Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии имени академика Н.А. Ватолина УрО РАН

На правах рукописи

УПОРОВ СЕРГЕЙ АЛЕКСАНДРОВИЧ

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ, ЭЛЕКТРОННЫЙ ТРАНСПОРТ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Специальность: 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени доктора физико-математических наук

> Научный консультант: доктор физико-математических наук Рыльцев Роман Евгеньевич

Екатеринбург - 2025

Содержание

Введение .	
Глава 1. Осс	бенности многокомпонентных сплавов
1.1. Об	зор исследований по металлическим стеклам
1.2. Об	зор исследований по высокоэнтропийным сплавам
Глава 2. Сте	клообразующие сплавы класса Cu-Zr-X
2.1. Вв	едение
2.2. По	становка задачи
2.3. Би	нарная система Cu-Zr
2.3.1	Кристаллическая структура бинарных сплавов Cu-Zr 3
2.3.2	Электрическое сопротивление бинарных сплавов Cu-Zr 4
2.3.3	Теплофизические свойства сплавов Cu-Zr 5
2.3.4	Магнитные характеристики бинарных сплавов Cu-Zr 5
2.3.5	Фононный ангармонизм и GFA сплавов Cu-Zr
2.4. Вы	сокоэнтропийная система Cu-Zr-Ni-Ti
2.4.1	Структура и микроструктура CuNiZrTi 6
2.4.2	Теплофизические свойства CuNiZrTi 6
2.4.3	Электронные транспортные свойства CuNiZrTi и CuZr 6
2.4.4	Анализ транспортных свойств CuNiZrTi и CuZr 6
2.4.5	Электронный и фононный вклады в теплопроводность 7
2.5. Вы	воды
Глава 3. Сте	клообразующие сплавы Al-ПМ-РЗМ
3.1. Введение	
3.2. Постановка задачи	
3.3. Си	стема Al-Ce
3.3.1	Структура и валентные состояния в Al-Ce
3.4. Си	стемы Al-Ni–P3M и Al–Ni(Co)–P3M
3.4.1	Структурный анализ
3.4.2	Термический анализ
3.4.3	Магнитные исследования
3.4.4	Высокотемпературные аномалии на примере Al-Co-Ce 10
3.5. Си	стемы Al-Gd–ПМ
3.5.1	Структура и теплофизические свойства Al-Gd-ПМ 11
3.5.2	Магнитные свойства Al-Gd-ПМ
3.6. Вы	воды 13
Глава 4. Сте	клообразующие сплавы Gd-Sc-ПМ-Al
4.1. Вв	едение

4.2. Пос	тановка задачи
4.3. Gd-	Sc-Al-Co-Ni(Cu): эффекты комплексного замещения
4.3.1	Структурный и термический анализ
4.3.2	Магнитные и магнитокалорические свойства
4.3.3	Ab initio моделирование 144
4.4. Gd-	Sc-Al-Co(Ni): эффекты замещения Gd/Sc
4.4.1	Структурный и термический анализы 148
4.4.2	Магнитные и магнетокалорические свойства
4.5. Вы	зоды
Глава 5. Ана	лиз механизмов стеклования 166
5.1. Вве	дение
5.2. Пос	тановка задачи
5.3. Амс	рфизация в системе Gd-Co-Al: тестовый пример
5.4. Вы	зоды 180
Глава 6. Выс	окоэнтропийные системы 182
6.1. Вве	дение
6.2. Пос	тановка задачи
6.3. Жa	ропрочные ВЭС на базе элементов подгруппы титана
6.3.1	Система ScTiZrHf 184
6.3.2	Система TiZrHfNb
6.4. BЭ	$\mathbb C$ на базе $\mathit{3d}$ -элементов
6.4.1	Система AlCoCrFeNi 218
6.4.2	Система AlCoCrFeNiMn
6.5. BЭ	C на базе лантаноидов, иттрия и скандия
6.5.1	Система ScGdHo
6.5.2	Система ScGdTbDyHo 253
6.5.3	Система YGdTbDyHo
6.5.4	Особенности МКЭ в РЗМ ВЭС 288
6.6. Мн	огокомпонентные соединения со структурой фаз Лавеса
6.6.1	Кристаллическая структура
6.6.2	Теплоемкость и электрическое сопротивление
6.6.3	Электронная структура и магнитные характеристики
6.6.4	Особенности формирования фаз Лавеса в ВЭС
6.7. Вы	зоды
Заключение	
Список лите	ратуры
Приложение	

Введение

Вектор развития наук о материалах поступательно смещается в направлении изучения все более сложных многокомпонентных систем, и такие тенденции представляются вполне естественными и обоснованными. Для подавляющего большинства традиционных металлических сплавов, образованных на базе одного или двух элементов, соответствующие узкие области композиционного пространства проанализированы в достаточной степени подробно и, соответственно, поиск принципиально новых функциональных материалов в рамках классических металлургических подходов становится все более затруднительным.

Стандартная схема разработки типового сплава предполагает использование "базового" или основного металла, определяющего ключевые свойства, а также набор дополнительных легирующих элементов, обычно довольно узкий, внедряемых в основную матрицу с целью "регулирования" функциональных характеристик конечного материала в необходимую сторону. Поскольку количество элементов с металлической природой в таблице Менделеева ограничено чуть более 90 наименований, включая нестабильные, крайне токсичные и очень редкие металлы, это в свою очередь подразумевает аналогичное количество соответствующих традиционных групп сплавов, например, такие как алюминиевые, медные, никелевые и т.д. Применение высокой степени легирования, использование широкой группы добавочных элементов, т.н. многоэлементное замещение, позволяют существенным образом изменить структурное состояние сплава и, соответственно, его функциональные характеристики. Разработка новых многокомпонентных систем с заданными свойствами, в частности - выбор оптимальных составов для получения высокоэнтропийных объемно-аморфных сплавов или термостабильных твердых растворов в условиях отсутствия адекватной теоретической базы и ограниченности экспериментальных наблюдений – тяжелая рутинная задача, основанная на поиске путем проб и ошибок, не гарантирующая положительного результата. Такого рода подходы к проектированию сплавов нередко приводят к непредсказуемым следствиям: формирование нетипичных кристаллических структур или стабилизация аморфного состояния, изменение типа проводимости или магнитного порядка и многое другое. 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 существующего огромного разнообразия металлических систем можно выделить 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. Эти материалы, особенно такие как на основе железа, никеля или циркония, находят широкое применение в различных технических приложениях и фактически незаменимы. Однако проектирование металлических стекол, несмотря на десятилетия интенсивных исследований, продолжает оставаться исключительно эмпирической задачей, поскольку до сих пор отсутствуют надежные и физически обоснованные методы прогнозирования составов сплавов с высокой стеклообразующей способностью и для многокомпонентных систем в особенности. Предлагаемые модели стеклования 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 совершенно нивелирует предсказательную способность. Одна из ключевых трудностей в понимании механизмов стеклования - очень узкие концентрационные интервалы относительно легкой аморфизации (т.н. pinpoint compositions) в пределах 1-2 атомных процентов. Металлические стекла обычно представляют собой сложные многокомпонентные системы эвтектического типа, для которых область аморфизации может быть локализована как вблизи самой эвтектической композиции, так и вдали от нее. Другой интересный момент - наличие нескольких концентрационных интервалов стеклования, и такая ситуация имеет место даже в случае бинарных систем Cu-Zr или Al-P3M. Накопленная за более чем шестьдесят лет исследований аморфных металлов обширная информация требует тщательной систематизации и обобщения, необходимого для выявления некоторых тенденции и признаков, указывающих на физические процессы, определяющие механизм стеклования. Разработка универсальных и не требующих сторонних экспериментальных данных моделей для предсказания стеклообразующих составов в произвольной металлической системе - одна из наиболее трудных и востребованных к решению задач современного материаловедения. В рамках данной работы предпринята попытка обобщения имеющихся наработок в этом направлении и сформулирован новый принцип селекции стеклообразующих составов, который тестируется на широком классе металлических систем.

Отдельно стоит обозначить относительно молодое и бурно развивающееся направление - материаловедение сложнокомпозиционных материалов, получивших общепринятое наименование как высокоэнтропийные сплавы или коротко - ВЭС. Новая парадигма разработки металлических систем, сформулированная в пионерских работах независимых научных групп по руководством Брайана Кантора и Цзянь-Вэй Йе,

постулирует исключительную стабилизирующую роль конфигурационной энтропии в структурообразовании этих материалов. В дальнейшем множественные эксперименты подтвердили справедливость предложенной гипотезы. Вместо интуитивно ожидаемой смеси множества интерметаллических фаз в большинстве случаев в многокомпонентных сплавах формируется 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 аффинных элементов, например редкоземельные ВЭС или сплавы из металлов триады железа (сплавы Кантора), проявляющие исключительную термодинамическую стабильность, подобную фазам Юм-Розери. Наиболее специфический и интригующий тип высокоэнтропийных систем - однофазные интерметаллические соединения со структурами фаз Лавеса, Гейслера, сигма-фазы и пр. Таким образом, в многокомпонентной системе в зависимости от элементного состава возможно формирование разнообразных твердых растворов и соединений практически любого кристаллического типа, а в ряде ситуаций возможно и формирование аморфной фазы. Стабилизация той или иной структуры в ВЭС является одной из центральных проблем, требующая комплексного рассмотрения множества смежных вопросов, касающихся выявления адекватных критериев структурообразования соответствующих фаз, природы их фазовой и структурной стабильности, механизмов релаксационных процессов и многих других аспектов. Здесь также стоит отметить, что столь сложный химический состав и стохастическое распределение атомов по кристаллической решетке в таких структурах предполагает необычные физико-химические свойства, многие из которых в силу новизны данного направления остаются до сих пор неизвестными и, следовательно, пока трудно оценить реальный потенциал новых многокомпонентных систем в качестве тех или иных функциональных приложений. Привлечение широкого спектра экспериментальных методов и оригинальных подходов, задействованных в рамках данного исследования, позволил выявить некоторые качественные и количественные закономерности относительно природы структурообразования ВЭС разных классов, а также обнаружить интересные электронные эффекты при приложении гидростатического давления, что указало на перспективность применения новых сплавов в качестве сенсорных материалов.

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. Целью работы является 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)-P3M (P3M = 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 P3M в структурообразовании сплавов.
- 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).
- 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.

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 (DOS) 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)-P3M (P3M = 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 P3M 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 систем 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 модельными методами выявлена специфическая роль скандия в стабилизации аморфного состояния. Показано, что определяющим обстоятельством в формировании аморфной фазы 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 эвтектического 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-P3M, 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 элементному 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 применения в качестве высоко-линейных сенсоров давления / деформации.

8. Для РЗМ ВЭС ScGdHo, ScGdTbDyHo, YGdTbDyHo выявлена исключительная стабильность однофазного неупорядоченного твердого раствора на основе ГПУструктуры. Установлено, что в системах формируется комплексный магнитный порядок, имеют место наличие метамагнитные переходы и аномально большой магнетокалорический эффект. 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 Sn_{1-x}A_xMn₂ (A = In, Bi, Ga).

9. Получены термически стабильные фазы со структурой Лавеса C14 в системах TiZrHfNbCoNiAl, TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAl, TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAlSc и TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAlBe. Показано, что механизм стабилизации фазы Лавеса скорее топологический, чем электронный, и определяется широкой дисперсией атомных радиусов; роль конфигурационной энтропии ΔS_{mix} в структурообразовании интерметаллических ВЭС незначительна.

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)-P3M (P3M = 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.
- 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).
- 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 высоколинейных 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 магнитокалорические 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.

Личный вклад автора

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. (Институт металлургии УрО РАН). Анализ микроструктуры методом просвечивающей электронной микроскопии выполнялся совместно с Мурзакаевым А.М. (Институт электрофизики УрО РАН). Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ образцов выполнен под руководством Эстемировой С.Х. (Институт металлургии УрО РАН) и Гавико В.С. (Институт физики металлов УрО РАН). Анализ морфологии микроструктуры и химического состава фаз в изученных сплавах проведен совместно с Стерховым Е.В. и Черепановой Л.А. (Институт металлургии УрО PAH). Первопринципные атомистические (ab initio) расчеты электронной и локальной атомной структуры некоторых систем проводились Рыльцевым Р.Е., Балякиным И.А. (Институт металлургии УрО РАН) и Щелкачевым Н.М. (Институт физики высоких давлений РАН).

Фундаментальная и практическая значимость Получен большой комплекс экспериментальных данных об атомной структуре, микроструктуре, электронных, транспортных, теплофизических и магнитных свойствах для стеклообразующих систем Cu-Zr, Al-Ce и Al-Ni(Co)-P3M (P3M = Ce, Gd, Tb, Y) и Al-Gd-ПМ (ПM = 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 применение 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 применения новых сплавов в качестве сенсорных материалов.

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 - IMC, 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; Х 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.

Публикации

Основное содержание диссертации изложено в 27 работах [1–27], опубликованных в изданиях, рекомендованных ВАК РФ для публикации основных результатов научных работ соискателя ученой степени доктора наук. Среди научных изданий, в которых опубликованы результаты диссертационной работы - ведущие российские и международные журналы, такие как Теплофизика высоких температур [1], Физика металлов и металловедение [5], Расплавы [21], Journal of Alloys and Compounds [3, 4, 6, 11, 12, 14], Physica B: Condensed Matter [7], Journal of Non-Crystalline Solids [2, 10], Metallurgical and Materials Transactions A [8], Intermetallics [9, 13, 17, 20, 24, 26, 27], Scripta Materialia [15], Metals [16], Materialia [18], Journal of Superconductivity and Novel Magnetism [19, 23] и Solid State Communications [22, 25], из них входящие в первый квартиль Q1 баз цитирования WoS/Scopus - 17.

Структура и объем диссертации

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

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов:

УрО РАН, № 11-3-НП-226 "Исследование влияния редкоземельных металлов на физико-химические свойства и структуру сплавов на основе алюминия".

РФФИ, № 12-03-31399 мол_а "Влияние переходных и редкоземельных металлов на структуру и магнитные свойства сплавов на основе алюминия: взаимосвязь жидкого и аморфного состояний".

РФФИ, № 13-02-96036 р_урал_а "Влияние d-переходных металлов на структуру и транспортные свойства сплавов Al-Gd-ПМ".

РНФ, № 14-13-00676 "Взаимосвязь физико-химических свойств, локальной структуры и стеклообразующей способности объемоаморфных сплавов Cu-Zr-(Al)".

РНФ, № 19-73-20053 "Высокотемпературная фазовая и структурная стабильность в высокоэнтропийных жаропрочных сплавах TiZrHfx(NbV)y".

РНФ, № 21-43-00015 "Синтез, структура и функциональные свойства высокоэнтропийных магнетокалорических материалов на основе редкоземельных элементов".

РНФ, № 23-13-00162 "Многокомпонентные металлические сплавы для сенсоров давления и механической деформации".

Глава 1. Особенности многокомпонентных сплавов

В качестве первого шага к обсуждению результатов данного исследования, акцентированного на рассмотрение некоторых аспектов многокомпонентных металлических систем и попытке выявления общих закономерностей в этом классе материалов, в начале обратимся к литературным источникам по тематике направления и обозначим основные достижения и круг имеющихся на сегодняшний день нерешенных проблем. С целью удобства восприятия материала глава структурирована в формате двух отдельных разделов. В первом разделе уделим внимание вопросам стеклообразования в металлических системах и выделим основные наработки и сформулированные различными авторами идеи, которые побудили нас на исследования, реализованные в рамках данной работы. Во второй части этой главы обсудим относительно молодое и быстро развивающееся исследовательское направление - материаловедение сложнокомпозиционных или т.н. высокоэнтропийных металлических систем. В этом параграфе также рассмотрим основные особенности данного класса материалов, выделим их принципиальные различия относительно традиционных сплавов, а также обозначим основные вопросы и проблемы в данной области знаний и сформулируем ключевые задачи, которые требуют дальнейшего детального и всестороннего изучения.

1.1 Обзор исследований по металлическим стеклам

Металлические стекла, как объект исследования, представляют постоянный фундаментальный и технологический интерес из-за их уникальных функциональных свойств. Тем не менее, множество принципиальных вопросов по прежнему остаются открытыми. В частности, почему один специфический состав сплава имеет тенденцию к стеклованию, а другой - соседний по концентрации - нет? Каковы причины, лежащие в основе механизмов стеклования, ответственных за существование локальных, точечных составов (pinpoint compositions) в металлических системах? Все эти вопросы по-прежнему остаются среди главных и сложных проблем, которые необходимо решить для более глубокого понимания физических процессов, определяющих стеклообразующую способность в различных системах. Несмотря на десятилетия интенсивных исследований, до сих пор не существует надежных и физически обоснованных методов, способных предсказать узкие диапазоны составов легкого стеклования в многоэлементных сплавах. С момента открытия металлических стекол в 1960 году[28], выявление микроскопических механизмов, ответственных за образование стекла, продолжает оставаться сложной задачей. Наиболее интригующий и трудный для понимания факт - существование специфических по локализации и очень узких концентрационных интервалов в композиционном пространстве, в пределах которых возможно относительно легкое стеклообразование, т.н. так называемые pinpoint compositions [29]. Необходимо также отметить,

что даже бинарная система может демонстрировать более одного точечного состава, например, в системе Cu-Zr [29–31]. Аналогичная картина наблюдается и в системах Alредкоземельные элементы (Al-P3M) [32, 33], где возможно получение стеклообразного состояния как для составов на основе Al, так и на основе РЗМ. Еще одной интересной особенностью, присущей всем стеклообразующим металлическим системам, является то, что они относятся к эвтектическому типу и включают большое количество интерметаллических фаз. Как следует из многочисленных экспериментов, проведенных на различных сплавах, аморфное состояние может быть получено вблизи определенных эвтектических точек. Однако также было обнаружено, что эвтектические составы обычно не являются лучшими стеклообразователями. В некоторых случаях, как в системах Al-РЗМ, стеклообразное состояние может быть достигнуто только вдали от эвтектической точки [32]. Очевидно, что разгадка этой головоломки является сложной задачей, требующей глубокого понимания процессов фазообразования, происходящих в расплавах при быстром охлаждении. Существуют различные термодинамические [34–37], кинетические [38–41], топологические [42–47], фрустрационные [48–52] и многие другие подходы [53–64], которые пытаются сформулировать общие физические принципы природы стеклообразования (GFA) в металлических сплавах, но большинство существующих методов все еще неспособны предсказать узкие диапазоны составов легкого стеклования. Кроме того, многие существующие методы используют апостериорные параметры, такие как температура стеклования, температура кристаллизации и т. д. Несмотря на десятилетия обширных исследований, не существует надежных и физически обоснованных подходов для прогнозирования составов металлических стекол.

Интересные выводы относительно природы образования стекла в системах Си-Zr и La-Al-(Cu,Ni) были сформулированы Ү. Li и соавторами [29, 30, 62, 65], где они по результатам анализа микроструктуры закаленных слитков разработали и протестировали концепцию, основанную на выборе фаз по всем возможным для определенной композиции конкурирующим структурам. Эта концепция позволяет локализовать точные составы в системе, эмпирически проверяя кристаллические фазы, которые осаждаются в аморфной матрице быстрозакаленных сплавов. Установлено, что сплавы, расположенные вдали от лучшего гласформера, обнаруживают интерметаллиды, ожидаемые в соответствии с равновесными фазовыми диаграммами. Здеь стоит обратить внимание на то, что кристаллические включения, образованные в этих сплавах, соответствуют доминирующим фазам в соответствии с правилом рычага, примененным для данного участка фазовой диаграммы. Можно сделать вывод, что сплав имеет сильную тенденцию к образованию полностью стеклообразного состояния в случае, когда нет доминирующих фаз и они конкурируют друг с другом, подавляя кристаллизацию. Этот сценарий кажется вполне реалистичным, поскольку расплавы стеклообразующих сплавов вблизи точки их кристаллизации обычно демонстрируют сложный локальный структурный порядок, включающий кластеры со структурами, подобными ожидаемым

14

в равновесном кристаллическом состоянии.

Поскольку аморфные твердые тела обычно рассматриваются как замороженные переохлажденные жидкости с определенным локальным химическим порядком, можно предположить, что структурные мотивы в жидкой фазе в некоторой степени наследуются от твердого состояния. Такое локальное структурное сходство между жидким и кристаллическим состояниями было теоретически обосновано для на примере модельных систем [66]. Таким образом, любой стеклообразующий расплав металлической системы демонстрирует развитой локальный порядок с широким спектром различных локальных атомных конфигураций, кластеров или центров зарождения кристаллов, структурно подобных равновесным интерметаллическим фазам. Можно предположить, что процесс стеклования в металлической системе обусловлен фрустрацией или конкурентными механизмами, что может означать, что лучший стеклообразователь должен демонстрировать наивысшую степень структурных фрустраций в жидкой фазе перед затвердеванием, обеспечивая относительно легкую "заморозку" неупорядоченного состояния (аморфизацию) в условиях быстрого охлаждения расплава. Иными словами, стеклообразующая система в равновесном состоянии должна быть многофазной и ни одна из структур не должна доминировать. В соответствии с этим предположением в рамках данной работы мы проанализируем стеклообразующую способность ряда сплавов на основе систем алюминий-редкоземельный металл (Al-P3M), гадолиний-переходный металл (Gd-ПМ) и бинарной системы Cu-Zr.

Вышеобозначенные системы, планируемые для последующего анализа, характеризуются рядом специфических особенностей, которые имеет смысл прокомментировать. Далее кратко обсудим основные моменты, которые представляют интерес в контексте предстоящей дискуссии по каждой группе стеклообразующих сплавов. Формально разделим их на три класса систем: сплавы на основе бинаров Al-P3M, Gd-ПМ и Cu-Zr.

Среди широкого спектра бинарных металлических стеклообразующих сплавов система Cu-Zr находится под пристальным вниманием многих научных групп как наиболее интересный модельный объект для фундаментальных исследований, а также как основа для перспективных функциональных материалов сложного состава. Относительная низкая себестоимость, простой синтез, термическая и химическая стойкость - это лишь короткий список преимуществ данной системы, определяющих перманентный научный и технологический интерес к этим объектам. Она служит основой при получении современных немагнитных объемно-аморфных материалов, обладающих рекордными линейными размерами аморфных слитков вследствие низких критических скоростей охлаждения, $R_c \sim 1 \text{ K/c}$. В аморфном состоянии эти сплавы демонстрируют отличную коррозионную стойкость и очень высокую прочность на разрыв, что делает их весьма привлекательными объектами для коммерческого использования. Благодаря высоким прочностным характеристикам, объемные металлические сплавы на основе

15

Cu-Zr применяются для изготовления износостойких шестерней, высокоскоростных (20 000 об/мин) микромоторов с высоким крутящим моментом (в сравнении со стальными аналогами равного размера) [67]. Использование такого рода высокопрочных низковибрационных микродвигателей открывает новые возможности для медицинского оборудования, такого как эндоскопы, микронасосы, стоматологические бормашины, а также для приборов точной оптики и др. типов микромашин. Оптимальное соотношение прочности и удельного веса серии коммерческих многокомпонентных объемноаморфных металлических сплавов Vitreloy (компания Liquidmetal Technologies, CША) на основе системы Zr-Cu позволяет производителям существенно модифицировать профессиональный спортивный инвентарь, а также различные электронные устройства. Примером такого популярного коммерческого сплава является Vitreloy 106, обладающий составом Zr₅₇Nb₅Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al₁₀, который постепенно находит некоторые практические применения. Тем не менее, область применения указанных объемноаморфных сплавов ограничена из-за их относительной высокой себестоимости, в том числе и по причине того, что технологии оптимального синтеза и выбора составов сплавов находятся на стадии развития и поиска.

История исследования сплавов Cu-Zr как объемоаморфных материалов началась в 2004 году, когда авторам работы [68] удалось получить аморфные образцы с толщиной 0.5-2 мм в области составов вблизи Cu₆₄Zr₃₆. Данный результат породил настоящий бум в данной области: вскоре были обнаружены объемоаморфные образцы и других составов [62], а также установлен тот факт, что стеклообразующая способность бинарной системы Cu-Zr резко изменяется в узких концентрационных интервалах [29, 62]. Дальнейшие исследования показали, что малые добавки других металлов (Al, Ni, P3M др.) могут привести к еще большему увеличению стеклообразующей способности, что позволило увеличить критическую толщину объемоаморфного образца (BMG) до десятков миллиметров [69]. В частности, включение в состав редкоземельных металлов в системе (Cu₄₇Zr₄₅Al₈)_{100-x}P3M_x [70] обеспечивает получение полностью аморфных образцов с критическим сечением до 25 мм.

Наряду с попытками подобрать оптимальные стеклообразующие составы, в последнее время все больше исследователей пытаются связать стеклообразующую способность сплавов на основе Cu-Zr с особенностями различных физико-химических свойств. Так, в ряде работ показано [31, 71–73], что ряд теплофизических характеристик - плотность, вязкость и термическое расширение - могут быть надежными индикаторами стеклообразующей способности для медь-циркониевых сплавов. В частности, в [71] установлено, что экстремумы на концентрационной зависимости коэффициента термического расширения для расплавов бинарной системы Cu-Zr соответствуют областям формирования массивных аморфных сплавов. Аналогичная экстремальная картина наблюдалась авторами [31] для изотерм плотности этих же аморфных сплавов. Таким образом, сплавы с высокой стеклообразующей способностью демонстрируют аномально высокую плотность, как в аморфном, так и в жидком состояниях. Небольшие добавки Al, Ag, Be, Ti, Y, P3M и др. элементов [69, 73–75] существенно изменяют стеклообразующую способность бинарных медь-циркониевых сплавов. Как правило, модифицируемой композицией выбирают эквиатомный сплав CuZr. Выявлено, что легирующие добавки влияют на стеклообразование различным образом. Например, Al, Ag, Be, Ti, Y, P3M в виде единичных или смешанных добавок существенно увеличивают критическую толщину массивных аморфных сплавов и их термическую стабильность. С другой стороны, легирование элементами Fe, Co, Ni и Ga значительно уменьшает стеклообразующую способность или вообще подавляет формирование аморфной фазы.

В случае высоких концентраций модификаторов возможно получение многокомпонентных стеклообразующих сплавов с высоким GFA, или т.н. объемно-аморфных ВЭС, типичный состав таких стекол обычно включает элементы следующих систем: Ti-Zr-Hf-Cu-M (где M = Fe, Co, Ni, Be) [76–79]. Сохраняя соответствующие пропорции базовых компонентов, и последовательно замещая их химически близкими (подобными) металлами, например, Cu на Ni/Co и/или Zr на Ti/Hf, можно получить новые стеклообразующие сплавы с максимально возможной конфигурационной энтропией и, как следствие, с новыми интересными свойствами. Разработка новых металлических стекол, особенно многокомпонентного состава, помимо научных аспектов направлено на разрешение целого комплекса принципиальных вопросов: увеличение термической стабильности и оптимизация функциональных характеристик. В частности, одна из серьезных проблем в эксплуатации металлических стекол в условиях интенсивного механического нагружения - это крайне низкие значения пластичности. Например, спортивный инвентарь, произведенный из высокопрочных аморфных сплавов серии Vitreloy теряют свои функциональные свойства (фактически разрушаются) уже после нескольких сотен циклов сильной упругой деформации. Однако, как показывают последние исследования, см. например работы [70, 80, 81], в случае многоэлементного комплексного замещения, пластичность для некоторых составов на основе системы Cu-Zr может достигать более 9 - 11.5 %, что уже вполне может конкурировать по данному параметру с обычными кристаллическими твердыми растворами на базе *d*-переходных металлов, см. сравнительную карту на рисунке 1.1.

Установленная аномальная пластичность в некоторых объемно-аморфных сплавах на основе системы Cu-Zr [70, 80, 81] интерпретируется в рамках концепции свободного объема, т.е. в такого рода материалах имеет место относительно "рыхлая" упаковка атомов и выраженный кластерный порядок, что обеспечивает достаточно высокую плотность вакансий в структуре, которые и обеспечивают пластическое течение в широкой области механического нагружения. Посредством сравнительно простых дилатометрических и калориметрических тестов авторами исследования [80] выявлена непосредственная корреляция между относительным свободным объемом и значениями пластичности в многокомпонентной системе $Zr_{57-x}Cu_{20}Ni_8Al_{10}Ti_5Sc_x$, как показано



Рисунок 1.1 – Сравнительная карта значений модуля Юнга и коэффициентов пластичности для различных типов титановых сплавов и ряда известных ВЭС [82] в сравнении с данными для некоторых наиболее пластичных металлических стекол семейства Cu-Zr-X [70, 80, 81]

на рисунке 1.2. Также в данной работе показано, что аномальный избыточный объем обеспечивает не только высокую пластичность, но также непосредственно связан со стеклообразующей способностью сплава (GFA). Именно для состава Sc = 2 ат. % (см. правую панель на рисунке 1.2) зафиксировано максимальное значение критической толщины аморфного слитка в 12 мм, что соответствует максимальному GFA в данной системе. Таким образом, применение достаточно простых экспериментальных методик и некоторых следствий из теории свободного объема, которая обычно используется для описания полимерных стекол, позволило достаточно адекватно интерпретировать экспериментальные наблюдения в объемно-аморфных стеклах на базе системы Cu-Zr, а также оценить стеклообразующую способность в данной системе. Некоторые экспериментальные приемы и выводы будут в дальнейшем применены для интерпретации калориметрических исследований в системах Gd-Sc-ПМ-Al, представленных в главах 4 и 5, где показано, что концепция свободного объема является вполне адекватным подходом для описания аморфного состояния и в этом классе металлических стекол.

Класс стеклообразующих систем на основе Al–P3M выделяется в разительной степени от большинства известных металлических сплавов групп металл-металл и металлметаллоид, например Cu-Zr, Ni-Nb, Fe-B или Ni-P, для которых области относительно легкого стеклования локализованы вблизи эвтектической композиции. Открытые в 80-х годах 20 века А. Иноуе (A. Inoue) и соавторами [32, 83, 84] аморфные сплавы этой группы привлекли большое внимание исследователей благодаря своим уникальным свойствам и спецификой стеклообразования. Установлено, что аморфное состоя-



Рисунок 1.2 – Типичные результаты дилатометрических тестов и концентрационная зависимость относительного избыточного свободного объема и значений пластичности для группы сплавов Zr_{57-x}Cu₂₀Ni₈Al₁₀Ti₅Sc_x, согласно данным работы [80]

ние в бинарных сплавах Al–P3M формируется в узких концентрационных интервалах, которые заметно смещены в заэвтектическую область в сторону интерметаллических соединений, см. рисунок 1.3.

Фазовые диаграммы Al–P3M характеризуются множеством тугоплавких соединений, в частности во всех системах формируется фаза Лавеса Al₂P3M с температурой плавления порядка 1500 °C, что явно указывает на сильное химическое взаимодействие между компонентами. Комплексные исследования, проведенные научной группой А. Иноуэ [32, 83–85], показали, что аморфные сплавы Al–P3M имеют высокое электрическое сопротивление и большие отрицательные коэффициенты Холла, типичные для случая свободных электронов. Кроме того, было показано, что в аморфных лентах Al-P3M магнитные моменты на атомах редкоземельных элементов близки к значениям свободных ионов P3M³⁺. Поскольку магнетизм редкоземельных металлов обусловлен незаполненной и в достаточной мере изолированной 4f-оболочкой, такой вывод представлялся вполне обоснованным. Соответственно, 4f-электроны не рассматривались как участвующие в формировании химической связи. Однако столь стройная картина наблюдалась не для всех систем данного класса, о чем свидетельствуют результаты многочисленных исследований различных сплавов Al-P3M.

Первые исследования разбавленных расплавов систем Al-P3M с содержанием редкоземельного металла до 2 ат. % [86] показали, что их магнитные свойства могут быть удовлетворительно интерпретированы в рамках классической теории Ван Флека (Van Vleck), основанной на приближении свободных редкоземельных ионов. Однако отклонения теоретических кривых от экспериментальных данных, полученных авторами, довольно существенны, что вызывает некоторые сомнения. В более поздних работах, высокотемпературные исследования магнитных свойств низколегированных сплавов и ряда интерметаллических соединении Al-P3M, выполненные в группе под руководством профессора Сидорова В.Е. [87–89], выявили новые ключевые особенности для этих систем. В частности, было обнаружено, что эффективные магнитные моменты



Рисунок 1.3 – Концентрационные области легкого стеклования в бинарных сплавах Al–R (R=Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er или Yb), полученных методом спиниингования расплава, согласно данным работ A. Иноуе (A. Inoue) и соавторов [32, 84]

редкоземельных элементов в этих системах оказываются заметно ниже, чем для свободных трехвалентных ионов $P3M^{3+}$. Кроме того, в жидком состоянии выше 1700–1750 К для всех исследованных систем было обнаружено аномальное увеличение магнитной восприимчивости, что указало на существенную микронеоднородность расплавов Al-P3M даже при столь значительных перегревах выше точки ликвидус. Эти особенности магнитных свойств были интерпретированы существованием направленной химической связи между атомами Al и P3M с участием 4f-электронов [87–89]. Аналогичное аномальное поведение магнитных и электрических свойств нами наблюдалось для тройных сплавов Al-ПМ–Р3M [1, 4], см. дискуссию в главе 3. Роль 4f-электронов в химическом взаимодействии представляется не столь однозначной для всего ряда редкоземельных металлов, и этот вопрос также будет предметом обсуждения результатов данной работы.

Помимо обозначенных выше экспериментальных наблюдений, низкие магнитные моменты на атомах редкоземельных земель в соединениях Al-P3M были получены с

помощью первопринципных (*ab initio*) расчетов, выполненных в [90]. Было обнаружено, что правильное предсказание для всех известных стабильных фаз в соединениях Al–P3M может быть достигнуто только в том случае, если 4f-электроны рассматриваются как валентные/остовные, т.е. находятся в неком промежуточном локализованном - делокализованном состоянии. Тем не менее, экспериментальные наблюдения с помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) [91] показывают, что ситуация для всего ряда P3M не универсальна. Например, в случае сплавов с церием эксперименты XPS показали, что 4f-зона расположена близко к уровню Ферми, но, например, для сплава Al–Gd глубоко локализована по энергии примерно на 8.0 эВ. При этом положение 5d-зоны примерно одинаково для всех систем и составляет около 0.8 ниже уровня Ферми. Таким образом, для отдельных редкоземельных атомов необходимо учитывать вклад 5d-электронов в химическое взаимодействие, а также при анализе магнетизма. Данный вопрос будет обсуждаться в главе 3 в параграфах, посвященных системам Al-Ce, Al-Co-Ce и Al-Gd–ПМ.

Многокомпонентные системы на основе бинарных сплавов Al–P3M представляют значительный интерес не только с фундаментальной, но и с практической точек зрения. Добавление третьего и последующих добавок переходных металлов к бинарной системе Al–P3M приводит к значительному усилению GFA и радикально улучшает их эксплуатационные характеристики [32, 92–96]. В частности, алюминиевые аморфные сплавы показывают высокую механическую прочность ($\sigma_{lim} > 1000-1100$ МПа) и отличную коррозионную стойкость, что позволяет рассматривать их в качестве потенциальных функциональных материалов.

Следующая группа систем, представляющая особый интерес в рамках данной работы, - это аморфные гадолиниевые сплавы комплексного состава. Выбор этих гласформеров в качестве объекта изучения был обусловлен рядом следующих обстоятельств. Во-первых, стекла на основе РЗМ представляют собой прекрасную уникальную исследовательскую площадку для рассмотрения разнообразных аспектов, связанных со стеклообразующей способностью. Широкий ряд редкоземельных металлов от лантана до лютеция, включая также иттрий и скандий - металлы обладающие прекрасной химической аффинностью друг к другу - определяет возможность взаимного многоэлементного замещения в практически любых пропорциях, что позволяет относительно легко разрабатывать сплавы сложного состава, включая высокоэнтропийные системы. В последнем случае возникает уникальная возможность проверки ряда положений новой металлургической парадигмы о многокомпонентных системах, обсуждаемой ниже в секции 1.2. В частности, проверка гипотезы о роли конфигурационной энтропии в стеклообразовании и термической стабильности таких комплексных систем. Помимо химического сродства, РЗМ характеризуются широким спектром атомного размера: атомный радиус R_a в ряду Sc - La варьируются от 188 до 162 пм, соответственно. Такое "геометрическое" разнообразие позволяет детально изучить эффекты размерного

21

фактора на ход стеклования, их термическую стабильность, а также выявить различные корреляции структура-свойства. Во-вторых, выбор гадолиниевых металлических стекол обусловлен их высокой востребованностью как потенциального материала в качестве магнитных приложений, в частности для разработки холодильных устройств, реализованных на принципах магнитного охлаждения.

Как известно, развитие экологически чистых технологий является общим мировым трендом и магнитное охлаждение является одним из приоритетных направлений. Магнитное охлаждение на основе магнетокалорического эффекта (МКЭ) является весьма перспективной альтернативой взамен традиционных газокомпрессорных холодильных систем [97, 98]. Важной задачей в этой области является поиск твердотельных хладагентов с оптимальными магнитокалорическими характеристиками. Такие материалы должны демонстрировать значительные изменения температуры ΔT в условиях варьируемого умеренного магнитного поля (обычно менее 2 Тл). Среди перспективных кандидатов на роль таких материалов, аморфные сплавы на основе гадолиния рассматриваются как одни из наиболее привлекательных систем для этих целей [99–110]. Стоит отметить, что аморфные гадолиниевые сплавы, изготовленные в виде тонких лент или микропроводов, демонстрируют улучшенные магнитокалорические характеристики по сравнению с соответствующими массивными (объемными) аналогами [102, 106, 110– 113]. Таким образом, полностью неупорядоченная структура, без каких-либо нанокристаллических включений, кластеров и т. д., более предпочтительна для достижения высоких значений МКЭ в таких магнитных материалах. В этом контексте объемные металлические стекла (BMG) на основе Gd с высоким GFA представляются более подходящими для магнитных хладагентов. Исследования магнитных свойств этих систем выявили, что большинство сплавов являются ферромагнетиками и обладают высокими значениями намагниченности насыщения, более 200 э.м.е./г, а также практически нулевой коэрцитивной силой, что является серьезным преимуществом с функциональной точки зрения. В зависимости от элементного состава, значения температур Кюри может варьироваться в широких интервалах, от десятков до нескольких сотен градусов Кельвина. Магнетокалорические характеристики аморфных редкоземельных сплавов, определенные вблизи температур магнитных переходов, демонстрируют рекордные значения среди всех ранее изученных материалов, открывая новые горизонты для фундаментальных и прикладных изысканий. Например, в данных системах выявлены максимальные значения т.н. относительной мощности охлаждения (в англоязычной литературе именуется как "relative cooling power" или RCP), RCP свыше 900 Дж/кг при приложении магнитного поля индукцией 5 Тл. В аналогичных условиях кристаллический гадолиний дает RCP порядка 639 Дж/кг [114]. Очевидно, что разработка новых гадолиниевых сплавов движется в прогрессивном русле, а само направление продолжает быть актуальной тематикой. Тем не менее, в контексте практических применений существует множество нерешенных проблем, часть из которых будет обсуждаться в главе 4 при обсуждении магнитных свойств и МКЭ в новых ВМG Gd-Sc-ПМ-Al.

Синтез новых BMG на основе гадолиния с улучшенным GFA осложняется отсутствием у нас понимания микроскопических механизмов, которые отвечают за образование стекла в этих материалах. Эмпирически одним из эффективных и простых способов улучшения GFA является модификация химического состава определенного стеклообразующего сплава посредством микролегирования [103, 115–117] или путем частичного элементного замещения входящих в состав компонентов [117–119].

Выбор оптимального варианта и степени допирования / замещения для получения материала с заданными свойствами - одна из комплексных проблем материаловедения, особенно для случая многокомпонентных систем, зачастую решаемая исключительно эмпирически путем проб и ошибок. Тем не менее, существуют достаточно универсальные подходы для решения данной задачи, например, посредством введения в состав сплава специфических по свойствам элементов, например неметаллов. Однако также существуют и некоторые прогностические подходы, позволяющие оптимизировать состав, опираясь только на имеющуюся информацию по системе и основным компонентам. Некоторые из этих вопросов будут обсуждаться в главах 4 и 5. Опираясь на полученные экспериментальные результаты и анализ имеющихся литературных данных по проблематике стеклообразования, в главе 5 будет обсуждаться предложенная в рамках данной работы феноменологическая концепция, позволяющая интерпретировать механизм стеклования в металлических гласформерах и с удовлетворительной точностью предсказывать композиционные области легкого стеклования.

1.2 Обзор исследований по высокоэнтропийным сплавам

Крупный исследовательский прорыв, произошедший в материаловедении около двадцать лет назад с опубликования в 2004 году серии пионерских работ двух независимых научных групп по руководством Брайана Кантора (Brian Cantor) [120] и Цзянь-Вэй Йе (Jien-Wei Yeh) [121], принес ряд революционных идей. В упомянутых работах были сформулированы и впервые экспериментально апробированы новые принципы разработки металлургических сплавов, что позволило создать уникальный вид искусственных материалов - многоэлементные или сложнокомпозиционные концентрированные сплавы, которые впоследствии получили общепринятое наименование "высокоэнтропийные сплавы" или коротко - ВЭС. Собственно сам термин высокоэнтропийные сплавы был введен в обиход тайваньским ученым Цзянь-Вэй Йе в силу главной специфики данных систем - чрезвычайно высокой конфигурационной энтропии ΔS_{mix} , которая обычно определяется в аддитивном приближении в следующем виде:

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^{n} c_i ln(c_i), \qquad (1.1)$$

где R - универсальная газовая постоянная, n - количество компонентов системы и c_i концентрация *i*-компонента. Очевидная причина повышенной в сравнении с традиционными сплавами энтропии ΔS_{mix} заключается в том, что данные системы включают в своем составе множество основных (большие концентрации) элементов, которые обычно берутся в близких к эквиатомному соотношениях, а само количество варьируется от 3-5 компонентов и более. В этом заключается принципиальное отличие нового подхода от дизайна стандартных, классических сплавов, где в основе обычно один, реже два основных компонента, в который вносятся незначительные легирующие добавки для направленной модификации структуры / свойств. Особая роль конфигурационной энтропии ΔS_{mix} в ВЭС интерпретируется в рамках классического термодинамического подхода, который предписывает для такой системы, в соответствии с уравнением Гиббса $\Delta G = \Delta H_{mix} - T \Delta S_{mix}$, пониженную свободную энергии сплава ΔG и, соответственно, указывает на большую термодинамическую устойчивость такой многокомпонентной системы. Однако здесь нужно иметь ввиду, что подбор компонентов ВЭС должен быть таким, чтобы энтальпия смешения ΔH_{mix} не превышала, а в идеале была существенно ниже, чем энтропийный вклад $T\Delta S_{mix}$. Только в этом случае предложенный подход реализуется в полной мере, а собственно вклад конфигурационной энтропии становится определяющим в процессах фазообразования в композиционно-сложной системе.

Таким образом, влияние энтропии гораздо более выражено именно в случае ВЭС. Существующие знания в области физической металлургии, а также формальный анализ бинарных / тройных фазовых диаграмм позволяют предположить, что такие многоэлементные сплавы должны образовывать смесь множества типов фаз и интерметаллических соединений, что приводило бы формированию комплексных и хрупких структур, что вероятно имело бы очень ограниченную практическую ценность. Однако, вопреки этим ожиданиям, экспериментальные результаты показывают, что высокая энтропия смешения в этих системах зачастую способствует формированию одного или нескольких твердых растворов с простой кристаллической структурой типа ОЦК, ГЦК или ГПУ. Наблюдения указывают, что такой ход кристаллизации систем обеспечивается именно повышенной энтропией или $T\Delta S_{mix}$, что имеет первостепенное значение для разработки и последующего применения этих сплавов. В качестве иллюстрации здесь можно привести один из наиболее ярких примеров формирования однофазного твердого раствора в металлической системе, включающей элементы разных подгрупп таблицы Менделеева. Таким примером является эквиатомный сплав LiMgTiAlSc [122], который кристаллизуется в однофазную ГЦК структуру вместо интуитивно ожидаемого полифазного состояния. Более того, с функциональной точки зрения этот сплав обладает уникальной комбинацией свойств: плотность ниже, чем у алюминия и прочность больше, чем у ряда сплавов на основе титана.

На протяжении последнего десятилетия тематика высокоэнтропийных сплавов стала одним из наиболее бурно развивающихся направлений в современном материаловедении. Исследования в этой области обсуждаются на страницах самых престижных журналов по материаловедению и физике / химии конденсированного состояния, см. например [121–134]. Эти сплавы демонстрируют превосходную жаропрочность, сопротивление к износу и окислению, а также высокую механическую прочность и твердость в широком температурном диапазоне. Благодаря уникальной совокупности свойств, исследование высокоэнтропийных сплавов представляет не только научный, но и практический интерес, открывая новые возможности для различных технических приложений.

Отметим основные особенности, т.н. "core effects", благодаря которым эти мультикомпонентные сплавы выделяются как совершенно новый тип функциональных металлических систем [123, 134].

Во-первых, для этих систем характерен т.н. высокоэнтропийный эффект, т.е. склонность к преимущественному формированию твердого раствора замещения (высокоэнтропийной фазы) вместо смеси интерметаллических фаз. Высокая конфигурационная энтропия системы свидетельствует о пониженной свободной энергии сплава, в соответствии с уравнением Гиббса, и соответственно, указывает на большую термодинамическую устойчивость системы. Однако это не означает, что любые пять и более металлов, взятых в равном количестве, будут давать однофазный твердый раствор. Только тщательный подбор компонентов сплава и строгое следование процедуре синтеза позволяет получать однофазный образец. В большинстве случаев небольшие отклонения от состава, замещение одного или нескольких компонентов приводит к формированию дополнительных фаз. Выявленные эмпирические правила, позволяющие получать однофазные высокоэнтропийные сплавы, указывают на необходимость выбора элементов

25

с близкими атомными радиусами, электроотрицательностью и энтальпией смешения компонентов, а также одинаковыми кристаллическими структурами в исходном состоянии. Соблюдение этих правил позволяет получать высокоэнтропийные сплавы в виде простых ОЦК, ГЦК или ГПУ твердых растворов.

Во-вторых, наблюдается эффект очень медленной диффузии компонентов в сплавах, обуславливающий формирование их комплексной структуры, включающей упорядоченный и неупорядоченный твердые растворы, наноразмерные включения, а также аморфные фазы. Медленная диффузия компонентов в сплаве является одним из ключевых факторов, определяющих повышенные требования к синтезу этих металлических материалов. В связи с этим, структура и свойства высокоэнтропийных сплавов являются чрезвычайно чувствительными к способу получения и применению термической обработки исходного расплава или литого материала.

В-третьих, для высокоэнтропийных материалов характерны сильные искажения кристаллической решетки, вызванные значительной конкуренцией большого числа разносортных атомов и отсутствием доминирующего элемента. Поскольку каждый атом металла обладает практически равной вероятностью заселения позиции в решетке, то формируемая кристаллическая решетка содержит все возможные атомы. При этом изза различия в атомных радиусах и электроотрицательности элементов, решетка будет сильно деформирована. Совокупный масштаб структурных дефектов в высокоэнтропийных сплавах позволяет рассматривать их как объекты, занимающие промежуточное положение между аморфными (бесструктурными) и кристаллическими (высокоупорядоченными) материалами, как проиллюстрировано на рисунке 1.4.



Рисунок 1.4 – Схематическое представление кристаллической структуры ОЦК твердого раствора в произвольных однокомпонентной (*a*) и 5-компонентной системах (*b*). Масштаб структурных дефектов, изображенный в случае многокомпонентной системы, носит чисто иллюстративный характер, чтобы подчеркнуть специфику эффектов от многоэлементного замещения.

В-четвертых, для высокоэнтропийных систем наблюдается т.н. "коктейльный" эффект (в английском варианте "cocktail-party effect"). Этот термин указывает на непредсказуемость свойств этих объектов при смешивании множества элементов. Благодаря сильному кооперативному эффекту эти сплавы демонстрируют исключительные свойства, совершенно нехарактерные для систем только на основе одного из элементов, входящего в состав многокомпонентной композиции. Кроме того, установлено, что даже небольшие отклонения концентрации одного из компонентов от эквиатомного состава высокоэнтропийных сплавов могут приводить к радикальным изменениям физикохимических свойств.

Благодаря вышеупомянутым особенностям, а также из-за совершенно новой стратегии синтеза [120, 121, 123], высокоэнтропийные сплавы безусловно являются отдельным классом металлических систем (наравне со стеклами, квазикристаллами, интерметаллическими соединениями и др.), обладающие многообещающими функциональными качествами. Среди изученых на сегодняшний день сплавов обнаружены материалы, которые по твердости, жаропрочности, жаростойкости, коррозионной стойкости, износостойкости и термостабильности могут конкурировать с лучшими традиционными сплавами специального назначения, см. например [135–141].

Далее кратко обсудим некоторые особенности различных типов ВЭС, в большей степени акцентируя внимание на тех аспектах, которые в последствии будут предметом дискуссии последующих глав и параграфов данной работы. Для удобства изложения формально разделим ВЭС на четыре интересующие нас группы: сплавы на основе "тяжелых" 3d-металлов (Fe, Co, Ni..., т.н. сплавы Кантора), жаропрочные и редкоземельные системы, а также многокомпонентные интерметаллические соединения. Относительно каждого из обозначенных классов ВЭС обсудим имеющиеся литературные сведения и обозначим основные проблемы, специфичные именно для определенных типов систем.

Рассмотрим наиболее интересные аспекты ВЭС в хронологическом порядке. Первой группой многокомпонентных систем, ставшей объектом пристального внимания исследователей были сплавы на основе CoCrFeNiMn и CoCrFeNiAl [136, 137, 140, 142, 143], которые часто именуются как семейство сплавов Кантора [120]. Эти материалы включают в своем составе преимущественно 3d-металлы, которые широко доступны и имеют низкую стоимость, а также относительно легко синтезируются. Варьирование элементного состава и способа синтеза позволяет сформировать в этих ВЭС довольно сложную смесь твердых растворов с преобладанием ГЦК или ОЦК фаз, что обеспечивает неординарные физические свойства. В частности, поведение тепло- и электропроводности подобно полуметаллическим системам с дырочно-подобным типом носителей заряда и с сопоставимыми величинами решеточного и электронного вкладов [137], а также для некоторых составов выявлено Кондо-подобное поведение электропроводности при низких температурах [142]. Для большинства ВЭС CoCrFeNiAl_x величина термического расширения может быть близка к нулю в широком интервале температур, т.е. характерно инварное поведение [137]. В случае высокоэнтропийных систем на базе элементов группы железа наблюдается выраженный ферромагнитный порядок, сохраняющийся вплоть до 900 - 1000 К [142]. При этом выявлено, что незначительное легирование (замещение одного из компонентов сплава) или способ термической обработки, способны радикально изменить магнитные характеристики. Из всего ряда изученных на сегодняшний день магнитоупорядоченных высокоэнтропийных систем на базе 3d-металлов практически все являются магнитомягкими. На наш взгляд, именно этот аспект может представлять особый интерес, в том числе и практический, поскольку уникальное сочетание свойств и особой структуры позволяет рассматривать их как основных конкурентов для аморфных ферромагнитных сплавов. Известно, что аморфные ферромагнитные сплавы являются предельно мягкими ферромагнетиками [144] благодаря отсутствию магнитной и кристаллической анизотропии. Реальная структура аморфного материала, кроме отсутствия дальнего порядка, характеризуется сложной пространственной иерархией структурных дефектов и наличием множества неоднородностей, преимущественно субмикронного и нанометрового масштабов. В начальном приближении, по крайней мере, на уровне локального порядка, аморфную структуру можно представить как сильно деформированный, искаженный кристалл. В этом смысле, учитывая масштаб совокупных искажений кристаллической решетки, крайне медленную диффузию компонентов и отсутствие анизотропии, высокоэнтропийные сплавы и аморфные тела имеют много общего. Таким образом, проведенная аналогия позволят нам предположить, что отсутствие кристаллографической анизотропии и большая дефектность обуславливают низкую степень магнитной анизотропии рассматриваемых многокомпонентных сплавов. Следовательно, и величина коэрцитивной силы будет минимальной, что в совокупности с низкой электропроводностью этих систем, может обеспечить процессы перемагничивания с минимальными потерями. Учитывая тот факт, что свойства данной категории ВЭС могут быть легко оптимизированы путем небольшого легирования или применением различной термической обработки, представляется возможным получение магнитных материалов с заданными эксплуатационными характеристиками.

Среди множества многокомпонентных систем особое место занимает новый класс материалов – жаропрочные высокоэнтропийные сплавы [145–147], которые обладают повышенной стойкостью к окислению и высокой механической прочностью при повышенных температурах. Жаропрочные ВЭСы являются многообещающими материалами, обладающие большим потенциалом стать новым поколением сплавов для высокотемпературных приложений, что определяет быстрорастущий интерес многих научных групп к исследованиям в данном направлении. Жаропрочные ВЭСы – это сплавы, включающие элементы из трех подгрупп таблицы Менделеева: подгруппа титана (Ti, Zr, Hf), подгруппа ванадия (V, Nb, Ta) и подгруппа хрома (Cr, Mo, W). Указанные тройные системы, сочетающие металлы каждой подгруппы, представляют собой ряды твердых однофазных растворов с неограниченной растворимостью компонентов. В системе Ti-Zr-Hf формируются однофазные растворы с ГПУ кристаллической структурой, а в случае V-Nb-Та и Cr-Mo-W – растворы с ОЦК структурой. Важно, что элементы каждой подгруппы не практически образуют друг с другом интерметаллических соединений. Таким образом, все жаропрочные ВЭСы можно разделить на три подгруппы сплавов, сконструированных на базе эти трех систем, т.е. Ti-Zr-Hf, V-Nb-Ta и Cr-Mo-W. Комбинирование, добавление элементов к одной из базовых систем приводит к формированию мультикомпонентных растворов с более сложной кристаллической структурой и микроструктурой. Здесь возможно образование как однофазных, так и не однофазных материалов, включая выделение интерметаллических соединений. На сегодняшний день синтезировано и изучено множество многокомпонентных сплавов из тугоплавких элементов и, как показал опыт, многие из них не являются однофазными материалами. Как правило, это двухфазные сплавы, где основная фаза представляет собой упорядоченный или неупорядоченный ОЦК раствор, а вторая фаза – либо фаза Лавеса с кубической (C15) или гексагональной (C14) решеткой, либо ГПУ твердый раствор. Может наблюдаться и иное структурное состояние. Проблема стабилизации однофазного многокомпонентного твердого раствора на основе определенной структуры исторически является ключевой в данной области. Однако, с практической точки зрения, многофазные (смесь двух твердых растворов или смесь твердого раствора и интерметаллических включений) ВЭСы могут быть даже более перспективными и обладать более интересными механическими и теплофизическими свойствами, чем однофазные образцы.

Первое сообщение о получении жаропрочных высокоэнтропийных сплавов в системах W-Nb-Mo-Ta и W-Nb-Mo-Ta-V было опубликовано Сенковым О.Н. и соавторами в 2010 году [145], где было показано, что оба материала формируют однофазные неупорядоченные твердые растворы с ОЦК кристаллической структурой, которые обладают рекордными значениями твердости H_v и предела текучести σ_{lim} при высоких температурах, а именно $\sigma_{lim} > 400$ МПа при 1600 °С. По этим показателям новые материалы явно превосходят широко используемые никелевые жаропрочные сплавы, для которых температурный диапазон ограничен значением в 1000 °С. Механические свойства жаропрочных ОЦК ВЭС изучены достаточно подробно [148]. Среди них можно отметить следующие системы: HfNbTaTiZr, NbTiVZr, HfNbTiZr, ZrNbTiVHf, NbReHfZrTi и NbTaTiW. Так, например, были установлены весьма интересные закономерности в поведении механических характеристик в зависимости от элементного состава. Сплавы, состоящие преимущественно из металлов 4 подгруппы (Ti, Zr, Hf), обладают повышенной пластичностью, а материалы, полученные из элементов 6 подгруппы (Cr, Mo, W) демонстрируют повышенную хрупкость. Следовательно, чем больше элементов с высокой максимальной степенью окисления (VEC или концентрацией валентных электронов на атом) входит в состав сплава, тем меньше его пластичность и наоборот.

Еще один важный аспект жаропрочных ВЭС – их структурная стабильность в условиях длительных термических и механических нагрузок, что чрезвычайно важно в контексте возможных практических применений. В литературе имеются лишь единичные работы, посвященные этому вопросу. Рассмотрим наиболее важные результаты, опубликованные по данной тематике. Высокотемпературные исследования в ВЭС W-Nb-Mo-Ta и W-Nb-Mo-Ta-V [149] показали, что микроструктура сплавов остается практически неизменной (сохраняется дендритная структура) даже после сильной механической нагрузки при температуре 1400 °C. Такое поведение интерпретируется крайне медленной диффузией элементов, характерной для всех ВЭСов, а также относительно высокой температурой рекристаллизации при 1400 °C в течение 19 часов. Последний момент представляется очень важным, поскольку для столь тугоплавкой системы термическое воздействие порядка десятков часов представляется незначительным и чрезвычайно кратковременным. Соответственно, полученные результаты не позволяют в полной мере отразить реальный ход термической эволюции системы в условиях высокотемпературной эксплуатации, особенно на длительных экспозициях в сотни или даже тысячи часов.

Интересные результаты по термической стабильности жаропрочного эквиатомного сплава HfNbTaTiZr были получены авторами работы [150], в которой подробный анализ структуры с привлечением различных методик показал, что литой (as-cast) и отожженные при температуре 1000 °С сплавы являются однофазными ОЦК материалами. В то время как отжиг при промежуточных температурах (500 - 900 °C) приводит к формированию дополнительных фаз в ОЦК матрице – с ОЦК и ГПУ структурами. Также в данной работе изучено влияние времени отжига на структуру материала. Авторы показали, что с увеличением экспозиции доля вторичных фаз растет и при этом сильно меняется морфология микроструктуры и размер зерен. Аналогичные структурные трансформации в области т.н. умеренных температур были установлены также для эквиатомного сплава TaNbHfZr [131] и ряда других жаропрочных ВЭС [148, 151]. Таким образом, жаропрочные ВЭС являются новыми перспективными сплавами с потенциальной возможностью эксплуатации при температурах свыше 1000 °С. Для решения прикладных задач с применением этих сплавов, необходимо иметь ясное понимание природы их структурной стабильности и механизмов, протекающих в них релаксационных процессов, а также уметь оценивать характерные времена релаксации. В литературе имеются лишь единичные работы, посвященные данным вопросам. В связи с этим, возникает естественная необходимость систематического исследования термической стабильности жаропрочных высокоэнтропийных сплавов при высоких температурах, а также изучение кинетики их релаксации и фазообразования.

В настоящее время изучено множество различных высокоэнтропийных систем, определены режимы синтеза, установлены их структура и некоторые физико-химические свойства. Опираясь на полученные результаты, развивается теоретическое обоснование к стратегии разработки и получению монофазных высокоэнтропийных сплавов, близкое по аналогии к известным правилам Юм-Розери для обычных твердых растворов [134]. Как следует из имеющихся данных по широкому спектру ВЭС, повышенная конфигурационная энтропия ΔS_{mix} не всегда обеспечивает стабилизацию однофазного твердого раствора в многокомпонентной сплаве. Рассматриваемые многими исследователями высокоэнтропийные системы – это сплавы на базе различных *d*-переходных

30

элементов, в которые зачастую в качестве дополнительных добавок в указанные сплавы внедряют алюминий, медь, олово, углерод, бор, германий или кремний. Обоснованность включения такого рода непереходных элементов в состав этих сплавов вызывает много вопросов. Произвольное варьирование состава очень часто приводит к тому, что в многокомпонентной системе формируется множество фаз, интерметаллических соединений вместо ожидаемого монофазного твердого раствора. Как было отмечено выше, даже в случае высокоэнтропийных сплавов, состоящих исключительно из d-переходных металлов, далеко не всегда формируется однофазное состояние. Наиболее вероятная причина тому – заметная химическая "разнородность" *d*-металлов (отличие в их атомных радиусах, электроотрицательности и т.п.). С этой точки зрения редкоземельные элементы обладают лучшей химической схожестью (сродством) в сравнении с *d*-металлами. Большинство бинарных РЗМ-РЗМ систем представляют собой твердые растворы замещения с неограниченной растворимостью компонентов [152], что в свою очередь предполагает формирование монофазного состояния в случае аналогичных многокомпонентных растворов. Первое сообщение об успешном синтезе подобных РЗМ ВЭС в системе Ho-Dy-Y-Gd-Tb было опубликовано в 2015 году Фейербахером М. и соавторами [153], где было показано, что в данных сплавах взаимная энтальпия смешения компонентов ΔH_{mix} близка к нулю, что обычно характерно для фаз типа Юм-Розери. Дальнейшие исследования показали, что большинство многоэлементных комбинаций редкоземельных металлов формируют однофазные твердые растворы с ожидаемой для этого класса металлов ГПУ структурой, см. например работы [154–160]. Среди таковых однофазных ГПУ ВЭС, которые иногда именуются как "идеальные" высокоэнтропийные сплавы [157], можно отметить эквиатомные сплавы HoDyYGdTb, ErGdHoLaTbY, DyGdHoLaTbY и DyErGdHoLuScTbY. Заметим, что вышеприведенные сплавы содержат в составе иттрий и скандий, что подтверждает "совместимость" этих металлов с группой "тяжелых" РЗМ. Для некоторых РЗМ ВЭС изучены магнитные и магнетокалорические свойства, что представляет особый интерес в силу особенностей магнетизма этих систем и возможных перспектив практических применений. Например, для ВЭС TbDyHoErTm выявлены совершенно неординарные магнитные свойства: сперомагнетизм и асперомагнетизм, множество магнитных и спин-ориентационных переходов, а также спин-стекольное состояние [157].

Сложное магнитное поведение присуще всем подобным РЗМ системам, что, скоpee всего, обеспечивает высокое значение магнетокалорического эффекта [158–160]. В частности для ВЭС GdTbHoEr был обнаружен магнетокалорический эффект на уровне 925 Дж/кг в поле 5 Тл [161], что является одним из рекордных показателей среди известных магнетокалориков. В то же время в аналогичной системе GdTbHoErPr MKЭ при тех же условиях не превышает 500 Дж/кг. В силу специфики магнетизма и особенностей отдельных РЗМ, даже незначительные вариации в элементном составе способны привести к заметным изменениям в структуре и свойствах РЗМ ВЭС.

Отдельно стоит отметить, что даже в случае РЗМ ВЭС для некоторых систем наблюдается фазовое расслоение и формирование весьма специфических кристаллических структур, не свойственных для индивидуальным РЗМ, например, тригональная фаза в системах GdErHoTb, DyErHoTb и ErHoTb [161]. Очевидно, что даже в случае РЗМ необходим тщательный подбор компонентов и выбор методики синтеза для получения монофазных ВЭС. Наличие нескольких РЗМ в одной кристаллической решетке может привести к целому спектру магнитных и спин-ориентационных переходов в широком диапазоне температур, что должно позитивно отразиться на магнетокалорических характеристиках материала. Достижение высоких абсолютных значений магнетокалорического эффекта и расширение "рабочего" диапазона температур – одни из наиболее важных практических задач, решение которых позволит обеспечить прогресс в технологии магнитного охлаждения. Учитывая уникальное сродство всего элементного ряда РЗМ, а также иттрия и скандия, высокоэнтропийные редкоземельные сплавы представляют собой уникальную площадку для изучения различных аспектов многокомпонентных систем: геометрический фактор, значение конфигурационной энтропии, эффекты малых добавок, роль маршрута синтеза и пр. Следовательно, комплексные исследования именно этого класса систем с привлечением большого числа экспериментальных и теоретических методик представляют особый интерес с точки зрения выявления надежных критериев стабильности и структурообразования высокоэнтропийных сплавов. Кроме того, РЗМ ВЭС представляют собой ряд наиболее перспективных функциональных материалов для криогенной техники в силу наличия аномально большого магнетокалорического эффекта.

