  | Хим. состав (ат. %)  | $T_g$ | $T_x$ | $T_s$ | $T_L$ | $\frac{\Delta S_{\text{mix}}}{R}$ |
|----|--|-------|-------|-------|-------|-----------------------------------|
| 1  | Zr <sub>48</sub> Cu <sub>48</sub> Al <sub>4</sub>  | 683   | 743   | –     | 1191  | 0.83                              |
| 2  | Cu <sub>50</sub> Zr <sub>45</sub> Al <sub>5</sub> rib  | 714   | 769   | 1000  | 1200  | 0.86                              |
| 3  | Zr <sub>46</sub> Cu <sub>46</sub> Al <sub>8</sub>  | 694   | 752   | 990   | 1163  | 0.92                              |
| 4  | Cu <sub>49</sub> Hf <sub>42</sub> Al <sub>9</sub>  | 778   | 863   | 1180  | 1249  | 0.93                              |
| 5  | La <sub>55</sub> Ni <sub>10</sub> Al <sub>35</sub>   | 513   | 568   | 755   | 890   | 0.93                              |
| 6  | Cu <sub>50</sub> Zr <sub>40</sub> Al <sub>10</sub>   | 680   | 747   | 1048  | 1179  | 0.94                              |
| 7  | Zr <sub>47</sub> Cu <sub>45</sub> Al <sub>7</sub> Fe <sub>1</sub>  | 696   | 769   | 1025  | 1223  | 0.95                              |
| 8  | Zr <sub>56</sub> Co <sub>28</sub> Al <sub>16</sub>   | 743   | 792   | –     | 1258  | 0.97                              |
| 9  | Zr <sub>46</sub> Cu <sub>45</sub> Al <sub>7</sub> Ti <sub>2</sub>  | 674   | 727   | 995   | 1233  | 0.98                              |
| 10 | La <sub>55</sub> Al <sub>25</sub> Co <sub>20</sub>   | 472   | 515   | 684   | 771   | 0.99                              |
| 11 | Zr <sub>55</sub> Co <sub>25</sub> Al <sub>20</sub>   | 740   | 800   | 1166  | 1489  | 0.99                              |
| 12 | Zr <sub>65</sub> Al <sub>10</sub> Ni <sub>10</sub> Cu <sub>15</sub>  | 552   | 734   | 1023  | 1124  | 1.03                              |
| 13 | Pd <sub>40</sub> Ni <sub>40</sub> P <sub>20</sub>  | 564   | 650   | 880   | 1000  | 1.05                              |
| 14 | Zr <sub>46</sub> (Cu <sub>4/5</sub> Ag <sub>1/5</sub> ) <sub>46</sub> Al <sub>8</sub>                                      | 710   | 776   | 1091  | 1228  | 1.15                              |
| 15 | Zr <sub>48</sub> Cu <sub>34</sub> Ag <sub>8</sub> Al <sub>8</sub> Pd <sub>2</sub>  | 675   | 737   | –     | 1140  | 1.20                              |
| 16 | Pd <sub>43.2</sub> Cu <sub>28</sub> Ni <sub>8.8</sub> P <sub>20</sub>  | 562   | 640   | 795   | 835   | 1.25                              |
| 17 | Zr <sub>57</sub> Nb <sub>5</sub> Al <sub>10</sub> Cu <sub>15.4</sub> Ni <sub>12.6</sub>                                    | 665   | 720   | 1031  | 1115  | 1.25                              |
| 18 | Pt <sub>42.5</sub> Cu <sub>27</sub> Ni <sub>9.5</sub> P <sub>21</sub>  | 510   | 576   | 799   | 863   | 1.26                              |
| 19 | Pd <sub>40</sub> Cu <sub>30</sub> Ni <sub>10</sub> P <sub>20</sub>   | 560   | 635   | 775   | 848   | 1.28                              |
| 20 | Zr <sub>52.5</sub> Ti <sub>5</sub> Cu <sub>17.9</sub> Ni <sub>14.6</sub> Al <sub>10</sub>                                  | 635   | 689   | 1072  | 1120  | 1.31                              |
| 21 | Zr <sub>31.6</sub> Hf <sub>13.4</sub> Al <sub>8.7</sub> Ag <sub>8.4</sub> Cu <sub>37.8</sub> rib                           | 723   | 750   | 1084  | 1144  | 1.42                              |
| 22 | Ti <sub>32.8</sub> Zr <sub>30.2</sub> Cu <sub>9</sub> Ni <sub>6.3</sub> Be <sub>22.7</sub>                                 | 601   | 653   | 914   | 945   | 1.45                              |
| 23 | Zr <sub>31</sub> Ti <sub>27</sub> Be <sub>26</sub> Cu <sub>10</sub> Ni <sub>6</sub>  | 610   | 682   | 880   | 1023  | 1.46                              |
| 24 | Pt <sub>20</sub> Pd <sub>20</sub> Cu <sub>20</sub> Ni <sub>20</sub> P <sub>20</sub> rib                                    | 562   | 619   | 810   | 860   | 1.61                              |
| 25 | Ti <sub>20</sub> Zr <sub>20</sub> Hf <sub>20</sub> Be <sub>20</sub> Cu <sub>20</sub>                                       | 632   | 715   | 935   | 1194  | 1.61                              |
| 26 | Ti <sub>20</sub> Zr <sub>20</sub> Hf <sub>20</sub> Be <sub>20</sub> Ni <sub>20</sub>                                       | 657   | 709   | 969   | 1108  | 1.61                              |
| 27 | Zr <sub>35</sub> Hf <sub>13</sub> Al <sub>11</sub> Ag <sub>8</sub> Ni <sub>8</sub> Cu <sub>25</sub> rib                    | 710   | 775   | 1060  | 1112  | 1.63                              |
| 28 | Zr <sub>30</sub> Hf <sub>25</sub> Al <sub>20</sub> Co <sub>10</sub> Ni <sub>10</sub> Cu <sub>5</sub> rib                   | 775   | 805   | 1270  | 1337  | 1.64                              |
| 29 | Zr <sub>35</sub> Hf <sub>17.5</sub> Ti <sub>5.5</sub> Al <sub>12.5</sub> Co <sub>7</sub> Ni <sub>12</sub> Cu <sub>10</sub> | 695   | 733   | 1160  | 1206  | 1.77                              |
| 30 | TiZrHfCuNiBe   | 667   | 710   | 1010  | 1100  | 1.79                              |

