

На правах рукописи



УПОРОВ СЕРГЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

**СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ, ЭЛЕКТРОННЫЙ ТРАНСПОРТ
И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание учёной степени доктора
физико-математических наук

Челябинск – 2025

Работа выполнена на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина Уральского отделения Российской академии наук (ИМЕТ УрО РАН)

Научный консультант: доктор физико-математических наук
Рыльцев Роман Евгеньевич

Официальные оппоненты: **Чикова Ольга Анатольевна**,
доктор физико-математических наук, доцент, профессор кафедры физики Института фундаментального образования, ФГАОУ ВО “Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина”, г. Екатеринбург.

Васин Михаил Геннадьевич,
доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории сверхпроводящих и квантовых технологий, ФГУП “Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики имени Н. Л. Духова”, г. Москва.

Салищев Геннадий Алексеевич,
доктор технических наук, профессор, заведующий лабораторией объемных наноструктурных материалов, ФГАОУ ВО “Белгородский государственный национальный исследовательский университет”, г. Белгород.

Ведущая организация: ФГБУН Институт физики высоких давлений имени Л.Ф. Верещагина Российской академии наук (ИФВД РАН), г. Москва.

Защита состоится 01.10.2025г. в 12:00 на заседании диссертационного совета 24.2.437.03 при ФГАОУ ВО “Южно-Уральский государственный университет (НИУ)” по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина 76, ауд. 1001.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского государственного университета и на сайте:
<https://www.susu.ru/ru/dissertation/24243703-d-21229804/uporov-sergey-aleksandrovich>.

Отзыв на автореферат, заверенный печатью организации, просьба направлять по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина 76, ЮУрГУ, Ученый совет университета. Тел. +7(904)-810-35-71, email: sozykinsa@susu.ru

Автореферат разослан « ____ » _____ 2025 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.ф.-м.н., доцент

Созыкин Сергей Анатольевич

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Разработка новых многокомпонентных систем с заданными свойствами, в частности, выбор оптимальных составов для получения объемноаморфных сплавов или термостабильных высокоэнтропийных твердых растворов в условиях отсутствия адекватной теоретической базы и ограниченности экспериментальных наблюдений – тяжелая рутинная задача не гарантирующая положительного результата. Разработка таких сплавов до сих пор во многом основана на экспериментальном поиске методом проб и ошибок. Такой подход к проектированию сплавов нередко приводят к непредсказуемым следствиям: формирование нетипичных кристаллических структур или аморфного состояния, изменение типа проводимости или магнитного порядка и т.п.

Очевидно, что проектирование многокомпонентных сплавов, в особенности высоколегированных, требует более ясного понимания механизмов структурообразования в этом классе материалов. Это важно как с точки зрения построения физически обоснованных методов прогнозирования структуры и свойств таких материалов (в том числе и основанных на методах машинного обучения - т.н. physics-informed machine learning), так и для интерпретации и обобщения имеющихся экспериментальных данных. Решение данных задач требует масштабных комплексных исследований процессов структурирования в многокомпонентных металлических сплавах и установления закономерностей, связывающих структуру и наблюдаемые свойства.

Среди огромного разнообразия металлических систем можно выделить как отдельные категории сплавов, представляющие перманентный интерес в силу их функциональных качеств или специфической внутренней природы, так и совершенно новые виды материалов, структура и свойства которых изучены лишь фрагментарно.

Одним из наиболее обширных и востребованных с практической точки зрения направлений современного материаловедения является исследование аморфных металлических сплавов. Поиск новых металлических стекол, несмотря на десятилетия интенсивных исследований, продолжает оставаться преимущественно эмпирической задачей, поскольку до сих пор отсутствуют универсальные, надежные и физически обоснованные методы прогнозирования составов металлических сплавов с высокой стеклообразующей способностью (особенно для многокомпонентных систем). Разработка универсальных моделей для предсказания стеклообразующих составов в произвольной металлической системе – одна из наиболее трудных и востребованных к решению задач современного материаловедения. Существующие модели стекло-

вания зачастую обладают ограниченной применимостью в рамках только одной системы или очень узкого класса материалов, при этом некоторые из них требуют привлечения ряда апостериорных (эмпирических) параметров, что в значительной мере затрудняет их практическое применение и нивелирует предсказательную способность. Одна из ключевых трудностей в понимании механизмов стеклования – очень узкие концентрационные интервалы относительно легкой аморфизации (т.н. *pinpoint compositions*). Прогнозирование таких составов является одной из важнейших нерешенных проблем физики металлических стекол. Таким образом, для выявления тенденций и признаков, указывающих на физические процессы, определяющие механизм стеклования, необходима систематизация и обобщение накопленной за более чем шестьдесят лет исследований аморфных металлов обширной информации.

Отдельно стоит обозначить относительно молодое и бурно развивающееся направление – материаловедение композиционно сложных материалов, получивших общепринятое наименование высокоэнтروпийные сплавы (ВЭС). Новая парадигма разработки металлических систем, сформулированная в пионерских работах независимых научных групп под руководством Брайана Кантора и Цзянь-Вэй Йе, постулирует исключительную стабилизирующую роль конфигурационной энтропии в структурообразовании этих материалов. Вместо интуитивно ожидаемой смеси множества интерметаллических фаз в многокомпонентных сплавах может формироваться однофазный неупорядоченный твердый раствор с простой кристаллической структурой типа ОЦК, ГЦК или ГПУ. Однако последующие исследования показали, что структурное состояние в большинстве ВЭС является метастабильным или даже лабильным. Особый случай представляют только твердые растворы, образованные на базе химически родных элементов, например, редкоземельные ВЭС или сплавы из металлов триады железа (сплавы Кантора), проявляющие исключительную термодинамическую стабильность, подобную фазам Юм-Розери. Отметим также отдельный специфический тип высокоэнтропийных систем – однофазные интерметаллические соединения со структурами фаз Лавеса, Гейслера, сигма-фазы и пр., изучение которых можно рассматривать как отдельный раздел физики высокоэнтропийных систем.

Таким образом, в многокомпонентных металлических системах, в зависимости от элементного состава, возможно формирование разнообразных твердых растворов практически любого кристаллического типа, а в ряде ситуаций возможно и формирование аморфной фазы. Выявление механизмов стабилизации той или иной структуры является одной из центральных проблем, требующих комплексного подхода, включающего поиск адекватных критериев структурообразования соответствующих фаз, изучения природы

их фазовой и структурной стабильности, исследования релаксационных процессов и многих других аспектов. Обозначенные выше материаловедческие и физико-химические проблемы многокомпонентных систем являются среди наиболее обсуждаемых на страницах профильных изданий и крупных научных форумах самого высокого уровня. Предлагаемые к решению задачи носят комплексный характер, включая фундаментальный и практический аспекты, что в свою очередь указывает на актуальность тематики данного диссертационного исследования.

Цель диссертации - выявление закономерностей структурообразования в многокомпонентных металлических системах, формирующих аморфную фазу, неупорядоченный твердый раствор и интерметаллические соединения со структурой фаз Лавеса посредством комплексного экспериментального исследования их структуры и широкого спектра физических свойств.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Провести совместный анализ электронных, транспортных, теплофизических и магнитных свойств закаленных кристаллических сплавов Cu-Zr, а также для ВЭС CuZrNiTi с целью выявления новых индикаторов стеклообразующей способности.
2. На основе исследования атомарной структуры, микроструктуры, теплофизических и магнитных свойств систем Al-Ce, Al-Ni(Co)-РЗМ (РЗМ = Ce, Gd, Tb, Y) и Al-Gd-ПМ (ПМ = Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Ti, Zr, Mo, Ta) выявить роль легирующих добавок ПМ и РЗМ в структурообразовании сплавов.
3. Экспериментальными и расчетными методами изучить эффекты комплексного замещения Gd/Sc и Co/Ni/Cu на стеклообразующую способность, магнитные и магнетокалорические свойства сплавов Gd-Sc-Al-Co(Ni,Cu).
4. Проанализировать закономерности структурообразования в металлических системах эвтектического типа, на основе которых разработать феноменологический подход к поиску стеклообразующих составов.
5. Изучить фазовую и структурную стабильность, а также спектр физико-химических свойств ВЭС AlCoCrFeNi, AlCoCrFeNiMn, TiZrHfSc, TiZrHfNb ScGdHo, ScGdTbDyHo и YGdTbDyHo в широком диапазоне температур и временных экспозиций.
6. Выявить механизмы стабилизации фаз Лавеса в многокомпонентных металлических системах.

7. На основании полученных результатов по физико-химическим свойствам изученных сплавов определить границы их возможной функциональной применимости.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Выявленная связь между эффектами сильного фононного ангармонизма в неравновесном кристаллическом состоянии и склонности отдельных композиций к легкому стеклованию в системе Cu-Zr.
2. Результаты экспериментальных исследований стеклообразующих алюминиевых систем, Al-Ce и Al-Ni(Co)-РЗМ (РЗМ = Ce, Gd, Tb, Y) и Al-Gd-ПМ (ПМ = Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Ti, Zr, Mo, Ta). Выводы о комплексном локальном порядке в аморфном и жидком состояниях, а также о сильной химической связи между компонентами вследствие выраженной *sp-d*-гибридизации электронов атомов ПМ.
3. Выводы об определяющей роли (геометрический фактор) скандия в стабилизации аморфного состояния, а также в формировании специфических магнитных и магнетокалорических характеристик в многокомпонентных системах Gd-Sc-Al-Co(Ni,Cu).
4. Феноменологический алгоритм поиска стеклообразующих составов в металлических системах эвтектического типа, основанный на анализе равновесных фазовых диаграмм.
5. Результаты анализа эволюции структуры высокоэнтропийных сплавов AlCoCrFeNi, AlCoCrFeNiMn, TiZrHfSc, TiZrHfNb при различных режимах термовременной обработки. Выводы о структурной и фазовой стабильности изученных систем в контексте химического сродства входящих в состав элементов.
6. Выводы о функциональной применимости жаропрочных ВЭС в качестве высоко-линейных сенсоров давления / деформации.
7. Выводы об исключительной термической стабильности однофазного неупорядоченного ГПУ твердого раствора в РЗМ ВЭС ScGdHo, ScGdTbDyHo, YGdTbDyHo, а также об определяющей роли эффектов структурного беспорядка и разнородного элементного замещения на их магнитные и магнетокалорические свойства.
8. Предположение о том, что механизм стабилизации фаз Лавеса в ВЭС имеет топологическую природу, определяемую широкой дисперсией атомных радиусов; при этом роль конфигурационной энтропии ΔS_{mix} в структурообразовании интерметаллических фаз в ВЭС представляется как второстепенная.

Научная новизна:

1. Впервые получены экспериментальные результаты по электрической проводимости, теплопроводности, термическому расширению, удельной теплоемкости и магнитной восприимчивости закаленных кристаллических сплавов Cu-Zr в диапазоне концентраций циркония от 20 до 95 ат. %, а также для ВЭС CuZrNiTi. Обнаружено, что сплавы с высокой тенденцией к стеклообразованию характеризуются аномально высокими значениями плотности электронных состояний и фононного ангармонизма, что в свою очередь определяет аномальное поведение их транспортных и теплофизических свойств.
2. Получены комплексные данные об атомной структуре, микроструктуре, теплофизических и магнитных свойствах систем Al-Ce и Al-Ni(Co)-РЗМ (РЗМ = Ce, Gd, Tb, Y) в аморфном, кристаллическом и жидком состояниях. Установлено, что аморфная фаза характеризуется сложной структурной организацией, имеет место выраженный мезопорядок с существенной долей нанокристаллических включений размером 2-3 нм; расплавы изученных систем выявляют неоднородное строение даже при температурах значительно выше точки ликвидус. Показано, что магнитные состояния индивидуальных атомов РЗМ в этих системах не соответствуют ожидаемым теоретическим значениям, типичных для свободных ионов.
3. Для сплавов Al-Gd-ПМ (ПМ = Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Ti, Zr, Mo, Ta) проанализировано влияние переходных металлов на процессы структурообразования и тенденцию к формированию аморфной фазы. Выявлено, что магнитные моменты на атомах ПМ близки к нулевым значениям из-за выраженной *sp-d*-гибридизации электронов и заполнения *d*-уровня, что обеспечивает сильную химическую связь между компонентами и аномально низкую теплопроводность систем.
4. Изучены эффекты комплексного замещения Gd/Sc и Co/Ni/Cu в серии сплавов Gd-Sc-Al-Co(Ni,Cu) на стеклообразование, магнитные и магнетокалорические свойства. Экспериментальными и расчетными методами выявлена специфическая роль скандия в стабилизации аморфного состояния. Показано, что определяющим обстоятельством в формировании аморфной структуры и специфических магнитных и магнетокалорических характеристик в многокомпонентных системах этого типа является геометрический фактор.
5. Предложен и успешно апробирован простой феноменологический подход к поиску стеклообразующих составов в системах эвтектиче-

ского типа, основанный на анализе имеющихся фазовых диаграмм. Предлагаемая стратегия поиска заключается в том, что потенциальный стеклообразующий сплав в своем равновесном кристаллическом состоянии представляет собой смесь эвтектических фаз в равных или почти равных пропорциях, взятых в мольном отношении. Данный метод протестирован на известных бинарных (Al-PЗМ, Al-Ca, Fe-B, Cu-Zr и Ni-Nb) и многокомпонентных (La(Ce)-Co-Al, Ho-Gd-Al и Gd-Co-Al) системах, продемонстрировав свою универсальность и удовлетворительное согласие с опытом с точностью по составу до 1-2 ат. %.

6. Для сплавов группы Кантора AlCoCrFeNi и AlCoCrFeNiMn, а также жаропрочных систем TiZrHfSc, TiZrHfNb изучена фазовая и структурная стабильность, а также спектр физико-химических свойств в широком диапазоне температур и временных экспозиций. Показано, что данные системы представляют собой чрезвычайно лабильные твердые растворы, которые демонстрируют интересные электрические и магнитные свойства.
7. Для класса жаропрочных ВЭС высказано и обосновано предположение о перспективности их применения в качестве высоколинейных сенсоров давления / деформации.
8. Для ПЗМ ВЭС ScGdHo, ScGdTbDyHo, YGdTbDyHo выявлена исключительная стабильность однофазного неупорядоченного твердого раствора на основе ГПУ-структуры. Установлено, что в системах формируется комплексный магнитный порядок, имеют место наличие метамагнитных переходов и аномально большой магнетокалорический эффект (МКЭ). Изучено влияние размерных эффектов на МКЭ на примере ультрадисперсных монотектических композитов хром - ванадий - YGdTbDyHo. Эффекты структурного беспорядка и разнородного элементного замещения на МКЭ проанализированы на примере модельных систем Gd-Sc и $\text{Sn}_{1-x}\text{A}_x\text{Mn}_2$ (A = In, Bi, Ga).
9. Впервые получены термически стабильные фазы со структурой Лавеса $C14$ в системах TiZrHfNbCoNiAl, TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAl, TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAlSc и TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAlBe. Показано, что механизм стабилизации фазы Лавеса в этих системах скорее топологический, чем электронный, и определяется широкой дисперсией атомных радиусов; роль конфигурационной энтропии ΔS_{mix} в структурообразовании интерметаллических ВЭС незначительна.