Как уже упоминалось выше, в некоторых жаропрочных ВЭС имеет место формирование интерметаллических соединений сложного химического состава со структурой фаз Лавеса кубического (С15) или гексагонального (С14) типов. Формирование интерметаллических соединений в многокомпонентной системе является одним из наиболее интересных и принципиальных вопросов. Согласно принятой парадигме структурообразования ВЭС, эффект конфигурационной энтропии ΔS_{mix} представляется столь существенным, что формирование каких-либо соединений или смеси нескольких фаз должно быть менее выгодным последствием по отношению к формированию некого монофазного твердого раствора, т.к. энергия Гиббса ΔG минимизируется. Однако с формальной точки зрения такой сценарий может реализоваться только в случае выполнения простого условия $\Delta H_{mix} \ll \Delta S_{mix}$. В противном же случае, ситуация становится не столь однозначной и, как показывает опыт, см. например [162–164], ВЭС кристаллизуются в термически стабильные гексагональные фазы Лавеса структурного типа С14. Об успешном синтезе однофазных интерметаллических соединений данного класса впервые сообщается в 2016-2019 годах в работах [162–166], где для ряда эквиатомных составов систем Ti-Zr-Ni, Ti-Zr-Ni-V, Ti-Zr-Ni-V-Cr, Ti-Zr-Hf-Cu-Ni, Ti-Zr-Ni-V-Cr-Fe, Ti-Zr-Ni-V-Cr-Fe-Mn, Ti-Zr-Ni-V-Cr-Fe-Mn-Co подтверждено получение практически

монофазного состояния со структурой *C14*. Из приведенных работ также следует еще один интересный факт: по мере увеличения количества элементов с 3 до 8 структура ВЭС стабилизируется как однофазная и становится термически более устойчивой, т.е. не испытывает структурных превращений после отжига. Отдельно стоит отметить результаты исследования, представленного в работе [167], где приводится анализ более 200 различных ВЭС относительно условий формирования фаз Лавеса. Авторы данного исследования утверждают, что для образования чистой высокоэнтропийной фазы Лавеса необходимо выполнение следующих условий: полная энтальпия смешения сплава $\Delta H_{mix} \leq -7$ кДж/моль, при этом энтальпия смешения для любой из пар элементов $\Delta H_{i,j} \leq -30$ кДж/моль; разница в атомных радиусах элементов $\delta_r \geq 12\%$; средняя электронная концентрация (VEC) должна быть в диапазоне 6–7 электронов на атом. Кроме того, авторы работы [167] сообщают об успешном синтезе чистой фазы Лавеса (*C14*) в 28-компонентной системе, включающей широкий спектр разнородных элементов от галлия до вольфрама.

Как следует из множества литературных данных, основной тип идентифицированных в ВЭС интерметаллических соединений - это именно структуры Лавеса. Такая ситуация по всей видимости является естественным следствием близости природы самих фаз и особенностей многокомпонентных систем. Собственно классические бинарные фазы Лавеса представляют собой соединения с фиксированным соотношением компонентов AB₂, где атомы сорта A имеют больший атомный радиус (R), чем атом сорта В, а сами структуры формируются обычно при достаточно большом различии в атомных радиусов компонентов $\mathrm{r}_A/\mathrm{r}_B$. Хотя плотнейшая упаковка в структуре C14обеспечивается только при соотношении атомных радиусов $r_A/r_B = 1.225$, реально это соотношение может варьироваться в диапазоне от 1.04 до 1.68 [168]. Иными словами, даже в случае бинарных фаз Лавеса формирование однофазного интерметаллида будет возможно даже при существенных отклонениях в стехиометрии и геометрическом факторе. Учитывая тот факт, что любой ВЭС - это высококонцентрированная система, состоящая из относительно разнородных элементов (исключение составляют только РЗМ ВЭС), вероятность возникновения условий для формирования какой-либо из структур Лавеса (С14, С15 или С36) становится довольно высокой. Разнообразие входящих в состав элементов, по видимому, и задает необходимую полидисперсность атомных радиусов, электроотрицательности, среднего числа валентных электронов, что в конечном счете позволяет обеспечить соответствие условий для формирования структуры Лавеса в такого рода ВЭС.

Такая ситуация побуждает к поиску иных новых типов интерметаллических соединений в ВЭС. На сегодняшний день выявлено множество комплексных соединений такого типа. В частности, были получены многокомпонентные однофазные интерметаллиды со структурой *B2* (упорядоченный ОЦК твердый раствор) [169, 170], сигма фаза (тетрагональная структура) [171], полные фазы Гейслера (X₂YZ) [172] и т.н. структуры полу-Гейслера (XYZ) [173] и ряд других соединений [169, 170]. Формирование данных фаз является предметом бурных дискуссий, активно обсуждается роль энтропии ΔS_{mix} и других факторов [131], некоторые из моментов также будут затронуты в ходе обсуждения результатов текущей работы в главе 6.

Очевидно, что открытие многокомпонентных интерметаллических фаз поднимает ряд фундаментальных вопросов. Во-первых, до сих пор остаются не ясными механизмы, ответственные за формирование структур Лавеса в высокоэнтропийных сплавах. Как было упомянуто выше, для объяснения структурообразования данных соединений обычно используются несколько простых геометрических или электронных характеристик [128, 167, 174], по аналогии с бинарными фазами. При этом в расчет практически не берется тот факт, что все системы характеризуются избыточной энтропией $\Delta S_{mix},$ особенно это интересно в случае 28-компонентного соединения [167], для которого ΔS_{mix} принимает огромное значение -3.33*R*. Открытым также остается вопрос корректного учета соотношения размеров атомов с учетом имеющейся полидисперсности δ_r . Если в случае бинарной фазы AB₂ мы имеем простое соотношение для пары компонентов r_A/r_B и ориентируемся на оптимальное значение 1.225, то для ВЭС такое эмпирическое правило просто отсутствует. Кроме этого, есть и другие известные критерии стабильности бинарных фаз Лавеса, такие как концентрация валентных электронов (VEC), разность электроотрицательностей ($\Delta \chi$) и т. д., но они в явном виде не адаптированы для многокомпонентных систем. Отсюда возникает другая серьезная проблема: каковы основные критерии формирования (прогнозирования) интерметаллических соединений в ВЭС и фаз Лавеса в частности? Формальный подход задает довольно широкие композиционные интервалы для критериев δ_r , $\Delta \chi$, VEC и пр., которым могут соответствовать как эмпирически подтвержденные соединения, так и составы, не образующие этих фаз. В пределах заданных интервалов может попадать огромное количество композиций, что с учетом специфики ВЭС делает такой прогноз крайне не эффективным. Другая проблема, как следствие предыдущей, - резкое уменьшение точности прогнозирования с увеличением количества элементов в ВЭС. Очевидно, что стабилизация интерметаллических соединений в ВЭС задается более комплексными механизмами, чем это имеет место в бинарных фазах. Таким образом, разработка и изучение новых многокомпонентных соединений со структурой фаз Лавеса представляется актуальной фундаментальной задачей. Еще одним важным аспектом, который следует отметить, является поиск новых функциональных материалов. В этом контексте высокоэнтропийные интерметаллиды могут выявить уникальные электронные свойства в силу особенностей их кристаллической и электронной структур.

Выше приводится краткий обзор по проблематике разнообразных ВЭС, охватывающий лишь некоторые работы в этой области знаний. Учитывая популярность данного направления и общий объем публикуемых работ, а также в целях краткости изложения материала, основной акцент был сделан на выделении особо важных вопросов и проблем в обсуждаемом направлении. Далее при рассмотрении основного материала и отдельных частных вопросов мы будем обращаться к соответствующим источникам, а в этом параграфе эти моменты оставим без осуждения, чтобы избежать какой-либо путаницы в интерпретации экспериментальных наблюдений или дублирования информации.

Резюмируя выше сказанное можно сделать вывод, что структурное состояние в большинстве ВЭС является метастабильным или даже нестабильным. Стабилизация однофазного твердого раствора в многокомпонентной системе продолжает оставаться центральной проблемой при разработке новых металлических сплавов. Исключение, вероятно, составляют лишь редкоземельные твердые растворы и многокомпонентные интерметаллические соединения, но и для этих систем этот вопрос также является дискуссионным и требующий всестороннего анализа. Повышенная конфигурационная энтропия ΔS_{mix} , вероятно, обеспечивает стабильность структуры ВЭС в условиях очень высоких температур (выше 1000 °C) в течение длительного времени (сотни часов эксплуатации). Тем не менее, как следует из приведенного литературного анализа, интенсивное механическое и длительное термическое воздействие на высокоэнтропийный материал в области умеренных температур (300 - 900 °C) приводит к его постепенной деградации; изменяется его структурное состояние, и вследствие чего сплав теряет свои номинальные характеристики (полезные свойства). Незначительное варьирование элементного состава, способа синтеза или режима постобработки в ряде случаев может приводит к заметным последствиям: изменение в соотношении формируемых фаз, структурные переходы типа ГКЦ - ОЦК, выделение вторичных фаз и пр. Особенный и наиболее интригующий случай для ВЭС - возможность получения однофазных интерметаллических соединений типа фаз Лавеса. Для направленной стабилизации определенной кристаллической структуры в многокомпонентных сплавах необходимо иметь ясное понимание природы фазовой и структурной стабильности твердых растворов и интерметаллических соединений различного типа, механизмов релаксационных процессов, а также выявления адекватных критериев структурообразования соответствующих фаз. В связи с этим, возникает естественная необходимость систематического исследования термической стабильности высокоэнтропийных сплавов при высоких и умеренных температурах, а также изучение кинетики протекающих в них релаксационных процессов. Здесь также стоит отметить, что многие аспекты (физико-химические свойства) ВЭС до сих пор остаются неизвестными, в силу чего пока трудно оценить реальный потенциал новых многокомпонентных систем в качестве тех или иных приложений. Соответственно, применение различных методов анализа позволит выделить не только искомую фундаментальную информацию о природе фаз, но также даст реальное представление о практической ценности рассматриваемых многокомпонентных сплавов.

Глава 2. Стеклообразующие сплавы класса Cu-Zr-X

2.1 Введение

Анализ литературы по бинарной системе Cu-Zr показывает, что область относительно легкого стеклования достаточно протяженная, простирающаяся примерно от 30 до 70 ат. % Zr, однако массивные аморфные сплавы могут быть получены только в достаточно узких концентрационных интервалах в пределах 1-2 ат.%, соответствующие следующим композициям: Cu₆₄Zr₃₆, Cu₅₆Zr₄₄ и Cu₄₆Zr₅₄ [29–31, 62]. Все эти указанные концентрации практически соответствуют эвтектическим точкам, однако в имеющихся диаграммах состояния в этой концентрационной области существуют некоторые разногласия. Возможные механизмы стеклования мы обсудим в главе 5, а здесь пока констатируем факт, что для бинарной системы Cu-Zr эвтектические составы характеризуются повышенным GFA, аналогично бинарным сплавам Fe-B [175] или Ni-Nb [176].

Как было сказано выше, интерес к сплавам на основе Cu-Zr обусловлен их аномально высокой стеклообразующей способностью. Подавляющее большинство проводимых исследований, в первую очередь, акцентировано на изучение структуры этих систем в аморфном или жидком состояниях, на выявление разнообразных корреляций с целью установления достоверных критериев стеклования. В области же кристаллического состояния эти сплавы остаются малоизученными, отсутствуют сведения об их физико-химических свойствах, особенно в области высоких температур. Устранение этого пробела представляется актуальной задачей в силу следующих соображений. Во-первых, между жидкой и кристаллической фазами на уровне локального порядка предполагается некое сродство [66], которое позволяет проводить некоторые аналогии со структурным состоянием аморфной фазы. Следовательно, комплексный анализ структуры / свойств кристаллических сплавов Cu-Zr может дать дополнительную информацию о природе стеклообразования в этих системах. Во-вторых, экспериментальное определение широкого набора теплофизических, электронных и транспортных свойств дает представление о возможной функциональности материалов в контексте потенциальных приложений, а также обеспечивает необходимую верификацию некоторых теоретических предсказаний. Относительно последнего обстоятельства, стоит отметить теоретические результаты по расчету электронной структуры соединений в системе Сu-Zr [177, 178], в которых установлено существование значительной псевдощели вблизи уровня Ферми для интерметаллида CuZr₂, в следствие чего авторы работы [177, 178] интерпретировали данную фазу как полупроводник. Наличие псевдощели для некоторых составов Cu-Zr, вероятно, обуславливает специфические физико-химические свойства этих сплавов, а также может быть связано с их способностью к относительно легкому стеклованию. Наиболее ярко проявление широкого локального минимума в плотности электронных состояний должно отражаться на транспортных и магнитных свойствах,
изучение которых представляет отдельный интерес в рамках данной работы.

Следующий важный вопрос - разработка многокомпонентных стеклообразующих сплавов на базе известных бинарных гласформеров путем комплексного замещения элементов, например для системы Cu-Zr один из вариантов может бы таким: Cu/Ni и / или Zr/Ti и т.п. Также как и в случае бинарных сплавов Cu-Zr, для высокоэнтропийных объемно-аморфных сплавов этого класса основной исследовательский интерес сосредоточен на анализе аморфной фазы, см. например [76–79]. Как было отмечено в разделе 1.2, структурообразование в композиционносложном сплаве может идти по отличному от простой системы сценарию, поскольку имеет место весомый вклад конфигурационной энтропии ΔS_{mix} и он может быть здесь определяющим. Кроме того, до конца не ясна роль размерного фактора на структурообразование в Таких системах. Для более полного понимания особенностей природы стеклования в ВЭС, необходимо идентифицировать формирующиеся в таком материале кристаллические фазы и провести сравнительный анализ с аналогичными кристаллическими структурами базового (незамещенного) сплава, а также сопоставить результаты исследований структурночувствительных свойств.

2.2 Постановка задачи

Логично начать рассмотрение проблемы стеклования в комплексных сплавах типа Cu-Zr-X с анализа имеющихся данных по базовой бинарной системы, а затем опираясь на полученные данные провести аналогичный комплексный анализ многокомпонентной системы CuNiZrTi. Основная цель данного раздела — дать комплексную характеристику закаленных кристаллических сплавов Cu-Zr и сопоставить их с соответствующими аморфными материалами, чтобы определить новые индикаторы формирования стекла в этой металлической системе. Здесь стоит отметить принципиальную особенностью выбранного подхода к изучению данной стеклообразующей системы. Как широко известно, жидкое, аморфное или равновесное кристаллическое состояния являются стандартными объектами исследования при рассмотрении подобных систем. Однако анализ формируемых неравновесных состояний позволяет проследить тенденции в структурообразовании стеклообразующей системы в условиях ускоренной кристаллизации расплава, что дает дополнительную информацию о природе механизмов стеклования. Формирование определенных неравновесных кристаллических фаз или неравновесного поликристаллического состояния материала всегда сопряжено с рядом технологических и методических трудностей при их получении и последующем анализе, а также при сравнении получаемых результатов с имеющимися базами данных. Следовательно, для преодоления ряда озвученных технических проблем необходима достаточная статистическая выборка, т.е. рассмотрение широкого спектра составов, получаемых в равных условиях, а также дублирование экспериментальных наблюдений. В

данном исследовании была получена, аттестована и комплексно изучена серия сплавов системы Cu-Zr в количестве 28 образцов. Для достижения обозначенных целей были экспериментально определены электро- и теплопроводность, термическое расширение, теплоемкость и магнитная восприимчивость литых (as-cast) сплавов $Cu_{100-x}Zr_x$ (x = 20 - 90) и BЭC CuNiZrTi, а также проведен комплексный анализ свойств в рамках классических моделей физики / химии твердого тела.

2.3 Бинарная система Cu-Zr

В данной главе мы остановимся на рассмотрении кристаллической структуры и электронно-транспортных свойств неравновесных кристаллических сплавов $Cu_{100-x}Zr_x$ (x=20-90) и попытаемся выявить возможные корреляции или индикаторы, связанные со стеклообразующей способностью. Для удобства изложения материала текущая глава разбита на несколько тематических разделов, посвященных различным аспектам сплавов Cu-Zr: кристаллическая структура и микроструктура (параграф 2.3.1), электрическое сопротивление (параграф 2.3.2), теплофизические свойства (параграф 2.3.3), магнитные характеристики (параграф 2.3.4), анализ фононного ангармонизма и стеклообразующей способности (параграф 2.3.5).

Образцы сплавов Cu-Zr для исследований получали электро-дуговой плавкой соответствующих количеств чистых металлов (>99.98 мас. %) в атмосфере гелия марки A (>99.9995 мас. %). Для приготовления закаленных (as-cast) поликристаллических образцов расплавы охлаждали на медной изложнице дуговой печи со средней скоростью охлаждения порядка 100 град/сек. Номинальный состав выбранных для анализа композиций Cu_{100-x}Zr_x соответствовал x = 20, 21.5, 25, 32, 34, 36, 36.5, 37, 39, 41.2, 44, 46, 48, 50, 52, 54, 60, 64, 66.6, 70, 72.5, 75, 80, 90, 95, 100). Такой ряд композиций был отобран с целью максимально охватить концентрационное пространство стеклообразующих составов (содержание циркония от 30 до 70 ат. %), а также богатые цирконием сплавы вблизи соединения CuZr₂), обладающие специфической электронной структурой (наличие выраженной псевдощели вблизи уровня Ферми) [177, 178]. С целью лучшего восприятия материала, обсуждаемый в работе набор составов, а также диапазон легкого стеклования и фазовые равновесия в системе Cu-Zr проиллюстрированы на рисунке 2.1.

2.3.1 Кристаллическая структура бинарных сплавов Cu-Zr

Кристаллическую структуру и фазовый состав образцов определяли стандартными методами рентгеноструктурного анализа (РФА) на дифрактометре Shimadzu XRD-7000. Рентгенограммы были получены с использованием CuK α -излучения и графитового монохроматора в диапазоне 2 Θ 25-100⁰, шаг съемки составлял 0.04⁰ с экспозицией 3 секунды/шаг.



Рисунок 2.1 – Диаграмма состояния системы Cu-Zr по данным H. Okamoto [179]. Вертикальными линиями отмечены рассматриваемые в данной работе сплавы, двойной стрелкой показана концентрационная область относительно легкого стеклования (GFA region), а также композиции с исключительной стеклообразующей способностью (BMG compositions) в соответствии с данными работ [31, 71, 180, 181]

По данным рентгеноструктурного анализа в полученных бинарных сплавах Сu-Zr выявлены исключительно кристаллические структуры (рис. 2.2). Как видно на рис. 2.2, брэгговские рефлексы на рентгенограммах относительно широкие. Это можно объяснить сильным беспорядком структуры из-за высокой плотности дефектов решетки. Такая структура ожидаема для быстрозакристаллизованных сплавов с конкуренцией различных структур, особенно для стеклообразующих составов.

Результаты структурного анализа всех изученных составов (обнаруженные фазы и параметры решетки) собраны в таблице 2.1. Исследованные составы можно разделить на несколько групп: первая – богатые Zr образцы, характеризующиеся двумя фазами $\alpha - Zr$ и тетрагональный интерметаллид CuZr₂, вторая – сплавы, фазовый состав которых состоит из CuZr₂ и различных моноклинных фаз CuZr, третья – групна сплавов, характеризующаяся наличием орторомбической фазы Cu₁₀Zr₇ и различных неравновесных интерметаллидов, и четыре – богатые медью составы (Cu₇₅Zr₂₅, Cu_{78.5}Zr_{21.5}, Cu₈₀Zr₂₀), в которых идентифицирован только интерметаллид Cu₅₁Zr₁₄ с гексагональной структурой. Очевидно, что эта фаза существует не только в виде стехиометрического соединения, но и может образовывать твердый раствор. Аналогичная однофазная структура обнаружена в составах Cu₅₆Zr₄₄ и Cu_{58.8}Zr_{41.2}. Поскольку на дифрактограммах Cu₅₆Zr₄₄, Cu₇₅Zr₂₅ и Cu₈₀Zr₂₀ пики примесных фаз отсутствуют, можно предположить, что в этих составах, вероятно, образуется комплексный твердый раствор.

Установлено, что обнаруженные в сплавах фазы $CuZr_2$, $Cu_{10}Zr_7$ и $Cu_{51}Zr_{14}$ имеют сильно текстурированную структуру. Напротив, в наблюдаемых моноклинных структурах отсутствует преимущественная ориентация кристаллических зерен. Необходимо отметить, что в эквимолярном образце $Cu_{50}Zr_{50}$ были идентифицированы только моноклинные фазы [182]. Кроме того, в составе $Cu_{40}Zr_{60}$ мы обнаружили необычную примитивную моноклинную структуру. Эта фаза ранее была признана авторами [183] второй мартенситной фазой в быстроохлаждаемом соединении CuZr. Вместо равновесной фазы $Cu_{51}Zr_{14}$ в некоторых богатых Cu образцах обнаружено интерметаллид Cu_8Zr_3 [184], см. табл. 2.1. Более того, в некоторых образцах мы видим количество фаз больше, чем предсказывает правило фаз Гиббса. Такое неравновесное структурное состояние вполне естественно для стеклообразующих сплавов. Тогда как образцы без склонности к образованию стеклообразного состояния демонстрируют практически равновесное содержание фаз, ожидаемое в соответствии с диаграммой состояния системы Cu-Zr [179].



Рисунок 2.2 – Дифракционные картины сплавов Cu-Zr

Состав. ат. %	фаза, пр. группа		структурные параметры			
	T,	a, Å	b, Å	c, Å	β , ⁰	
Zr	α -Zr, Pb_3/mmc	3.2348(7)		5.150(2)		
$Cu_{10}Zr_{90}$	$CuZr_2, I_4/mmm$	3.2243(8)		11.145(8)		
	α -Zr, Pb_3/mmc	3.2264(6)		5.132(2)		
0 7	$CuZr_2, I_4/mmm$	3.2222(4)		11.164(3)		
$\operatorname{Cu}_{20}\operatorname{Zr}_{80}$	α -Zr, $P6_3/mmc$	3.2273(5)		5.148(3)		
0	Cu Zr_2 , <i>I</i> 4/mmm	3.2234(3)		11.139(3)		
$\operatorname{Ou}_{25}\operatorname{Zr}_{75}$	α -Zr, $P6_3/mmc$	3.2268(7)		5.135(3)		
Cu. Zn	Cu Zr_2 , <i>I</i> 4/mmm	3.2226(3)		11.159(6)		
$0 u_{27.5} \Sigma_{172.5}$	α -Zr, $P6_3/mmc$	3.2270(7)		5.148(2)		
	CuZr ₂ , $I4/mmm$	3.2214(3)		11.152(4)		
$[U_{30} Z_{70}]$	α -Zr, $P6_3/mmc$	3.2251(3)		5.142(5)		
Cu ₃₄ Zr ₆₆	CuZr ₂ , I_4/mmm	3.2303(9)		11.10(4)		
Cu. Zr	CuZr ₂ , $I4/mmm$	3.2366(7)		11.157(6)		
$0 u_{36} \Sigma_{164}$	CuZr, P^*	5.007(6)	2.663(4)	5.147(5)	98.5(1)	
$C_{11} \dots \overline{Z}_{r}$	CuZr ₂ , <i>I</i> 4/mmm	3.2227(9)		11.163(9)		
$0 u_{40} \Sigma_{60}$	CuZr, P^*	5.092(8)	2.658(6)	5.234(9)	100.5(1)	
CutoZret	CuZr ₂ , I_4/mmm	3.2298(7)		11.25(1)		
04462154	CuZr, $P2_1m$	3.32(1)	4.157(3)	5.15(2)	104.2(7)	
	Cu ₁₀ Zr ₇ , $C2ca$	12.67(2)	9.338(6)	9.349(5)		
C_{11} $\sim 7r_{-2}$	CuZr ₂ , I_4/mmm	3.2407(6)		11.18(2)		
0482152	CuZr, P^*	5.162(5)	2.641(4)	5.235(6)	99.7(3)	
	CuZr, Cm	6.439(6)	8.547(6)	5.726(6)	108.2(8)	
CuroZreo	CuZr, $P2_1m$	3.310(4)	4.1139(4)	5.337(7)	102.7(1)	
00502150	CuZr, Cm	6.417(7)	8.535(8)	5.743(9)	108.1(1)	
CuraZrac	CuZr, $P2_1m$	3.300(4)	4.415(3)	5.31(1)	103.8(2)	
04542146	$Cu_{10}Zr_7, C2ca$	12.659(4)	9.323(2)	9.39(3)		
$Cu_{56}Zr_{44}$	Cu ₁₀ Zr ₇ , $C2ca$	12.669(6)	9.36(3)	9.362(2)		
$Cu_{58.8}Zr_{41.2}$	$Cu_{10}Zr_7, C2ca$	12.673(4)	9.311(3)	9.341(4)		
CuazZraa	$Cu_{10}Zr_7, C2ca$	12.659(4)	9.316(5)	9.330(8)		
04622138	Cu ₈ Zr ₃ , $Pnma$	7.867(6)	8.140(7)	10.0(1)		
$\mathrm{Cu}_{63}\mathrm{Zr}_{37}$	$Cu_{10}Zr_7, C2ca$	12.652(4)	9.317(5)	9.336(8)		
	Cu ₈ Zr ₃ , $Pnma$	7.868(6)	8.150(8)	9.98(2)		
$\mathrm{Cu}_{64}\mathrm{Zr}_{36}$	$Cu_{10}Zr_7, C2ca$	12.679(2)	9.323(2)	9.359(2)		
	$Cu_8Zr_3, Pnma$	7.848(3)	8.173(4)	10.023(3)		
$\mathrm{Cu}_{66}\mathrm{Zr}_{34}$	$Cu_{10}Zr_7, C2ca$	12.659(4)	9.328(4)	9.336(6)		
$Cu_{75}Zr_{25}$	$Cu_{51}Zr_{14}, P6/m$	11.228(2)		8.090(4)		
Cu _{78.5} Zr _{21.5}	Cu ₅₁ Zr ₁₄ , $P6/m$	11.240(2)		8.278(4)		
$Cu_{80}Zr_{20}$	$Cu_{51}Zr_{14}, P6/m$	11.227(2)		8.094(4)		

Таблица 2.1 – Фазовый состав и структурные параметры закаленных сплавов Cu-Zr

Состав фаз и формирующуюся морфологию микроструктуры сплавов анализировали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного рентгеновского анализа с помощью электронного микроскопа Carl Zeiss EVO 40. Типичные изображения микроструктуры сплавов приведены на рисунке 2.3. В зависимости от состава закаленные образцы формирую различные смеси кристаллитов равновесных и / или нехарактерных метастабильных фаз, возникающих в ходе быстрой кристаллизации. Химический состав для детектированных фаз незначительно отличается от их равновесных стехиометрических значений, радикальных отличий не выявлено. Общее и главное качество всех полученных образцов - относительно крупные размеры сформированных кристаллитов. Большая часть кристаллов имеет типичные для данного класса материалов размеры в несколько единиц или десятков микрометров. В данных условиях кристаллизации (примерная скорость закалки составляла порядка 100 К/с) формирование большой доли наноразмерных включений или глобального наноразмерного состояния не наблюдается. Аналогичная картина для микроструктуры закаленных образцов Cu-Zr в широкой области концентраций (Zr = 37 - 70 ат. %) ранее наблюдалась Yuling Liu и соавторами [185]. Таким образом можно заключить, что синтезированные сплавы обладают типичной для данного класса систем структурой и фактически представляют собой неравновесные полифазные материалы с крупнокристаллической микроструктурой.



Рисунок 2.3 – Микроструктура закаленных сплавов Cu-Zr: слева - $Cu_{30}Zr_{70}$, справа - $Cu_{20}Zr_{80}$

2.3.2 Электрическое сопротивление бинарных сплавов Cu-Zr

Электрическое сопротивление и магнитную восприимчивость образцов измеряли с помощью автоматизированного комплекса Cryogenic VSM CFS-9T-CVTI. Для определения электрических и магнитных характеристик сплавов были применены стандартный четырехзондовый метод и вибрационная магнитометрия (VSM). Для измерения сопротивления мы использовали Keithley K2400 в качестве источника постоянного тока (DC) и нановольтметр Keithley K2182 для регистрации напряжения. Величина постоянного тока была выбрана равной 100 мА. Образцы для электросопротивлений разрезались на прямоугольные бруски размерами длина × ширина × высота 8 мм × 3 мм × 3 мм, соответственно. Для достижения электрического контакта между образцами и держателем зонда сопротивления использовалась пайка чистым индием. Данные об электросопротивлении в зависимости от температуры собирали при непрерывном охлаждении со скоростью 0.7 К/мин в диапазоне температур T = 4–300 K. Относительная погрешность измерений проводимости оценивалась примерно в 0.2 %. Для выборочных составов были определены коэффициенты Холла при 300 К путем измерения поперечное напряжения на образце при приложении магнитного поля в диапазоне ± 8 Тл.

Рассмотрим сначала данные по электросопротивлению ρ . Как видно из рис. 2.4, зависимости $\rho(T)$ в диапазоне температур 20 - 300 К имеют нелинейный характер с положительным наклоном (температурным коэффициентом $d\rho/dT$).



Рисунок 2.4 – Электросопротивление быстрозакаленных кристаллических сплавов Cu-Zr. В легендах к обоим графикам указаны химические составы образцов в ат. %. Пунктирной линией для состава Cu₅₀Zr₅₀ показан типичный результат аппроксимации модифицированной моделью Блоха–Грюнайзена в соответствии с формулой 2.3. Вставки на графиках иллюстрируют низкотемпературные зависимости электрической проводимости $\sigma(T)$

Из экспериментальных наблюдений следует металлический характер поведения сопротивления во всех изученных сплавах. Тем не менее, для дальнейшего обсуждения представляется разумным подтвердить высказанное утверждение некоторыми количественными оценками. Таковым простым и надежным индикатором типа проводимости может служить коэффициент Холла, R_H , который в классическом случае определяется как $R_H = \mu \sigma = 1/\text{en}_e$, где μ - подвижность заряда, е - заряд электрона, n_e - концентрация свободных электронов и σ - электрическая проводимость системы. Дополнительно, чтобы подтвердить доминирование электронного вклада в процессах электронного транспорта, для этой группы сплавов экспериментально определена теплопроводность λ при комнатной температуре и выполнена оценка доли электронного вклада λ_e в процессы переноса тепла, используя классический закон Видемана-Франца-Лоренца,

Таблица 2.2 – Значения параметров коэффициентов Холла \mathbf{R}_H , концентрации носителей заряда \mathbf{n}_e , подвижности заряда μ , общей теплопроводности λ , электронного λ_e и фононного вкладов λ_{ph} в теплопроводность, а также относительное число Лоренца $L(300K)/L_0$ для закаленных кристаллических сплавов Cu-Zr, определенные при температуре 300 К

параметр / состав	$\mathrm{Cu}_{50}\mathrm{Zr}_{50}$	$\mathrm{Cu}_{46}\mathrm{Zr}_{54}$	$\mathrm{Cu}_{40}\mathrm{Zr}_{60}$	$\mathrm{Cu}_{33.4}\mathrm{Zr}_{66.6}$
$ m R_{H},10^{11}{ m m}^{3}/ m Kл$	-11.01	-6.57	-3.11	-4.07
${ m n}_e,~10^{28}~{ m m}^3$	5.7	9.5	20.1	15.4
$\mu,\mathrm{cm^2/(B\cdotc)}$	1.11	0.86	0.59	1.15
$\lambda,~{ m Bt}/({ m m}\cdot{ m K})$	9.1	11.6	22.0	27.8
$\lambda_e,\mathrm{Bt}/\left(\mathrm{m}\cdot\mathrm{K} ight)$	7.4	9.6	14.4	20.7
$\lambda_{ph},\mathrm{Bt}/(\mathrm{m}\cdot\mathrm{K})$	1.7	2.0	7.6	7.1
$L(300K)/L_0$	1.23	1.21	1.59	1.34

 $\lambda/\lambda_e = L/L_0$, где L и L_0 - экспериментальное и теоретическое значения числа Лоренца ($L_0 = 2.445 \cdot 10^{-8} \text{ Bt} \cdot \text{OmK}^{-2}$). Проведенные оценки для измеренных образцов при температуре 300 К приведены в таблице 2.2. Судя по полученным результатам для n_e , μ и R_H , изученные сплавы можно охарактеризовать как типичные металлические проводники. Другой признак высокой металличности системы - поведение теплопроводности, которая определяется преимущественно электронным вкладом и удовлетворительно интерпретируется в рамках модели Видемана-Франца-Лоренца (ур-е 2.12).

Следующий интересный момент, который можно наблюдать на рис. 2.4, - это наличие аномалии Кондо при температурах ниже 20 К для всех изученных образцов. Как известно, классическая интерпретация данного явления сводится к присутствию магнитных примесей в "немагнитной" матрице металла или сплава (парамагнетик или диамагнетик), которые при охлаждении до критической температуры начинают формировать крупные центры рассеяния, что обеспечивает аномальный рост сопротивления при дальнейшем понижении температуры. Относительно рассматриваемых систем, согласно результатам химического анализа, исходные металлы цирконий и медь, а также приготовленные образцы содержали неконтролируемые примеси железа (до 200 ppm), кобальта (до 20 ppm), никеля (до 450 ppm) и марганца (до 20 ppm). Поскольку исследуемые образцы фактически имеют эти магнитные примеси в составе, природа низкотемпературной аномалии, скорее всего, обусловлена именно эффектом Кондо [186]. Для оценки амплитуды наблюдаемого эффекта мы оценили относительное увеличение сопротивления Δ , используя соотношение:

$$\Delta = \frac{\rho(4K) - \rho(T_K)}{\rho(4K)},\tag{2.1}$$

где $\rho(4K)$ и $\rho(T_K)$ — значения электросопротивления при температурах 4 К и T_K , соответственно. Значения температуры Кондо T_K и Δ приведены в таблице 2.3.

Для всех исследованных образцов было обнаружено, что температурные зависимости электросопротивления демонстрируют металлический характер и нелинейное

поведение выше 20 К. Заметная нелинейность кривых $\rho(T)$ наблюдается для составов, содержащих менее 70 % циркония, в то время как сплавы с высоким содержанием Zr демонстрируют более или менее линейные температурные зависимости электросопротивления. По этой причине экспериментальные результаты для сопротивления при повышенных температурах не могут быть адекватно описаны в рамках стандартной теории Блоха–Грюнайзена [187]. Общее предположение данной модели заключается в том, что фононные колебания являются гармоническими, и, следовательно, характеристический параметр Дебая постоянен с температурой. Однако во многих исследованиях показано, что температуры Дебая для многих твердых тел имеют заметную зависимость [188–195], особенно в области криогенных температур. Кроме того, эти температурные изменения параметра Дебая также имеют место в аморфных сплавах Cu-Zr согласно исследованиям неупругого рассеяния нейтронов [196, 197]. Более того, существуют теоретические результаты, предполагающие, что такая температурная зависимость является общим свойством, которое возникает естественным образом из-за эффектов ангармонизма [198]. Таким образом, температуру Дебая следует рассматривать как температурную функцию $\Theta_D(T)$, чтобы правильно описать данные по сопротивлению в случае реальных твердых тел. Этот подход рекомендуется для учета ангармонических эффектов в фононных спектрах реальных веществ. В случае кристаллических сплавов Cu-Zr фактический вид температурной функций параметра Дебая неизвестен. Для простоты будем рассматривать этот параметр как линейную функцию при описании экспериментальных данных по сопротивлению в рамках модели Блоха-Грюнайзена:

$$\Theta_D(T) = \Theta_0 + \alpha T, \tag{2.2}$$

где Θ_0 - параметр Дебая при абсолютном нуле T = 0 К и α - термический коэффициент. Успешность применения такого подхода (формула 2.2) ранее была успешно продемонстрирована на примере ряда металлических систем в работах авторов [199, 200]. Также здесь стоит отметить, что рассматриваемые объекты включают в своем составе переходный металл цирконий, что предполагает наличие специфических вкладов от межзоного рассеяния на тяжелых *d*-электронах по типу механизма *s*-*d* рассеяния Мотта [187, 194, 201]. Однако, как будет показано ниже при анализе данных по намагниченности, сильное химическое взаимодействие между компонентами сплавов приводит к ситуации, когда *d*-уровень фактически полностью заполнен и в системе отсутствуют локализованные магнитные моменты. Таким образом, можно утверждать что предполагаемый вклад от рассеяния Мотта в системе Cu–Zr должен быть пренебрежимо малым и его можно исключить из последующего анализа. Основной механизм, определяющий температурное поведение электрического сопротивления в сплавах Cu-Zr, является классическое электрон-фононное взаимодействие, описываемое моделью Блоха-Грюнайзена. Принимая данный факт, а также учитывая особенности поведения проводимости в рассматриваемой системе, можно сконструировать простую аналитическую функцию для интерпретации экспериментальных результатов. Принимая базовую электрон-фононную модель проводимости за основу и линейную коррекцию для Θ_D , а также учитывая наличие аномалии Кондо и высокого остаточного сопротивления из-за дефектов и примесей ρ_0 , электрическое сопротивление сплавов Cu-Zr можно интерпретировать как сумму обозначенных вкладов в следующем виде [6]:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{BG}(T) + \rho_K(T) = \rho_0 + A \frac{T^5}{\Theta_D^6} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^5}{(1 - e^{-x})(e^x - 1)} dx + Dln \frac{\mu}{T}, \quad (2.3)$$

где *D* и *µ* - постоянные Кондо, а *A* - параметр электрон-фононного взаимодействия (2.4), который представляет собой следующее соотношение:

$$A = \frac{3\pi\hbar}{4k_{\rm B}\bar{e}^2} \frac{R_D^6 C(o)^2}{MN_A R_F^4 \nu_F^2},\tag{2.4}$$

где \hbar , \bar{e} , $N_{\rm A}$, and $k_{\rm B}$ представляют собой фундаментальные константы, M - молярная масса, R_D - радиус сферы Дебая, R_F - радиус сферы Ферми, ν_F средняя скорость электронов на поверхности Ферми и C(o) - энергия электрон-фононного взаимодействия.

Выражение 2.4 включает ряд трудно определяемых параметров и зачастую, для полуколичественной оценки электронных характеристик металлической системы, в частности для оценки концентрации свободных электронов, используется упрощенный вариант формулы в следующем виде [202]:

$$A = \frac{\hbar^3 \pi^3 (3\pi^2)^{1/3} N_A^2}{V_{\rm mol} \bar{e}^2 n_e^{2/3} k_{\rm B} M},\tag{2.5}$$

где \hbar — приведенная постоянная Планка, $n_{\rm e}$ — концентрация электронов проводимости, M — молярная масса, $V_{\rm mol}$ — молярный объем, \bar{e} — элементарный заряд, $N_{\rm A}$ и $k_{\rm B}$ постоянные Авогадро и Больцмана соответственно.

Перед обсуждением результатов аппроксимации предложенным уравнением, необходимо пояснить некоторые важные детали относительно правомерности применения данного подхода к описанию рассматриваемых систем. Как следует из результатов структурного анализа (таблица 2.1), закаленные сплавы характеризуются полифазным состоянием, что естественным образом затрудняет интерпретацию полученных результатов по проводимости. Входящие в формулы параметры не могут быть приписаны в явном виде к той или иной фазе, так как разделение вкладов от каждой из фаз не представляется возможным. Таким образом, мы вынуждены рассматривать данные материалы как композитные структуры, где каждый из описываемых систему параметров представляет собой суперпозицию соответствующих значений от каждой из кристаллических фаз. Например, характеристическую температуру Дебая такого комплексного сплава можно рассматривать просто как предельную моду в общем фононном спектре от всех входящих в состав структур. Использование модели Блоха–Грюнайзена для мультифазных систем кажется несколько формальным подходом, тем не менее, как показывает практика, такое упрощенное и довольно вольное описание эксперимента оказывается вполне адекватным и позволяет извлечь полезную информацию о системе.

Формула 2.3 позволяет с высокой точностью описать полученные экспериментальные данные. Как показал проведенный анализ, расхождение между теоретическими и экспериментальными значениями сопротивления не превышало порог в 1.5 %, см. например результат подгонки на рис. 2.4. Коэффициенты наилучшей аппроксимации перечислены в таблице 2.3. В пределах концентрационного диапазона по цирконию от 90 до 64 ат. % параметры α (ур-е 2.2) и A (ур-е 2.4) варьируются незначительно. Лишь в области богатой медью, оба параметра принимают увеличенные значения. Причина столь стремительного возрастания может быть интерпретирована в рамках простых соображений. В частности, величина А в формуле 2.4 обратно пропорциональна как молярной массе (М) вещества, так и плотности носителей заряда n_e. Увеличение концентрации меди в составе приводит к естественному понижению средневзвешенной молярной массы, а как следствие - завышенным коэффициентам А. Но более значительный эффект возникает вследствие резкого уменьшения концентрации электронных носителей, как это следует из анализа констант Холла, см. таблицу 2.2. Таким образом, возникающий кооперативный эффект от двух упомянутых следствий является наиболее вероятной причиной для наблюдаемых особенностей. Отдельно стоит обсудить специфическое поведение lpha и его высокие значения для составов, включающих более 25 ат. % меди. Во-первых, с формальной точки зрения коэффициент а в ур-е 2.2 фактически учитывает отклонение модели Блоха–Грюнайзена от классического гармонического случая, т.е. данный параметр является специфическим индикатором ангармоничности или нелинейности системы, и в дальнейшем может быть использован как дополнительный инструмент для оценки ангармоничности рассматриваемых сплавов наравне со стандартным параметром Грюнайзена [199, 200, 203]. Анализ поведения данного критерия в совокупности с другими мерами ангармонизма для изученных сплавов Cu-Zr приведен в конце параграфа.

Изотермы электросопротивления сплавов Cu-Zr показаны на рис. 2.5. Концентрационные зависимости немонотонны при всех температурах с локальным минимумом свойства вблизи концентрации циркония, соответствующей интерметаллическому соединению CuZr₂. В области богатой медью удельное сопротивление быстро увеличивается с уменьшением содержания переходного металла. Но также ρ постепенно увеличивается и в сторону чистого циркония. Аномально низкое электрическое сопротивление фазы CuZr₂ можно интерпретировать следующим образом. С точки зрения электронной структуры ГПУ цирконий и тетрагональная фаза CuZr₂ довольно близки: плотность

состав	T_K, K	$\Delta,\%$	$ ho_0, \ \mu\Omega cm$	Θ_0, K	α	$D \times 10^8$	μ	A
$Cu_{56}Zr_{44}$	12.5	2.9	17.0	197	0.39	0.53	15	17.5
$Cu_{54}Zr_{46}$	12.0	2.9	17.0	196	0.39	0.53	15	17.4
$Cu_{52}Zr_{48}$	12.0	2.4	20.5	170	0.25	0.53	15	8.2
$\mathrm{Cu}_{50}\mathrm{Zr}_{50}$	14.0	5.6	11.0	170	0.20	0.75	70	6.5
$Cu_{48}Zr_{52}$	12.2	6.7	10.7	165	0.18	0.75	21	5.6
$Cu_{46}Zr_{54}$	14.5	8.5	8.0	165	0.12	0.75	30	3.8
$Cu_{40}Zr_{60}$	18.5	97.8	1.0	165	0.14	1.35	25	3.3
$Cu_{36}Zr_{64}$	18.0	64.8	1.1	164	0.08	0.65	15	2.0
$Cu_{33.4}Zr_{66.6}$	19.5	88.4	1.2	150	0.11	1.40	25	1.7
$Cu_{30}Zr_{70}$	14.5	10.6	2.5	170	0.04	0.25	15	1.6
$Cu_{22.5}Zr_{72.5}$	17.5	10.7	6.2	170	0.03	0.55	18	1.7
$Cu_{25}Zr_{75}$	13.2	2.4	6.1	165	0.00	0.15	15	1.4
$Cu_{20}Zr_{80}$	16.3	15.2	4.2	160	0.01	0.55	18	1.4
$Cu_{10}Zr_{90} \\$	16.5	12.2	6.2	163	0.02	0.65	18	1.9

Таблица 2.3 – Значения параметров T_K , Δ и подгоночных коэффициентов ρ_0 , Θ_0 , α , D и μ для изученных композиций закаленных кристаллических сплавов Cu-Zr

носителей заряда и распределение электронной плотности (DOS) для обоих фаз примерно одинаковы, но плотность упаковки и симметрия решетки заметно отличаются. Таким образом, очевидные различие в кристаллической структуре - основная причина в различной проводимости. Также стоит отметить, что данное соединение демонстрирует не только низкое сопротивление, но и чисто металлический характер проводимости, что также опровергает ранее высказанные теоретические предположения о полупроводниковой природе данной фазы [178].

Далее рассмотрим результаты аппроксимации и некоторые выявленные оценки. Как выше упоминалось, параметр Θ_D рассматривается как функция температуры. Для того чтобы проиллюстрировать поведение температуры Дебая для сплавов Cu-Zr, мы построили графики концентрационных зависимостей Θ_D при различных температурах, см. рис. 2.5. Также на общую зависимость для сравнения привели известные данные для аморфных сплавов аналогичного состава. Стоит отметить, что для оценки температур Дебая аморфных сплавов исследователи применяли разные методы. В частности, К. Самвер и др. [204] анализировали низкотемпературную теплоемкость с помощью стандартной теории Дебая, в то время как Г.Ф. Сырых с соавторами [196, 197] проводили совместный анализ исследований неупругого рассеяния нейтронов и поведения удельной теплоемкости. Здесь мы приводим оценку характеристической температуры из данных низкотемпературной проводимости.

Интересный момент следует из приведенного сравнения: полученные разными методами результаты для Θ_D для кристаллических и аморфных сплавов оказываются сопоставимыми между собой. Таким образом, можно констатировать, что предельная частота в фононном спектре фактически определяется только составом сплава и слабо зависит от его структурного состояния. Можно сделать предположение, что на локальном уровне аморфное и кристаллическое полифазное состояние имеют общие структурные мотивы. Поскольку именно наименьший структурный "блок" или фрагмент локальной структуры определяет верхнюю моду в колебательном спектре фононных частот, то их структура / состав могут быть очень похожи или даже идентичны в обеих фазах, обеспечивая близкие значения Θ_D .



Рисунок 2.5 – Левая панель: изотермы электросопротивления быстрозакаленных кристаллических сплавов Cu-Zr. Правая панель: Оценка характеристической температуры Дебая Θ_D поликристаллических сплавов Cu-Zr при различных температурах в соответствии с формулой 2.2. Звездочками отмечены данные для аморфных сплавов аналогичного состава [196, 197, 204]

Помимо выше отмеченного сходства Θ_D между стеклом и полифазным кристаллом, также имеет место сильная температурная зависимость параметра, особенно для составов богатых медью. Аналогичное поведение было зафиксировано и для аморфных сплавов, в частности для состава $Cu_{33}Zr_{67}$ ($CuZr_2$) [196] установлено изменение Θ_D с 194 K до 292 K в интервале температур от 10 до 270 K (на рисунке 2.5 приведено только криогенное значение Θ_D). Одной из основных причин, обуславливающих аномальное увеличение параметра Дебая с температурой, является избыточная колебательная анизотропия. Вследствие чего в области низких температур (T < 100 K) Θ_D может изменяться аномальным образом как в случае ряда чистых металлов [195], так и для некоторых аморфных сплавов [196]. В нашем случае, наиболее аномальный ход изотерм Θ_D фиксируется для концентрации Zr менее 70 ат. %, и отклонение становится все более выраженным с увеличением содержания меди, что указывает на проявление сильного фононного ангармонизма в этих составах.

2.3.3 Теплофизические свойства сплавов Cu-Zr

Температурные зависимости теплопроводности $\lambda(T)$ образцов рассчитывали как произведение температуропроводности a(T), теплоемкости Cp(T) и плотности d(T). Термические характеристики (температуропроводность, теплоемкость) определяли методом лазерной вспышки на приборе Netzsch LFA 457 в интервале температур T = 300 – 500 К в вакууме с остаточным давлением 0.1 мПа. Измерения проводились ступенчато с шагом 25 К и изотермической выдержкой 15 минут при каждой температуре. Удельную теплоемкость сплавов при постоянном давлении (Cp) рассчитывали стандартным методом сравнения [205]. Для измерения плотности сплавов использовали гидростатическое взвешивание в этаноле. Изменение плотности образцов с температурой учитывали с помощью коэффициента объемного термического расширения. Последнее оценивалось по данным линейного теплового расширения, измеренным дилатометром Netzsch 402CD. Температурную зависимость плотности d(T) оценивали по выражению: d(T)=d_0/(1+3\alpha T), где d_0 – плотность при комнатной температуре (определяемая гидростатическим методом), а α – коэффициент линейного расширения. Неопределённость для значений температуропроводности, удельной теплоемкости и теплопроводности сплавов составляли $\pm 1\%$, $\pm 3\%$ и $\pm 5\%$ соответственно.



Рисунок 2.6 – Изотермы теплопроводности закаленных сплавов Cu-Zr. Вставка иллюстрирует термический коэффициент теплопроводности

Как известно, электропроводность и электронный вклад в теплопроводность хорошо коррелируют в случае металлических материалов, т. е. подчиняются закону Видемана–Франца. Для получения дополнительной информации об электронной структуре и электронном транспорте рассматриваемых сплавов мы определили теплопроводность в диапазоне температур 300–500 К. Изотермы λ показаны на рис. 2.6. Как видно из рисунка, теплопроводность сплавов слабо зависит при изменении доли циркония от 90 до 65 ат. %. В области, богатой Cu, свойство резко уменьшается с увеличением содержания меди. Термический коэффициент теплопроводности демонстрирует монотонную зависимость от концентрации Zr, см. вставку на рис. 2.6. Было обнаружено, что сплавы, богатые медью, показывают положительный температурный коэффициент, в то время как образцы, богатые цирконием - отрицательный. Как мы увидим ниже, рассматриваемая система не является магнитно упорядоченной, и, следовательно, позволяет опи-

состав	$\lambda,\mathrm{Bt}/(\mathrm{m}{\cdot}\mathrm{K})$	$\lambda_e,~{ m Bt}/({ m m\cdot K})$	$\lambda_{ph},~{ m Bt}/({ m M}{\cdot}{ m K})$	λ/λ_0
Cu ₅₆ Zr ₄₄	7.71	5.21	2.50	1.48
$Cu_{54}Zr_{46}$	7.93	5.12	2.81	1.55
$Cu_{52}Zr_{48}$	9.13	6.25	2.88	1.46
$\mathrm{Cu}_{50}\mathrm{Zr}_{50}$	9.19	7.41	1.78	1.24
$Cu_{48}Zr_{52}$	11.10	7.87	3.23	1.41
$Cu_{46}Zr_{54}$	11.43	9.69	1.74	1.18
$Cu_{40}Zr_{60}$	21.92	13.79	8.13	1.59
$Cu_{36}Zr_{64}$	27.73	18.24	9.49	1.52
$Cu_{33.4}Zr_{66.6}$	27.99	20.58	7.41	1.36
$Cu_{30}Zr_{70}$	32.93	19.72	13.21	1.67
$Cu_{27.5}Zr_{72.5}$	26.73	16.81	9.92	1.59
$Cu_{25}Zr_{75}$	29.73	16.70	13.03	1.78
$Cu_{20}Zr_{80}$	27.98	17.82	10.16	1.57
$\mathrm{Cu}_{10}\mathrm{Zr}_{90}$	28.53	14.12	14.41	2.02

Таблица 2.4 – Значения теплопроводности (λ) и коэффициента Лоренца ($L/L_0 = \lambda/\lambda_e$) при температуре T = 300 для изученных композиций сплавов Cu-Zr

сывать экспериментальную тепловую проводимость при комнатной температуре как сумму только электронных и фононных вкладов ($\lambda = \lambda_e + \lambda_{ph}$). Также было рассчитано отношение Лоренца $L/L_0 = \lambda/\lambda_e$ для оценки фононно-электронных вкладов в транспортных свойствах сплавов. Все эти характеристики приведены в таблице 2.4.

Из полученных результатов следует, что фононнонный вклад λ_{ph} в общую теплопроводность сплавов составляет порядка 15–50 %. Как видно из таблицы 2.4, этот вклад монотонно увеличивается с увеличением содержания циркония. Составы богатые цирконием, демонстрируют самые сильные отклонения от закона Видемана-Франца. Как известно, этот закон в целом справедлив для высоких температур, особенно вблизи точки плавления. Отметим, что температуры плавления исследуемых сплавов изменяются в широком диапазоне 1200–1600 К. Очевидно, что наиболее высокие температуры ликвидуса имеют составы, богатые цирконием, см. рисунок 2.1. Поэтому можно сделать вывод, что наибольшие значения числа Лоренца соответствуют составам с высокими точками плавления. Из полученных данных мы видим, что концентрационная зависимость отношения L/L_0 удовлетворительно следует этой закономерности. Но следует также указать на некоторые важные факторы, объясняющие большую долю фононного вклада в теплопроводность сплавов, помимо указанной выше причины. Рассматриваемая система характеризуется сильным химическим взаимодействием между компонентами сплава, и, следовательно, мы наблюдаем несколько пониженную плотность электронных носителей. Другой причиной большой решеточной составляющей и низкой теплопроводности является существенно неравновесное состояние структуры полученных поликристаллических сплавов, особенно для стеклообразующих составов. Кроме того, как будет показано далее, в исследуемой системе выявлен аномальный фононный ангармонизм. Заметим, что теплопроводность идеального кристалла в чисто гармоническом случае была бы бесконечной, т.е. в такой ситуации фононы вообще бы

не взаимодействовали. Но мы наблюдаем обратную картину: теплопроводность сплавов сверхнизкая, и, следовательно, неупругое фонон-фононное рассеяние, вероятно, аномально велико.

2.3.4 Магнитные характеристики бинарных сплавов Cu-Zr

Магнитная восприимчивость (полученная на приборе Cryogenic VSM CFS-9T-CVTI) сплавов Cu-Zr при комнатной температуре в зависимости от содержания циркония представлена на рисунке 2.7. Как показано на графике, все составы Cu-Zr характеризуются слабой положительной восприимчивостью, которая в заметной степени зависит от концентрации циркония. Для анализа зависимости χ от состава определим индивидуальные вклады в общую восприимчивость и рассчитем электронную плотность состояний на уровне Ферми (DOS).



Рисунок 2.7 – Магнитная восприимчивость поликристаллических сплавов Cu-Zr (желтые круги) при комнатной температуре в зависимости от содержания циркония. Синяя сплошная линия, построенная по уравнению, приведенного в работе [186], показывает восприимчивость стеклообразных сплавов. Красная двойная стрелка иллюстрирует область стеклообразования в системе

Насколько нам известно, магнитные свойства аморфных сплавов Cu-Zr в основном определяются электронами проводимости и вкладом Ван Флека [186, 206–210], т.е. атомы циркония и меди не имеют локализованных магнитных моментов, а их *d*-уровни полностью заполнены. Поскольку восприимчивости кристаллических и аморфных сплавов Cu-Zr в некоторой степени сопоставимы, мы использовали аддитивный подход, ранее примененный для описания экспериментальных данных для стеклообразного состояния [186]. Следовательно, магнетизм в сплавах рассматривается как суперпозиция индивидуальных спиновых и орбитальных вкладов. В этом случае общая восприимчивость кристаллических сплавов может быть записана как:

$$\chi_{tot} = \chi_p + \chi_L + \chi_{core} + \chi_{VV}, \qquad (2.6)$$

где χ_p и χ_L — восприимчивости Паули и Ландау, χ_{core} — диамагнитная (ланжевеновский вклад) восприимчивость, χ_{VV} — ван-флековский парамагнитный вклад. Спиновый вклад Паули определяется известным соотношением:

$$\chi_p = 2\mu_B^2 n(E_F)S,\tag{2.7}$$

где S — фактор усиления Стонера и $n(E_F)$ - плотность электронных состояний (DOS) на уровне Ферми. Было обнаружено, что параметр Стонера изменяется в диапазоне 1.3-1.7 для сплавов Cu-Zr [186, 206, 208, 210]. Маньковский и соавторы [186] рассчитали S-фактор в широком интервале концентраций 0–70 ат. % Zr, и мы использовали эти расчеты для оценки повышенной восприимчивости Паули, χ_p . Другой вклад от валентных электронов, восприимчивость Ландау, была взята как для случая свободных электронов как $\chi_L=$ -1/3 χ_p . Для учета вклада Ланжевена мы использовали соответствующие значения основных восприимчивостей меди ($\chi_{core}({
m Cu})=$ - $19\cdot 10^{-6}$ эме/моль) и циркония $(\chi_{core}(\mathrm{Zr}) = -36 \cdot 10^{-6}$ эме/моль), рассчитанные Банхартом и др. [211]. Восприимчивость Ван Флека для циркония весьма значительна в сплавах Cu-Zr, но ее значения, определенные многими авторами, отличаются друг от друга на целых 270% [186, 207, 209, 212, 213]. Мы считаем, что более обоснованное значение вклада Ван Флека циркония дано Маньковским и др. [186], а именно, $\chi_{VV}({
m Zr})=60\cdot 10^{-6}$ эме/моль; данная оценка и использовалась в нашем анализе. Парамагнитная восприимчивость Ван Флека для меди часто считается незначительной, и поэтому ее обычно игнорируют. Но согласно расчетам [186] значение этого вклада сопоставимо с его общей восприимчивостью. Этот вклад также был учтен в анализе экспериментальной восприимчивости.

Все вышеупомянутые вклады (χ_L , χ_{core} и χ_{VV}) от атомов циркония и меди были рассчитаны аддитивным способом в соответствии с их атомными долями в каждом сплаве, а затем они были вычтены из экспериментальной восприимчивости, чтобы получить χ_p . Полученное таким способом значение χ_p , а также фактор Стонера [186] мы использовали для расчета DOS с помощью ур-я 2.7. Изменение DOS в зависимости от содержания Zr показано на рисунке 2.8. Мы видим, что наши расчетные значения хорошо согласуются с определенными Глимуа и др. [209] для интерметаллидов Cu-Zr. Кроме того, в график включены DOS для стеклообразных сплавов Cu-Zr [214], а также область наилучшей стеклообразующей способности. Видно, что кристаллические составы, склонные к образованию аморфного состояния, характеризуются аномально большими значениями DOS, сопоставимыми с таковыми для аморфного состояния. При этом в области высокого GFA кривая DOS имеет плавную зависимость без пиков в пределах погрешностей, тогда как фазовый состав соответствующих сплавов различен, см. табл. 2.1. Это означает, что электронная структура сплавов слабо коррелирует с их



Рисунок 2.8 – Электронная плотность состояний (DOS) вблизи уровня Ферми 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 [206]. Красные квадраты — данные DOS для аморфных сплавов [216]. Синие треугольники указывают составы, формирующие объемноаморфное состояние (BMG составы) в соответствии с данными работ [31, 71]. Красная двойная стрелка иллюстрирует общую область относительно легкой аморфизации в системе

кристаллической структурой. Такое поведение можно объяснить особенностями химического взаимодействия компонентов сплава в системе Cu-Zr [215].

Другим интересным аспектом кривой DOS является локальный минимум, наблюдаемый вблизи 70 ат. % циркония, что соответствует соединению CuZr₂. Этот результат согласуется с теоретическими расчетами, выполненными Хасегава и др. [177] и Джинлиан Ду и др. [178], где в электронной структуре интерметаллида обнаружена выраженная псевдощель на уровне Ферми. Следует отметить, что предсказания, сделанные Джинлиан Ду [178], где соединение CuZr₂ рассматривалось как полупроводник, резко контрастируют с нашими экспериментальными результатами. Как следует из эксперимента, см. рис. 2.5, это соединение имеет лучшую электрическую проводимостью среди изученных сплавов системы Cu-Zr.

2.3.5 Фононный ангармонизм и GFA сплавов Cu-Zr

Как обсуждалось выше, стеклообразующие сплавы Cu-Zr демонстрируют аномальные физические свойства по сравнению с другими составами сплавов. Показано, что аппроксимация данных по электрическому сопротивлению стандартной теорией Блоха-Грюнайзена не обеспечивает адекватной сходимости. Для точного описания экс-

периментальных данных нам приходится использовать значительные ангармонические поправки к формуле удельного сопротивления. Другим явным проявлением значительной фононной ангармоничности является то, что рассматриваемые сплавы, особенно составы с высоким GFA, демонстрируют сверхнизкую теплопроводность, что, повидимому, являются результатом сильного фонон-фононного рассеяния. Наблюдаемые ангармонические эффекты в системе Cu-Zr довольно велики по сравнению со многими чистыми металлами и металлическими сплавами [217]. Чтобы оценить величину эффектов ангармонизма в сплавах Cu-Zr, рассмотрим поведение теплового расширения (КТР), термический коэффициент α в уравнении 2.2, а также ангармонический член в фононной удельной теплоемкости. Все эти величины напрямую связаны с параметром Грюнайзена [199, 200, 203]. К сожалению, у нас нет возможности напрямую рассчитать этот фактор для сплавов, поскольку некоторые требуемые упругие константы неизвестны, а сами сплавы являются полифазными материалами. Поскольку эти константы в соответствующих формулах одинаковы, мы можем получить только качественные зависимости указанного критерия. Однако этого достаточно, чтобы оценить масштаб отклонения наблюдаемых экспериментальных результатов от ожидаемых в рамках классической гармонической теории.

Для начала проанализируем поведение теплоемкости сплавов и попытаемся извлечь ангармонический фононный вклад, принимая во внимание следующие соображения: сплавы Cu-Zr являются немагнитными металлическими проводниками, общая теплоемкость которых может быть описана выражением вида:

$$C(T) = C_{ph}(T) + C_{el}(T) + C_{anh}(T) = 9N_A k_B \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \times \int_{0}^{\Theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx + \gamma_e T + \beta T, \quad (2.8)$$

где первый член – гармонический фононный вклад, второй – электронный вклад, третий – ангармонический фононный вклад [218], N_A и k_B – постоянные Авогадро и Больцмана, Θ_D – характеристическая температура Дебая, γ_e – коэффициент удельной теплоемкости электронов, а β – ангармоническая константа, напрямую связанная с параметром Грюнайзена [203].