комнатной температуры. Повторный нагрев этого образца дает тепловой поток в релаксированном состоянии. Полученные данные анализировались в помощью дифференциального теплового потока, рассчитываемого как  $\Delta W = W_{gl} - W_{cr}$ , где  $W_{gl}$  и  $W_{cr}$  – тепловые потоки от стекла и кристалла, соответственно.

С использованием полученных данных вычислялась избыточная энтропия стекла (в исходном или релаксированном состоянии) по отношению к материнскому кристаллу согласно ее определению, предложенному в [20, 21],

$$\Delta S(T) = \frac{1}{T} \int_T^{T_{cr}} \frac{\Delta W(T)}{T} dT, \quad (7)$$

где  $T_{cr}$  – температура полной кристаллизации. Как видно, при  $T = T_{cr}$  величина  $\Delta S = 0$ , так что формула (7) дает температурную зависимость избыточной энтропии стекла относительно материнского кристалла. Ошибка определения избыточной энтро-

пии в состоянии переохлажденной жидкости не превышала 5%.

Все измерения ДСК выполнялись при скорости нагрева  $\dot{T} = 3$  К/мин. Если температура ликвидус данного МС не превышала 900 К (высокотемпературный предел работы используемого калориметра), то все характеристические температуры ( $T_g$ ,  $T_x$ ,  $T_s$  и  $T_L$ ) определялись из термограмм ДСК. Если  $T_s$  и/или  $T_L$  были больше, то для их оценки использовались литературные данные.