Фундаментальная и практическая значимость. Получен большой комплекс экспериментальных данных о атомной структуре, микроструктуре, электронных, транспортных, теплофизических и магнитных свойствах для стеклообразующих систем Cu-Zr, Al-Ce и Al-Ni(Co)-РЗМ (РЗМ = Ce, Gd, Tb, Y) и Al-Gd-ПМ (ПМ = Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Ti, Zr, Mo, Ta) и серии сплавов Gd-Sc-Al-Co(Ni,Cu) сложного замещения Gd/Sc и Co/Ni/Cu, а также высокоэнтропийных сплавов различных классов таких как AlCoCrFeNi, AlCoCrFeNiMn, TiZrHfSc, TiZrHfNb, ScGdHo, ScGdTbDyHo, YGdTbDyHo и интерметаллических соединений со структурой фаз Лавеса. Результаты исследования восполняют существующие пробелы в общей картине знаний по проблемам структурообразования в многокомпонентных металлических сплавах, а также могут быть востребованы при практическом применении этих материалов. Обобщение результатов исследования и литературных данных позволило сформулировать феноменологическую модель селекции стеклообразующих составов, универсальную для широкого класса металлических систем. Для класса жаропрочных ВЭС высказано и обосновано предположение о перспективности их применения в качестве сенсорных материалов.

Достоверность полученных результатов определяется корректной постановкой задач исследования и выбором адекватных и широко апробированных методов экспериментального и теоретического анализа, воспроизводимостью измерений на разных образцах одного и того же состава, обоснованностью применения физических моделей для интерпретации полученных результатов, а также их удовлетворительной согласованностью с имеющимися литературными данными

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались автором на следующих российских и международных конференциях: Школа ПИЯФ по физике конденсированного состояния, ФКС-2012, ФКС-2013, ФКС-2014, ФКС-2015, Санкт-Петербург 2012, 2013, 2014, 2015; Международная конференция International symposium on metastable, amorphous and nanostructured materials, ISMANAM-2012 (Москва), ISMANAM-2013 (Торино, Италия); Международная конференция International conference of students and young scientists in theoretical and experimental physics HEUREKA-2013, Львов, Украина, 2013; Международная конференция Liquid and amorphous metals, Пекин, Китай, 2013; XII международная конференция International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds, XII - ИМС, Львов, Украина, 2013; 9-й и 13-й совместный семинар СО РАН - УрО РАН Термодинамика и материаловедение, Новосибирск 2014 и 2020; Всероссийская конференция Химия твердого тела и функциональные материалы - 2016, Екатеринбург 2016; Всероссийская молодежная школа-семинар по проблемам

физики конденсированного состояния СПФКС-2013, СПФКС-2016, СПФКС-2017, СПФКС-2018, Екатеринбург 2013, 2016, 2017, 2018; Российская конференция Проблемы физики твердого тела и высоких давлений, Сочи 2019 и 2020; Конференция молодых ученых физико-технического института УрО РАН, Ижевск 2018; X и XIV всероссийская молодежная научная конференция Минералы: строение, свойства, методы исследования. Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург 2019 и 2024; III и V международная школа-конференция «Получение, структура и свойства высокоэнтропийных материалов», Екатеринбург 2021, Санкт-Петербург 2023.

Диссертационная работа была выполнена при поддержке грантов УрО РАН № 11-3-НП-226, РФФИ № 12-03-31399 и № 13-02-96036 р_урал_а, РФФИ, № 14-13-00676, № 19-73-20053, № 21-43-00015 и № 23-13-00162.

Личный вклад соискателя. В большинстве случаев постановка задач и выбор методов исследования принадлежат лично автору или проходили при его активном участии. Синтез основной группы образцов для исследования, все измерения магнитных и электрических характеристик полученных сплавов были проведены лично автором. В совместных экспериментальных работах автор участвовал в обсуждении и обработке полученных результатов и отвечал за их теоретическую интерпретацию. Исследования с использованием рентгеновского синхротронного излучения проводились под руководством Зубавичуса Я.В. на станции структурного материаловедения Курчатовского центра синхротронного излучения. Термический анализ и измерения теплофизических характеристик (теплоемкость, плотность, термическое расширение и теплопроводность) проводились совместно с Быковым В.А и Ягодиным Д.А. (ИМЕТ УрО РАН). Анализ микроструктуры методом просвечивающей электронной микроскопии выполнялся совместно с Мурзакаевым А.М. (ИЭФ УрО РАН). Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ образцов выполнен под руководством Эстемировой С.Х. (ИМЕТ УрО РАН) и Гавико В.С. (ИФМ УрО РАН). Анализ морфологии микроструктуры и химического состава фаз в изученных сплавах проведен совместно со Стерховым Е.В. и Черепановой Л.А. (ИМЕТ УрО РАН). Первопринципные (*ab initio*) расчеты электронной и локальной атомной структуры некоторых систем проводились Рыльцевым Р.Е., Балякиным И.А. (ИМЕТ УрО РАН) и Щелкачевым Н.М. (ИФВД РАН).

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 27 статьях, опубликованных в изданиях, рекомендованных ВАК РФ и Аттестационным советом ЮУрГУ; из них 17 опубликованы в журналах, входящих в первый квартиль Q1 базы цитирования Web of Science.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения и списка литературы. Работа изложена на 376 страницах, содержит 160 рисунков. Список цитируемой литературы включает 561 источник.

Содержание работы

Во введении обосновывается актуальность исследований, обозначены основные достижения и круг имеющихся на сегодняшний день нерешенных проблем в области материаловедения многокомпонентных металлических систем.

Первая глава представляет собой краткий срез сведений по наработкам и проблемам в материаловедении многокомпонентных систем. Глава структурирована в виде двух отдельных разделов. В первом разделе обсуждаются механизмы стеклообразования в металлических системах и выделяются основные наработки и идеи, которые легли в основу данного исследования. Во второй части этой главы обсуждается относительно молодое и быстро развивающееся исследовательское направление – материаловедение высокоэнтропийных или т.н. сложнокомпозиционных металлических систем. В этом параграфе также рассмотрены основные особенности данного класса материалов, выделены их принципиальные различия относительно традиционных сплавов, а также обозначены основные вопросы и проблемы в данной области знаний и сформулированы ключевые задачи, которые обсуждаются в рамках данной работы.

Вторая глава посвящена проблемам стеклования и выявлению новых индикаторов стеклообразующей способности в сплавах семейства Cu-Zr-X. Для достижения этой цели были экспериментально определены электропроводность и теплопроводность, термическое расширение, теплоемкость и магнитная восприимчивость закаленных образцов сплавов $\text{Cu}_{100-x}\text{Zr}_x$ ($x = 20 - 90$) и ВЭС CuNiZrTi, а также проведен комплексный анализ полученных свойств в рамках классических моделей физики твердого тела.

Из полученных результатов следует, что для составов стеклообразующих сплавов проявляется аномальная фононная ангармоничность. Для качественного объяснения выявленной корреляции предложена следующая феноменологическая концепция. Исследуемая система – кристаллические сплавы Cu-Zr, полученные быстрым охлаждением из жидкого состояния. При быстрой кристаллизации в сплавах наблюдаются метастабильные фазы и кристаллические структуры с высокой плотностью дефектов решетки, особенно для стеклообразующих составов. В последнем случае формируется сильно

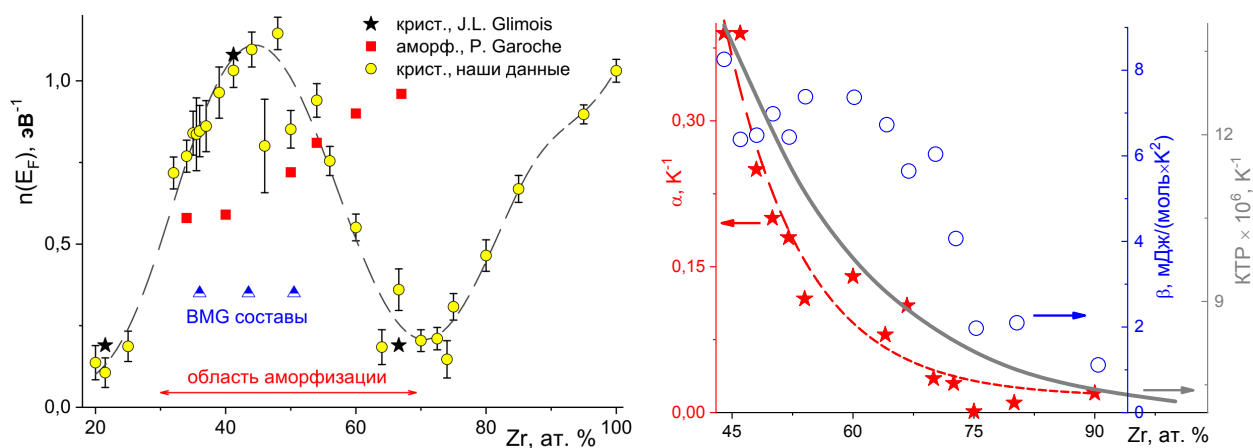


Рисунок 1 — Левая панель: электронная плотность состояний (DOS) вблизи уровня Ферми $n(E_F)$ для закаленных поликристаллических сплавов Cu-Zr (желтые круги - расчет, пунктирная линия — ориентир для глаз). Черные звездочки показывают значения DOS для интерметаллических соединений по данным работы [1]. Красные квадраты — данные DOS для аморфных сплавов [2]. Синие треугольники указывают составы, формирующие объемноаморфное состояние (BMG compositions) в соответствии с данными работ [3, 4]. Красная двойная стрелка иллюстрирует общую область относительно легкой аморфизации (GFA) в системе. Правая панель: Концентрационные зависимости параметров α (красные звездочки - экспериментальные данные; красная пунктирная линия дана для наглядности), β (синие открытые кружки) и КТР (сплошная серая линия)

неравновесное структурное состояние. Сплавы Cu-Zr, имеющие тенденцию к образованию стеклообразного состояния, характеризуются сильным и нетривиальным химическим межатомным взаимодействием. Вывод о специфической химической связи подтверждается аномально завышенными значениями электронной плотности состояний (DOS), выявленными для этих составов. Из литературных данных следует, что расплавы этих систем демонстрируют большую вязкость, пониженные коэффициенты диффузии, а следовательно, процессы кристаллизации протекают медленно. Таким образом, при высокой скорости охлаждения формируется сильно деформированная кристаллическая структура с высокой плотностью дефектов решетки, что может быть основной причиной фононного ангармонизма в этих стеклообразующих сплавах. В свою очередь, сильный ангармонизм является общим фактором, определяющим аномальное поведение электро- и теплопроводности сплавов в зависимости от температуры и концентрации. Можно утверждать, что существует некоторая связь между аномальными свойствами кристаллических сплавов Cu-Zr и их тенденцией к формированию аморфного состояния. Опираясь на полученные результаты можно констатировать, что изучение стеклообразующих систем в кристаллическом состоянии является полезным и,

вероятно, универсальным инструментом для извлечения дополнительной информации относительно природы аморфизации в этом классе сплавов.

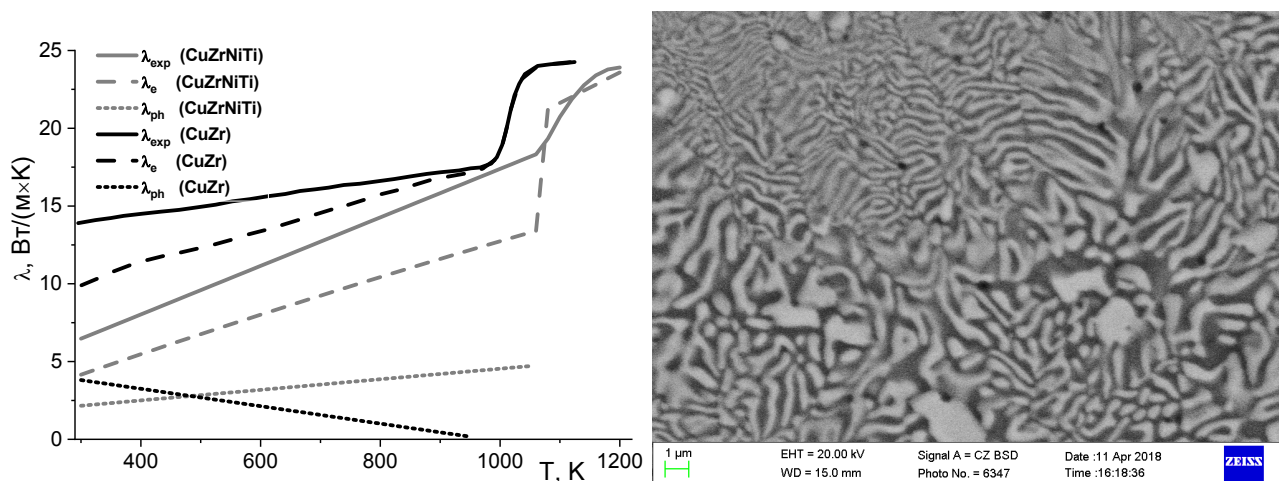


Рисунок 2 — Левая панель: температурные зависимости общей теплопроводности λ_{exp} , электронного λ_e и фонованного λ_{ph} вкладов для сплавов CuZr и CuZrNiTi; стрелкой указан аномальный ход λ_{ph} для CuZrNiTi. Правая панель: микроструктура отожженного сплава CuZrNiTi

Выявленная для закаленных сплавов CuZr корреляция между степенью ангармоничности и стеклообразующей способностью представляет особый интерес для получения дополнительной информации относительно природы аморфизации металлических материалов, а также может рассматриваться как самостоятельный инструмент анализа стеклообразующих систем.

Комплексное замещение подобными металлами Cu/Ni и Zr/Ti в случае ВЭС CuNiZrTi не обеспечивает исключительной способности к стеклованию GFA в сравнении с бинарной системой Cu-Zr. Очевидно, что конфигурационная энтропия не является определяющим фактором для стабилизации стекла в этой системе. Основная особенность ВЭС CuNiZrTi по отношению к сплаву CuZr - кардинальное различие в микроструктуре и специфике транспортных свойств (аномальный ход λ_{ph} для CuZrNiTi). Установлено, что данный ВЭС в равновесном состоянии фактически является наноструктурированным материалом, что в свою очередь обеспечивает аномальный ход тепло- и электропроводности. Результаты эксперимента успешно интерпретируются в рамках межзеренного механизма рассеяния фононов, который предполагает размер зерна кристаллитов в несколько сотен нанометров, что успешно согласуется с данными микроскопии, см. рис. 2.

Третья глава посвящена особенностям стеклообразования в системах Al-Се и Al-Ni(Co)-РЗМ. Обсуждается роль $4f$ -электронов РЗМ в формирование химической связи и ее влияния на локальную структуру и свойства сплавов этого класса. Для выявления эффектов переменной валентности и

роли $4f$ -электронов на структурообразование и физические свойства систем Al–РЗМ изучен стеклообразующий сплав $\text{Al}_{92}\text{Ce}_8$ с привлечением широкого спектра структурных методов, таких как дифракция рентгеновских лучей на синхротронном излучении, XANES, EXAFS и просвечивающей электронной микроскопии.