При повышенных температурах гармонический фононный вклад имеет асимптотику 3R, т.е. теплоемкость твердого тела стремится к значению Дюлонга-Пти (24.93 Дж/(моль·K)) при $T \gg \Theta_D$. Таким образом, формулу 2.8 можно упростить к следующему виду:

$$C(T) = 3R + \gamma_e T + \beta T = 3R + (\gamma_e + \beta)T, \qquad (2.9)$$

где коэффициент электронной теплоемкост
и γ_e можно рассчитать с помощью извест-

ного соотношения:

$$\gamma_e = \frac{\pi^2 k_B^2 n(E_F) N_A (1 + \lambda_{e-ph})}{3\bar{e}},$$
(2.10)

где \bar{e} — элементарный заряд, λ_{e-ph} — константа электрон-фононного взаимодействия. Последний параметр обычно равен примерно 0.4 в случае многих металлов и сплавов [187, 203, 217]. Согласно результатам [206–210] эта величина для аморфных сплавов Cu-Zr близка к указанному выше значению. Мы использовали $\lambda_{e-ph} = 0.4$ и значения DOS, полученные из анализа магнитной восприимчивости для расчета коэффициентов γ_e .

Было обнаружено, что теплоемкость, рассчитанная без учета члена β T, принимает значения С(Т), которые ниже экспериментальных данных на 2–2.5 Дж/(моль·К). Наблюдаемая избыточная теплоемкость сплавов, вероятно, обусловлена негармоническими колебаниями решетки. Поэтому ангармонический член ВТ должен быть включен для более точного описания экспериментальных данных. Удельная теплоемкость исследованных сплавов была аппроксимирована с помощью уравнений 2.9 и 2.10 в диапазоне температур 300–400 К. Извлеченные ангармонические константы β для составов Cu-Zr представлены на рис. 2.9. На рисунке все величины, связанные с фононной ангармоничностью (или с параметром Грюнайзена), проиллюстрированы вместе как функции содержания циркония. На рис. 2.9 можно видеть, что значения коэффициентов lpha (из данных по электросопротивлению), *β* и KTP монотонно увеличиваются с ростом концентрации меди, а композиционное поведение этих кривых практически идентично, т.е. данные термические характеристики, связанные с фононной ангармоничностью системы, изменяются согласованно. Необходимо отметить, что аномальное увеличение ангармонических эффектов приходится на концентрационную область составов от 75 до 40 ат. % Zr.

Из полученных результатов следует, что концентрационный диапазон, в котором мы наблюдаем аномальную ангармоничность, соответствует стеклообразующим составам. Для качественного объяснения выявленной корреляции рассмотрим следующую феноменологическую концепцию. 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 неравновесное структурное состояние. Сплавы Cu-Zr, имеющие тенденцию к образованию стеклообразного состояния, характеризуются нетривиальным химическим взаимодействием между компонентами сплава. Вывод о специфической химической связи подтверждается аномально повышенными значениями электронной плотности состояний (DOS), выявленными для этих составов. При



Рисунок 2.9 – Концентрационные зависимости параметров α (красные звездочки - экспериментальные данные; красная пунктирная линия дана для наглядности), β (синие открытые кружки) и КТР (сплошная серая линия)

этом расплавы сплавов демонстрируют большую вязкость, пониженные коэффициенты диффузии, а следовательно, процессы кристаллизации протекают медленно. Таким образом, при высокой скорости охлаждения мы получаем сильно деформированную кристаллическую структуру 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 Сu-Zr и их тенденцией к формированию аморфного состояния.

Таким образом, опираясь на полученные результаты мы можем констатировать, что изучение стеклообразующих систем в кристаллическом состоянии является полезным и, вероятно, универсальным инструментом для извлечения дополнительной информации относительно природы аморфизации такого рода металлических материалов.

2.4 Высокоэнтропийная система Cu-Zr-Ni-Ti

Далее остановимся на анализе высокоэнтропийного состава CuNiZrTi, полученного путем комплексного замещения бинарного сплава CuZr. Относительно выбора композиции ВЭС следует отметить следующие обстоятельства. Общепринятый подход для получения ВЭС предполагает использование в составе химически подобных элементов, не образующих между собой интерметаллических соединений. Такая схема замещения элементов позволяет получать сплавы, для которых многокомпонентный твердый раствор более стабилен, чем смесь нескольких интерметаллических фаз. Из-за высокой конфигурационной энтропии диффузионные процессы существенно замедлены, что в случае аморфных систем позволяет получать стеклообразное состояние при охлаждения расплава с относительно низкими скоростями. Используя этот подход, были разработаны многие высокоэнтропийные металлические стекла [76–79, 219–226]. Та же идея может быть применена и для систем на основе Cu-Zr. Например, в частности, мы можем заменить медь и цирконий в сплаве Cu₅₀Zr₅₀ на элементы, которые не образуют с ними интерметаллических соединений. Наиболее перспективными кандидатами для таких систем являются сплавы $(Cu_{100-x}Ni_x)_{0.5}(Zr_{100-y}Ti_y)_{0.5}$, поскольку обе системы Cu-Ni и Zr-Ti демонстрируют неограниченную растворимость компонентов. Среди возможных композиций сплавов CuNiZrTi обладает максимальной конфигурационной энтропией смешения. Можно ожидать, что эквиатомный состав будет сочетать уникальные свойства бинарного сплава Cu₅₀Zr₅₀ с эффектами высокой конфигурационной энтропии, свойственными для ВЭС. В частности, по аналогии с выше упомянутыми системами, можно ожидать, что стеклообразующая способность (GFA) сплава CuNiZrTi будет выше, чем у бинарного сплава CuZr.

Таким образом, прямое сравнение структуры и свойств эквиатомных сплавов CuZr и CuZrNiTi представляет особый интерес как для понимания природы GFA в такого рода системах, так и в целом формирования металлических стекол в материалах на основе бинара CuZr. Здесь мы рассматриваем эти вопросы посредством анализа транспортных свойств рассматриваемых систем. Как известно, электрическая проводимость и теплопроводность металлического твердого тела очень чувствительны не только к его составу, но также к его структуре и микроструктуре. Таким образом, сравнительное исследование электронных и транспортных свойств в данной паре составов позволит проследить эффекты комплексного замещения на процессы структурообразования, механизмы переноса тепла и заряда, а также выявить особенности стеклообразования в многокомпонентной системе. Далее будем рассмотривать электронный транспорт в эквиатомном высокоэнтропийном сплаве CuZrNiTi и проводить сравнительный анализ с аналогичными параметрами бинарного сплава Cu₅₀Zr₅₀.

2.4.1 Структура и микроструктура CuNiZrTi

Проанализируем структурное состояние полученных в различных условиях образцов данной системы. Дифракционные картины для быстрозакаленного сплава CuZrNiTi (закалка методом вакуумного литья в медную изложницу сечением ø 3 мм) показаны на рис. 2.10, которые выявляют композитную структуру материала. В частности имеет место преобладающее количество аморфной фазы, о чем свидетельствует протяженное широкое рентгеновское гало, на фоне которого фиксируются широкие пики от кристаллической структуры, идентифицированные как несовершенная кубическая фаза пр. группы *Pm-3m*, а также дополнительный рефлекс от неизвестной фазы.



Рисунок 2.10 – Дифракционная картина закаленного сплава Cu-Zr-Ni-Ti. На вставке показана деконволюция рентгеновских пиков

Разложение рентгеновского спектра на дифракционные максимумы (деконволюция) выполнено в диапазоне $2\Theta = 22{\text -}55^{0}$. Результат разложения представлен на вставке рисунка 2.10. Перед разложением были выполнены следующие процедуры: сглаживание, отделение и вычитание фона, выделение и вычитание CuK α_2 линии. Две узкие линии соответствуют двум кристаллическим фазам. Первая узкая линия, находящаяся в $2\Theta = 37.67^{0}$, принадлежит фазе, определить которую не представляется возможным принимая во внимание вероятность образования различных твердых растворов с различным соотношением элементов, а также формирования оксидных включении. Согласно результатам электронной микроскопии, неидентифицируемая фаза, скорее всего, соответствует оксидным включениям. Второй узкий максимум, находящийся в $2\Theta = 39.89^{0}$, однозначно определяется как брэгговский пик $\{110\}$ кубической фазы Pm-3m. Широкий максимум (гало) в $2\Theta = 40.12^{0}$ принадлежит аморфной фазе. Массовые фракции кристаллических и аморфной фаз, определенные по соотношению интегральных интенсивностей рентгеновских максимумов (вставка рис. 2.10), составили: неизвестная фаза (оксид) ~ 2 мас. %, кубическая Pm- $3m \sim 20$ мас. %, аморфная фаза ~ 78 мас. %.

Присутствие существенной доли аморфной фазы в четверной системе CuZrNiTi по сравнению со стартовым бинарным сплавом, см. рис. 2.2, указывает на его повышенную склонность к формированию аморфного состояния. Данный результат, усиление GFA при легировании / элементном замещении, представляется вполне ожидаемым в случае подобных комплексных систем, и как упомянуто выше, экспериментально подтвержден на множестве аналогичных систем. Но здесь нас интересует не сам факт высокого GFA, а внутренняя природа такой склонности и механизмы, определяющие относительную легкость стеклования. Поэтому, как и для бинарной системы CuZr, далее будем рассматривать поведение теплофизических и транспортных свойств неравновесного многокомпонентного сплава в сравнении с его бинарным аналогом, а также разберем особенности транспорта в CuZrNiTi в равновесном состоянии.



Рисунок 2.11 – Рентгеновская дифракционная картина отожженных при различных условиях образцов сплавов Cu-Zr-Ni-Ti: а – образец S1, b – образец S2, см. комментарии в тексте

Следующим этапом было получение и аттестация равновесных кристаллических образцов системы CuZrNiTi. Зачастую процессы релаксации в стеклообразующей системе затруднены и получение равновесного состояния требует приложения значительных температур и временных экспозиций. Чтобы проанализировать, как релаксирует кристаллическая структура сплава, и убедиться, что равновесное состояние действительно достигнуто, мы проводим двухступенчатый отжиг свежеприготовленного образца. После первой термической обработки (S1) – когда образец нагревался до 1200 K, а затем быстро охлаждался (30 К/мин) до комнатной температуры – в структуре сплава были обнаружены только две фазы. Это орторомбическая (пространственная группа Pbca) и гексагональная (уд. г. *P6*₃/mmc) кристаллические фазы. Идентичные кристаллические структуры были обнаружены после второго отжига (S2) (нагрев до 870 К с последующим медленным охлаждением со скоростью 3 К/мин). Похожие структурные состояния образцов подразумевают, что для достижения равновесного состояния в этой системе не требуется очень длительного отжига (например, 10–100 ч) с последующим медленным охлаждением. Объемные доли выявленных фаз и параметры их решеток несколько различаются для условий термообработки S1 и S2. Для S1 доминирует гексагональная фаза, тогда как для S2 обе обнаруженные структуры находятся в почти равном соотношении (но гексагональная преобладает незначительно). На основании результатов рентгеновской дифракции мы делаем вывод, что образец S2 полностью гомогенизирован, достигнуто равновесное состояние. В дальнейшем при обсуждении результатов для отрелаксированного (равновесного) состояния сплава CuZrNiTi будем иметь ввиду образец S2, ссылаясь на него как "отожженный".

Таблица 2.5 – Фазовый состав и структурные данные закаленных и отожженных сплавов Cu-Zr и Cu-Zr-Ni-Ti. Условия синтеза: для состава $Cu_{50}Zr_{50}$ as-cast - литое состояние и отж - отжиг при температуре 1100 К в течение 3 ч., см. детали в работе Быкова В.А. и др. [227]; *зкл* - закалка в медную изложницу сечением ø 3 мм методом вакуумного литья; отжс-1 кратковременный (~ 5 мин) отжиг при 1200 К с последующим быстрым охлаждением при скорости 30 К/мин; отжс-2 - дополнительный отжиг при температуре 870 К (~ 30 мин) с последующим охлаждением при 3 К/мин

Состав, ат. %	синтез	пр. группа	структурные параметры					
			a, Å	b, Å	c, Å	β , ⁰		
$\mathrm{Cu}_{50}\mathrm{Zr}_{50}$	as-cast	$P2_1m$	3.310(4)	4.1139(4)	5.337(7)	102.7(1)		
		Cm	6.417(7)	8.535(8)	5.743(9)	108.1(1)		
Cu ₅₀ Zr ₅₀ , [227]	отж	C2/ca	12.6867(7)	9.3875(4)	9.3781(4)	-		
		I4/mmm	3.2422(8)	-	11.1420(2)	-		
	зкл	аморф	-	-	-	-		
0 u25 ZI 251 125 I 125		$Pm\bar{3}m$	3.176(2)	-	-	-		
$Cu_{25}Zr_{25}Ni_{25}Ti_{25}$	отж-1	Pbca	12.417(4)	9.1999(3)	9.143(5)	-		
		$P extsf{ heta_3}/mmc$	5.147(1)	-	8.353(4)	-		
$\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	отж-2	Pbca	12.359(7)	9.186(3)	9.066(4)	-		
		$P extsf{6}_3/mmc$	5.120(1)	-	8.325(4)	-		

Структурные параметры, извлеченные из дифракционных данных для обоих рассматриваемых образцов, собраны в таблице 2.5. Видно, что фазовый состав принципиально различается для каждой системы как в закаленном, так и в отожженном состояниях. Единственное принципиальное сходство - количество и примерное соотношение фаз. Исключая примесные включения, вероятно, оксидного характера, оба сплава характеризуются присутствием двух кристаллических фаз, сосуществующих в примерно равном соотношении. Этот момент является принципиально важным обстоятельством для дальнейшей дискуссии о механизмах стеклования в этих металлических системах.



Рисунок 2.12 – Микроструктура закаленных сплавов и отожженных Cu-Zr-Ni-Ti: верхний ряд - закаленное состояние, нижний ряд - отожженное

Касательно особенностей микроструктуры полученных сплавов CuZrNiTi, были получены микроснимки поверхностей слитков закаленных и отожженных образцов, приведенные на рисунке. 2.12. Анализ закаленного состояния выявил гомогенную аморфную матрицу (серое поле) с включениями кристаллической фазы (темные вкрапления различной геометрической формы); дополнительных фаз на поверхности шлифа не выявлено. Паразитная фаза, выявленная по результатам дифракционного анализа идентифицирована как оксидная примесь, существование этой фазы не обнаруживается СЭМ и энергодисперсионным анализом, что является довольно общей проблемой данных систем [228]. Размер кристаллитов в аморфной матрице не превышает 1 - 2 мкм. Изображения СЭМ проанализировали с помощью пакета визуализации Carl Zeiss. Доля кристаллической фазы составила около 20–25 %, что согласуется со степенью оценкой по данным рентгеновской дифракции. Микрофотографии поверхностей отожженного образца также подтверждают существование двух отдельных фаз. Сканирование показало, что светлые области на снимках СЭМ соответствуют гексагональной фазе $P6_3/mmc$, доля которой немного выше согласно данным рентгеновского анализа, а темные поля на изображениях - орторомбическая фаза *Pbca*. Количественные доли выявленных фаз составили 57 % ($P6_3/mmc$) и 43 % (*Pbca*), соответственно. Эти оценки хорошо согласуются с результатами XRD. Анализ EDX кристаллических фаз показал, что химические элементы распределены в слегка неравных пропорциях. Химический состав для гексагональной фазы определен как $Cu_{31.9}Zr_{30.5}Ni_{22.1}Ti_{15.5}$ и для орторомбической фазы как $Cu_{23.8}Zr_{27.0}Ni_{24.1}Ti_{25.1}$. Общий химический состав сплава соответствует номинальному в пределах погрешности измерения, т.е. близок к эквимолярному соотношению.

2.4.2 Теплофизические свойства CuNiZrTi

Образцы сплава CuNiZrTi были протестированы методом ДСК при различных скоростях охлаждения/нагрева для определения температур структурных / фазовых превращений, см. рисунок 2.13. Для закаленного образца, представляющего собой композит стекло/кристалл, мы видим двухступенчатую кристаллизацию в интервале 756 -819 К, а также релаксационные процессы, связанные трансформацией неравновесных фаз. Для отожженного образца термический анализ был выполнен ходе нагрева и охлаждения. Было обнаружено несколько термических реакций при 1066, 1197, 1234 и 1270 К (см. рис.2.136). Анализируя полученные экспериментальные данные, мы утверждаем, что первая из них, вероятно, является эвтектоидным превращением: $Pbca + P6_3/mmc \leftrightarrow$ кубическая B2 ($Pm\bar{3}m$). Действительно, как следует из данных рентгеновской дифракции (таблица 2.5), закаленный образец содержит кубическую фазу B2, но отожженный представляет собой смесь орторомбической Pbca и гексагональной $P6_3/mmc$ фаз.

Поскольку фаза B2 образуется при высоких температурах (см. пик при T = 1066 K на рис.2.13-б), она должна распадаться на равновесные при более низких температурах (см. пик при T = 982 K на рис.2.13-б). Однако при быстром охлаждении эвтектоидный распад кинетически подавляется, и поэтому мы наблюдаем фазу B2 в закаленном образце. Описанная ситуация аналогична той, что наблюдается в бинарных сплавах CuZr [227], и наблюдаемые температуры эвтектоидного превращения очень близки для обеих систем. Вторая (1197 K) и последняя (1270 K) температуры, вероятно, соответствуют точкам солидус и ликвидус. Третий переход, наблюдаемый при 1234 K, вероятно, является еще одной перитектической реакцией, но данное утверждение требует дополнительных уточняющих исследований. В дальнейшем нас интересует температурная область примерно до 1100 K, следовательно, протекающие в сплаве высокотемпературные превращения не будут представлять значимого интереса для последующего



Рисунок 2.13 – ДСК-кривые для закаленных и отожженных сплавов, измеренные при скорости 10 К/мин. Панель (а) – данные для закаленного сплава, панель (б) – результаты для отожженного образца

анализа системы.

На рис. 2.14 показаны температурные зависимости теплопроводности λ как для закаленных, так и для отожженных образцов сплава CuZrNiTi. Для закаленного образца можно выделить три особых области при температурах 755 К (T₁), 850 К (T₂) и 1070 К (T₃). Первая и вторая, вероятно, связаны с началом и концом кристаллизации соответственно. Третья аномалия при T₃ соответствует твердофазной эвтектоидной реакции, обсуждавшейся выше. Отметим, что этот фазовый переход происходит при одной и той же температуре для обоих образцов. Положения всех выявленных аномалий хорошо согласуются с результатами ДСК. Закаленный сплав демонстрирует более высокие значения теплопроводности, чем отожженный. Абсолютные значения λ очень низкие по сравнению с таковыми для чистых компонентов. Однако они сопоставимы по амплитуде с таковыми, которые обычно наблюдаются в многокомпонентных металлических сплавах [229–232].

Удельная теплоемкость (C_p) и плотность (d) были также экспериментально получены как для отожженных, так и для закаленных образцов. Интересно, что оба свойства оказываются менее чувствительными к структурному состоянию образцов; разница между их значениями, полученными для закаленных и отожженных образцов, не превышает экспериментальной погрешности. Температурные зависимости этих характеристик для отожженного образца представлены на рис. 2.14. В исследованном диапазоне температур наблюдается единственный фазовый переход при 1070 К. При этой



Рисунок 2.14 – Теплопроводность закаленных и отожженных сплавов CuZrNiTi в зависимости от температуры. T₁, T₂ и T₂ – температуры превращений. Температурные зависимости плотности и теплоемкости отожженного сплава CuZrNiTi

температуре наблюдается скачок плотности примерно на 1 %. Наблюдаемое изменение плотности при фазовом переходе несколько больше, чем выявленное в бинарном сплаве CuZr при эвтектоидной реакции [75]. Превращение при 1070 К, очевидно, является переходом первого рода, как видно из температурной зависимости удельной теплоемкости.

2.4.3 Электронные транспортные свойства CuNiZrTi и CuZr

Первым шагом в анализе электронных характеристик сплава CuZrNiTi было изучение его магнитных свойств, поскольку в составе материала присутствует высокая концентрация никеля, что могло спровоцировать формирование магнитного порядка или сильного парамагнитного отклика. С целью выявления магнитной природы материала была определена намагниченность образцов при разных температурах и магнитных полях. Измерения показали, что закаленные и отожженные образцы являются слабыми парамагнетиками во всем измеренном диапазоне температур. Магнитная восприимчивость при комнатной температуре для обоих образцов показана в таблице 2.6, где соответствующие данные для бинарного сплава CuZr также приведены в для сравнения. Стоит обратить внимание, что восприимчивость χ сплава CuZrNiTi сопоставима с восприимчивостью чистого циркония ($\chi = 1.3 \cdot 10^{-6}$ см $^3/\Gamma$) и титана ($\chi = 3.2 \cdot 10^{-6}$ см³/г). На основании результатов можно сделать вывод, что любые магнитные вклады от никеля в физические свойства сплава CuZrNiTi пренебрежимо малы. Таким образом, можно сделать вывод, что нет необходимости в учете магнитных вкладов при описании транспортных свойств данной системе, в частности, при интерпретации поведения теплопроводности или удельного электрического сопротивления.

Температурные изменения удельного сопротивления (ρ) образцов показаны на рис. 2.15. Мы видим, что удельное сопротивление закаленных и отожженных образцов изменяется с температурой совершенно по-разному. Закаленный образец демонстри-



Рисунок 2.15 – Температурные зависимости удельного электрического сопротивления закаленных (нижняя панель) и отожженных (верхняя панель) сплавов CuZrNiTi. Двойные стрелки указывают на общие изменения величин удельного сопротивления во всем диапазоне температур. В легенде к рисунку использованные сокращения *BG fit* и *Exp fit* означают результаты аппроксимации модифицированной моделью Блоха-Грюнайзена (2.3) и уравнением 2.11, соответственно

рует нетипичную для металлов температурную зависимость удельного сопротивления $\rho(T)$, в то время как отожженный образец демонстрирует металлический характер $\rho(T)$. Кроме того, отожженный сплав имеет большие абсолютные значения ρ по сравнению с его закаленным состоянием. Очевидной причиной такого поведения является сильное различие кристаллических структур для обоих образцов (см. данные рентгеновской дифракции, Таб. 2.5). Другой интересный факт: в обоих образцах наблюдаются очень малые изменения свойства с температурой. Как показано двойными стрелками на рис. 2.15, оно не превышает 9 % для закаленного сплава и 3.5 % - для отожженного во всем диапазоне температур. Весьма вероятно, что этот эффект обусловлен как искаженной кристаллической структурой образцов, так и специфической микроструктурой, эффекты от которой будут рассмотрены ниже. При сильном разупорядочении структуры длина свободного пробега электрона может быть сравнима с межатомным расстоянием, поэтому его сопротивление слабо зависит от температуры, что обычно наблюдается в большинстве металлических стекол.

Для обоих образцов температурные зависимости сопротивления представляют собой плавные кривые без скачков и изломов. В интервале 310–50 К оба образца демонстрируют монотонные температурные зависимости, имеющие качественно разный характер: сопротивление уменьшается с ростом температуры для закаленного сплава, но увеличивается для отожженного. В интервале 4–50 К наблюдается более сложное поведение. На $\rho(T)$ наблюдается слабый экстремум вблизи 25 К. Вблизи этой температуры сопротивление меняется в пределах погрешности измерения. Вероятно, эти низкотемпе-

нитной восприимчивости $\chi_{exp},$ определенные при температуре 300 К							
состав	$\rho_0, \ \mu\Omega cm$	A, $\cdot 10^4$	α	Θ_0, K	$\lambda_{exp},\mathrm{Bt}/(\mathrm{m}{\cdot}\mathrm{K})$	$\chi_{exp},~{ m cm}^3/{ m r}$	
CuZr - зкл	11	6.5	0.20	170	9.19	$9.9 \cdot 10^{-7}$	
CuZr - отж	7	5.4	0.18	180	13.89	$8.5 \cdot 10^{-7}$	
CuZrNiTi - зкл	_	_	_	_	6.45	$2.5 \cdot 10^{-6}$	

0.09

280

0.85

CuZrNiTi - отж

170

 $1.6 \cdot 10^{-6}$

7.85

Таблица 2.6 – Электронные параметры закаленных и отожженных сплавов CuZrNiTi и CuZr: $\rho_0, A, \alpha, \Theta_0$ согласно ур-ю 2.3, а также экспериментальные значения теплопроводности λ_{exp} и магнитной восприимчивости χ_{exp} , определенные при температуре 300 К

ратурные особенности обусловлены эффектом Кондо, а значит, связаны с магнитными примесями, подобно тому что наблюдается в случае бинарных сплавов Cu-Zr (см. рис. 2.4), где аналогичный экстремум обусловлен влиянием примесей магнитных элементов, таких как кобальт, никель и железо [6, 7]. Общий уровень загрязнения неконтролируемыми примесями в обеих системах составлял порядка 0.06–0.07 мас. %, что является более чем достаточным для возникновения аномалии Кондо в немагнитной системе, что и фиксируется в низкотемпературном эксперименте.

Как упоминалось выше, отожженный сплав CuZrNiTi демонстрирует металлический характер зависимости $\rho(T)$. Для аппроксимации таких зависимостей обычно применяется стандартная модель Блоха–Грюнайзена. Однако в классическом варианте этот подход не позволяет адекватно описать экспериментально полученную кривую $\rho(T)$, как и в ситуации с бинарной системой CuZr [6, 7]. Для описания четырехкомпонентной системы был применен аналогичный подход, что и в случае бинарных сплавов Cu-Zr, т.е. в уравнение Блоха–Грюнайзена 2.3 параметр Дебая был введен как линейно зависящая от температуры функция 2.2. Единственное отличие - вклад Кондо был исключен (принят нулю) из формулы 2.3, поскольку роль в общее поведение сопротивление, особенно при повышенных температурах, фактически отсутствует. Аппроксимация с помощью ф-лы 2.3 для отожженного образца CuZrNiTi показывает высокую сходимость с экспериментом (рис. 2.4) с коэффициентами, приведенными в таблице 2.6.

Интересную картину проводимости показал закаленный сплав CuZrNiTi, которая является нетипичной для металлической системы. Выше 150 К $\rho(T)$ имеет экспоненциальный вид, но при T < 150 К она обнаруживает немонотонное поведение с максимумом при 25 К. Низкотемпературное поведение кривой сопротивления можно объяснить специфическими электрон-фононными взаимодействиями, возникающих вследствие наличия локального минимума на дисперсионных кривых фононного спектра (PDOS) (т.н. "ротонный минимум") в области малых длин волн, как предполагается авторами данной модели [233]. С другой стороны, низкотемпературную особенность на кривой сопротивления вблизи 25 К можно трактовать как аномалию типа Кондо, которая, вероятно, вызвана примесными элементами, особенно магнитными. Весьма вероятно, что все упомянутые факторы имеют место и вносят кооперативный вклад в общее немонотонное поведение сопротивления закаленного сплава CuZrNiTi.

Выше 150 К, отрицательный температурный коэффициент $\rho(T)$, вероятно, возникает вследствие высокой дефектности материала и формирования состояния Иоффе-Регеля, т.е. ситуации, когда длина свободного пробега электронов соразмерна с межатомным расстоянием [234]. При описании проводимости при повышенных температурах, выше 150 К, экспериментальные данные для закаленного сплава были привлечены несколько моделей, предложенных для металлических стекол [235–237]. Ни один из указанных подходов не позволил адекватно описать экспериментальную кривую сопротивления. Однако, представив полученные данные в виде $\ln(\rho)$ против 1/T, мы получаем строго линейную зависимость в диапазоне 150 < T < 310 К. Это предполагает, что в обозначенном интервале удельное сопротивление можно описать с помощью экспоненциального выражения вида:

$$\rho(T) = \rho_0 + C_1 exp \frac{C_2}{T},$$
(2.11)

где ρ - остаточное сопротивление, C_1 и C_2 представляют собой подгоночные параметры. Отметим, что такое выражение обычно используется для описания сопротивления полупроводников. Природа такого поведения проводимости в закаленном образце, который представляет собой сложный композитный материал, остается не ясной. Однако применение упомянутого "полупроводникового" подхода здесь используется не для обоснования и выявления внутренних механизмов проводимости, а для адекватного математического описания хода температурной зависимости ρ с целью спрогнозировать поведение свойства в высокотемпературной области, что является необходимым для последующего анализа.

2.4.4 Анализ транспортных свойств CuNiZrTi и CuZr

Для дальнейшего обсуждения особенностей электронного и теплового транспорта в системе CuNiZrTi необходимо сделать некоторые важные допущения и предположения:

1. В отожженном сплаве не происходит никаких фазовых или структурных превращений вплоть до температуры 1070 К, где происходит переход из многофазного состояния (*Pbca* + *P6*₃/*mmc*) в однофазное состояние с кубической структурой типа *B2*. Это предположение вытекает из результатов рентгеноструктурного анализа, ДСК и СЭМ.

2. Свойства электронного транспорта в закаленном сплаве в основном определяются кристаллической фазой *B2* в силу того факта, что электропроводность металлических стекол обычно на порядок ниже, чем у интерметаллических соединений.

3. Электронный вклад доминирует в общей теплопроводности системы, а свя-

занные с ангармонизмом фононов эффекты незначительны и не меняют радикально механизм электронного транспорта в системе.

4. Закон Видемана-Франца справедлив для рассматриваемой системы, особенно области высоких температурах (выше температуры Дебая Θ_D).

Все указанные предположения представляются разумными и обоснованными, и как будет показано ниже, данный подход позволяет вполне адекватно прогнозировать температурное поведение сопротивления сплава и приводит к рациональным оценкам и корректным выводам. На первом этапе получим теоретическую оценку для электрического сопротивления из данных теплопроводности, используя закон Видемана-Франца:

$$\lambda_e = L_0 T / \rho, \tag{2.12}$$

где λ_e — электронная теплопроводность, L_0 — число Лоренца, ρ — удельное электрическое сопротивление, Т — абсолютная температура.

Для расчета удельного сопротивления мы используем следующую процедуру. Экспериментальную кривую $\lambda(T)$ можно разделить на два температурных участка: до 1070 К и выше 1070 К. Оба участка были аппроксимированы полиномиальными функциями с использованием метода наименьших квадратов. Отклонение между экспериментальными и аппроксимационными данными составляет менее 1.5 %. Полученные кривые были использованы для расчета сопротивления сплава с использованием уравнения 2.12 во всем диапазоне температур. Расчетная зависимость $\rho(T)$ для отожженного сплава представлена на рис. 2.16. Этот график также содержит результаты измерений низкотемпературного удельного сопротивления как для закаленных, так и для отожженных образцов, а также экстраполяцию этих результатов в область высоких температур.

Для отожженного образца была выбрана линейная экстраполяция. Экспоненциальное уравнение 2.11 было применено для прогнозирования сопротивления закаленного сплава при повышенных температурах. Как видно из рисунка 2.16, ниже температуры эвтектоидного превращения (T = 1070 K) оценка удельного сопротивления по уравнению 2.12, для отожженного образца дает значения сопротивления, которые меньше экспериментальных на 40–60 мкОм-см. Выше этой температуры экспериментальные и расчетные данные сопоставимы. Отметим, что в последнем случае мы сравниваем результат расчета по формуле Видемана-Франца с экстраполяцией низкотемпературных измерений сопротивления, полученных на закаленном образце. Такое сравнение представляется нам корректным, поскольку электронный транспорт в этом образце, скорее всего, определяется кубической фазой B2, которая существует в диапазоне температур 1070–1197 К. В обоих случаях структура B2 либо доминирует в сплаве, либо является единственной. Поэтому мы предполагаем, что данное интерметаллическое соединение определяет электронные свойства закаленного образца. Совпадение оценки из закона Видемана-Франца и экстраполированных данных для закаленного сплава, как предполагается, имеет место выше 1070 К по нескольким причинам. Во-первых, данный закон справедлив при довольно высоких температурах. Во-вторых, в диапазоне 1070–1197 К сплав состоит только из фазы *B2*, поэтому любые эффекты, связанные с фазовыми границами, можно принять как пренебрежимо малые. Поэтому мы предполагаем, что вклад фононов в общую теплопроводность системы в этой области температур незначителен, что и подразумевает хорошую корреляцию между предсказаниями формулы 2.12 и экспериментом, как следует из рис. 2.16.



Рисунок 2.16 – Удельное электрическое сопротивление сплавов CuZrNiTi в зависимости от температуры. Эксперимент L-T (низкотемпературный): красные точки – отожженный образец, синие точки – закаленный образец; экстраполяция – прогноз, основанный на эксперименте L-T (см. текст); оценка W-F – данные по удельному сопротивлению, извлеченные из закона Видемана–Франца

Другим интересным фактом, который следует отметить, является резкое уменьшение сопротивления с температурой, при которой структура сплава переходит из двухфазного состояния в однофазное. Этот эффект хорошо коррелирует с перегибом на температурной зависимости теплопроводности (см. T_3 на рис. 2.14). Очевидно, что более простая симметричная кристаллическая структура, а именно кубическая, проводит электрический ток лучше, чем многофазная структура. Действительно, отсутствие межфазных границ в однофазном твердом теле, а также его структурная и химическая однородность способствуют увеличению длины свободного пробега электронов и, таким образом, улучшают электропроводность. Отметим, что удельное сопротивление сплава CuZr демонстрирует такое же поведение при температуре эвтектоидного превращения, когда смесь фаз $Cu_{10}Zr_7$ и $CuZr_2$ переходит в единственную структуру фазы B2 [227]. Поэтому мы предполагаем, что поведение сопротивления как в CuZr, так и в CuZrNiTi обусловлено аналогичными причинами.

2.4.5 Электронный и фононный вклады в теплопроводность

Далее рассмотрим электронный и фононный вклады в теплопроводность систем CuZr и CuZrNiTi. Как известно, электронная теплопроводность λ_e идеального металла может быть оценена через классический закон Видемана–Франца (2.12), используя теоретическое значение числа Лоренца для случая свободных электронов, L_0 , которое составляет $2.445 \cdot 10^{-8}$ BTOмK⁻². Для полной теплопроводности для данных сплавов также принимаем только два определяющих вклада, а именно, $\lambda_{exp} = \lambda_e + \lambda_{ph}$. Для экспериментальных значения числа Лоренца будем использовать тоже соотношение в виде $\lambda = LT/\rho$, где число Лоренца L является функцией температуры. Для удобства будем рассматривать не абсолютные значения, а нормализованное или относительное число Лоренца L/L_0 . Рассчитанные температурные зависимости L/L_0 для сплавов CuZr и CuZrNiTi представлены на рис. 2.17. Отметим, что здесь рассматриваются только отожженные (равновесное состояние) образцы.

Видно, что для обоих сплавов L/L₀ заметно отклоняется от единицы вблизи комнатной температуры, но постепенно стремится к теоретическому значению ($L \rightarrow$ 1) при высоких температурах, а в точке эвтектоидного перехода для обеих систем, где сплавы переходят в однофазное состояние с кубической B2 структурой, L \approx 1. В полифазном состоянии обе системы CuZr и CuZrNiTi показывают разумные значения L/L₀, которые сопоставимы с наблюдаемыми для других многокомпонентных сплавов [4, 9, 73, 231, 232, 238], что показывает на приемлемость применения закона Видемана–Франца для данного класса систем. Здесь также можно отметить выявленные количественные различия. В многофазном состоянии числа Лоренца для сплава CuZrNiTi существенно больше, чем для полифазного сплава CuZr, что означает, что первый имеет более высокий фононный вклад в общую теплопроводность. Резюмируя полученный результат, можно утверждать, что закон Видемана-Франца справедлив для всех изученных систем этой группы сплавов. Этот факт позволяет оценить различные вклады в электронные транспортные свойства и даже предсказать температурные зависимости как электропроводности, так и теплопроводности. Принимая во внимание экспериментальные данные по удельному сопротивлению сплавов CuZr и CuZrNiTi и используя уравнение 2.12, мы можем разделить оба вклада, λ_e и λ_{ph} , в общую теплопроводность λ_{exp} в исследованном температурном интервале (см. рис. 2.17).

Как уже было отмечено выше, обе системы демонстрируют довольно высокие значения λ_e , которые составляют более 65% от общей теплопроводности. Интересно, что λ_e стремится к λ_{exp} с ростом температуры в случае бинарного сплава, но демонстрирует обратную тенденцию для состава CuZrNiTi.

В общем случае теплопроводность металла представляет собой сумму различных членов, представляющих электронные, магнонные, фононные, неупругие и другие вклады [203]. Мы полагаем, что учет только электронных и решеточных (фононных)


Рисунок 2.17 – Левая панель: зависимость теплопроводности от температуры для сплавов CuZr [227] и CuZrNiTi. Правая панель: относительное число Лоренца в зависимости от температуры для сплавов CuZr [227] и CuZrNiTi

составляющих может быть достаточным для адекватного описания экспериментальных данных. Поэтому, предполагая, что $\lambda_{exp} = \lambda_e + \lambda_{ph}$, мы извлекаем фононный вклад и строим график его температурной зависимости (рис. 2.17). Как и ожидалось, зависимость $\lambda_{ph}(T)$ имеет отрицательный наклон для сплава CuZr, но положительный для сплава CuZrNiTi.

Отметим, что увеличение λ_{ph} с температурой является довольно аномальным поведением для кристаллических металлических проводников, где оно обычно пропорционально 1/T. Увеличение фононной составляющей с ростом температуры обычно не типично для нормального металлического кристалла и обычно свойственно для некристаллических твердых тел, включая объемные металлические стекла на основе CuZr [73]. Чтобы объяснить этот факт, следует иметь в виду, что отожженный образец CuZrNiTi находится в многофазном состоянии и его кристаллическая структура сильно искажена, а микроструктура - довольно комплексная, см. 2.12. Кроме того, фононный спектр сплава нетипичен по сравнению с простыми металлами, в силу чего мы вынуждены рассматривать характеристическую температуру Дебая как температурную функцию для адекватного описания экспериментальных данных (см. формулу (2.2)). Все эти факторы естественным образом отражаются на сложном характере температурного поведения транспортных свойств.

Попытаемся проанализировать возможные механизмы, обеспечивающие аномальный ход теплопроводности. Как известно, при высоких температурах, т.е. выше температуры Дебая, процессы рассеяния фононов в основном связаны с коротковолновыми колебаниями. В случае бездефектных кристаллов доминируют процессы рассеяния типа фонон-фонон (или так называемые процессы переброса); этот механизм приводит к "стандартной" температурной зависимости фононной теплопроводности вида $\lambda_{ph} \sim 1/T$. Такого вида зависимость мы наблюдаем для сплава CuZr (см. рис. 2.14).

Далее будем считать, что процессы рассеяния фононов на электронах и процес-

сы рассеяния фононов на примесях могут быть исключены из рассмотрения, поскольку они пренебрежимо малы для исследуемых образцов. Другим существенным вкладом в фононную теплопроводность при высоких температурах может быть рассеяние фононов на фазовых границах зерен или кристаллитов, которое обычно существенно в материалах данного класса. Таким образом, ожидается, что эффекты рассеяния на межзеренных границах будут наиболее ярко выражены в наноструктурированных материалах [239]. Кристаллическая структура и микроструктура сплава CuZrNiTi очень близка к этому случаю.

Попробуем сделать некоторые численные оценки для данного материала, принимая его структурное состояние как близкое к наноструктуре. В случае такого типа материалов, при высоких температурах, увеличение решеточной теплопроводности связано с поведением его удельной теплоемкости [203, 240]. Эта модель основана на предположении, что длина свободного пробега фонона l_{ph} мала и приблизительно постоянна с температурой, а собственно величина l_{ph} может быть извлечена из λ_{ph} с помощью известного соотношения [203]:

$$l_{ph} = \frac{3\lambda_{ph}h\Theta_D}{2\pi dC_{ph}k_B \left(d\frac{M}{6\pi^2 N_A}\right)^{\frac{1}{3}}},\tag{2.13}$$

где *h* — постоянная Планка, *k_B* - постоянная Больцмана, *d* — плотность сплава, C_{*ph*} — фононный вклад в теплоемкость (модель Дебая), *M* — средняя молярная масса, N_A — число Авогадро, Θ_D — характеристическая температура Дебая.



Рисунок 2.18 – Температурные зависимости длины свободного пробега фононов l_{ph} , рассчитанные для сплавов CuZr и CuZrNiTi

Расчет λ_{ph} по формуле 2.13 для обоих сплавов приведен на рисунке 2.18. Отметим, что для случая системы CuZr формула 2.13 не применима, поэтому, приведенные здесь формальные численные оценки для этой системы приводятся лишь для сравне-

ния, чтобы показать ограничения данной модели. В частности, данная концепция [239] утверждает, что lph мал и меняется незначительно с температурой. В случае бинарной системы, наблюдается совершенно противоположная и абсолютно не физическая картина: с ростом температуры $\lambda_{ph} \rightarrow 0$. Напротив, для системы CuZrNiTi ситуация для λ_{ph} в основном соответствует модельным представлениям. Более того, здесь имеется отчетливая связь с микроструктурой. Как видно из микроизображений СЭМ (рис. 2.12), отожженный сплав CuZrNiTi имеет тонкую мелкозернистую микроструктуру. Средний размер зерна составляет порядка 1 - 2 мкм для обеих сосуществующих фаз, а также присутствуют большая доля наноразмерных зерен размером в несколько сотен нанометров. Наличие такой тонкой микроструктуры / наноструктуры удовлетворительно согласуется с оценками средней длины свободного пробега фононов λ_{ph} . Значения λ_{ph} для сплава CuZrNiTi составляют в среднем диапазон 160-320 нм, что соразмерно со средним размером зерна, выявленным с помощью электронной микроскопии. Для бинарного сплава CuZr, который демонстрирует нормальную температурную зависимость фононной теплопроводности, напротив, наблюдается крупнозернистая микроструктуры (см. микрофотографии в работе [241]), что также согласуется с поведением транспортных свойств в этой системе.

Таким образом, мы показали, что для равновесного кристаллического сплава CuZrNiTi фононный вклад в теплопроводность аномально увеличивается с ростом температуры. Этот эффект можно объяснить механизмом рассеяния фононов на границах зерен кристаллитов, который чрезвычайно усилен из-за специфики тонкой мелкозернистой микроструктуры образца (размер зерна порядка 1-2 мкм). С точки зрения структуры и микроструктуры, в сравнении с базовым бинарным составом Cu-Zr, BЭC CuZrNiTi можно рассматривать как наноструктурированный материал.

2.5 Выводы

Резюмируя результаты по бинарной системе CuZr и BЭC CuNiZrTi можно выделить следующие общие выводы. Из экспериментальных наблюдений мы видим, что стеклообразующая система будучи в неравновесном кристаллическом состоянии имеет высокую тенденцию формировать смесь метастабильных фаз с высокой степенью дефектности. В результате чего такой материал проявляет аномальное поведение электронных транспортных и теплофизических свойств, которое определяется сильным фононным ангармонизмом. 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 BЭC CuNiZrTi не обеспечивает исключительной способности к стеклованию GFA в сравнении с бинарной системой Cu-Zr. Очевидно, что конфигурационная энтропия не является определяющим или даже значимым фактором для стабилизации стекла в этой системе. К вопросу о причинах стеклообразования в этой группе сплавов мы вернемся в главе 5, где будет предложено качественное объяснение природы протекающих в таких эвтектических расплавах процессов при их быстром охлаждении.

Основная особенность BЭC CuNiZrTi по отношению к сплаву CuZr - кардинальное различие в микроструктуре и специфике транспортных свойств. Было установлено, что данный BЭC в равновесном состоянии фактически является наноструктурированным материалом, что в свою очередь и обеспечивает аномальный ход тепло- и электропроводности. Результаты эксперимента успешно интерпретируются в рамках межзеренного механизма рассеяния фононов, который предполагает размер зерна кристаллитов в материале в несколько сотен нанометров, что непосредственно подтверждается данными микроскопии.

Глава 3. Стеклообразующие сплавы Al-ПМ-РЗМ

3.1 Введение

Описанные выше в разделе 1.1 особенности электронной структуры бинарных сплавов Al-P3M очевидно должны определять специфическое атомное локальное упорядочение и сложную иерархию микроструктуры в аморфной фазе. Как сообщалось в работах [242–245], картины рентгеновской дифракции для сплавов Al–Sm и Al–Tb в закаленном и жидком состояниях характеризуются выраженным предпиком, расположенным вблизи основного аморфного гало. Более того, в аморфном состоянии в структуре фиксируется небольшое количество наноразмерных кластеров ГЦК-Al. Дальнейшие исследования этих сплавов методом атомно-зондовой томографии (АЗТ) [242, 243] выявили существенные композиционные флуктуации в аморфном состоянии. Результаты АЗТ указывают на тот факт, что микрообласти, обогащенные редкоземельным элементом, создают некое подобие сетчатой структуры, похожей на поперечные связи в полимерах, которая окружает нанокристаллы алюминия. Изучение локальной микроструктуры закаленных сплавов Al-P3M методами XANES и EXAFS [246], основанных на анализе спектров поглощения высокоэнергетического рентгеновского излучения, выявило, что локальный порядок в стеклах аналогичен структуре соединений Al₁₁P3M₃ или Al₃P3M. Однако число ближайших соседей вокруг атомов P3M оказалось немного меньше теоретического предсказания в рамках модели плотной случайной упаковки. Также авторы этого исследования [246] выявили, что расстояние между атомами Al и РЗМ равно сумме их металлических радиусов, что указывает на чисто металлический характер взаимодействия в парах Al-P3M. Тем не менее, некоторые принципиальные вопросы о специфике взаимодействия редкоземельных элементов в алюминиевых сплавах остаются открытыми. В частности, до сих пор неясно, какова роль 4f-электронов в структурообразовании сплавов Al-P3M, особенно в случае элементов, демонстрирующих нестабильную валентность, например при легировании церием или самарием. Необходимо также прояснить ситуацию с аномальным поведением некоторых физических свойства этих систем, особенно электрической проводимости и магнетизма, поскольку предполагаемое вовлечение 4f-электронов в химическую связь должно существенным образом изменить их электронную структуру.

Поскольку большинство бинарных аморфных сплавов на основе алюминия не обладают высокой стеклообразующей способностью (GFA) и имеют низкую термическую стабильность, следовательно аморфные образцы для таких систем возможно получить только в виде тонких микронных лент или пленок, что ограничивает область возможных применения таких материалов. Таким образом, одной из важнейших задач является разработка новых аморфных сплавов на основе алюминия с более высокой GFA и лучшей устойчивостью к расстекловыванию.

Как уже упоминалось выше, включение в состав третьего и последующих добавок *d*-переходных металлов к бинарной системе Al–P3M приводит к значительному усилению GFA и радикально улучшает их эксплуатационные характеристики [32, 92–96]. В этом случае мы имеем дело с комплексным взаимодействием компонентов и выявление роли индивидуальных металлов в структурообразовании представляется весьма нетривиальной исследовательской задачей. Имеющиеся на сегодняшний день литературные данные по разнообразным сплавам группы Al-ПМ-РЗМ содержат противоречивую информацию о характере взаимодействия легирующих добавок, в частности о магнитных моментах индивидуальных примесных атомов РЗМ и ПМ в алюминиевой матрице. В частности, в ряде работ сообщается об отсутствии локализованных моментов на dметалле в этих системах, что интерпретируется наличием сильной s-d гибридизации, как утверждается авторами работы [247] при анализе аморфных сплавов Al_xLa_{70-x}Ni₃₀. Как следствие, сплавы всей группы Al-ПМ-РЗМ обычно демонстрируют относительно высокое электрическое сопротивление (порядка 10 - 15 мкОм×см при 300 K), как показано в работах [248–251] на примере серии сплавов $Al_{86}Ni_6Co_2P3M_6$ (P3M = Ce, Nd, Sm, Gd, Yb), т.е. ситуация является универсальной для всего ряда лантаноидов. Кроме аномально низкой электрической проводимости, естественно ожидать и низкие значения для электронного вклада в теплопроводность вследствие низкой концентрации свободных электронов. Этот факт наглядно иллюстрируют результаты данной работы на примере сплавов Al₈₃Co₁₀Ce₇ и Al-Gd-ПМ, приведенные в параграфах 3.4.4 и 3.5.1, для которых значения транспортных характеристик оказываются почти на порядок ниже в сравнении чистым алюминием.

Наличие сильной химической связи и *s-d* гибридизации в этих системах предполагает существенные различия в механизмах переноса тепла и заряда, специфике магнетизме, но и в конечном счете отражается на структурообразовании и тенденции формировать аморфное состояние. Следовательно, для более полного понимания роли легирующих добавок, помимо анализа электронных транспортных свойств, необходимо также уделить внимание магнитному поведению этих систем. Среди наиболее перспективных кандидатов на рассмотрение магнитных эффектов представляются сплавы группы Al-Gd-ПМ в силу следующих особенностей.

В тройных системах Al-Gd-ПМ на сегодняшний день установлено и изучено большое количество интерметаллидов, выявлены их кристаллическая структура и магнитные свойства [252–267], а также см. ссылки внутри работ. Было обнаружено, что магнетизм в соединениях богатых алюминием, определяется только атомами гадолиния, а 3d-переходные металлы не несут магнитных моментов. При низких температурах эти соединения демонстрируют антиферромагнитное упорядочение, метамагнитное поведение, а также магнитные фрустрации [256–267]. Наблюдаемое немагнитное поведение переходных металлов в интерметаллидах на основе алюминия, часто приписывают сильной гибридизации между 3d-состояниями переходного элемента и соответствующими

3sp и 5d6s валентными состояниями алюминия и гадолиния соответственно, что приводит к полному заполнению 3d-зоны. Эффективные магнитные моменты на атом гадолиния в этих соединениях близки к теоретическим предсказаниям для трехвалентного иона. Однако экспериментально полученные моменты довольно велики в некоторых соединениях [259–265]. Определенные значения превышают теоретические на 0.5 - 0.6 магнетона Бора. Избыточный магнитный момент на атом Gd был интерпретирован как дополнительный вклад 5d-электронов в совокупный магнитный момент. Согласно исследованиям рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [264, 265], 4f-уровень Gd хорошо локализован, а 3d-зона Ni полностью заполнена в соединениях Al-Gd-Ni. Кроме того, М. Coldea, V. Рор и соавторы [264, 265] обнаружили усиление "локализованного" характера d-электронов проводимости для Gd ионов в этих интерметаллидах. Этот вывод был сделан на основании того, что состояния на уровне Ферми являются результатом суперпозиции вкладов от 5*d*-электронов гадолиния и 3*sp*-электронов алюминия. Иными словами, 5d-электрон Gd усиливает поляризационную связь с локализованными спинами 4f-электронов и, как следствие, обеспечивает повышенное значение магнитного момента на гадолинии в 8.13 μ_B даже в парамагнитном состоянии, как утверждается авторами работ [262, 263]. Таким образом, группа сплавов с гадолинием представляет собой интересный объект для изучения особенностей магнетизма в стеклообразующих системах на основе алюминия, который будет обсуждаться в параграфе 3.5.2.

3.2 Постановка задачи

Приведенные выше литературные данные свидетельствуют о том, что вопросы о влиянии 4f-электронов на формирование структуры и физические свойства сплавов Al–P3M остаются дискуссионными. Поэтому одной из ключевых задач данной работы стало изучение роли 4f-электронов в химической связи и ее влияния на локальную структуру и свойства сплава Al–Ce в различных конденсированных состояниях. Эта система была выбрана потому, что церий является элементом группы лантана с единственным 4f-электроном, и ожидается, что эффекты его возможной локализации / делокализации будут наиболее выраженными. Для выявления эффектов переменной валентности и роли 4f-электронов на структурообразование и физические свойства систем Al–P3M мы будем рассматривать стеклообразующий сплав Al₉₂Ce₈, привлекая широкий спектр структурных методов, таких как дифракция рентгеновских лучей на синхротронном излучении, XANES, EXAFS, просвечивающей электронной микроскопии, а также ряда стандартных экспериментальных методик для определения термических и электронных характеристик данного сплава.

Следующим шагом в анализе систем данного класса будем рассматривать эффекты комплексного замещения различными редкоземельными и переходными элементами, а также их взаимного влияния, на примере серии стеклообразующих сплавов группы Al-Ni–P3M И Al–Ni(Co)–P3M с различными ПМ и Р3M. Для удобства интерпретации результатов соотношение компонентов представляется оставить неизменным, например Al₈₆ПM₈P3M₆, а варьировать только содержание переходного (ПМ) и редкоземельного (P3M) элементов.

Для решения вопроса о роли *d*-переходных металлов представляется разумным рассмотреть электронно-транспортные и магнитные свойства на серии составов с аналогичным соотношением компонентов, т.е. Al₈₆ПМ₈РЗМ₆, но с фиксированным РЗМ и различными переходными металлами. Что касается выбора редкоземельного элемента для этой группы сплавов, здесь нужно отметить ряд следующих важных обстоятельств, касающихся общих и специфических качеств самих лантаноидов. Среди основного большинства РЗМ, проявляющих стандартную степень окисления РЗМ³⁺, имеются также элементы со специфической электронной конфигурацией валентных электронов. Как известно, в ряду лантаноидов только лантан, церий, гадолиний и лютеций имеют 5dэлектрон в валентной зоне. Наличие занятых 5d-орбиталей у этих металлов предполагает небольшие отклонения в их физических и химических свойствах по сравнению с таковыми для других редкоземельных элементов. Таким образом, металл гадолиний представляет особый интерес как магнитная примесь в металлах, поскольку он имеет наполовину заполненный и глубоко локализованный 4f-уровень и один 5d-электрон в валентной зоне. Учитывая специфику поведения магнетизма гадолиния, далее рассмотрим структуру и магнитные свойства серии сплавов с общей формулой Al₈₆ПМ₈Gd₆ и проанализируем индивидуальные магнитные моменты примесных элементов, а также попытаемся выявить возможную связь между наблюдаемыми характеристиками и стеклообразующей способности данных систем.

3.3 Система Al-Ce

С целью анализа выше обозначенных эффектов переменной валентности и роли 4f-электронов на структурообразование и физические свойства систем Al–P3M был выбран стеклообразующий сплав Al₉₂Ce₈, для которого мы исследовали локальную структуру в аморфном и кристаллическом состояниях, используя комбинацию синхротронной рентгеновской дифракции, рентгеновской абсорбционной ближней краевой структуры (XANES), расширенной тонкой структуры рентгеновского поглощения (EXAFS), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Магнитные свойства также изучались с помощью вибрационной магнетометрии (VSM) и метода Фарадея.

Структуру как закаленных, так и отожженных (при 573 К в течение 30 мин) образцов изучали с использованием рентгеновского синхротронного излучения на станции структурного материаловедения [268, 269] Курчатовского центра синхротронного излучения. Исследования проводились под руководством Зубавичуса Я.В. Рентгеновские дифракционные картины (XRD) получали в геометрии пропускания (Дебая-Шеррера) с использованием 2D-детектора FujiFilm ImagingPlate. Длина волны рентгеновского излучения была выбрана равной $\lambda = 0.68886$ Å, размер пучка составлял 200 × 200 мкм², расстояние образец-детектор составляло 200 мм, время экспозиции составляло 15 мин. Интегрирование исходных 2D-дифракционных картин выполнялось с помощью кода Fit2D [270]. Уточнение дифракционной картины кристаллизованного образца по Ритвельду было выполнено с помощью программного обеспечения TOPAS [271]. Фон был подобран полиномом Чебышева шестого порядка. Нулевой сдвиг, параметры решетки, атомные координаты были уточнены. Фактор поляризации Лоренца соответствовал полностью поляризованному рентгеновскому пучку. Профили sPeak были описаны модифицированной функцией Томпсона-Кокса-Гастингса псевдо-Войгта с четырьмя переменными параметрами [272]. Спектры Се L₃-края XANES и EXAFS были измерены в режиме пропускания с использованием двух ионизационных камер. Энергетическое сканирование было выполнено с использованием детектора с вырезом канала Si{111}. Обработка и анализ данных были выполнены с помощью программного обеспечения IFEFFIT [273].

3.3.1 Структура и валентные состояния в Al-Ce

Первоначальный анализ рентгеновской дифракции закаленного сплава Al₉₂Ce₈ не выявил никаких кристаллических пиков (рис. 3.1). Дифракционная картина показывает широкий пик при $2\Theta = 16.5^{\circ}$, а также хорошо выраженный препик при $2\Theta = 7.7^{\circ}$. Предпик рентгеновской дифракции обычно связан с топологическим, химическим упорядочением, происходящим в аморфной фазе или нанокристаллах ГЦК-Al [242–245]. На рис. 3.1 также показана рентгенодифракционная картина для полностью закристаллизованного образца, полученного отжигом при 573 К. Были обнаружены две основные фазы, а именно ГЦК-алюминий и α -Ce₃Al₁₁. Уточнение по Ритвельду сошлось до R-фактора 5.9 %. Уточненные параметры решетки фазы α -Ce₃Al₁₁ составляют а = 4.3963(1), b = 13.0369(4) и c = 10.0649(2) Å(орторомбическая пространственная группа *Immm*), состав фазы определен следующим образом: 48 % Al и 52 % α -Ce₃Al₁₁.

Как показано выше, закаленный образец демонстрирует выраженный предпик на дифракционной картине, который обычно связан с существованием мезопорядка (нанокристаллического или некристаллического). Для идентификации кристаллических включений или кластеров в аморфном сплаве мы провели анализ ленты с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Изображения ПЭМ (рис. 3.2) демонстрируют существование наномасштабных (2–3 нм) кристаллических упорядоченных кластеров, встроенных в полностью аморфную матрицу Al₉₂Ce₈. Оценка длины когерентности L = $2\pi/\Delta$ (где Δ — полуширина предпика) дает размер кластера того же порядка. Таким образом, как анализ дифракционных данных, так и анализ ПЭМ указывают на



Рисунок 3.1 – Рентгеновские дифракционные картины для Al₉₂Ce₈ в закаленном и кристаллическом (после отжига при температуре 300 °C) состояниях. Для закристаллизованного образца указаны индексы дифракционных пиков от двух идентифицированных основных фаз, а именно, Al и α-Ce₃Al₁₁. Стрелка указывает положение предпика

существование наноразмерных кластеров (или нанокристаллических фрагментов) в закаленном сплаве Al₉₂Ce₈. В предыдущих исследованиях [242–245] в закаленных аморфных сплавах Al–P3M также было обнаружено небольшое количество кластеров ГЦК-Al размером 2–5 нм. Похожая наноразмерная субструктура наблюдается в большинстве аморфных сплавов систем Al-ПМ-P3M [274, 275].

Следующим шагом в анализе структурного состояния материала, были получены спектры XANES и EXAFS вблизи L₃ края поглощения Ce. Для того чтобы исключить любые экспериментальные артефакты в спектрах XANES, калибровка была выполнена с использованием эталонного образца трехвалентного церия CePt₃Si. Экспериментальные спектры Ce L₃-края XANES как для стеклообразных, так и для кристаллических образцов Al₉₂Ce₈ и для эталонного образца показаны на рис. 3.3. Мы видим, что экспериментальные спектры для Al₉₂Ce₈ демонстрируют расщепленную двухкомпонентную структуру. Эти два компонента приписываются двум взаимно флуктуирующим электронным конфигурациям $4f^1$ (Ce³⁺) и $4f^0$ (Ce⁴⁺) в промежуточном валентном состоянии церия [276, 277]. Эффективная валентность церия для стеклообразного образца, оцененная в соответствии со стандартными процедурами [276, 277], составляет 3.13 ± 0.01. Это значение несколько уменьшается (до 3.11 ± 0.01) после термически индуцированной кристаллизации. Таким образом, данные спектроскопии XANES показывают значительную долю четырехвалентного церия $4f^0$ (Ce⁴⁺) как для аморфного, так и для кристаллического состояний.

Сравнение Фурье-преобразований (FT) спектров Се L₃-края EXAFS для кри-



Рисунок 3.2 – Изображения ПЭМ закаленного сплава Al₉₂Ce₈, полученные при различном увеличении. Стрелки указывают на области с атомным упорядочением. На вставках показаны изображения Фурье-преобразований ограниченной квадратом области

сталлических и аморфных образцов Al₉₂Ce₈ приведено на рис. 3.3. Видно, что кристаллизация приводит к существенным изменениям в локальном окружении атомов Ce. Интенсивности пиков FT для аморфного образца сильно затухают по сравнению с кристаллическим сплавов, что демонстрирует тенденцию к сокращению расстояний между ближними соседями. Результаты экспериментов указывают на то, что существенных изменений в локальном окружении атомов РЗМ в процессе кристаллизации не происходит.

Количественное понимание этих изменений может быть получено из нелинейной подгонки экспериментальных данных на основе следующей модели. Согласно данным рентгеновской кристаллографии, локальное окружение атомов Се в кристаллической фазе α -Ce₃Al₁₁ (включающей два кристаллографически неэквивалентных атома Се и четыре атома Al) является довольно нерегулярным. Мы использовали четыре пути рассеяния (два Ce–Al и два Ce–Ce), чтобы полностью воспроизвести экспериментальную FT до 4.5 Å. Локальные структурные параметры кристаллического состояния, такие как координационное число N = 12.0 ± 1 и межатомное расстояние $R_{Al-Ce} = 3.26 \pm 0.02$ Å, прекрасно согласуются с кристаллографическими данными, что оправдывает использованную процедуру обработки данных и подгонки. Средние значения расстояний Ce–Al, полученные для кристаллического сплава, близки к сумме соответствующих атомных радиусов в пределах точности подгонки.

Для описания экспериментального преобразования Фурье для стеклообразного Al₉₂Ce₈ мы протестировали несколько структурных моделей с различными комбинациями путей рассеяния Ce–Al и Ce–Ce. Наилучший результат процедуры подгонки дает расстояние Ce–Al, которое довольно короткое по сравнению с полученным для кристал-



Рисунок 3.3 – Левая панель: Спектры Се L₃-края XANES для стеклообразных и кристаллических образцов Al₉₂Ce₈ в сравнении с эталоном CePt₃Si. Правая панель: Фурье-трансформанта спектров Се L₃-края EXAFS для аморфного и кристаллического образцов сплава Al₉₂Ce₈: экспериментальные (сплошные линии) и наилучшее соответствие (круги)

лических образцов ($R_{Al-Ce} = 3.23 \pm 0.02$ Å), в то время как координационное число вокруг церия такое же. Этот результат противоречит предсказанию модели эффективной атомной упаковки, которая предполагает, что координационное число вокруг атомов редкоземельных элементов составляет около 17 [246]. Кроме того, не было обнаружено никаких признаков присутствия атомов Се в первой координационной сфере для обеих конденсированных фаз. Ранее аналогичные результаты EXAFS были опубликованы Френкелем и др. [278] для стеклообразного сплава Al₉₁La₉. В то время как для сплавов Al–R (R = Sm, Gd, Tb, Dy) [246, 279] авторы не наблюдали никакого расщепления спектров EXAFS и утверждали, что межатомные расстояния и координационные числа согласуются с топологической моделью высокоэффективной упаковки.

Таким образом, исследования EXAFS стеклообразных и кристаллических сплавов Al₉₂Ce₈ указывают на определенный локальный химический порядок, вероятно, с некоторой долей направленных химических связей между атомами церия и алюминия. Более того, согласно данным XANES и магнитным данным для исследованного сплава, мы предполагаем, что электроны 4*f*-зоны вовлечены в химическое взаимодействие.

Известно, что состояние $4f^0$ (Ce⁴⁺) атома церия является немагнитным, т.е. магнитный момент на Ce равен нулю. Очевидно, что вариации эффективной валентности церия, согласно данным XANES, должны влиять на магнитные свойства сплава. Для проверки этой идеи мы провели соответствующие магнитные измерения для закаленных и кристаллических образцов Al₉₂Ce₈. Исследование намагниченности при низких температурах показывает отсутствие магнитного упорядочения для сплава Al₉₂Ce₈ в аморфном и кристаллическом состояниях. Однако низкотемпературные полевые зависимости намагниченности имеют существенно нелинейный вид (см. типичную картину при температуре T = 3 K на рис. 3.4a), что свидетельствует о суперпарамагнитном поведении образцов. Подобное поведение низкотемпературных магнитных свойств наблюдалось ранее для многих стекол на основе алюминия [3, 280, 281].