**Результаты и обсуждение.** Термограммы ДСК исследуемых МС имеют в целом стандартный вид, аналогичный показанному в предшествующей работе [21]. На рисунке 1 представлен пример температурных зависимостей избыточной энтропии  $\Delta S$ , рассчитываемой по формуле (7) на основе экспериментальной зависимости  $\Delta W(T)$ . Как видно,  $\Delta S$  для МС Zr<sub>50</sub>Cu<sub>40</sub>Al<sub>10</sub> в исходном состоянии уменьшается при нагреве вплоть до температуры стеклования

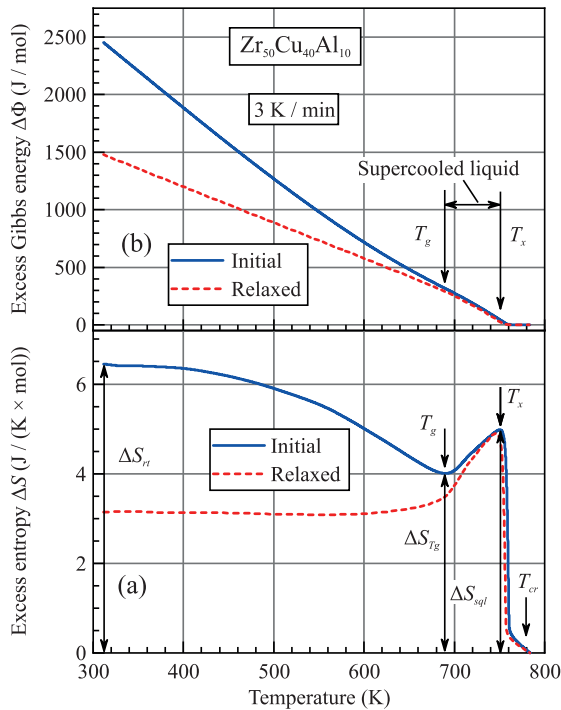


Рис. 1. (Цветной онлайн) (a) – Температурные зависимости избыточной энтропии  $\Delta S$  МС  $Zr_{50}Cu_{40}Al_{10}$  в исходном и релаксированном состояниях, рассчитанные из калориметрических данных по формуле (7). Стрелками указаны температуры стеклования  $T_g$ , начала кристаллизации  $T_x$  и полной кристаллизации  $T_{cr}$ . Показаны также значения избыточной энтропии при комнатной температуре  $\Delta S_{rt}$ , при температуре стеклования  $\Delta S_{Tg}$  и в состоянии переохлажденной жидкости  $\Delta S_{sql}$ . (b) – Температурные зависимости избыточной энергии Гиббса  $\Delta\Phi$

$T_g$ , после чего стекло переходит в состояние переохлажденной жидкости и избыточная энтропия растет, достигая максимума непосредственно перед началом кристаллизации при  $T = T_x$ . Максимальное значение избыточной энтропии здесь и ниже обозначено как  $\Delta S_{sql}$ . Дальнейший нагрев приводит к быстрому падению  $\Delta S$  до нуля при температуре полной кристаллизации  $T_{cr}$ . В релаксированном состоянии (т.е. после нагрева в состояние переохлажденной жидкости) избыточная энтропия примерно постоянна при нагреве до  $T_g$ , затем быстро растет и ведет себя полностью аналогично случаю исходного образца. Таким образом, рис. 1 демонстрирует, что нагрев в состояние переохлажденной жидкости (т.е. в интервал  $T_g \leq T \leq T_x$ ) “стирает” память тепловой предыстории.

Возникает вопрос о том, в какой степени это утверждение справедливо в целом для исследованных МС. Ответ на этот вопрос дает рис. 2, где по-

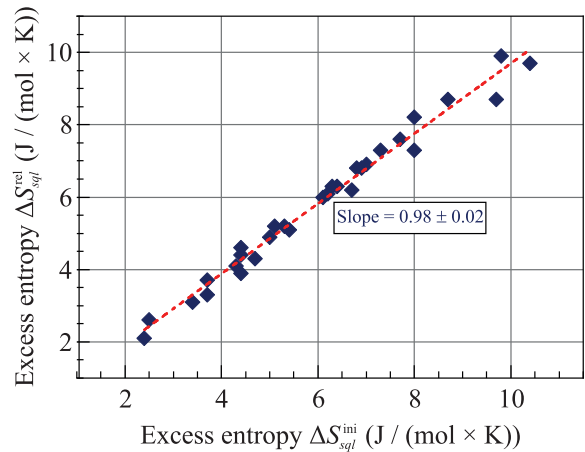


Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимость избыточной энтропии в состоянии переохлажденной жидкости после релаксации  $\Delta S_{rt}^{rel}$  от избыточной энтропии в состоянии переохлажденной жидкости в исходном состоянии  $\Delta S_{sql}^{ini}$ . Точки соответствуют исследованным МС, прямая линия дает линейную аппроксимацию