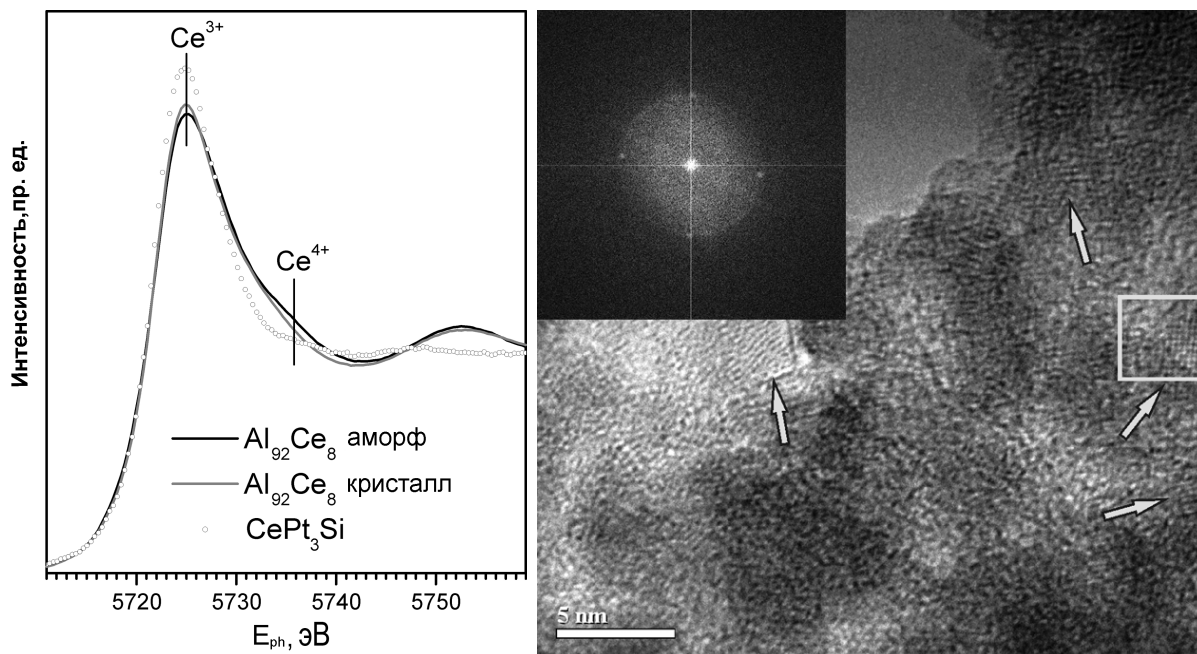


Рисунок 3 — Левая панель: спектры Ce L_3 -края XANES для стеклообразных и кристаллических образцов $\text{Al}_{92}\text{Ce}_8$ в сравнении с эталоном Ce^{3+} CePt_3Si . Правая панель: изображение ПЭМ закаленного сплава $\text{Al}_{92}\text{Ce}_8$. Стрелки указывают на области с атомным упорядочением. На вставке показано Фурье-преобразование ограниченной квадратом области

Проведенные исследования XANES и магнитные исследования выявляют значительную долю четырехвалентного церия как в аморфном, так и в кристаллическом состояниях, что непосредственно подтверждает предположения о нестабильном зарядовом состоянии данного РЗМ в этих сплавах, а также указывает на вовлечение $4f$ -электронов в химическую связь, см. рис. 3. Результаты рентгеновской дифракции и просвечивающей микроскопии подтверждают наличие выраженного мезопорядка в аморфном состоянии: выявлена сложная композитная микроструктура: аморфная фаза / существенная доля нанокристаллов алюминия со средним размером 2–5 нм.

Изучены эффекты комплексного замещения различными редкоземельными и переходными элементами, а также их взаимного влияния, на примере серии стеклообразующих сплавов группы Al–Ni–РЗМ и Al–Ni(Co)–РЗМ с различными $4f$ -переходными (ПМ) и редкоземельными металлами (РЗМ). Обнаружено, что в аморфном состоянии микроструктура всех сплавов характеризуется сложной иерархией: помимо стохастического распределения

атомов, имеет место выраженный мезопорядок с существенной долей нанокристаллических включений размером 2-3 нм, а также предполагается существование локального порядка в пределах 1-2 координационных сфер. Следовательно, наличие комплексного ближнего и среднего порядков (кластеры размером в несколько нанометров) является общей ситуацией для всех типов стекол Al-PЗМ и Al-ПМ-PЗМ.

Высокотемпературный магнитный анализ изученных сплавов выявил аномальное поведение восприимчивости в жидком состоянии, как показано стрелкой на рис.4, что подтверждает факт неоднородного строения расплавов этих систем даже при сильных перегревах над точкой ликвидус. Наблюдаемое микрогетерогенное строение расплавов, вероятно, и определяет комплексный структурный порядок в аморфном состоянии, см. микроструктуру закаленного сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Gd}_6$ на рис.4. Выявленная специфика аморфной структуры в свою очередь определяет суперпарамагнитное поведение аморфных сплавов и наблюдаемые сильные отклонения от закона Кюри–Вейсса при низких температурах.

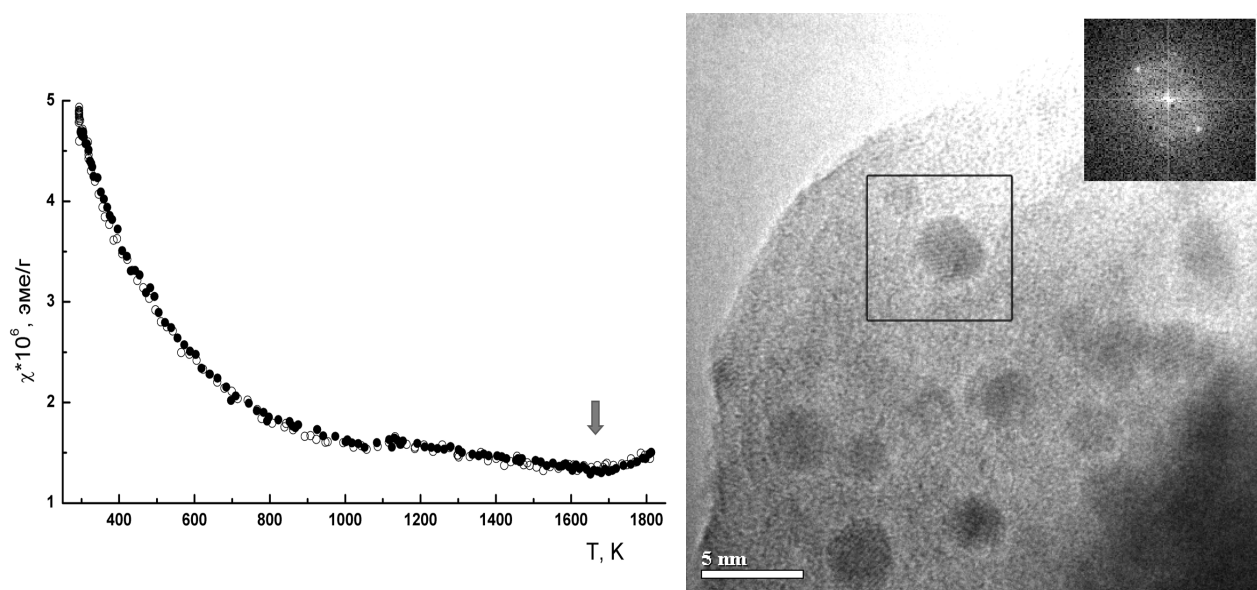


Рисунок 4 — Левая панель: температурные зависимости магнитной восприимчивости сплавов $\text{Al}_{87}\text{Ni}_8\text{Y}_5$. Стрелкой указана высокотемпературная аномалия. Правая панель: ПЭМ изображение закаленного сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8\text{Gd}_6$ и соответствующая электронограмма от выделенной области

Для выявления роли *d*-переходных металлов в структурообразовании данных систем исследованы электронно-транспортные и магнитные свойства серии сплавов с общей формулой $\text{Al}_{86}\text{ПМ}_8\text{Gd}_6$, проведена оценка магнитных моментов на атомах примесных элементов, проанализирована связь между наблюдаемыми характеристиками и стеклообразующей способностью изученных сплавов. Из полученных магнитных данных следует, что намагничен-

ность (магнитная восприимчивость) рассмотренных сплавов Al-Gd-ПМ адекватно описывается в рамках стандартного подхода с привлечением только трехвалентных ионов гадолиния, но с учетом специфики поведения его валентного $5d$ -электрона, см. табл.1. В свою очередь, переходные элементы не вносят существенного вклада в общую намагниченность систем, магнитный момент на примесных атомах близок к нулю. На основании полученных данных предполагается, что d -зона этих металлов почти или полностью заполнена.

Таблица 1 – Значения температур Нееля (T_N), коэффициенты Кюри-Вейсса (Θ , Δ и C) и эффективные магнитные моменты на гадолинии μ_{Gd} для сплавов Al-Gd-ПМ. Символ † - наиболее вероятное значение температуры Нееля для состава $Al_{94}Gd_6$, обсуждаемое в тексте; сокращения **АФМ** и **ММ** в колонке "магнитный тип" обозначают антиферромагнитное и метамгнитное магнитного поведение системы, соответственно

Состав	T_N , К	электронные параметры				
		Θ , К	Δ , $см^3/моль$	C , $см^3 \cdot K/моль$	μ_{Gd} , μ_B	магнитный тип
$Al_{94}Gd_6$	17^\dagger	- 71	8.91×10^{-5}	0.4222	7.503	АФМ
$Al_{86}Gd_6Cu_8$	37	- 29	$- 1.38 \times 10^{-4}$	0.4276	7.551	ММ
$Al_{86}Gd_6Ni_8$	22	- 42	2.29×10^{-4}	0.5243	8.361	АФМ
$Al_{86}Gd_6Co_8$	18	- 83	1.10×10^{-4}	0.5317	8.420	АФМ
$Al_{86}Gd_6Fe_8$	18	- 8	5.17×10^{-4}	0.4865	8.054	ММ
$Al_{86}Gd_6Mn_8$	19	- 5	3.63×10^{-4}	0.4647	7.872	ММ
$Al_{86}Gd_6Cr_8$	20	+ 10	8.14×10^{-5}	0.5843	8.827	ММ
$Al_{86}Gd_6Ti_8$	22	- 29	2.62×10^{-4}	0.4251	7.529	АФМ
$Al_{86}Gd_6Zr_8$	18	- 71	1.18×10^{-4}	0.4305	7.576	АФМ
$Al_{86}Gd_6Mo_8$	8	+ 13	1.04×10^{-5}	0.5520	8.579	ММ
$Al_{86}Gd_6Ta_8$	18	- 78	1.69×10^{-4}	0.5163	8.297	АФМ

Относительно роли переходных металлов в рассмотренных системах Al-ПМ-РЗМ представляется следующий сценарий. Поскольку в большинстве ПМ d -зона расположена достаточно близко к уровню Ферми, предполагается сильная sp - d -гибридизация электронов и заполнение d -уровня за счет большого количества свободных электронов от алюминия, что обеспечивает крайне низкие или нулевые магнитные моменты на атомах ПМ. Сильная химическая связь между компонентами обеспечивает формирование широкого разнообразия кристаллических фаз, а также отвечает за аномальное поведение электронных транспортных свойств в аморфном, кристаллическом и жидком состояниях.

Проведенный анализ показал, что магнитные состояния индивидуальных атомов ПМ и РЗМ в этих системах не всегда соответствуют ожидаемым теоретическим значениям, типичных для свободных ионов. Из результатов магнитного анализа следует, что для легких редкоземельных элементов ряда церий - самарий, для которых $4f$ -зона слабо локализована относительно уровня Ферми, наблюдаются заниженные значения магнитных моментов и предполагается вовлечение $4f$ -электронов в химическое взаимодействие. В случае тяжелых РЗМ значения магнитных моментов, напротив, близки к теоретическим ожиданиям в силу глубокой локализации $4f$ -уровня, как было показано на примере серии сплавов Al-Gd-ПМ.

Полученные результаты свидетельствуют о существенно микронеоднородном строении расплавов Al-РЗМ, Al-Ni-РЗМ и Al-Ni-Co-РЗМ при температурах значительно выше точки ликвидус, что также подтверждает гипотезу о развитом локальном порядке для стеклообразующих систем. Как следствие, расплавы таких систем обладают комплексным и довольно устойчивым локальным порядком, что, вероятно, и способствует образованию неупорядоченной (аморфной) структуры в условиях быстрого охлаждения.

Четвертая глава посвящена рассмотрению эффектов комплексного (Gd/Sc и Co/Ni/Cu) и частичного замещения (Gd/Sc) на стеклообразующую способность, магнитные и магнетокалорические свойства гадолиниевых сплавов, образованных на базе тройных стеклообразующих составов $Gd_{60}Al_{15}Co_{25}$, $Gd_{60}Al_{20}Co(Ni)_{20}$ и $Gd_{60}Al_{25}Co_{15}$.

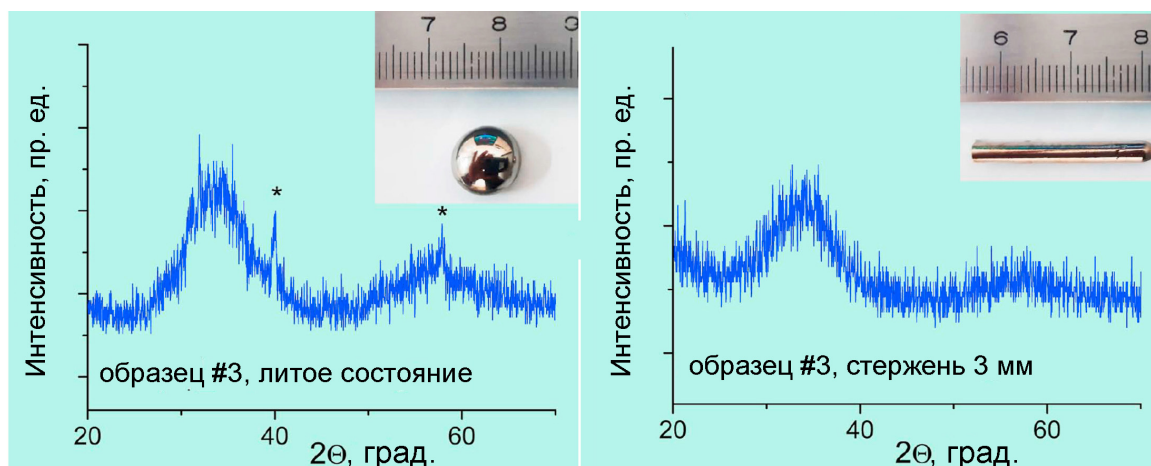


Рисунок 5 — Рентгеновские дифрактограммы литых (левая панель) и закаленных (правая панель) образцов сплава #3 ($(Gd_{0.6}Sc_{0.4})_{60}Al_{15}(Co_{0.6}Ni_{0.4})_{25}$). На вставках показан вид образцов сплава. Звездочки на верхнем графике обозначают пики кристаллитов

Для исследования специфики стеклования в сплавах Gd-Sc-Co-Ni-Al методом дифракционного анализа изучена структура литых (метод дуговой плавки) и быстрозакаленных (метод вакуумного литья) образцов. В случае литых слитков рентгеновская дифракция выявляет широкое гало с неболь-

Таблица 2 – Термические параметры кристаллизации и плавления сплавов систем Sc-Gd-Al-Co-Ni(Cu) по данным ДСК измерений, полученных со скоростью 10 К/мин: температура стеклования T_g , температура начала кристаллизации T_x , температура плавления T_m , температура ликвидуса T_l , интервал плавления ΔT_l ($\Delta T_l = T_l - T_m$) и критерии GFA, включающие относительную температуру стеклования T_{rg} ($T_{rg} = T_g/T_l$), область переохлажденной жидкости ΔT_x ($\Delta T_x = T_x - T_g$), γ ($\gamma = T_x/(T_g + T_l)$) и δ ($\delta = T_x/(T_l - T_g)$)

состав	T_g, K	T_x, K	T_m, K	T_l, K	$\Delta T_x, K$	T_{rg}, K	$\Delta T_l, K$	γ	δ
(Gd _{0.8} Sc _{0.2}) ₆₀ Al ₁₅ (Co _{0.8} Ni _{0.2}) ₂₅	588	613	919	1049	25	0.560	131	0.374	1.330
(Gd _{0.7} Sc _{0.3}) ₆₀ Al ₁₅ (Co _{0.7} Ni _{0.3}) ₂₅	593	627	917	1065	35	0.556	148	0.378	1.328
(Gd _{0.6} Sc _{0.4}) ₆₀ Al ₁₅ (Co _{0.6} Ni _{0.4}) ₂₅	599	636	917	995	38	0.602	77	0.399	1.606
(Gd _{0.5} Sc _{0.5}) ₆₀ Al ₁₅ (Co _{0.5} Ni _{0.5}) ₂₅	583	649	914	1007	66	0.579	93	0.408	1.531
(Gd _{0.6} Sc _{0.4}) ₆₅ Al ₁₀ (Co _{0.6} Ni _{0.4}) ₂₅	567	594	922	1004	27	0.564	82	0.378	1.359
(Gd _{0.6} Sc _{0.4}) ₅₅ Al ₂₀ (Co _{0.6} Ni _{0.4}) ₂₅	622	698	910	1025	76	0.607	115	0.424	1.732
(Gd _{0.6} Sc _{0.4}) ₆₀ Al ₁₅ (Co _{0.6} Cu _{0.4}) ₂₅	574	623	851	1015	49	0.565	163	0.392	1.413
(Gd _{0.667} Sc _{0.333}) ₆₀ Al ₂₀ Co ₂₀	601	645	921	923	44	0.651	2	0.423	2.003
Gd ₆₀ Al ₂₅ (Co _{0.5} Ni _{0.5}) ₁₅	575	599	937	968	24	0.594	31	0.388	1.524

шими брегговскими пиками, которые указывают на присутствие небольшого количества кристаллической фазы. Содержание кристаллитов в слитках, как следует из проведенной оценки, составляло менее 5 процентов для каждого литого образца. Закаленные стержни диаметром 3 мм демонстрируют полностью стекловидную структуру, см. типичные дифракционные картины на рис. 5.

