

# ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ РЕЛАКСАЦИОННОЙ ПРИРОДЫ В ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ ОБЪЕМНЫХ АМОРФНЫХ СПЛАВАХ

*А. С. Макаров<sup>a\*</sup>, Е. В. Гончарова<sup>a</sup>, Ц. Ч. Цзиао<sup>b\*\*</sup>, Н. П. Кобелев<sup>c</sup>, В. А. Хоник<sup>a</sup>*

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

<sup>b</sup> Northwestern Polytechnical University  
710072, Xi'an, China

<sup>c</sup> Институт физики твердого тела Российской академии наук  
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 5 марта 2021 г.,  
после переработки 22 марта 2021 г.  
Принята к публикации 23 марта 2021 г.

Методом электромагнитно-акустического преобразования проведены исследования релаксации сдвиговой упругости высокоэнтропийных объемных аморфных сплавов в исходном (свежезакаленном) и релаксированном (состаренном) состояниях, на основании которых определены температурные зависимости изменения молярной концентрации дефектов и энтальпия их формирования. Показано, что изохронная кинетика изменения молярной энтальпии высокоэнтропийных объемных аморфных сплавов может быть полностью рассчитана на основе независимых данных изменения молярной концентрации дефектов.

DOI: 10.31857/S0044451021080071

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на то что с момента получения первых аморфных сплавов прошло более полувека [1], интерес исследователей к аморфным сплавам не ослабевает. Этот факт вызван целым рядом причин фундаментального и прикладного характера. С позиции фундаментальной науки вопрос разработки теории о природе некристаллических материалов является одной из интереснейших нерешенных проблем в физике конденсированного состояния [2]. Но, с другой стороны, аморфные сплавы также обладают целым рядом уникальных свойств (высокая твердость, обеспечивающая хорошую износостойкость, большие пределы упругости и прочности, высокий предел текучести, высокая вязкость разрушения, низкое внутреннее трение, высокая магнитная проницаемость, низкое значение температурного коэффициента удельного электросопротивления,

коррозионная стойкость, биосовместимость, высокий уровень полировки и др.), которые формируют обширную область для их потенциального применения [3]. В первые годы исследований работали в основном с двойными или тройными системами аморфных сплавов, которые можно было синтезировать в некристаллическом состоянии в форме лент или капель толщиной от 10 до 100 мкм [4]. В дальнейшем было разработано большое количество многокомпонентных систем на основе Mg, Ti, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Pd, La, Pr, Hf, Pt и др., которые можно получить полностью в аморфном состоянии размером от нескольких миллиметров до сантиметров [5]. Такие некристаллические материалы получили общее название объемных аморфных сплавов (bulk metallic glasses, BMGs). Все приведенные выше аморфные сплавы были синтезированы по стандартной технологии, которая заключалась в добавлении относительно небольшого количества вторичных элементов к одному (реже двум) основному элементу. Аморфные сплавы, которые содержат один или два основных элемента, в дальнейшем будем называть обычными аморфными сплавами.

\* E-mail: a.s.makarov.vrn@gmail.com

\*\* J. C. Qiao

Около двух десятилетий назад была предложена концепция высокоэнтропийных сплавов (high entropy alloys, HEAs), состоящих как минимум из пяти основных металлических элементов в эквипроцентном (одинаковые атомные доли) соотношении или близком к эквипроцентному (содержание каждого элемента должно лежать в интервале от 5 до 35 ат. %) [6]. Эквипроцентная концентрация компонентов обуславливает значительную величину энтропии смешения, которая для высокоэнтропийных сплавов превышает  $1.5R$  ( $R$  — универсальная газовая постоянная). Большинство высокоэнтропийных сплавов получают в виде однофазных твердых растворов с ГЦК-, ОЦК-, ГПУ-структурами, а также с орторомбической сильнодеформированной кристаллической структурой [7]. Высокоэнтропийные сплавы обладают особыми (в сравнении с обычными конструкционными сплавами) свойствами: высокой твердостью, исключительными износостойкостью и жаропрочностью, хорошей устойчивостью к коррозии и окислению и др. [8]. В начале 2010-х годов были получены полностью аморфные (без кристаллических включений) образцы высокоэнтропийных сплавов [9, 10]. Если первоначально характерный минимальный размер (толщина или диаметр) образцов высокоэнтропийных аморфных сплавов составлял 1–3 мм [8], то впоследствии этот размер достиг 10–15 мм [11, 12], что вполне сопоставимо с объемными аморфными сплавами на основе одного–двух основных компонентов. Такие многокомпонентные полностью некристаллические сплавы стали называть высокоэнтропийными объемными аморфными сплавами (ВЭОАС, или HEBMGs — high entropy bulk metallic glasses). ВЭОАС одновременно сочетают в себе некоторые уникальные характеристики кристаллических высокоэнтропийных сплавов и обычных объемных аморфных сплавов [13]. Таким образом, создание ВЭОАС является очередным шагом исследователей на пути решения фундаментальных вопросов, которые затрагивают механизмы формирования и релаксации аморфных сплавов на микроуровне.

## 2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В ВЭОАС, в силу их структурной неупорядоченности, наблюдается структурная релаксация, приводящая к изменению целого ряда физических свойств [12, 13]. В настоящее время общепринятым является подход, согласно которому процесс структурной релаксации рассматривается как совокуп-

ность активируемых переходов между энергетическими уровнями «дефектов» [14]. Под «дефектами» подразумеваются области наномасштаба аморфной матрицы, в которых реализуются термо- или механически активируемые перегруппировки. При этом их конкретная микроскопическая природа остается предметом активных дискуссий. Разработанные модельные представления в той или иной степени позволяют зачастую качественно или реже количественно интерпретировать различные особенности релаксации [15]. Наилучшие результаты дают упругие модели, согласно которым существует линейная взаимосвязь между энергией активации релаксационного перехода и мгновенными упругими характеристиками вещества (нерелаксированным модулем упругости) [16]. Наиболее перспективной упругой моделью нам представляется межузельная теория, которая позволила количественно интерпретировать целый ряд важных явлений в равновесных и переохлажденных расплавах, а также в обычных аморфных сплавах [17, 18].