казана зависимость избыточной энтропии в состоянии переохлажденной жидкости после релаксации  $\Delta S_{rt}^{rel}$  от избыточной энтропии в состоянии переохлажденной жидкости для исходного состояния  $\Delta S_{sql}^{ini}$ , а точки соответствуют всем исследованным МС. Как видно, производная  $d\Delta S_{sql}^{rel}/d\Delta S_{sql}^{ini}$  с учетом разброса данных равна единице и, таким образом, избыточная энтропия в состоянии переохлажденной жидкости не зависит от релаксации стекла. Другими словами, величина  $\Delta S_{sql}^{ini} = \Delta S_{sql}^{rel} \equiv \Delta S_{sql}$  является универсальным параметром, характеризующим степень неупорядоченности структуры МС в состоянии переохлажденной жидкости. При этом  $\Delta S_{sql}$  сильно зависит от химического состава, изменяясь от  $0.24 R$  до  $1.2 R$ , где  $R$  – универсальная газовая постоянная. Именно с избыточной энтропией  $\Delta S_{sql}$  следует связывать стеклообразующую способность расплава.

Представляет также интерес оценить роль избыточной энергии Гиббса  $\Delta\Phi$  стекла по отношению к материнскому кристаллу. По определению энергии Гиббса для изобарических условий имеем  $d\Delta\Phi = -\Delta SdT$  [22], и тогда

$$\Delta\Phi(T) = \int_T^{T_{cr}} \Delta S(T)dT, \quad (8)$$

где  $\Delta S(T)$  вычисляется по формуле (7). Результаты расчета  $\Delta\Phi(T)$  для исходного и релаксированного состояний показаны на рис. 1b. Как видно, в обоих случаях  $\Delta\Phi$  почти линейно снижается с температурой, не имеет каких-либо особенностей вблизи  $T_g$ , довольно мала в состоянии переохлажденной жидко-