Термический анализ методом ДСК выявил, что в изученных системах имеет место многостадийная кристаллизация и довольно широкий интервал плавления $\Delta T_l = T_l - T_m$. Термические параметры, определенные из измерений ДСК, такие как температура стеклования T_g , температура начала кристаллизации T_x , температура плавления T_m , температура ликвидуса T_l , приведенная температура стеклования $T_{rg} = T_l/T_g$, область переохлажденной жидкости $\Delta T_x = T_g - T_x$, а также интервал плавления $\Delta T_l = T_l - T_m$ приведены в таб.2.

Для качественной интерпретации наблюдаемой высокой стеклообразующей способности изученных систем Sc-Gd-Al-Co-Ni(Cu) обратимся к результатам первопринципного моделирования структуры расплавов этих систем на примере типичного гласформера состава Gd₃₆Sc₂₄Al₁₅Co₁₅Ni₁₀. Атомистическое моделирование проводилось методом первопринципной молекулярной динамики в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием базиса плоских волн, реализованного в программном комплексе VASP.

Рассчитанные полные и парциальные функции радиального распределения атомов (ФРПА) для каждого из компонентов расплава Gd₃₆Sc₂₄Al₁₅Co₁₅Ni₁₀ при $T = 1000$ К показывают большую дисперсию меж-

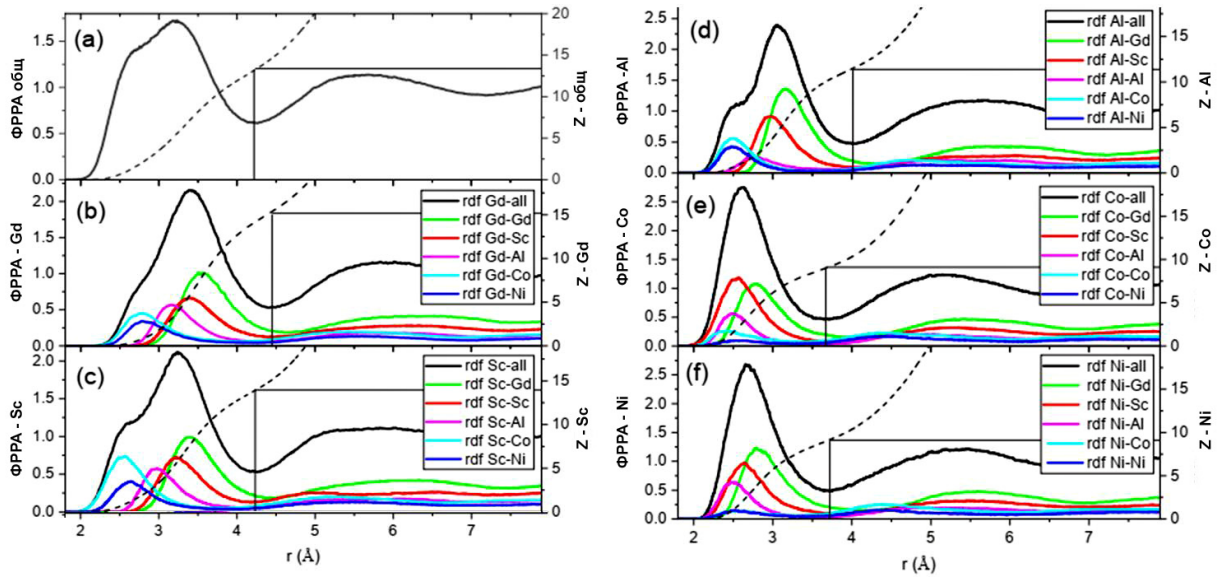


Рисунок 6 — Полные и парциальные функции радиального распределения атомов для расплава $\text{Gd}_{36}\text{Sc}_{24}\text{Al}_{15}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{10}$ при температуре $T = 1000$ K, извлеченные из данных *ab initio*. Пунктирные линии соответствуют кумулятивным функциям радиального распределения $Z(r)$, которые являются зависящими от расстояния координационными числами

атомных расстояний, определяемую местоположением первых пиков на кривой ФРРА. Дисперсия наиболее выражена для пар вокруг атомов гадолиния и скандия. В частности, длины связей между атомами варьируются от примерно 2.4 для пар Co-Co до 3.55 для пар Gd-Gd. Вследствие разнообразия межатомных расстояний мы наблюдаем большой разброс координационных чисел (см., например, кумулятивную функцию распределения (показано пунктирной линией) $Z_{\text{общ}}$ на рис. 6).

Проанализирована специфика образованного в расплаве $\text{Gd}_{36}\text{Sc}_{24}\text{Al}_{15}\text{Co}_{15}\text{Ni}_{10}$ химического порядка посредством сравнения полученных модельных данных с аддитивным приближением. Межатомные расстояния $r_{\alpha\beta}$, извлеченные из парциальных ФРРА существенно отличаются от рассчитанных в приближении аддитивной смеси: $r_{\alpha\beta}^{(0)} = (r_{\alpha\alpha} + r_{\beta\beta})/2$. Относительное отклонение $\Delta r_{\alpha\beta} = (r_{\alpha\beta} - r_{\alpha\beta}^{(0)})/r_{\alpha\beta}^{(0)}$ для длин связей от их аддитивных значений принята как мера химического взаимодействия между сортами атомов α и β при заданных термодинамических условиях. Анализ этих отклонений в изученном расплаве показывает, что все расстояния $r_{\alpha\alpha}$ близки к табличным значениям металлических атомных радиусов. Расстояния $r_{\alpha\beta}$ для пар Al-РЗМ и РЗМ-РЗМ близки к аддитивным ожиданиям. Но при этом пары Al-ПМ, и особенно ПМ-РЗМ, демонстрируют сильное химическое взаимодействие, отражающееся в сокращении межатомных расстояний по сравнению с их аддитивным приближением. Из проведенных оценок следует, что $\Delta r_{\alpha\beta}$ составляет около 5-6 % для пар Al-ПМ и 7-10 %

для пар ПМ-РЗМ. Максимальное отклонение зафиксировано для пар Co-Sc (10 %).

Выполненный анализ атомной структуры и химического порядка позволяет предположить, что высокий GFA в изученной серии сплавов Sc-Gd-Al-Co-Ni(Cu) является следствием формирования в их расплавах комплексного порядка с большим разнообразием длин межатомных связей и координационных чисел. Последнее обстоятельство, по-видимому, определяет широкий спектр всевозможных структурных мотивов, кластеров или ассоциатов, которые обеспечивают возможность стеклования системы. Конкуренция между различными масштабами межатомных связей и типами локального порядка, вероятно, должна препятствовать росту кристаллов определенного сорта и, таким образом, увеличивать GFA.

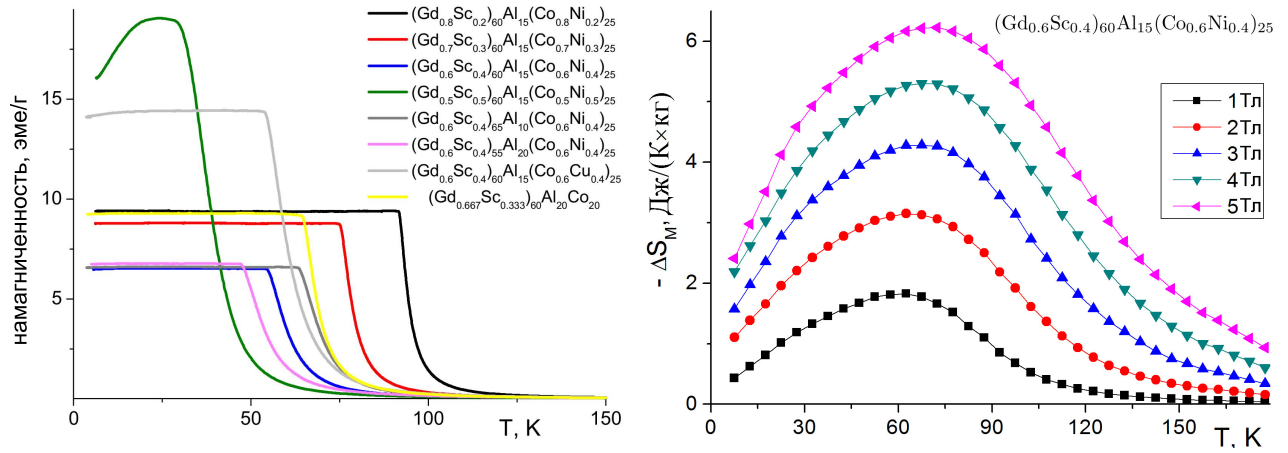


Рисунок 7 — Левая панель: кривые намагничивания, полученные в поле 100 Э. Правая панель: типичные зависимости изменения магнитной энтропии от температуры, рассчитанные в различных магнитных полях для образца $(\text{Gd}_{0.6}\text{Sc}_{0.4})_{60}\text{Al}_{15}(\text{Co}_{0.6}\text{Ni}_{0.4})_{25}$

Результаты магнитных измерений на полученных сплавах показали, что значения температур магнитного упорядочения T_C в легированных стеклах оказываются ниже, чем для исходных составов. Все образцы демонстрируют магнитомягкое поведение, коэрцитивная сила (H_c) не превышает 10 Э.

Рассчитанные из изотерм намагниченности кривые $\Delta S_M(T)$ выявляют очень широкие пики в окрестности точки Кюри при всех приложенных полях (см. рис. 7). Максимальные значения изменения $|\Delta S_M^{max}|$ лежат в диапазоне от 5.82 до 6.49 Дж·кг⁻¹К⁻¹ для интервала полей 0-5 Тл. Полученные значения $|\Delta S_M^{max}|$ заметно меньше, чем у большинства тройных BMG систем Gd-Al-Co и Gd-Al-Ni. Однако магнитная энтропия слабо меняется с температурой, обеспечивая так называемый “table-like” или “пологий” магнетокалорический эффект (МКЭ), что приводит к увеличению относительной мощности охлаждения (RCP). Значения δT_{FWHM} для большинства изученных сплавов составляют более 100 К, см. табл. 3.

Таблица 3 – Магнитные и магнитокалорические характеристики гадолиниевых стекол: точка Кюри T_C , намагниченность насыщения при 4 К M_S , пиковое значение изменения магнитной энтропии $|\Delta S_M^{max}|$ при изменении магнитного поля 0-5 Тл, полная ширина на полувысоте $|\Delta S_M|$ δT_{FWHM} , относительная мощность охлаждения RCP при приложенном магнитном поле 5 Тл, парамагнитная температура Кюри Θ , эффективные магнитные моменты на магнитные атомы Gd+ПМ μ_{eff}

состав сплава	T_C , (К)	M_S , (эме/г)	$ \Delta S_M^{max} $, (Дж·кг ⁻¹ К ⁻¹)	δT_{FWHM} , (К)	RCP, (Дж·кг ⁻¹)	Θ , (К)	μ_{eff} , (μ_B)
(Gd _{0.8} Sc _{0.2}) ₆₀ Al ₁₅ (Co _{0.8} Ni _{0.2}) ₂₅	93	173	6.23	120	747	120	7.06
(Gd _{0.7} Sc _{0.3}) ₆₀ Al ₁₅ (Co _{0.7} Ni _{0.3}) ₂₅	77	169	6.28	120	754	107	7.04
(Gd _{0.6} Sc _{0.4}) ₆₀ Al ₁₅ (Co _{0.6} Ni _{0.4}) ₂₅	58	158	6.23	110	685	88	7.03
(Gd _{0.5} Sc _{0.5}) ₆₀ Al ₁₅ (Co _{0.5} Ni _{0.5}) ₂₅	37	115	4.95	95	470	77	6.18
(Gd _{0.6} Sc _{0.4}) ₆₅ Al ₁₀ (Co _{0.6} Ni _{0.4}) ₂₅	68	157	5.82	115	670	99	7.13
(Gd _{0.6} Sc _{0.4}) ₅₅ Al ₂₀ (Co _{0.6} Ni _{0.4}) ₂₅	51	154	6.49	100	650	81	7.03
(Gd _{0.6} Sc _{0.4}) ₆₀ Al ₁₅ (Co _{0.6} Cu _{0.4}) ₂₅	58	152	5.58	120	670	99	7.63
(Gd _{0.667} Sc _{0.333}) ₆₀ Al ₂₀ Co ₂₀	66	173	6.47	120	776	94	6.92
Gd ₆₀ Al ₂₅ (Co _{0.5} Ni _{0.5}) ₁₅	91	200	6.31	141	890	113	7.09

Изучены эффекты частичного замещения (Gd/Sc) на стеклообразование, магнитные и магнитокалорические свойства систем Gd-Al-Ni(Co). Ключевая особенность частичной замены гадолиния на скандий – существенное снижение реакционной способности сплавов, что в значительной степени облегчает синтез такого рода редкоземельных сплавов и обеспечивает высокую химическую стабильность полученных образцов. Даже в случае малых порций скандия в данных сплавах возможно стабилизировать аморфную фазу в формате массивных образцов с критической толщиной более 3-5 мм, т.е. в существенной степени возрастает GFA.