Рисунок 3.4 – Изотермическая намагниченность при T = 3 K (a) и магнитная восприимчивость (б) для аморфных и кристаллических образцов сплава $Al_{92}Ce_8$

Полученные низкотемпературные результаты для магнитной восприимчивости аморфных и кристаллических образцов показаны на рис. 3.46. Видно, что зависимости $\chi(T)$ демонстрируют существенные отклонения от закона Кюри–Вейсса для обоих образцов при температурах ниже 170 и 220 К соответственно. Эти отклонения, вероятно, вызваны наличием в сплаве суперпарамагнитных частиц. Отметим, что аналогичные зависимости магнитной восприимчивости для подобного аморфного сплава Al₉₀Ce₁₀ при криогенных температурах были получены в [282].

Результаты по магнитной восприимчивости, полученные при высоких температурах для закаленного образца в режимах нагрева и последующего охлаждения, показаны на рис. 3.5. Поведение $\chi(T)$ в твердом состоянии подчиняется закону Кюри–Вейсса. При температурах 900–1650 K, соответствующих двухфазной области и жидкому состоянию, зависимости магнитной восприимчивости практически линейны с пренебрежимо малым температурным коэффициентом. При температурах выше 1650 K восприимчивость образца резко возрастает. Из рис. 3.5 видно, что при охлаждении эта аномалия смещается в область более низких температур, примерно на 50 K. Это может быть связано с эффектами переохлаждения, которые обычно демонстрируют стеклообразующие сплавы, см., например, [67]. Как мы уже упоминали выше, аналогичная высокотемпературная аномалия восприимчивости наблюдалась для многих бинарных сплавов и соединений Al–P3M. Мы объясняем этот резкий рост восприимчивости тем, что 4f-электроны атомов редкоземельных металлов участвуют в химических связях с атомами алюминия. Эти связи устойчивы до 1650–1750 K. При более высоких температурах связи разрушаются и 4f-электроны "возвращаются" к атомам РЗМ. Это приводит к увеличению



Рисунок 3.5 – Высокотемпературные зависимости магнитной восприимчивости для закаленного сплава Al₉₂Ce₈, полученные в режимах нагрева (закрашенные красные круги) и последующего охлаждения (незакрашенные синие круги). Погрешность измерений оценена на уровне ~ 3 %. Стрелкой показано положение точки солидус T_S

магнитного момента, приходящегося на один атом редкоземельного металла, и к увеличению общей магнитной восприимчивости сплавов [87, 88, 283].

В твердом состоянии экспериментальная кривая $\chi(T)$ была описана модифицированным законом Кюри–Вейсса, $\chi(T) = \chi_0 + C/(T - \Theta)$, где χ_0 – температурнонезависимый вклад, С – постоянная Кюри, а Θ – парамагнитная температура Кюри. Результаты аппроксимации показали, что значения Θ составляют 107 ± 3 K и 177 ± 5 K в аморфном и кристаллическом состояниях соответственно. Положительные значения парамагнитных температур указывают на ферромагнитный тип взаимодействия между соседними атомами церия. Эффективный магнитный момент на атом церия μ_{Ce} был рассчитан через постоянную C с использованием известного соотношения $2.83\sqrt{CMlpha}$ (здесь M – молярная масса сплава, а α – атомная доля церия). Расчет дает $\mu_{Ce}=1.08\pm$ $0.04 \ \mu_B$ и $\mu_{Ce} = 1.13 \ \mu_B \pm 0.04 \ \mu_B$ для стеклообразного и кристаллического состояний, соответственно. Рассчитанные магнитные моменты существенно ниже теоретических значений для трехвалентных ионов Ce^{3+} (2.54 μ_B). Этот факт можно объяснить делокализацией 4f-электронов и вовлечением их в химическое взаимодействие с атомами алюминия. При этом как магнитные, так и данные XANES указывают на существенную долю четырехвалентного церия в исследуемом сплаве. Более того, использованные методы показывают разумную корреляцию между изменениями магнитных моментов и соотношением Ce³⁺/Ce⁴⁺ как для стеклообразного, так и для кристаллического спла-BOB.

Резюмируя проведенный анализ структуры и магнетизма в системе Al₉₂Ce₈ можно сделать следующие выводы. 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. Аномальное поведение магнитной восприимчивости расплава Al₉₂Ce₈ имеет место при значительном перегреве выше точки ликвидус, как и в случае других систем Al-P3M [87-89]. Эта особенность в явном виде указывает на гетерогенное состояние расплава и существование стабильных и долгоживущих ассоциатов с сильным химическим взаимодействием. Вероятно, именно эта специфическая химическая связь между Al и Ce определяет локальный порядок, физикохимические свойства и способность сплава Al₉₂Ce₈ к стеклообразованию. 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. Последнее обстоятельство, по-видимому, и определяет суперпарамагнитное поведение и отклонения от закона Кюри-Вейсса при низких температурах. Наличие комплексного локального (1-2 координационные сферы) и мезопорядка (кластеры размером в несколько нанометров) является общей ситуацией для всех типов стекол Al-P3M (см. работы [242–245]) и Al-ПМ–РЗМ (см. параграф 3.4). Наблюдаемая в аморфной фазе специфическая структурная морфология, вероятно, представляет собой некую "замороженную" картину (снимок) переохлажденной жидкости, которая формируется вблизи точки стеклования T_g в процессе ее быстрого охлаждения. Возможные причины формирования такой аморфной структуры будут обсуждаться в главе 5.

3.4 Системы Al-Ni-P3M и Al-Ni(Co)-P3M

Следующим шагом логично было бы рассмотреть влияние замены различных редкоземельных и переходных элементов, а также эффекты их взаимного влияния на примере ряда аморфных сплавов на основе системы Al–Ni. Для удобства анализа соотношение компонентов необходимо оставить неизменным, например Al₈₆ПM₈P3M₆, а варьировать только содержание переходного (ПМ) и редкоземельного (P3M) элементов. В рамках предложенной схемы были выбраны следующие составы для исследования: Al₈₆Ni₈Sm₆, Al₈₆Ni₈Ho₆, Al₈₆Ni₈Gd₆ и Al₈₆Ni₆Co₂Gd₄Y₂. Сплавы указанного номинального состава были получены электродуговым методом в атмосфере аргона. Чистота исходных металлов составляла (в мас.%): алюминий – 99.99; иттрий – 99.8; гадолиний – 99.9; гольмий – 99.9; самарий – 99.8; электролитические никель и кобальт – 99.96.

Закаленные образцы перечисленных систем были получены профессором Сидоровым В.Е. (Уральский государственный педагогический университет, г. Екатеринбург) в кооперации с коллегами из института физики Словацкой академии наук(Братислава, Словакия), а именно П. Швец (P.Svec) и Д. Яничкович (D.Janikovic). Внешний вид закалочной камеры, в которой осуществлялся спиннинг расплава, представлен на рисунке 3.6. Приготовленные для литья слитки сплавов предварительно подвергали механиче-



Рисунок 3.6 – Внутренняя камера установки для закалки металлических расплавов методом спиннингования (Институт физики САН, Братислава, Словакия)

ской очистке от оксидной пленки, затем подготовленные образцы помещались в кварцевую ячейку установки для спиннингования, в которой производилась плавка шихты посредством индукционного нагревания. Вакуумная камера предварительно дегазировалась и заполнялась аргоном до давления 10 Па. Расплав нагревался до температур примерно 1580–1600 К, а затем инжектировался на медный диск, вращающийся со скорость ≈ 32 м/с. Полученные закаленные образцы в виде лент имели ширину около 5 мм и толщину 35 мкм.

3.4.1 Структурный анализ

Структура закаленных лент была проанализирована методом рентгеновской дифракции на дифрактометре XRD 7000 Shimazu с излучением Cu-K α и графитовым монохроматором. С целью исключения фонового сигнала, лента монтировалась на подложку с помощью органического клея так, чтобы вся поверхность была покрыта образцом. Дифракционная картина для полученных закаленных образцов сплавов показана на рис. 3.7. Согласно полученным рентгеновским данным, закаленные ленты состава Al₈₆Ni₈Sm₆, Al₈₆Ni₈Gd₆ и Al₈₆Ni₆Co₂Gd₄Y₂ были охарактеризованы как полностью аморфные, о чем свидетельствуют широкие симметричные рефлексы. Для образца Al₈₆Ni₈Ho₆ зафиксирован небольшой брегговский пик вблизи 37.98°, накладывающийся основной широкий рефлекс от аморфной фазы и указывающий на присутствие некоторой доли наноразмерных кристаллитов алюминия. Стоит отметить, что кроме широкого основного аморфного гало для всех систем был зафиксирован отчетливый предпик между 10° - 20°. Положения основного пика ($2\Theta_{mp}$) и предпика ($2\Theta_{pp}$), а также отношение их площадей S_{pp}/S_{mp} и степень кристалличности ϕ , результаты приведены в таблице 3.1.



Рисунок 3.7 – Дифракционная картина, полученная для закаленных сплавов Al-Ni(Co)-P3M

Таблица 3.1 – Положения предпика 2 Θ_{pp} , основного пика 2 Θ_{mp} , отношение их площадей S_{pp}/S_{mp} и степень кристалличности ϕ изученных аморфных лент

состав / параметр	$2\Theta_{pp}$, град.	$2\Theta_{mp}$, град.	$\mathrm{S}_{pp}/\mathrm{S}_{mp},\%$	$\phi,\%$
Al ₈₆ Ni ₈ Ho ₆	18.8	37.9	8.5	5
$Al_{86}Ni_8Gd_6$	18.4	37.8	5.9	0
$Al_{86}Ni_8Sm_6$	19.2	37.9	9.5	0
$\mathrm{Al}_{86}\mathrm{Ni}_6\mathrm{Co}_2\mathrm{Gd}_4\mathrm{Y}_2$	18.5	37.6	5.8	0

Все вышеупомянутые параметры определены с учетом фонового сигнала и путем последующей аппроксимации рентгеновских рефлексов с помощью функции Гаусса. Наличие предпика в этих системах, как известно, указывает на наличие ближнего порядка, мезопорядка и кластерной структуры, см. например [284, 285]. Размер кластеров или областей когерентного рассеяния, обуславливающих наличие предпика, может быть оценен, используя известное соотношение D $\simeq 2\pi/\Delta Q_{pp}$ [245, 286, 287], где ΔQ_{pp} - ширина предпика 2 Θ_{pp} на его полувысоте. Полученная таким образом оценка для изученных сплавов дает значения D в диапазоне 2.6 - 2.8 нм.

Наличие выраженного предпика в дифракционных картинах указывает на развитую кластерную микроструктуру материалов, на формирование специфического мезопорядка и нанокристаллических фрагментов. С целью непосредственной идентификации особенностей морфологии микроструктуры и подтверждения выше высказанных предположений, структура полученных аморфных лент была дополнительно проанализирована методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа JEOL 2100. Образцы для микроскопии были подготовлены путем электрополировки в растворе электролита этилового спирта (C_2H_5OH) и хлористой кислоты ($HClO_4$) по методике, описанной в работе [288]. Поскольку все закаленные образцы продемонстрировали типичную для данного класса систем микро- и наноструктуру [96, 275], рассмотрим выявленные особенности по результатам ПЭМ на примере образца $Al_{86}Ni_8Gd_6$, см. рис. 3.8.



Рисунок 3.8 – ПЭМ изображения закаленного сплава Al₈₆Ni₈Gd₆ и соответствующие двумерные спектры Фурье, полученные от выделенных областей. Верхний левый снимок иллюстрирует обзорную картину внутренней микроструктуры материала, а также электронограмму от всего захваченного участка

Как видно на полученных изображениях, образец Al₈₆Ni₈Gd₆ является аморфным, но со сложной неоднородной микроструктурой. В неупорядоченной матрице четко фиксируются области размером порядка 2-3 нм, отличающиеся по контрасту и имеющие частичное упорядочение. Как следует из Фурье-образов от участков с локальной неоднородностью, где наблюдаются слабые и очень размытые "точки" от упорядоченной структуры на фоне сильного диффузного фона от аморфной матрицы, данные области представляют собой композитные структуры с отличным от основной матрицы распределением элементов и имеют признаки кристаллического упорядочения. Эти конгломераты или нанокристаллические кластеры относительно равномерно распределены по объему образца и обладают малой дисперсией по размеру. Необходимо отметить, что средний размер кластеров на ПЭМ изображениях согласуется с значениями параметра



Рисунок 3.9 – ПЭМ изображения закаленного сплава Al₈₆Ni₈Sm₆

D (длина когерентности), рассчитанного из дифракционных данных. Наблюдаемое соответствие позволяет утверждать, что именно эти наноразмерные образования обуславливают наличие яркого предпика на дифракционных картинах. Аналогичная картина локального порядка фиксируется во всех изученных образцах, что указывает на единые механизмы структурообразования в данном классе систем. В качестве дополнительной иллюстрации приведем результаты ПЭМ для сплава Al₈₆Ni₈Sm₆, см. рис. 3.9, где в качестве легирующего элемента был выбран самарий, редкоземельный металл, проявляющий выраженные эффекты промежуточной валентности и специфические магнитные свойства, которые будут обсуждаться ниже.

Таким образом, можно резюмировать, что структурное состояние всех рассматриваемых систем Al-Ni–P3M и Al–Ni(Co)–P3M, можно классифицировать как аморфное, но имеет место развитый наноразмерный мезопорядок с характерным масштабом в 2-3 нм. Напомним, что аналогичная картина наблюдалась и в случае бинарного сплава Al₉₂Ce₈, см. параграф 3.3.

3.4.2 Термический анализ

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием прибора термического анализа STA 409 PC NETZSCH исследованы процессы кристаллизации аморфных лент в атмосфере высокочистого аргона, при скорости нагрева 10 К/мин, а также определены температуры структурных (полиморфных) превращений в кристаллическом состоянии и точки плавления. Термические свойства исследованы в режиме нагрева и последующего охлаждения. Измерения проводились в атмосфере аргона (50 мл/мин), калибровки проводились по точкам плавления чистых алюминия, индия, меди. Точность в определении температуры и энтальпии составляла ± 0.2 К и 5 % соответственно. Из полученных термограмм определены теплоты структурных превращений, температуры кристаллизационных процессов T_{x1}, T_{x2}, T_{x3} и T_{x4}, точки солидус T_S и ликвидус T_l, а также теплоты соответствующих эндо- и экзотермических реакций. Некоторые наиболее типичные термограммы процессов кристаллизации и плавления для изученных сплавов приведены на рис. 3.11.



Рисунок 3.10 – Термограммы процессов кристаллизации в закаленных образцах лент Al₈₆Ni₈Ho₆, Al₈₆Ni₈Gd₆ и Al₈₆Ni₆Co₂Gd₄Y₂



Рисунок 3.11 – Термограммы процессов кристаллизации и плавления в Al₈₆Ni₈Sm₆

Для аморфных лент состава $Al_{86}Ni_8Ho_6$, $Al_{86}Ni_8Gd_6$ и $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_4Y_2$ выявлен трех-стадийный характер кристаллизации (рис. 3.10), в то время как для образца $Al_{86}Ni_8Sm_6$ выявлен - 4-х стадийный (рис. 3.11). Точка стеклования, T_g , не регистрировалась ни для одного из сканированных образцов в пределах чувствительности калориметра. Как известно, ряд термических параметров, таких как величина переохлаждения

состав / параметр	T_{x1}, K	T_{x2}, K	$\mathbf{T}_{x3},\mathbf{K}$	$\Delta H_1, {\rm Д} {\rm ж}/{\rm F}$	\mathbf{T}_S,\mathbf{K}	T_l, K	$\Delta T_S, K$	$\mathrm{T}_{x1}/\mathrm{T}_l$	ϕ
Al ₈₆ Ni ₈ Ho ₆	419.8	575.2	604.6	9.7	908.1	1221	0.8	0.344	1.60
$\mathrm{Al}_{86}\mathrm{Ni}_8\mathrm{Gd}_6$	447.5	576.5	609.5	13.7	906.3	1223	2.8	0.366	0.87
$ m Al_{86}Ni_8Sm_6$	438.0	579.0	615.0	20.9	898.5	1139	6.0	0.385	0.33
$\mathrm{Al}_{86}\mathrm{Ni}_6\mathrm{Co}_2\mathrm{Gd}_4\mathrm{Y}_2$	531.2	590.5	634.6	21.3	902.6	1207	7.3	0.440	0.30

Таблица 3.2 – Основные термические параметры кристаллизационных процессов и температуры плавления сплавов Al-Ni(Co)-P3M

точки солидус ΔT_S , энтальпия начала кристаллизационного процесса ΔH_1 и отношение T_{x1}/T_l , являются наиболее надежными индикаторами, характеризующими стеклообразующую способность и термическую стабильностью аморфного состояния [287, 289]. Кроме того, из полученных термограмм определена степень кристалличности (доля кристаллической фазы в образце) по известному уравнению $\phi = 1 - \Delta H_{cryst}/\Delta H_{amor}$ [290, 291], где ΔH_{cryst} и ΔH_{amor} - общая теплота соответствующих реакций при кристаллизации из расплава и кристаллизации из аморфного состояния, соответственно. Полученные результаты сведены в таблице 3.2.

Наибольшие значения этих параметров (ΔT_S , T_{x1}/T_l) наблюдаются для аморфных лент Al₈₆Ni₆Co₂Gd₄Y₂ и Al₈₆Ni₈Sm₆, как следствие, эти системы имеют лучший показатель GFA, т.е. обладают высокой склонностью к формированию стекла в процессе закалки расплава, а финальное стекло обладает наименьшей степенью кристалличности ϕ . Кроме того, для тех же образцов зафиксировано относительно высокое значение энтальпии начала кристаллизационного процесса ΔH_1 среди всех исследованных аморфных лент, что как правило, связывается с большей термической стабильностью [292]. Выявленный трех-ступенчатый характер кристаллизации в большинстве изученных составов Al-Ni(Co)-РЗМ согласуется с результатами, полученными на ряде подобных систем с различными типами ПМ и РЗМ добавок [287, 293]. Более сложная картина кристаллизации для образца с самарием также ранее фиксировалась авторами работ [294, 295] для некоторых составов системы Al-Ni-Sm и, вероятно, обусловлена спецификой данного РЗМ, проявляющего переменную валентность. Далее эти эффекты будут рассмотрены более подробно при анализе магнитных свойств системы. Важной особенностью рассмотренных систем является довольно широкий интервал плавления, т.е. диапазон между T_S и T_l для основной группы сплавов составляет более 300 K, а для Al₈₆Ni₈Sm₆ разница составила порядка 240 К, но при этом изученные системы показывают высокий GFA в сравнении с бинарными сплавами Al-P3M. Следовательно, соответствие химической композиции сплава к эвтектическому составу не является обязательным условием формирования аморфного состояния в системах Al₈₆ПM₈P3M₆, т.е. ситуация аналогична тому, что имеет место в случае бинарных состав Al-P3M, см. рисунок 1.3 в разделе 1.1. Весьма вероятно, что механизмы аморфизации в бинарных и многокомпонентных сплавах на основе алюминия имеют одну и туже природу.

3.4.3 Магнитные исследования

Исследования магнитных свойств выполнены в широком интервале температур (T = 4 - 900 K) и магнитных полей до 30 кЭ. Низкотемпературные измерения намагниченности проводились на вибрационном магнитометре VSM CFS-9T Cryogenic Ltd (ИМЕТ УрО РАН). В области высоких температур от 300 до 900 K измерения магнитной восприимчивости выполнены на установке [296], работающей по методу Фарадея (УрГПУ). Точность определения магнитных характеристик обоими методами не хуже 3 %. Температурные зависимости намагниченности и магнитной восприимчивости получены в ходе нагрева и последующего охлаждения в непрерывном режиме со средней скоростью 2 К/мин. Намагниченность как функция магнитного поля определялась в динамическом режиме при его изменении 0.1 Тл/мин.

Температурные зависимости намагниченности, полученные при предварительном охлаждении в нулевом магнитном поле (ZFC) и в поле H = 500 \Im (FC) от T =300 К, не выявили особенностей и гистерезиса свойства для всех аморфных лент. Таким образом, следует, что эти сплавы не претерпевают магнитного упорядочения при низких температурах вплоть до 4K. Однако при T = 4K зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля M(H) обладают существенной нелинейностью и не выходят на насыщение при полях в 30 кЭ (рис. 3.12), при этом M(H) при T > 50 K практически линейны кроме образца Al-Ni-Sm. Зафиксированные особенности, скорее всего, свидетельствует о суперпарамагнитном характере поведения магнитных свойств этих объектов. Статическая магнитная восприимчивость, рассчитанная из полученных данных, как $\chi = M/H$, всех образцов Al₈₆Ni₈Gd₆, Al₈₆Ni₈Ho₆ и Al₈₆Ni₆Co₂Gd₄Y₂ пропорциональна 1/Т, т.е. следует классическому закону Кюри-Вейсса, о чем свидетельствуют температурные зависимости обратной восприимчивости, приведенные на рис. 3.13. Для аморфной ленты Al₈₆Ni₈Sm₆ наблюдается нелинейная зависимость обратной восприимчивости, обусловленная большим ванфлековским вкладом (более подробно будет описано ниже).

Результаты измерения магнитной восприимчивости в области высоких температур, выполненные методом Фарадея от 300 до 900 К для $Al_{86}Ni_8Ho_6$, $Al_{86}Ni_8Gd_6$ и $Al_{86}Ni_6Co_2Gd_4Y_2$ проиллюстрированы на рис. 3.14. Как следует из полученных данных, зависимости $\chi(T)$ следуют закону Кюри-Вейсса во всем изученном температурном диапазоне. Для всех исследованных объектов обнаружено, что в аморфном состоянии абсолютные значения магнитной восприимчивости выше на 5-10 %, чем в кристаллической фазе. Гистерезис на температурных зависимостях $\chi(T)$ (т.е. расхождение кривых нагрева и охлаждения), зафиксирован при T = 580-600 К для всех изученных образцов аморфных лент. Указанные температуры соответствуют, согласно данным ДСК, точкам начала второй стадии кристаллизационного процесса T_{x2} (см. таблицу 3.2).



Рисунок 3.12 – Изотермические зависимости намагниченности для аморфных сплавов Al₈₆Ni₈Ho₆, Al₈₆Ni₈Gd₆ и Al₈₆Ni₆Co₂Gd₄Y₂ (левая картинка) и Al₈₆Ni₈Sm₆ (правая)



Рисунок 3.13 – Температурные зависимости обратной восприимчивости для аморфных сплавов Al₈₆Ni₈Ho₆, Al₈₆Ni₈Gd₆ и Al₈₆Ni₆Co₂Gd₄Y₂ (левая картинка) и Al₈₆Ni₈Sm₆ (правая)

Комплексное элементное замещение в рассматриваемых системах Al-Ni(Co)-P3M очевидно приводит к существенным изменениям в электронной структуре. Для выявления этих эффектов определим некоторые электронные характеристики образцов Al₈₆Ni₈Ho₆, Al₈₆Ni₈Gd₆ и Al₈₆Ni₆Co₂Gd₄Y₂, аппроксимируя полученные экспериментальные данные законом Кюри-Вейсса:

$$\chi = C/(T - \Theta), \tag{3.1}$$

где С – постоянная Кюри, Θ – парамагнитная температура Кюри. В литературе полученные результаты для металлических систем часто описываются обобщенным законом Кюри-Вейсса, который, как известно, включает температурно-независимый вклад – χ_0 , обусловленный магнетизмом электронов проводимости, возбужденными состояниями и др. Однако обработка экспериментальных данных проводилась без учета этой величины. С одной стороны величина χ_0 позволяет получить дополнительную информацию, но с другой - вклад этого параметра в этих системах оказывается крайне незначительным, поскольку зависимости обратной восприимчивости от температуры являются ли-



Рисунок 3.14 – Температурные зависимости магнитной восприимчивости для аморфных сплавов Al₈₆Ni₈Ho₆, Al₈₆Ni₈Gd₆ и Al₈₆Ni₆Co₂Gd₄Y₂ (левая картинка) и Al₈₆Ni₈Sm₆ (правая). Линиями показана аппроксимация законом Кюри-Вейсса, стрелка на правом рисунке указывает на обнаруженную особенность при кристаллизации, нагрев (серые символы) и охлаждение (светлые символы)

нейными функциями с коэффициентами корреляции R ≥ 0.9998. Следовательно, чтобы исключить возможные ошибки или неправильную интерпретацию данных, параметр χ_0 был принят нулю.

Из рассчитанных констант Кюри С, были оценены значения двух типов эффективных магнитных моментов: μ_{eff} - приходящихся на всю совокупность атомов и μ_{mag} - приходящихся на совокупность атомов 3d- и 4f- металлов по следующим формулам:

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3kCM}{N_A(\mu_B)^2}}; \qquad \mu_{mag} = \sqrt{\frac{3kCM}{\beta N_A(\mu_B)^2}}; \qquad (3.2)$$

где k - постоянная Больцмана, μ_B - магнетон Бора, М, β - молярная масса сплава и доля магнитных элементов в сплаве, соответственно. Выделить индивидуальные магнитные моменты на атомах ПМ и РЗМ для этих объектов представляется затруднительным, поскольку они находятся в магнитном состоянии, а сами значения моментов могут существенно разниться в зависимости от окружения (состава сплава) [280, 281].

Результаты расчета электронных характеристик для всех образцов представлены в табл. 3.3. Как следует из полученных данных, значения эффективных магнитных моментов, практически одинаковы в аморфном и кристаллическом состояниях. Величины парамагнитной температуры Кюри для всех образцов имеют малые и отрицательные значения в обеих конденсированных фазах. При этом абсолютная величина параметра Θ существенно различается для аморфной и кристаллической фаз. Такое различие, скорее всего, связано с влиянием кристаллического поля и различным характером взаимодействия магнитных моментов атомов РЗМ и никеля между собой.

Состав	состояние	электронные параметры					
		Θ, Κ	C·10 ⁴ , cm ³ ·K/ Γ	μ_{eff}, μ_B	μ_{mag}, μ_B		
$\mathrm{Al}_{86}\mathrm{Ni}_8\mathrm{Ho}_6$	стекло	-3	220	2.58	6.90		
	кристалл	-19	218	2.58	6.87		
$\mathrm{Al}_{86}\mathrm{Ni}_8\mathrm{Gd}_6$	стекло	-6	140	2.05	5.47		
	кристалл	-43	137	2.02	5.41		
$\fbox{Al_{86}Ni_6Co_2Gd_4Y_2}$	стекло	-3	104	1.73	4.62		
	кристалл	-22	101	1.71	4.56		

Таблица 3.3 – Параметры электронной структуры аморфных сплавов Al-Ni(Co)-P3M

Экспериментально установлено, что изученные аморфные ленты при низких температурах проявляют ярко выраженные суперпарамагнитные свойства. Таким образом, проведем анализ полученных результатов и определим параметры магнито-упорядоченных кластеров, обрабатывая изотермы намагниченности M(H) 4 K функцией Ланжевена:

$$M(H) = Ms(coth(\xi) - 1/\xi) \qquad \xi = m_c \mu_0 H/k_B T, \tag{3.3}$$

где *Ms* - намагниченность насыщения, m_c - магнитный момент кластера, *k_B* - постоянная Больцмана. Дополнительно определим величины *Ms*, экстраполируя полученные значения намагниченности в область бесконечного поля, а также из *Ms* – эффективный магнитный момент - *µ*. Для этого представим результаты в виде зависимостей M(H)⁻¹ от 1/H и, соответственно, определим значения *Ms* при 1/H → 0. Результаты аппроксимации полевых зависимостей намагниченности M(H) обоими методами представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Намагниченность насыщения и величины магнитных моментов определенные методом экстраполяции на бесконечное поле (*Ms*, *µ*), и путем аппроксимации функцией Ланжевена 3.3 (*Ms*, m_c) для аморфных сплавов Al-Ni(Co)-P3M

Состав	экстраполя	ция H $\rightarrow \infty$	функция Ланжевена 3.3		
	<i>Ms</i> , эме/г	μ, μ_B	<i>Ms</i> , эме/г	μ_c, μ_B	
$Al_{86}Ni_8Ho_6$	51	2.7	46	8.4	
$Al_{86}Ni_8Gd_6$	39	2.1	37	4.1	
$\fbox{Al_{86}Ni_6Co_2Gd_4Y_2}$	36	1.9	31	4.7	
$\rm Al_{86}Ni_8Sm_6$	17	1.4	15	2.1	

Согласие между значениями намагниченности насыщения *Ms* и эффективными магнитными моментами μ , полученными различными методами достаточно удовлетворительное, что может свидетельствовать о корректности проведенного анализа. Рассчитанные магнитные моменты m_c, приходящиеся на суперпарамагнитные кластеры для обеих аморфных лент, имеют малые значения. Подобный результат ранее был обнаружен авторами [280, 281] на близких объектах. Ими утверждается, что суперпарамагнитное поведение сплавов Al-Ni-P3M (P3M=Y, Gd) в аморфном состоянии обусловлено ферримагнитными кластерами, содержащими порядка 50-300 атомов. Внутри суперпарамагнитного кластера магнитные моменты никеля и РЗМ ориентированы антипараллельно, что собственно и приводит к малым значениям m_c. Кроме того, авторами [281] установлено, что частичная замена никеля на железо и гадолиния на диспрозий в аморфных сплавах Al-Ni-P3M не приводит к радикальным изменениям в магнитной структуре. Полученные нами результаты показывают, что частичное замещение никеля на кобальт и замена гадолиния на гольмий в исследованных аморфных лентах также не приводят к резким изменениям значений магнитных моментов $\mu_{eff}, \mu_{mag}, m_c$. Таким образом, можно предположить, что для изученных объектов магнитной структура кластеров является ферримагнитной. Антиферромагнитная связь между редкоземельными элементами и атомами никеля вполне ожидаема в алюминиевой матрице, в связи с тем, что ферримагнетизм является типичным для большинства соединений Gd-Ni, Ho-Ni систем. Например, GdNi₃ [297], Ho₂Ni₁₇ [298], а также тройных интерметаллидов Gd₂Ni_{17-x}Al_x [299]. Здесь также нужно отметить, что аппроксимация зависимостей χ(T) законом Кюри-Вейсса (табл. 3.3), дает отрицательные значения парамагнитной температуры Кюри в обеих конденсированных фазах, что указывает на антиферромагнитный обмен между "магнитными" атомами. Отсюда можно сделать вывод что, малые величины m_c, являются результатом компенсации магнитных моментов никеля и РЗМ, а не малости суперпарамагнитных кластеров. Таким образом, можно полагать, что сами кластеры являются достаточно крупными группировками, состоящими, не менее чем из нескольких десятков атомов.

Высокотемпературные измерения магнитной восприимчивости сплавов системы Al-Ni-P3M проведены по методу Фарадея в температурном интервале T=300-1900 К. Помимо ранее упомянутых систем Al₈₆Ni₈Gd₆, Al₈₆Ni₆Co₂Gd₄Y₂ и Al₈₆Ni₈Sm₆, дополнительно были получены составы Al₈₇Ni₈Y₅, Al₈₆Ni₈Ce₆, Al₈₆Ni₆Co₂Gd₄Tb₂ с целью проследить роль различных модификаторов в магнетизм рассматриваемых систем. В частности, выяснить вклад никеля в совокупный магнитный отклик систем посредством введения немагнитного иттрия в качестве РЗМ-модификатора. В свою очередь, последующее замещение на церий - самарий - гадолиний позволит проследить не только эффект индивидуальных добавок, но также и оценить степень взаимодействии магнитных моментов РЗМ и ПМ между собой.

Начнем рассмотрение высокотемпературных данных $\chi(T)$ с пары Al₈₇Ni₈Y₅ и



Рисунок 3.15 – Температурные зависимости магнитной восприимчивости сплавов Al₈₇Ni₈Y₅ (левый график) и Al₈₆Ni₈Ce₆ (правый график)

 $Al_{86}Ni_8Ce_6$, результаты по которым проиллюстрированны на рисунке 3.15. Для образца состава $Al_{86}Ni_8Ce_6$ установлено, что в кристаллическом состоянии кривые $\chi(T)$ следуют классическому закону Кюри-Вейсса, в точке солидус наблюдается смена температурного коэффициента восприимчивости $d\chi/dT$ и в двухфазной области, а также в жидком состоянии значения χ практически не зависят от температуры. Зависимости $\chi(T)$ для сплава с иттрием следуют закону Кюри-Вейсса в твердом и жидком состоянии вплоть до примерно 1650 K, выше данной температуры наблюдается аномальное увеличение свойства. Специфических особенностей вблизи точки солидус T_S не зафиксировано, однако при температуре (1123 K), которую можно связать с распадом соединения Al_3Ni (1127 K) или точкой ликвидус в данной системе. Выраженного гистерезиса политерм $\chi(T)$ в обеих системах не выявленно.



Рисунок 3.16 – Высокотемпературная магнитная восприимчивость сплавов Al₈₆Ni₈Gd₆ (правый график) и Al₈₆Ni₈Sm₆ (левый график)

Особый случай представляет собой система с самарием: сплав Al₈₆Ni₈Sm₆ показывает аномальный рост значений восприимчивости с увеличением температуры из-за большого ванфлековского вклада от возбужденных состояний, см. рис. 3.16, подробно этот факт будет обсуждаться ниже. В ходе эксперимента зафиксированы три особенности на политерме изученного свойства: T = 900 и 1130 K, соответствуют точкам солидус и ликвидус для данного состава, а также в жидком состоянии при 1760 K, вероятно обусловленная структурными изменениями в расплаве.



Рисунок 3.17 – Левая панель: температурные зависимости магнитной восприимчивости сплавов Al₈₆Ni₆Co₂Gd₄Tb₂ (треугольники) и Al₈₆Ni₆Co₂Gd₄Y₂ (шарики); темные символы – нагрев, светлые – охлаждение. Правая панель: Изотремические зависимости магнитной восприимчивости сплавов Al₈₆Ni₆Co₂Gd₄Y₂ (квадраты, T = 1190 K) и Al₈₇Ni₈Y₅ (круги, T = 1200 K)

Температурные зависимости магнитной восприимчивости для некоторых многокомпонентных образцов Al-Ni-Co-P3M представлены на рис. 3.16. Для обоих изученных составов Al₈₆Ni₆Co₂Gd₄Tb₂ и Al₈₆Ni₆Co₂Gd₄Y₂ выявлено, что зависимости χ (T) подчиняются классическому закону Кюри-Вейсса в кристаллическом и жидком состояниях вплоть до температур 1673-1723 К. Перегрев выше указанных значений температур приводит к незначительному увеличению магнитной восприимчивости. Также как и в случае сплавов Al-Ni-P3M для изученных образцов Al-Ni-Co-P3M не обнаружено гистерезиса исследованного свойства и эффектов переохлаждения.

С целью выявления возможных релаксаций свойства обнаруженных ранее при исследовании вязкости этих сплавов [300], были изучены временные зависимости восприимчивости (рис. 3.17) при различных фиксированных температурах. В результате проведенных изотермических выдержек вплоть до 300 минут установлено, что в пределах заявленной погрешности (± 1.5%), значения магнитной восприимчивости постоянны. Отсутствие релаксаций и гистерезиса изученного свойства для всех образцов может свидетельствовать о том, что на уровне электронной подсистемы никаких необратимых процессов не протекает, а сами данные по восприимчивости равновесны.

Согласно полученным экспериментальным данным, температурные зависимости магнитной восприимчивости в кристаллическом состоянии (кроме образца Al₈₆Ni₈Sm₆) следуют обобщенному закону Кюри-Вейсса. Для этих объектов была проведена оценка некоторых параметров электронной структуры путем аппроксимации температурных зависимостей $\chi(T)$ известным уравнением 3.1, но с учетом температурно-независимого вклада χ_0 , по методу наименьших квадратов в интервале температур T = 290-900 К. Плотность состояний на уровне Ферми находилась из следующего уравнения, определяющего парамагнетизм коллективизированных электронов:

$$\chi_0 = 2N_A M^{-1} \mu_B^2 N(E_F) \xi, \qquad (3.4)$$

где N_A - число Авогадро, М - молярная масса сплава, N(E_F) - плотность электронных состояний на уровне Ферми, μ_B - магнетон Бора, ξ - фактор обменного усиления (для редкоземельных металлов обычно $\xi = 1.5$). Для расчета N(E_F) для всех составов параметр ξ был принят 1.5.

Алюминий является слабомагнитным материалом с крайне незначительным значением эффективного магнитного момента μ_{eff} на атоме ($\mu_{eff} \approx 0.015 \ \mu_B$). Следовательно, магнитные свойства исследованных сплавов будут определяться легирующими 3d- и 4f- элементами. Однако магнитные состояния этих металлов в данных сплавах неизвестны, а последние, в свою очередь, обладают сложным фазовым составом. Таким образом, расчет значений эффективных магнитных моментов на всех примесных атомах становится затруднительным. Поэтому для всех сплавов была проведена оценка двух типов эффективных магнитных моментов: μ_{eff} - приходящихся на атом в сплаве и μ_{mag} - приходящихся на совокупность атомов 3d- и 4f- металлов по формулам 3.2. Результаты расчета электронных характеристик для изученных сплавов представлены в табл. 3.5. Как следует из полученных результатов аппроксимации, значение парамагнитной температуры Кюри для всех изученных сплавов имеет положительные значения. Для образцов $Al_{86}Ni_8Ce_6$ и $Al_{87}Ni_8Y_5$ величина Θ довольно существенна, что свидетельствует о сильном влиянии кристаллического поля и взаимодействии магнитных моментов инонов атомов РЗМ и ПМ между собой.

Плотность электронных состояний $N(E_F)$ вблизи уровня Ферми для всех изученных сплавов имеет низкие значения, и при этом, существенно зависит от порядкового номера редкоземельного элемента. Можно предположить, что для изученных систем уровень Ферми лежит в локальном минимуме кривой плотности состояний. Оценка эффективного магнитного момента приходящегося на атомы никеля и иттрия в сплаве $Al_{87}Ni_8Y_5$ дает довольно высокие значения, нехарактерные для свободных ионов эти металлов. Таким образом, никель и, возможно, иттрий в данном образце находятся в магнитном состоянии, т.е. их атомы обладают магнитными моментами. Кроме того, для состава $Al_{87}Ni_8Y_5$ получены высокие значения парамагнитной температуры Θ .

Относительно образца Al₈₇Ni₈Y₅ можно предположить следующую интерпретацию. Известно, что для сплавов и соединений с редкоземельными металлами основным механизмом взаимодействия между магнитными моментами является косвенное обменное взаимодействие Рудермана – Киттеля – Касуи – Иосиды (РККИ), существенно зави-

сящее от расстояния между магнитными ионами. Зависимость РККИ взаимодействия имеет осциллирующий, дальнодействующий характер и существенно сказывается на свойствах кристаллов, содержащих небольшие примеси РЗМ. В данном случае между легирующими атомами Y и Ni имеет место специфический характер РККИ взаимодействия в цепочках типа Ni - Y - Ni или Ni - Al - Ni в рамках кристаллической фазы $Al_{23}Ni_6Y_4$ [301]. Поскольку бинарные соединения Al_3Ni и Al_3Y , входящие в фазовый состав данного сплава являются парамагнетиками Паули, по всей видимости, магнетизм системы определяются фазой $Al_{23}Ni_6Y_4$. Аналогичный механизм, вероятно, имеет место и в случае сплава с церием. Как можно заметить, что замена иттрия на церий, обладающего большим магнитным моментом, в сплавах Al-Ni-P3M должна была бы привести к увеличению эффективного магнитного момента, однако было получен противоположный результат (см. таблицу 3.5). Меньшее значение величины μ_{eff} для образца $Al_{86}Ni_8Ce_6$, чем для сплава $Al_{87}Ni_8Y_5$ также может быть объяснено в рамках модели РККИ, т.к. атомы иттрия и церия обладают существенно разными атомными радиусами.

Состав	М, г/моль	электронные параметры				
		Θ, Κ	$N(E_F), \Im B^{-1}$	μ_{eff}, μ_B	μ_{mag}, μ_B	
Al ₈₇ Ni ₈ Y ₅	32.61	70	0.202	0.503	1.369	
Al ₈₆ Ni ₈ Ce ₆	36.31	80	0.310	0.483	1.291	
$Al_{86}Ni_8Gd_6$	37.35	- 13	0.431	1.903	5.09	
$\fbox{Al_{86}Ni_6Co_2Gd_4Y_2}$	35.97	15	0.726	1.485	3.967	
$\fbox{Al_{86}Ni_6Co_2Gd_4Tb_2}$	37.37	10	0.953	1.952	5.217	

Таблица 3.5 – Параметры электронной структуры кристаллических сплавов Al-Ni(Co)-P3M

Эффективный магнитный момент, приходящийся на совокупность "магнитных" атомов в первом приближении можно представить в следующем виде:

$$\alpha\mu^2 = \sum_{i=1}^n \alpha_i \mu_i^2, \qquad (3.5)$$

где α_i - доля атомов *i*-элемента, μ - эффективный магнитный момент, μ_i - магнитный момент, приходящийся на атом *i*-элемента.

Таким образом, используя выражение 3.5 можно оценить величины μ для каждого атома примеси в сплаве, в частности для редкоземельных элементов. Проведенный расчет магнитного момента приходящегося на атом церия для сплава Al₈₆Ni₈Ce₆ показывает, что если μ для никеля равен нулю, то полученное значения для редкоземельного атома составит ($\mu = 1.8 \ \mu_B$). Напротив, если предположить, что атомы никеля находятся в магнитном состоянии и обладают магнитным моментом, то взяв его стандартное значения $\mu = 0.6 \ \mu_B$ для церия будем иметь ($\mu = 1.2 \ \mu_B$). Отсюда следует, что значения эффективного магнитного момента приходящегося на атом церия существенно ниже, чем величина характерная для свободного иона Ce³⁺. При этом значение $\mu = 1.2 \ \mu_B$ для церия близко к результату полученному нами ранее при исследования магнитной восприимчивости сплавов Al–Co–Ce [4, 302]. Более того, полученные значения магнитных моментов для сплавов Al–Co–Ce [4, 302]. Более того, полученные значения магнитных моментов для сплавов Al–Ni-P3M указывают на тот факт, что, скорее всего, часть атомов никеля и иттрия находятся в магнитном состоянии. Такой характер, возможно, связан наличием в сплавах значительной доли тройного соединения типа Al₂₃Ni₆P3M₄, в котором атомы этих *d*-элементов обладают магнитными моментами.

В жидком состоянии исследования магнитной восприимчивости сплавов Al-Ni-P3M и Al-Ni-Co-P3M выявили еще одну важную особенность - увеличение значений χ выше температур ~ 1673 - 1723 K, соответствующих точкам плавления соединения Al₂P3M. Установленный факт не связан с взаимодействием материала тигля и расплава, а также с процессами релаксации, о чем свидетельствует отсутствие гистерезиса и релаксации свойства при длительных временных выдержках. Однако наличие вышеуказанной аномалии для всех исследованных сплавов подтверждает вывод о микронеоднородном строении металлического расплава и наличие протекающих в нем структурных превращений, даже при столь высоких перегревах над ликвидусом. Что и отражается на гистерезисе температурных зависимостей вязкости, как свойства наиболее чувствительного к изменениям на атомном масштабе [303, 304].

Механизм увеличения абсолютных значений магнитной восприимчивости для всех исследованных сплавов Al-Ni-P3M и Al-Ni-Co-P3M выше температур 1673 - 1723 К может быть объяснен в рамках модели, сформулированной авторами ранее в работах по исследованию сплавов Al-P3M и Al-P3M-ПМ [1, 4, 87-89]. Согласно предложенной концепции атомы редкоземельных элементов находятся не в состоянии свободных ионов РЗМ³⁺, как это считалось ранее [86], а образуют направленные (по типу ковалентных) связи с алюминием. В формировании такого рода направленных связей участвуют 4fи возможно 5d-электроны. Этим удалось объяснить малое значение эффективного магнитного момента, приходящегося на атом редкоземельного элемента в сплавах с алюминием (меньше, чем на ион РЗМ³⁺). Образующиеся направленные связи между атомами алюминия и редкоземельного металла формируют ассоциаты Al₂P3M, которые в свою очередь в расплаве образуют микрогруппировки. Перегрев выше точки плавления интерметаллического соединения Al₂P3M приводит к разрушению этих кластеров и соответственно направленных связей. Это приводит к возрастанию магнитного момента на атоме РЗМ и увеличению магнитной восприимчивости всего сплава, что и наблюдается в эксперименте (см. например рис. 3.16 и рис. 3.15). Однако как это было отмечено ранее для некоторых сплавов в частности для образца Al₈₆Ni₈Ce₆ наблюдаемый эффект

возрастания значений магнитной восприимчивости довольно существенен. Причиной таких эффектов, скорее всего, является не только распад направленных связей, но и изменение магнитного момента на атоме РЗМ с температурой вследствие возбуждения более высоких энергетических состояний. Известно, что для легких редкоземельных элементов, особенно самария и европия, ширина мультиплетов при высоких температурах становится соизмерима с тепловой энергией $\Delta E_J \approx k_B T$. Таким образом, для сплава $Al_{86}Ni_8Ce_6$ всегда имеем долю атомов церия в возбужденном состоянии с большим значением полного механического момента и соответственно магнитного момента. В частности в работе [305] (и ссылки в ней) для чистого церия было показано, что при температурах выше 1800 К значение эффективного магнитного момента приходящегося на атом данного редкоземельного элемента $\mu = 3.21 \ \mu_B$, в то время как в нормальном состоянии характерное составляет значение $\mu = 2.51 \ \mu_B$.

Как было указано выше, результаты по магнитным свойствам сплава $Al_{86}Ni_8Sm_6$ занимают особое место. Для интерпретации полученных результатов попробуем провести анализ экспериментальных данных в рамках классической теории Ван-Флека (Van Vleck). Известно, что из всего ряда 4f-элементов самарий, а также европий и иттербий, их сплавы и соединения представляют особый интерес, поскольку демонстрируют зависимости магнитных свойств, нетипичные для лантаноидов. Наблюдаемые особенности в сплавах содержащие эти редкоземельные элементы обусловлены большим поляризационным парамагнитным вкладом (ванфлековский парамагнетизм) и эффектами промежуточной валентности. Проведем анализ полученных данных аналогично выполненного нами для чистого самария и диалюминида самария [305], оценив, по возможности, все вклады в восприимчивость и рассчитаем полученное значение эффективной валентности Z.

В данном случае (т.н. средних мультиплетов Δ*E_J* ≈ *k_BT*) температурная зависимость магнитной восприимчивости Ван Флека может быть записана в следующем виде:

$$\chi(T) = \frac{N_A \sum_{J=|L-S|}^{L+S} \left\{ \frac{g_J^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k_B T} + \bar{\alpha} \right\} (2J+1) exp\left(-\frac{E_J}{k_B T}\right)}{\sum_{J=|L-S|}^{L+S} (2J+1) exp\left(-\frac{E_J}{k_B T}\right)},$$
(3.6)

где g_J - фактор Ланде, а $\bar{\alpha}$ - функция следующего вида:

$$\bar{\alpha} = \frac{\mu_B^2}{6(2J+1)} \left[\frac{F(J+1)}{E_{J+1} - E_J} + \frac{F(J)}{E_J - E_{J-1}} \right];$$

$$F(J) = \frac{1}{J} \left[(S+L+1)^2 - J^2 \right] \cdot \left[J^2 - (S-L)^2 \right]$$
(3.7)

Кроме того, при расчете учтем вклад делокализованных электронов в магнитную восприимчивость, т.к. сплав является металлическим проводником. Поступим следующим образом: из экспериментальных данных вычтем магнитную восприимчивость коллективизированных электронов. Последнее определим по известному соотношению, используя значение плотности электронных состояний - N(E_F). Для чистого алюминия, самария, диалюминида самария эта величина близка к N(E_F) ≈ 0.2 эB⁻¹. их интерметаллических соединений $Al_{11}Sm_3$, Al_3Sm , Al_2Sm [87, 88, 296, 306]. Кроме того, в наших предыдущих исследованиях показано, что плотность электронных состояний при уровне Ферми для сплавов Al-ПМ-РЗМ [1, 307], преимущественно определяется редкоземельным элементом, влияние *d*-металла на N(E_F) является крайне незначительным. Таким образом, получаем значение $\chi_0 = 2.5 \cdot 10^{-7}$ см³/г. Разностная кривая $\chi_{exp} - \chi_0$, будет определяться вкладом Ван-Флека.

На рис. 3.18. представлены результаты теоретических расчетов, выполненных используя уравнение 3.6, в предположении об отсутствии взаимодействия между ионами Sm³⁺ и его наличии, т.е. ненулевом значении параметра Θ, при различных значениях постоянной экранирования σ в интервале температур T = 4-300 K.



Рисунок 3.18 – Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости сплава $Al_{86}Ni_8Sm_6$: экспериментальные данные - выколотые символы, гладкие линии – расчет по уравнению 3.6 при различных константах экранирования σ (указаны на панелях цифрами). Левый рисунок – расчет без учета взаимодействия ионов самария, т.е. $\Theta = 0$ K, и правый — с учетом взаимодействия ($\Theta = -15$ K)

Аппроксимация экспериментальных данных с учетом взаимодействия между ионами самария позволяет наилучшим образом их описать при $\Theta = -15$ К и значении константы экранирования σ равной 35. Здесь стоит заметить, что ранее проведенная нами аппроксимация данных для чистого самария и диалюминида самария [305] давала наилучшее согласие с экспериментом также при $\sigma = 35$. В диапазоне температур 4-300 К согласие теоретических кривых и эксперимента вполне удовлетворительно, рассматривая случай только трехзарядовых ионов самария в матрице сплава.



Рисунок 3.19 – (а) Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости, светлые символы (вибрационный метод), черные (метод Фарадея) – эксперимент, сплошные линии – расчет при $\sigma = 35$ и $\Theta = -15$ без учета (пунктирная кривая) и с учетом эффективной валентности Z (светлая сплошная кривая). (б) Соответствующие изменения Z как функции температуры для сплава Al₈₆Ni₈Sm₆ и соединения Al₂Sm [305]

При температурах выше 300 К вплоть до точки солидус (см. рис. 3.19) теоретическая зависимость дает удовлетворительное согласие. При более высоких температурах, в жидком состоянии наблюдается существенное разногласие с экспериментом. Вероятно, при этих температурах начинают проявляться эффекты промежуточной валентности, и появляется некоторая доля ионов Sm²⁺, т.е. происходит частичная локализация 4f-электронов $4f^{5}5d^{1}6s^{2} \rightarrow 4f^{6}5d^{0}6s^{2}$. Учитывая вышесказанное, представим восприимчивость в виде:

$$\chi(T) = (1 - \alpha)\chi(Sm^{3+}) + \alpha\chi(Sm^{2+}), \qquad (3.8)$$

где α и (1- α) – соответствующие доли ионов самария Sm²⁺ и Sm³⁺; χ (Sm³⁺) и χ (Sm²⁺) рассчитываются по формуле 3.6 при σ = 35. Используемые значения энергетических уровней E_J для расчетов приведены в таблице 3.6.

Варьируя доли ионов разной валентности, наилучшее согласие с экспериментальными данными для образца $Al_{86}Ni_8Sm_6$ получаем при значениях $\alpha = 0.03$ при T=920 K и $\alpha = 0.28$ при T=1800 K (рис. 3.19.). Отсюда можно оценить изменение эффективной валентности (Z) с температурой для ионов Sm (см. рис. 3.196). Как следует из рисунка, в интервале температур T=300-1800 K величина Z для сплава $Al_{86}Ni_8Sm_6$ изменяется в пределах 3.0 - 2.75. Кроме того, выявлено, что для изученного сплава изменение эффективной валентности в зависимости от температуры подобно тому, что ранее было обнаружено для интерметаллического соединения Al_2Sm [305]. Сравнительный анализ величин Z для обоих образцов показывает, что полученные в данной работе количественные оценки эффективной валентности являются разумными. Более того, в работе [305] показано, что изменение эффективной валентности в зависимости от температуры менее значительно в соединении Al_2Sm , чем для чистого редкоземельного металла. Полученный результат был интерпретирован тем, что атомы самария находятся в связанном состоянии, образуя с атомами алюминия устойчивые химические связи. Ступенчатое изменение валентности в точке плавления, полученное для исследованного образца Al₈₆Ni₈Sm₆ довольно разумно, т.к. подобное поведение Z вблизи фазовых переходов ранее наблюдалось для чистых редкоземельных металлов [305, 308].

Ион Sm	Терм	Энергетические уровни E_J (см $^{-1}$) для различных значений σ			
		34	35	36	
	$^{6}H_{11/2}$	3607	3119	2682	
Sm ³⁺	$^{6}H_{9/2}$	2138	1848	1589	
	$^{6}H_{7/2}$	935	809	695	
	$^{6}H_{5/2}$	0	0	0	
Sm^{2+}	$^{7}F_{4}$	2562	2227	1925	
	$^{7}F_{3}$	1537	1336	1155	
	$^{7}H_{2}$	769	668	578	
	$^{7}H_{1}$	256	223	192	
	$7H_1$	0	0	0	

Таблица 3.6 – Уровни энергий для ионов самария [309–311], использованные для расчетов магнитной восприимчивости по уравнению 3.6

В качестве резюме выделим основные результаты для изученных систем Al-Ni-РЗМ и Al-Ni-Co-РЗМ. Проведенные исследования структуры, микроструктуры, термических и магнитных свойств аморфных лент Al₈₆Ni₈Sm₆, Al₈₆Ni₈Ho₆, Al₈₆Ni₈Gd₆ и Al₈₆Ni₆Co₂Gd₄Y₂ в широком интервале температур подтверждают выдвинутые предположения о сильной ассоциации в данных системах и наличии развитой кластерной структуры. В частности для всех образцов зафиксировано наличие предпика на дифракционных картинах, свидетельствующего о наличии такого рода образований. Непосредственные наблюдения микроструктуры посредством просвечивающей микроскопии выявляют сложную иерархию локального порядка в аморфном состоянии: помимо стохастического распределения атомов в аморфной матрице имеют место нанокристаллические включения размером 2-3 нм. Магнитный анализ аморфных лент выявил их суперпарамагнитное поведение в области криогенных температур, которое, вероятно, обусловлено разнообразными кластерами с ферримагнитным порядком. Магнитные состояния индивидуальных атомов ПМ и РЗМ, как следует из анализа парамагнитной фазы, не всегда соответствуют ожидаемым теоретическим значениям для свободных ионов. Легкие РЗМ, такие как церий - самарий, обладают слабо локализованным 4fуровнем и проявляют нестабильное валентное состояние, что в ряде случаев приводит

к формированию устойчивых химических связей с вовлечением электронов 4f-зоны, и как следствие - малые значения магнитных моментов. Для тяжелых РЗМ значения магнитных моментов, по-видимому, близки к теоретическим ожиданиям в силу глубокой локализации 4f-уровня. Тем не менее, и для этого класса системы имеются некоторые исключения, например как в случае сплавов Al-Gd-ПМ, см. параграф 3.5. Для переходных металлов в рассмотренных алюминиевых сплавах представляется следующая картина. Поскольку d-зона в большинстве ПМ локализована достаточно близко к уровню Ферми, вероятность *sp-d*-гибридизации электронов высоко вероятна, что должно обуславливать т.н. заполнение *d*-уровня за счет большого количества свободных электронов алюминия. Таким образом, для ПМ элементов в алюминиевых сплавах этого класса предполагается ситуация заниженных магнитных или вовсе нулевых магнитных моментов. Этот вопрос также будет затронут в следующем разделе 3.5. И финальный аспект, который необходимо отметить относительно особенностей Al-Ni-P3M и Al-Ni-Co-P3M, - это эффекты легирующих добавок на стеклообразование. Из термического анализа следует, что совместная замена РЗМ и ПМ положительно отражается на термической стабильности и стеклообразующей способности аморфных сплавов. Вероятной причиной тому, скорее всего, является формирование комплексного локального порядка в расплаве, который в свою очередь затрудняет "нормальный" ход кристаллизации и способствует образованию неупорядоченной (аморфной) структуры в условиях быстрого охлаждения. Заметим, что подобные эффекты также фиксируются и группе гадолиниевых сплавов, которые будут обсуждаться в главе 4. Другой интересный момент, выявленный для систем Al-Ni-P3M и Al-Ni-Co-P3M, - аномалии магнитной восприимчивости при температурах выше 1670 - 1700 К, которые указывают на протекающие в изученных расплавах процессы, связанные с диссоциацией имеющихся в них структурных образований. Полученные результаты свидетельствуют о существенно микронеоднородном строении расплавов Al-Ni-P3M и Al-Ni-Co-P3M при температурах значительно выше точки ликвидус, что также подтверждает гипотезу о развитом локальном порядке для стеклообразующих систем.

3.4.4 Высокотемпературные аномалии на примере Al-Co-Ce

Далее обсудим структурные особенности в стеклообразующих расплавах Al-ПM-P3M на примере одной из наиболее изученных систем Al-Co-Ce, демонстрирующей широкую композиционную область аморфизации, как показано на рисунке 3.20. Для рассмотрения выше упомянутых эффектов и структурных аномалий будем ориентироваться на следующие обстоятельства. Во-первых, для основного метод анализа - магнетометрия - желательно относительно высокое содержание магнитных элементов в материале для надежной регистрации сигнала, что важно для однозначного детектирования возможных структурных превращений, кои часто представляют собой лишь
незначительные отклонения свойства, особенно в жидком состоянии. Во-вторых, вызванные примесными ПМ и РЗМ элементами эффекты будут более выражены в случае их высокой концентрации не только при анализе магнитных аномалий, но и иных физико-химических свойств. И в третьих, что особенно важно, необходимо выбрать состав с высокой тенденцией к стеклованию, GFA, с целью выявить специфику и особенности поведения свойств стеклообразующих расплавов этой системы. Как следует из приведенной иллюстрации на рисунке 3.20, выбранный состав Al₈₃Co₁₀Ce₇ включает большие количества ПМ-РЗМ и локализован в концентрационной области с высоким GFA, близ композиции, отмеченной звездочкой.



Рисунок 3.20 – Левая панель: карта состав-структура для закаленных сплавов Al-Co-Ce в области богатой алюминием, согласно данным работ [93, 312, 313]. Сплошной линией обведен диапазон концентраций относительно легкого стеклования, для которых подтверждено получение аморфной фазы методом спиннингования расплава на вращающийся медный барабан со скоростью порядка 52 м/с. Звездочкой отмечен состав с наилучшим GFA. Овалом показан обсуждаемый в работе сплав Al₈₃Co₁₀Ce₇. Правая панель: квазибинарный срез фазовой диаграммы Al-Co-Ce при фиксированном содержании кобальта 10 ат. % по данным работы [314]. На горизонтальной оси кругом отмечен рассматриваемый в работе состав, соответствующий композиции Al₈₃Co₁₀Ce₇

Ранее проведенные исследования высокотемпературной магнитной восприимчивости двух квазибинарных систем $Al_{91-x}Co_9Ce_x$ (1 < x < 11 ат.%) и $Al_{91-x}Co_xCe_7$ (1 < x < 11 ат.%) выявили ряд особенностей, характерных для всего класса стеклообразующих алюминиевых сплавов Al-ПМ-РЗМ [302, 307]. В частности, было обнаружено аномальное поведение восприимчивости выше температур примерно 1600 - 1650 K, что соответствует точкам плавления наиболее тугоплавкого соединения Al_2R . По результатам экспериментов оценены параметры электронной структуры в сплавах Al-Co-Ce и показано, что эффективный магнитный момент на атом церия составляет значение около 1.1 μ_B (стандартное значение для трехвалентного иона Ce^{3+} составляет 2.54 μ_B) и не зависит от состава сплава, тогда как атомы кобальта в этих сплавах находятся в немагнитном состоянии, т.е. фактически имеют нулевой магнитный момент. Вопрос о магнитном состоянии различных ПМ в сплавах Al-ПМ-РЗМ будет рассмотрен ниже, а в данном параграфе разберем особенности высокотемпературных аномалий физикохимических свойств на примере выбранного сплава Al₈₃Co₁₀Ce₇.



Рисунок 3.21 – Термограмма сплава Al₈₃Co₁₀Ce₇

Термические характеристики сплава определялись методом (ДСК) с использованием калориметра Netzsch STA 449C. Термические измерения проводились в режимах нагрева и последующего охлаждения со скоростью 10 К/мин в атмосфере аргона (50 мл/мин). Термограммы исследуемого сплава представлены на рис. 3.21. Полученные данные ДСК выявляют ряд эндо- и экзотермических реакций, характер которых различен для режимов нагрева и охлаждения. Экспериментальные данные ДСК интерпретируем на основе результатов работ [314], где получены фазовые равновесия и изоплеты системы Al–Co–Ce. В частности, интересуемая нас концентрационная область проиллюстрирована на рисунке 3.21. Опираясь на имеющиеся данные по фазовым равновесиям, из полученных в режиме нагрева ДСК сигналов можно идентифицировать следующие превращения: температура солидус T_S , перитектическая реакция образования au_1 фазы $(au_1 = Al_8 CeCo_2)$ по реакции $L + Al_9 Co_2 + Al_{11} Ce_3 \leftrightarrow L + au_1 + Al_{11} Ce_3$, и ликвидус T_l были зафиксированы при T = 910 K, T = 1071 K и T = 1373 K соответственно. В режиме охлаждения положение T_l зарегистрировано при температуре примерно на 18 К ниже, чем в ходе нагрева, а температура T_S имела такое же значение. Кроме того, при охлаждении были определены тепловые эффекты при температурах T = 1149 К и 1041 К. Первый, вероятно, связан с реакцией $L + au_1 \rightarrow L + au_1 + Al_{11}Ce_3$. Второй тепловой эффект может быть вызван разрушением τ_1 -фазы, но это превращение было зафиксировано при температуре $\Delta T = 30$ К ниже, чем для режима нагрева. Наблюдаемые эффекты переохлаждения являются типичными явлениями для стеклообразующих систем (см., например, [67]). Здесь важно отметить, что согласно полученным данным ДСК, в жидком состоянии вплоть до 1750 К не обнаружено термических реакций. Это говорит о том, что аномальное поведение магнитной восприимчивости сплавов Al-Co-Ce в жидком состоянии, упомянутое выше, не сопровождается детектируемыми термическими эффектами.