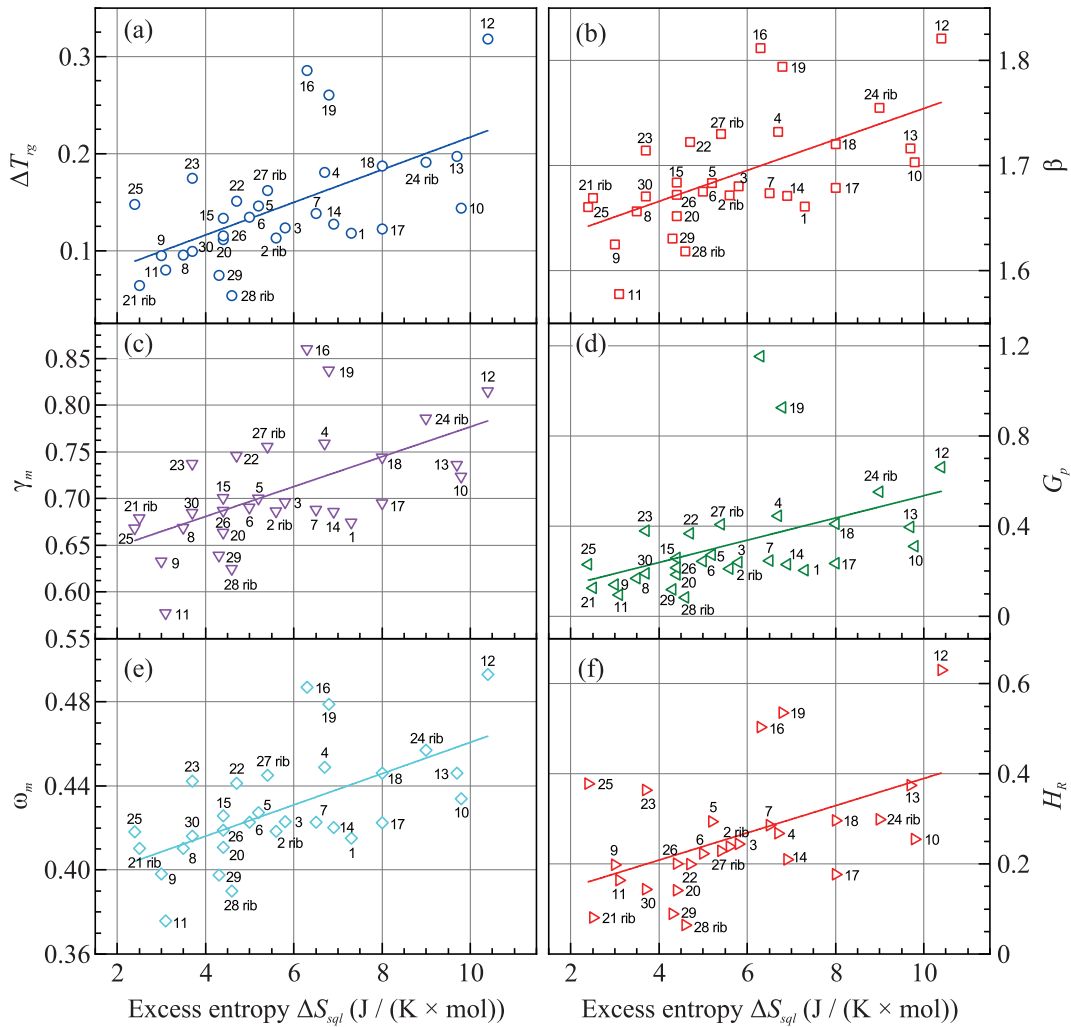


Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимости параметров стеклообразующей способности  $\Delta T_{rg}$  (a),  $\beta$  (b),  $\gamma_m$  (c),  $G_p$  (d),  $\omega_m$  (e) и  $H_R$  (f), определяемых формулами (2), (3), (4), (5), (6) и (1), соответственно, от избыточной энтропии в состоянии переохлажденной жидкости  $\Delta S_{sqli}$ . Точки соответствуют исследованным МС согласно табл. 1, прямые линии дают линейные аппроксимации. Угловые коэффициенты аппроксимаций и коэффициенты корреляции Пирсона для  $\Delta T_{rg}$  (a),  $\beta$  (b),  $\gamma_m$  (c),  $G_p$  (d),  $\omega_m$  (e) и  $H_R$  (f) составляют 0.017 и 0.61, 0.015 и 0.60, 0.016 и 0.57, 0.049 и 0.46, 0.0074 и 0.62, 0.030 и 0.50 соответственно

сти и обращается в ноль при  $T = T_c$ . Значение  $\Delta\Phi$  при комнатной температуре существенно снижается в результате структурной релаксации. Аналогичная ситуация имеет место и для всех других МС. Очевидно, что снижение  $\Delta\Phi$  с температурой отражает монотонное снижение работы по превращению стекла в кристалл, но СОС величина  $\Delta\Phi$  не характеризует.

Возвращаясь к анализу роли избыточной энтропии в стеклообразовании, мы рассчитали параметры СОС по формулам (1)–(6) в зависимости от избыточной энтропии в состоянии переохлажденной жидкости  $\Delta S_{sqli}$ . Соответствующие результаты для исследованных МС показаны на рис. 3. Как видно, несмотря на существенный разброс точек, все шесть

выбранных параметров СОС систематически растут с ростом  $\Delta S_{sqli}$ , так что коэффициент корреляции Пирсона колеблется в пределах  $0.50 \leq R \leq 0.62$ . Наибольший коэффициент корреляции  $R = 0.62$  соответствует параметру СОС  $\omega_m$  (рис. 3e), рассчитываемому по формуле (6). С другой стороны, рис. 3 показывает, что различные параметры СОС дают в целом похожие зависимости от  $\Delta S_{sqli}$ . Отметим, что в работе [17], оценивавшей СОС по 17 различным параметрам, наилучшим был назван параметр  $G_p$  (формула (5)). Отметим также, что разброс точек на рис. 3 связан, вероятно, с тем, что, как отмечалось в работе [1], ни один из рассматриваемых параметров не учитывает СОС в полной мере.