Межузельная теория берет начало с работы Гранато, в которой был сформулирован механизм плавления кристаллических металлов [19]. Большинство аморфных сплавов образуется в результате переохлаждения расплава. При этом физическая природа плавления металлов и сплавов, вопреки распространенному мнению, остается также неясной [20]. Согласно работе Гранато, плавление возникает вследствие быстрой тепловой генерации специфических дефектов кристаллической структуры — межузельных атомов в гантельной (расщепленной) конфигурации, которые существуют во всех основных кристаллических структурах [21, 22]. Специально поставленные эксперименты подтвердили гипотезу Гранато о механизме плавления металлов [23, 24]. Межузельные гантели остаются идентифицируемыми структурными объектами в жидком состоянии [25], определяя во многом термодинамические свойства жидкости [26]. Аморфный сплав можно рассматривать как кинетически замороженный расплав, содержащий определенную долю «дефектов» типа межузельных гантелей. В отличие от кристаллов, пока не удалось однозначно описать топологическую структуру этих «дефектов» в аморфной матрице, но они могут быть однозначно идентифицированы по тем же свойствам, которые характерны для межузельных гантелей в кристаллических структурах [27, 28]. Структурная релаксация ВЭОАС в рамках такого подхода может быть естественным способом интерпретирована как изменение концентрации «дефектов» типа межузельных

гантелей. В дальнейшем кавычки в слове «дефект» опущены, а под дефектами типа межузельных гантелей будем понимать специфические атомные конфигурации аморфной матрицы, характеризующиеся следующими свойствами: а) высокой чувствительностью к приложенному сдвиговому напряжению, приводящей к сильному уменьшению нерелаксированного модуля сдвига; б) специфическим полем деформации; в) специфическими низкочастотными модами в колебательных спектрах [27, 28].

В настоящее время установлено, что высокая склонность высокоэнтропийных сплавов к аморфизации связана не только с энтропией смешения, а также в значительной степени определяется энтальпией смешения [29, 30]. Энтальпия также является одним из самых распространенных индикаторов структурной релаксации. Поэтому исследования механизмов, ответственных за изменение энтальпии в процессе структурной релаксации, являются весьма актуальными для понимания природы ВЭОАС. Цель настоящей работы — показать, что кинетика изменения энтальпии ВЭОАС может быть полностью количественно интерпретирована на основе данных релаксации сдвиговой упругости.

### 3. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

В рамках межузельной теории зависимость модуля сдвига  $G$  аморфного материала от концентрации  $c$  дефектов типа межузельных гантелей определяется выражением

$$G = \mu e^{-\alpha\beta c}. \quad (1)$$

Здесь  $\mu$  — модуль сдвига идеального (не содержащего межузельных дефектов) кристаллического аналога,  $\alpha$  — безразмерный параметр порядка единицы, связанный с полем деформации дефекта [17],  $\beta$  — сдвиговая восприимчивость ВЭОАС, которая для обоих сплавов была принята равной 20 [18]. Уравнение (1) позволяет определить зависимость концентрации дефектов от температуры, используя температурные зависимости  $G(T)$  и  $\mu(T)$  упругих модулей:

$$c(T) = \frac{1}{\alpha\beta} \ln \frac{\mu(T)}{G(T)}. \quad (2)$$

Следует обратить внимание на тот факт, что температурная зависимость  $\mu(T)$  в уравнении (2) отражает исключительно ангармонизм межатомного взаимодействия в кристалле высокоэнтропийного сплава, а зависимость  $G(T)$  — одновременно как ангармонические, так и релаксационные компоненты модуля сдвига ВЭОАС.

Структурная релаксация ВЭОАС в рамках такого подхода может быть интерпретирована как результат рекомбинации и/или генерации дефектов. Другими словами, любое изменение концентрации дефектов (уменьшение и/или увеличение в сравнении с концентрацией в свежезакаленном состоянии) будет приводить к изменению физической величины, которая является индикатором структурной релаксации. Используя уравнение (2), можно определить изменение молярной концентрации дефектов в ходе структурной релаксации с помощью выражения

$$\Delta N_{sr}(T) = \Delta c(T) N_A = \frac{N_A}{\alpha\beta} \ln \left( \frac{G_{rt}}{\mu_{rt}} \frac{\mu(T)}{G(T)} \right), \quad (3)$$

где  $N_A$  — число Авогадро,  $G_{rt}$  и  $\mu_{rt}$  — модули сдвига при комнатной температуре для аморфного и кристаллического состояний сплава. Для рекомбинации и/или генерации дефектов требуется определенная энтальпия их активации/формирования. В приближении постоянной энтальпии  $H_f$  формирования дефектов с помощью уравнения (3) можно определить кинетику изменения молярной энтальпии ВЭОАС в виде

$$\begin{aligned} \Delta H_{sr}(T) &= H_f \Delta N_{sr}(T) = \\ &= \frac{H_f N_A}{\alpha\beta} \ln \left( \frac{G_{rt}}{\mu_{rt}} \frac{\mu(T)}{G(T)} \right). \end{aligned} \quad (4)$$

Использование приближения  $H_f = \text{const}$  обосновано тем, что величина  $H_f$  пропорциональна модулю сдвига  $G$ , а его изменение в рассматриваемом диапазоне температур (структурная релаксация) не превышает 10%. Таким образом, полученное в рамках межузельной теории уравнение (4) позволяет спрогнозировать температурную зависимость изменения молярной энтальпии ВЭОАС на основе данных релаксации сдвиговой упругости, но при условии, что известна величина энтальпии  $H_f$  формирования дефектов.