Из проведенного анализа полученных результатов следует, что скандий в этом классе систем является одним из наиболее сильных модификаторов структуры, обеспечивая высокую степень “дезорганизации” локального порядка, что, вероятно, и обеспечивает усиление GFA. Столь сильное несоответствие атомных размеров, входящих в состав элементов, принимается как основная причина формирования выраженного специфического беспорядка в магнитной структуре. В магнитоупорядоченном состоянии возникшая магнитная структура в таких многоэлементных материалах представляет собой сложную суперпозицию магнитных моментов от входящих в состав элементов, случайно распределенных по всем возможным пространственным позициям. Как следствие, магнитный фазовый переход и магнитокалорический отклик становится “размытым” в широком температурном интервале, обеспечивая “пологий” профиль МКЭ, см. рис.8.

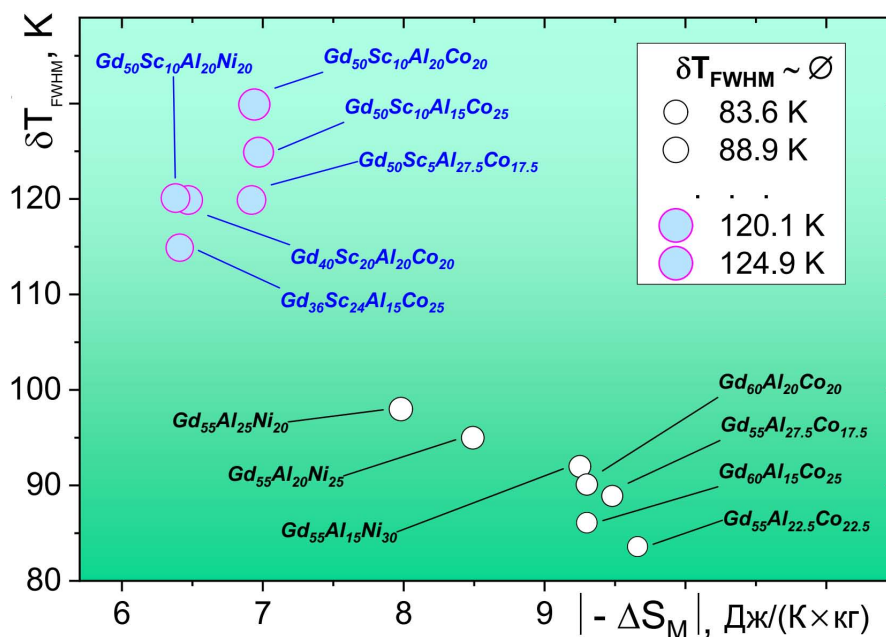


Рисунок 8 — Визуальная карта, иллюстрирующая эффект скандия на магнетокалорические характеристики металлических стекол на основе гадолиния

В пятой главе приведена систематизация экспериментальных данных по стеклообразующей способности в металлических системах, а также проводится сравнительный анализ композиционного положения областей легкого стеклования с равновесными фазовыми диаграммами. На основании выполненного сопоставления сформулирован вывод том, что процесс стеклования в металлической системе предполагается рассматривать как следствие аномально сильной конкуренции фрустрированных структурных мотивов (кластеров), которые присутствуют в большом количестве в жидкой фазе, особенно вблизи точки плавления. Степень этой конкуренции определяет стеклообразующую способность системы. Показано, что для металлических сплавов эвтектического типа, данное общее свойство можно сформулировать в виде легко формализуемого критерия: сплав с высокой стеклообразующей способностью в своем равновесном кристаллическом состоянии представляет собой смесь эвтектических фаз в равных или почти равных пропорциях. В случае Cu-Zr предложенный подход позволяет с высокой точностью локализовать все три BMG в этой системе [5]: $\text{Cu}_{65.8}\text{Zr}_{34.2}$, $\text{Cu}_{54.4}\text{Zr}_{45.6}$ и $\text{Cu}_{46.1}\text{Zr}_{53.9}$. Предложенная стратегия поиска “удачных” для аморфизации составов протестирована на известных бинарных (Al-PЗМ, Al-Ca, Fe-B, Cu-Zr и Ni-Nb) и многокомпонентных (La(Ce)-Co-Al, Ho-Gd-Al и Gd-Co-Al) системах, продемонстрировав свою универсальность и удовлетворительное согласие с экспериментальными данными с точностью по составу в пределах 1-2 ат. %.

Как показано на рисунке 9, область успешного стеклования в системе La(Ce)-Co-Al довольно обширна, но положение узких интервалов легкой

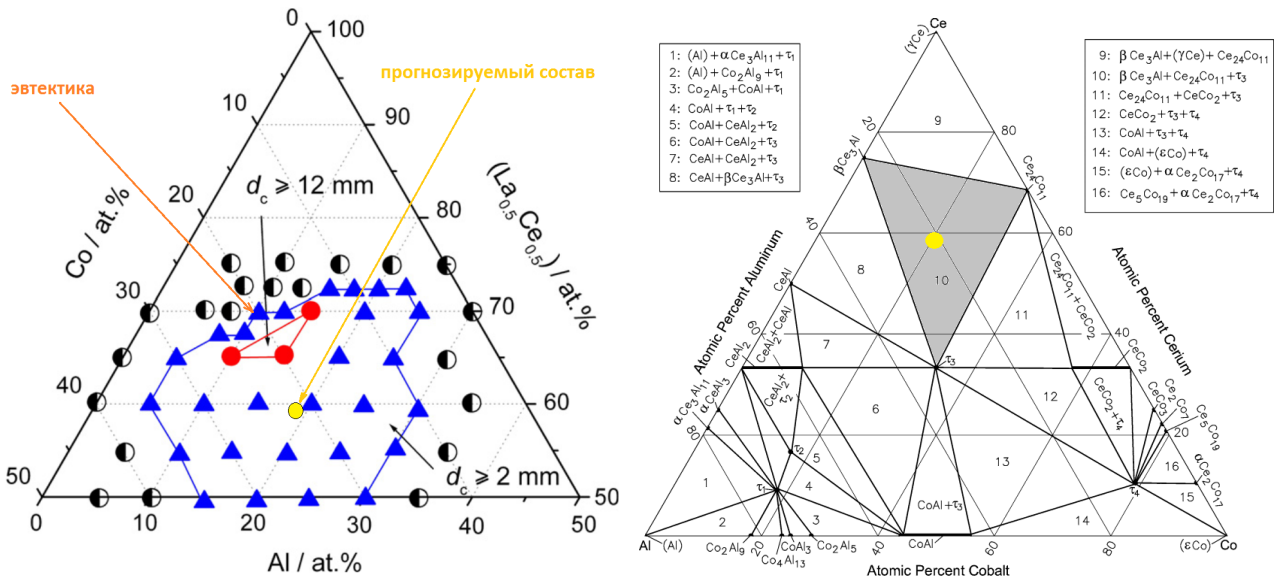


Рисунок 9 — Левая панель: композиционная карта области стеклования в системе $(La_{0.5}Ce_{0.5})-Al-Co$. Символы обозначают: синие треугольники - объемно-аморфные образцы с критической толщиной D_C более 2 мм; красные круги - ВМГ с D_C более 12 мм; черно-белые шарики - кристаллические образцы. Стрелками показаны положения эвтектической точки $La(Ce)-Co-Al$ [6] ($\sim (La, Ce)_{70}Co_{20}Al_{10}$) и прогнозируемый по модели равенства фаз состав $(La, Ce)_{59}Co_{21.5}Al_{19.5}$. Правая панель: диаграмма состояния системы $Ce-Co-Al$ [7], где серым отмечена обсуждаемая в тексте область составов; желтым кругом отмечен предсказанный состав $(La, Ce)_{59}Co_{21.5}Al_{19.5}$

аморфизации (pinpoints) смещено ближе к эвтектической точке (показано стрелкой) и фактически находится у края данного композиционного пространства. Согласно данным работы [6] концентрационный интервал аморфизации соответствует фрагменту фазовой диаграммы системы $Ce-Co-Al$, ограниченной равновесием фаз $(Ce, La)_3Co$, $(Ce, La)_{24}Co_{11}$ и $(Ce, La)CoAl$, см. затененный фрагмент на рисунке 9. В соответствии с предложенной концепцией равенства фаз, предполагаемый в этой области концентраций гласформер будет иметь состав $(La, Ce)_{59}Co_{21.5}Al_{19.5}$, который указан на рисунке 9 желтым кругом. Как можно видеть, здесь прогноз также дает вполне удовлетворительное согласие с опытом, локализуя область для последующего поиска в центр композиционного пространства с высокой стеклообразующей способностью. Несмотря на простоту и экспрессность предложенного подхода, данный метод демонстрирует универсальность по отношению к многим системам, а его точность прогнозирования оказывается вполне приемлемой даже для случая многоэлементных металлических систем.

Применимость предложенной модели поиска стеклообразующих составов экспериментально протестирована на примере тройных сплавов $Gd-Co-Al$, см. рис.10. Проанализирована микроструктура закаленных образцов, из-

готовленных путем быстрой заковки расплава в медную форму переменного сечения, определена толщина аморфного слоя D_c с помощью электронной микроскопии; см. результаты в табл. 4. Наибольшее значение D_c , около 8 мм, установлено для состава $Gd_{54}Co_{17.5}Al_{28.5}$. Состав данного сплава очень близок к расчетной композиции в рамках предложенного феноменологического подхода, а именно $\sim Gd_{53}Co_{17}Al_{30}$.

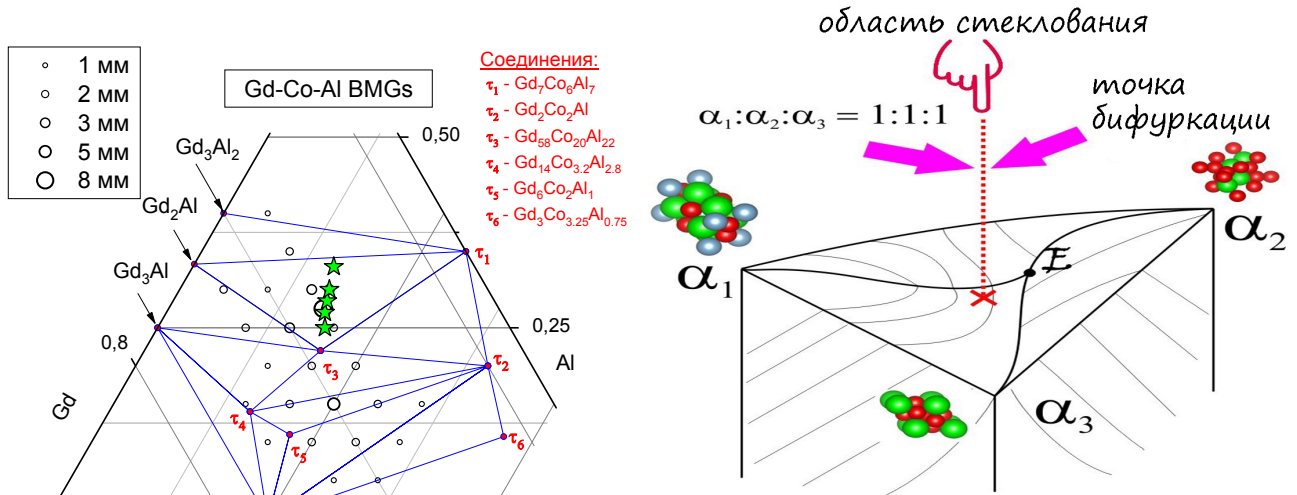


Рисунок 10 — Левый рисунок: фрагмент участка фазовой диаграммы Gd-Co-Al и обнаруженные стеклообразующие составы BMG с критическим диаметром D_c 1–8 мм - показано кружками различного размера. Составы сплавов и фазовые равновесия в системе представлены в соответствии с данными работ [8,9]. Правый рисунок: Схематический набросок, иллюстрирующий сегмент тройной фазовой диаграммы, в которой присутствует тройная эвтектическая реакция $E: L \rightleftharpoons$ смесь фаз $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$. Символ X указывает на композиционную область с максимальным GFA, соответствующую соотношению фаз 1:1:1

Таблица 4 – Тепловые параметры кристаллизации и плавления сплавов Gd-Co-Al по данным ДСК-измерений, полученных со скоростью 20 К/мин: температура стеклования T_g , начальная кристаллическая температура T_x , температура плавления T_m , температура ликвидуса T_l , и критерии GFA, включая приведенную температуру стеклования T_{rg} ($T_{rg} = T_g/T_l$), область переохлажденной жидкости ΔT_x ($\Delta T_x = T_x - T_g$), γ ($\gamma = T_x/(T_g + T_l)$), δ ($\delta = T_x/(T_l - T_g)$), а также степень кристалличности ϕ и критический размер отливки D_c

состав	T_g, K	T_x, K	T_m, K	T_l, K	$\Delta T_x, K$	T_{rg}, K	γ	δ	$\phi, \%$	$D_c, мм$
$Gd_{56}Co_{19}Al_{25}$	605	650	959	1042	45	0.580	0.394	1.487	10.0	2.5
$Gd_{55}Co_{18}Al_{27}$	602	668	955	1057	66	0.569	0.407	1.468	3.3	5.5
$Gd_{54}Co_{17.5}Al_{28.5}$	606	679	956	1126	73	0.538	0.391	1.305	3.0	8.0
$Gd_{53}Co_{17}Al_{30}$	615	679	956	1152	64	0.531	0.385	1.264	5.1	3.5
$Gd_{51}Co_{16}Al_{33}$	629	675	958	1242	46	0.506	0.361	1.245	12.2	1.5

На основании полученных результатов, сделан вывод о том, что для композиций, соответствующих центральной точке фазовой диаграммы, см.

рис.10, где соотношение фаз составляет 1:1:1, химический состав сплава можно рассматривать как некую точку бифуркации, в которой наблюдается выраженный локальный химический порядок и сильная структурная конкуренция различных зародышей кристаллических фаз. Также стоит отметить, что структура реальной стеклообразующей жидкости обладает огромном разнообразием локальных атомных конфигураций, кластеров или зародышей с топологиями, близкими к равновесным и метастабильным кристаллическим фазам. Микронеоднородное структурное состояние жидкой фазы в точке бифуркации должно инициировать масштабную топологическую “катастрофу” при быстром охлаждении такого расплава, что в свою очередь и благоприятствует стеклованию. Следовательно, этот центральный состав и очень узкий диапазон составов вокруг представляются наилучшими гласформерами.

Основное следствие проведенного анализа: стеклование в металлической системе эвтектического типа обусловлено конкурентным механизмом, который подразумевает широкую дисперсию множественных и фрустрированных кластеров в жидкой фазе. Лучшим гласформером является сплав, который демонстрирует самую высокую степень структурных фрустраций в своем расплаве перед затвердеванием. Столь сильное фрустрированное состояние в расплаве сплава может быть реализовано, когда его химический состав соответствует средневзвешенной смеси эвтектических фаз, взятых в равных мольных соотношениях согласно классическому правила рычага, например 1:1, 1:1:1 и т.д., в зависимости от сложности системы.

Шестая глава посвящена вопросам структурообразования, термической фазовой стабильности, а также анализу электронного транспорта, теплофизических и магнитных свойств различных классов многокомпонентных систем. В первой части главы обсуждается семейство т.н. жаропрочных ВЭС, а именно эквиатомных сплавов TiZrHfNb и TiZrHfSc, которые образуют ОЦК и ГПУ кристаллические структуры, соответственно.

Проведен анализ стабильности закаленных фаз жаропрочных ВЭС в области умеренно высоких температур (673 - 973 K), интересных с практической точки зрения в контексте их возможной эксплуатации в подобных термических условиях. Перед синтезом структура расплавов изучалась методом *ab initio* молекулярной динамики в рамках теории функционала плотности с использованием пакета VASP. Выполнен анализ параметров химического ближнего порядка Уоррена-Каули для всех пар входящих в состав сплавов элементов. Результаты выполненного моделирования указывают на слабое химическое взаимодействие в изученных ВЭС, выраженное близостью к нулю параметров Уоррена-Каули, что благоприятствует образованию однофазных твердых растворов.