Подчеркнем, что целью настоящей работы является не определение наилучшего параметра для оценки СОС, а выявление связи СОС с избыточной энтропией в состоянии переохлажденной жидкости, что и демонстрирует рис. 3. Рост СОС с увеличением  $\Delta S_{sql}$ , имеющий место независимо от параметра СОС, используемого для оценки этой связи, вполне однозначно свидетельствует о том, что степень структурной неупорядоченности в интервале  $T_g < T < T_c$ , по крайней мере, в существенной степени определяет стеклообразующую способность переохлажденного расплава. Соответственно, величину СОС для разных МС можно оценивать по величине избыточной энтропии  $\Delta S_{sql}$ , которая относительно просто вычисляется исходя из calorиметрических данных. Эти выводы являются новыми и представляются весьма важными.

Важно проанализировать причины зависимости СОС от избыточной энтропии. В 1952 году Франком было предсказано, что атомные кластеры с икосаэдрической симметрией действуют как ингибиторы кристаллизации, увеличивая тем самым СОС [23]. Эта идея впоследствии многократно подтверждалась [24, 25]. С другой стороны, нами было ранее показано, что избыточная энтропия МС обусловлена в основном дефектами типа межузельных гантелей, формирующимися при закалке расплава [21]. Эти дефекты формируют различные кластеры, причем кластер из семи дефектов близок по структуре к идеальному икосаэдру [26]. Соответственно, доля атомных конфигураций с ближним порядком икосаэдрического типа будет расти с увеличением концентрации дефектов межузельного типа [26, 27].

Было также установлено, что критический размер отливок МС (являющийся мерой СОС) пропорционален ширине первого пика структурного фактора на половине его высоты [28], которая является прямой мерой неупорядоченности стекла. При этом ширина первого пика структурного фактора в состоянии переохлажденной жидкости пропорциональна концентрации дефектов межузельного типа [29]. Таким образом, чем выше концентрация дефектов (больше доля областей с икосаэдрическим ближним порядком) и, соответственно, больше избыточная энтропия и выше структурная неупорядоченность в состоянии переохлажденной жидкости, тем большей СОС расплава можно ожидать.

Отметим также, что для интерпретации физических свойств МС широко используется так называемая энтропия смешения, определяемая как

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i, \quad (9)$$

где  $c_i$  – молярная доля  $i$ -го элемента в сплаве и  $n$  – число элементов, составляющих сплав [30, 31]. В частности, энтропия смешения применяется и при анализе СОС [18]. МС, характеризуемые величинами  $\Delta S_{\text{mix}}/R \geq 1.5$  называют высокоэнтропийными [32] и им посвящена большая литература [33]. В силу этого представляет интерес определить, влияет ли  $\Delta S_{\text{mix}}$  на стеклообразующую способность.

Значения энтропии смешения в единицах универсальной газовой постоянной для исследуемых стекол, включая 7 высокоэнтропийных МС, приведены в табл. 1. На рисунке 4 показана зависимость параметра  $\omega_m$  (формула (6)) от  $\Delta S_{\text{mix}}/R$ . Как видно, какой-либо значимой корреляции между этими величинами нет. Аналогичный результат имеет место и для других вышеуказанных параметров СОС. Следует также отметить, что энтропия смешения уменьшается с ростом избыточной энтропии по отношению к материнскому кристаллу  $\Delta S$  и “высокоэнтропийные” МС являются на самом деле стеклами с низкой избыточной энтропией, независимо от температуры  $T_{rt}$ ,  $T_g$  или  $T_{sql}$ , для которой рассчитывается эта величина [34]. Именно низкая избыточная энтропия по отношению к материнскому кристаллу  $\Delta S$  определяет низкую атомную подвижность [35], замедленную диффузию [36, 37] и кинетику кристаллизации [38], а также замедленную кинетику гомогенного течения [37] высокоэнтропийных МС.