С другой стороны, кинетика изменения молярной энтальпии ВЭОАС может быть экспериментально определена методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при определенной скорости нагрева  $\dot{T}$  с помощью соотношения

$$\Delta H_{sr}(T) = \frac{1}{\dot{T}} \int \Delta W(T) dT, \quad (5)$$

где

$$\Delta W(T) = W_{HEBMG}(T) - W_{cr}(T) \quad (6)$$

— разность между температурными зависимостями тепловых потоков ВЭОАС,  $W_{HEBMG}(T)$ , и аналогичного кристалла,  $W_{cr}(T)$  (т.е. кристалла, плавлением и последующей закалкой расплава которого

изготавливался аморфный сплав), которые напрямую измеряются методом ДСК.

#### 4. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для определения кинетики изменения молярной концентрации дефектов в ходе структурной релаксации с помощью выражения (3) необходимы данные о температурных зависимостях модулей сдвига  $G(T)$  и  $\mu(T)$ . Для их определения был использован бесконтактный метод электромагнитно-акустического преобразования (ЭМАП) [31]. Сущность метода ЭМАП заключается в следующем: через первичную (возбуждающую) катушку пропускается ток ультразвуковой частоты (500–600 кГц), который индуцирует на поверхности металлического образца ВЭОАС размером  $5 \times 5 \times 2$  мм<sup>3</sup> вихревые токи. В результате, взаимодействуя с магнитным полем постоянного магнита (магнитная индукция 1.2 Тл), вихревой переменный ток создает силу Лоренца, которая вызывает чисто сдвиговые колебания при определенной ориентации образца и катушек в магнитном поле. Далее сдвиговые колебания распространяются по объему исследуемого образца. При совпадении частоты возбуждающего переменного тока с собственной резонансной частотой колебаний образца возникает механический резонанс. Колебания поверхности образца приводят к возникновению высокочастотного переменного сигнала во вторичной (приемной) катушке, сигнал с которой поступает на вход синхронного усилителя. В результате *in-situ* (в реальном времени) компьютерной обработки сигнала синхронного усилителя определяется резонансная частота  $f$  возбуждаемых поперечных акустических колебаний с относительной погрешностью 10–100 ppm в зависимости от температуры. Абсолютное значение модуля сдвига рассчитывается с помощью соотношения

$$G(T) = G_{rt} f^2(T) / f_{rt}^2,$$

где  $G_{rt}$  — модуль сдвига при 310 К,  $f(T)$  и  $f_{rt}$  — текущая и начальная (при  $T = 310$  К) резонансные частоты. Измерения резонансных частот методом ЭМАП проводились в вакууме (при давлении около 0.01 Па) со скоростью нагрева 3 К/мин.

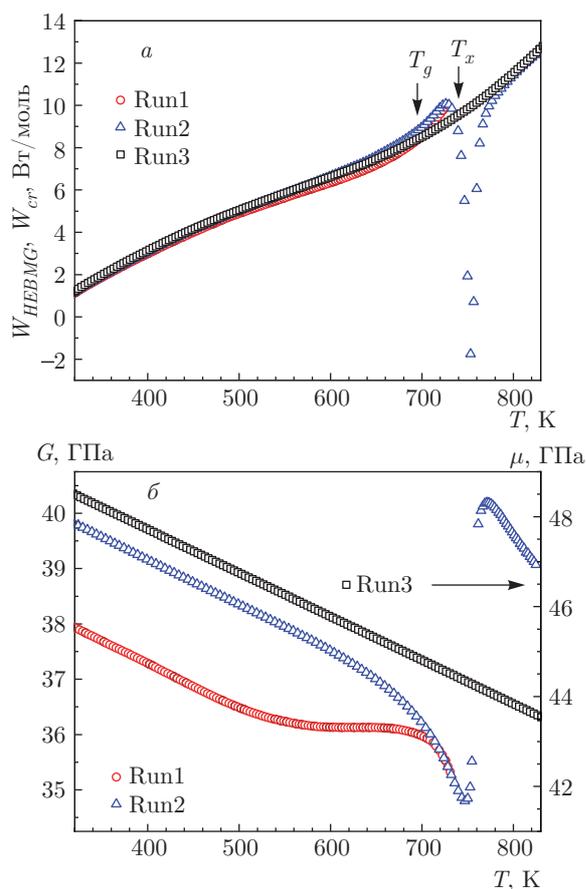
Калориметрические исследования были выполнены с помощью промышленного дифференциального сканирующего калориметра Hitachi DSC 7020. Тепловые потоки  $W_{HEBMC}(T)$  и  $W_{cr}(T)$  измерялись со скоростью нагрева 3 К/мин на образцах массой 50–60 мг в проточной атмосфере азота особой

чистоты (99.999 %), что позволяло минимизировать поверхностное окисление. Калориметр Hitachi DSC 7020 калибровался с использованием температур и энтальпий плавления высокочистых In, Sn, Pb и Al, что позволяло реализовать измерения теплового потока с погрешностью, не превышающей 5 %.

Экспериментальные исследования методами ЭМАП и ДСК были выполнены на образцах ВЭОАС  $Zr_{35}Hf_{17.5}Ti_{5.5}Al_{12.5}Co_{7.5}Ni_{12}Cu_{10}$  (ZrHfTiAlCoNiCu) и  $Ti_{16.7}Zr_{16.7}Hf_{16.7}Cu_{16.7}Ni_{16.7}Be_{16.7}$  (TiZrHfCuNiBe), которые были получены методом всасывания расплава. Структурное состояние сплавов контролировалось с помощью рентгеновской дифракции. Выбор этих сплавов определялся целым рядом факторов: а) данные сплавы охватывают неэквивалентные и эквивалентные высокоэнтропийные системы; б) данные сплавы обладают относительно высокой конфигурационной энтропией, соответственно 1.77R и 1.79R; в) данные сплавы обладают относительно широким температурным интервалом переохлажденной жидкости; г) данные сплавы в настоящее время являются одними из лучших стеклообразователей для высокоэнтропийных систем. Критические диаметры для ZrHfTiAlCoNiCu и TiZrHfCuNiBe составляют соответственно 18 и 15 мм [11, 14, 32].