Рисунок 3.22 – (а) Температурная зависимость магнитной восприимчивости сплава $Al_{83}Co_{10}Ce_7$, на вставке показана обратная восприимчивость, χ^{-1} , аппроксимированная обобщенным законом Кюри–Вейсса. (b) Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости сплавов $Al_{93}Ce_7$ (A) и $Al_{83}Co_{10}Ce_7$ (B). На обоих рисунках темные и светлые символы соответствуют нагреву и охлаждению, соответственно. Стрелки указывают соответствующие температуры T_1, T_2 и T_3 (см. обсуждение в тексте)

Рассмотрим далее особенности высокотемпературной магнитной восприимчивости для Al₈₃Co₁₀Ce₇ и сопоставим аналогичные данные для бинарной системы Al₉₃Ce₇, см. рисунок 3.22. Как следует из эксперимента, восприимчивость рассматриваемой системы подчиняется закону Кюри–Вейсса в интервале температур T = 300–960 К. На кривой $\chi(\mathrm{T})$ обнаружены изломы, соответствующие температурам солидуса и жидкости при $T_1 = 920$ К и $T_2 = 1360$ К соответственно. В жидком состоянии величина магнитной восприимчивости практически постоянна до $T_3 pprox 1700~{
m K}$ и резко возрастает выше этой температуры. Кривые нагрева и охлаждения полностью совпадают друг с другом, что свидетельствует об обратимом характере наблюдаемых аномалий. Ранее подобное аномальное поведение наблюдалось и для бинарных сплавов и соединений Al-P3M при высоких температурах [87–89]. Из обработки данных законом Кюри-Вейсса 3.1, как показано на вставке к рисунку 3.22, рассчитанное значение по формуле 3.2 μ_{mag} составило $1.04 \ \mu_B$, что значительно ниже, чем для трехвалентного иона церия Ce^{3+} (2.54 μ_B). Этот результат свидетельствует о том, что 4f-электроны частично участвуют в химическом взаимодействии между элементами алюминия и церия. Эффективные магнитные моменты, приходящиеся на один атом церия, вероятно, одинаковы как в твердом, так и в жидком состоянии, поскольку существенных изменений общей магнитной восприимчивости при температуре ликвидуса не обнаружено. Существенное превращение наблюдалось только при существенном перегреве сплава выше ликвидуса. По нашему мнению, разрушение химических связей с последующей локализацией электронов на 4f-уровне начинается при температурах T > 1700 К. Эти изменения приводят к увеличению магнитного момента, приходящегося на один атом церия, а значит, и общей магнитной восприимчивости сплава. Однако для Al₈₃Co₁₀Ce₇ и Al₉₃Ce₇ наблюдаемый эффект увеличения восприимчивости настолько силен (см. рис. 3.22), что описанное объяснение не является исчерпывающим. В этом случае, вероятно, задействован дополнительный механизм, который заключается в изменении магнитного момента церия из-за возбуждения более высоких энергетических уровней, аналогично тому, что наблюдается для систем с самарием, см. например описанный выше случай для системы Al-Ni-Sm. Для церия такая ситуация, когда ширина мультиплетов сравнима с тепловой энергией ΔE_J $\approx k_B T$, реализуется при достаточно высоких температурах. Как показано в работе, это условие для данного РЗМ достигается при температурах выше 1800 К [315], при которых эффективный магнитный момент μ на атом достигает уже значений в 3.21 μ_B , тогда как в основном состоянии $\mu = 2.54 \ \mu_B$. Учитывая тот факт, что магнитная восприимчивость вещества пропорциональна квадрату магнитного момента, это объясняет столь выраженный эффект в поведении $\chi(T)$ при T > 1700 К.

Плотность d сплава определялась γ -абсорбционным методом в интервале температур T = 300–1770 K с использованием оборудования, описанного в работах [316, 317]. Точность определения абсолютных значений плотности составляла не хуже 1.5 %. Экспериментальные политермы плотности $Al_{83}Co_{10}Ce_7 d(T)$ показаны на рис. 3.23. Видно, что кривые d(T) являются практически линейными функциями как в твердом, так и в жидком состоянии, но демонстрируют крайне сложное поведение в двухфазной области. Вероятно, это связано с процессами разделения фаз, ликвации и седиментации, которые происходят в расплаве ниже точки ликвидуса и часто детектируются в ходе измерения плотности данным методом (см., например, [318]). Более того, зафиксировано аномальное термообратимое увеличение (уменьшение) плотности сплава при плавлении (кристаллизации). Такое необычное поведение плотности также указывает на особый характер взаимодействия компонентов сплава. Можно предположить, что направленные и насыщенные химические связи обусловливают образование "рыхлой" структуры кристаллического состояния или малой степенью упаковки в сравнении с жидкой фазой. Например, подобное поведение плотности обычно наблюдается для полуметаллов висмута, сурьмы и их сплавов [319, 320]. Следует отметить, в жидком состоянии явных необратимых эффектов нами не обнаружено: кривые, соответствующие нагреванию и охлаждению, практически совпадают, а результаты повторных измерений совпадают в пределах точности метода.

В жидком состоянии при температурах T > 1700 К аномальные изменения наблюдаются только для магнитной восприимчивости. Детальный анализ кривых ДСК и плотности в жидком состоянии не выявляет изменений этих свойств в пределах точности измерений. Поэтому мы предполагаем, что сильные изменения в электронной подсистеме, происходящие при высокой температуре, в основном влияют на электронные



Рисунок 3.23 – Температурная зависимость плостности сплава $Al_{83}Co_{10}Ce_7$. Вертикальный маркер иллюстрирует коридор ошибки в определении значений d на уровне 1.5 %

свойства, такие как магнитная восприимчивость, но не вызывают ни обнаруживаемых тепловых эффектов, ни существенных изменений атомной структуры жидких сплавов. Для подтверждения этой идеи мы изучили еще одно свойство, чувствительное к электронной структуре, – электропроводность. Очевидно, что сильное химическое взаимодействие между компонентами сплава должно отражаться на электропроводности сплава как в кристаллическом, так и в жидком состоянии.

Для удобства последующего анализа результаты денсиметрии для кристаллического и жидкого состояния были описаны линейными функциями вида:

 $d_S(T) = 3337.35 - 0.143 \times T$ в диапазоне T = 300 - 910 K,

 $d_l(T) = 3880.66 - 0.439 \times T$ в диапазоне T = 1380 - 1770 K,

где d и T приняты в единицах {кг/м³} и {K}, соответственно.

Из результатов следует, что в жидком состоянии при температурах T > 1700 К отсутствуют аномальные изменения плотности, свойство меняется стандартным образом с изменением температуры. Подробный анализ кривых ДСК и плотности в жидком состоянии не выявляет каких-либо изменений этих свойств в пределах точности измерений. Поэтому мы предполагаем, что сильные изменения в электронной подсистеме, происходящие при высокой температуре, в основном влияют на электронные свойства, такие как магнитная восприимчивость, но не вызывают ни обнаруживаемых тепловых эффектов, ни существенных изменений атомной структуры жидких сплавов. Для подтверждения этой идеи мы изучили еще одно свойство, чувствительное к электронной структуре, – электропроводность. Очевидно, что сильное химическое взаимодействие между компонентами сплава должно отражаться на электропроводности сплава как в кристаллическом, так и в жидком состоянии.

Исследования электропроводности выполнены бесконтактным методом во вра-



Рисунок 3.24 – Температурные зависимости электросопротивления Al₈₃Co₁₀Ce₇. Кривые (1) и (2) соответствуют нагреву и охлаждению в первом эксперименте, а кривые (3) и (4) — во втором. Треугольники представляют данные для чистого алюминия (99.99 мас. %), полученные при нагреве. Стрелки указывают на температуры T₁, T₂ и T₃, обсуждаемые в тексте

щающемся магнитном поле [321] в интервале температур Т = 300–1900 К. В качестве эталона сравнения удельного сопротивления использовался образец зоноочищенного монокристаллического вольфрама. Погрешность определения величины проводимости составила около 5 %. Установлено, что электросопротивление р Al₈₃Co₁₀Ce₇ почти на порядок выше, чем для чистого алюминия, см. рисунок 3.24. Этот факт подтверждает представление о сильной гибридизации коллективизированных электронов, обуславливающей низкую концентрацию свободных носителей заряда в сплаве. При температуре около T₁ = 920 K, соответствующей точке солидуса, наблюдается увеличение величины ρ . Резкое уменьшение электросопротивления, вызванное образованием τ_1 -фазы (описано выше), зафиксировано при $T_2 = 1075$ К. При температуре ликвидуса электросопротивление исследуемого сплава изменяется монотонно. Но в жидком состоянии выше ${
m T}_3=1700~{
m K}$ зафиксировано уменьшение абсолютных значений электросопротивления с ростом температуры. Эта высокотемпературная особенность наблюдается как для кривых нагрева, так и для кривых охлаждения $\rho(T)$. Следует также отметить, что температурные зависимости электросопротивления, соответствующие нагреву и последующему охлаждению, имеют разный вид. В частности, аномалия, соответствующая Т₂, получена только для режима нагрева. Повторные эксперименты, проведенные с тем же образцом, дали идентичные результаты. Напомним, что такое же поведение наблюдалось в ДСК и плотности (ср. рис. 3.21, рис. 3.23). Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных мы предполагаем, что протекание последовательности перитектических реакций, происходящих для исследуемой системы, существенно зависит от направления тепловых процессов (нагревание или охлаждение). Такая картина, по-видимому, имеет связь с тенденцией системы формировать стекло, т.к. конкуренция разнообразных фаз или зародышей (локальных структур) этих фаз представляется вполне логичным механизмом для объяснения такого рода неравновесных процессов.



Рисунок 3.25 – (а) Температурные зависимости температуропроводности и теплопроводности сплава Al₈₃Co₁₀Ce₇. (b) Относительная функция Лоренца, рассчитанная по экспериментальным данным. Пунктирная линия указывает теоретическое число Лоренца L₀

Наблюдаемые высокотемпературные аномалии магнитной восприимчивости и электросопротивления свидетельствуют о сильных изменениях в электронной подсистеме рассматриваемого сплава при температурах выше Т > 1700 К. Очевидно, что эти изменения должны отражаться и на свойствах теплопередачи. Полученные температурные зависимости температуропроводности λ , теплопроводности α и относительной функции Лоренца $L(T)/L_0$ представлены на рис. 3.25а и 3.25б. Видно, что величины λ , и lpha для исследованного сплава в несколько раз меньше, чем для чистого алюминия. Температурные коэффициенты $\alpha(T)$ и $\lambda(T)$ имеют небольшие положительные значения. В диапазоне T = 300–900 K электронный вклад λ_e в общую теплопроводность сплава Al₈₃Co₁₀Ce₇ был рассчитан с использованием соотношения Видемана-Франца-Лоренца. Установлено, что теплопроводность исследованного сплава в основном определяется электронным вкладом, особенно при высоких температурах. Рассчитанное число Лоренца заметно превышает стандартное значение L₀, полученное в рамках теории свободных электронов ($L_0 = 2.445 \cdot 10^{-8} \, \mathrm{BtOm/K^2}$). Это отклонение, вероятно, связано как с решеточным вкладом в теплопроводность, так и с эффектом неупругого рассеяния электронов. Сильное химическое взаимодействие между компонентами сплава и гибридизация электронов проводимости приводят к существенным изменениям в механизмах переноса тепла и заряда. Значительный решеточный вклад в теплопроводность может быть обусловлен уменьшением концентрации электронов за счет химического взаимодействия. В этом случае тепло- и электропроводность сплава должны существенно измениться, что подтверждается полученными экспериментальными данными.

Как мы видим на примере сплава Al₈₃Co₁₀Ce₇, экспериментальные данные в явном виде указывают на наличие сильного химического взаимодействия между компонентами сплава. Это в свою очередь вызывает *sp-d*-гибридизацию электронов проводимости, что понижает их концентрацию в валентной зоне и обусловливает образование устойчивых связей, вероятно, ковалентно-металлического типа. Наличие сильной химической связи может объяснить как наблюдаемые высокотемпературные аномалии электронных свойств, так и весьма низкие значения электро- и теплопроводности. При этом для данной системы взаимодействие компонентов протекает с вовлечением 4fэлектронов, что обуславливает низкие значения эффективного магнитного момента, приходящегося на атомы церия. Тем не менее, наблюдаемая картина магнетизма не универсальна для всего спектра систем Al-Ni(Co)-РЗМ и возможны вариации свойства в силу сильной или, напротив, слабой локализации 4f-зоны. Характерная особенность всех этих систем - наличие сильного взаимодействия между элементами и как следствие - мы наблюдаем выраженный и устойчивый локальный порядок в жидком состоянии, т.е. гетерогенная структура расплава, что представляется важным моментом для дальнейшей дискуссии относительно природы стеклования в этих сплавах.

3.5 Системы Al-Gd–ПМ

В данном параграфе обсудим вопрос о роли *d*-переходных металлов в стеклообразующих сплавах на основе алюминия. Как было показано выше, магнетизм систем Al-Ni(Co)-P3M преимущественно определяется редкоземельным металлом, несмотря на то, что в ряде композиций магнитные моменты на редкоземельных атомах оказываются заметно заниженными в сравнении со стандартными значениями для соответствующих трехвалентных ионов P3M³⁺. Однако вопрос о магнитных состояниях атомов никеля и кобальта в этой группе сплавов остается открытым. В случае комплексных систем, включающих несколько магнитных примесей одновременно, довольно трудно дать адекватную оценку относительно магнетизма индивидуальных атомов. Например, для сплавов Al₈₃Co₁₀Ce₇ и Al₈₆Ni₈Sm₆ можно однозначно утверждать о почти нулевом вкладе никеля и кобальта в общий магнетизм этих систем. Однако в подобных же системах Al₈₆Ni₈Y₆ и Al₈₆Ni₈Ce₆ ситуация не столь однозначная.

Как мы видим из имеющихся литературных сведений, а также из ранее проанализированных данных для систем Al-Ni(Co)-P3M, магнитное поведение как d-переходных металлов, так и гадолиния может несколько отличаться в различных интерметаллидах и некоторых сплавах на основе алюминия. Учитывая специфику поведения магнетизма гадолиния, далее рассмотрим структуру и магнитные свойства серии сплавов с общей формулой Al₈₆ПM₈Gd₆ и проанализируем индивидуальные магнитные моменты примесных элементов, а также попытаемся выявить возможную связь между наблюдаемыми характеристиками и стеклообразующей способности данных систем.

3.5.1 Структура и теплофизические свойства Al-Gd-ПМ

Для достижения выше обозначенных целей методом электродуговой плавки были получены сплавы с соотношением компонентов $Al_{86}\Pi M_8Gd_6$ со следующими переходными элементами: Cu, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Ti, Zr, Mo, Ta, а также для сравнения был синтезирован бинарный сплав $Al_{94}Gd_6$. Образцы сплавлены с использованием дуговой печи Centorr 5SA в проточной атмосфере гелия марки A. Для приготовления этих сплавов использовались исходные чистые металлы алюминий (99.99 мас. %), гадолиний (99.85 мас. %) и переходные элементы (> 99.9 мас. %). Все образцы были переплавлены четыре раза для обеспечения однородности. Химический состав полученных сплавов был проанализирован атомно-эмиссионным методом с использование ем анализатора SpectroFlame Modula S. По данным химического анализа отклонения фактических составов от номинальных не превышают 0.12 мас. %. Кристаллическая структура и фазовый состав образцов определялись с помощью рентгеноструктурного анализа (РФА) на дифрактометре Shimadzu XRD-7000. Рентгеновские дифракционные картины были получены с использованием CuK_{α}-излучения в диапазоне 2 Θ от 10 до 80 градусов, шаг сканирования 0.02 градуса и экспозиции сканирования 1.5 секунды/шаг.

Состав, ат. %	фаза, пр. группа	структурные параметры				
, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,		a, Å	b, Å	c, Å	β , ⁰	
	α -Al, Fm-3m	4.051(2)				
$Al_{94}Gd_6$	Al_3 Gd, Pb_3/mmc	6.333(1)		4.599(1)		
	неизв. фаза, $\sim 2\%$					
	α -Al, Fm - $3m$	4.056(2)				
$Al_{86}Gd_6Cu_8$	Al ₈ Cu ₄ Gd, I4/mmm	8.773(2)		5.155(2)		
	$Al_{8.9}$ Cu _{2.1} Gd ₃ , Immm	4.264(1)	12.631(5)	10.001(6)		
	α -Al, Fm - $3m$	4.0491(9)				
$Al_{86}Gd_6Ni_8$	Al ₃ Gd, $P6_3/mmc$	6.331(3)		4.597(3)		
	$Al_{23}\mathrm{Ni}_6\mathrm{Gd}_4,\ C2/m$	15.856(8)	4.079(6)	18.295(9)	112.98(4)	
	α -Al, Fm - $3m$	4.050(9)				
$Al_{86}Gd_6Co_8$	Al ₃ Gd, $P6_3/mmc$	6.335(3)		4.603(1)		
	$Co_2Al_9, P2_1/c$	10.14(2)	6.295(3)	8.55(3)	142.4(9)	
	α -Al, Fm - $3m$	4.042(2)				
${\rm Al}_{86}{\rm Gd}_6{\rm Fe}_8$	Al ₃ Gd, $P6_3/mmc$	6.306(3)		4.591(4)		
	Al_{10} Fe ₂ Gd, $Cmcm$	8.956(4)	10.135(5)	8.992(4)		
	α -Al, Fm - $3m$	4.049(7)				
	Al_3 Gd, Pb_3/mmc	6.339(2)		4.604(1)		
A186G06118	Al_{20} Ti ₂ Gd, $Fd3m$	14.711(4)				
	неизв. фаза, $\sim 5\%$	8.956(4)	10.135(5)	8.992(4)		
	α -Al, Fm - $3m$	4.0491(1)				
$\mathrm{Al}_{86}\mathrm{Gd}_6\mathrm{Zr}_8$	Al ₃ Zr, I4/mmm	4.0122(5)		17.288(6)		
	Al ₃ Gd, $P6_3/mmc$	6.331(1)		4.598(1)		
	α -Al, Fm - $3m$	4.051(1)				
AlasCdsCra	Al_5 Cr, $Cmcm$	12.398(3)	35.60(1)	20.194(9)		
A186Gu6018	$Al_{43}\mathrm{Cr}_4\mathrm{Gd}_6,\ Pb_3/mcm$	10.894(3)		17.78(1)		
	$Al_8 Cr_5, R3m$	12.480(9)		16.36(4)		
	α -Al, Fm - $3m$	4.046(1)				
	$Al_{43}\mathrm{Cr}_4\mathrm{Gd}_6,\ Pb_3/mcm$	10.994(2)	17.737(6)			
A1860 061008	Al_{17} Mo ₄ , $C2$	9.135(7)	4.936(6)	28.96(4)	96.7(1)	
	Al_{12} Mo, $Im-3m$	7.572(1)				
$\mathrm{Al}_{86}\mathrm{Gd}_6\mathrm{Mn}_8$	α -Al, Fm-3m	4.0495(7)				
	Al_8 Mn ₄ Gd, I_4/mmm	9.034(2)		5.126(1)		
	$Al_{8.9}$ Mn _{2.1} Gd3, Immm	4.256(2)	12.69(3)	10.08(1)		
	$Al_{10}Mn_2Gd, Cmcm$	8.611(8)	9.82(1)	8.491(7)		
	α -Al, Fm - $3m$	4.049(1)				
$\mathrm{Al}_{86}\mathrm{Gd}_{6}\mathrm{Ta}_{8}$	Al_3 Ta, I_4/mmm	4.4632(6)		9.923(3)		
	Al_3 Gd, Pb_3/mmc	7.352(4)		5.342(3)		

Таблица 3.7 – Фазовый состав и структурные данные литых сплавов Al-Gd-ПМ

Согласно данным РФА, в приготовленных сплавах были выявлены исключительно кристаллические структуры. Фазы, обнаруженные в образцах, и параметры их решеток представлены в таблице 3.7. В некоторых составах мы видим количество фаз больше, чем предсказывает правило фаз Гиббса. Кроме того, в некоторых образцах мы также обнаружили небольшое количество дополнительных неидентифицированных кристаллических фаз (см. таблицу 3.7). Такое неравновесное структурное состояние ожидаемо для сплавов, имеющих тенденцию к образованию аморфной фазы.

Далее обратимся к имеющимся литературным данным по теплофизическим и термическим свойствам этих систем и обсудим вопрос роли *d*-переходных металлов в структурообразовании. Здесь мы рассмотрим необходимые для дискуссии теплофизические параметры, приведенные в работе Быкова В.А. и соавторов [322], где комплексно изучены указанные свойства. Кратко перечислим некоторые следствия, вытекающие из этого исследования, которые в дальнейшем нам понадобятся для обсуждения вопросов стеклообразования и магнитных характеристик этих систем.

Для удобства последующей дискуссии основные термические параметры, детектированные в работе [322], представлены в форме сводной таблицы 3.8. Как мы видим из приведенного набора данных, для всех исследованных сплавов температуры солидуса T_S варьируются незначительно. В то время как, различия для точек ликвидуса T_l разительны в зависимости от типа легирующего переходного металла. Имеет место заметное переохлаждение положения ликвидуса, полученного в нагреве и охлаждении ΔT_l , что является типичным явлением для стеклообразующих сплавов (см., например, [32, 67]). Как известно, термические параметры, такие как величина переохлаждения точек солидус и ликвидус, принимаются как косвенные индикаторы, определяющие стеклообразующую способность. Наибольшие значения переохлаждения ликвидуса (ΔT_l , K) получены для составов, содержащих никель, кобальт, молибден и титан. Тем не менее, опираясь исключительно на эти показатели трудно ранжировать сплавы в соответствии с их GFA. К этой проблеме мы вернемся в главе 5, где обсудим строгость и корректность применения разнообразных термических критериев аморфизации системы. Здесь же пока просто констатируем, тот факт что все составы представляют собой сплавы эвтектического типа, для которых интервал плавления простирается на 200-400 К. Для некоторых сплавов имеет место каскад термических реакций, отражающий многообразие структурных трансформации и множество фазовых переходов, что также типично для большинства аморфизующихся систем.

Анализ данных по транспортным характеристикам сплавов Al₈₆Gd₆ПM₈ (см. таблицу 3.8) выявляет четкую взаимосвязь между номером легирующего элемента и физико-химическими свойствами сплава. Например для сплавов, содержащих металлы из одного периода Zr, Ti и Cr, Mo были получены близкие значения для тепло-проводности и теплоемкости, т.е. прослеживается очевидная связь с периодическим законом. Таким образом, наблюдаемое поведение транспортных характеристик (тем-

состав / параметр	$\lambda,\mathrm{Bt}/(\mathrm{m}{\cdot}\mathrm{K})$	\mathbf{T}_S,\mathbf{K}	T_l, K	$\Delta T_l, K$
$Al_{86}Cu_8Gd_6$	92	892.6	1104.5	34.9
$\mathrm{Al}_{86}\mathrm{Ni}_8\mathrm{Gd}_6$	46	905.2	1222.9	38.3
$Al_{86}Co_8Gd_6$	47	907.8	1252.7	21.9
$Al_{86}Fe_8Gd_6$	51	911.4	1290.4	32.2
$Al_{86}Mn_8Gd_6$	50	914.2	1266.4	23.4
$Al_{86}Cr_8Gd_6$	21	922.1	1296.2	26.6
$Al_{86}Ti_8Gd_6$	59	902.5	1257.7	81.0
$Al_{86}Zr_8Gd_6$	67	907.6	1169.4	26.1
$\mathrm{Al}_{86}\mathrm{Mo}_8\mathrm{Gd}_6$	22	924.2	1323.8	45.3
$\rm Al_{86}Ta_8Gd_6$	63	909.2	1320.9	30.9

Таблица 3.8 – Значения теплопроводности при T = 300 К и температуры плавления сплавов Al-Gd-ПМ, согласно данным работы Быкова В.А. и соавторов [322]

пературопроводность и теплопроводность) подтверждают ранее высказанное предположение о сильном химическом взаимодействии компонентов. Абсолютные значения указанных транспортных характеристик в 3-5 раз ниже, чем в чистом алюминии и 2-3 ниже по отношению к бинарной системе Al₉₄Gd₆. Таким образом, мы видим, что всего 14 ат. % примесных элементов (ПМ+РЗМ) внедренных в матрицу алюминия приводят к радикальным изменениям в механизм тепловой проводимости изученных сплавов, по крайней мере, в кристаллическом состоянии. Также в пользу высказанных доводов нужно отметить результаты для сплава Al₈₆Gd₆Cu₈. Для данного состава были получены существенно отличные результаты по изученным свойствам в сравнении со аналогичными сплавами. Теплопроводность сплава Al₈₆Gd₆Cu₈ примерно вдвое выше, чем у сплавов содержащих другие примесные ПМ элементы. Тут нужно заметить, что медь фактически не является переходным элементом, т.к. завершает 3d-ряд, и эффекты от предполагаемой *sp-d*-гибридизации минимальны. Результаты, полученные на образце, содержащим медь наглядно демонстрируют эффекты влияния сильного химического взаимодействия компонентов на их теплофизические свойства. Полученные данные свидетельствуют о нетривиальном характере влияния легирующих примесей различных переходных элементов на свойства и электронную структуру стеклообразующих систем Al₈₆Gd₆ПМ₈. Однако такие выводы опираются исключительно на косвенные оценки тепловой проводимости без учета эффектов микроструктуры и фазового состава. Для подтверждения высказанных предположений о специфике взаимодействий необходимо проанализировать иные характеристики, непосредственно или более чувствительные к электронной структуре. Наиболее удобным и информативным подходом с этой точки зрения является магнитный анализ, о котором пойдет речь в следующем разделе.

3.5.2 Магнитные свойства Al-Gd-ПМ

В данном параграфе обсудим магнитные характеристики группы сплавов Al-Gd-ПМ и попытаемся разобраться в вопросе о влиянии *d*-переходных металлов на магнетизм и специфику химического взаимодействия в этих системах. Для решения обозначенной проблемы рассмотрим сначала магнитные свойства бинарного сплава Al₉₄Gd₆, поскольку он может быть представлен здесь как образец сравнения с той же концентрацией гадолиния, что и в случае исследуемых образцов.

Магнитная восприимчивость бинарного образца представлена на рис. 3.26. Как видно из рисунка, материал представляет собой кюри-вейссовский парамагнетик в интервале температур от 300 K до 50 K. При низких температурах $\chi(T)$ выявляет сложное поведение, см. увеличенный фрагмент зависимости на вставке к рис. 3.26, где наблюдается резкие изменения свойства при 46 K, а также аномалии при 32 K и 17 K. Важно отметить, что изотерма намагничивания M(B), измеренная при 4 K, имеет строго линейный вид, типичный для антиферромагнетика. Выявленные низкотемпературные особенности в бинарном образце Al₉₄Gd₆ могут быть интерпретированы магнитными фрустрациями в антиферромагнитном интерметаллиде Al₃Gd [323, 324], а также изза особенностей примесной неопределенной фазы, см. табл. 3.7. Первая интерпретация представляется наиболее правдоподобной, поскольку свойства фазы Al₃Gd и поведение сплава совпадают, в то время как фракция неидентифицированной примеси слишком мала (~ 2%), чтобы обеспечить существенный вклад в общую намагниченность системы.

Касаемо фрустрированной специфики магнетизма соединения Al₃Gd, необходимо отметить следующее. Известно, что магнитные фрустрации возникают в магнетиках с конкурирующими обменными взаимодействиями, т. е. ферро- или антиферромагнитными связями между магнитными моментами. Типичным случаем является треугольная магнитная решетка с антиферромагнитными взаимодействиями между спинами. В этом случае первые два спина выстраиваются антипараллельно, а третий оказывается фрустрированным, поскольку его две возможные ориентации, вверх и вниз, дают одинаковую энергию. Это состояние энергетически метастабильно и существенно зависит от спинового расстояния, локального расположения, примесей и т. д. Подобной магнитной решеткой как раз обладает интерметаллид Al₃Gd, см. нижнюю вставку на рис. 3.26. Его магнитная структура была обнаружена ранее и описана во работах [323– 325]. В упомянутых исследованиях было установлено, что соединение Al₃Gd проявляет аномальные свойства уже ниже 50 К, хотя собственно антиферромагнитное упорядочение реализуется только при температурах 17 - 18 К [325–327]. Поскольку интерметаллид является одной из основных фаз в этом сплаве (другая фаза - α -алюминий), такого рода аномальные магнитные свойства ожидаемы. С другой стороны, хорошо известно, что надежным эмпирическим индикатором фрустрированных обменных вза-



Рисунок 3.26 – Температурная зависимость магнитной восприимчивости сплава Al₉₄Gd₆. Точки — экспериментальные данные; сплошная линия — наилучшее соответствие закону Кюри-Вейсса. Верхняя вставка показывает увеличенный фрагмент кривой восприимчивости при низких температурах. Стрелки на верхней вставке указывают температуры, обсуждаемые в тексте. Нижняя вставка представляет собой эскиз магнитной структуры GdAl₃ [324]. Атомы Al показаны пронумерованными треугольниками. Закрытые кружки обозначают атомы Gd, расположенные в той же плоскости GdAl₃, что и алюминий. Открытые кружки обозначают атомы Gd, расположенные в двух соседних плоскостях. Стрелки указывают ориентацию магнитных моментов Gd в базисных плоскостях. Более подробную информацию см. в [324]

имодействий является большое отношение парамагнитной температуры к температуре магнитного упорядочения, т. е. $|\Theta/T_N| \gg 1$. Для соединения Al₃Gd параметр $|\Theta/T_N|$ оказывается около пяти [325].

Чтобы оценить это отношение и эффективный магнитный момент на гадолиний для бинарного сплава $Al_{94}Gd_6$, опишем экспериментальные данные к обобщенному закону Кюри-Вейсса, формула 3.1. Константа Θ была оценена как - 71 K, следовательно, $|\Theta/T_N|$ составляет около 4, если принять T_N равным 17 K. Таким образом, необычное поведение магнитной восприимчивости $Al_{94}Gd_6$ при температурах ниже 50 K можно интерпретировать фрустрированными магнитными состояниями моментов гадолиния. Кроме того, антиферромагнитный порядок в данной системе при низких температурах следует также из линейного характера изотерм намагниченности и отрицательного знака параметра Θ . Сводные данные по рассчитанным электронным параметрам для всех систем, полученные в результате подгонки Кюри-Вейсса, приведены в таблице 3.9. Анализ остальных полученных характеристик для бинарного сплава обсудим ниже.

Экспериментальные данные для сплава Al-Gd-Cu показаны на рисунке 3.27. Было обнаружено, что магнитная восприимчивость образца подчиняется обобщенному закону Кюри–Вейсса только при температурах выше 50 К. При понижении температуры ниже 50 К мы видим сильное отклонение экспериментальных данных от этого закона.

Хорошо известно, что такое поведение намагниченности вблизи магнитных переходов является естественным, особенно для антиферромагнитных при температурах не слишком выше точки Нееля [328]. Анализируя намагниченности ZFC-FC, полученные при низких температурах, можно увидеть, что форма этих зависимостей напоминает обычный антиферромагнетик. Хотя резкого пика при температуре Нееля не наблюдается. Но в области от 35 K до 39 K на кривой намагничивания наблюдается широкий излом с максимумом при 37 K. Выявленный плавный магнитный переход может быть интерпретирован либо магнитными фрустрациями, либо наложением нескольких магнитных превращений, происходящих при почти одинаковых температурах. Согласно структурным данным, в сплаве выявлены две фазы, содержащие гадолиний (см. таблицу 3.7). С другой стороны, как упоминалось выше, фрустрированные магнитные взаимодействия уже обнаружены в интерметаллиде Al₃Gd, и поэтому их можно ожидать в рассматриваемых сплавах.



Рисунок 3.27 – Левая панель: обратная магнитная восприимчивость сплава Al-Gd-Cu. Точки — экспериментальные данные, сплошная линия — наилучшее соответствие закону Кюри-Вейсса, а пунктирная линия — экстраполяция закона. На вставке показаны намагниченности ZFC и FC для одного и того же образца. Правая панель: изотерма намагничивания сплава Al-Gd-Cu, измеренная при 4 К. На вставке показана производная dm/dB. Прямая линия представляет собой экстраполяцию намагниченности в низком поле и используется для направления взгляда. Стрелки на вставке указывают на пики производных dm/dB, обсуждаемые в тексте

Изотермическая намагниченность M(B) образца Al-Cu-Gd, измеренная при 4 K, демонстрирует нетривиальное поведение, см. рисунок 3.27. Полевая зависимость имеет нелинейную форму, кроме того, не наблюдается заметной коэрцитивности и выхода кривой на насыщение даже при 3 Tл. Как видно на рисунке 3.27, зависимость M(B) оказалась примерно линейной функцией только в магнитных полях до 1 Tл, см. линейную экстраполяцию намагниченности в слабом поле. Выше 1 Tл намагниченность нелинейно зависит от магнитного поля. Мы предполагаем, что выявленные особенности можно приписать метамагнитному переходу, поскольку подобное поведение намагниченности часто наблюдается в интерметаллидах Al-P3M-ПМ [256, 258]. Метамагнитные переходы в этих антиферромагнитных системах, имеющих слабую магнитную анизотропию, можно интерпретировать как индуцированные магнитным полем спин-флоп переходы. Приложение магнитного поля выше критического значения приводит к переориентации антиферромагнитных подрешеток или их вращению вокруг направления, перпендикулярного оси легкого намагничивания. Оба эти процесса увеличивают намагниченность системы, но насыщенного состояния не достигается, т. е. намагниченность изменяется монотонно вблизи и выше критического поля. Следовательно, метамагнитные переходы в этих системах можно наблюдать как слабую нелинейность на изотермах намагничивания вблизи некоторого критического поля.

Для оценки критического магнитного поля проанализируем производную dm/dB, которое необходимо для инициирования метамагнитного перехода. Результат представлен на вставке к рисунку 3.27. Мы видим отчетливые пики (указанные стрелками) на кривой производной, которые расположены симметрично как для положительного, так и для отрицательного магнитного поля. Эти пики соответствуют значениям магнитного поля около 1.8 Тл. Таким образом, можно сделать вывод, что эта величина внешнего магнитного поля должна быть применена для индуцирования метамагнитного перехода в сплаве Al-Gd-Cu. Обратим внимание, что этот переход не является резким, т. е. он наблюдается в широком интервале магнитных полей. Известно, что метамагнитный переход в поликристаллических образцах гораздо менее выражен, чем тот, который обычно наблюдается в монокристаллических фазах, см. например [329, 330].

Экспериментальные данные для сплавов Al-Gd-(Ni, Co и Fe) показаны на рисунке 3.28. Результаты для этих образцов были сгруппированы, поскольку они демонстрируют намагниченности ZFC-FC, подобные классическому антиферромагнетику, см. вставку на рисунке 3.28. Во всех случаях были обнаружены острый излом в намагниченности при температуре магнитного упорядочения и отсутствие заметных различий на обеих кривых (максимальное смещение между намагниченностями FC и ZFC не превышает 1.8 %). Другими словами, в этих образцах мы наблюдали только один магнитный переход. Отметим, что структура сплавов, содержащих Fe и Ni, характеризуется сосуществованием двух различных фаз гадолиния, хотя никаких дополнительных магнитных переходов в этих составах не обнаружено. Кроме того, мы обнаружили, что полевые зависимости M(B), измеренные при 4 К для сплавов Al-Gd-Ni и Al-Gd-Co, являются строго линейными функциями, тогда как Al-Gd-Fe демонстрирует метамагнитное поведение. Отсутствие коэрцитивной силы и намагниченность насыщения также наблюдались в этих образцах. Эти наблюдения позволяют нам предположить, что три сплава упорядочиваются антиферромагнитно ниже температур, указанных в таблице 3.9. Выше выявленных температур магнитного упорядочения магнитная восприимчивость образцов Al-Gd-(Ni, Co и Fe) уменьшается с ростом температуры. Но кривые $\chi(T)$ следуют обобщенному закону Кюри-Вейсса только при температурах выше 50 К.

В случае сплавов Al-Gd-(Cr, Ti, Zr, Ta, Mn и Mo) поведение намагниченностей



Рисунок 3.28 – Температурные зависимости обратной магнитной восприимчивости для сплавов Al-Gd-Fe (1), Al-Gd-Ni (2) и Al-Gd-Co (3), измеренные при 0.5 Тл. На вставке показаны намагниченности ZFC-FC, полученные при 0.05 Тл для Al-Gd-Ni

ZFC - FC при низких температурах оказалось аналогичным наблюдаемому для образца Al-Gd-Cu, см. рисунок 3.29. В качестве примера типичная зависимость от низкого поля, измеренная для Al-Gd-Ta, показана на верхней вставке рисунка 3.29. Из графика видно, что существуют очень незначительные различия в кривых ZFC и FC (меньше погрешности измерения), а также широкий пик при магнитном переходе. Более сложная картина наблюдалась для сплава, содержащего марганец. Как видно на нижней вставке рисунка 3.29, кривые ZFC и FC показывают значительное расхождение ниже 15 К. Для оценки температуры магнитного перехода в сплаве Al-Gd-Mn мы взяли производную dm/dT намагниченности ZFC. Было установлено, что температура перехода составляет около 19 К. Во всех остальных случаях температуры перехода определялись как пики кривых ZFC-FC.

При 4 К мы также измерили полевые зависимости M(B) для сплавов Al-Gd-(Cr, Fe, Ti, Zr, Ta, Mn и Mo). Было обнаружено, что только образцы, содержащие Ti, Zr и Ta, демонстрируют строго линейное поведение изотерм намагничивания. В случае Al-Gd-(Fe, Cr, Mn и Mo) наблюдались метамагнитно-подобные переходы, см. рисунок 3.30. Кроме того, образец с марганцем показывает коэрцитивную силу и остаточную намагниченность около 80 Э и 1.2 эме/г соответственно. В остальных случаях остаточный магнетизм не обнаружен. Величины внешних магнитных полей, необходимые для возникновения этих полевых переходов, были определены как пики производных dm/dB, см. стрелки на вставках рисунка 3.30. Согласно полученным результатам, можно предположить, что эти сплавы имеют преимущественно антиферромагнитный порядок при низких температурах. Однако сплав Al-Gd-Mn показал несколько иные магнитные свойства по сравнению с наблюдаемыми для других. Это необычное магнитное



Рисунок 3.29 – Температурные зависимости обратной восприимчивости сплавов Al-Gd-TM (где TM = Cr, Ti, Zr, Ta, Mn и Mo), измеренные при 0.5 T. На верхней вставке показаны намагниченности ZFC-FC, полученные при 0.05 T для Al-Gd-Ta. На нижней вставке представлены кривые ZFC-FC, полученные при 0.05 T для сплава Al-Gd-Mn

поведение может быть вызвано, по нашему мнению, фазой Al₈Mn₄Gd, которая имеет место в образце, см. таблицу 3.7. Как сообщается в [331], интерметаллид не имеет дальнего магнитного порядка вплоть до 2 К, а ниже этой температуры было обнаружено только ближнее магнитное упорядочение. Кроме того, структура сплава Al-Gd-Mn характеризуется тремя различными фазами, содержащими гадолиний. Из-за наличия ближнего магнитного взаимодействия между атомами гадолиния могут образовываться магнитные кластеры. Поэтому для состава ожидаются суперпарамагнитное поведение и коэрцитивная сила. Известно, что суперпарамагнетизм (SP) характеризуется негистерезисным поведением намагниченности, но когда система SP охлаждается до низких температур, магнитные моменты частиц SP блокируются. Обычно это происходит в SP системе при температуре, называемой "температурой блокировки", T_b. T_b можно обнаружить как пик на кривой ZFC, см. нижнюю вставку рисунка 3.29. Ниже температуры блокировки частицы SP демонстрируют коэрцитивность, описываемую известной формулой: $H_c = H_0(1 - (T/T_b)^2)$, где H_0 — коэрцитивность при 0 К, а H_c — коэрцитивность при температуре Т. Очевидно, что наибольшие значения Нс будут наблюдаться при самой низкой температуре. Следовательно, мы можем интерпретировать наблюдаемую коэрцитивность в сплаве Mn заблокированному SP состоянию.

Анализируя магнитные данные всех сплавов Al-Gd-ПМ в парамагнитной области, мы обнаружили, что их магнитные восприимчивости имеют поведение Кюри-Вейсса только при температурах выше 50 К. Для оценки упомянутого выше эмпирического показателя $|\Theta/T_N|$, констант *С* и Θ и эффективных магнитных моментов мы подогнали экспериментальные данные к обобщенному закону Кюри-Вейсса в интервале



Рисунок 3.30 – Левая панель: изотермические намагниченности сплавов Al-Gd-Mn (1) и Al-Gd-Fe (2), измеренные при 4 К. На верхней вставке представлен увеличенный фрагмент намагниченностей в слабых полях, а на нижней — производные dm/dB. Стрелки на нижней вставке указывают на пики производных dm/dB, обсуждаемые в тексте. Правая панель: изотермические намагниченности сплавов Al-Gd-Mo (3) и Al-Gd-Cr (4), измеренные при 4 К. На вставке показаны пики производных dm/dB, обсуждаемые в тексте

от 50 К до 300 К, т. е. выше 2 Т_N. Тот же температурный интервал рассматривался для оценки электронных характеристик во всех сплавах Al-Gd-ПМ. Излеченные в ходе данной аппроксимации параметры перечислены в таблице 3.9. Расхождение между теоретическими и экспериментальными восприимчивостями не превышает 0.5 %. Как видно из таблицы 3.9, за исключением составов Al-Gd-Cr и Al-Gd-Mn, все сплавы имеют отрицательные парамагнитные температуры Кюри, что подразумевает преимущественно антиферромагнитную связь между магнитными моментами. В некоторых случаях, особенно для бинарных образцов Al-Gd и тройных образцов Al-Gd-(Co, Mn, Zr и Ta), отношение $|\Theta/T_N|$ оказалось больше 3. Этот эмпирический критерий указывает, как упоминалось выше, на достаточно высокий уровень магнитной фрустрации в этих системах. Поэтому мы можем заключить, что наблюдаемые отклонения в поведении намагничивания для этих сплавов, особенно вокруг магнитных переходов, могут быть интерпретированы фрустрированными состояниями.

Было обнаружено, что все составы характеризуются заметными температурнонезависимым вкладом Δ, который определяется делокализованными и остовными электронами. В частности, полная температурно-независимая восприимчивость является суперпозицией Ландау, Паули, Ван Флека и остовных диамагнитных вкладом. Значения Δ положительны для всех образцов, кроме Al-Gd-Cu. В последнем случае, вероятно, Ландау и остовные диамагнитные вклады преобладают над парамагнитными. Значительные значения температурно-независимых восприимчивостей, наблюдаемые в рассматриваемых сплавах, вполне естественны для металлических проводников, каковыми они, по сути, и являются [258, 331].

Таблица 3.9 – Значения температур Нееля (T_N) , коэффициенты Кюри-Вейсса (Θ , Δ и C) и эффективные магнитные моментов на гадолинии μ_{Gd} для сплавов Al-Gd-ПМ. Символ[†] наиболее вероятное значение температуры Нееля для состава Al₉₄Gd₆, обсуждаемое в тексте; сокращения **АФМ** и **ММ** в колонке "магнитный тип"обозначают антиферромагнитное и метамагнитное магнитного поведение системы, соответственно

Состав	T_N, \mathbf{K}	электронные параметры					
		Θ, Κ	$\Delta,{ m cm}^3/{ m моль}$	$C, \mathrm{cm}^3 \cdot K/$ 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	-1.38×10^{-4}	0.4276	7.551	MM	
$Al_{86}Gd_6Ni_8$	22	- 42	2.29×10^{-4}	0.5243	8.361	ΑΦΜ	
$Al_{86}Gd_6Co_8$	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	MM	
$Al_{86}Gd_6Mn_8$	19	- 5	3.63×10^{-4}	0.4647	7.872	MM	
$Al_{86}Gd_6Cr_8$	20	+ 10	8.14×10^{-5}	0.5843	8.827	MM	
$Al_{86}Gd_6Ti_8$	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	MM	
Al ₈₆ Gd ₆ Ta ₈	18	- 78	1.69×10^{-4}	0.5163	8.297	АФМ	

Эффективные магнитные моменты на гадолиний μ_{Gd} , перечисленные в таблице 3.9, рассчитаны по формуле 3.2. Как видно из таблицы 3.9, μ_{Gd} для бинарного Al-Gd и тройных сплавов Al-Gd-(Cu, Fe, Mn, Ti и Zr) очень близки к теоретическому значению трехвалентного гадолиния, 7.94 μ_B . В случае образцов, содержащих Ni, Co, Cr, Mo и Ta, были получены несколько избыточные магнитные моменты гадолиния. Большие значения в этих сплавах можно объяснить частичной локализацией 5d-электрона гадолиния. В этом случае 5d-электроны поляризуются локальным обменным полем от локализованных 4f-спинов. Поскольку локальное обменное взаимодействие является ферромагнитным, спин 5d-электрона ориентирован в том же направлении, что и 4fспины. Таким образом, эта спин-спиновая связь дает избыточный эффективный магнитный момент на атом редкоземельного элемента. Следует отметить, что подобное поведение магнитных свойств наблюдалось ранее в некоторых интерметаллидах Al-Gd-ПМ [256, 258, 262, 263, 331].

Из полученных магнитных данных можно сделать вывод, что намагниченность (магнитная восприимчивость) изученных алюминиевых 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. Иными словами, переходные элементы не вносят существенного вклада в общую намагниченность систем, а собственно примесные атомы переходных металлов не несут магнитного момента или их момент близок к нулю, т.е. их *d*-зона почти или полностью заполнена. Заметим, что аналогичная ситуация ранее наблюдалась для разбавленных бинарных сплавов Al-ПМ (1 ат. %) для всего 3*d*-ряда [332, 333], а также для систем Al-Fe-Ce [334] и Al-La-Ni [247]. В случае малых или нулевых магнитных моментов предполагается наличие сильной *sp-d*-гибридизации, что провоцирует низкую концентрацию свободных электронов. Поскольку все переходные металлы в исследованных образцах находятся в немагнитных состояниях, естественно ожидать более выраженных эффектов в случае наполовину заполненных зон. В частности, здесь мы рассматриваем сплавы, содержащие хром и молибден, т. е. легирующие элементы с электронными конфигурациями {Ar}3d⁵4s¹ и {Kr}4d⁵5s¹ соответственно. Очевидно, что для завершения *d*-уровня в химическом связывании должны участвовать пять валентных электронов.

Таким образом, электро- и теплопроводность этих сплавов (содержащих Cr и Мо) должны быть очень низкими в сравнении с другими образцами. Действительно, как было установлено выше, составы Al-Gd-Mo, так и Al-Gd-Cr имеют чрезвычайно низкую теплопроводность. Для того чтобы проиллюстрировать упомянутые особенности, мы построили сравнительную карту для магнитной восприимчивости и обратной теплопроводности исследованных сплавов как функцию типа легирующего элемента, см. рисунок 3.31. Как видно на графике, восприимчивость слабо и немонотонно зависит от изменения легирующего элемента. Можно сделать вывод, что нет явной корреляции между числом d-электронов и магнитной восприимчивостью сплавов. Напротив, изменение переходного металла приводит к значительным изменениям их теплопроводности (или теплового сопротивления, как показано на графике). Например, теплопроводность бинарного сплава Al₉₄Gd₆ составляет около 140 Вт/(м·К) при комнатной температуре, а тройные Al-Gd-Cr и Al-Gd-Mo имеют значения только 21 и 22 Вт/(м·K), соответственно. Установленный факт может быть интерпретирован как дополнительное доказательство того, что d-металлы в исследованных сплавах обладают заполненной или почти заполненной *d*-зоной, проявляя немагнитное поведение.

На основании полученных результатов, полученных в рамках данной работы, мы приходим к выводу, что в изученной серии сплавов Al-ПМ-РЗМ имеет место сильная *spd*-гибридизация. Сильная химическая связь между компонентами обеспечивает формирование широкого разнообразия кристаллических фаз, демонстрирующих аномальное поведение электронных транспортных свойств в аморфном, кристаллическом и жидком состояниях. Наличие комплексных и устойчивых связей провоцирует развитый локальный порядок в жидкой фазе, что, вероятно, и обеспечивает усиление стеклообразующей способности по сравнению с бинарными системами Al-PЗM.



Рисунок 3.31 – Изотермы магнитной восприимчивости (левая шкала) и обратной теплопроводности (правая логарифмическая шкала) сплавов Al-Gd-ПМ. Данные в пунктирном эллипсе соответствуют бинарному образцу Al-Gd. Данные по теплопроводности взяты из работы Быкова В.А. и соавторов [322]

3.6 Выводы

Обозначим основные особенности, вытекающие из анализа изученных систем Al-Се и Al-Ni(Co)-P3M. 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 масштабом порядка 1-2 координационные сферы. Структурные упорядочения такого рода, вероятно, определяют суперпарамагнитное поведение аморфных сплавов и наблюдаемые сильные отклонения от закона Кюри-Вейсса при низких температурах. Показано, что магнитные состояния индивидуальных атомов ПМ и РЗМ в этих системах не всегда соответствуют ожидаемым теоретическим значениям, типичных для свободных ионов. Для легких редкоземельных элементов ряда церий - самарий, для которых 4f-зона слабо локализована относительно уровня Ферми, имеет место вовлечение 4f-электронов в химическое взаимодействие. Для 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. Роль переходных металлов в рассмотренных системах представляется в следующем. 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 аномальное поведение электронных транспортных свойств в аморфном, кристаллическом и жидком состояниях. Полученные результаты также свидетельствуют о существенно микронеоднородном строении расплавов Al-P3M, Al-Ni-P3M и Al-Ni-Co-P3M 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 в свою очередь, вероятно, и способствует образованию неупорядоченной (аморфной) структуры в условиях быстрого охлаждения.

Глава 4. Стеклообразующие сплавы Gd-Sc-ПМ-Al

4.1 Введение

Легирование и замещение аналогичными элементами относятся к числу стандартных, но в то же время эффективных металлургических подходов для регулирования стеклообразующей способности металлических систем. Сплавы на основе редкоземельных металлов (РЗМ) являются уникальной площадкой для такого взаимного замещения из-за огромного количества лантаноидов, включая элементы иттрий и скандий. Большие вариации в атомных радиусах R_a позволяют проводить довольно тонкие исследования относительно роли несоответствия размеров атомов в процессы структурообразования. Аналогично и для случая металлических стекол, наиболее успешным способом модификации GFA является элементное замещение компонентов сплава подобными элементами, которые имеют химическое сродство (одинаковую валентность и близкую электроотрицательность). Этот подход был успешно проверен для многих стекол на основе редкоземельных элементов [119, 226, 335–342]. Кроме того, многоэлементное замещение в системах такого типа позволяет создавать стабильные высокоэнтропийные металлические стекла [226, 338, 340, 341, 343–345]. Таким образом, выбор лантаноидов для замещения зависит только от целей, которые мы ставим перед собой при разработке сплава на основе РЗМ. При применении этой стратегии дизайна химическое взаимодействие между компонентами сплава сохраняется на примерно одном и том же уровне, в то время как дисперсия атомных радиусов элементов и эффективность упаковки в системе изменяются кардинально. Кроме того, дополнительные компоненты увеличивают сложность и конфигурационную энтропию системы сплава и могут способствовать ее повышенному стеклообразованию. Согласно эмпирическим критериям Иноуэ для прогнозирования стеклообразователей, соотношение атомных размеров для элементов, входящих в состав сплава, должно быть выше 12 % [67]. Это правило подразумевает, что замещение подобными элементами более эффективно в том случае, когда разница в атомных радиусах максимально возможная. Реализация данной стратегии для четверных сплавов на основе La-Ce [337, 339] и Y-Sc [346, 347] позволяет изготавливать полностью аморфные образцы с критическим диаметром более 25 мм. Атомные радиусы La(Ce) и Y(Sc) составляют от 188 (181) до 178 (162) пм, соответственно. В случае взаимозамещения редкоземельными элементами с близкими радиусами, а именно Gd (179 пм), Tb (180 пм), Dy (180 пм), Ho (179 пм), Er (178 пм), стеклообразующая способность изменяется незначительно [226, 340, 341, 345].

Таким образом, для систем на основе редкоземельных элементов геометрический фактор или размерный эффект играет ключевую роль в процессах стеклования. Очевидно, что скандий является наиболее перспективным элементом среди лантаноидов для модификации металлических стекол на основе гадолиния. Частичная замена Gd/Sc

обеспечивает наибольшее несоответствие атомного размера, которое должно существенно улучшить GFA. Помимо фундаментальных вопросов относительно формирования аморфной фазы, необходимо оценить функциональный потенциал новых модифицированных сплава, например их магнитные и магнетокалорические свойства, с целью оценить перспективы потенциального применения материалов и целесообразность легирования столь дорогим металлом. Также интересным вопросом является специфика магнетизма комплексных редкоземельных сплавов. Как принято считать, магнетизм в материалах на основе РЗМ определяется косвенным обменным взаимодействием, описываемым в рамках модели Рудермана-Киттеля-Касуи-Йосиды (РККИ) [144]. Эта концепция постулирует, что взаимодействие между локализованными магнитными моментами через поляризованные электроны проводимости зависит осциллирующим образом от расстояния между взаимодействующими спинами (что примерно соответствует межатомному расстоянию). Следовательно, при замене одного редкоземельного металла на другой можно ожидать как усиления, так и ослабления магнитного взаимодействия. Более выраженные эффекты такого замещения элементов должны инициироваться в случае наибольшего несоответствия атомных радиусов. В данном контексте скандий является очень подходящим кандидатом для легирования для реализации атомной конфигурации этого типа [346–353].

Среди многообразия возможных легирующих элементов, скандий широко известен как высокоэффективный модификатор для большинства металлических сплавов и соединений, существенно улучшающий их фазовую стабильность и физические свойства, а также способность к формированию аморфного состояния в случае стеклообразующих систем. Особым случаем являются магнитные металлические стекла на основе редкоземельных металлов, которые представляют собой уникальную платформу для внутриэлементного замещения благодаря химическому сродству лантаноидов, иттрия и скандия. Последний, обычно применяется в качестве легирующей добавки и имеет самый маленький размер атома среди всего семейства, что может существенно повлиять на формирование структуры и на магнетизм в этих металлических стеклах. Основная проблема заключается в том, что его модифицирующая роль практически не изучена из-за недостаточной информации об эффектах скандия в такого рода редкоземельных системах. Чтобы ответить на этот и сопутствующие вопросы в данной главе мы проанализируем комплекс термических, магнитных и магнетокалорических свойств модифицированных гадолиниевых стекол, разработанных на базе известных стеклообразующих составов Gd₆₀Al₁₅Co₂₅ и Gd₆₀Al₂₀Co(Ni)₂₀ [354], а также рассмотрим возможные механизмы, определяющие стеклообразование и аномально высокий GFA в системе Gd-Al-Co.

4.2 Постановка задачи

Необходимо заметить, что для получения металлического стекла на основе РЗМ с заданными характеристиками необходимо тщательно контролировать чистоту составляющих элементов и условия синтеза. Вариации обоих упомянутых факторов иногда приводят к неверным результатам или неверным интерпретациям. Из-за своей высокой химической активности металлические стекла на основе РЗМ требуют особого внимания при их получении. Все эти технические трудности усложняют синтез и в конечном итоге приводят к огромной неопределенности при определении физических параметров конечных стекол. В литературе многие важные параметры, такие как критический диаметр, тепловые характеристики, критерии GFA, оказываются настолько разбросаны по величине даже для определенной системы, исследуемой разными научными группами. В результате очень сложно корректно сопоставить эти данные друг с другом и, как следствие, сделать достоверные выводы и построить адекватные модели, описывающие процессы стеклообразования и физические свойства. В соответствии с обозначенными проблемами вытекает следующий круг задач: синтез нескольких серий образцов из одинаковых исходных компонентов в рамках единого технологического процесса сплавления и последующей закалки, использование типовых единых подходов и экспериментальных инструментов для полученных систем, т.е. получение широкого набора данных от одной исследовательской группы, что позволит в дальнейшем полноценно и адекватно сопоставить и проанализировать результаты опытов и сделать наиболее достоверные выводы. На первом этапе рассмотрим эффекты высокой степени замещения (от 12 до 30 ат. %) на примере серии сплавов Gd-Sc-Al-Co-Ni(Cu), образованных на базе стеклообразующих составов Gd₆₀Al₁₅Co₂₅, Gd₆₀Al₂₀Co(Ni)₂₀ и Gd₆₀Al₂₅Co₁₅ [354] путем комплексного замещения Gd/Sc и Co/Ni/Cu. Вторым шагом будет анализ систем с малой степенью замещения только по редкоземельному компоненту, т.е. Gd/Sc. Здесь мы обратимся к тем же базовым тройным системам Gd-Al-Ni и Gd-Al-Co [354], но выберем составы с большим магнетокалорическим эффектом [355, 356], чтобы оценить не только структурные и термические, но и магнитные эффекты от замещения Gd/Sc. Составы, выбранные согласно этим принципам следующие: Gd₆₀Al₂₀Co₂₀, Gd₆₀Al₁₅Co₂₅, Gd₅₅Al_{27.5}Co_{17.5} и Gd₆₀Al₂₀Ni₂₀. И финально, по результатам исследования, проанализируем роль скандия в этом классе редкоземельных стеклообразующих систем, а также попытаемся обобщить и сформулировать основные положения относительно природы стеклования в системах класса РЗМ-АІ-ПМ и их потенциальной функциональности. Для всех обозначенных задач исследования будут привлечены экспериментальные методы такие как дифракция рентгеновских лучей, дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и вибрационная магнетометрия, а также широко апробированные аналитические подходы для интерпретации термических и магнитных характеристик.

4.3 Gd-Sc-Al-Co-Ni(Cu): эффекты комплексного замещения

Эффекты высокой степени замещения (от 12 до 30 ат. %) были рассмотрены на примере серии сплавов Gd-Sc-Al-Co-Ni(Cu), образованных на базе стеклообразующих составов Gd₆₀Al₁₅Co₂₅, Gd₆₀Al₂₀Co(Ni)₂₀ и Gd₆₀Al₂₅Co₁₅ [354] путем комплексного замещения Gd/Sc и Co/Ni/Cu, а именно:

$(Gd_{0.8}Sc_{0.2})_{60}Al_{15}(Co_{0.8}Ni_{0.2})_{25}$	- #1
$(Gd_{0.7}Sc_{0.3})_{60}Al_{15}(Co_{0.7}Ni_{0.3})_{25}$	- #2
$(Gd_{0.6}Sc_{0.4})_{60}Al_{15}(Co_{0.6}Ni_{0.4})_{25}$	- #3
$(Gd_{0.5}Sc_{0.5})_{60}Al_{15}(Co_{0.5}Ni_{0.5})_{25}$	- #4
$(Gd_{0.6}Sc_{0.4})_{65}Al_{10}(Co_{0.6}Ni_{0.4})_{25}$	- #5
$(Gd_{0.6}Sc_{0.4})_{55}Al_{20}(Co_{0.6}Ni_{0.4})_{25}$	- #6
$(Gd_{0.6}Sc_{0.4})_{60}Al_{15}(Co_{0.6}Cu_{0.4})_{25}$	- #7
$(Gd_{0.667}Sc_{0.333})_{60}Al_{20}Co_{20}$	- #8
$Gd_{60}Al_{25}(Co_{0.5}Ni_{0.5})_{15}$	- #9

Далее, в соответствии с указанным списком, для краткости будем обращаться к соответствующим составам согласно присвоенным номерам #1,2...9. Указанные сплавы были приготовлены из чистых элементарных металлов (>99.99 мас. %) методом дуговой плавки в атмосфере проточного гелия. Слиток переворачивался и переплавлялся не менее десяти раз для достижения химической и структурной однородности. Потеря массы после плавки составила менее 0.3 %. Аморфные образцы были изготовлены методом вакуумного литья в форме стержней диаметром 3 мм и длиной 50 мм.

4.3.1 Структурный и термический анализ



Рисунок 4.1 – Рентгеновские дифрактограммы литых (левая панель) и закаленных (правая панель) образцов сплава #3. На вставках показан вид образцов сплава. Звездочки на верхнем графике обозначают пики кристаллитов

На этапе подготовки сплава мы заметили, что все полученные слитки демонстрируют зеркальную металлическую поверхность без видимой оксидной пленки или кри-



Рисунок 4.2 – Кривые ДСК, измеренные при скорости нагрева 10 К/мин для закаленных стержней сплавов Sc-Gd-Al-Co-Ni(Cu) диаметром 3 мм. Номера образцов, указанные в легенде, относятся к составам сплавов, перечисленным в таблице 4.1

сталлитов (см. вставки на рис. 4.1). Эта особенность является характерным признаком стекловидной структуры образца; аналогичная ситуация наблюдается для большинства BMG с высоким GFA, которые стеклуются при очень низких критических скоростях охлаждения, $R_C < 10$ - 100 K/c, [79, 357, 358]. Для исследования специфики стеклования в сплавах Sc-Gd-Al-Co-Ni(Cu) мы изучили структуру как литых, так и закаленных образцов. В случае литых слитков рентгеновская дифракция выявляет широкое гало с небольшими брегговскими пиками, которые указывают на присутствие небольшого количества кристаллической фазы. Содержание кристаллитов в слитках, как следует из проведенной оценки, составило на менее 5 процентов для каждого литого образца. Закаленные стержни диаметром 3 мм демонстрируют полностью стекловидную структуру. Типичные дифракционные картины, полученные для сплава $\ddagger 3$, показаны на рис. 4.1.

Далее мы сосредоточимся на анализе образцов стержней, полученных методом вакуумного литья, диаметром 3 мм. Для определения температур кристаллизации и точек плавления для каждого состава мы провели измерения ДСК сигналов с закаленных сплавов в широком диапазоне температур при нагревании и охлаждении. Полученные температурные кривые (см. рис. 4.2) показывают отчетливый тепловой эффект при T_g , за которым следует один или несколько экзотермических пиков кристаллизации в зависимости от химического состава сплава.

Кривые ДСК для температурных интервалов, соответствующих процессам плавления в исследованных сплавах, показаны на рис. 4.3. Образцы демонстрируют доволь-



Рисунок 4.3 – Температуры плавления, обнаруженные в сплавах Sc-Gd-Al-Co-Ni(Cu) при нагревании (верхняя панель) и при охлаждении (нижняя панель) со скоростью сканирования 10 К/мин. Номера образцов, указанные в легенде, относятся к составам сплавов, перечисленным в таблице 4.1

но широкие области плавления $\Delta T_l = T_l - T_m$; в случае сплавов $\ddagger 1, \ddagger 2, \ddagger 6$ и $\ddagger 7$ он превышает 100 К. Это говорит о том, что химические составы сплавов далеки от эвтектической композиций. Только образец $\ddagger 8$ плавится в узком температурном интервале, и следовательно этот сплав имеет близэвтектический состав. 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 $\Delta T_x = T_g - T_x$, интервал плавления $\Delta T_l = T_l - T_m$, перечислены в таблице 4.1. Параметры T_{rg} и ΔT_x являются среди общепризнанных термодинамических критериев для оценки GFA системы. Мы видим, что среди исследованных составов наибольшие значения T_g и ΔT_x наблюдаются для неэвтектического состава $\ddagger 6$, тогда как наибольшее $T_{rg} = T_l/T_g$ выявлено для околоэвтектического сплава $\ddagger 8$. Высока вероятность того, что состав $\ddagger 8$ обладает наивысшим фактором GFA. Таким образом, мы предполагаем, что в этой системе эвтектический или околоэвтектический состав является предпочтительным для изготовления наиболее термически стабильных массивных металлических стекол.