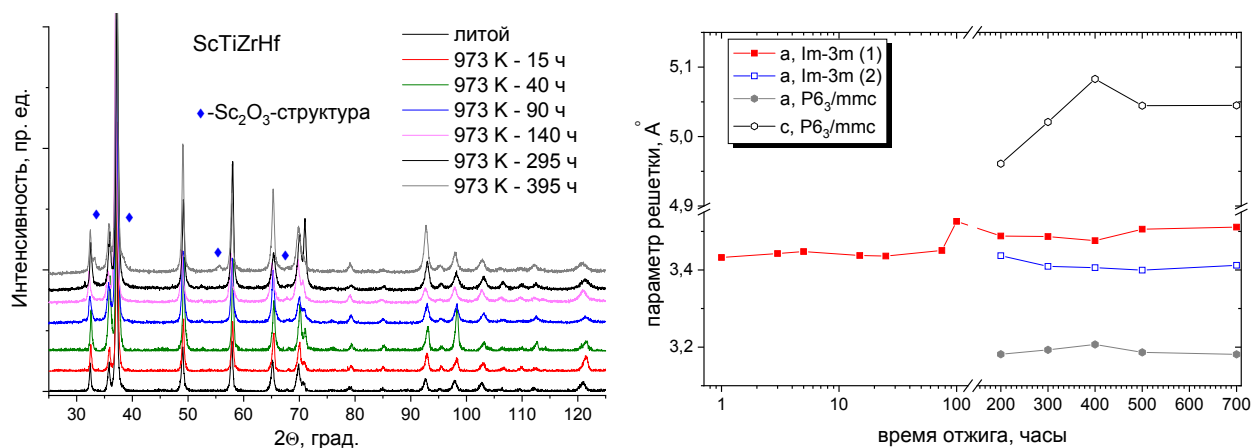


Рисунок 11 — Левая панель: дифракционные картины образцов ВЭС ScTiZrHf, отожженных при $T = 973$ К в течение различного времени. Правая панель: параметры решеток выявленных фаз в зависимости от времени отжига

Синтез ВЭС ScTiZrHf и TiZrHfNb подтверждает формирование однофазного состояния. Последующий изотермический отжиг образцов выявил, что только в случае максимального химического сродства элементов имеет место стабилизация сформированной кристаллической фазы. В системе ScTiZrHf однофазный твердый раствор с ГПУ кристаллической структурой представляет собой термостабильное состояние при температуре 973 К, в то время как исходный однофазный ОЦК твердый раствор (высокотемпературная фаза) в TiZrHfNb ВЭС в высокой степени нестабилен при 673 К и переходит в многофазное состояние менее чем за 200 часов, см. рис.11.

Для сплавов семейства Кантора (AlCoCrFeNi и AlCoCrFeNiMn), где имеет место заметное различие в химическом сродстве входящих в состав элементов, наблюдалась иная ситуация: независимо от способа синтеза или термической обработки в этих системах не удастся стабилизировать определенный тип твердого раствора, т.е. имеет место полифазная структура, см. рис.12. Более того, в случае стабилизации того или иного структурного состояния в этой группе ВЭС, последующая кратковременная термическая обработка при умеренных температурах выявляет стремительную эволюцию структурного состояния. Из полученных результатов следует, что конфигурационная энтропия не является определяющим фактором в стабилизации структуры, а протекающие диффузионные процессы не столь замедленные, как это предполагается в литературе [12].

В ситуации же максимального химического сродства элементов, а именно для редкоземельных ВЭС (ScGdHo, ScGdTbDyHo, YGdTbDyHo), первопринципное моделирование структуры расплавов выявляет чрезвычайно высокую вероятность образования монофазного твердого раствора: парциальные функции радиального распределения атомов идентичны, параметры

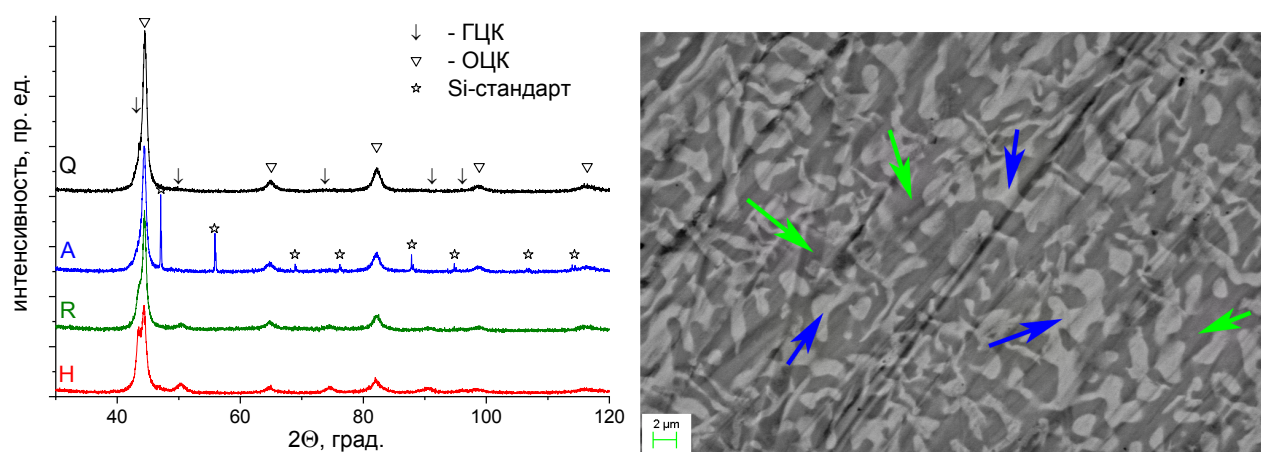


Рисунок 12 — Левая панель: обзорные рентгеновские дифракционные картины для сплавов AlCoCrFeNi, полученных различными путями синтеза. Символы на картинах относятся к следующим образцам: Q - закаленное состояние, A - литое состояние, R - переплав в печи сопротивления при 1900 К в течение часа с последующим охлаждением со скоростью 5 К/мин; H - отжиг при температуре 1400 К в течение 50 часов с последующим охлаждением со скоростью 50 К/мин. Правая панель: Микроструктура гомогенизированного сплава AlCoCrFeNi. Темные и светлые области, соответствующие ОЦК и ГЦК структурам, показаны зелеными и синими стрелками, соответственно

Уоррена-Каули для всех пар элементов принимают нулевые значения, см. рис.13. Экспериментальные наблюдения выявляют, что независимо от способа синтеза, термической или механической обработки, в РЗМ ВЭС формируется неупорядоченный твердый раствор с типичной для лантаноидов ГПУ решеткой.

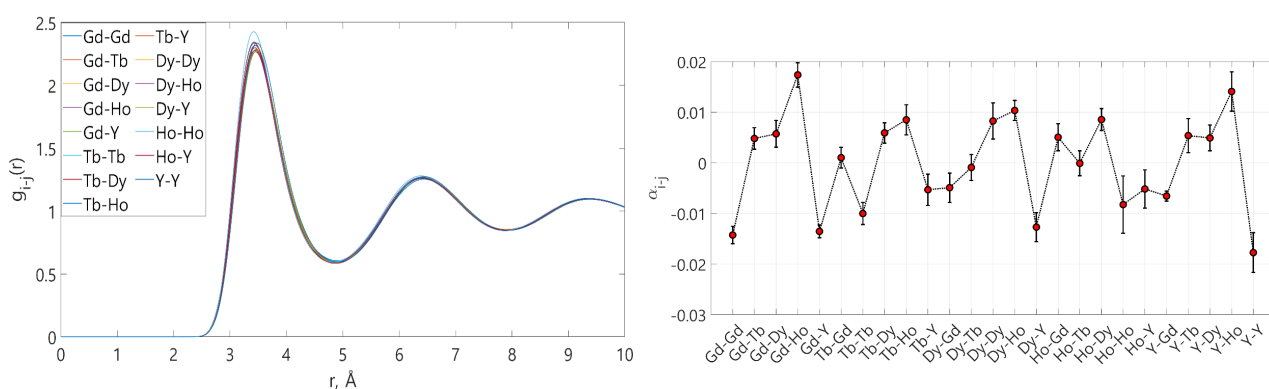


Рисунок 13 — Парциальные радиальные функции распределения атомов и параметры ближнего порядка Уоррена-Каули для расплава YGd Tb Dy Ho, рассчитанные при температуре 2000 К

В работе также рассмотрен один из наиболее интересных фактов для случая многокомпонентных металлических систем – формирование стабильных однофазных интерметаллических соединений сложного состава. Элементное разнообразие в обнаруженных на сегодняшний день структурах

Лавеса может варьироваться от 3 до 28 металлов, которые в свою очередь обычно равномерно распределены по кристаллической решетке фазы. Вопросы относительно стабилизации фаз Лавеса в ВЭС, а также корректного учета полидисперсности δ_r и вклада от энтропии смешения ΔS_{mix} при структурообразовании данных соединений были рассмотрены на примере следующих четырех эквиатомных систем: TiZrHfNbCoNiAl (7x), TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAl (12x), TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAlSc (12x+Sc) и TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAlBe (12x+Be).

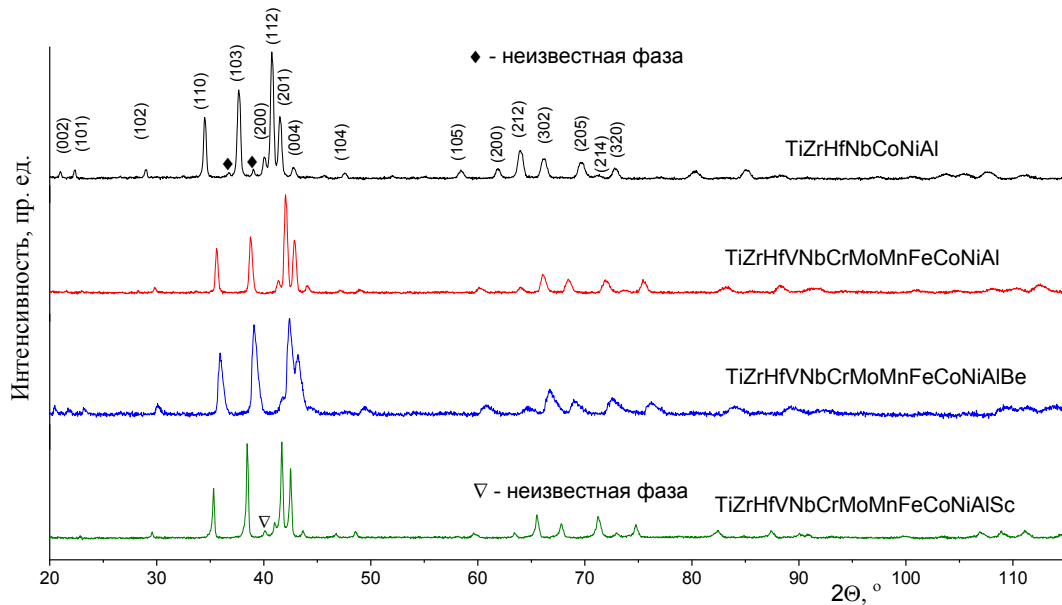


Рисунок 14 — Рентгеновские дифракционные картины гомогенизированных многокомпонентных интерметаллических соединений

Рентгенограммы исследованных сплавов показаны на рис. 14. Анализ данных показал, что сплавы 12x и 12x+Be являются однофазными системами, в которых все дифракционные линии можно отнести к гексагональной фазе Лавеса *C14* (прототип $MgZn_2$). В системах 7x и 12x+Sc помимо основной структуры Лавеса *C14* зафиксировано наличие вторичных фаз. Параметры элементарной ячейки для структур *C14* получены методом Ритвельда, см. данные в таблице 5). Из полученных результатов следует, что во всех изученных сплавах отношения параметров элементарной ячейки c/a близки к идеальному значению 1.633 для плотноупакованной гексагональной решетки.

Для понимания природы формирования фаз Лавеса в многокомпонентных системах были привлечены стандартные термодинамические критерии, применяемые для анализа традиционных сплавов. Как показано в работах [10, 11] на примере множества ВЭС на базе металлов 4-6 групп и алюминия, для успешного прогнозирования топологически плотноупакованных

Таблица 5 – Структурные параметры и средние значения микродеформации (ε) для гомогенизированных образцов ВЭС TiZrHfNbCoNiAl (7x), TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAl (12x), TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAlSc (12x+Sc) и TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAlBe (12x+Be). Пространственная группа $P6_3/mmc$

параметр	7x	12x	12x+Sc	12x+Be
a, Å	5.1923(3)	5.03234(6)	5.07770(2)	4.9835(9)
c, Å	8.436(1)	8.2041(2)	8.2778(5)	8.1298(4)
c/a	1.625	1.630	1.630	1.631
V, Å ³	196.96(5)	179.930(4)	184.78(1)	174.859(9)
R_P (%)	6.7	3.3	10.3	3
R_{WP} (%)	8.5	4.4	14.0	5
$R(F^2)$ (%)	7.4	6.7	8.4	7
χ^2 (%)	2.5	1.3	4.5	1.01
$\varepsilon \times 10^{-3}$	2.6	2.6	1.9	3.9

интерметаллических фаз достаточно выполнения двух следующих условий: существенного несоответствия атомных размеров (геометрический параметр) $\delta_r > 5.0$ % и электроотрицательности входящих элементов на уровне $\Delta\chi_{Allen} > 7.0$ %, где последний принимается по шкале Аллена. Проведен аналогичный анализ для рассматриваемых систем посредством оценки указанных параметров, используя следующие формулы:

$$\Delta\chi_{Allen} = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (1 - \chi_i^{Allen}/\bar{\chi})^2}, \quad (1)$$

где c_i - концентрация i -компонента, χ_i^{Allen} и $\bar{\chi}$ - электроотрицательность по шкале Аллена для i -элемента и её среднее значение по всем компонентам системы, соответственно.

$$\delta_r = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (1 - r_i/\bar{r})^2}, \quad (2)$$

где δ_r - фактор несоответствия атомных радиусов, c_i - концентрация i -компонента, r_i и \bar{r} - индивидуальный радиус каждого элемента и среднее значение радиуса, соответственно.

Сводные результаты по ВЭС представлены на карте, проиллюстрированной на рисунке 15. Полученные оценки выявляют, что энтропийный фактор ΔS_{mix} оказывается не столь существенным для стабилизации для интерметаллических фаз. В то же время, дисперсия атомных радиусов и химической активности (электроотрицательность), по-видимому, являются определяющими факторами для образования соединений типа фаз Лавеса в многокомпонентной системе. В пользу этого утверждения также говорит тот факт, что для неупорядоченных твердых растворов TiZrHfNb, ScTiZrHf,

ScGdHo, ScGdTbDyHo оба параметра ($\Delta\chi_{Allen}$ и δ_r) принимают малые значения, см. рисунок 15. Иными словами, в случае химически родных металлов вероятность стабилизации интерметаллических фаз ничтожна, в особенности для класса редкоземельных систем. Из построенной карты видно, что применение довольно простых аддитивных критериев типа $\Delta\chi_{Allen}$ и δ_r выявляет довольно универсальную и удовлетворительную картину для всего спектра высокоэнтропийных сплавов. Из полученных результатов по ВЭС с различной сложностью состава следует, что нет четкой корреляции между конфигурационной энтропией и стабилизацией фаз Лавеса. Следовательно, данный параметр, вероятно, является незначительным фактором в стабилизации интерметаллических соединений этого класса.