#### 5. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны экспериментальные калориметрические данные и результаты измерений модуля сдвига, которые были реализованы при абсолютно идентичных условиях (скорость нагрева/охлаждения, предварительная термообработка) на образцах ВЭОАС ZrHfTiAlCoNiCu в исходном/свежезакаленном (Run1), релаксированном/состаренном (Run2) и кристаллическом (Run3) состояниях. Первый нагрев (Run1) исходного образца осуществлялся до 730 К (окончание интервала переохлажденной жидкости), после чего следовало регулируемое охлаждение до комнатной температуры. В результате такой термообработки было получено релаксированное состояние ВЭОАС. Далее следовал нагрев (Run2) до 870 К релаксированного образца с последующим регулируемым охлаждением до комнатной температуры, в результате которого было получено кристаллическое состояние сплава. Завершающий нагрев (Run3) кристаллического образца также осуществлялся до 870 К.

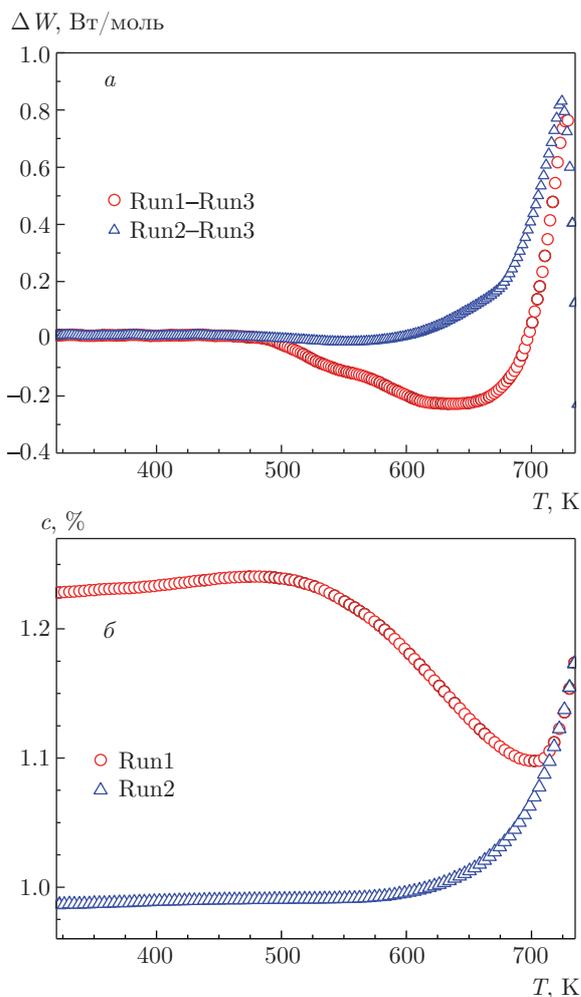


**Рис. 1.** (В цвете онлайн) Экспериментальные данные температурных зависимостей теплового потока (а) и модуля сдвига (б) для ВЭОАС  $ZrHfTiAlCoNiCu$  в исходном (Run1), релаксированном (Run2) и кристаллическом (Run3) состояниях, полученные методами ДСК (а) и ЭМАП (б) при скорости нагрева 3 К/мин. Калориметрические температуры стеклования  $T_g$  и начала кристаллизации  $T_x$  показаны стрелками

Видно, что в интервале от комнатной температуры до  $T \approx 500$  К в исходном состоянии ВЭОАС (Run1) регистрируемый сигнал теплового потока полностью совпадает с базовой линией калориметра, а на температурной зависимости модуля сдвига наблюдается только линейное ангармоническое уменьшение. По мере дальнейшего нагрева исходного состояния ВЭОАС до калориметрической температуры стеклования  $T_g$  на данных ДСК фиксируется протяженный экзотермический эффект, а на данных ЭМАП в этом интервале температур наблюдается монотонное увеличение модуля сдвига относительно ангармонической компоненты. Далее, при нагреве выше калориметрической температуры стеклования  $T_g$  вплоть до 730 К, на дан-