Корреляция между GFA и положением эвтектической точки ранее была выявлена для многих других подобных систем [335, 359]. Как известно, либо критический диаметр D_C цилиндрического стержня, полученного методом литья под давлением, либо критическая скорость охлаждения R_C , необходимая для стеклования, являются прямыми критериями оценки GFA в системе. Однако очень сложно правильно определить эти параметры, когда GFA сплава является исключительно высоким [79]. Еще более сложной задачей является сделать это для сплавов, содержащих благородные или очень дорогие металлы, такие как скандий. Как упоминалось выше, литые образцы, из-

Таблица 4.1 – 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 переохлаждённой 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
$(\mathrm{Gd}_{0.7}\mathrm{Sc}_{0.3})_{60}\mathrm{Al}_{15}(\mathrm{Co}_{0.7}\mathrm{Ni}_{0.3})_{25}$	593	627	917	1065	35	0.556	148	0.378	1.328
$(\mathrm{Gd}_{0.6}\mathrm{Sc}_{0.4})_{60}\mathrm{Al}_{15}(\mathrm{Co}_{0.6}\mathrm{Ni}_{0.4})_{25}$	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
$(\mathrm{Gd}_{0.6}\mathrm{Sc}_{0.4})_{65}\mathrm{Al}_{10}(\mathrm{Co}_{0.6}\mathrm{Ni}_{0.4})_{25}$	567	594	922	1004	27	0.564	82	0.378	1.359
$(\mathrm{Gd}_{0.6}\mathrm{Sc}_{0.4})_{55}\mathrm{Al}_{20}(\mathrm{Co}_{0.6}\mathrm{Ni}_{0.4})_{25}$	622	698	910	1025	76	0.607	115	0.424	1.732
$(\mathrm{Gd}_{0.6}\mathrm{Sc}_{0.4})_{60}\mathrm{Al}_{15}(\mathrm{Co}_{0.6}\mathrm{Cu}_{0.4})_{25}$	574	623	851	1015	49	0.565	163	0.392	1.413
$(\mathrm{Gd}_{0.667}\mathrm{Sc}_{0.333})_{60}\mathrm{Al}_{20}\mathrm{Co}_{20}$	601	645	921	923	44	0.651	2	0.423	2.003
${\rm Gd}_{60}{\rm Al}_{25}({\rm Co}_{0.5}{\rm Ni}_{0.5})_{15}$	575	599	937	968	24	0.594	31	0.388	1.524

готовленные в виде полусфер диаметром около 10 мм и массой 7-8 г, демонстрируют почти полностью стекловидную структуру (см. рис. 4.1). Расчетная скорость охлаждения, достигаемая при затвердевании образца после дуговой плавки, составляет порядка 100 К/с. Литье в медную форму методом вакуумного литья обеспечивает скорости охлаждения 10^3 - 10^4 K/c, которые сильно зависят как от массы образца, так и от диаметра литейной формы. В случае принудительной закалки методом вакуумной разливки мы ожидаем, что критический диаметр отливки для стеклования составит не менее 10 мм для образцов с $T_{rg}>0.6$ ($\sharp3$, $\sharp6$, $\sharp8$). Очевидно, что полностью стеклообразные образцы с наибольшим диаметром могут быть получены для почти эвтектического сплава $\sharp8$ — состава с наибольшей приведенной температурой стеклования. В любом случае, только прямые измерения позволят однозначно определить фактические значения критического со диаметра.

4.3.2 Магнитные и магнитокалорические свойства

Магнитные измерения проводились на криогенной измерительной системе CFS-9T-CVTI в температурном интервале 300-4 К. Для регистрации магнитных фазовых переходов в полученных стеклах мы измеряли намагниченность в режиме охлаждения (FC) и приложенного магнитного поля напряженностью 100 Э, см. рис. 4.4. В парамагнитной области намагниченность сплавов гиперболически увеличивается с понижением температуры вплоть до магнитного фазового перехода. В магнитоупорядоченном состоянии намагниченность сплава быстро растет и достигает стабильных значений при определенной температуре, ниже которой она становится практически температурнонезависимой. Такое поведение кривых M(T) характерно для большинства ферромагнитных стекол на основе Gd. Однако для образца $\sharp4$ мы видим уменьшение намагни-



Рисунок 4.4 – Левая панель: кривые FC намагничивания, полученные в поле 100 Э. Правая панель: Обратная молярная магнитная восприимчивость стекол. Номера образцов в легенде относятся к составам сплавов, указанным в таблице 4.1

ченности при гелиевых температурах, этот эффект мы обсудим ниже более подробно. Для определения температур магнитных фазовых переходов (точек Кюри) в изученных сплавах находим пиковые значения первой производной dM(T)/dT, см. результаты в табл. 4.2. Температуры Кюри сплавов пропорциональны содержанию Gd. Вероятно, влияние добавок никеля и кобальта на магнитные переходы в этой системе незначительно. Образцы, содержащие разные 3d-металлы, но одинаковое количество гадолиния (сплавы $\sharp 3$ и $\sharp 7$), имеют идентичные точки Кюри. Таким образом, здесь мы приходим к промежуточному выводу, что гадолиний играет определяющую роль в магнетизме BMG Gd-Sc-Co-Ni-Al, но при этом вклад Ni и Co в общую намагниченность сплавов довольно существенный.

Магнитные исследования выявляют, что в парамагнитной фазе для всех BMG магнитная восприимчивость χ следует закону Кюри-Вейсса 3.1. На рис. 4.4 показаны температурные зависимости обратной молярной магнитной восприимчивости стекол. Видно, что кривые $\chi^{-1}(T)$ строго линейны в исследованном температурном интервале, что подтверждает строгое выполнение закона Кюри-Вейсса. Полученные экспериментальные данные были аппроксимированы с параметрами, перечисленными в табл. 4.2. Мы обнаружили, что парамагнитные температуры Θ_p для всех стекол положительны, что указывает на преобладание ферромагнитных обменных взаимодействий в изученных металлических стеклах.

Рассчитанные эффективные магнитные моменты μ_{eff} на магнитные атомы (Gd + Ni,Co) (см. таблицу. 4.2) заметно меньше ожидаемых в случае аддитивной смеси чистых трехвалентных ионов Gd и двухвалентных переходных элементов. Этот факт указывает на то, что магнитные моменты переходных металлов далеки от нуля, и они, вероятно, взаимодействуют антиферромагнитно с моментами Gd [117, 360–363]. Антипараллельная связь магнитных моментов обеспечивает пониженные значения как для μ_{eff} , так и для общей намагниченности стекол. Только для образца, содержащего небольшую



Рисунок 4.5 – Изотермические кривые намагничивания аморфных сплавов Sc-Gd-Al-Co-Ni(Cu). Номера образцов в легенде относятся к составам, перечисленных в таблице 4.1

концентрацию переходных металлов, образца \sharp 7, мы получаем значение μ_{eff} , близкое к ожидаемому (7.94 μ_B). Отметим, что в случае равного соотношения Gd и переходных металлов антиферромагнитный обмен частично подавляет ферромагнитное состояние. Образец \sharp 4 демонстрирует эту ситуацию: намагниченность начинает уменьшаться ниже температуры Кюри, см. рис. 4.4. Изотермические кривые намагничивания для этого стекла имеют сильный линейный наклон в области высоких полей, т.е отсутствует тенденция к насыщению даже при поле 5 Тл (рис. 4.5). Таким образом, во всех стеклах имеет место конкуренция ферромагнитных и антиферромагнитных обменных взаимодействий. Из изотерм намагниченности также следует, что все изученные стекла являются сверхмягкими ферромагнитными материалами, коэрцитивная сила которых при 4 К не превышает 10 Э.

С целью анализа МКЭ для каждого образца ВМG получен набор изотермических петель намагничивания m(B) в диапазоне температур от 4 до 210 К с температурным шагом 10 К в диапазоне полей ± 5 Тл. Из экспериментальных данных m(B) были рассчитаны значения изменения магнитной энтропии ΔS_M в исследуемых системах по следующему уравнению [364]:

$$\Delta S_M(T,H) = \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH,\tag{4.1}$$

где M — намагниченность образца, а H — напряженность магнитного поля. Далее проанализируем полученные $\Delta S_M(T)$ зависимости для оценки относительной охлаждающей способности исследуемых образцов с помощью соотношения [364]:

$$RCP = |\Delta S_M^{max}| \times \delta T_{FWHM}, \qquad (4.2)$$

где $|\Delta S_M^{max}|$ — максимальное изотермическое изменение магнитной энтропии, δT_{FWHM} — полная ширина кривой $\Delta S_M(T)$ на половине максимума.

Полученные для стекол кривые $\Delta S_M(T)$ демонстрируют очень широкие пики вокруг точки Кюри при всех приложенных полях (см. рис. 4.6). Максимальные значения изменения магнитной энтропии $|\Delta S_M^{max}|$ лежат в диапазоне от 5.82 до 6.49 Дж·кг⁻¹K⁻¹ для интервала полей 0-5 Тл. Такие значения $|\Delta S_M^{max}|$ заметно меньше, чем у большинства тройных BMG Gd-Al-Co и Gd-Al-Ni. Тем не менее, магнитная энтропия слабо меняется с температурой, обеспечивая так называемый "table-like" или "пологий" МКЭ [365], что приводит к увеличению RCP. Значения δT_{FWHM} для большинства сплавов Gd-Sc-Co-Ni-Al составляют более 100 К. Широкий температурный диапазон для МСЕ является одним из важнейших требований к магнитным хладагентам. Причина пологого профиля для МКЭ является открытым вопросом, ответ на который, очевидно, нетривиален и требует всесторонних исследований. Среди систем, описанных в литературе, некоторые многокомпонентные стекла на основе Gd демонстрируют похожее по-



Рисунок 4.6 – Зависимости изменения магнитной энтропии от температуры, оцененные в различных магнитных полях для стекол Sc-Gd-Al-Co-Ni(Cu). Номера образцов в легенде относятся к составам сплавов, перечисленным в таблице 4.1

ведение для $\Delta S_M(T)$ [103, 366]. Например, в работе [103] показано, что добавки железа в BMG Gd-Co-Al-Si приводят к снижению магнитной энтропии, но широкому температурному интервалу для MKЭ; и в результате это обеспечивает как пологий профиль $\Delta S_M(T)$, так и большие значения RCP по сравнению с нелегированными составами. Одной из причин этого поведения является то, что сложные магнитные обменные взаимодействия имеют место из-за разнообразия магнитных атомов в составе сплава, а также специфики локального порядка в аморфной фазе. Как следствие, могут возникать различные ферромагнитные и антиферромагнитные корреляции, обеспечивая плавный магнитный переход в широком температурном интервале. Мы наблюдаем такую же ситуацию в случае BMG Gd-Sc-Co-Ni-Al. Ниже, в параграфе 4.4, мы попробуем более детально раскрыть вопрос о пологом профиле MKЭ.

Все магнитокалорические параметры, определенные для стекол, приведены в таблице 4.2. Мы видим, что все BMG демонстрируют превосходный RCP-фактор, который значительно лучше, чем у стекол на основе Gd с аналогичным химическим составом. Отметим, что рассматриваемые сплавы содержат от 30 до 48 ат. % гадолиния. Чтобы сравнить полученные результаты с имеющимися литературными данными, рассмотрим несколько примеров. RCP для образца # 4 составляет 470 Дж·кг⁻¹, тогда как для стекла аналогичного по гадолинию состава Gd₃₀Y₂₀A1₂₅Co₂₀Zr₅ она составляет всего 413 Дж·кг⁻¹. Сплавы $\ddagger 3$ и $\ddagger 7$ демонстрируют RCP 685 и 670 Дж·кг⁻¹, соответственно. Напротив, этот параметр для аналогичного стекла Gd₃₆Y₂₀A1₂₄Co₂₀ составляет 459 Дж·кг⁻¹ [367]. Другим примером является ВМG Gd₄₈A1₂₅Co₂₀Er₄, RCP которого составляет 647 Дж·кг⁻¹ [368], тогда как для нашего стекла # 1 данный параметр достигает 747 Дж·кг⁻¹. Среди исследованных BMG максимальный магнитокалорический отклик (776 Дж·кг⁻¹) выявлен для сплава ♯ 1, химический состав которого содержит 40 ат. % Gd. Для аналогичного состава стекла, а именно Gd₄₀Dy₁₆A1₂₄Co₂₀, значение RCP составляет около 426 Дж·кг⁻¹ (определено путем численного интегрирования площади под кривой $\Delta S_M(T)$) при том же приложенном магнитном поле [369]. Таким образом, мы приходим к выводу, что исследованные сплавы Gd-Sc-Co-Ni-Al являются более эффективными хладагентами по сравнению с аналогичными по концентрации гадолиния металлическими стеклами.

Приведенные выше результаты показывают, что для исследованных систем существует связь между МКЭ и GFA. Как уже упоминалось, стратегия проектирования сплавов, применяемая для изготовления BMG Gd-Sc-Co-Ni-Al, основана на идее увеличения несоответствия атомного размера. Такой подход позволяет легко манипулировать атомной упаковкой и облегчает поиск составов сплавов с высоким GFA. Широко признано, что эффективность упаковки, вероятно, является одним из основных факторов, связанных с GFA [370]. В случае стекол на основе гадолиния любые изменения атомной структуры аморфной фазы будут радикально влиять на их магнетизм. Действительно, более плотная атомная упаковка означает более короткие межатомные расстояния

Таблица 4.2 – 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, молярная магнитная восприимчивость при 300 К $\chi(300K)$, парамагнитная температура Кюри Θ , эффективные магнитные моменты на магнитные атомы Gd+ПМ μ_{eff}

∦ сплава	T_C ,	M_S ,	$ \Delta S_M^{max} ,$	$\delta T_{FWHM},$	RCP,	$\chi_{mol}(300K),$	Θ,	$\mu_{eff},$
# Chilaba	(K)	(эме/г)	$(Дж \cdot \kappa \Gamma^{-1} K^{-1})$	(K)	$(Дж \cdot \kappa \Gamma^{-1})$	(cm^3/mol)	(K)	(μ_B)
# 1	93	173	6.23	120	747	0.0252	120	7.06
$\ddagger 2$	77	169	6.28	120	754	0.0215	107	7.04
# 3	58	158	6.23	110	685	0.0177	88	7.03
# 4	37	115	4.95	95	470	0.0118	77	6.18
# 5	68	157	5.82	115	670	0.0201	99	7.13
# 6	51	154	6.49	100	650	0.0164	81	7.03
♯ 7	58	152	5.58	120	670	0.0185	99	7.63
# 8	66	173	6.47	120	776	0.0175	94	6.92
# 9	91	200	6.31	141	890	0.0335	113	7.09

между магнитными атомами и, следовательно, увеличенные магнитные обменные взаимодействия. Следуя этой логике, магнетизм и GFA в этих системах должны быть напрямую связаны. Эта идея косвенно подтверждается тем фактом, что наибольший магнитокалорический отклик выявлен для сплава (Gd_{0.667}Sc_{0.333})₆₀A1₂₀Co₂₀, который является лучшим гласформером среди изученных составов. Стоит отметить, что этот сплав содержит всего 40 ат.% Gd, но демонстрирует заметно более высокий МКЭ по сравнению с аналогичными по концентрации гадолиния системами [369].

4.3.3 Ab initio моделирование

Известно, что способность металлических сплавов к аморфизации тесно связана с их структурой в жидком и переохлажденном жидком состоянии [370–372]. Для качественной интерпретации наблюдаемой высокой стеклообразующей способности изученных систем Gd-Sc-Co-Ni-Al обратимся к результатам первопринципного моделирования структуры расплавов этих систем на примере типичного гласформера состава Gd₃₆Sc₂₄Al₁₅Co₁₅Ni₁₀ (сплав #3). Первопринципные атомистические (*ab initio*) расчеты электронной и локальной атомной структуры данных систем проводились Рыльцевым P.E.(Институт металлургии УрО РАН) и Щелкачевым (Институт физики высоких давлений РАН). Эти расчеты проводились в рамках теории функционала плотности (DFT) с использованием базиса плоских волн, реализованного в программном комплексе VASP [373]. Методические подробности относительно проведенного моделирования описаны в работе [14]. Здесь мы обсудим лишь основные выводы, вытекающие из результатов данного расчета.
Вначале остановимся на рассмотрении особенностей полученных функции радиального распределения атомов (ФРРА) для жидкого состояния, которые предоставляют важную информацию (см. например [374]) относительно межатомных расстояний, координационных чисел и химического ближнего порядка вокруг различных типов атомов, входящих в состав сплава #3. На рис. 4.7 показаны рассчитанные полные и парциальные ФРРА для каждого из компонентов расплава $Gd_{36}Sc_{24}Al_{15}Co_{15}Ni_{10}$ (сплав #3) при T = 1000 К. Как видно из рисунка, парциальные ФРРА показывают большую дисперсию межатомных расстояний, определяемую местоположением первых пиков кривой ФРРА. Эта дисперсия наиболее выражена для пар вокруг атомов гадолиния и скандия. В частности, длины связей между атомами варьируются от примерно 2.4 для пар Со-Со 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_общ(r) на рис. 4.7).

Далее проанализируем специфику образованного в расплаве Gd₃₆Sc₂₄Al₁₅Co₁₅Ni₁₀ химического порядка посредством сравнения полученных модельных данных с аддитивным приближением. Как известно, межатомные расстояния $r_{\alpha\beta}$, извлеченные из парциальных ФРРА, намного надежнее и могут существенно отличаться от тех, что рассчитаны через атомные радиусы изолированных атомов в приближения аддитивной смеси: $r_{\alpha\beta}^{(0)} = (r_{\alpha\alpha} + r_{\beta\beta})/2$. Следовательно, относительное отклонение $\Delta r_{\alpha\beta} = (r_{\alpha\beta} - r_{\alpha\beta}^{(0)})/r_{\alpha\beta}^{(0)}$ для длин связей от их аддитивных значений может служить мерой химического взаимодействия между сортами атомов α и β при заданных термодинамических условиях. Анализ этих отклонений в расплаве #3 показывает, что все расстояния $r_{lpha lpha}$ близки к табличным значениям металлических атомных радиусов. Кроме того, расстояния $r_{\alpha\beta}$ для пар Al-P3M и P3M-P3M 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 результатом. Из проведенных оценок мы получаем, 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 %). Здесь стоит отметить одну важную деталь относительно роли сильного межатомного взаимодействия в установлении стеклообразующей способности системы. Действительно, согласно эмпирическим правилам Иноуе [67], для селекции гласформера этот фактор является одним из приоритетных. Но как показывает опыт, само по себе сильное взаимодействие компонентов не является определяющим условием аморфизации. Только комбинация множества разнообразных факторов позволяет той или иной системе формировать аморфную фазу. Здесь в качестве примера можно упомянуть результаты моделирования для известного класса систем Zr-ПМ [375, 376].

Таким образом, анализ атомной структуры и химического порядка позволяет предположить, что высокий GFA в изученной серии сплавов Gd-Sc-Co-Ni-Al является следствием формирования в их расплавах комплексного порядка с большим разнооб-



Рисунок 4.7 – Полные и парциальные функции радиального распределения атомов для расплава $Gd_{36}Sc_{24}Al_{15}Co_{15}Ni_{10}$ (сплав #3) при T = 1000 K, извлеченные из данных *ab initio*. Пунктирные линии соответствуют кумулятивным функциям радиального распределения Z(r), которые являются зависящими от расстояния координационными числами

разием 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, улучшать GFA. Похожий механизм стеклования, основанный на квазибинарных фрустрациях, был предложен для модельных систем с двумя масштабами длины [377]. Более подробно возможные механизмы стеклования в этой и подобных металлических системах будут обсуждаться в главе 5, а здесь мы пока резюмируем основные факты, выявленные для изученной группы сплавов Gd-Sc-Co-Ni-Al.

Путем комплексного замещения Gd/Sc и Co/Ni/Cu (степень замещения составляла от 12 до 30 ат. %) базового сплава Gd₆₀A1₁₅Co₂₅ удалось получить металлические объемно-аморфные слитки с высоким GFA. Большая часть составов демонстрирует аморфную структуру даже в литом состоянии, т.н. as-cast, т.е. без принудительной закалки расплава, что позволяет оценить нижние границы их критического диаметра D_c ~ 10 мм и предельной скорости охлаждения $R_c < 10$ - $100~{
m K/c}.$ Термический анализ аморфной фазы и оценки критериев стеклования и термической стабильности дают несколько противоречивую картину относительно селекции составов с максимальным GFA, что в очередной раз указывает на ограниченность применения такого рода индикаторов. Результаты первопринципного моделирования расплавов данных систем позволяют утверждать о существовании выраженного и довольно комплексного локального химического порядка в жидкой фазе. Установлено, что имеет место существенная дисперсия межатомных расстояний и высока вероятность формирования разнообразных кластеров с различной упаковкой атомов. Также показано, что наибольшее сокращение длин связей относительно аддитивного случая наблюдается для пар РЗМ-ПМ и Al-ПМ, особенно для группировок со скандием. Следовательно, скандий в этом классе систем является одним из наиболее сильных модификаторов структуры, обеспечивая высокую степень "дезорганизации" локального порядка, что, вероятно, является основным фактором для усиления GFA. Добавление скандия радикальным образом отражается на магнитных и магнетокалорических характеристиках стекол: наблюдается заметное "размытие" магнитного перехода на несколько десятков градусов, что обеспечивает высокие значения охлаждающей мощности RCP до 776 Дж·кг⁻¹ при малом содержании гадолиния 40 ат. %. Тем не менее, не смотря на интересные свойства и высокий МКЭ, функциональные перспективы столь дорогих сплавов со скандием представляются весьма неопределенными. Этот и выше обозначенные вопросы мы рассмотрим ниже, в параграфе 4.4, где обсудим аналогичные проблемы на примере подобных систем, но легированных небольшими порциями скандия.

4.4 Gd-Sc-Al-Co(Ni): эффекты замещения Gd/Sc

В данном параграфе проанализируем поведение систем Gd-Al-ПМ с малой степенью замещения только по редкоземельному компоненту, т.е. Gd/Sc. Здесь мы обратимся к тем же базовым тройным системам Gd-Al-Ni и Gd-Al-Co [354], но выберем составы с большим магнетокалорическим эффектом [355, 356], чтобы оценить не только структурные и термические, но и магнитные эффекты от замещения $\mathrm{Gd/Sc.}$ Представляется разумным провести дальнейшие исследования эффектов замещения в системах, о которых в литературе имеется максимально полная информация. Составы, выбранные для легирования, согласно этим принципам, следующие: Gd₆₀Al₂₀Co₂₀, Gd₆₀Al₁₅Co₂₅, Gd₅₅Al_{27.5}Co_{17.5} и Gd₆₀Al₂₀Ni₂₀. Все эти ВМG могут быть изготовлены с предельной толщиной не менее 2-3 мм и обладают большим магнитокалорическим эффектом (МКЭ) [355, 356]. Отметим, что содержание Gd в этих сплавах колеблется в пределах 60–55 ат. %, что усложняет интерпретацию магнитных данных. Представляется целесообразным выровнять долю Gd при легировании этих стекол для упрощения последующего магнитного анализа. Как указывалось выше, степень легирования скандия должна быть минимальной, чтобы обеспечить разумное соотношение цены и качества для модифицированного материала. Таким образом, стратегия проектирования сплавов, предложенная в рамках данного исследования, заключается в выравнивании содержания Gd до 50 ат. % для всех составов путем замены Gd на Sc. Выбранные для анализа Gdинвариантные композиции сплавов были получены из исходных редкоземельных металлов чистотой 99.9 мас. %, а также кобальта и алюминия марки ЧДА (99.99 мас. %). Исходные металлы смешивали в соответствующих количествах и затем плавили в электродуговой печи в атмосфере аргона. Для обеспечения химической однородности слитки сплава пять раз переворачивали и переплавляли. После изготовления готовых слитков мы использовали технику вакуумного литья (специальный агрегат, прикрепленный к дуговой печи) для получения быстрозакаленных образцов в форме стержней. Были изготовлены образцы из закаленного сплава в форме стержней диаметром 3 мм и длиной около 50 мм.

4.4.1 Структурный и термический анализы

Для подтверждения аморфной структуры полученных металлических стекол был проведен их рентгеноструктурный анализ при комнатной температуре на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 с излучением CuK α . Рентгенограммы регистрировались в режиме пошагового сканирования с шагом $\Delta(2\theta) = 0.02^{\circ}$ и временем счета 3 с на шаг в диапазоне углов 2θ 20 – 80°. Образцы порошков для дифракционного анализа готовили путем измельчения закаленных стержней сплава в агатовой ступке до мелкой пыли, как того требует методика.

Дифракционные картины, полученные с образцов закаленных сплавов приведе-



Рисунок 4.8 – Порошковые рентгенограммы, полученные от стержней из закаленного сплава диаметром 3 мм. Цифры, представленные на графике, относятся к следующим составам сплавов: #1 - Gd₅₀Sc₅Al_{27.5}Co_{17.5}; #2 - Gd₅₀Sc₁₀Al₂₀Co₂₀; #3 - Gd₅₀Sc₁₀Al₂₀Ni₂₀; #4 - Gd₅₀Sc₁₀Al₁₅Co₂₅

ны на рисунке 4.8. Как следует из полученных результатов, все образцы можно охарактеризовать как полностью аморфные фазы. Принципиальных различий в структуре между исследованными сплавами не выявлено. Форма и положение главного гало $(28 - 38^{\circ})$ и дополнительного гало $(50 - 65^{\circ})$ практически идентичны для всех BMG. Такая ситуация вполне ожидаема в случае сплавов, очень близких по составу и обладающих высокой стеклообразующей способностью. Как следствие, такие материалы образуют полностью стеклообразное состояние с более или менее аналогичной неупорядоченной структурой. Еще один интересный момент, на который следует обратить внимание, — это внешний вид отлитых слитков и закаленных стержней, см. рис. 4.8. Общей визуальной характеристикой всех содержащих скандий BMG, которые мы обсуждаем в рамках этой работы, является чистая блестящая металлическая поверхность без видимых загрязнений или включений. Заметим, что аналогичная картина наблюдалась для систем с высокой степенью легирования скандием, см. параграф 4.3 или работу [14]. Из этих результатов можно сделать предварительный вывод: даже небольшие добавки скандия в гадолиниевые сплавы могут заметно снизить химическую активность. Таким образом, мы обнаружили, что легирование скандием не только улучшает стеклообразование в системе на основе гадолиния, но и значительно облегчает подготовку образцов.

Термические реакции в образцах детектировались методом ДСК с использованием оборудования NETZSCH STA 409 PC Luxx®. Термограммы получены при непрерывной скорости нагрева/охлаждения 20 К/мин в потоке аргона, см. рис. 4.9а.

Все сплавы демонстрируют отчетливый и весьма значительный эндотермический эффект при температуре стеклования. Такой выраженный тепловой эффект обычно считается косвенным признаком совершенной аморфной фазы с высоким GFA. Выше точки T_g последующие экзотермические пики связаны с процессами кристаллизации, включающими несколько стадий. Энтальпия первого пика кристаллизации значительно



Рисунок 4.9 – Кривые ДСК закаленных стержней диаметром 3 мм, показывающие процессы кристаллизации (панель **a**) и плавления (панель **b**). Легенда применима к обоим графикам

больше, чем остальных. Считается, что эта особенность кристаллизации связана с высокой стеклообразующей способностью материала. Эта гипотеза подразумевает, что такое полностью неупорядоченное твердое тело содержит небольшую долю стартовых зародышей (наноразмерные кластеры или примесные включения), которые при нагревании инициируют образование первичных кристаллитов. В результате, когда температура твердого тела достигает точки начала расстекловывания, малое количество центров кристаллизации в такой системе обуславливает "взрывной" характер роста кристаллической фазы по всему объему материала с выделением огромного выброса тепла. Иными словами, в момент первой стадии кристаллизации в такой аморфной фазе ожидается сильная экзотермическая реакция, что мы и фиксируем по результатам ДСК, полученным на исследованных стеклах. Если принять эту точку зрения как обоснованную и применить это правило к обсуждаемым системам, то можно сделать вывод, что сплав Gd₅₀Sc₅Al_{27.5}Co_{17.5} представляется лучшим гласформером среди изученных составов в силу наибольшего тепловыделения, обнаруженного на первой стадии кристаллизации при температуре Т_x. Этот вывод можно рассматривать здесь всего лишь как предположение, которое еще предстоит обосновать. На данном этапе анализа трудно однозначно судить о GFA в данных BMG и поэтому нам далее необходимо детально рассмотреть всю имеющуюся информацию о изученных системах.

Помимо процессов кристаллизации, для сплавов определяли точки плавления с целью оценки основных термических параметров и расчета стандартных критериев GFA, см. рис. 4.9a и табл. 4.3. Из этих результатов видно, что все сплавы плавятся в несколько стадий: существует как минимум две характерные температуры, такие как точка солидус T_m и ликвидус T_l . Интервал плавления в сплавах группы Gd-Co составляет более 100 градусов, а в группе Gd-Ni - около 30 градусов. Таким образом, все исследованные образцы можно отнести к сплавам неэвтектического состава с широким интервалом плавления. Отметим, что исходные сплавы (не легированные скандием) имеют очень схожий интервал плавления ΔT_l . Здесь возникает естественный вопрос: какие изменения происходят в специфике плавления при легировании исходных составов скандием?

Для понимания влияния скандия на плавление в этих системах обратимся к имеющимся литературным данным по исходным составам. Стоит отметить, что данные о температуре ликвидуса для некоторых сплавов либо отсутствуют, либо в существенной степени противоречивы, следовательно их нельзя использовать для такого сравнения. При этом точка солидуса достаточно уверенно детектируется и соответствующие достоверные данные имеются в изобилии. Таким образом, мы находим, что T_m в Gd₆₀Al₂₀Co₂₀ и Gd₅₀Sc₁₀Al₂₀Co₂₀ составляют 946 К и 922 К соответственно; T_m в Gd₆₀Al₁₅Co₂₅ и Gd₅₀Sc₁₀Al₁₅Co₂₅ — 928 К и 924 К; T_m в Gd₅₅Al_{27.5}Co_{17.5} и Gd₅₀Sc₅Al_{27.5}Co_{17.5} — 950 К и 940 К; T_m в Gd₆₀Al₂₀Oi₂₀ и Gd₅₀Sc₁₀Al₂₀Oi₂₀ и Gd₅₀Sc₁₀Al₂₀Oi₂₀ и Gd₅₀Sc₁₀Al₂₀Ni₂₀ и Gd₅₀Sc₁₀Al₂₀Ni 20 и Составляют температуру их плавления.

Таблица 4.3 – Термические параметры кристаллизации и плавления сплавов систем Gd-Sc-Co(Ni)-Al по данным ДСК измерений, полученных со скоростью 20 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 переохлаждённой 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
$\overline{\mathrm{Gd}_{50}\mathrm{Sc}_{10}\mathrm{Al}_{20}\mathrm{Co}_{20}}$	588	620	922	1036	32	0.568	114	0.382	1.384
$\mathrm{Gd}_{50}\mathrm{Sc}_{10}\mathrm{Al}_{15}\mathrm{Co}_{25}$	576	613	924	1094	37	0.526	170	0.367	1.183
$Gd_{50}Sc_5Al_{27.5}Co_{17.5}$	609	689	940	1052	80	0.578	112	0.415	1.555
$\mathrm{Gd}_{50}\mathrm{Sc}_{10}\mathrm{Al}_{20}\mathrm{Ni}_{20}$	571	601	906	933	30	0.612	27	0.400	1.660
$Gd_{40}Sc_{20}Al_{20}Co_{20}$	601	645	921	923	44	0.651	2	0.423	2.003

Считается, что снижение T_m положительно влияет на GFA, обеспечивая сильное переохлаждение расплава в условиях его быстрой закалки. Отметим, что такое элементное замещение в подобных системах на основе РЗМ обычно обеспечивает пониженные температуры плавления по сравнению с исходными сплавами [33, 346]. Характеристические температуры, полученные по данным ДСК, позволяют получить некоторые популярные критерии GFA, такие как приведенная температура стеклования T_{rg} , область переохлажденной жидкости ΔT_x , а также γ и Параметры δ . Как принято считать, наибольшее значение любого критерия должно указывать на максимальный GFA или лучший стеклообразователь. Как видно из таблицы 4.3, для исследованных BMG картина довольно сложная. Значения T_{rg} и δ оказываются наибольшими для Gd₅₀Sc₁₀Al₂₀Ni₂₀, а наибольшие параметры ΔT_x и γ соответствуют Gd₅₀Sc₅Al_{27.5}Co_{17.5}. Очевидно, что используемые термические критерии дают противоречивые результаты, и поэтому для решения этой проблемы нам приходится обращаться к альтернативным методам анализа. Следующим шагом в анализе стеклообразующей способности слаболегированных систем Gd-Sc-Al-Co(Ni) мы обсудим особенности поведения температурных зависимостей теплоемкости и избыточной энтропии. Для этого мы провели серию дополнительных термических опытов по следующей схеме. Изобарную теплоемкость C_p как для аморфных, так и для кристаллических образцов измеряли на калориметре NETZSCH DSC 214 Polyma в интервале температур 300-1000 K со скоростью 10 град/мин в потоке азота. Чтобы получить абсолютные значения C_p , мы провели аналогичные эксперименты с эталонами теплоемкости (сапфир) в тех же термических условиях, а также приняли во внимание базовую линию ДСК. Детали метода, который мы использовали для расчета C_p , описаны в работах [356, 378]. Полученные зависимости $C_p(T)$ в дальнейшем были использованы для оценки разницы энтропии между аморфной и кристаллической фазами для каждого образца с использованием подхода, предложенного Макаровым А.С. и соавторами [379, 380], адаптированного к стандартным процедурам измерения ДСК согласно следующему уравнению:

$$\Delta S_{am-cr}(T) = \frac{1}{r} \int_{T}^{T_{cr}} \left(\frac{\Delta W(T)}{T}\right) dT, \qquad (4.3)$$

где $\Delta S_{am-cr}(T)$ — молярная избыточная энтропия стекла по отношению к его полностью закристаллизованному аналогу; ΔW — разность тепловых потоков, возникающих от аморфного ΔW_{am} и кристаллического ΔW_{cr} образцов, $\Delta W = \Delta W_{am}$ - ΔW_{cr} ; T_{cr} – температура кристаллизации; r — скорость нагрева.

Результаты калориметрических измерений для полученных металлических стекол, а именно температурные зависимости теплоемкости C_p(T) и избыточной энтропии $\Delta S_{am-cr}(T)$ (см. уравнение 4.3) показаны на рисунке 4.10a,b.



Рисунок 4.10 – Температурные зависимости изобарной теплоемкости C_p аморфных сплавов Gd-Sc-Co(Ni)-Al (график **a**) и рассчитанной избыточной энтропии ΔS_{am-cr} между аморфной и кристаллической фазами (график **б**). Пунктирная кривая, обозначенная как «крист. состояние» на графике **a**, представляет собой зависимость C_p , усредненную по всем полностью закристаллизованным образцам. Заштрихованная область на графике **b** указывает на температурный диапазон существования стеклообразного состояния

Перед обсуждением стеклообразующей способности в изученных BMG, для начала рассмотрим особенности изменения удельной теплоемкости с температурой как для аморфного, так и для кристаллического состояний. Из экспериментальных наблюдений следует, что теплоемкость всех полностью закристаллизованных сплавов оказывается очень близкой друг к другу в пределах разрешающей способности калориметра. Такое поведение с температурой является типичным явлением для любого твердого тела, описываемого в рамках стандартной модели Дебая. Несмотря на то, что данные кристаллические сплавы являются многофазными, но как и в случае сплавов Cu-Zr-Х (глава 2), мы наблюдаем вполне успешное соответствие классической модели Дебая и в этом случае. Собственно полученные значения С_р находятся в пределах предела Дюлонга-Пти (24.93 Дж/моль-К). Благодаря этой особенности мы несколько упростили задачу и усреднили все C_p(T) и представили это на рис. 4.10a в виде общей кривой для кристаллического состояния. Здесь этот "трюк" используется только для того, чтобы сделать график более читаемым для удобства дальнейшего сравнения. Удельная теплоемкость в аморфном состоянии следует поведению кристаллической фазы лишь примерно до 420-430 К, а затем начинает постепенно уменьшаться, пока не достигает T_q. Такое падение C_p вблизи точки стеклования является типичным явлением для большинства литых металлических стекол (не подвергнутых термической обработке). Эту аномалию обычно интерпретируют как следствие сложных релаксационных процессов, перестройки топологического или химического ближнего порядка в стекле при нагревании, а также изменением свободного объема. Концепция свободного объема является успешным подходом для объяснения стеклообразного состояния и процесса стеклования в органических и ионных полимерах благодаря их очень длинным молекулярным цепочкам. Для металлических стеклообразующих систем, где локальный порядок не так сложен, как в полимерах, этот подход зачастую также оказывается вполне подходящим инструментом анализа [381–385].

Причиной таких топологических эффектов является сильное химическое взаимодействие, присущее любому гласформеру, ответственное за образование устойчивых ассоциатов, кластеров или группировок из составляющих их атомов в жидкой фазе. Даже вдали от точки плавления такие жидкости остаются сильно неоднородными. При быстром охлаждении, проходя через точку стеклования, расплав замерзает в неупорядоченное твердое тело, но сохраняет свойственный локальный порядок. Это означает, что атомы в таком стекле упакованы не с максимальной плотностью и в структуре должны быть вакансии. Эти пространственные несовершенства атомной упаковки стекла определяют образование свободного объема. Плотность упаковки или свободный объем в литом стекле является функцией условий изготовления, т. е. существенно зависит от множества факторов: температуры расплава (точки, с которой вещество планируется замораживать), скорости охлаждения, чистоты составляющих и других. В любом случае важно отметить, что образование свободного объема в полученном стекле требует дополнительных затрат энергии. Как следствие, ожидается выделение тепла при непрерывном нагреве или изотермическом отжиге такого неупорядоченного твердого тела. Возвращаясь к результатам по удельной теплоемкости, можно увидеть эти экзотермические эффекты выше 420-430 К, которые обеспечивают уменьшение С_p. Во всех исследованных BMG наблюдается такая аномалия теплоемкости, поэтому их можно отнести к неупорядоченным твердым телам с выраженным топологическим ближним порядком.

Следует отметить еще один интересный момент — поведение C_p в области переохлажденной жидкости. При достижении температуры T_g значения C_p резко возрастают и достигают пиковой величины в переохлажденном состоянии. Этот эффект обусловлен открытием дополнительных степеней свободы для движения атомов, благодаря чему они могут свободно перемещаться по системе, как в простой жидкости. Интервал переохлажденной жидкости в системах слишком узок, чтобы делать какие-либо приближения или модельные оценки, но можно заключить, что абсолютные значения свойства, полученные в этих экспериментах, кажутся разумными и очень похожи на измеренные на исходных нелегированных сплавах [355, 356]. Мы видим, что кривые $C_p(T)$ ведут себя по-разному с температурой, но остается неясным, какой из составов является лучшим гласформером. Следовательно нам нужно найти количественную термодинамическую меру для решения этой проблемы. Такой характеристикой, которую мы здесь будем рассматривать, являются разность энтропии между аморфной и кристаллической фазами, $\Delta S_{am-cr}(T)$, согласно уравнению (4.3).

Стоит отметить, что как подготовка проб, так и условия измерения для всех образцов оставались практически одинаковыми для достижения высокой точности расчетов избыточной энтропии, чтобы их можно было использовать в качестве достоверных оценок, указывающих на GFA. По сравнению с C_p , зависимости $\Delta S_{am-cr}(T)$ выявляют гораздо больше различий и деталей между BMG, см. рис. 4.10b. В стеклообразном состоянии изменения избыточной энтропии составляют более 50 %. Кроме того, мы обнаруживаем интересную тенденцию: сплавы Gd-Co демонстрируют большую $\Delta S_{am-cr},$ чем $\mathrm{Gd}_{50}\mathrm{Sc}_{10}\mathrm{Al}_{20}\mathrm{Ni}_{20}$. Хотя последний сплав имеет самые высокие критерии T_{ra} и δ GFA, разница в энтропии оказывается наименьшей среди других стекол. В то время как сплав $Gd_{50}Sc_5Al_{27.5}Co_{17.5}$ продемонстрировал наибольшие значения ΔT_x и γ , его максимальная величина равна ΔS_{am-cr} . Заметим, что эти BMG, как показывают рассмотренные термические критерии, формально можно отнести к лучшим гласформерам. Однако если мы посмотрим на прямые измерения GFA, критического диаметра стекла D_c или критической скорости охлаждения $\mathrm{R}_c,$ мы обнаруживаем очевидные противоречия. D_c в исходных сплавах $Gd_{55}Al_{27.5}Co_{17.5}$ и $Gd_{60}Al_{20}Ni_{20} - 8$ мм и 2 мм соответственно. Но, как следует из общего правила проектирования ВМG, подобное замещение атомов, примененное к любому базовому стеклу, должно обеспечить повышенную стеклообразующую способность. Таким образом, представляется маловероятным ожидать противоположных эффектов и для случая анализируемых систем. Опираясь на эти доводы, мы можем предположить, что величина ΔS_{am-cr} может быть надежной термодинамической величиной для оценки или сравнения GFA в близких по составу сплавах. Отсюда вытекает простое правило: чем больше величина, тем лучше GFA. Этот факт подтверждается в BMG семейства Gd-Co-Al [356], а именно для Gd₅₅Al_{27.5}Co_{17.5} (D_c = 8 мм) и Gd₅₅Al_{22.5}Co_{22.5} (D_c = 3 мм) имеется заметная разница в ΔS_{am-cr} . Если мы посмотрим на это свойство среди стекол, исследованных в рамках данного исследования, мы видим, что сплав Gd₅₀Sc₅Al_{27.5}Co_{17.5} является явным фаворитом среди изученных составов.

Далее, было бы интересно сравнить значения ΔS_{am-cr} как в исходном, так и в легированном BMG, чтобы понять роль скандия, а также понять причины, определяющие наблюдаемые различия. ΔS_{am-cr} в системе $\mathrm{Gd}_{55}\mathrm{Al}_{27.5}\mathrm{Co}_{17.5}$ меньше 4 $\{\mathrm{Д}\mathrm{ж}/(\mathrm{моль}\cdot\mathrm{K})\}$ [356], а в стекле Gd₅₀Sc₅Al_{27.5}Co_{17.5} оно больше 9 {Дж/(моль·K)}. Эту разницу можно интерпретировать следующим образом. Более сложная упаковка атомов подразумевает увеличение избыточного свободного объема и, как следствие, более высокую энтропию в системе [386, 387]. Такая стеклообразная структура с большим количеством вакансий при нагревании до конечной температуры кристаллизации выделяет огромное тепло по сравнению с аналогичными стеклами, имеющими меньший свободный объем. Здесь возникает следующий вопрос: какие причины лежат в основе увеличения ΔS_{am-cr} в системах на основе Gd при легировании скандием? Для решения этой проблемы обратимся к разработанной нами модели для объяснения стеклообразования в системе Gd-Co-Al [22]. Вкратце, эта концепция интерпретирует процесс стеклования в эвтектической системе как аномально сильную конкуренцию множества фрустрированных зародышей (кластеров) кристаллической фазы в жидком состоянии вблизи точки плавления. В процессе быстром охлаждения, закалки расплава, формирование кристаллической фазы в такой гетерогенной жидкости становится затруднительным и жидкость замерзает в бесструктурном неупорядоченном состоянии, т.е. формирует аморфную фазу. В данном подходе предполагается, что лучшие гласформеры соответствуют химическим составам с равным соотношением интерметаллических фаз в кристаллическом состоянии, согласно равновесной фазовой диаграмме. Другими словами, согласно правилу рычага, это центральная точка между интерметаллидами на фазовой диаграмме. Более подробно предложенная концепция будет изложена в следующей главе.

Отметим, что исходный сплав $Gd_{60}Al_{20}Co_{20}$ имеет критический размер D_c до 2-2.5 мм, но модифицированный скандием $Gd_{50}Sc_{10}Al_{20}Co_{20}$ успешно аморфизуется в стеклянные стержни толщиной уже не менее 3 мм. Такая же тенденция наблюдается и для BMG $Gd_{50}Sc_{10}Al_{20}Ni_{20}$. Мы видим, что все эти композиции, легированные скандием, демонстрируют повышенный GFA, и при легировании не наблюдается никакого необычного поведения. Таким образом, можно заключить, что основной причиной стеклования в этих системах является тот же конкурирующий механизм, но с более комплексной природой из-за эффектов замещения Gd/Sc в силу следующих обстоятельств. Как сле-

дует из известных эмпирических правил Иноуе [67], стеклообразующая способность в системе определяется геометрическим фактором (несоответствием размеров атомов), энтальпией смешения и энтропией смешения. Можно предположить, что последние два параметра оказывают незначительное влияние на стеклообразующую способность исследованных ВМG по следующим причинам. Металлы гадолиний и скандий обладают уникальным химическим сродством, поэтому энтальпию смешения модифицированных составов можно считать очень близкой по значению к энтальпии смешения исходных сплавов. Следующий фактор - энтропия. Влияние энтропии смешения на стеклообразующую способность системы является одним из дискуссионных вопросов, особенно в случае высокоэнтропийных металлических стекол. В случае тестируемых составов мы имеем дело с небольшими добавками к исходным составам, поэтому энтропия смешения изменяется незначительно.

Таким образом, несоответствие размеров атомов, по-видимому, является основным параметром, регулирующим GFA. Стоит обратить внимание, что атомные радиусы R_a для Gd и Sc кардинально различаются: 180 пм против 162 пм. Поэтому следует ожидать некоторых изменений ближнего порядка в переохлажденной жидкости вблизи точки T_q. Зародыши или структурные мотивы, существующие в таком расплаве, будут усложняться при введении некоторых примесных атомов. В результате это должно существенно замедлять равновесную кристаллизацию и, следовательно, облегчать стеклообразование при быстром охлаждении. Такого рода сложные структурные единицы, будучи блокированными в стеклообразном состоянии, обеспечивают большой свободный объем. Эти вакансии в структуре и развитое ближнее упорядочение определяют повышенную энтальпию модифицированного стекла по сравнению с его исходным аналогом. Все это объясняет явные экзотермические эффекты в исследованных ВМС выше 420-430 К, которые являются результатом структурных релаксаций в стеклообразном состоянии. Возникающие в стекле "застывшие" структурные неоднородности, тип и разнообразие структурных мотивов должны сильно влиять на путь кристаллизации [387]. Поскольку рост кристаллитов затруднен в случае зародышей с запутанной атомной упаковкой, кристаллизация сопровождается сильной экзотермической реакцией с огромным выделением тепла. Это означает, что энтропия системы падает настолько глубоко, насколько больше энтальпии выделяется при кристаллизации. Большие изменения энтропии между стеклообразным и кристаллическим состояниями, по-видимому, являются достаточно надежным индикатором GFA. Интегрирование с помощью уравнения (4.3) по всем стадиям кристаллизации учитывает общий тепловой поток и, следовательно, дает надежные оценки для изменения энтропии системы. Расчеты показывают максимальные значения ΔS_{am-cr} для $\mathrm{Gd}_{50}\mathrm{Sc}_5\mathrm{Al}_{27.5}\mathrm{Co}_{17.5}$, Таким образом, можно констатировать, что именно этот сплав является лучшим гласформером среди исследованных составов.



Рисунок 4.11 – FC намагниченность аморфных образцов Gd-Sc-Al-Co(Ni) от температуры в поле 100 Э. Изотермические петли намагничивания при температуре T = 5 K

4.4.2 Магнитные и магнетокалорические свойства

Как и в случае сильнолегированных металлических стекол на основе гадолиния, для малолегированных сплавов семейства Gd-Sc-Co(Ni)-Al также были проведены магнитные измерения с использованием криогенной измерительной системы CFS-9T-CVTI в температурном интервале 300-4 К. Температурные зависимости FC намагниченности (полученные в режиме охлаждения) для BMG в поле 100 Э представлены на рис. 4.11. Для определения температур магнитного упорядочения (T_C) мы находим экстремальные точки на производных dM(T)/dT. Оценки T_C находятся в диапазоне 61 - 100 К, как показано на вставке рис. 4.11. Значения T_C в легированных стеклах оказываются несколько меньше, чем значения для исходных составов. По-видимому, легирование скандием влияет подобно магнитному разбавлению и, следовательно, смещает точки перехода в сторону более низких температур. Поскольку для систем на базе лантаноидов существует примерно линейная корреляция между фактором де Жена и температурами магнитного упорядочения, T_C является просто функцией состава. Наблюдения подтверждают, что здесь мы имеем дело с тем же случаем. Для понимания природы магнетизма в системах были получены петли намагничивания при температуре $\mathrm{T}=5$ К, см. рис. 4.11.

Все образцы демонстрируют магнитомягкое поведение, коэрцитивная сила (H_c) в каждом образце не превышает 10 Э, т.е. в пределах разрешения используемого измерительного оборудования. ВМG группы Gd-Co достигают состояния насыщения намагниченности в довольно слабых приложенных магнитных полях. Такая тенденция указывает на формирование преобладающего ферромагнитного порядка, типичного для стекол данного типа. Для образца $Gd_{50}Sc_{10}Al_{20}Ni_{20}$ нет явного магнитного насыщения даже в сильных магнитных полях. Затрудненное параллельное выравнивание магнитных моментов является результатом сложных магнитных взаимодействий из-за механизма PK-KИ и разнообразия нескольких магнитных атомов в системе. Заметим, что магнетизм в этих материалах в основном определяется атомами Gd, но и легирующие элементы также играют существенную роль. В следствие чего, имеет место стохастическое перераспределение различных магнитных и немагнитных примесей в сформированной магнитной структуре. Учитывая, что такое случайное расположение магнитных атомов провоцирует конкуренцию между прямыми и косвенными обменными взаимодействиями, результирующий магнитный порядок не будет таким тривиальным, как в твердых телах на основе только одного магнитного компонента. Фактическая магнитная структура и магнитные вклады кобальта и никеля в стеклах на основе Gd являются одними из сложных вопросов, которые еще предстоит решить (ниже мы приведем краткое пояснение по этому вопросу). Здесь мы принимаем общую точку зрения, что аморфные сплавы на основе гадолиния являются ферромагнитными или ферримагнитными веществами с намагниченностью насыщения M_S и точками магнитного перехода (T_C), представленными в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Магнитные параметры гадолиниевых стекол: T_C - температура Кюри, намагниченность насыщения M_S при 5 К (и поле 5 Тл), парамагнитная температура Кюри Θ_p и эффективный магнитный момент на атом μ_{eff}

состав сплава	\mathbf{T}_C,\mathbf{K}	$M_S, \;$ эме $/$ г	Θ_p,K	$\mu_{eff},\ \mu_B$
$Gd_{50}Sc_{10}Al_{20}Co_{20}$	90	200	115	7.06
${\rm Gd}_{50}{\rm Sc}_{10}{\rm Al}_{15}{\rm Co}_{25}$	100	196	118	6.29
${ m Gd}_{50}{ m Sc}_{5}{ m Al}_{27.5}{ m Co}_{17.5}$	84	183	105	5.81
$Gd_{50}Sc_{10}Al_{20}Ni_{20}$	61	174	96	7.04

В парамагнитной фазе намагниченность всех стекол подчиняется закону Кюри-Вейсса (3.1), см. исходные данные в файле дополнительных материалов работы [26]. Используя этот классический закон, мы рассчитали эффективные магнитные моменты на средний атом μ_{eff} и парамагнитные температуры Кюри Θ_p , см. табл. 4.4. Установлено, что параметр Θ_p удовлетворительно согласуется со значениями T_C . Это означает, что в системе преобладают ферромагнитные корреляции, и поэтому эти стекла можно отнести к этому типу магнитного порядка. В отличие от Θ_p , не наблюдается очевидной тенденции в поведении μ_{eff} при переходе от одного состава сплава к другому. Рассмотрим возможные причины такого поведения и попытаемся понять, имеется ли здесь какаялибо связь со способностью к стеклообразованию или нет. Что касается последнего пункта, то мы находим, что лучший гласформер, Gd₅₀Sc₅Al_{27.5}Co_{17.5}, имеет наименьший магнитный момент по сравнению с другими исследованными сплавами. Наибольшие значения μ_{eff} соответствуют стеклам $Gd_{50}Sc_{10}Al_{20}Co_{20}$ и $Gd_{50}Sc_{10}Al_{20}Ni_{20}$ - системам на основе сплавов, демонстрирующих умеренную GFA [355]. Состав Gd₅₀Sc₁₀Al₁₅Co₂₅ также следует этой тенденции, данное стекло имеет довольно малый μ_{eff} и большой D_c 5 мм для базового сплава [355]. Очевидно, что эффективный магнитный момент является функцией не только соотношения Gd/Co или Gd/Ni, но и химического взаимодействия. Учитывая тот факт, что магнитный момент на атом гадолиния практически

Таблица 4.5 – Магнитные и магнитокалорические характеристики стеклообразных сплавов на основе гадолиния: точка Кюри T_C , пиковое значение изменения магнитной энтропии $|\Delta S_M^{max}|$ при изменении магнитного поля 0-5 Тл, относительная охлаждающая способность RCP при приложенном магнитном поле 5 Тл

сплав	T_C (K)	$ \Delta S_M^{max} $ (Дж·кг ⁻¹ K ⁻¹)	δT_{FWHM} (K)	RCP (Дж·к r^{-1})	ссылка
$\mathrm{Gd}_{55}\mathrm{Al}_{15}\mathrm{Ni}_{30}$	83	9.25	92.0	851	[388]
$\mathrm{Gd}_{55}\mathrm{Al}_{25}\mathrm{Ni}_{20}$	71	7.98	98.0	782	[388]
$\mathrm{Gd}_{55}\mathrm{Al}_{20}\mathrm{Ni}_{25}$	75	8.49	95.0	806	[388]
$\mathrm{Gd}_{55}\mathrm{Al}_{20}\mathrm{Ni}_{25}$	78	8.0	65.9	640	[389]
$\mathrm{Gd}_{60}\mathrm{Al}_{20}\mathrm{Co}_{20}$	112	9.3	90.1	840	[361]
$\mathrm{Gd}_{60}\mathrm{Al}_{15}\mathrm{Co}_{25}$	124	9.3	86.1	800	[361]
${ m Gd}_{55}{ m Al}_{22.5}{ m Co}_{22.5}$	104	9.66	83.6	808	[356]
${ m Gd}_{55}{ m Al}_{27.5}{ m Co}_{17.5}$	95	9.48	88.9	843	[356]
$\mathrm{Gd}_{40}\mathrm{Sc}_{20}\mathrm{Al}_{20}\mathrm{Co}_{20}$	66	6.47	119.9	776	[14]
$\mathrm{Gd}_{36}\mathrm{Sc}_{24}\mathrm{Al}_{15}\mathrm{Co}_{25}$	69	6.41	114.9	737	[14]
$\mathrm{Gd}_{50}\mathrm{Sc}_{10}\mathrm{Al}_{20}\mathrm{Co}_{20}$	90	6.94	129.9	902	эта работа
$\mathrm{Gd}_{50}\mathrm{Sc}_{10}\mathrm{Al}_{15}\mathrm{Co}_{25}$	100	6.97	124.9	871	эта работа
${\rm Gd}_{50}{\rm Sc}_{5}{\rm Al}_{27.5}{\rm Co}_{17.5}$	84	6.92	119.9	830	эта работа
$Gd_{50}Sc_{10}Al_{20}Ni_{20}$	61	6.38	120.1	766	эта работа

не зависит от ближайших соседей или химической связи, кобальт и никель могут быть очень чувствительны к этим факторам. Следовательно, разницу в μ_{eff} можно интерпретировать как изменение магнитных моментов Со и Ni из-за сильного химического взаимодействия между компонентами сплава. Основной причиной уменьшения μ_{eff} в переходных металлах является полное или частичное заполнение *d*-оболочки электронами проводимости в результате сильной *sp-d-*гибридизации, как в системах Al-Gd-ПМ [8], см. параграф 3.5. При полном заполнении *d*-уровня момент стремится к нулю и обеспечивает небольшой вклад в общую намагниченность. По-видимому, мы имеем дело с этим случаем для BMG Gd₅₀Sc₅Al_{27.5}Co_{17.5}. Стоит отметить, что магнитный вклад кобальта в этих стеклах может быть пренебрежимо мал даже при высоком содержании этого элемента, см. результаты для $\mathrm{Gd}_{50}\mathrm{Sc}_{10}\mathrm{Al}_{15}\mathrm{Co}_{25}$. Таким образом, мы обнаруживаем довольно интересную корреляцию между μ_{eff} и GFA, которая может стать полезным инструментом для дальнейших исследований, посвященных этому вопросу. Отметим, что данный анализ проводится на образцах, содержащих одинаковые концентрации Gd и мы полагаем, что его магнитный момент инвариантен и близок к теоретическому. Также мы не рассматриваем здесь влияние немагнитных добавок Sc и Al по отдельности ввиду их малого магнитного отклика. Отсюда можно сделать вывод, что никаких специфических эффектов скандия в рамках стандартных магнитных исследований не наблюдается. Тем не менее, как будет показано ниже, легирование скандием радикально изменяет магнитокалорические характеристики этих металлических стекол.

Магнитокалорический эффект в любом магнитном материале обычно связывают с изменением магнитной энтропии под действием приложенного магнитного поля. Для расчета вариаций магнитной энтропии ΔS_M с помощью уравнения (4.3) был по-



Рисунок 4.12 – Изменение магнитной энтропии ΔS_M изученных образцов BMG в зависимости от температуры при различных вариациях магнитного поля

лучен набор изотермических кривых намагничивания в диапазоне 10 - 210 К, см. эти данные в файле дополнительных материалов работы [26]. Полученные кривые $\Delta S_M(T)$ представлены на рис. 4.12. Видно, что профиль кривых типичен для материалов этого класса, которые демонстрируют магнитный переход второго рода. Пик изменения магнитной энтропии $|\Delta S_M^{max}|$ наблюдается вблизи точки T_C и постепенно смещается в сторону более высоких температур по мере увеличения магнитного поля. Такое поведение обычно типично для ферромагнитных материалов, что подтверждает приведенное выше утверждение относительно типа магнитного упорядочения в этих стеклах. Значения $|\Delta S_M^{max}|$ в поле 5 Тл составляют менее 7 Дж·кг⁻¹К⁻¹. По сравнению с исходными стеклами Gd-Co-Al, модифицированные BMG демонстрируют уменьшенную величину МКЭ, но очень широкий профиль кривых $\Delta S_M(T)$. Другими словами, форма $\Delta S_M(T)$ для всех стекол, легированных скандием, сглажена, что обеспечивает выраженный калорический отклик даже вдали от температуры Кюри. Эти результаты очень похожи на результаты для сплавов с высоким содержанием Sc, которые мы исследовали ранее [14]. Здесь мы имеем дело с довольно низким уровнем легирования Sc (он варьируется от 5 до 10 ат. %.), но влияние на МКЭ почти того же порядка, что и в высоколегированных системах. Такое сглаживание $\Delta S_M(T)$ иногда обеспечивает лучшую эффективность охлаждения в определенном диапазоне температур, особенно при достижении т.н. "table-like" МКЭ [365]. Для численной оценки МКЭ мы рассчитали относительную

охлаждающую способность (RCP) с помощью уравнения (4.2). Как следует из результатов, собранных в таблице 4.5, значения RCP для исследованных BMG сопоставимы с показателями аналогичных многокомпонентных аморфных систем. Отличительная особенность легированных скандием гадолиниевых стекол - относительно большое значение δT_{FWHM} , которое является результатом сглаженного профиля кривых $\Delta S_M(T)$.

Попытаемся интерпретировать наблюдаемое поведение магнетизма в стеклах Gd-Sc-Al-Co(Ni). Для этого обратимся к известным литературным результатам и обсудим предположения о магнитной структуре, формируемой в многокомпонентной аморфной фазе. Магнетизм в этом классе систем обычно связывается преимущественно с магнитными моментами гадолиния, которые взаимодействуют через косвенный механизм обмена типа РККИ. Более того, переходные металлы никель и кобальт также вносят незначительный вклад в общую намагниченность и обеспечивают дополнительные взаимодействия посредством 3d-4f-корреляций. Как следует из выше приведенных парамагнитных данных, магнитные моменты от этих переходных элементов либо уменьшены относительно свободных атомов, либо близки к нулевым значениям. В совокупности переходные металлы, алюминий и скандий обеспечивают комплексный атомный беспорядок и более сложный РККИ обмен между моментами гадолиния. Как следствие, такая неупорядоченная атомная структура, присущая этим стеклам с добавками Sc, как предполагается, является ключевым фактором в формировании результирующей магнитной структуры и наблюдаемых магнитных свойств. 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.

Чтобы проиллюстрировать особенности магнитного порядка в такого рода системах, здесь стоит обратиться к общепринятой классификации вариантов магнитного порядка в аморфных фазах, введенной Майклом Кои (John Michael David Coey) [144]. Формально выделяют три распространенных типа аморфных магнитных фаз — это асперомагнетизм, сперомагнетизм и сперимагнетизм, которые соответствуют ферромагнетизму, антиферромагнетизму и ферримагнетизму в соответствующих кристаллических системах. Поскольку гадолиниевые стекла Gd-Sc-Al-Co проявляют в большей степени ферро- или ферримагнитное поведение и при этом содержат в своем составе только два сорта магнитных атомов, остановимся на рассмотрении специфики наиболее вероятных структур произвольного бинарного сперимагнетика, представленного на рисунке 4.13. Первый и наиболее простой случай - коллинеарная ориентация спинов магнитных подрешеток атомов А и В. Среди аморфных редкоземельных систем типа РЗМ-ПМ, такая ситуация предполагается для только системы Gd-Co [390–392]. Для всего остального ряда стекол РЗМ-ПМ фактический магнитный порядок является сперимагнитным в силу больших пространственных флуктуаций одноионной локальной анизотропии от атомов РЗМ, что наиболее сильно выражено в сплавах на основе ТЬ



Рисунок 4.13 – Варианты магнитного упорядочения в бинарном аморфном магнетике [144], где оба элемента обладают ненулевым значением магнитного момента: а - коллинеарный ферримагнетизм, b - неколлинеарный порядок с антипараллельной ориентацией спинов магнитных подрешеток и с - неколлинеарный порядок с выравниванием магнитных моментов преимущественно вдоль одного направления

или Dy. Однако в случае многокомпонентных стекол на основе гадолиния ситуация становится аналогичной всему ряду анизотропных РЗМ. Экспериментальные исследования аморфных систем Gd-Co-Fe и Gd-Co-Ni подтверждают формирование именно сперимагнитного порядка, не несмотря на слабую анизотропию Gd, см. например работы [393, 394]. Все это указывает на то, что не только флуктуации локальной анизотропии являются единственной причиной сперимагнитного порядка в многоэлементной системе, но также и сложность химического состава, определяющего в конечном счете пространственные конфигурации взаимодействующих спинов и соответствующие локальные изменения обменного взаимодействия. Таким образом, именно этот тип конфигурационного и магнитного порядка и предполагается для рассматриваемых в данной работе аморфных систем Gd-Sc-Al-Co(Ni), см. рисунок 4.13b,с.