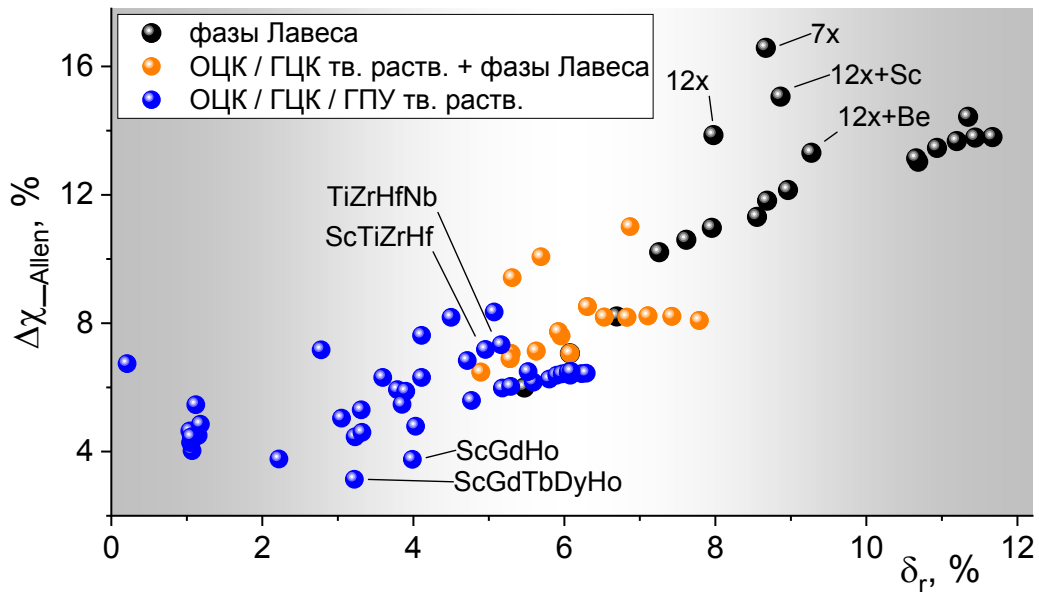


Рисунок 15 — Соотношение между параметрами δ_r и $\Delta\chi_{Allen}$ для различных ВЭС [10, 11] в сравнении с результатами данной работы. Обозначения на легенде: фазы Лавеса: 7x - TiZrHfNbCoNiAl, 12x - TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAl, 12x+Sc - TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAlSc и 12x+Be - TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAlBe; однофазные ОЦК / ГПУ твердые растворы: TiZrHfNb, ScTiZrHf, ScGdHo и ScGdTbDyHo

Для всех классов рассмотренных ВЭС изучены теплопроводность, теплоемкость, плотность, термическое расширение, электрическая проводимость, намагниченность. Из анализа полученных данных следует, что в подавляющем большинстве случаев имеет место довольно ординарное поведение свойств, ожидаемое в рамках аддитивного подхода. Более того, экспериментальные данные по свойствам успешно интерпретируются в рамках классических моделей физики твердого тела. В частности, ожидаемое в рамках стандартной модели Дебая поведение теплоемкости для фаз Лавеса сложного состава и следование закону Видемана-Франца-Лоренца для сплавов AlCrCoFeNi и AlCrCoMnFeNi, см. рис. 16.

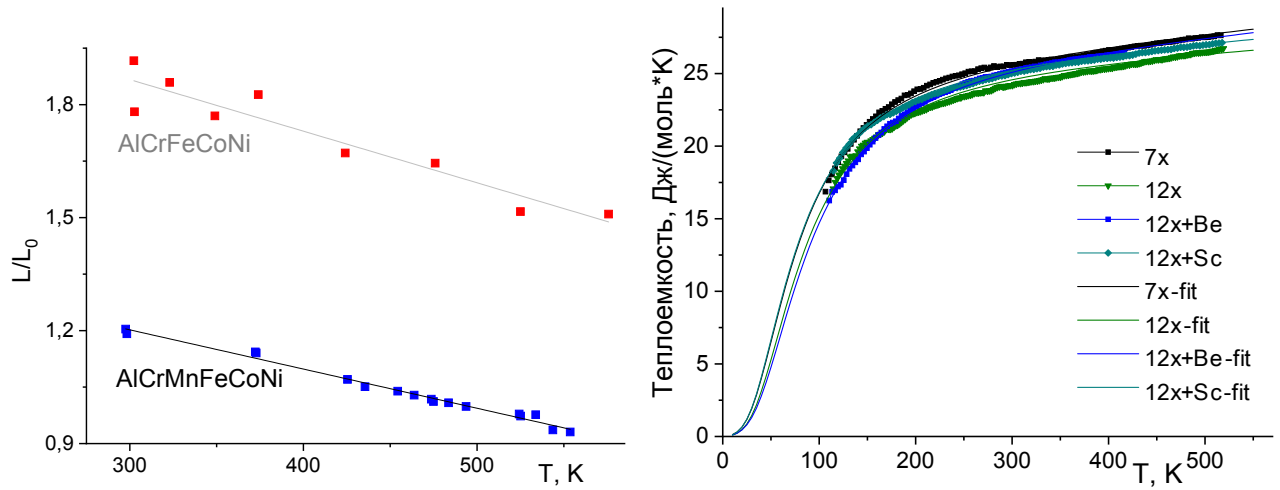


Рисунок 16 — Левая панель: температурная зависимость относительного числа Лоренца L/L_0 в сплавах AlCrCoFeNi и AlCrCoMnFeNi . Правая панель: удельная теплоемкость фаз Лавеса TiZrHfNbCoNiAl (7x), $\text{TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAl}$ (12x), $\text{TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAlSc}$ (12x+Sc) и $\text{TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAlBe}$ (12x+Be). Точки представляют экспериментальные данные; сплошные линии - аппроксимация классической моделью Дебая

Для группы РЗМ ВЭС была выполнен анализ ряда функциональных параметров относительно их магнитных и магнетокалорических характеристик. Показано, что в силу специфики магнетизма редкоземельных элементов, даже незначительных вариации в структурном состоянии их взаимных комплексных твердых растворов существенным образом отражаются на магнетокалорических свойствах. РЗМ ВЭС демонстрируют “пологий” профиль МКЭ, аналогично тому, что наблюдается в случае комплексно легированных аморфных сплавах на основе гадолиния. Полученные данные указывают, что одни из основных факторов, определяющих эффект “уширения” магнитного фазового перехода являются высокая дефектность структуры РЗМ ВЭС и стохастическое распределение разнородных РЗМ по кристаллической решетке материала.

Поскольку магнитная энтропия ΔS_M представляет собой лишь косвенную оценку магнетокалорического эффекта в магнетике, для оценки реальной функциональности РЗМ ВЭС были рассчитаны значения изменения температуры ΔT_{ad} при перемагничивании материала для случая обратимого адиабатико-изобарического цикла согласно классическому уравнению:

$$\Delta T_{ad}(T, H) = \int_0^H \left(\frac{T}{C_p(T, H)} \right)_H \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH, \quad (3)$$

где $M(T, H)$ — намагниченность образца, H — напряженность магнитного поля, $C_p(T, H)$ - изобарическая теплоемкость.

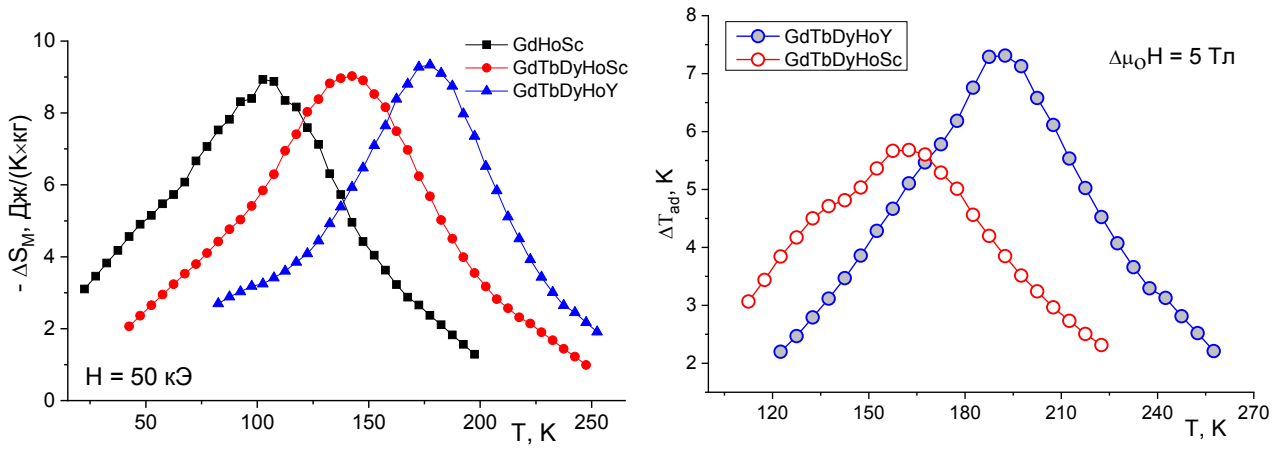


Рисунок 17 — Левая панель: температурные зависимости изменения магнитной энтропии в поле 50 кЭ (5 Тл) для литых образцов сплавов ScGdHo, ScGdTbDyHo, YGdTbDyHo. Правая панель: температурные зависимости изменения абсолютной температуры в случае адиабатико-изобарического цикла для литых сплавов GdTbDyHoSc и GdTbDyHoY

Пиковые значения ΔT_{ad} в изученных РЗМ ВЭС достигают амплитуды в 7.3 и 5.7 К для GdTbDyHoY и GdTbDyHoSc, соответственно, что свидетельствует от том, что данные комплексные твердые растворы заметно проигрывают по величине МКЭ в сравнении с гадолинием или системами на базе одного магнитного компонента. Однако в РЗМ ВЭС магнетокалорический эффект наблюдается в очень широком температурном интервале, что ряде случаев может быть важным для реальных практических применений, хотя этот момент являются дискуссионным и по большей части связан с инженерными и техническими аспектами предполагаемых магнитных холодильников.

Наиболее интересные с практической точки зрения результаты были получены при изучении электрического сопротивления в классе жаропрочных ВЭС в переменных температура, давление и одноосная механическая деформация. Установлено, что высокая дефектность кристаллической структуры и существенная роль $s-d$ рассеяния обеспечивают аномально высокое электрическое сопротивление, которое практически не зависит от температуры, но в значительной степени меняется с давлением. Привлечение классических теорий рассеяния и *ab initio* моделирования позволили выявить внутреннюю природу наблюдаемых барических эффектов проводимости и построить простую аналитическую модель для количественного описания экспериментальных данных $\rho(P)$ для изученной системы, а именно общее удельное сопротивление $\rho(P)$ в случае немагнитных ВЭС представляется как сумма остаточного ρ_0 и моттовского ρ_{sd} вкладов в следующем виде:

$$\rho(P) \sim \alpha N(E_F) + \beta \frac{N(E_F)}{\Theta_D^2}. \quad (4)$$

Последующая верификация предложенного подхода на ВЭС TiZrHfNbTa и FeCoCrMnNi, см. рисунок 18, показала его универсальность и превосходное количественное соответствие с экспериментом.

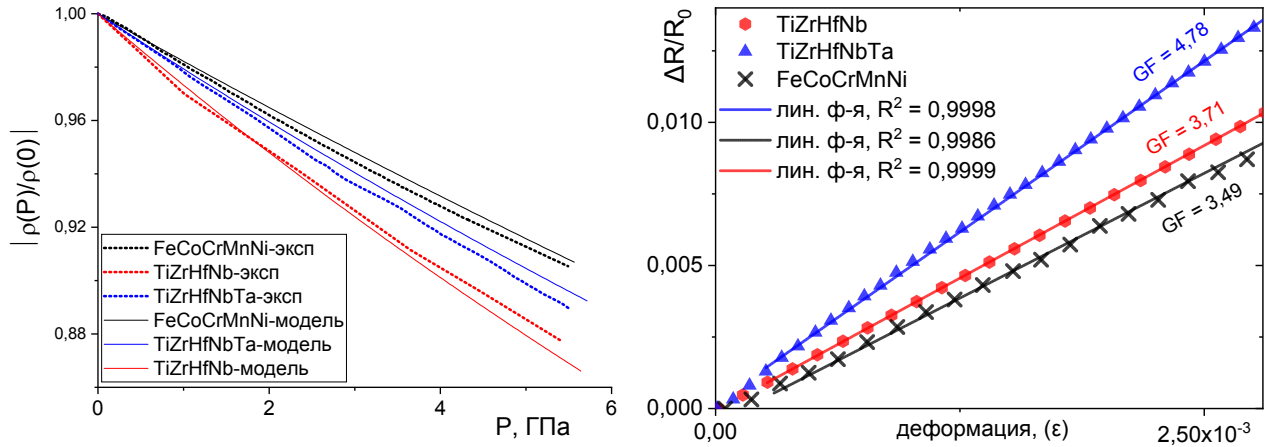


Рисунок 18 — Левая панель: зависимости относительного сопротивления от давления $\rho(P)/\rho_0$ ВЭС, перечисленных в легенде; точки — экспериментальные данные, сплошные кривые — теоретические ожидания в рамках предложенной модели в соответствии с формулой 4. Правая панель: относительное удельное сопротивление $\Delta R/R_0$ в зависимости от одноосной деформации ϵ для холоднокатаных фольговых образцов ВЭС, перечисленных в легенде, измеренное при температуре $T = 300$ К и нормальном давлении. Точки представляют экспериментальные данные, сплошные кривые - линейную аппроксимацию. Приведенные значения GF (gauge factor) – коэффициент тензочувствительности

Впервые проведенные исследования электрического сопротивления под давлением для ВЭС TiZrHfNb, TiZrHfNbTa и FeCoCrMnNi выявили наличие довольно существенной зависимости $\rho(P)$, типичной для сенсорных материалов, ориентированных для регистрации давления / механической деформации. Учитывая совокупный комплекс привлекательных механических и электрических свойств, можно утверждать, что сплавы данных систем, а возможно и более широкий спектр ВЭС, могут быть перспективны для разработки прецизионных резисторов, электрических преобразователей / детекторов механического воздействия и подобных пассивных элементов для электроники. Поскольку себестоимость сплавов относительно высока, обозначенная область их функционального применения (электронные компоненты) представляется наиболее оптимальной, чтобы обеспечить адекватное соотношение цена/качество.

Для проверки высказанных предположений относительно перспектив функциональности новых систем нами впервые были проведены непосредственные испытания тензометрической чувствительности (gauge factor) для ВЭС TiZrHfNb и TiZrHfNbTa, а также сплава Кантора FeCoCrMnNi. Результаты данного исследования выявляют аномально высокие значения тензо-

метрического эффекта в изученной группе ВЭС, который по абсолютным значениям превышает аналогичные показатели широко используемых на сегодняшний день коммерческих сплавов (константан, манганин) более чем в 2 раза, см. рис. 18.

Учитывая тот факт, что до сих пор отсутствует адекватная количественная физическая модель для интерпретации аномального тензометрического эффекта в металлических системах, всестороннее исследование этих аспектов для различных групп ВЭС представляется довольно перспективным и многообещающим направлением в материаловедении сложнокомпозиционных систем с практической и фундаментальной точек зрения.