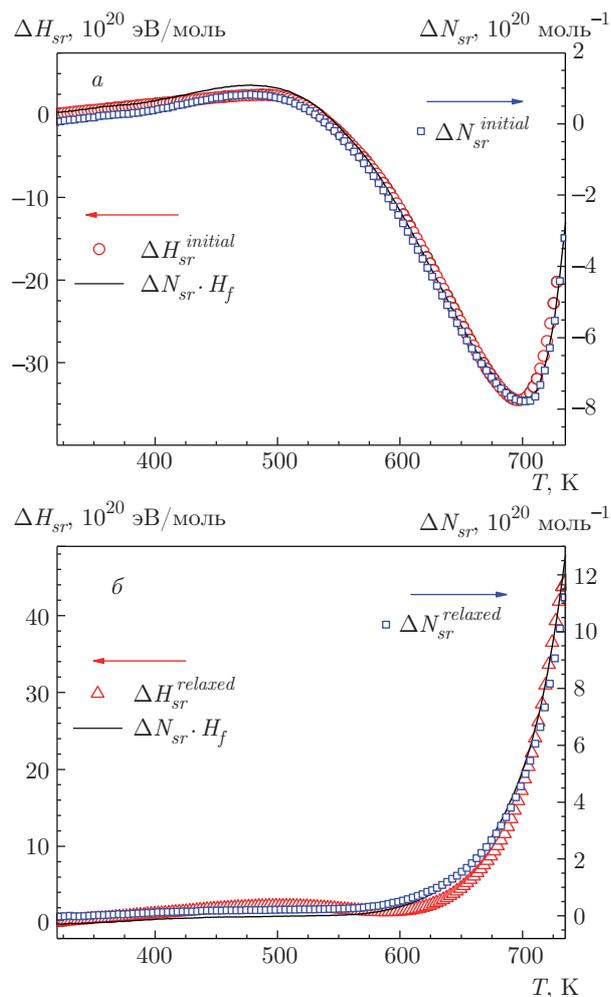
ных ДСК фиксируется значительный эндотермический эффект, а температурная зависимость модуля сдвига интенсивно убывает вследствие перехода ВЭОАС в состояние переохлажденной жидкости. При нагреве релаксированного образца ВЭОАС (Run2) до  $T \approx 595$  К полностью отсутствуют тепловые эффекты в отличие от кристаллического состояния (Run3), а на температурной зависимости модуля сдвига наблюдается только линейное ангармоническое уменьшение. Далее, по мере приближения к  $T_g$ , на температурной зависимости модуля сдвига возникает отклонение от линейности, а на данных ДСК начинает регистрироваться незначительный эндотермический эффект. В области стеклования (интервал между температурой стеклования  $T_g$  и началом кристаллизации  $T_x$ ) на данных ДСК фиксируется эндотермический эффект, который близок к таковому для исходного состояния, а температурная зависимость модуля сдвига становится полностью аналогичной температурной зависимости исходного состояния. При дальнейшем нагреве выше  $T_x$  на данных ДСК фиксируется значительный экзотермический эффект, имеющий форму острого пика, уменьшающегося при  $T \approx 800$  К. При измерении методом ЭМАП выше  $T_x$  наблюдается быстрый скачкообразный рост величины модуля сдвига, который обусловлен кристаллизацией аморфной матрицы. Температурные зависимости теплового потока и модуля сдвига кристаллического состояния ВЭОАС (Run3) соответственно отражают только базовую линию калориметра и ангармонизм атомных колебаний.

Представленные на рис. 1 результаты экспериментальных измерений методами ДСК и ЭМАП позволяют определить зависимости разности тепловых потоков  $\Delta W(T)$  и абсолютной концентрации дефектов  $c(T)$  соответственно по формулам (6) и (2). На рис. 2а показаны результаты расчета разности между температурными зависимостями тепловых потоков ВЭОАС в исходном и кристаллическом состояниях (Run1–Run3), а также в релаксированном и кристаллическом состояниях (Run2–Run3), которые необходимы для калориметрического определения кинетики изменения энтальпии с помощью соотношения (5). На рис. 2б приведены результаты расчета абсолютной концентрации дефектов типа межзельных гантелей ВЭОАС  $ZrHfTiAlCoNiCu$  в исходном (Run1) и релаксированном (Run2) состояниях. Видно, что величина абсолютной концентрации дефектов при комнатной температуре для исходного состояния близка к 1.2%. При этом концентрация дефектов в исходном состоянии практически не ме-



**Рис. 2.** (В цвете онлайн) Температурные зависимости разности тепловых потоков (а) и абсолютной концентрации дефектов типа межузельных гантелей (б) для ВЭОАС ZrHfTiAlCoNiCu в исходном (Run1) и релаксированном (Run2) состояниях, рассчитанные соответственно по формулам (6) и (2)

няется вплоть до температуры  $T \approx 500$  К (т. е. когда структурная релаксация отсутствует), что отлично согласуется с нулевой величиной разности тепловых потоков  $\Delta W(T)$ . Далее следует уменьшение концентрации дефектов, отражающее релаксацию в сторону метастабильного равновесия. Выделяющаяся при этом процессе энергия фиксируется на термограмме ДСК в виде отрицательной разности тепловых потоков  $\Delta W(T)$ . После отжига исходного ВЭОАС выше  $T_g$  (до 730 К) с последующим контролируемым охлаждением до комнатной температуры концентрация дефектов уменьшается на  $\Delta c \approx 0.25$  %. В релаксированном состоянии ВЭОАС (Run2) концентрация дефектов почти не меняется вплоть до интервала переохлажденной жидкости, что также



**Рис. 3.** (В цвете онлайн) Экспериментальные (символы) и рассчитанные (сплошные кривые) по формуле (4) температурные зависимости  $\Delta H_{sr}(T)$  для ВЭОАС ZrHfTiAlCoNiCu, а также температурные зависимости  $\Delta N_{sr}(T)$  для этого же сплава в исходном (а) и релаксированном (б) состояниях

хорошо согласуется с нулевой величиной разности тепловых потоков  $\Delta W(T)$ . При переходе релаксированного ВЭОАС в состояние метастабильной жидкости возникает быстрый рост концентрации дефектов. Поглощаемая при этом процессе энергия фиксируется на термограмме ДСК в виде положительной разности тепловых потоков  $\Delta W(T)$ . Вблизи  $T_g$  концентрации дефектов в исходном и релаксированном состояниях становятся одинаковыми и при дальнейшем нагреве имеют одинаковые температурные зависимости.

Представленные на рис. 2а зависимости позволяют определить кинетику изменения молярной энтальпии  $\Delta H_{sr}(T)$  ВЭОАС с помощью calorimetric relationship (5), а зависимости на

рис. 2б — оценить в рамках межузельной теории кинетику изменения молярной концентрации дефектов  $\Delta N_{sr}(T)$  с помощью выражения (3). Соответствующие результаты представлены на рис. 3 для исходного и релаксированного состояний ВЭОАС ZrHfTiAlCoNiCu.