Далее попытаемся ответить на следующие вопросы: каким образом такой специфический тип магнитного упорядочения может отражаться на поведении МКЭ и какова роль легирующих добавок? Для начала необходимо отметить, что в любой многокомпонентной системе один из основных факторов в формировании структуры материала, и магнитной структуры в частности, - это несоответствие атомных размеров входящих в состав элементов. Широкий разброс атомных радиусов может привести к более выраженному беспорядку в магнитной структуре. Как следствие, магнитный фазовый переход и магнитокалорический отклик будут "размыты" в определенном температурном интервале. Дополнительные легирующие элементы, такие как немагнитный скандий, будут стимулировать еще более стохастический атомный беспорядок по сравнению с базовым сплавом. В связи с тем, что используемые элементы существенно различаются по радиусам, мы приходим к выводу, что несоответствие атомных размеров является одной из основных причин, определяющих магнитные свойства. Для используемых элементов R_a выглядит следующим образом: Gd (180 пм); Al (121 пм); Co (125 пм); Ni (124 пм); Sc (162 пм). Очевидно, что скандий является особенным элементом с точки зрения атомных размеров по сравнению с другими металлами. Чтобы проиллюстрировать этот факт и подчеркнуть влияние скандия на магнитокалорические характеристики в металлических стеклах такого типа, мы построили иллюстративную карту, представленную на рисунке 4.14. Заметим, что такое поведение в изменении магнитной энтропии было недавно обнаружено для кристаллических твердых растворов Gd-Sc и концентрированных сплавов на основе РЗМ, модифицированных скандием [19, 20, 25, 395]. Похожая ситуация также наблюдается в стеклах на основе гадолиния, в составе которых имеется несколько магнитных *d*-металлов [396–399].



Рисунок 4.14 – Визуальная карта, иллюстрирующая эффект скандия на магнетокалорические характеристики металлических стекол на основе гадолиния

Сравнивая результаты, полученные на исходных стеклах и стеклах, легированных скандием, мы обнаруживаем, что эта примесь играет ключевую роль в регулировании магнитокалорических свойств стекол. Очевидно, что редизайн систем Gd-Al-Ni(Co) посредством легирования Sc обеспечивает большее разнообразие межатомных расстояний. Следовательно, можно сделать вывод, что существует корреляция между δT_{FWHM} и несоответствием атомных размеров. Благодаря своему уникальному геометрическому фактору, скандий является наиболее эффективным модификатором среди редкоземельных элементов для сплавов на основе Gd. Кроме того, мы видим, что даже небольшие добавки скандия до 10 ат. % могут кардинально регулировать характеристики МКЭ. Однако при легировании скандием явного преимущества в поведении магнитных свойств не наблюдается. Из-за высокой цены на этот металл эти стекла вряд ли можно рекомендовать в качестве перспективных функциональных магнитных материалов. С другой стороны, эффекты легирования достаточно сильны, чтобы уровень легирования можно было снизить до нескольких процентов для достижения оптимального соотношения цена-качество. При добавлении небольших добавок скандия представляется целесообразным изучить влияние различной термической и механической обработки [384, 385] на магнитные и другие физические свойства этих металлических стекол, чтобы лучше понять механизмы, отвечающие за их стеклообразующую способность и функциональность.

4.5 Выводы

Выделим основные особенности, выявленные в ходе анализа двух групп гадолиниевых стеклующихся сплавов с разной степенью и типом замещения. Первое важное следствие частичной замены гадолиния на скандий - существенное снижение реакционной способности системы, что в значительной степени облегчает синтез такого рода редкоземельных сплавов и обеспечивает высокую химическую стабильность уже готовых сплавов. 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. Как следует из анализа атомистического моделирования структуры этих расплавов, основными причинами являются сильное химическое взаимодействие компонентов, особенно в парах со скандием, и роль геометрического фактора, поскольку легирование этим металлов провоцирует формирование широкой дисперсии межатомных расстояний. Последнее обстоятельство указывает на тот факт, что в этих системах отсутствуют некие доминирующие специфические структурные мотивы, а напротив, имеет место разнообразие всевозможных видов локального упорядочения. Таким образом, предполагаемый механизм стеклования в этих системах интерпретируется как сильная конкуренция множественных и фрустрированных локальных структурных мотивов, которые представляют собой некие "зародыши" кристаллических фаз. Их массовое присутствие в переохлажденной жидкости представляется естественным и очевидным следствием сильного взаимодействия и пониженной температуры. При достижении точки стеклования, вероятно, такое разнообразие структурных мотивов препятствует кристаллизации системы, провоцируя формирование неупорядоченного состояния - аморфной фазы. Об этом механизме мы более подробно поговорим в главе 5, опираясь на данные по гласформерам разного типа.

Как мы видим, скандий в этом классе систем является одним из наиболее сильных модификаторов структуры, обеспечивая высокую степень "дезорганизации" локального порядка, что, вероятно, и обеспечивает усиление GFA. Но как уже выше упоминалось, этот металл достаточно дорог для металлоемкого потребления и такое легирование должно быть в той или иной мере оправданным. Для этой цели мы проанализировали магнитные и магнетокалорические характеристики легированных стекол, чтобы ответить на этот вопрос. Из результатов следует, что частичная замена Gd/Sc приводит к заметным изменениям в поведении МКЭ: температурный интервал эффекта δT_{FWHM} "размывается" на более чем 120 K, а относительная мощность охлаждения RCP может превышать 900 Дж·кг⁻¹. Однако нужно заметить, что совокупные магнетокалорические свойства, а в первую очередь - ключевая характеристика ΔS_M , в этих системах не выявляют очевидных преимуществ. Тем не менее, эффекты легирования скандием оказываются очень сильными, что указывает на перспективность дальнейшего рассмотрение подобных систем, но с ультрамалыми (например, менее 1-2 ат. %) добавками этого металла. Указанное направление поиска новых металлических стекол в высоким МКЭ представляется наиболее перспективным. В качестве аргумента в пользу высказанного предположения можно отметить результаты исследования [80], где было показано, что даже незначительные добавки этого металла способны существенным образом изменить пластичность некоторых аморфных материалов на основе циркония, вплоть до рекордных для аморфной фазы значений в 11.5 %.

Глава 5. Анализ механизмов стеклования

5.1 Введение

Как можно заметить из вышеприведенного анализа различных систем, большинство рассмотренных металлических стекол характеризуются множеством параметров, которые варьируются неочевидным образом от состава, условий синтеза и формата образцов (тонкие ленты и объемно-аморфные слитки). Таким образом, в каждом случае довольно трудно разрешить наиболее важные и принципиальные вопросы: какой из изученных материалов обладает наибольшей тенденцией к образованию аморфного состояния; на какие критерии нам необходимо в первую очередь обратить внимание, чтобы корректно интерпретировать процесс стеклования и в дальнейшем сформулировать адекватную модель для интерпретации процессов стеклообразования в металлической системе. На сегодняшний день существует огромное количество всевозможных подходов для описания и предсказания стеклообразующих систем, введено множество критериев и понятий. Следовательно, вначале необходимо дать некоторые определения относительно терминологии, базовых характеристик металлических стекол и основных критериев, применяемых для анализа аморфных материалов.

Основное понятие, которое мы также всюду используем при обсуждении и интерпретации результатов, - это т.н. стеклообразующая способность сплавов, или именуемое в англоязычной литературе как GFA, характеризующее способность расплава любой металлической или неметаллической системы формировать стекловидную фазу при относительно быстром охлаждении. Этот параметр может быть определен многими способами, которые можно классифицировать следующим образом [400]: (а) критерии, основанные на термодинамических расчетах, (b) критерии, основанные на характеристических температурах сплавов, (с) критерии, основанные на физических свойствах элементов, и (d) критерии, основанные на физических и термодинамических свойствах сплавов и их жидкостей. Среди многообразия введенных в оборот критериев, наиболее физическим параметром в оценке GFA является критическая скорость охлаждения, R_C, т. е. минимальная скорость охлаждения расплава, при которой возможно получение полностью аморфного слитка. Прямые измерения R_C требуют серии весьма трудоемких и очень прецизионных экспериментов по охлаждению расплава, что не всегда реализуемо, особенно для систем с высоким значением R_C ($> 100~{
m K/c}$) [34, 401]. Поэтому для определения GFA часто используют только два основных показателя: критический диаметр (прямой метод) и термические индикаторы (косвенный метод).

Критический диаметр D_C - это максимально достижимый линейный размер поперечного сечения полностью стекловидного слитка при заданном методе литья, тогда как термические индикаторы - это формулы, комбинирующие характерные температуры термических реакции, определенные из калориметрических измерений. Заметим,

Ν п.п.	индикатор	формула	год открытия	источник
1	ΔT_x	$T_x - T_g$	1991	[402]
2	T_{rg}	T_g/T_l	2000	[403]
3	γ	$T_x/(T_g+T_l)$	2002	[34]
4	ΔT_{rg}	$(T_x - T_g)/(T_l - T_g)$	2004	[404]
5	α	T_x/T_l	2005	[405]
6	β_1	$(T_x/T_g)+(T_g/T_l)$	2005	[405]
7	δ	$T_x/(T_l-T_g)$	2005	[406]
8	γ_m	$(2T_x - T_g)/T_l$	2007	[407]
9	arphi	$T_g/T_l[(T_x-T_g)/T_g]^{0.143}$	2007	[408]
10	ξ	$T_g/T_l \!+\! (T_x - T_g)/T_x$	2008	[409]
11	β_2	$T_x T_g (T_l - T_x)^2$	2008	[180]
12	ω_1	$T_g/T_x - 2T_g/(T_g + T_l)$	2009	[410]
13	ω_3	$T_l(T_l + T_x) / [T_x(T_l - T_x)]$	2009	[35]
14	Θ	$(T_x + T_g)/T_l[(T_x - T_g)/T_l]^{0.0728}$	2009	[411]
15	ω_2	$T_g/(2T_x - T_g) - T_g/T_l$	2009	[412]
16	γ_c	$(3T_x - 2T_g)/T_l$	2009	[413]
17	β'	$T_g/T_x - T_g/1.3T_l$	2011	[181]
18	ω_4	$(2T_x - T_g)/(T_l + T_x)$	2015	[414]
19	G_p	$[T_g(T_x - T_g)]/(T_l - T_x)^2$	2016	[415]
20	χ	$(T_x - T_g)/(T_l - T_x)[T_x/(T_l - T_x)]^{1.47}$	2018	[416]

Таблица 5.1 – Термические критерии для оценки GFA

что оба индикаторы относятся к апостериорным показателям, т.е. требующие непосредственного синтеза аморфного материала и его последующего измерения. Значение D_C обычно измеряется "дискретным" методом (литье нескольких стержней с разным поперечным сечением). Наиболее удачным и удобным методом определения D_C являются закалка расплава в клин или конус с непрерывно изменяющимся диаметром [74, 414, 417, 418]. Именно этот способ был использован для определения GFA в системах Gd-Co-Al, см. результаты ниже.

Относительно наиболее популярных термических индикаторов стеклования, в литературе можно найти много разнообразных вариантов [292, 419, 420], и часто они удовлетворительно коррелируют с D_C , но большая их часть часто представляет собой комбинацию трех характерных температур: T_g - температура стеклования, T_x - температура начала кристаллизации и температуру ликвидуса T_l . Эти данные можно легко определить с помощью стандартной дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) или дифференциального термического анализа (ДТА). Наиболее часто используемые индикаторы перечислены в таблице 5.1. Как показывает опыт, в том числе и результаты данной работы, перечисленные термические параметры GFA в большинстве случаев дают противоречивые результаты и их применение для анализа аморфного состояния скорее представляет собой предварительную оценку, чем строгие критерии стеклования или термической стабильности. В качестве иллюстрации обозначенных трудностей применения имеющихся термических критериев стеклования к анализу



Рисунок 5.1 – Термические параметры T_g , T_{rg} , ΔT_x , а также критический диаметр полностью аморфного слитка D_c для серии сплавов системы $La_{100-x}[Al_{0.412}(Cu, Ni)_{0.588}]_x$, где x = 28 - 56.3, согласно данным работы [65]

GFA, см табл. 5.1, можно привести данные для псевдо-тройной системы La-Al-(Cu,Ni) [65]. В данной работе было показано, что максимальный критический диаметр (порядка 10 мм) для полностью аморфного слитка достигается только в очень узкой области составов, которые расположены вне эвтектической композиции, т.е. ситуация аналогична бинарным системам Al-P3M [32]. Более того, популярные термические параметры T_g , T_{rg} , ΔT_x дают весьма противоречивую картину относительно состава с максимальной стеклообразующей способностью, см. рисунок 5.1. Как мы видим из представленной карты, корреляция между термическими критериями и реальным индикатором D_c весьма условна, что ставит под сомнение целесообразность применения термических индикаторов в качестве надежной меры для оценки GFA, не говоря уже об отсутствии их предсказательной способности, поскольку сами параметры являются апостериорными. Ниже, на примере еще одной стеклообразующей системы, а именно на серии очень близких по составу сплавов Gd-Co-Al, будет показано, что использование столь популярных термических параметров не дает однозначного ответа относительно GFA и даже может вводить в заблуждение.

Как было упомянуто ранее, процесс стеклования в металлической системе предполагается рассматривать как следствие аномально сильной конкуренции фрустрированных зародышей кристаллических фаз, которые присутствуют в большом количестве в жидкой фазе, особенно вблизи точки плавления. При быстром охлаждении такого расплава, что типично для процесса получения аморфной фазы, в условиях конкуренции ни одна из возможных кристаллических фаз просто не успевает сформироваться, что и обеспечивает относительно легкую "заморозку" неупорядоченного состояния (аморфизацию) [22]. Чтобы обеспечить такую ситуацию, система должна быть многофазной, и ни одна из формируемых структур не должна преобладать, т.е. мольные доли фаз должны быть равными. Поскольку между жидкой и твердой фазами существует внутренняя связь, можно обратиться к фазовым диаграммам, чтобы выбрать составы сплавов, которые соответствуют этим требованиям, применив стандартное правило рычага. Другими словами, предлагаемая стратегия подразумевает, что стеклообразующий сплав в своем равновесном кристаллическом состоянии представляет собой смесь эвтектических фаз в равных или почти равных пропорциях. В случае Cu-Zr предложенный подход позволяет с достаточной точностью локализовать все три BMG в этой системе [30, 31, 71, 180, 181]: Cu_{65.5}Zr_{35.5}, Cu₅₆Zr₄₄ и Cu₄₆Zr₅₄.



Рисунок 5.2 – Диаграмма состояния системы Cu-Zr по данным H. Okamoto [179]. BMG compositions - композиции с исключительной стеклообразующей способностью в соответствии с данными работ [31, 71, 180, 181]. Вертикальные затененные области - предполагаемые в соответствии с предложенным правилом равновесия эвтектических фаз составы стеклообразующих сплавов

Рассмотрим предложенный принцип локализации стеклообразующих композиций в системе Cu-Zr более подробно. Непосредственное сопоставление составов сплавов с исключительной способностью к формированию аморфного состояния, т.н. ВМG compositions, с фазовой диаграммой данной системы выявляет, что все три вышеобозначенные BMG формируются вблизи различных эвтектических реакций, см. рис. 5.2. В частности, для сплава Cu_{65.5}Zr_{35.5} имеет место эвтектическая смесь интерметаллических фаз Cu₂₄Zr₁₃ и Cu₁₀Zr₇. Применяя к указанным соединениям правило рычага, мы получаем расчетный состав Cu_{61.8}Zr_{38.2}, что довольно близко к экспериментальному соотношению для лучшего стекла в этом диапазоне Cu_{65.5}Zr_{35.5}. Следующая эвтектика в системе формируется между фазами Cu₁₀Zr₇ и CuZr. В этом случае, применяя предложенный подход, ожидаемый состав стеклообразующего сплава соответствует соотношению элементов Cu_{54.4}Zr_{45.6}, т.е. очень близко к известному в этой области BMG Cu₅₆Zr₄₄. Третий состав BMG, Cu₄₆Zr₅₄, локализован вблизи эвтектики, которая образуется между фазами Cu₂Zr₈. В последнем случае предложенное правило селекции нам дает состав Cu_{44.2}Zr_{55.8}. Таким образом, мы видим, что данный принцип выбора стеклообразующих составов в случае системы Cu-Zr обеспечивает вполне удовлетворительную локализацию композиционного пространства для выявления сплавов с высокой тенденцией к формированию аморфной фазы.

Далее проиллюстрируем выявленное соответствие сформулированного подхода на примере некоторых стеклообразующих эвтектических систем на основе алюминия, где области стеклования с высокой точностью определены. На рисунке 5.3 приведены фрагменты фазовых диаграмм эвтектических систем Al-Y и Al-Ca с указанием областей относительно легкого стеклования. Как можно заметить, интервал стеклования в обеих системах расположен в концентрационной области, локализованной примерно или почти точно посередине между двумя фазами, образующими эвтектику. Для обеих систем эта область заметно смещена в сторону интерметаллического соединения Al_3Y и Al_3Ca , соответственно.



Рисунок 5.3 – Фазовые диаграммы систем Al-Y и Al-Ca и соответствующие области формирования аморфного состояния согласно данным работ A. Inoue и соавторов [32, 83, 84, 421]

Таким образом, в эвтектической системе собственно эвтектический состав не всегда может обладать наилучшими параметрами для формирования стекла, как например в системах Al-P3M, где эвтектическая композиция со стороны алюминия не имеет тенденции в стеклованию даже в условиях сверхвысокой скорости охлаждения расплава [32, 84]. Исключение составляет лишь система Al-Nd [32], где достаточно широкая область аморфизации охватывает и эвтектический состав, но лишь как крайнюю точку. Если рассматривать не общий диапазон возможных аморфизующихся концентраций в системах Al-P3M и Al-Ca, а лишь составы с максимальным GFA, можно заметить, что почти во всех случаях лучший гласформер соответствует положению вблизи центральной точки между эвтектическими фазами, т.е. центру равновесия между фазами согласно правилу рычага. Для ряда алюминиевых сплавов класса Al-P3M, например для Al-La и Al-Ce, область с максимальным GFA локализована не точно в центре равновесия фаз, но довольно близко следует общему правилу и всегда попадает в область относительно легкого стеклования.



Рисунок 5.4 – Фазовые диаграммы систем Fe-B и Ni-Nb и соответствующие области относительно легкого стеклообразования согласно данным работ [175] и [176, 406]

Помимо систем на основе алюминия, рассмотрим еще несколько представительных стеклообразующих систем, включая сплавы типа металл-металлоид. Следующая группа наиболее изученных систем - бинарные сплавы Fe-B [175] и Ni-Nb [176], для которых установленная область легкого стеклования также локализована вблизи эвтектической композиции, как проиллюстрировано на рисунке. Применяя вышеупомянутый подход, для Fe-B в рассматриваемой области концентрации получаем по правилу рычага, а именно ($Fe + Fe_2B$)/2, состав $Fe_{83.33}B_{16.67}$, а для системы Ni-Nb аналогичный расчет для соответствующих фаз Ni_3Nb и Ni_6Nb_7 дает следующее соотношение компонентов - $Ni_{60.5}Nb_{39.5}$, а по данным работы [176] в данной системе лучший GFA имеет состав $Ni_{62}Nb_{38}$. Таким образом, мы можем констатировать, что предложенное феноменологическое правило является довольно удачным и, главное, эффективным инструментом для прогнозирования стеклообразующих составов. Стоит отметить, что составы с максимальным значением GFA, где в ряде систем возможно получение объемно-аморфных



Рисунок 5.5 – 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 - BMG с D_C более 12 мм; черно-белые шарики - кристаллические образцы. Стрелками показаны положения эвтектической точки La(Ce)-Co-Al [337] (~ $(La, Ce)_{70}Co_{20}Al_{10}$) и прогнозируемый по модели равенства фаз состав $(La, Ce)_{59}Co_{21.5}Al_{19.5}$. Правая панель: диаграмма состояния системы Ce-Co-Al [422], где серым отмечена обсуждаемая в тексте область составов; желтым кругом отмечен предсказанный состав $(La, Ce)_{59}Co_{21.5}Al_{19.5}$

образцов или BMG, не всегда соответствуют центральной области в концентрационном интервале легкого стеклования и часто довольно узкие по составу, не более 1-2 ат. %, т.н. пин-пойнты или pinpoint compositions, например, как в системе La(Ce)-Co-Al [337]. Из приведенных примеров следует, что предложенный подход позволяет успешно локализовать местоположение особых составов с высоким GFA, но при этом сама область стеклования может простираться на довольно большом композиционном пространстве.

Выше мы рассмотрели ряд известных бинарных стеклообразующих систем и убедились в приемлемости предложенного метода поиска "удачных" для аморфизации составов. Однако, как показывает практика, большинство существующих методов прогнозирования стеклообразующих сплавов часто подходят только для определенных металлических систем и зачастую не применимы для других, особенно многокомпонентных, где может быть множество точечных составов. Следовательно, предлагаемый здесь подход необходимо опробовать на нескольких системах и менее изученных сплавах, чтобы показать его применимость и универсальность при поиске различных гласформеров.

Представляется целесообразным применить этот метод к тройным и более сложным стеклообразующим системам, для которых построены надежные фазовые диаграммы. Обратимся в результатам по системе La(Ce)-Co-Al [337, 339], для которой имеется обширный массив экспериментальных данных и возможность сопоставления данных с диаграммами состояния. Непосредственно для данной четырех-компонентной системы фазовые равновесия в полной мере не установлены, однако обе тройные системы La-Co-Al и Ce-Co-Al изучены подробно, а установленные для них фазы и их равновесия практически идентичны. Последнее обстоятельство позволяет нам провести необходимый анализ, опираясь на данные только по этим тройным системам.

Как показано на рисунке 5.5, область успешного стеклования в системе La(Ce)-Co-Al довольно обширна, но положение пин-пойнтов (BMG) смещено ближе к эвтектической точке (показано стрелкой) и фактически находится у края данного композиционного пространства. Изученный в работах [337, 339] концентрационный интервал соответствует фрагменту фазовой диаграммы, на примере системы Ce-Co-Al, ограниченной равновесием фаз (Ce, La)₃Co, (Ce, La)₂₄ Co_{11} и (Ce, La)CoAl, см. затененный фрагмент на рисунке 5.5. 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 5.5 желтым кругом. Как можно видеть, здесь прогноз также дает вполне удовлетворительное согласие с опытом, локализуя область для последующего поиска аккурат в центр композиционного пространства с высокой стеклообразующей способностью. Таким образом, несмотря на простоту и экспрессность предложенного подхода, метод демонстрирует универсальность по отношению к многим системам, а его точность прогнозирования оказывается вполне приемлемой даже для случая многоэлементных металлических систем.

5.2 Постановка задачи

Возвращаясь к выше рассмотренному классу многокомпонентных систем на основе гадолиния, попробуем проанализировать применимость обсуждаемой модели процесса стеклования для этих объектов на примере тройных сплавов Gd-Co-Al. Как уже упоминалось, данная тройная система представляет особый интерес как перспективные гласформеры с прекрасными магнитокалорическими свойствами. Кроме того, для этой системы [423] достоверно установлено большинство тройных интерметаллических фаз и их фазовые равновесия. Как известно, сплавы Gd-Co-Al могут быть получены в виде объемных металлических стекол (ВМС) с критическим диаметром до 8 мм в широкой области составов [355, 356], см. рис. 5.6. Как показано на рис. 5.6, на основании результатов [355, 356, 423], в системе Gd-Co-Al в области стеклования существует огромное количество разнообразных фазовых равновесий. Также можно увидеть, что критическая толщина D_c BMG немонотонно меняется с химическим составом. Ясно видно, что на диаграмме есть по крайней мере две отдельные композиционные области, где возможно образование аморфных слитков сечением 5 и 8 мм, для которых диапазоны составов соответствуют различным фазовым равновесиям в твердом состоянии. Так, фазовое равновесие $au_2 + au_4 + au_5$ имеет место для 5 мм BMG, а равновесие $\mathrm{Gd}_2\mathrm{Al} + au_1 +$ au_3 - для 8 мм BMG. Интересно, что химические составы этих BMG расположены вблизи



Рисунок 5.6 – Фрагмент участка фазовой диаграммы Gd-Co-Al со стороны гадолиния, показывающий обнаруженные стеклообразующие составы, характеризующиеся большим критическим диаметром D_c 1–8 мм, как показано кружками различного размера в соответствии с указанным в легенде. Приведенные BMG и фазовые равновесия в твердом состоянии, представленные здесь, составлены на основе результатов, опубликованных в [22, 355, 356, 423]. В легенде к рисунку также указаны тройные интерметаллиды ($\tau_{1...6}$), существующие в рассматриваемом пространстве составов. Зеленые звездочки — это составы сплавов, которые мы рассматриваем в данной работе

центров "треугольников" фазовых равновесий, упомянутых выше. Применяя наш метод к этим частям фазовой диаграммы, мы выделяем следующие стеклообразующие сплавы: состав в первом случае Gd₅₉Co₂₆Al₁₅, а прогнозируемый сплав во втором случае Gd₅₃Co₁₇Al₃₀. Отметим также, что некоторые сплавы в обсуждаемом композиционном пространстве не образуют объемных металлических стекол, например состав, соответствующий фазе τ_3 [424]. Имеющиеся экспериментальные результаты ясно указывают на то, что в изучаемой системе имеется несколько пин-пойнтов BMG, и эти составы расположены в определенных участках фазовой диаграммы. Далее мы сосредоточимся на обсуждении одной из этих областей с целью определения наилучшего стеклообразующего состава с использованием предложенного феноменологического подхода. Для этих целей были выбраны пять сплавов для исследований таким образом, чтобы охватить состав, соответствующий равному соотношению фаз Gd₂Al, τ_1 и τ_3 , как показано на рис. 5.6.

5.3 Аморфизация в системе Gd-Co-Al: тестовый пример

Проанализируем структурное состояние полученных закаленных образцов, их термические свойства и непосредственно определим фактический критический диаметр для сплавов системы Gd-Co-Al, отмеченных на рисунке 5.6 желтыми звездочками. Сплавы для исследований получали из чистых элементарных металлов (>99.99 %) методом стандартной дуговой плавки в проточной атмосфере аргона. Для обеспечения химической и структурной однородности слиток сплава переворачивали и переплавляли не менее пяти раз. Из полученных слитков получали быстрозакаленные образцы методом вакуумного литья в медные формы разного диаметра. Для оценки термических свойств аморфных сплавов их получали в виде цилиндрических стержней диаметром 3 мм и длиной около 50 мм. Для непосредственной оценки стеклообразующей способности исследуемых сплавов, изготовленных методом закалки расплава в медную форму переменного сечения, определяли их критический диаметр или толщину, в пределах которой существует полностью стеклообразное состояние.



Рисунок 5.7 – Рентгеновские дифрактограммы для стеклянных стержней Gd-Co-Al диаметром 3 мм: # 1 - Gd₅₆Co₁₉Al₂₅, # 2 - Gd₅₅Co₁₈Al₂₇, # 3 - Gd₅₄Co_{17.5}Al_{25.5}, # 4 - Gd₅₃Co₁₇Al₃₀, # 5 - Gd₅₁Co₁₆Al₃₃

Полученные быстрозакаленные образцы сплавов диаметром 3 мм были изучены с помощью рентгеновского дифракционного анализа для идентификации их структуры, см. рис.5.7. Дифракционная картина образца $Gd_{51}Co_{16}Al_{33}$ выявляет явные кристаллические пики, которые ясно указывают на его композиционную структуру, состоящую как из аморфной, так и кристаллической фаз. Кроме того, сглаженные и уширенные пики около 33^0 и 55^0 видны и в дифракционном спектре $Gd_{56}Co_{19}Al_{25}$. Все остальные образцы не демонстрируют явных признаков кристаллитов на полученных дифракционных картинах, следовательно их можно рассматривать как полностью аморфные материалы. Таким образом, можно сделать вывод, что сплавы $Gd_{55}Co_{18}Al_{27}$, $Gd_{54}Co_{17.5}Al_{25.5}$ и $Gd_{53}Co_{17}Al_{30}$ обладают достаточной степенью чистоты для изготовления из них полностью стекловидных стержней сечением не менее 3 мм. Обратим внимание, что химические составы этих трех сплавов близки к равному соотношению интерметаллических фаз Gd_2Al , τ_1 и τ_3 , в то время как образцы $Gd_{51}Co_{16}Al_{33}$ и $Gd_{56}Co_{19}Al_{25}$ расположены далеко от центральной части этого треугольника фазового равновесия, как показано на



Рисунок 5.8 – Сигналы ДСК, указывающие на стадии кристаллизации (левый график) и плавления (правый график) в стеклообразных стержнях Gd-Co-Al диаметром 3 мм: # 1 - Gd₅₆Co₁₉Al₂₅, # 2 - Gd₅₅Co₁₈Al₂₇, # 3 - Gd₅₄Co_{17.5}Al_{25.5}, # 4 - Gd₅₃Co₁₇Al₃₀, # 5 - Gd₅₁Co₁₆Al₃₃

рис. 5.6. Мы также видим, что известные BMG вокруг этого диапазона составов имеют критический размер 2-3 мм, а сплавы с исключительной GFA обнаружены только вблизи центральной зоны треугольника. Наши выводы также подтверждают тот факт, что лучшие стеклообразователи расположены в очень узком диапазоне составов в пределах центра равновесия соответствующих эвтектических фаз. Для более глубокого изучения GFA сплавов и подтверждения гипотезы, основанной на сценарии конкуренции фаз, упомянутом выше, рассмотрим термические параметры образцов и непосредственно оценим критический размер аморфной отливки.

Термические реакции в полученных образцах были определены методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с использованием оборудования NETZSCH STA 409 и специализированного программного обеспечения NETZSCH Proteus. Для корректной оценки температур фазовых переходов в сплавах мы используем процедуру, описанную в работе [425]. Кривые ДСК были получены при непрерывной скорости нагрева/охлаждения 20 К/мин в потоке аргона.

Термический анализ, проведенный на 3-миллиметровых аморфных стержнях, выявил выраженный тепловой эффект при температуре стеклования T_g и широкую область переохлажденной жидкости ΔT_x , см. рис. 5.8. Все исследованные стекла выявили многостадийные процессы кристаллизации и плавления. Важно отметить, что интервал плавления ΔT_l достаточно широк (83 - 284 K), что однозначно указывает на то, что химический состав изученных сплавов существенно смещен от эвтектического. Лучший гласформер, полученный ранее в данной системе, BMG Gd₅₅Co_{17.5}Al_{27.5}, также является неэвтектическим сплавом с ΔT_l около 69 K [356, 426]. Заметим, что в аналогичной редкоземельной системе на основе лантана La-Al-(Cu,Ni) [65], металлические стекла с наибольшим критическим размером формируются вдали от эвтектической точки, в то время как эвтектический сплав имеет умеренный GFA. Очевидно, что рассматриваемые сплавы Gd-Co-Al также не являются исключением.

Чтобы оценить GFA в исследуемых стеклах, мы рассчитали набор стандартных тепловых характеристик из данных ДСК, приведенных в таблице 5.2. Мы видим, что все полученные критерии GFA по-разному изменяются с химическим составом, и поэтому сложно сделать вывод, какой из сплавов является лучшим гласформером. Так, сплав $Gd_{54}Co_{17.5}Al_{28.5}$ демонстрирует наибольшее значение ΔT_x , сплав $Gd_{55}Co_{18}Al_{27}$ имеет самое высокое значение критерия γ , а параметры T_{rg} и δ максимальны для состава $Gd_{56}Co_{19}Al_{25}$. Последний, как следует из рентгенодифракционного анализа, имеет едва различимые включения кристаллитов, следовательно, этот состав сплава не может быть принят как лучший гласформер среди изученных композиций.

Очевидно, что среди имеющихся термических критериев нет точного и надежного инструмента для определения GFA даже в случае схожих по составу сплавов. Такая же ситуация ранее наблюдалась в BMG на основе La(Ce) [65, 339]. В качестве следующего шага в оценке GFA мы вычисляем степень кристалличности ϕ для всех измеренных образцов из данных ДСК с использованием программного пакета NETZSCH Proteus, см. табл. 5.2. Проведенные термические расчеты показывают наименьшие индексы кристалличности, около 3 %, только для Gd₅₅Co₁₈Al₂₇ и Gd₅₄Co_{17.5}Al_{28.5}. Стоит заметить, что кристаллические включения в аморфной матрице детектируются с помощью рентгеновской дифракции, когда кристалличность материала составляет более 10 %, см. результаты для образцов # 1 и # 5. Некоторое количество наноразмерных кристаллитов в аморфном материале, особенно в ВМС, являются типичной и неизбежной ситуацией [43]. Следовательно, кристалличность является одним из довольно надежных косвенных параметров для оценки GFA. Тем не менее, только критическая скорость охлаждения или критический размер отливки остаются прямыми и однозначными критериями стеклообразования. Для этих целей мы проанализировали микроструктуру аморфных образцов, изготовленных путем быстрой закалки расплава в медную форму переменного сечения, чтобы непосредственно определить толщину аморфного слоя с помощью электронной микроскопии; см. результаты в табл. 5.2. Видно, что наибольшее значение D_c около 8 мм наблюдается в стеклянном стержне $Gd_{54}Co_{17.5}Al_{28.5}$ (или образце $\ddagger 3$), таким образом, этот сплав является лучшим гласформеров среди исследованных составов. Отметим, что состав этого сплава очень близок к предсказываемому в рамках предложенного феноменологического подхода, а именно $\sim {\rm Gd}_{53} {\rm Co}_{17} {\rm Al}_{30}$.

Чтобы интерпретировать полученные результаты и как-то объяснить стеклообразующую способность в изученной системе, обратимся к предложенной выше идее и обсудим возможные механизмы стеклования в рамках данной концепции. Во-первых, нам придется принять тот эмпирический факт, что любой сплав с высоким GFA является многофазной эвтектической системой. Все стабильные или равновесные интер-

Таблица 5.2 – 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 кристалличность 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
$\mathrm{Gd}_{56}\mathrm{Co}_{19}\mathrm{Al}_{25}$	605	650	959	1042	45	0.580	0.394	1.487	10.0	2.5
$\mathrm{Gd}_{55}\mathrm{Co}_{18}\mathrm{Al}_{27}$	602	668	955	1057	66	0.569	0.407	1.468	3.3	5.5
${\rm Gd}_{54}{\rm Co}_{17.5}{\rm Al}_{28.5}$	606	679	956	1126	73	0.538	0.391	1.305	3.0	8.0
$\mathrm{Gd}_{53}\mathrm{Co}_{17}\mathrm{Al}_{30}$	615	679	956	1152	64	0.531	0.385	1.264	5.1	3.5
$\mathrm{Gd}_{51}\mathrm{Co}_{16}\mathrm{Al}_{33}$	629	675	958	1242	46	0.506	0.361	1.245	12.2	1.5

металлические фазы в таких системах обычно имеют гораздо более высокую энтальпию образования по сравнению со сплавами с низкой тенденцией к стеклованию, как это следует из известных правил Иноуэ [32]. Другим важным фактом, который следует учитывать, является то, что взаимная растворимость составляющих элементов в этих системах слишком мала, см., например, Al-P3M Cu-Zr. Аморфные сплавы, как правило, включают в свой химический состав различные элементы с сильно различающимися радиусами — это так называемый фактор несоответствия атомных размеров. Как гласит одно из базовых правил Иноуэ, геометрическое несоответствие более 12 % весьма благоприятно для стеклования расплава при его быстром охлаждении. Помимо этих критериев GFA, конфигурационная энтропия также рассматривается как один из существенных параметров, влияющих на стеклообразование. Как известно, энтропия любой многоэлементной системы довольно высока и продолжает увеличиваться с температурой, и поэтому ее вклад предполагается как существенный фактор. Однако многочисленные эксперименты показывают, что смешивание нескольких металлов в равных или почти равных соотношениях, когда энтропия максимальна, часто приводят либо к ослаблению GFA [427], либо к образованию простого твердого раствора [120] или интерметаллических фаз Лавеса [15]. Это означает, что конфигурационная энтропия играет важную, но не определяющую роль в процессах стеклования. Мы видим, что упомянутые критерии универсальны и в целом работоспособны, но неэффективны для прогнозирования химических составов сплавов с наилучшим GFA, особенно пинпойнтов.

Для дальнейшего обсуждения следует отметить, что расплавы стеклообразующих эвтектических систем обычно сильно неоднородны, демонстрируя длительные и немонотонные релаксационные процессы перед тем, как перейти в истинно равновесный раствор [303, 304]. Структурная неоднородность в жидкой фазе имеет метастабильную природу с определенными температурно-концентрационными границами для каждого



Рисунок 5.9 – Схематический набросок, иллюстрирующий сегмент произвольной тройной фазовой диаграммы, в которой присутствует тройная эвтектическая реакция E типа $L \iff$ смесь $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$ интерметаллических соединений. Символ X указывает на композиционную область, соответствующую мольному соотношению фаз 1:1:1. Этот состав в жидкой фазе можно рассматривать как некую точку бифуркации фаз, в которой существует выраженный локальный химический порядок и сильная структурная конкуренция, т.е. нет доминирующих или преобладающих кластеров, зародышей кристаллических фаз. Согласно предлагаемой стратегии поиска стекла, такой сплав и очень узкий диапазон составов вокруг обладают максимальным GFA

химического состава [428]. Таким образом, стеклообразующий расплав можно представить как неоднородную жидкость с ярко выраженным локальным химическим порядком, включающую многочисленные кластеры или кристаллические зародыши различной топологии [429]. Большинство этих химических образований, вероятно, имеют структурные мотивы, в какой-то степени унаследованные от твердого состояния, и похожи на те, которые ожидаются для равновесных эвтектических фаз, как установлено в [61, 66]. Более того, как было показано выше при анализе моделирования расплавов систем Sc-Gd-Al-Co-Ni(Cu), см. рис. 4.7, структура в жидком состоянии характеризуется большим разнообразием структурных мотивов, имеется несколько масштабов длин связей, что свидетельствует о наличии развитого ближнего порядка. Естественно ожидать аналогичную ситуацию и для базовой системы Gd-Al-Co.

Для иллюстрации ситуации обратимся к типичной тройной фазовой диаграмме стеклообразующей системы, где имеется эвтектическая точка, соответствующая реакции: $L \iff$ смесь интерметаллических фаз или твердых растворов, см. рис. 5.9. В центральной точке, где соотношение фаз составляет 1:1:1, этот химический состав можно рассматривать как точку бифуркации фаз, в которой наблюдается выраженный локальный химический порядок и сильная структурная конкуренция различных зародышей

кристаллических фаз. Другими словами, столь 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. Таким образом, этот центральный состав и очень узкий диапазон составов вокруг, вероятно, являются лучшими гласформерами. Структура реальной стеклообразующей жидкости имеет огромное разнообразие локальных атомных конфигураций, кластеров или зародышей с топологиями, близкими к равновесным и метастабильным кристаллическим фазам. Учет вкладов всех этих локальных атомных конфигураций является очень сложной задачей. Основная идея заключается в том, что в жидкой фазе нет преобладающих структурных единиц, и они интенсивно конкурируют друг с другом. При быстром охлаждении такой неоднородный расплав должен затвердевать как неупорядоченное твердое тело, а не как кристаллический материал. Таким образом, мы приходим к выводу, что стеклование в данной металлической системе, вероятно, обусловлено конкурентным механизмом, который подразумевает широкую дисперсию множественных и фрустрированных кластеров в жидкой фазе. И следуя этой логике, лучшим гласформером является материал, который демонстрирует самую высокую степень структурных фрустраций в своем расплаве перед затвердеванием. Поскольку между жидкой и твердой фазами существует внутренняя связь, мы предполагаем, что наиболее 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. Экспериментальные результаты, полученные в ходе данной работы, а также выявленное соответствие для ряда известных металлических систем подтверждают приемлемость предложенного феноменологического подхода для локализации стеклообразующих составов в многоэлементной системе. Тем не менее, обсуждаемый здесь подход в текущем виде является лишь рабочей гипотезой, требующей дальнейшего и всестороннего рассмотрения. Для того чтобы раскрыть внутреннюю природу конкуренции множества интерметаллических фаз в механизме стеклования и в дальнейшем построить строгую модель для прогнозирования стеклообразующих составов, необходимо комплексное тестирование на различных системах с использованием не только эмпирических, но и теоретических подходов, а выявленные здесь закономерности пока необходимо рассматривать лишь как основу для будущих исследований в данном направлении.

5.4 Выводы

Сформулирован и успешно апробирован простой феноменологический подход к селекции стеклообразующих составов в системах эвтектического 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. Мы показали, что "равнофазный" состав и некоторые составы поблизости демонстрируют наибольший критический размер отливки или более высокий GFA. Данный метод протестирован на известных бинарных (Al-P3M, 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 систем. Однако для любого подхода естественным образом существуют определенные границы применимости и ограничения. В рамках данной работы для тестирования нам удалось охватить лишь ничтожную долю аморфизующихся систем среди всех возможных комбинаций. Следовательно, впереди предстоит еще очень большая работа по апробации предложенной идеи и, возможно, введения некоторых дополнений и уточнений в "рецепт" отбора "удачных" составов. В любом случае, предлагаемая процедура поиска гласформеров требует всесторонней проверки на различных металлических системах с использованием разнообразных экспериментальных и теоретических методов, чтобы стать действительно универсальным, надежным и физически обоснованным инструментом. Здесь можно обратить внимание на следующие пути развития в данном направлении. На сегодняшний день имеется множество мощных вычислительных программных комплексов такие как ThermoCalc или FactSage, позволяющие с высокой достоверностью прогнозировать фазовые равновесия в практически любой многокомпонентной системе, а также обладающие массивными базами данных. Применение такого рода инструментов в сочетании с алгоритмами машинного обучения позволит обобщить максимально широкий объем информации и провести полноценное тестирование предложенного алгоритма, что в дальнейшем позволит скорректировать саму процедуру анализа и впоследствии позволит адекватно интерпретировать механизмы стеклообразования в металлических системах.

Глава 6. Высокоэнтропийные системы

6.1 Введение

Из приведенного выше обзора литературных данных в разделе 1.2 следует, что композиционно-сложный состав ВЭС обуславливает ряд специфических эффектов, т.н. "core effects", которые практические не выражены в обычных сплавах, что в конечном счете и определяет их неординарную структуру и физические свойства. Благодаря сочетанию уникальных функциональных характеристик и специфического строения эти материалы являются объектом пристального внимания многих научных коллективов. Повышенное внимание исследователей вызвано не только прикладной ценностью этих материалов, но также фундаментальной значимостью проблемы формирования однофазных твердых растворов в многокомпонентных системах. Основной проблемой является понимание микроскопической природы стабильности твердого монофазного раствора в многокомпонентной металлической системе по отношению к смеси интерметаллических фаз. Изначально предполагалось, что формирование именно твердого раствора, в первую очередь, обусловлено высокой конфигурационной энтропией эквимольных сплавов. Однако, как показал опыт, однофазный раствор образует далеко не любая многокомпонентная система. Более того, увеличение числа компонентов в системе может, напротив, привести в образованию большого числа интерметаллических соединений и ухудшению служебных характеристик. В ходе многочисленных исследований возникло понимание факта, что проблема термодинамической стабильности однофазного многокомпонентного раствора очень сложна и требует комплексного исследования. Помимо неупорядоченных твердых растворов, в ряде многокомпонентных систем возможно формирование комплексных интерметаллических соединений различного структурного типа: фазы Лавеса, σ -фаза (тетрагональная структура), μ -фаза, полные фазы Гейслера (X₂YZ) и т.н. структуры полу-Гейслера (XYZ) и многие другие. Охватить все многообразие фаз и проблем ВЭС в рамках данной работы не представляется возможным. В текущей главе мы рассмотрим лишь некоторые вопросы, касающиеся особенностей структурообразования и специфики электронных транспортных и магнитных свойств на примере нескольких типовых ВЭС из разных категорий. Здесь мы остановимся на обсуждении представителей следующих групп: сплавы на основе "тяжелых" 3d-металлов (Fe, Co, Ni..., т.н. сплавы Кантора), жаропрочные и редкоземельные системы, а также многокомпонентные соединения со структурой фаз Лавеса. Поскольку в силу новизны направления многие аспекты (физико-химические свойства) ВЭС до сих пор остаются неизвестными, в рамках данного исследования представляется логичным также проанализировать исследованные свойства материалов в контексте возможных функциональных приложений.

6.2 Постановка задачи

Исходя из выше обозначенных вопросов и специфики отдельных групп многокомпонентных систем, выделим основные системы для анализа и круг решаемых задач. В первой части главы обсудим вопросы относительно формирования и термической стабильности неупорядоченных твердых растворов в семействе т.н. жаропрочных ВЭС. Для этих целей рассмотрим два эквиатомных сплава TiZrHfNb и TiZrHfSc, которые образуют ОЦК и ГПУ кристаллические структуры, соответственно. Основной акцент исследования - анализ стабильности закаленных фаз в области умеренно высоких температур, интересных с практической точки зрения в контексте их возможной эксплуатации в подобных термических условиях. Также проведем исследование электронного транспорта, теплофизических и магнитных свойств эти систем, а для наиболее перспективного BЭC TiZrHfNb проанализируем его электрические свойства в переменных температура и давление. Во второй параграфе рассмотрим сплавы из группы "тяжелых" 3d-металлов (Fe, Co, Ni..., т.н. сплавы Кантора), такие как AlCoCrFeNi и AlCoCrFeNiMn, для которых проследим эволюцию структуры и микроструктуры в условиях различной термической обработки и способа синтеза. Учитывая выраженный магнетизм данных систем, определим основные магнитные характеристики указанных сплавов и оценим их потенциал в качестве функциональных материалов. В третьей секции уделим внимание редкоземельным твердым растворам на примере сплавов ScGdHo, ScGdTbDyHo и YGdTbDyHo, где обсудим специфику их структурообразования и подробно разберем их магнитные и магнетокалорические характеристики. Для более корректной интерпретации экспериментальных наблюдений относительно природы МКЭ в РЗМ ВЭС, дополнительно проанализируем некоторые эффекты легирования на примере бинарных модельных сплавов Gd-Sc и соединений $Sn_{1-x}A_xMn_2$ (A = Bi, Ga, In). В четвертом разделе данной главы обсудим вопросы формирования многокомпонентных интерметаллических соединений со структурой фаз Лавеса на примере эквиатомных сплавов TiZrHfNbCoNiAl, TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAl, TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAlSc и TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAlBe с привлечением ряда экспериментальных и теоретических подходов.

6.3 Жаропрочные ВЭС на базе элементов подгруппы титана

Среди разнообразных многокомпонентных систем особое место занимает новый класс материалов – жаропрочные высокоэнтропийные сплавы [145], которые обладают повышенной стойкостью к окислению и выдающейся механической прочностью при высоких температурах. Жаропрочные ВЭСы являются многообещающими материалами, обладающие большим потенциалом стать новым поколением сплавов для высокотемпературных приложений. Повышенная конфигурационная энтропия обеспечивает стабильность структуры ВЭС в условиях очень высоких температур (более 1000 °С) в течение длительного времени. Однако известно, что структурное состояние в большинстве ВЭСов является метастабильным (или нестабильным) в области низких или т.н. умеренных температур (менее 1000 °C). Более того, интенсивное и длительное механическое воздействие на высокоэнтропийный материал также приводит к его постепенной деградации; изменяется его структурное состояние, и вследствие чего сплав теряет свои номинальные характеристики (полезные свойства). Для стабилизации определенного структурного состояния в этих материалах необходимо иметь ясное понимание природы фазовой и структурной стабильности в высокоэнтропийных системах и механизмов релаксационных процессов, а также уметь оценивать характерные времена релаксации. В связи с этим, возникает естественная необходимость систематического исследования термической стабильности высокоэнтропийных сплавов в широкой области температур, особенно в пределах предполагаемых условий эксплуатации, а также изучение кинетики протекающих в них релаксационных процессов.

6.3.1 Система ScTiZrHf

Перспективным классом ГПУ-образующих жаропрочных ВЭС являются те, которые основаны на элементах 4-й группы (Ti, Zr, Hf). Базовая система TiZrHf кристаллизуется в однофазный твердый раствор с ГПУ-структурой, но модификация дополнительными элементами (обычно Sc или Y) может дать многофазные материалы, которые содержат два или три твердых раствора [430, 431]. Очевидно, что изготовление однофазного раствора ГПУ в таких ВЭС является нетривиальной задачей, требующей комплексного подхода для правильного сочетания составляющих элементов и выбора условий синтеза. Здесь мы рассмотрим особенности структуры, микроструктуры, магнитных и электронных транспортных свойств в однофазном ГПУ ВЭС ScTiZrHf, а также проанализируем его термическую стабильность в условиях длительного высокотемпературного изотермического отжига (до 395 часов при T = 973 K).

Образцы сплава эквиатомного состава ScTiZrHf были изготовлены из чистых элементарных металлов (>99.99 %) методом дуговой плавки в проточной атмосфере гелия. Слиток переворачивался и переплавлялся не менее десяти раз для достижения химической и структурной однородности. Гомогенизация сплава, выплавленного в дуговой плавке, проводилась путем высокотемпературного отжига. Для предотвращения окисления материала во время отжига куски сплава запаивались в предварительно дегазированные кварцевые трубки. Термическая обработка образцов проводилась в муфельной печи при температуре 973 К в течение различных временных экспозиций (15 - 140 ч) с последующей закалкой в воду. Все образцы анализировались на предмет их структуры /микроструктуры. Физические свойства определяли только на гомогенизированном (отожженном в течение 140 ч) сплаве.

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000

с СиК α -излучением, Ni-фильтром и графитовым монохроматором в диапазоне углов 25—125° с шагом $\Delta(2\theta) = 0.03°$ и экспозицией 2 с на каждом шаге. В качестве внешнего стандарта использовали сертифицированный кремниевый порошок. Для определения фазового состава использовали международную базу данных дифракции ICDD PDF-4. Параметры микроструктуры (среднее значение областей когерентного рассеяния (OKP) и среднее значение микродеформаций) определялись по уширению дифракционных линий с использованием графического метода Уильямсона-Холла [432]:

$$\beta = 4\varepsilon \tan \Theta + \lambda / D \cos \Theta, \tag{6.1}$$

где β - физическое уширение, вызванное наличием дефектов материала (рад.); D - средний размер областей когерентного рассеяния (нм), ε - среднее значение микродеформаций, λ - длина волны излучения (для CuK $\alpha \lambda = 0.154051$ нм), Θ - угол Брэгга.

Рентгеновский дифракционный анализ показал, что литые (as-cast) образцы сплава TiZrHfSc являются однофазными кристаллическими материалами с ГПУ структурой (пр. гр. P6₃/mmc). Для изучения термической стабильности сплава, мы проводили изотермический отжиг образцов при температуре 700 С в течение 1–395 часов в вакууме. Основной набор полученных дифракционных картин проиллюстрирован на рисунке 6.1. Установлено, что синтезированный сплав в ходе термической обработки сохраняет исходную ГПУ структуру, вторичных металлических фаз не выявлено. При длительной экспозиции материала при высокой температуре зафиксировано выделение примесной фазы по типу оксида скандия Sc_2O_3 . Формирование оксидной пленки на поверхности металла в случае системы TiZrHfSc является вполне ожидаемым явлением при столь длительном высокотемпературном отжиге.

Отметим, что при низких температурах входящие в состав сплава металлы (Ti, Zr, Hf, Sc), а также бинарные твердые растворы Hf-Zr, Zr-Ti и Ti-Hf кристаллизуются в одной и той же ГПУ-структуре (α -модификации). Однако при температурах, превышающих 1073 K, α -модификация каждого из них переходит в β -модификацию с ОЦКструктурой. Принимая во внимание полиморфизм входящих в состав сплава металлов, упомянутый выше, следует ожидать структурные превращения сплава при повышенных температурах, поэтому необходимо тщательно исследовать термическую стабильность литой однофазной ГПУ-структуры. Для этого мы проводим длительный отжиг литого образца при T = 973 в течение 15 - 395 часов. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, при данных условиях отжига ГПУ-фаза стабильна (см. рис. 6.1). Значения микроструктурных параметров (D, ε) несколько уменьшаются после первых 15 часов отжига и остаются практически неизменными при дальнейшем отжиге (табл. 6.1).

Картина рентгеновской дифракции литого образца демонстрирует легкую текстуру, широкие дифракционные пики и большие флуктуации "шума" на фоновой линии. Структура TiZrHfSc сплава характеризуется высокой дефектностью, имеют место



Рисунок 6.1 – Левая панель: рентгеновские дифракционные картины для литого образца ScTiZrHf, полученные при комнатной температуре. Экспериментальная картина представлена символами +, а сплошная линия соответствует уточнению Ритвельда. Положения брэгговских рефлексов отмечены вертикальными полосами. Разница между наблюдаемой и рассчитанной интенсивностями показана в нижней части диаграммы. Правая панель: рентгеновские дифракционные картины образцов ВЭС ScTiZrHf, отожженных при T = 973 K в течение различного времени

Таблица 6.1 – Параметры кристаллической решетки, средние размеры областей когерентного рассеяния (D) и средние значения микродеформации (ε) для сплава ScTiZrHf при различных значениях времени отжига $t_{\rm ann}$. Параметры элементарной ячейки рассчитывались методом Ритвельда, параметры микроструктуры — методом Вильямсона-Холла

$t_{\rm ann}$, час.	параметры решетки		объем ячейки, нм ³	D, нм	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$
	а, нм	b, нм			
as cast	0.31874(1)	0.50209(4)	0.44177(3)	100	2.1
15	0.31804(1)	0.50106(4)	0.43891(1)	91	1.5
40	0.31776(1)	0.50045(3)	0.43762(3)	83	1.8
90	0.31831(1)	0.50129(4)	0.43988(3)	91	1.8
140	0.31858(1)	0.50113(4)	0.44048(3)	91	1.8
295	0.31812(2)	0.50091(3)	0.43928(3)	90	1.7
395	0.31878(2)	0.50172(3)	0.44154(2)	90	1.7



Рисунок 6.2 – Оптические микрофотографии микроструктуры литого (a) и отожженного (b) при температуре T = 973 K в течение 395 часов образцов ВЭС ScTiZrHf

сильные микронапряжения I, II и III рода. Известно, что основными факторами, приводящими к уширению линий на рентгенограмме, являются малые размеры кристаллитов и деформация решетки. В таблице 6.1 представлены значения этих параметров, рассчитанные по методу Уильямсона-Холла. При определении параметров микроструктуры по методу Уильямсона-Холла из расчета исключались малоинтенсивные и асимметричные пики. Асимметрия некоторых дифракционных пиков свидетельствует о том, что помимо малых размеров OKP и микродеформаций в кристаллической структуре присутствуют дефекты упаковки. Нельзя исключить также наличие в структуре таких дефектов, как дислокации, двойникование и химическая неоднородность. Отжиг материала приводит лишь к незначительным релаксациям кристаллической структуры, см. таблицу 6.1.

Методами оптической и электронной микроскопии изучена микроструктура полученных материалов. Оптические микрофотографии литого и отожженного образцов сплава ScTiZrHf показаны на рис. 6.2a,b. В литых образцах выявлен дендритный характер кристаллизации, наблюдается незначительная дендритно-ячеистая ликвация химического состава. Дендриты в литом образец представляют собой нитеобразные кристаллиты длиной в 10-20 мкм и сечением порядка 0.5 мкм. Тонкая дендритная структура в литом состоянии типичное явление для большинства металлических сплавов, полученных электродуговым сплавлением. Во время термообработки микроструктура материала существенно изменяется, приобретая на финальной стадии отжига гомогенную структуру с крупнозернистой морфологией, характерной для равновесных твердых растворов. В результате отжига в материале формируется гомогенная микроструктура с незначительными вариациями по химическому составу (рис. 6.2b).

СЭМ микрофотографии сплава, отожженного в течение 395 часов, показаны на рис. 6.3. Мы видим, что как изображения SEI, так и изображения BSE показывают существование микроразмерных пластинчатых структур длиной около 100 микрон



Рисунок 6.3 – РЭМ микрофотографии микроструктуры отожженного при температуре T = 973 К в течение 395 часов образца ВЭС ScTiZrHf, (a,c) - SEI-режим; (b,d) - BSE-режим

(рис. 6.3). Изображение BSE с правильно настроенными параметрами микроскопа выявляет шахматно-подобную матрицу с тонкими отклонениями в контрасте (рис. 6.3b). Такая микроструктура является результатом структурной релаксации исходной дендритной структуры литого сплава. Этот результат предполагает, что микроструктура отожженного образца не полностью равновесна, имеется незначительное (менее 1 - 2 ат. %) регулярное осциллирующее колебание состава по объему материала. Вероятно, для достижения полного равновесия необходим более длительный по времени отжиг.

Для всех полученных образцов были выполнены исследования электропроводности и магнитных свойств вибрационным и контактным методами, соответственно, на приборе VSM CFS-9T Cryogenic Limited. Полученные температурные и временные зависимости электрического сопротивления представлены на рисунке 6.4. Сопротивления сплава ScTiZrHf имеет чисто металлический характер (рис. 6.4) и поэтому может быть описана в рамках классического электрон-фононного механизма рассеяния с учетом остаточного вклада в рамках уравнения Блоха-Грюнайзена:

$$\rho(T) = \rho_0 + A \frac{T^5}{\Theta_D^6} \int_0^{\Theta_D/T} \frac{x^5}{(1 - e^{-x})(e^x - 1)} dx, \qquad (6.2)$$

где ρ_0 — остаточное сопротивление, обусловленное статическими дефектами решетки и



Рисунок 6.4 – Температурная (левая панель) и изотермические зависимости (правая панель) электрического сопротивления для образцов слава TiZrHfSc. На левом графике представлена зависимость $\rho(T)$, полученная для образца, отожженного в течение 140 часов при температуре T = 973 K; BG-fitting – подгонка обобщенным уравнением Блоха-Грюнайзена 6.2

неконтролируемыми примесями, второй член описывает рассеяние электронов проводимости на акустических колебаниях решетки, Θ_D — характеристическая температура Дебая, а A — константа, определяемая соотношением 2.5.

Подгонка экспериментальных данных с помощью уравнения (6.2) позволяет извлечь важные электронные параметры, такие как ρ_0 и n_e . Как видно на рис. 6.4, экспериментальная кривая может быть успешно подогнана с помощью уравнения (6.2) во всем исследованном диапазоне температур. Для всех образцов наблюдается очень высокое остаточное сопротивление ρ_0 , которое составляет около 70 % от общего сопротивления, что типично для концентрированных сплавов и соединений [234, 433]. Оценка концентрации электронов проводимости n_e по уравнению 2.5 в системе ScTiZrHf дает значения типичные для чистых металлов, $n_e \approx 10^{22} - 10^{23}$ см⁻³. Этот результат указывает на то, что в этом ВЭС преобладает металлическая связь. Температура Дебая для всех изученных образцов варьируется в узком диапазоне, $\Theta_D = 230 - 250$ K, т.е. Θ_D , как и n_e , практически не зависят от времени термической экспозиции.

Заметные структурные релаксации в материале, как было упомянуто выше, имеют место только первые десятки часов отжига, после которого система находится в практически равновесном состоянии. Из изотерм сопротивления следует, что термический отжиг в течение 100 часов приводит заметным количественным изменениям свойства, вызванных вероятно не только релаксацией структуры, но и перераспределением химических элементов по матрице сплава, что отражается на значениях ρ_0 , которые варьируются в диапазоне 60 - 120 μ Oм·см. Дальнейшая термическая обработка, свыше 100 часов, не приводит к каким-либо детектируемым последствиям, указывая на достижение равновесного состояния в изученном материале. Высокое электрическое сопротивление сплава формируется в основном за счет доминирующего вклада остаточного сопротивления, что может быть интерпретировано чрезвычайной дефект-



Рисунок 6.5 – Температурные зависимости магнитной восприимчивости (левый график) и теплопроводности (правый график) образцов сплава TiZrHfSc, подвергнутых отжигу в течение 395 часов при температуре T = 973 K. На графике $\chi(T)$ квадраты соответствуют экспериментальным данным, сплошная линия представляет собой наилучшее соответствие уравнению 6.3

ностью кристаллической структуры и, как следствие, малой длиной свободного пробега электрона.

Рассматриваемый ВЭС содержит различные переходные металлы, что интуитивно предполагает возможность формирования магнитного упорядочения или специфические магнитные свойства в области криогенных температур. Магнитная восприимчивость χ образца, измеренная при низких температурах, показана на рис. 6.5. Мы видим, что χ демонстрирует немонотонную температурную зависимость, а ее абсолютные значения положительны и довольно малы. Как известно, все компоненты сплава являются слабыми парамагнетиками Паули с примерно одинаковой магнитной восприимчивостью (~ 10^{-6} см³/г). В случае рассматриваемого сплава χ имеет тот же порядок величины. Учитывая эти факты, мы используем следующее уравнение для описания экспериментальных данных [144]:

$$\chi(T) = C/(T - \Theta) + \chi_0 + aT^2,$$
(6.3)

где первый член представляет восприимчивость Кюри-Вейсса локализованных магнитных моментов, а второй и третий — независимая от температуры и зависящая от температуры компоненты восприимчивости валентных электронов, соответственно. Из рис. 6.5 видно, что уравнение 6.3 позволяет обеспечить удовлетворительное соответствие с экспериментом. Оценивая χ_0 путем подгонки экспериментальных данных, а затем используя процедуру, описанную в [7], мы оцениваем плотность электронных состояний (DOS) на уровне Ферми примерно в 1 эВ⁻¹. Большинство металлов, составляющих этот ВЭС имеют почти одинаковую DOS (см. например, DOS для циркония [7]). Этот факт говорит о том, что нет заметных изменений в распределении электронной плотности, вызванных химической связью, и поэтому в этом ВЭС, по-видимому, присутствует чисто металлическая связь. Чтобы убедиться в этом выводе, нами было проведено первопринципное *ab initio* моделирование электронной структуры (см. результаты ниже).

Для дальнейшего анализа электронно-транспортных свойств сплава ScTiZrHf была определена его теплопроводность с помощью метода лазерной вспышки (прибор Netzsch LFA 457), см. результаты на рис. 6.5. Сплав показал довольно низкие абсолютные значения свойства и положительный наклон его температурной зависимости. Отметим, что рассматриваемая система заметно хуже проводит тепловой поток по сравнению с многокомпонентными сплавами с кубической структурой [137]. С другой стороны, этот материал демонстрирует типичные для этого класса сплавов значения удельного электросопротивления. Как известно, электронный вклад в теплопроводность λ_e и электропроводность σ связаны через закон Видемана-Франца-Лоренца: $\lambda_e \sigma = L_0 T$, где $L_0 = 2.445 \cdot 10^{-8}$ (ВтОм K^{-2}). Как было установлено, рассматриваемая система не является магнитно-упорядоченной, и, следовательно, этот факт позволяет нам определить экспериментальную теплопроводность как сумму только электронного и фононного вкладов ($\lambda_{exp} = \lambda_e + \lambda_{ph}$). Используя этот подход, мы вычисляем отношение фононной составляющей к общей теплопроводности как ($\gamma = 1 - L_0 T \sigma / \lambda_{exp}$). Оценочное значение для γ составляет около 50 %, что сопоставимо с наблюдаемым в многофазных системах [7, 137]. Интересно, что такую же ситуацию мы наблюдаем в однофазном крупнозернистом сплаве. Усиленный решеточный вклад, очевидно, связан со структурой материала. Как известно, кристаллическая решетка ВЭС существенно искажена: высокая плотность различных дефектов, нерегулярность упаковки, микронапряжения решетки и т.д. Согласно анализу рентгеновской дифракции, проведенному на сплаве ScTiZrHf (см. таблицу 6.1), мы обнаруживаем наноразмерные области когерентного рассеяния и высокий процент деформаций решетки для образцов, гомогенизированных в течение длительного времени. На основании этих фактов мы делаем вывод, что эти дефекты кристаллической структуры инициируют повышенный вклад от фононов в общую теплопроводность материала.