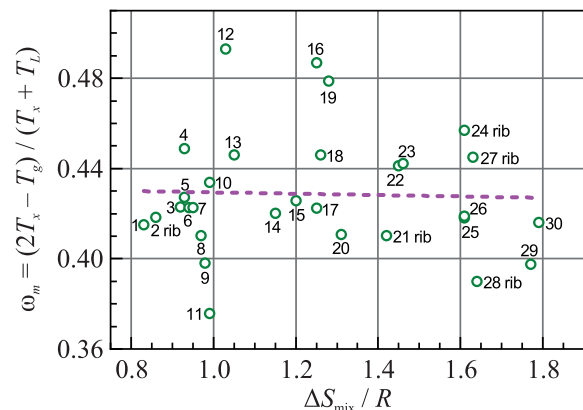


Рис. 4. (Цветной онлайн) Зависимость параметра стеклообразования  $\omega_m$  от энтропии смешения  $\Delta S_{\text{mix}}/R$ , рассчитываемых по формулам (6) и (9) соответственно. Штриховая линия дает линейную аппроксимацию

**Заключение.** С использованием calorиметрических данных рассчитана температурная зависимость избыточной энтропии  $\Delta S$  по отношению к материнскому кристаллу для 30 МС. Показано, что значение этой величины  $\Delta S = \Delta S_{sql}$ , рассчитываемое для со-

стояния переохлажденной жидкости (т.е. для интервала  $T_g < T < T_x$ ), не зависит от термообработки стекла и поэтому  $\Delta S_{sql}$  является универсальным параметром, характеризующим стекло в этом состоянии.

Рассчитаны шесть параметров стеклообразующей способности (СОС) расплава, определяемых формулами (1)–(6). Показано, что все шесть параметров увеличиваются с ростом  $\Delta S_{sql}$  и, таким образом, СОС металлических расплавов увеличивается с ростом их структурной неупорядоченности в состоянии переохлажденной жидкости. Соответственно, оценку СОС расплавов различных МС можно проводить посредством относительно простого определения  $\Delta S_{sql}$ .

Аргументируется утверждение о том, что физической причиной зависимости СОС от избыточной энтропии  $\Delta S_{sql}$  является рост концентрации дефектов типа межузельных гантелей с увеличением  $\Delta S_{sql}$  и соответствующее увеличение доли областей с икозаэдрическим ближним порядком вследствие кластеризации дефектов.

Исследование также показало отсутствие какой-либо зависимости СОС от энтропии смешения, часто используемой для характеристики физических свойств МС.

**Финансирование работы.** Данная работа финансировалась за счет средств гранта Российского научного фонда # 23-12-00162. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