Видно, что изменение энтальпии  $\Delta H_{sr}^{initial}$  (эксперимент ДСК) для исходного состояния (рис. 3а) в интервале температур  $310 \text{ K} < T < 500 \text{ K}$  практически отсутствует, что свидетельствует о постоянстве концентрации дефектов. При дальнейшем нагреве ( $500 \text{ K} < T < 700 \text{ K}$ ) энтальпия реализованного термическим воздействием состояния становится меньше энтальпии исходного состояния ВЭОАС при комнатной температуре ( $\Delta H_{sr}^{initial}$  принимает отрицательные значения), что свидетельствует о быстром уменьшении концентрации дефектов. Нагрев в интервале температур  $T_g < T < 730 \text{ K}$  вызывает рост величины  $\Delta H_{sr}^{initial}$ , который является следствием генерации дефектов в состоянии переохлажденной жидкости [17].

Релаксированное состояние ZrHfTiAlCoNiCu (рис. 3б) характеризуется отсутствием сколько-нибудь значимого изменения  $\Delta H_{sr}^{relaxed}$  (эксперимент ДСК) вплоть до состояния переохлажденной жидкости. Этот факт подтверждает обоснованность применения термина «релаксированное состояние» ВЭОАС, т. е. искусственно состаренное состояние, в котором структурная релаксация полностью подавлена предшествующей термообработкой. По мере приближения к температуре стеклования фиксируется интенсивный рост величины  $\Delta H_{sr}^{relaxed}$ , который является следствием быстрой генерации дефектов в состоянии переохлажденной жидкости [17].

Изменение молярной концентрации дефектов  $\Delta N_{sr}(T)$  (правая ось ординат на рис. 3) полностью повторяет все особенности температурной зависимости изменения энтальпии (описано выше).

Абсолютная идентичность поведения зависимостей  $\Delta H_{sr}(T)$  и  $\Delta N_{sr}(T)$  ВЭОАС ZrHfTiAlCoNiCu (рис. 3), полученных в результате анализа экспериментальных данных независимых методов исследования (ДСК и ЭМАП), позволяет определить величину энтальпии формирования дефектов  $H_f$  в формуле (4). Мы нашли значения  $H_f$ , при которых имеется минимальная разница между экспериментальной зависимостью  $\Delta H_{sr}(T)$  и зависимостью  $H_f \Delta N_{sr}(T)$ . Метод наименьших квадратов приводит к величине энтальпии формирования дефекта  $H_f = 4.3 \text{ эВ}$ . Это значение было использовано для прогнозирования температурной зависимости изме-

нения энтальпии на основе данных изменения молярной концентрации дефектов  $\Delta N_{sr}(T)$  как для исходного, так и для релаксированного состояний ВЭОАС ZrHfTiAlCoNiCu. Соответствующие результаты расчетов приведены на рис. 3 в виде сплошных кривых. Видно, что расчет хорошо воспроизводит все особенности экспериментальных зависимостей  $\Delta H_{sr}(T)$  ВЭОАС ZrHfTiAlCoNiCu в исходном и релаксированном состояниях: а) отсутствие изменения в интервале температур  $310 \text{ K} < T < 500 \text{ K}$  для исходных образцов; б) отрицательные значения в интервале температур  $500 \text{ K} < T < 700 \text{ K}$  для исходных образцов; в) рост в состоянии переохлажденной жидкости для исходных и релаксированных образцов; г) отсутствие изменения вплоть до состояния переохлажденной жидкости для релаксированных образцов. Максимальное отклонение расчетных данных от эксперимента ДСК во всех случаях не превышает или существенно менее 5%, что сопоставимо с погрешностью калориметрического метода.

С другой стороны, одним из основных постулатов межузельной теории Гранато является утверждение о том, что энтальпия  $H_i$  формирования гантельного междоузлия (dumbbell interstitial) пропорциональна модулю сдвига  $G$ , т. е.  $H_i = \alpha \Omega G$ , где безразмерный параметр  $\alpha$  близок к единице, а  $\Omega$  — объем, приходящийся на атом [33]. Если для ВЭОАС ZrHfTiAlCoNiCu величины  $\alpha$  и  $\Omega$  принять соответственно равными 1 и  $2.06 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$ , то получим величину энтальпии формирования  $H_i = 4.8 \text{ эВ}$ . Это значение хорошо согласуется с величиной энтальпии формирования дефекта  $H_f = 4.3 \text{ эВ}$ , определенной путем сопоставления экспериментальных зависимостей  $\Delta H_{sr}(T)$  и  $H_f \Delta N_{sr}(T)$ . На самом деле безразмерный параметр  $\alpha$ , который для оценки величины энтальпии формирования  $H_i$  был принят равным единице, требует отдельного всестороннего исследования, но к настоящему времени установлено, что его значение должно лежать в интервале  $0.5 \leq \alpha \leq 1$  [17]. Значению энтальпии формирования дефекта  $H_i = 4.3 \text{ эВ}$  соответствует величина  $\alpha = 0.9$ . В принципе, такой способ оценки величины параметра  $\alpha$  может быть дополнительным интересным следствием настоящей работы. В любом случае приведенный выше анализ для исходного и релаксированного ВЭОАС ZrHfTiAlCoNiCu наглядно показывает, что температурная зависимость изменения энтальпии полностью определяется изменением концентрации дефектов.