В **заключении** приведены основные результаты работы, которые в дальнейшем могут быть востребованы при анализе и разработке новых функциональных многокомпонентных материалов. Проведено обобщение и систематизация имеющейся информации о механизмах стеклования в металлических сплавах эвтектического типа. По результатам проведенных исследований и анализа литературных данных сформулирован и успешно апробирован простой феноменологический подход к селекции стеклообразующих составов в системах эвтектического типа, основанный на анализе имеющихся фазовых диаграмм: потенциальный стеклообразующий сплав в своем равновесном кристаллическом состоянии представляет собой смесь эвтектических фаз в равных или почти равных пропорциях, взятых в мольном отношении. Показано, что сплавы в окрестности такого “равнофазного” состава демонстрируют наибольший критический размер отливки или более высокую стеклообразующую способность. Данный метод протестирован на известных бинарных (Al-PЗМ, Al-Ca, Fe-B, Cu-Zr и Ni-Nb) и многокомпонентных (La(Ce)-Co-Al, Ho-Gd-Al и Gd-Co-Al) системах, продемонстрировав свою универсальность и удовлетворительное согласие с экспериментальными наблюдениями с точностью по составу в пределах 1-2 ат. %. Предложенный подход к проектированию представляется разумным и работоспособным инструментом, универсальным для многих бинарных, тройных и более сложных металлических систем эвтектического типа. В качестве пути развития данного направления предлагается использование современных вычислительных программных комплексов типа ThermoCalc или FactSage для предсказания стеклообразующей способности систем с неизвестными фазовыми диаграммами. Применение предложенного подхода в сочетании с алгоритмами машинного обучения в перспективе позволит создать эффективный, универсальный и физически обоснованный алгоритм поиска новых металлических стекол.

Как следует из результатов исследования (ВЭС), некоторые ранее предполагаемые особенности данных систем (т.н. “core effects”), требуют ревизии и уточнения. Так, на примере серии ВЭС показано, что только в случае комбинации максимально подобных элементов возможно получение термически стабильных ОЦК или ГЦК однофазных твердых растворов. В противном же случае, когда имеет место включение “инородного” металла в состав, такой ВЭС обладает условной стабильностью даже в условиях умеренного и относительно кратковременного отжига (десятки-сотни часов). Учитывая тот факт, что в большинстве ВЭС границы термо-временной стабильности оказываются заметно уже, чем в схожих традиционных сплавах, утверждение о чрезвычайной фазовой стабильности этих систем в силу избыточной энтропии и замедленной диффузии представляется весьма противоречивым. Собственно и роль конфигурационной энтропии в структурообразовании многокомпонентных сплавов, по-видимому, также не является определяющей. С другой стороны, как показано в работе, максимальная разнородность элементов из разных подгрупп таблицы Менделеева может приводить к противоположному эффекту – формированию стабильных интерметаллических соединений, в основном структур типа фаз Лавеса. В работе проанализирован ряд новых соединений этого типа с привлечением методов *ab initio* моделирования и сформулирован вывод о том, что основной механизм стабилизации фаз Лавеса в ВЭС имеет, по всей видимости, топологическую природу, определяемую широкой дисперсией атомных радиусов. Также показано, что энтропийный вклад в структурообразование интерметаллических фаз в ВЭС, как и в случае ОЦК / ГЦК твердых растворов, представляется второстепенным.

Анализ полученных в работе результатов позволяет заключить, что, с точки зрения практической ценности, новые многокомпонентные сплавы типа ВЭС демонстрируют вполне ординарные теплофизические свойства, ожидаемые в рамках аддитивного подхода. Однако комплексность состава и дефектность структуры ВЭС имеют определяющее значение для электронного транспорта. В работе впервые проведены исследования электрического сопротивления под давлением и одноосной механической деформации для серии ВЭС разного типа, которые выявили наличие довольно существенной барической и тензометрической зависимостей электрического сопротивления, типичных для сенсорных материалов, ориентированных для регистрации давления / механической деформации. Наиболее интересный результат данных тестов – аномально высокие значения тензометрического эффекта в изученной группе ВЭС, который по абсолютным значениям более чем в 2 раза превышает аналогичные показатели широко используемых на сегодняшний день коммерческих сплавов (константан, манганин). Полученные результаты ука-

зывают на весьма перспективное направление дальнейшего поиска и разработки новых многокомпонентных металлических сплавов как материалов для сенсоров механической нагрузки и давления повышенной чувствительности. В условиях отсутствия теоретической базы для интерпретации аномального тензометрического эффекта в металлических системах, последующее развитие данного направления представляется перспективным и многообещающим как с фундаментальной, так и с практической точек зрения.

Цитируемая литература:

1. Ristić R., Babić E. Magnetic susceptibility and atomic structure of paramagnetic Zr-(Co,Ni,Cu) amorphous alloys // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 2007. — Vol. 353, no. 32. — P. 3108–3112. — Liquid and Amorphous Metals XII.
2. Garoche P., Bigot J. Comparison between amorphous and crystalline phases of copperzirconium alloys by specific-heat measurements // *Physical Review B*. — 1983. — Vol. 28, no. 12. — P. 6886 – 6895.
3. Li Y., Guo Q., Kalb J. A., Thompson C. V. Matching Glass-Forming Ability with the Density of the Amorphous Phase // *Science*. — 2008. — Vol. 322, no. 5909. — P. 1816–1819.
4. Bendert J. C., Gangopadhyay A. K., Mauro N. A., Kelton K. F. Volume Expansion Measurements in Metallic Liquids and Their Relation to Fragility and Glass Forming Ability: An Energy Landscape Interpretation // *Phys. Rev. Lett.* — 2012. — Oct. — Vol. 109. — P. 185901.
5. Wang D., Tan H., Li Yi. Pinpoint the Best Glass Forming Alloy by Microstructure Study in Cu₈Zr₃-Cu₁₀Zr₇ Eutectic System of Cu-Zr Binary System // *ISMANAM-2004*. — Vol. 24 of *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*. — Trans Tech Publications Ltd, 2005. — 9. — P. 287–290.
6. Li R., Pang Sh., Ma Ch., Zhang T. Influence of similar atom substitution on glass formation in (La-Ce)-Al-Co bulk metallic glasses // *Acta Materialia*. — 2007. — Vol. 55, no. 11. — P. 3719–3726.
7. Raghavan V. Al-Ce-Co (Aluminum-Cerium-Cobalt) // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. — 2013. — Feb. — Vol. 34, no. 1. — P. 30–31.
8. Morozkin A.V., Garshev A.V., Knotko A.V. et al. The Gd-Co-Al system at 870/1070 K as a representative of the rare earth-Co-Al family and new rare-earth cobalt aluminides: Crystal structure and magnetic properties // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2018. — Vol. 261. — P. 62–74.
9. Chen D., Takeuchi A., Inoue A. Gd-Co-Al and Gd-Ni-Al bulk metallic glasses with high glass forming ability and good mechanical properties // *Materials Science and Engineering: A*. — 2007. — Vol. 457, no. 1. — P. 226–230.
10. Poletti M.G., Battezzati L. Electronic and thermodynamic criteria for the occurrence of high entropy alloys in metallic systems // *Acta Materialia*. — 2014. — Vol. 75. — P. 297–306.

11. Yurchenko N., Stepanov N., Salishchev G. Laves-phase formation criterion for highentropy alloys // Materials Science and Technology. — 2017. — Vol. 33, no. 1. — P. 17–22.
12. Hsu W., Tsai Ch., Yeh A., Yeh J. Clarifying the four core effects of high-entropy materials // Nature Reviews Chemistry. — 2024. — Jun. — Vol. 8, no. 6. — P. 471–485.

Публикации автора по теме диссертации

1. Упоров С.А., Упорова Н.С., Сидоров В.Е., Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И., Меньшикова С.Г. Магнитная восприимчивость сплавов Al-Ni-РЗМ и Al-Ni-Co-РЗМ // Теплофизика высоких температур. — 2012. — Т. 50, № 5. — С. 653–658.
2. Uporov S., Zubavichus Y., Yaroslavtsev A., Trofimova N., Bykov V., Ryltsev R., Pryanichnikov S., Sidorov V., Shunyaev K. et al. Local chemical order in Al₉₂Ce₈ metallic glass: The role of 4f-electrons // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2014. — Vol. 402. — P. 1–6.
3. Uporov S.A., Uporova N.S., Bykov V.A., Kulikova T.V., Pryanichnikov S.V. Effect of replacing RE and TM on magnetic properties and thermal stability of some Al–Ni-based amorphous alloys // Journal of Alloys and Compounds. — 2014. — Vol. 586. — P. S310–S313.
4. Uporov S.A., Bykov V.A., Yagodin D.A. Thermophysical properties of the Al₈₃Co₁₀Ce₇ glass-forming alloy in crystalline and liquid states // Journal of Alloys and Compounds. — 2014. — Vol. 589. — P. 420–424.
5. Упоров С.А., Рыльцев Р.Е., Упорова Н.С., Быков В.А., Мурзакаев А.М., Пряничников С.В. Структурные и магнитные особенности сплава Al₈₆Ni₈Sm₆ в аморфном, кристаллическом и жидком состояниях // Физика металлов и металловедение. — 2015. — Т. 116, № 2. — С. 136–144.
6. Uporov S.A., Estemirova S.Kh., Chtchelkatchev N.M., Ryltsev R.E. Anomalous electrical conductivity in rapidly crystallized Cu_{100-x}Zr_x (x = 50–66.6) alloys // Journal of Alloys and Compounds. — 2015. — Vol. 647. — P. 397–401.
7. Uporov S., Bykov V., Estemirova S. Electrical and thermal conductivities of rapidly crystallized Cu-Zr alloys: The effect of anharmonicity // Physica B: Condensed Matter. — 2016. — Vol. 499. — P. 97–106.
8. Uporov S., Estemirova S., Bykov V., Mitrofanov V. Magnetic Properties of Al-Gd-TM Glass-Forming Alloys // Metallurgical and Materials Transactions A. — 2016. — Jan. — Vol. 47, no. 1. — P. 39–47.
9. Uporov S., Bykov V., Pryanichnikov S., Shubin A., Uporova N. Effect of synthesis route on structure and properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy // Intermetallics. — 2017. — Vol. 83. — P. 1–8.

10. Uporov S., Bykov V., Uporova N. Magnetocaloric effect in $\text{Gd}_{60}\text{Al}_{25}(\text{NiCo})_{15}$ bulk metallic glass // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 2019. — Vol. 521. — P. 119506.
11. Uporov S., Bykov V., Estemirova S., Melchakov S., Ryltsev R. Electronic transport in equiatomic CuZrNiTi alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2019. — Vol. 770. — P. 1164–1172.
12. Uporov S.A., Ryltsev R.E., Bykov V.A., Estemirova S. Kh, Zamyatin D.A. Microstructure, phase formation and physical properties of AlCoCrFeNiMn high-entropy alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2020. — Vol. 820. — P. 153228.
13. Uporov S., Estemirova S.Kh., Bykov V.A., Zamyatin D.A., Ryltsev R.E. A single-phase ScTiZrHf high-entropy alloy with thermally stable hexagonal close-packed structure // *Intermetallics*. — 2020. — Vol. 122. — P. 106802.
14. Uporov S.A., Ryltsev R.E., Bykov V.A., Uporova N.S., Estemirova S. Kh, Chtchelkatchev N.M. Glass-forming ability, structure and magnetocaloric effect in Gd-Sc-Co-Ni-Al bulk metallic glasses // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2021. — Vol. 854. — P. 157170.
15. Uporov S.A., Ryltsev R.E., Estemirova S.Kh., Sterkhov E.V., Chtchelkatchev N.M. Stable high-entropy $\text{TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAl}$ Laves phase // *Scripta Materialia*. — 2021. — Vol. 193. — P. 108–111.
16. Ryltsev R., Gaviko V., Estemirova S., Sterkhov E., Cherepanova L., Yagodin D., Chtchelkatchev N., Dubinin N., Uporov S. Laves Phase Formation in High Entropy Alloys // *Metals*. — 2021. — Vol. 11, no. 12.
17. Uporov S.A., Ryltsev R.E., Sidorov V.A., Estemirova S. Kh, Sterkhov E.V., Balyakin I.A., Chtchelkatchev N.M. Pressure effects on electronic structure and electrical conductivity of TiZrHfNb high-entropy alloy // *Intermetallics*. — 2022. — Vol. 140. — P. 107394.
18. Ryltsev R.E., Estemirova S.Kh., Gaviko V.S., Yagodin D.A., Bykov V.A., Sterkhov E.V., Cherepanova L.A., Sipatov I.S., Balyakin I.A., Uporov S.A. Structural evolution in TiZrHfNb high-entropy alloy // *Materialia*. — 2022. — Vol. 21. — P. 101311.
19. Uporov S., Sterkhov E., Balyakin I. Magnetocaloric Effect in ScGdHo Medium-Entropy Alloy // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. — 2022. — Jun. — Vol. 35, no. 6. — P. 1539–1545.
20. Uporov S.A., Estemirova S. Kh, Sterkhov E.V., Balyakin I.A., Rempel A.A. Magnetocaloric effect in ScGdTbDyHo high-entropy alloy: Impact of synthesis route // *Intermetallics*. — 2022. — Vol. 151. — P. 107678.

21. Упоров С.А., Эстемирова С.Х., Стерхов Е.В., Зайцева П.В., Скрыльник М.Ю., Шуняев К.Ю., Ремпель А.А. Особенности кристаллизации, структуры и термической стабильности высокоэнтропийных сплавов GdTbDyHoSc и GdTbDyHoY // Расплавы. — 2022. — № 5. — С. 443–453.
22. Uporov S.A., Bykov V.A., Sterkhov E.V., Evdokimov I.V. Glass forming ability in Gd-Co-Al system: Is vitrification triggered by competing multiple frustrated phases? // Solid State Communications. — 2023. — Vol. 366-367. — P. 115158.
23. Uporov S. Tuning Magnetocaloric Effect in SnMn₂ Intermetallic Phase Through sp-Elements Doping // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. — 2024. — Jan. — Vol. 37, no. 1. — P. 89–98.
24. Uporov S.A., Sterkhov E.V., Balyakin I.A., Bykov V.A., Sipatov I.S., Rempel A.A. Synthesis and magnetic properties of some monotectic composites containing ultra-dispersed particles of YGdTbDyHo high-entropy alloy // Intermetallics. — 2024. — Vol. 165. — P. 108121.
25. Uporov S.A., Sterkhov E.V. Magnetocaloric effect in Gd-Sc solid solutions // Solid State Communications. — 2024. — Vol. 380. — P. 115444.
26. Uporov S.A., Bykov V.A., Cherepanova L.A. The scandium effect in Gd-rich BMGs: How and why does this ingredient work better than others? // Intermetallics. — 2024. — Vol. 173. — P. 108420.
27. Uporov S.A., Evdokimov I.V., Ryltsev R.E., Sterkhov E.V., Bykov V.A., Sidorov V.A., Chtchelkatchev N.M. High entropy alloys as strain-sensitive materials // Intermetallics. — 2024. — Vol. 170. — P. 108334.

Информация о личном вкладе соискателя в публикации [1-27], в которых отражены основные научные результаты данного диссертационного исследования, приведена в тексте диссертации в пункте “Приложение” на страницах 371–376.

Подписано в печать 23.06.2025 Формат 60х84 1/16
Усл. печ. л. 2.5 Заказ № 8123 Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии
ООО «Издательство УМЦ УПИ»
г. Екатеринбург, пер. Лобачевского, 1
тел.: (343) 362-91-16