**Конфликт интересов.** Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

1. C. Suryanarayana, I. Seki, and A. Inoue, *J. Non-Cryst. Sol.* **355**, 355 (2009).
2. C. Chattopadhyay, K. S. N. Satish Idury, J. Bhatt, K. Mondal, B. S. Murty, *Mater. Sci. Technol.* **32**, 380 (2016).
3. A. Inoue, *Acta Mater.* **48**, 279 (2000).
4. A. Takeuchi and A. Inoue, *Mater. Trans. JIM*, **41**, 1372 (2000).
5. A.-H. Cai, H. Chen, W.-K. An, J.-Y. Tan, and Y. Zhou, *Mater. Sci. Eng. A* **457**, 6 (2007).
6. P. K. Ray, M. Akinc, and M. J. Kramer, *J. Alloys Compd.* **489**, 357 (2010).
7. B. R. Rao, M. Srinivas, A. K. Shah, A. S. Gandhi, and B. S. Murty, *Intermetallics* **35**, 73 (2013).
8. A. S. Makarov, G. V. Afonin, R. A. Konchakov, V. A. Khonik, J. C. Qiao, A. N. Vasiliev, and N. P. Kobelev, *Scr. Mater.* **239**, 115783 (2024).
9. D. Turnbull, *Contemp. Phys.* **10**, 479 (1969).
10. A. Hrubý, *Czech. J. Phys. B* **22**, 1187 (1972).
11. A. A. Cabral Jr., C. Fredericci, and E. D. Zanotto, *J. Non-Cryst. Solids* **219**, 182 (1997).
12. X. Xiao, F. Shoushi, M. Guoming, H. Qin, and D. Yuanda, *J. Alloys Compd.* **376**, 145 (2004).
13. K. Mondal and B. Murty, *J. Non-Cryst. Solids* **351**, 1366 (2005).
14. X. H. Du, J. C. Huang, C. T. Liu, and Z. P. Lu, *J. Appl. Phys.* **101**, 086108 (2007).
15. M. K. Tripathi, S. Ganguly, P. Dey, and P. Chattopadhyay, *Comput. Mater. Sci.* **118**, 56 (2016).
16. P. Blyskun, P. Maj, M. Kowalczyk, J. Latuch, and T. Kulik, *J. Alloys Compd.* **625**, 13 (2015).
17. A. Ghorbani, A. Askari, M. Malekan, and M. Nili-Ahmadabadi, *Sci. Rep.* **12**, 11754 (2022).
18. J. Xiong, S.-Q. Shi, and T.-Y. Zhang, *Comput. Mater. Sci.* **192**, 110362 (2021).
19. J. Verma, P. Bohane, J. Bhatt, and A. K. Srivastav, *J. Non-Cryst. Solids* **624**, 122710 (2024).
20. A. S. Makarov, G. V. Afonin, J. C. Qiao, A. M. Glezer, N. P. Kobelev, and V. A. Khonik, *J. Phys.: Condens. Matter* **33**, 435701 (2021).
21. А. С. Макаров, М. А. Кротова, Г. В. Афонин, Ц. Ч. Цзяо, А. М. Глезер, Н. П. Кобелев, В. А. Хоник, *Письма в ЖЭТФ* **115**, 110 (2022).
22. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Теоретическая физика*, Физматлит, М. (1976), т. V.
23. F. C. Frank, *Proc. Roy. Soc. Lond. A* **215**, 43 (1952).
24. X. K. Xi, L. L. Li, B. Zhang, W. H. Wang, Y. Wu, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 095501 (2007).
25. J. Russo and H. Tanaka, *Sci. Rep* **2**, 505 (2012).
26. R. A. Konchakov, A. S. Makarov, N. P. Kobelev, A. M. Glezer, G. Wilde, and V. A. Khonik, *J. Phys.: Condens. Matter* **31**, 385703 (2019).
27. Н. П. Кобелев, В. А. Хоник, *УФН*, **193**, 718 (2013).
28. Z. Liu, C. Chen, Y. Zhou, L. Zhang, and H. Wang, *Scr. Mater.* **240**, 115848 (2024).
29. A. S. Makarov, G. V. Afonin, R. A. Konchakov, J. C. Qiao, A. N. Vasiliev, N. P. Kobelev, and V. A. Khonik, *Intermetallics* **163**, 10804 (2023).
30. 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).
31. B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, and A. B. Vincent, *Mater. Sci. Eng. A* **375–377**, 213 (2004).
32. W. H. Wang, *JOM* **66**, 2067 (2014).
33. Y. Du, Q. Zhou, and H. Wang, *Encycl. Mater.: Metals Alloys* **2**, 318 (2022).
34. G. V. Afonin, J. C. Qiao, A. S. Makarov, R. A. Konchakov, E. V. Goncharova, and N. P. Kobelev, *Appl. Phys. Lett.* **124**, 151905 (2024).

- 
35. C. J. Chen, R. Xu, B. J. Yin, Y. Z. He, J. Y. Zhang, P. Zhang, and B. L. Shen, *Intermetallics* **157**, 107887 (2023).
36. Y. J. Duan, L. T. Zhang, J. C. Qiao, Y.-J. Wang, Y. Yang, T. Wada, H. Kato, J. M. Pelletier, E. Pineda, and D. Crespo, *Phys. Rev. Lett.* **129**, 175501 (2022).
37. J. Jiang, Z. Lu, J. Shen, T. Wada, H. Kato, and M. Chen, *Nat. Commun.* **12**, 3843 (2021).
38. M. Yang, X. J. Liu, Y. Wu, H. Wang, X. Z. Wang, and P. Z. Lu, *Mater. Res. Lett.* **6**, 495 (2018).