Точно такой же анализ можно провести и для эквивалентного ВЭОАС TiZrHfCuNiBe. Соответствующие результаты приведены на рис. 4. Параметры

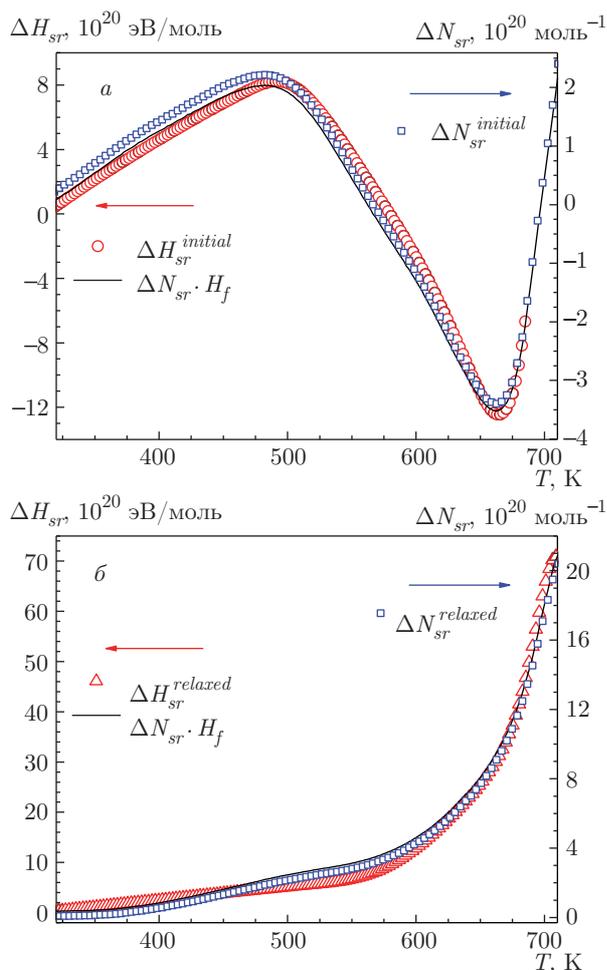


Рис. 4. То же, что на рис. 3, для ВЭОАС TiZrHfCuNiBe

термообработки образцов ВЭОАС TiZrHfCuNiBe: первый нагрев исходного образца осуществлялся до 687 К (окончание интервала переохлажденной жидкости), после чего следовало регулируемое охлаждение до комнатной температуры. В результате такой термообработки было получено релаксированное состояние ВЭОАС. Далее следовал нагрев до 870 К релаксированного образца с последующим регулируемым охлаждением до комнатной температуры, в результате которого было получено кристаллическое состояние сплава. Завершающий нагрев кристаллического образца также осуществлялся до 870 К. Калориметрические температуры стеклования  $T_g$  и начала кристаллизации  $T_x$  для ВЭОАС TiZrHfCuNiBe составляют соответственно 667 К и 706 К.

Полученные результаты экспериментальных исследований показывают, что изменения энтальпии  $\Delta H_{sr}^{initial}$  и концентрации дефектов  $\Delta N_{sr}^{initial}$  для исходного состояния (рис. 4а) в интервале температур

310 К <  $T$  < 500 К характеризуются монотонным увеличением, а при дальнейшем нагреве (500 К <  $T$  < 667 К) наблюдается более быстрое уменьшение, свидетельствующее о приближении к области стеклования. При нагреве в интервале температур 667 К <  $T$  < 687 К снова возрастают величины  $\Delta H_{sr}^{initial}$  и  $\Delta N_{sr}^{initial}$ , что является следствием перехода ВЭОАС TiZrHfCuNiBe в состояние переохлажденной жидкости [17].

Релаксированное состояние TiZrHfCuNiBe (рис. 4б) характеризуется незначительным ростом (около 10 %) величин  $\Delta H_{sr}^{relaxed}$  и  $\Delta N_{sr}^{relaxed}$  вплоть до состояния переохлажденной жидкости. По мере приближения к  $T_g$  фиксируется интенсивный рост этих величин, который также является следствием перехода ВЭОАС TiZrHfCuNiBe в состояние переохлажденной жидкости [17].

Поиск методом наименьших квадратов значения энтальпии формирования дефектов  $H_f$ , при котором имеется минимальная разница между экспериментальной зависимостью  $\Delta H_{sr}(T)$  и зависимостью  $H_f \Delta N_{sr}(T)$ , приводит к величине  $H_f = 3.5$  эВ. Данное значение энтальпии формирования совместно с экспериментальными результатами изменения молярной концентрации дефектов  $\Delta N_{sr}(T)$  позволяет при помощи уравнения (4) спрогнозировать температурную зависимость изменения энтальпии как для исходного, так и для релаксированного состояния ВЭОАС TiZrHfCuNiBe. Соответствующие результаты расчетов приведены на рис. 4 в виде сплошных кривых. Видно, что расчет также хорошо воспроизводит все особенности экспериментальных зависимостей  $\Delta H_{sr}(T)$  ВЭОАС TiZrHfCuNiBe в исходном и релаксированном состояниях.

Выполним оценку параметра  $\alpha$  в межузельной теории для ВЭОАС TiZrHfCuNiBe. Положим величину энтальпии формирования дефекта  $H_f = 3.5$  эВ (поиск методом наименьших квадратов, описанный выше), объем, приходящийся на атом,  $\Omega = 1.55 \cdot 10^{-29}$  м $^3$ , а модуль сдвига  $G = 38.6$  ГПа, тогда  $\alpha = H_f / \Omega G = 0.94$ . Видно, что полученное значение  $\alpha$  для ВЭОАС TiZrHfCuNiBe лежит в интервале  $0.5 \leq \alpha \leq 1$  [17]. Таким образом, для исследованных ВЭОАС ZrHfTiAlCoNiCu и TiZrHfCuNiBe найдены значения  $\alpha$ , соответственно равные 0.9 и 0.94. Этот факт отлично согласуется с выводами, полученными на основе анализа результатов молекулярно-статического моделирования межузельных дефектов и расчетов объемов полиэдров Вороного для атомов, образующих дефекты, и их ближайшего окружения [34]. На основе этого анализа было показано, что отношение дилатационного вклада в упругую энергию

к сдвиговому вкладу для наиболее устойчивых расщепленных межузлий в металлах с ГЦК-решеткой не превышает 0.12–0.13 [34].

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты настоящей работы показывают, что уравнение (4) с хорошей точностью (не хуже 5%) описывает температурные зависимости изменения энтальпии исходных (свежезакаленных) и релаксированных (состаренных) ВЭОАС от комнатной температуры и вплоть до завершения интервала переохлажденной жидкости. Другими словами, имеется убедительное согласие между экспериментальными данными ДСК и независимыми результатами оценки изменения концентрации дефектов методом ЭМАП. В связи с этим можно сделать вывод, что физическая причина изменения энтальпии ВЭОАС в ходе структурной релаксации заключается в активированном процессе изменения системы дефектов межузельного типа в сторону метастабильного равновесного состояния.

Выполнен расчет энтальпии формирования дефектов межузельного типа для ВЭОАС. Полученные значения хорошо согласуются с результатами расчетов при помощи основного уравнения межузельной теории. И, наконец, получены первые независимые оценки параметра  $\alpha$  межузельной теории, который связан с полем упругих деформаций дефектов в ВЭОАС. В связи с этим весьма полезными могли бы быть дополнительные экспериментальные исследования согласованности полученных величин  $\alpha$  с результатами других методов.

**Финансирование.** Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых — кандидатов наук (проект МК-1101.2020.2).

## ЛИТЕРАТУРА

1. W. K. Jun, R. Willens, and P. Duwez, *Nature* **187**, 869 (1960).
2. W. P. Anderson, *Science* **267**, 1609 (1995).
3. M. Ashby and A. Greer, *Scr. Mater.* **54**, 321 (2006).
4. H. Chen and C. Miller, *Rev. Sci. Instrum.* **41**, 1237 (1970).
5. M. Telford, *Mater. Today* **7**, 36 (2004).
6. 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).
7. E. P. George, D. Raabe, and R. O. Ritchie, *Nat. Rev. Mater.* **4**, 515 (2019).
8. M. H. Tsai and J. W. Yeh, *Mater. Res. Lett.* **2**, 107 (2014).
9. A. Takeuchi, N. Chen, T. Wada, W. Zhang, Y. Yokoyama, A. Inoue, and J. W. Yeh, *Procedia Eng.* **36**, 226 (2012).
10. M. Vaidya, S. Armugam, S. Kashyap, and B. S. Murty, *J. Non-Cryst. Solids* **413**, 8 (2015).
11. H. Y. Ding, Y. Shao, P. Gong, J. F. Li, and K. F. Yao, *Mater. Lett.* **125**, 151 (2014).
12. W. H. Wang, *JOM* **66**, 2067 (2014).
13. Y. Chen, Z. W. Dai, and J. Z. Jiang, *J. Alloys Compd.* **866**, 158852 (2021).
14. 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).
15. J. C. Qiao, Q. Wang, J. M. Pelletier, H. Kato, R. Casalini, D. Crespo, E. Pineda, Y. Yao, and Y. Yang, *Prog. Mater. Sci.* **104**, 250 (2019).
16. J. C. Dyre, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 953 (2006).
17. V. A. Khonik and N. P. Kobelev, *Metals* **9**, 605 (2019).
18. A. S. Makarov, Yu. P. Mitrofanov, G. V. Afonin, N. P. Kobelev, and V. A. Khonik, *Intermetallics* **87**, 1 (2017).
19. A. V. Granato, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 974 (1992).
20. A. V. Granato, D. M. Joncich, and V. A. Khonik, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 171911 (2010).
21. K. H. Robrock, *Mechanical Relaxation of Interstitials in Irradiated Metals*, Springer, Berlin (1990).
22. W. G. Wolfer, in *Comprehensive Nuclear Materials*, ed. by R. J. M. Konings, Elsevier, Amsterdam (2012), p. 14.
23. E. V. Safonova, Yu. P. Mitrofanov, R. A. Konchakov, A. Yu. Vinogradov, N. P. Kobelev, and V. A. Khonik, *J. Phys.: Condens. Matter* **28**, 215401 (2016).
24. E. B. Гончарова, А. С. Макаров, Р. А. Кончаков, Н. П. Кобелев, В. А. Хоник, *Письма в ЖЭТФ* **106**, 39 (2017) [*JETP Lett.* **106**, 35 (2017)].

25. K. Nordlund, Y. Ashkenazy, R. S. Averback, and A. V. Granato, *Europhys. Lett.* **71**, 625 (2005).
26. A. V. Granato, *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 4821 (2006).
27. E. V. Goncharova, R. A. Konchakov, A. S. Makarov, N. P. Kobelev, and V. A. Khonik, *J. Phys.: Cond. Matter* **29**, 305701 (2017).
28. 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).
29. S. Guo and C. T. Liu, *Prog. Nat. Sci.* **21**, 433 (2011).
30. A. Takeuchi, K. Amiya, T. Wada, K. Yubuta, W. Zhang, and A. Makino, *Mater. Trans.* **55**, 165 (2014).
31. А. Н. Васильев, Ю. П. Гайдуков, *УФН* **141**, 431 (1983) [*Sov. Phys. Uspekhi* **26**, 952 (1983)].
32. T. Wada, J. Jiang, K. Yubuta, H. Kato, and A. Takeuchi, *Materialia* **7**, 100372 (2019).
33. Н. П. Кобелев, В. А. Хоник, *ЖЭТФ* **153**, 409 (2018) [*JETP* **126**, 340 (2018)].
34. Р. А. Кончаков, А. С. Макаров, Г. В. Афонин, М. А. Кротова, Н. П. Кобелев, В. А. Хоник, *Письма в ЖЭТФ* **109**, 473 (2019) [*JETP Lett.* **109**, 460 (2019)].