Анализ магнитной восприимчивости образцов ScTiZrHf выявил доминирующий вклад парамагнетизма Паули с ожидаемо высоким значением плотности электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F) \approx 1$ эВ⁻¹, характерным для большинства металлов, входящих в состав сплава. Применение модели Видемана-Франца для интерпретации результатов по электрической и тепловой проводимости сплавов ScTiZrHf позволило выявить довольно высокий фононный вклад (более 50 %) в теплопроводность даже в случае длительно отожженных (равновесных) образцов, что подтверждает вывод о существенной структурной дефектности полученных материалов. Все полученные экспериментальные результаты по системе ScTiZrHf указывают на отсутствие сильного химического взаимодействия, предполагая почти аддитивный твердый раствор. Как предполагается в литературе [434–437], в металлических сплавах особенности межатомного взаимодействия в жидком и твердого состояниях похожи, следовательно изучение



Рисунок 6.6 – Парциальные функции радиального распределения атомов g(r) для расплава ScTiZrHf, рассчитанные при температуре T = 2400 K

структуры расплавов может дать ценную информацию кристаллизации системы. Эта идея успешно применяется для анализа и прогнозирования однофазных ВЭС [434–436]. Для проверки сформулированных выводов Рыльцевым Р.Е. (ИМЕТ УрО РАН) и Щелкачевым Н.М. (ИФВД РАН) был выполнен теоретический анализ структуры расплава ScTiZrHf методом первопринципной (*ab initio*) молекулярной динамики [13]. Рассчитанные полные и парциальные функции радиального распределения атомов для расплава ScTiZrHf при T = 2400 K показаны на рис.6.6. Установлено, что все кривые PRDF демонстрируют форму типичную для простых жидкостей. Более того, характерные межчастичные расстояния между различными сортами атомов очень близки друг к другу. Таким образом, для любого вида α , β выполняется соотношение $r_{\alpha\beta} \approx (r_{\alpha\alpha} + r_{\beta\beta})/2$. Это означает, что жидкий ScTiZrHf можно рассматривать как простую аддитивную смесь компонентов. Таким образом, результаты моделирования убедительно подтверждают идею о чисто металлическом характере межатомного взаимодействия в системе ScTiZrHf.

Таким образом, можно резюмировать, что комбинация химически близких металлов в системе ScTiZrHf позволяет успешно синтезировать однофазные твердые растворы с ГПУ кристаллической структурой. Аддитивный характер межатомного взаимодействия, чисто металлическая связь, по-видимому, являются основными причинами термической фазовой стабильности этой системы на длительных временных экспозициях. Тем не менее, разносортность входящих с состав атомов провоцирует серьезные структурные искажения кристаллической решетки, которые не могут быть нивелированы термической обработкой, и фактически такая дефектная структура является равновесным состоянием данного ВЭС. Сложный химический состав и дефектная структура задают этому ВЭС специфические магнитные свойства и крайне низкие значения для теплопроводности и электропроводности. Стабильность структуры, электронных свойств от времени и температуры представляются интересным следствием с практической точки зрения. Такого рода материалы, вероятно, могут быть интересны в качестве резистивных элементов электроники или термостабильных сенсоров. Этот аспект более детально будет затронут в параграфе 6.3.2 при рассмотрении наиболее перспективного с точки зрения практики ВЭС - системы TiZrHfNb.

6.3.2 Система TiZrHfNb

Как уже упоминалось выше, большинство высокоэнтропийных сплавов, полученных экспрессным синтезом (дуговым или индукционным сплавлением), в литом состоянии демонстрируют однофазную структуру, которая обычно не соответствует равновесному фазовому состоянию при данной температуре. Последующая термическая обработка или механическая обработка вызывают фазовый распад. Например, эквиатомный сплав Кантора CoCrFeMnNi [120] в течение многих лет считался термически стабильным ГЦК твердым раствором при всех температурах ниже его точки плавления. Однако недавние исследования показали, что сплав образует многофазное состояние после длительных выдержек (до 1000 часов) при промежуточных температурах (1000 - 1300 K) [438–440]. Более того, фазовый распад в этом ВЭС также может быть ускорен сильной пластической деформацией [151, 441].

Сплавы системы TiZrHfNb являются примером подобных "квазистабильных" систем, которые формируют однофазные твердые растворы с ОЦК структурой и представляют собой пример идеальной термически стабильной высокоэнтропийной системы. Исследование термической стабильности в данной системе представляет особый интерес, поскольку эти сплавы демонстрируют весьма привлекательные механические свойства и высокую коррозионную стойкость, обещая большие перспективы их практического применения. Тем не менее, термическая стабильность сплавов TiZrHfNb изучена весьма фрагментарно, особенно в области умерено-высоких температур (300 – 700 °C) и больших временных экспозиций.

Перед обсуждением полученных экспериментальных данных вначале представляется логичным проанализировать результаты модельных атомистических расчетов и оценить склонность этого ВЭС к образованию однофазных твердых растворов. Для этого обратимся к изучению жидкой фазы. Основная идея заключается в том, что жидкое и твердое состояния обладают некоторой структурной наследственностью, что означает, что общие свойства межатомных взаимодействий и локальные структурные мотивы подобны в обоих состояниях. Наличие структурной наследственности позволяет предсказывать некоторые общие свойства и даже структуру твердой фазы, изучая

193



Рисунок 6.7 – Парциальные функции радиального распределения атомов для пар с титаном, гафнием, цирконием и ниобием для расплава TiZrHfNb при T = 2400 K, полученные из *ab initio* моделирования

структуру исходной жидкой фазы [66, 374, 442–444]. Для ВЭС эта идея была предложена Гао и др. [434] и затем успешно применена к нескольким многокомпонентным сплавам [13, 435, 436]. Было высказано предположение, что тенденцию к образованию однофазных твердых растворов в ВЭС можно оценить с помощью парциальных радиальных функций распределения (ФРРА) в жидком состоянии. Здесь эту идею мы применяем для сплава TiZrHfNb.

Структура расплава TiZrHfNb изучалась методом *ab initio* молекулярной динамики в рамках теории функционала плотности, реализованной в пакете VASP [373]. Методические подробности относительно проведенного моделирования описаны в работе [18]. Здесь мы остановимся лишь на обсуждении основных выводов, вытекающих из результатов данного моделирования.

На рисунке 6.7 приведены функции радиального распределения атомов (ФРРА) для расплава TiZrHfNb, рассчитанные при T = 2400 K. Из результатов следует, что сплав демонстрирует аддитивный характер парциальных функций радиального распределения, как и в случае системы ScTiZrHf, см. параграф 6.3.1; предпочтительных пар не обнаружено. Это указывает на относительно слабое химическое взаимодействие между компонентами и предполагает равномерное взаимное распределение компонентов сплава в пространстве. Для количественной оценки этой тенденции мы вычисляем химические параметры ближнего порядка Уоррена-Каули [374, 445–447], которые мож-



Рисунок 6.8 – Рентгенограмма литого сплава TiZrHfNb при комнатной температуре; на вставке показан график Уильямсона-Холла

но извлечь как из общих, так и из парциальных координационных чисел как:

$$\alpha_{ij} = 1 - \frac{Z_{ij}}{x_j Z_{i-\text{all}}}.\tag{6.4}$$

здесь x_j — концентрация атомов j; $Z_{i-\text{all}}$ и Z_{ij} — соответственно полное и парциальное координационные числа, которые можно рассчитать из соответствующих ФРРА:

$$Z_{ij} = \frac{N_j}{V} \int_0^{r_{ij}^{min}} 4\pi r^2 g(r)_{ij} dr, \qquad (6.5)$$

где N_j - количество атомов ј в системе, а r_{ij}^{min} - положение первого минимума на Φ Р-РА. В случае случайного распределения атомов α_{ij} равны нулю. Как следует из нашей практики изучения параметров Уоррена-Каули для многоэлементных сплавов [18, 448], значения |lpha| < 0.05 можно считать нулями в пределах точности расчета, т.е. для случайного распределения атомов $lpha_{ij}$ близки к нулю. Соответственно, отрицательное (положительное) значение $lpha_{ij}$ означает, что средняя концентрация элемента j в ближайшем окружении элемента i больше (меньше), чем для случайного распределения. Ожидается, что многокомпонентные расплавы, в которых выполняется условие |lpha| < 0.05,представляют собой аддитивные смеси без интенсивного химического взаимодействия и, следовательно, с сильной тенденцией к образованию однофазных ВЭС. Именно это мы и обнаруживаем из анализа данных ФРРА для сплава TiZrHfNb, см. рисунок 6.7. Таким образом, результаты выполненного моделирования указывают на то, что общие черты химического взаимодействия в сплаве TiZrHfNb благоприятны для образования однофазных твердых растворов. Заметим, что такой анализ отражает только тенденцию и не может объяснить более тонкие эффекты, такие как фазовая стабильность различных структур, которые мы обсудим ниже.



Рисунок 6.9 – Микроструктура литого сплава TiZrHfNb (a) оптическая микрофотография; (b) изображение, полученное с помощью СЭМ в BSE режиме

Образцы ВЭС TiZrHfNb для последующих экспериментов были изготовлены из исходных чистых металлов (>99.99 %) стандартным методом дуговой многократной плавки в проточной атмосфере гелия. Рентгеноструктурный анализ показал, что полученный сплав TiZrHfNb кристаллизуется в объемно-центрированной кубической структуре (пространственная группа *Im-3m*), параметр элементарной ячейки равен a = 3.4473(6) Å(рис. 6.8). Пик с индексом Миллера {200} имеет повышенную интенсивность из-за текстуры. Рисунок 6.8 показывает, что все обнаруживаемые максимумы значительно уширены. Мы анализируем физическое уширение линий методом Уильямсона-Холла [432], используя выражение 6.1. Анализ показывает, что как малость ОКР (D = 63 нм), так и большие значения микродеформаций кристаллической структуры ($\varepsilon = 4.0 \cdot 10^{-3}$) вносят вклад в уширение линий (вставка на рис. 6.8а). Малый размер ОКР может быть обусловлен как высокой дефектностью кристаллитов, так и наноструктурированием материала при быстрой закалке. Высокие значения микродеформаций можно объяснить наличием в структуре решетки атомов разного радиуса.

Оптические микрофотографии показывают, что литой сплав TiZrHfNb можно охарактеризовать как крупнозернистый материал (рис. 6.9а). Размер зерна варьируется в диапазоне 50-150 мкм. Микроструктурный анализ, выполненный с использованием как вторичных (SEI), так и обратно-рассеянных электронных изображений (BSE), подтверждает, что сплав структурно и химически однороден, см. рис. 6.9b. Мы не находим подтверждений наличия вторичных или примесных фаз в литом образце. Локальный элементный анализ (EDX) не выявляет областей, обогащенных каким-либо из компонентов. Согласно сканированию EDX, фактическое содержание Ti составляет 24.09, Zr -25.53, Hf - 24.04 и Nb - 26.34 (в ат. %). Таким образом, структурные и микроструктурные исследования позволяют сделать вывод, что полученный литой высокотемпературный сплав TiZrHfNb представляет собой однофазный твердый раствор с эквиатомным химическим составом и гомогенным распределением элементов по матрице.



Рисунок 6.10 – СЭМ изображение и карты элементов EDX для TiZrHfNb HEA, отожженного при 673 К в течение 100 часов. Прямая линия на изображении СЭМ — это область для сканирования элементов EDX. Вставка на СЭМ изображении иллюстрирует изменение химических элементов вдоль линии

Для понимания выбора стратегии последующей термической обработки (отжига) мы проанализировали литой сплав с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии в диапазоне 300 - 1700 К для выявления возможных тепловых эффектов, указывающих на фазовые или структурные превращения. Измерения ДСК, выполненные с разными скоростями, не выявляют явных тепловых эффектов, которые можно было бы трактовать как фазовые переходы. При измерениях в исследуемом температурном интервале наблюдается только монотонный дрейф теплового потока. Это означает, что такой динамический метод не подходит для выявления структурных превращений в данном материале из-за очень медленной кинетики соответствующих процессов. Для выбора условий изотермического отжига сплава мы принимаем температурную область, в которой сигнал ДСК начинает существенно отклоняться от базовой линии. В нашем случае такое отклонение происходит при температуре около 673 К. Далее, мы проводили вакуумный отжиг образцов в запаянных кварцевых трубках при разных временных экспозициях, а затем на каждой стадии отжига анализировали их структуру и микроструктуру. Интервалы времени отжига выбирались равными 1, 3, 5, 15, 25, 75, 100, 200, 300, 400, 500 и 700 ч. Такой подход позволяет охватить как кратковременные, так и длительные релаксационные процессы, протекающие по экспоненциальным законам.

На первых этапах отжига (до 100 часов) ВЭС сохраняет однофазную ОЦКструктуру. Эта структура является высокодефектной, что отражается в значительном уширении дифракционных пиков. Анализ ширины пиков (полная ширина на полувысоте) методом Уильямсона-Холла показывает, что уширение обусловлено как малыми размерами ОКР, так и наличием достаточно больших микродеформаций решетки. Малый размер ОКР, вероятно, является следствием высокой концентрации дефектов в

197



Рисунок 6.11 – Рентгеновская дифракционная картина и оптическая микрофотография микроструктуры ВЭС TiZrHfNb, отожженного при температуре 673 К в течение 200 часов

кристаллической структуре. Термообработка при 673 К в течение времени отжига до 75 часов качественно не изменяет структурно-фазовое состояние сплава. Мы не наблюдаем заметного укрупнения кристаллитов (D) и снятия напряжений (ε). Кроме того, параметры решетки, определенные для этих образцов, практически совпадают. Первые заметные изменения размера зерна и параметра решетки наблюдаются только после 100 часов отжига. ВЭС по-прежнему сохраняет свое однофазное состояние, но микроструктура образца становится более структурно и химически однородной, см. рис. 6.10. Элементное сканирование EDX не выявляет областей, обогащенных одним из составляющих металлов, см. рис.6.10.

Дальнейшее увеличение времени термообработки до 200 ч приводит к выделению дополнительных фаз (рис. 6.11), которые образуют тонкую, подобную эвтектике, гетерогенную микроструктуру, см. морфологию на рис. 6.11. Анализ дифракционных картин для образца, отожженного в течение 200 ч, выявляет две кубические фазы с симметрией Im-3m и одну гексагональную фазу со структурой $P6_3/mmc$. Кроме того, имеются дополнительные дифракционные пики, которые принадлежат неидентифицируемой фазе (фазам). Мы предполагаем, что эта фаза может быть омега-фазой ($\omega - phase$), которая обычно наблюдается в метастабильных сплавах титана и циркония после термической обработки при 600 - 800 K [449–456]. Таким образом, мы приходим к выводу, что сплав TiZrHfNb, термически обработанный в течение 200 часов при относительно невысокой температуре, претерпевает фазовый переход из однофазного состояния в многофазное. Стоит отметить, что параметры решетки кубических фаз, образующихся при отжиге, существенно различаются, что подразумевает сильную сегрегацию в их химическом составе.

Увеличение времени отжига до 300 часов не приводит к образованию новых фаз, см. рис. 6.12. Основные фазы, обнаруженные и распознанные в образцах, отожженных в течение 300 - 700 часов, те же самые, что и для образца, термообработанного в тече-



Рисунок 6.12 – Рентгеновская дифракционная картина ВЭС TiZrHfNb, отожженного при температуре 673 К в течение 300, 500 и 700 часов. Параметры решеток выявленных фаз в зависимости от времени отжига



Рисунок 6.13 – Оптические микрофотографии образцов TiZrHfNb BЭC, отожженных при 673 К в течение 400 часов (левое изображение) и 700 часов (правое изображение)

ние 200 часов. Важным отличием является то, что все дифракционные пики для длительно отожженных образцов описываются в рамках трехфазной модели, включающей два ОЦК и один ГПУ твердые растворы. Неиндексированные дифракционные рефлексы, выявленные в образце, отожженном в течение 200 часов, вероятно, соответствуют метастабильным кристаллическим структурам, образующимся в ходе изотермических превращений. Признаков наличия таких фаз в длительно отожженных образцах мы не видим. Это означает, что процесс распада фаз в ОЦК твердом растворе при температуре 673 К практически завершается в течение 300 часов.

Дальнейшая термическая обработка ВЭС приводит к релаксации образовавшихся фаз. Неидентифицируемая фаза (вероятно, омега-фаза), выделившаяся в образце, отожженном в течение 200 часов, постепенно исчезает в процессе отжига. Таким образом, образец, отожженный в течение 700 часов, не обнаруживает следов этой примесной фазы. Еще один момент, который мы видим из анализа рентгеновской дифракции, заключается в том, что параметры решетки и полуширина дифракционных рефлексов изменяются немонотонным образом со временем экспозиции (рис. 6.12). Наблюдаемые изменения структурных параметров, по-видимому, являются следствием перераспределения химических элементов по узлам решетки, а также процессов снятия напряжений в процессе термической обработки. Оптические микрофотографии, сделанные для образца, отожженного в течение 400 часов, показывают более выраженную фазовую сегрегацию и укрупнение зерен выделенных фаз, см. рис. 6.13. Мы видим заметные изменения в спектрах рентгеновской дифракции и параметрах решетки фаз для образцов, отожженных в течение 300, 500 и 700 часов, см. рис. 6.12. После отжига в течение 500 часов дифракционные пики кубических фаз полностью расщепляются и становятся уже. При увеличении времени экспозиции до 700 часов линии рентгеновской дифракции снова перекрываются. Все это указывает на то, что релаксационные процессы в ВЭС не завершены. Наблюдаемые структурные релаксации, вероятно, связаны с перераспределением образующихся химических элементов по кристаллическим решеткам, а также с процессами рекристаллизации и снятия напряжений. Очевидно, что ВЭС не сохраняет свое равновесное состояние в этих изотермических условиях. Однако признаков образования дополнительных фаз в образцах, подвергнутых длительному отжигу, мы не наблюдаем.

Изотермические релаксационные и рекристаллизационные процессы, протекающие в сплаве TiZrHfNb, медленно, но постепенно трансформируют его микроструктуру в сторону равновесного состояния. Мы видим заметные различия в морфологии микроструктуры для образцов, отожженных в течение 400 и 700 часов, см. рис. 6.13. Длительный отжиг приводит к увеличению зерен кристаллитов и формированию четких ячеистых структур и межфазных границ. Сплавы, отожженные в течение длительного твердых растворов. По данным дифракционного анализа, отожженный в течение 700 часов образец в основном состоит из твердых растворов ОЦК-2 (Im-3m-2) и ГПУ в соотношении 50/50. Количество фазы ОЦК-1 (Im-3m-1) составляет менее 10 %.

Для анализа микроструктурной морфологии гомогенизированного ВЭС TiZrHfNb, так и выявления распределения элементов в фазах, которые появились в процессе отжига, обратимся к результатам электронной микроскопии. Как видно на микрофотографиях СЭМ, полученных в режиме BSE, на рис. 6.14, колонии микроразмерных ячеистых структур, похожих на те, которые наблюдаются с помощью оптической микроскопии и равномерно распределены по матрице сплава. Заметим, что визуализация в обратно рассеянных электронах выявляет очень тонкие изменения в химическом контрасте между матрицей сплава и дендритными выделениями. Однако мы не наблюдаем областей, обогащенных каким-либо из элементов. Диффузное рассеяние на фазах и границах зерен означает, что все фазы сплава представляют собой неупорядоченные твердые растворы с почти одинаковым химическим составом. Чтобы обнаружить разницу в химическом составе для дендритных и междендритных областей, мы проводили EDX-картирование в течение длительного времени, чтобы усреднить результаты.

200



Рисунок 6.14 – Микрофотографии, полученные с помощью СЭМ в обратно-рассеянных электронах (BSE-режим) сплава TiZrHfNb, отожженного при температуре 673 К в течение 700 часов

Мы обнаружили, что ячеистые структуры слегка обогащены гафнием (на 1.5-2 ат. % больше, чем общий состав сплава), тогда как межячеистое пространство содержит едва обнаруживаемый (менее 1.5 %) избыток титана. Таким образом, мы приходим к выводу, что термически гомогенизированный ВЭС образует ряд неупорядоченных твердых растворов с различной структурной симметрией, но близким химическим составом.

Еще один интересный факт заключается в том, что ячеистые структуры и дендритные выделения, выявленные с помощью оптической и электронной микроскопии, довольно сильно различаются по масштабу включений. Вероятно, эти микрообласти соответствуют разным кристаллическим фазам. Однако очень сложно однозначно связать видимые включения с одной из детектированных фаз, поскольку они химически схожи. Чтобы связать эти микрообласти с определенными фазами, можно обратиться к результатам рентгеновской дифракции. Образец, отожженный в течение 700 часов, в основном состоит из твердых растворов ОЦК-2 (*Im-3m-2*) и ГПУ в соотношении 50/50. Количество вторичной фазы ОЦК-1 (*Im-3m-1*) составляет менее 10 %, и поэтому маловероятно, что ее можно обнаружить в этом сплаве в рамках имеющихся данных микроскопии. Таким образом, с результатами микроскопии можно связать только фазы ОЦК-2 и ГПУ. Другим моментом, который мы можем принять во внимание, является то, что структура фазы ГПУ очень похожа на альфа-гафний. Поэтому мы предполагаем, что богатые гафнием микрообласти, видимые на снимках СЭМ-BSD, вероятно, соответствуют этой ГПУ фазе, тогда как микроразмерные ячеистые структуры, обнаруженные с помощью оптической микроскопии, вероятно, принадлежат фазе ОЦК-2.

Отсутствие выраженной сегрегации химических элементов при фазовом распаде в сплаве TiZrHfNb является интересным фактом, заслуживающим отдельного обсуждения. Порассуждаем на эту тему на примере аналогичной системы TiZrHfNbTa. Термическая стабильность в этом BЭC изучена при схожих промежуточных температурах (300 - 1100 °C) [457]. Эти сплавы демонстрируют идентичные кристаллические структуры и можно было бы ожидать сильного различия в химическом составе ОЦК и ГПУ фаз, образующихся в обеих этих ВЭС. Однако эксперимент показывает, что выраженная сегрегация элементов имеет место только в сплаве TiZrHfNbTa. Здесь в явном виде прослеживается связь между оптимальной селекцией элементов для ВЭС и его стабильностью. Некоторые предварительные объяснения можно сделать с помощью *ab initio* моделирования этих систем, приведенных выше.

Расчеты показывают, что расплав TiZrHfNb обнаруживает аддитивный характер парциальных радиальных функций распределения, а также почти равномерное взаимное распределение компонентов сплава в пространстве. Напротив, как было показано в работе [458], расплав TiZrHfNbTa демонстрирует заметно отличающиеся парциальные радиальные функции распределения для пар Ta, что предполагает химическое взаимодействие между Ta и другими видами. Это означает, что тантал в этом сплаве способствует химической сегрегации, и его добавление должно приводить к дестабилизации однофазного твердого раствора ОЦК. Как было показано в работе [457], элементы Ta и Nb, образующие ОЦК, агломерируют вместе с образованием фазы ОЦК. Элементы, образующие ГПУ, ведут себя аналогично и образуют гексагональную фазу. В случае сплава TiZrHfNb мы имеем только один ОЦК металл Nb, который химически подобен другим составляющим элементам. Проведенные эксперименты полностью подтверждают выводы, сделанные из расчетов. В сплаве TiZrHfNb мы не видим преобладающих элементов в фазах, образовавшихся при длительном отжиге, см. рис. 6.14.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что исходный однофазный ОЦК твердый раствор (высокотемпературная фаза) в TiZrHfNb BЭC в высокой степени нестабилен при 673 К и переходит в многофазное состояние менее чем за 200 часов. Отметим, что если сплав подвергается механической обработке, то процессы фазовых распадов протекают гораздо быстрее [459, 460]. Сравнивая полученные в данной работе результаты с результатами, представленными Чун-Сян Ту и др. [459, 460], мы видим, что кристаллические фазы, образующиеся при отжиге как на сильно холоднокатаных, так и на немеханически обработанных образцах, одинаковы. Таким образом, предыстория образца до отжига важна для кинетики фазового распада, но она не влияет качественно на конечное фазовое состояние.

Здесь также можно сопоставить полученные экспериментальные результаты с имеющимися в литературе расчетами CALPHAD, которые могут быть весьма полезным инструментом в качестве дополнения к другим методам. Такие расчеты для сплава TiZrHfNb были выполнены в работе [147]. Авторы получили, что при высоких температурах (T > 900 K) равновесным состоянием сплава является однофазная ОЦК, при более низких температурах имеет место смесь ОЦК+ГПУ. Хотя авторы не исследовали температуры ниже 873 K, экстраполяция результатов позволяет сделать вывод, что расчеты CALPHAD находятся в согласии с нашими результатами, полученными при



Рисунок 6.15 – Рентгеновские *in-situ* дифракционные картины, полученные при нагреве литого сплава TiZrHfNb в интервале температур 300 - 823 K (а) и 873 - 1273 K (б)

длительном отжиге при T = 673 K.

Следующим шагом в этом исследовании было изучение эволюции структурного состояния с изменением температуры. Для этих целей были проведены дифракционные исследования при высоких температурах с использованием рентгеновского дифрактометра высокого разрешения Empyrean, оснащенного регистрирующим детектором PIXcel3D (PANanalytical) и нагревательной камерой Anton Paar HTK 1200N. Дифракционные картины были получены в излучении $CuK\alpha$ в диапазоне температур 300 - 1273 К, в вакууме $\sim 10^{-4}$ мбар. Исследования выполнены Гавико В.С. (Институт физики металлов УрО РАН). Для обозначенных целей *in situ* дифракционный анализ проводили поэтапно, нагревая образец со скоростью 5 К/мин с последующей изотермической выдержкой в течение 15 минут при каждой температуре. Время сканирования для получения дифракционных спектров при определенной температуре составляла 5 мин. Полученные таким образом дифракционные картины показаны на рис. 6.15. Фаза, обнаруженная в ВЭС, и рассчитанные параметры элементарной ячейки собраны в табл. 6.2. Анализ результатов показывает, что данный ВЭС сохраняет свою исходную однофазную ОЦК структуру с симметрией Im-3m до 573 К. Затем, при 673 К, в дифракционных картинах выявляются дополнительные рефлексы. Лучшая модель, соответствующая этим пикам, соответствует второй структуре Im-3m в подходящей модели. При температуре 773 К на дифракционной картине обнаруживается еще одна кубическая структура Im-3m. Аналогичные кристаллические структуры, образующиеся при нагреве, являются результатом перераспределения химических элементов по матрице сплава. Дальнейший нагрев выявляет интересную ситуацию: кубические фазы, образовавшиеся на первых этапах, имеют тенденцию к слиянию в одну. Таким образом, мы выявляем две фазы Im-3m при 823 К и одну фазу Im-3m при 873 К. Затем, в диапазоне 873-923 К, ВЭС TiZrHfNb можно классифицировать как однофазный материал. Выше 923 К в сплаве начинают появляться новые кубические фазы. При 1073 К в дифракционных спектрах можно распознать дополнительные гранецентрированные кубические структуры с симметрией Fm-3m и F-43m. При нагревании сплава до 1273 К мы видим расщепление всех дифракционных линий, что позволяет более точно определить структуру. В этих условиях ВЭС TiZrHfNb можно охарактеризовать как четырехфазный материал, состоящий из двух близких ОЦК и двух различных ГЦК твердых растворов.

Из сравнения *in-situ* и *ex-situ* экспериментов следует интересный факт: структура данного ВЭС при нагреве начинает трансформироваться сразу при температуре около 673 К, в то время как образцы, отожженные при 673 К в течение 1 - 100 часов, демонстрируют однофазное состояние. Эту ситуацию можно объяснить следующим образом. В диапазоне 673 - 923 К исследования *in-situ* показывают, что в сплаве конкурируют две ОЦК-фазы с близкими структурными параметрами, см. табл.6.2. При проведении *ex-situ* экспериментов мы исследуем образцы сплава, закаленные от 673 К. При быстром охлаждении до комнатной температуры структура сплава при промежуточной температуре, вероятно, имеет тенденцию трансформироваться в одну из более предпочтительных ОЦК-фаз. Образцы, отожженные при 673 К в течение 1 - 100 часов, демонстрируют однофазное состояние. При увеличении времени отжига до 200 ч структура сплава разрушается до многофазной. Это означает, что для дестабилизации исходного однофазного состояния в этом сплаве требуется достаточно длительное время отжига.

T, K	фаза	параметр , Å	Т, К	фаза	параметр , Å
293	Im-3m (B1)	3.438	873	Im-3m (B1)	3.532
423	Im-3m (B1)	3.437	923	Im-3m (B1)	3.511
473	<i>Im-3m</i> (B1)	3 439	973	Im-3m (B1)	*
110		0.100	010	Im-3m (B2)	*
				<i>F-43m</i> (F1)	*
523	Im-3m (B1)	3.439	1023	Im-3m (B1)	*
010	1 0 (2.1)	0.100	10-0	Im-3m (B2)	*
				F-43m (F1)	*
573	Im-3m (B1)	3.441	1073	Im-3m (B1)	*
				Im-3m (B2)	*
	Im-3m (B2)	3.442		<i>F-43m</i> (F1)	*
				<i>Fm-3m</i> (F2)	*
623	Im-3m (B1)	3.442	1123	Im-3m (B1)	*
				<i>Im-3m</i> (B2)	*
	Im-3m (B2)	3.530		<i>F-43m</i> (F1)	*
				<i>Fm-3m</i> (F2)	*
673	Im-3m (B1)	3.450	1173	<i>Im-3m</i> (B1)	*
				<i>Im-3m</i> (B2)	*
	Im-3m (B2)	3.530		<i>F</i> -43 <i>m</i> (F1)	*
				<i>Fm-3m</i> (F2)	*
723	Im-3m (B1)	3.450	1223	<i>Im-3m</i> (B1)	*
				<i>Im-3m</i> (B2)	*
	Im-3m (B2)	3.538		<i>F</i> -43 <i>m</i> (F1)	*
				<i>Fm-3m</i> (F2)	*
773	Im-3m (B1)	3.461	1273	<i>Im-3m</i> (B1)	3.295
	Im-3m (B2)	3.550		<i>Im-3m</i> (B2)	3.439
	Im-3m (B3)	3.500		<i>F</i> -43 <i>m</i> (F1)	4.839
				<i>Fm-3m</i> (F2)	4.660
823	Im-3m (B1)	3.535	293^{\dagger}	Im-3m (B1)	3.412
	Im-3m (B2)	3.620		Fm-3m (F2)	4.633

Таблица 6.2 – Параметры структуры фаз, детектированные в ВЭС TiZrHfNb при нагреве от 300 до 1273 К

*Недостаточно данных для точного расчета параметров

[†]Данные для образца, нагретого в вакууме до 1273 К и медленно охлажденного до комнатной температуры 293 К.

После высокотемпературных дифракционных измерений сплав быстро охлаждался до комнатной температуры, а затем его структура исследовалась снова. Было обнаружено, что образец TiZrHfNb состоит только из двух структур с симметрией *Im-3m* и



Рисунок 6.16 – Температурные зависимости электросопротивления и температуропроводности ВЭС TiZrHfNb. Вертикальные полосы обозначают интервалы, соответствующие структурным превращениям, выявленным с помощью *in situ* дифракционного анализа. Комментарии в легендах относятся к фазовому состоянию в сплаве. Сокращения B1-B3 и F1-F2 относятся к ОЦК и ГЦК структурам, перечисленным в Таблице 6.2

Fm-3m. Стоит отметить, что в ходе всех этих манипуляций мы не обнаруживаем гексагональных структур. Вместо ГПУ твердых растворов мы обнаруживаем две структуры ГЦК с разной симметрией. По-видимому, для образования фазы ГПУ в TiZrHfNb требуется длительная выдержка при определенных температурах для завершения этого структурного превращения. Как следует из структурного анализа изотермически отожженных образцов, гексагональный твердый раствор начинает формироваться только после 200 часов выдержки. Фаза ГПУ ожидается в этой системе при низких или умеренных температурах, поскольку эта структура является одной из стабильных аллотропных модификаций титана, циркония и гафния. Образование твердых растворов ГЦК при непрерывном нагреве, вероятно, является промежуточной стадией фазового превращения из ОЦК в ГПУ. Обе плотноупакованные структуры ГЦК и ГПУ очень похожи, и мы предлагаем перейти от ГЦК к ГПУ на следующем этапе. Образование ГПУ-фазы в ВЭС TiZrHfNb следует из результатов длительного изотермического отжига, а также из литературных данных [459, 460].

Для уточнения температурных интервалов структурных превращений, выявленных с помощью *in situ* дифракционного анализа, мы измерили температуропроводность и электросопротивление BЭC TiZrHfNb в тех же условиях. Быстрое сканирование для этих целей неприемлемо. Только нагрев с малой скоростью и изотермическая выдержка при каждой температуре позволяют обнаружить столь медленные превращения в BЭC. Полученные экспериментальные зависимости свойств показаны на рис. 6.16. Мы видим сложную температурную эволюцию как для электросопротивления, так и для температуропроводности. Резких изменений их температурных зависимостей в точках, где происходят структурные превращения в изученной системе, не наблюдается. Для лучшего понимания корреляции между структурными изменениями и наблюдаемыми свойствами мы приводим на рис. 6.16 примерные температурные интервалы фазовых переходов, выявленных с помощью *in situ* рентгеноструктурного анализа (вертикальные полосы). Видно, что видимые перегибы на экспериментальных кривых хорошо совпадают с положениями предполагаемых температурных интервалов.

Согласно полученным структурным данным, мы предполагаем следующую последовательность фазовых превращений в ВЭС TiZrHfNb при медленном непрерывном нагреве до 1273 К. В интервале от комнатной температуры до 573 К структура ВЭС состоит только из одной ОЦК фазы. Выделяются следующие стадии структурной эволюции: ОЦК1 + ОЦК2 (673-723 К) \rightarrow ОЦК1 + ОЦК2 + ОЦК3 (773 К) \rightarrow ОЦК1 + ОЦК2 (823 К) \rightarrow ОЦК1 (873-923 К) \rightarrow ОЦК1 + ОЦК2 + ГЦК1 (973-1023 К) \rightarrow ОЦК1 + ОЦК2 + ГЦК1 + ГЦК2 (1073-1273 К). Обобщая результаты высокотемпературных измерений и *in situ* дифракционного анализа, можно сделать вывод, что однофазный ОЦК твердый раствор в сплаве TiZrHfNb весьма нестабилен при умеренных температурах. При непрерывном нагреве с малой скоростью ВЭС претерпевает ряд структурных превращений. С ростом температуры мы обнаруживаем набор ОЦК структур с симметрией *Im-3m* и ГЦК фаз разных типов. Подтверждений образования ГПУ фазы в ВЭС при непрерывном нагреве до 1273 К мы не фиксируем.

Проведенные высокотемпературные *in-situ* дифракционные исследования показывают, что при медленном нагревании ВЭС TiZrHfNb его исходная однофазная ОЦКструктура начинает трансформироваться уже при температурах около 673 К. При непрерывном нагреве до 1273 К в материале обнаруживаются множественные структурные/фазовые переходы. Фаза ОЦК, по-видимому, является высокотемпературной и чрезвычайно нестабильной при любых других условиях. Таким образом, мы видим, что стабилизирующий эффект от повышенной энтропии в данной системе не является столь существенным, чтобы обеспечить долговременную блокировку высокотемпературной фазы в условиях умеренных температур, как это наблюдалось в подобном по составу ВЭС TiZrHfSc, см. предыдущей параграф. Следовательно этот ВЭС не может рассматриваться как термически стабильный ОЦК твердый раствор при всех температурах ниже его точки плавления, как это ранее позиционировалось в литературе. Этот факт следует учитывать при проектировании технических приложений, ориентированных на использованием этого сплава.

Следующим этапом изучения логично рассмотреть некоторые функциональные свойства ВЭС TiZrHfNb. Из выше приведенного анализа следует, что ОЦК твердый раствор в ВЭС TiZrHfNb является крайне нестабильным в условиях умеренных и повышенных температур. Как известно, процессы релаксации структуры в ВЭС очень медленные, поэтому для достижения равновесного структурного состояния требуется гораздо большее время выдержки по сравнению с обычными сплавами. Таким обра-

207

зом, в нормальных условиях или области низких температур ВЭС TiZrHfNb можно рассматривать как практически стабильный материал.

Большой интерес представляет вопрос о том, как изменяются свойства этого ВЭС в условиях повышенного давления. Известно, что давление является одним из параметров, который существенно влияет на свойства и фазовую стабильность ВЭС. Исследования различных ВЭС при высоких давлениях в последнее время привлекают внимание исследователей, в этой области получено много интересных результатов. В частности, было показано, что некоторые ВЭС демонстрируют существенно различную фазовую стабильность при высоких давлениях: некоторые из них сохраняют свою структуру под давлением вплоть до 100 ГПа, другие претерпевают полиморфные фазовые переходы уже при давлении 2-4 ГПа (см., например, обзор по данной тематике [461]).

Из-за специфической сильно искаженной кристаллической структуры, TiZrHfNb, как ожидается, может проявить интересное поведение физических свойств под высоким давлением. Это особенно ожидаемо для электронного транспорта, который сильно зависит от структурного состояния материала. Однако существует лишь несколько работ, посвященных этому вопросу. Например, недавно были обнаружены интересные особенности электронной структуры в ВЭС (TaNb)_{0.67}(HfZrTi)_{0.3} под высоким давлением [462, 463]. Сверхпроводящий переход T_c в этой системе изменяется сложным образом при изменении давления. Для этого ВЭС обнаружены относительно сильная электрон-фононная связь и повышенные значения плотности электронных состояний на уровне Ферми (DOS). Наблюдаемая эволюция T_c объясняется классическим электронфононным механизмом [463]. Авторы [463] показывают, что немонотонная барическая зависимость Т_с в этом ВЭС связана как с ростом температуры Дебая, так и с изменением DOS под давлением. Главное заключается в том, что для корректного описания электронных свойств сплава (TaNb)_{0.67}(HfZrTi)_{0.3} следует учитывать такие эффекты давления: увеличение жесткости решетки и изменения в электронной зонной структуре. Такая ситуация, по-видимому, характерна для многих многокомпонентных систем на основе переходных элементов, d-оболочки которых вносят существенный вклад в общую DOS вблизи уровня Ферми.

Среди многих однофазных жаропрочных ВЭС сплав TiZrHfNb является одним из наиболее перспективных материалов для приложений [146], обладая комплексом интересных механических свойств по сравнению с обычными сплавами [139, 141, 146, 464– 467]. Недавние *in-situ* эксперименты по рентгеновской дифракции синхротронного излучения и приложения высокого давления, проведенные Ахмадом и др. [468] показали, что сплав TiZrHfNb сохраняет стабильную ОЦК фазу вплоть 80 ГПа. Однако эволюция его электронных свойств под высоким давлением ранее не исследовалась. Чтобы заполнить этот пробел, мы анализируем эволюцию электропроводности, сверхпроводящих свойств и электронной зонной структуры в сплаве TiZrHfNb в условия повышенного давления,

208



Рисунок 6.17 – Магнитная восприимчивость в зависимости от температуры (левая панель) и изотермическая петля намагничивания, измеренная при 3 К (правая панель) для литого TiZrHfNb. На вставке - критическая плотность тока в зависимости от магнитного поля, рассчитанная по методу Бина [469, 470]

а также рассмотрим его электрические и магнитные свойства при различных температурах. Чтобы интерпретировать экспериментальные барические зависимости сопротивления, мы будем использовать ряд классических моделей электронного транспорта и *ab initio* расчеты электронной зонной структуры, как будет показано ниже.

Начнем обсуждение электронных свойств данной системы с анализа магнитных свойств, которые были нами получены на приборе VSM CFS-9T Cryogenic Limited, описанном ранее. Как следует из полученных результатов измерения, данный ВЭС демонстрирует парамагнитную восприимчивость Кюри-Вейсса в диапазоне температур 300 -6 К, см. рис. 6.17. При Т ≈ 6 К намагниченность образца становится диамагнитной, что указывает на переход в сверхпроводящее состояние. Петля намагничивания, измеренная при 4 К, имеет форму, типичную для сверхпроводника II рода. Первое критическое поле, H_{c1}, оцененное по начальной кривой намагничивания, составляет около 400 - 450 Э. Для непосредственного определения второго критического поля H_{c_2} мы дополнительно сканировали намагниченность ВЭС в различных магнитных полях, вплоть до 8.3 Тл. Измерения показывают, что сверхпроводимость в ВЭС полностью подавляется в магнитном поле около 8 Тл. Таким образом, верхнее критическое поле для сплава при 4 К можно принять как H_{c2} = 8 Тл. В сверхпроводящем состоянии мы оценили критическую плотность тока J_{co} при 4 К из петли намагничивания методом Бина [469, 470]; результат проиллюстрирован на рис. 6.17. Мы видим, что значение J_{co} довольно умеренное по сравнению с наблюдаемым в сверхпроводниках на основе сплавов Ti-Nb [471]: плотность тока в BЭC TiZrHfNb хуже примерно на два порядка.

В нормальном состоянии магнитная восприимчивость TiZrHfNb может быть успешно аппроксимирована обобщенным законом Кюри-Вейсса, $\chi(T) = \chi_0 + C/(T - \theta_p)$, см. рис. 6.17. Наилучшее соответствие экспериментальным данным дает следующие электронные параметры: температурно-независимый вклад (χ_0) составляет 2.125·10⁻⁶ см³/г; парамагнитная температура Кюри (θ_p) составляет -1.8 K; константа Кюри (C) составляет 1.676 ·10⁻⁵ см³K/г. Последний параметр позволяет оценить эффективный магнитный момент на атом (μ_{eff}) как 0.12 μ_B . Температурно-независимая восприимчивость χ_0 представляет собой сумму различных вкладов локализованных и проводимых электронов. Основными из них являются восприимчивости Паули, Ван Флека, Ландау и Ланжевена. Принимая только эти вклады и используя процедуру, описанную в нашей работе [7], мы оцениваем плотность электронных состояний (DOS) на уровне Ферми примерно как 1.51 эВ⁻¹. Значение DOS, извлеченное из эксперимента, хорошо согласуется с полученным в результате расчетов *ab initio* (см. рис. 6.19).

Далее рассмотрим температурные зависимости удельного сопротивления, измеренные в диапазоне давлений 0 - 5.41 ГПа, представленные на рис. 6.18. Результаты подтверждают факт, что BЭС TiZrHfNb является сверхпроводником при криогенных температурах. Критическая температура T_c линейно смещается от 6.3 К до 7.3 К при приложении давления в 5.41 ГПа. Аналогичное увеличение T_c с давлением было ранее обнаружено для сверхпроводящих ВЭС TaNbHfZrTi и ScZrNbTaRhPd [462, 472]. В нормальном состоянии, при $T > T_c$, TiZrHfNb показывает очень слабую зависимость сопротивления от температуры при всех рассмотренных давлениях, см. рис. 6.18. Температурный коэффициент сопротивления (ТКС) для сплава составляет порядка 10⁻⁷ К⁻¹. Это значение на два порядка меньше, чем наблюдаемое для большинства бинарных сплавов с высоким сопротивлением. Например, ТКС для известных функциональных сплавов, таких как константан и манганин, составляет около 10⁻⁵ K⁻¹ [473]. Обратим внимание, что упомянутые коммерческие сплавы используются в качестве материалов для тензодатчиков (тензометрических преобразователей). Также стоит отметить, что сплавы для тензодатчиков должны сочетать в себе высокую чувствительность к деформации, термическую стабильность, низкий температурный коэффициент сопротивления и повышенную усталостную долговечность. Сплав TiZrHfNb по ряду свойств соответствует этим требованиям, а некоторые характеристики, такие как ТКС и абсолютные значения сопротивления, даже превосходят показатели константана и манганина. Из всех параметров, необходимых для сенсорных материалов основным, естественно, является чувствительность к деформации, или коэффициент тензочувствительности, который определяет его возможности корректно детектировать воздействие при упругой деформации или давлении. Для оценки барического коэффициента из полученных данных мы определили изотермы удельного сопротивления при различных давлениях, см. рис. 6.18.

Из графика 6.18 видно, что удельное сопротивление ВЭС уменьшается на 6 % при давлении 2.5 ГПа в диапазоне 250-295 К. Барический коэффициент сопротивления составляет - $2.31 \cdot 10^{-3}$ кбар⁻¹ (- $2.31 \cdot 10^{-5}$ МПа⁻¹). Отметим, что при тех же условиях очень популярный тензорезисторный / барический сплав манганин демонстрирует аналогичные изменения сопротивления по абсолютной величине, но обратного знака



Рисунок 6.18 – Левая панель: температурные зависимости удельного электрического сопротивления литого (as-cast) сплава TiZrHfNb, измеренные при различных приложенных давлениях. На вставке показан увеличенный фрагмент низкотемпературной области, демонстрирующий переход в сверхпроводящее состояние. Правая панель: Изотермы удельного электрического сопротивления BЭC TiZrHfNb от давления. Модельная кривая — результат предсказания в рамках предложенной модели, в соответствии с формулой 6.13, см. комментарии в тексте

(удельное сопротивление увеличивается с ростом давления) [474, 475]. Наблюдаемое поведение $\rho(P)$ указывает, что данный материал может быть перспективным металлическим материалом для создания сенсоров для детектирования давления или механической деформации, учитывая удачное сочетание механических свойств, относительной термической стабильности и большого барического $d\rho/dT$ эффекта.

Далее попытаемся интерпретировать выявленные барические эффекты в ВЭС TiZrHfNb и попробуем описать экспериментальные данные для $\rho(P)$. Как известно, влияние давления на электрическое сопротивление в металлическом материале в основном связано с изменением его характеристической температуры Дебая Θ_D [476, 477]. Такой подход успешно описывает электропроводность чистых металлов и простых сплавов. Предполагая, что сопротивление металла определяется только механизмом электронфононного рассеяния, в рамках модели Блоха-Грюнайзена легко показать, что изменение сопротивления под давлением обусловлено изменением амплитуды атомных колебаний, которые напрямую связаны с изменением температуры Дебая. Согласно модели Блоха-Грюнайзена, удельное сопротивление ρ как функция как температуры T, так и давления P можно выразить в виде ур-я (6.2).

В случае же многокомпонентных сплавов, а особенно состоящих из переходных металлов, механизмы рассеяния несколько отличаются, что требует применения иных подходов для более корректной интерпретации экспериментальных данных. Заметим, что модель Блоха-Грюнайзена справедлива в большей степени для идеальных кристаллов с низкой плотностью статических дефектов решетки [478]. Это означает, что длина свободного пробега электронов должна быть намного больше межатомного расстояния $(l_{\bar{e}} \gg a)$. Такая ситуация не реализуется для концентрированных или высокоэнтро-

пийных сплавов, которые обладают сильно искаженной кристаллической структурой. Тут имеет место высокая плотность статических дефектов решетки, присущая всем сплавам этого типа, что обеспечивает преобладающий вклад остаточного сопротивления (ρ_0). Значения сопротивления, экстраполированные к нулевой температуре, обычно связывают с остаточным вкладом ρ_0 . Действительно, как видно на рис. 6.18, электрическое сопротивление ВЭС TiZrHfNb при температурах $T \rightarrow 0$ K сопоставимо с общим сопротивлением системы. Электрическое сопротивление системы крайне слабо зависит от температуры, но существенно зависит от давления P. Аналогичная ситуация наблюдается и для ρ_0 . Этот экспериментальный факт подтверждает, что ρ_0 является функцией P и, следовательно, этот член не может быть принят за константу. Согласно классическому учебному пособию по теоретической физике Ландау и Лифшица (см., например, [478], том. 10, стр. 333), остаточное сопротивление можно приблизительно оценить в следующем виде:

$$\rho_{res} \sim \frac{p_F}{e^2 n_{\bar{e}} l},\tag{6.6}$$

где $n_{\bar{e}}$ — концентрация электронов, l — длина свободного пробега электронов, а p_F — импульс Ферми, который пропорционален плотности электронных состояний (DOS):

$$p_F \sim N(E_F) \to \rho_{res} \sim \alpha N(E_F),$$
 (6.7)

где α — константа.

Переходные металлы, входящие в химический состав ВЭС, должны обеспечивать заметный вклад в удельное сопротивление за счет *s*-*d* рассеяния Мотта, который можно выразить следующей формулой [194]:

$$\rho_{sd} \sim \frac{\xi}{e^2 D k_{\rm B} \Theta_D^2} \frac{T}{g(E_F)} \left[1 - \frac{\pi^2}{6} (k_{\rm B} T)^2 \{ 3N_1^2 - N_2 \} \right], \tag{6.8}$$

где *ξ* — константа электрон-фононной связи,

$$N_n = \left[\frac{1}{N(E)_F} \frac{d^n N(E)_F}{dE^n}\right]_{E=E_F},\tag{6.9}$$

$$D = \frac{1}{\pi \hbar m_0} \left(\frac{2m_0}{\hbar^0}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{da_0^5}{(6\pi^2 Z)^{\frac{5}{3}}},\tag{6.10}$$

$$g(E_F) = \frac{1}{N(E)_F} \sum m_i^{\frac{1}{2}} E_i^{\frac{3}{2}}.$$
(6.11)

Анализ члена в квадратных скобках (температурная коррекция для DOS) в уравнении (6.8) показывает, что его вклад незначителен. Действительно, согласно *ab initio* расчетам, описанным ниже, производные (6.9) DOS близки к нулю, и, таким образом, выражение для *s*-*d* рассеяния Мотта в текущем случае можно упростить следующим образом:

$$\rho_{sd} \sim \beta \frac{N(E_F)}{\Theta_D^2},\tag{6.12}$$

Подводя итог вышеизложенным рассуждениям, мы предполагаем, что основной вклад в общее удельное сопротивление ρ_{total} сплава TiZrHfNb определяется суммой остаточного (ρ_0) и моттовского ρ_{sd} сопротивления:

$$\rho_{\text{total}} \sim \alpha N(E_F) + \beta \frac{N(E_F)}{\Theta_D^2}.$$
(6.13)

Согласно этому выражению, поведение сопротивления сплава определяется изменениями давления в DOS на уровне Ферми $N(E_F)$ и вариациями в параметре Дебая Θ_D . Проанализируем вклады этих параметров в сопротивление по отдельности. Экспериментально определенная температура Дебая для TiZrHfNb при нормальных условиях (P = 1 атм) составляет 214 К [466]. Чтобы определить зависимость Θ_D от давления, воспользуемся классическим соотношением [479], которое связывает параметр Грюнайзена γ_G и объем элементарной ячейки V:

$$\Theta_D(V) = \Theta_D^0 \left(\frac{V}{V_0}\right)^{\gamma_G},\tag{6.14}$$

и уравнением состояния Бирча-Мурнагана 3 порядка [480], которое связывает объем элементарной ячейки и давление через объемный модуль упругости *B* и его производную по давлению *B'* в виде:

$$P(V) = \frac{3}{2}B\left[\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{7}{3}} - \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{5}{3}}\right] \times \left\{1 + \frac{3}{4}(B' - 4)\left[\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{2}{3}} - 1\right]\right\},\tag{6.15}$$

Принимая экспериментальные значения для B и B' равными 88.3 ГПа и 4, соответственно; коэффициент теплового расширения α равными 2.3·10⁻⁵ K⁻¹ [468] и удельную теплоемкость как предел Дюлонга-Пти 24.94 (Дж·K⁻¹моль⁻¹), мы можем смоделировать зависимость Θ_D от давления в исследованном диапазоне давлений (0-5.5 ГПа). Полученная барическая зависимость практически линейна и может быть выражена как $\Theta_D(P) = 214 + 4.24 \times P$, где P — давление в ГПа. Это уравнение показывает, что температура Дебая увеличивается примерно на 11 % при изменении давления от 0 до 5.5 ГПа. Предсказанные изменения Θ_D кажутся разумными и имеют тот же порядок величины, что и полученные в аналогичном сплаве (TaNb)_{0.67}(HfZrTi)_{0.33} [463]. Согласно уравнению (6.12), ожидается значительное снижение электрического сопротивления с давлением из-за такого поведения температуры Дебая. Как упоминалось выше, температурная зависимость электрического сопротивления ВЭС TiZrHfNb определяется преимущественно остаточным вкладом, ρ_0 , в то время как, эффекты *s-d* рассеяния Мотта на поведение $\rho(T)$ не столь существенны. Обычно *s*-*d* рассеяние вносит значительный вклад в сопротивление при $T \gg \Theta_D$. Но как будет показано ниже, барическая зависимость сопротивления $\rho(P)$, в отличие от температурной, в большей степени задается именно вкладом Мотта (6.8).

Помимо Θ_D , еще одним важным параметром, который может влиять на барическую зависимость электрического сопротивления, является плотность электронных состояний на уровне Ферми $N(E_F)$. Видно, что оба члена в формуле (6.13) напрямую связаны с плотностью электронных состояний.

Чтобы лучше понять природу наблюдаемого поведения сопротивления, мы должны рассмотреть эволюцию электронной структуры в сплаве TiZrHfNb под давлением. Расчеты DOS были выполнены с использованием теории функционала плотности, реализованной в коде VASP [373]; технические детали данного ab initio моделирования приведены в работе [17]. Эти расчеты показывают, что уровень Ферми расположен вблизи пика полной плотности состояний при всех рассматриваемых давлениях. Производные давления плотности состояний в уравнении (6.9) близки к нулю, и поэтому этот член можно исключить из дальнейших рассмотрений. Собственно, только сами значения плотности состояний имеют смысл для описания эксперимента. Плотность состояний DOS для ОЦК фазы TiZrHfNb при различных давлениях, полученная в рамках *ab initio* расчетов, приведена на рисунках 6.19 и 6.20. Основные результаты *ab initio* расчетов представлены на рис. 6.19. Мы видим, что увеличение давления приводит к уменьшению электронной плотности состояний (DOS) вблизи уровня Ферми (рис. 6.19). Количественно это отражается в линейном уменьшении $N(E_F)$ с давлением (рис. 6.20). Этот результат согласуется с приведенным выше анализом зависимости сопротивления от давления. Действительно, в соответствии с уравнением 6.13, экспериментально наблюдаемое уменьшение $\rho(P)$ вызвано уменьшением $N(E_F)$, что подтверждается ab *initio* расчетами. Заметим, что общее относительное уменьшение $N(E_F)$ в экспериментальном диапазоне давлений (0-60 кбар) составляет около 3 %, что примерно в четыре раза меньше общего уменьшения сопротивления. Этот факт подтверждает идею о том, что эффект давления в сопротивлении вызван как изменением электронной структуры, так и изменением параметра Дебая.

Поскольку плотность состояний $N(E_F)$ уменьшается примерно на 3 % при давлении 5.5 ГПа, это подразумевает уменьшение сопротивления того же порядка величины. В исследованном диапазоне давлений электрическое сопротивление изменяется почти на 12.5 %. Это означает, что барическая зависимость электрического сопротивления в TiZrHfNb не может быть интерпретирована исключительно изменениями DOS. Эффекты сжатия объема и изменения температуры Дебая с давлением также должны быть приняты во внимание для более корректной интерпретации результатов. Здесь мы предполагаем, что наблюдаемая барическая зависимость электрического сопротивления данного ВЭС может быть объяснена как кооперативный эффект как от изме-



Рисунок 6.19 – Эволюция электронной структуры сплава TiZrHfNb с давлением, полученная из *ab initio* расчетов, см. детали в работе [17]



Рисунок 6.20 – Зависимость плотности состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ от давления, рассчитанная при различных конфигурациях степени беспорядка (точки) и линейная аппроксимация зависимости по полученным точкам. Технические детали расчетов см. в работе [17]

нения давления DOS, так и от Θ_D . Принимая указанные барические зависимости для этих параметров и варьируя коэффициенты α и β в уравнении (6.13), мы моделируем модельную кривую, описывающую поведение сопротивления с давлением, см. рис. 6.18. Проведенный анализ показывает, что предложенное выражение (6.13) достаточно адекватно и аккуратно описывает экспериментальные наблюдения для $\rho(P)$.

Важный аспект, вытекающий из проведенного анализа, - специфика электронного транспорта ВЭС, особенно в условиях внешнего давления. 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



Рисунок 6.21 – 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 6.13. 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 K и нормальном давлении. Предельные значения механического напряжения при максимуме ε соответствуют 764 МПа для TiZrHfNb, 782 МПа - TiZrHfNbTa и 890 МПа - FeCoCrMnNi. Точки представляют экспериментальные данные, сплошные кривые - линейную аппроксимацию. Приведенные значения GF (gauge factor) обозначают коэффициент тензочувствительности, полученный для исследованных образцов (выделены тем же цветом, что и соответствующие данные)

наблюдаемых барических эффектов проводимости и построить простую аналитическую модель для количественного описания экспериментальных данных $\rho(P)$ для изученной системы. Последующая верификация предложенного подхода на ВЭС TiZrHfNbTa и FeCoCrMnNi, см. работу [27] и рисунок 6.21, выявило его универсальность и превосходное количественное соответствие с экспериментом.

Таким образом, 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 предположении 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, см работу [27]. Результаты данного исследования выявля-
ют аномально высокие значения тензометрического 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. 6.21. 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.

6.4 ВЭС на базе *3d*-элементов

Многокомпонентные системы, включающие металлы триады железа (Fe, Co, Ni), были среди первых разработанных сплавов семейства ВЭС. Как мы уже упоминали в секции 1.2, комбинация т.н. "тяжелых" 3d-элементов удачным образом формирует серии неупорядоченных твердых растворов с простыми ОЦК или ГЦК структурами. Среди основных объектов исследования были ВЭС на основе систем CoCrFeNiMn и CoCrFeNiAl [136, 137, 140, 142, 143], которые в дальнейшем получили наименование как семейство сплавов Кантора [120]. Очевидно, что включение в состав ВЭС широкого спектра магнитных металлов обеспечивает этим материалам, помимо интересных механических и транспортных свойств, наличие магнитного упорядочения. В последнем случае эти сплавы представляют особый интерес, поскольку могут рассматриваться как новые функциональные магнитные материалы. Заметим, что эти сплавы характеризуются довольно низкой коэрцитивной силой и относительно высокими значениями температуры Кюри. С учетом специфики структурного состояния, эти ВЭС имеют некоторое сродство с аморфными ферромагнетиками, что само по себе представляет отдельный интерес с точки зрения анализа магнетизма в такого рода комплексных фазах, а также открывает дополнительные возможности для дизайна новых функциональных материалов.

Помимо простых ГЦК и ОЦК фаз, в этом классе ВЭС при отжиге, старении или интенсивной обработке могут образовываться сложные интерметаллические соединения. В частности, образование σ -фазы обычно наблюдается в хромсодержащих ВЭС [124, 125, 135, 151, 481]. Сигма-фаза является очень твердой, но хрупкой фазой, поэтому ее образование приводит к значительным изменениям механических свойств как желательным, так и нежелательным. Таким образом, контроль образования и количества σ -фазы и изучение температурных интервалов ее стабильности имеют решающее значение для проектирования новых ВЭС. В данной работе мы также затрагиваем изучение этого вопроса для сплаво AlCoCrFeNi и AlCoCrFeNiMn.

Поскольку структура и физические свойства высокоэнтропийных сплавов осо-

бо чувствительны к способу синтеза и термической обработке, представляется целесообразным рассмотреть вопрос о том, как различные способы синтеза и последующей термо-временной обработки отражаются на их функциональных характеристиках. Понимание механизмов этих изменений даст возможность существенно влиять на свойства данных магнитных систем и создавать на их основе материалы с заданными свойствами. Чтобы ответить на некоторые из обозначенных вопросов, далее мы обсудим результаты комплексного исследования двух ВЭС AlCoCrFeNi и AlCoCrFeNiMn и попытаемся разобраться в том, каким образом маршрут синтеза и различные режимы термической обработки отражаются на структурообразовании, магнитных и электронных транспортных свойствах данных высокоэнтропийных систем. Понимание механизмов этих структурных изменений даст возможность корректировать свойства этих систем для создания новых функциональных материалов.

6.4.1 Система AlCoCrFeNi

Для вышеобозначенных целей был получен эквиатомный сплав номинального состава AlCoCrFeNi путем дуговой плавки соответствующих количеств чистых металлов (>99.98 масс. %) в атмосфере гелия. В качестве исходных компонентов компонент для синтеза образцов мы использовали алюминий и соответствующие переходные металлы чистотой не хуже 99.98 масс. %. Все сплавы были получены путем электродуговой плавки в печи Centorr 5SA в атмосфере очищенного аргона. С целью гомогенизации полученные слитки были дополнительно пятикратно переплавлены. Изменения состава контролировалось путем взвешивания образцов до и после синтеза, убыль массы не превышала 0.1 масс. %.

Полученные в дуговой печи слитки в дальнейшем были подвергнуты различной термической обработке. В частности, получены четыре серии образцов: непосредственным электродуговым сплавлением исходных чистых металлов; путем длительного высокотемпературного отжига в кристаллическом состоянии; путем медленного регулируемого переплава в печи сопротивления и закалкой методом вакуумного литья в медную изложницу. Для синтеза закаленных образцов мы использовали стандартный метод вакуумного литья в специальную медную изложницу, смонтированную к электродуговой печи. Закаленные сплавы представляли собой прутки длиной 30 мм и диаметром 3 мм. Средняя скорость закалки составляла около 1000 К/с. Для образцов, полученных путем медленного переплава в печи сопротивления в атмосфере гелия был выбран следующий режим: сплав был нагрет в печи до 1900 К и выдержан при данной температуре в течение часа, после чего образец был охлажден до комнатной температуры со скоростью 5 К/мин. Высокотемпературный отжиг сплава CoCrFeNiAl в кристаллическом состоянии был осуществлен в вакуумной печи при температуре 1400 К в течение 50 часов, после чего образец охлаждался до комнатной температуры со скоростью 50 К/мин. Для краткости изложения литые, закаленные, медленно переплавленные и гомогенизированные образцы обозначены следующими латинскими символами: A (as-cast) - литое состояние, Q (quenched) - закаленное состояние, R (remelting) - медленный переплав в печи сопротивления при 1900 К и H (homogenized) - изотермическая гомогенизация при 1400 К, соответственно.



Рисунок 6.22 – Левая панель: обзорные рентгеновские дифракционные картины для сплавов AlCoCrFeNi, полученных различными путями синтеза. Правая панель: увеличенные фрагменты дифрактограмм, иллюстрирующие основные дифракционные пики для структур ГЦК {111} и ОЦК {110} (b). 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

 Φ азовый состав синтезированных сплавов определен методом рентгеноструктурного анализа с использованием дифрактометра XRD-7000 фирмы Shimadzu в CuK_αизлучении с графитовым монохроматором в диапазоне углов 20-70 0 по 2 Θ с шагом 0.02⁰, выдержкой по 2 секунды в каждой точке в режиме вращения образца в горизонтальной плоскости. В качестве внутреннего стандарта использовался монокристалл кремния. Рентгеновские дифракционные картины сплавов показаны на рисунке 6.22. Пики рентгеновской дифракции имеют низкую интенсивность и относительно широкие, что указывает на сильные искажения решетки. Эффект диффузного рассеяния рентгеновских лучей часто наблюдается для многих ВЭС [126]. Дифракционный анализ показал, что образцы состоят из смеси твердых растворов со структурой ГЦК и ОЦК. Было обнаружено, что литые, закаленные и переплавленные составы в основном состоят из ОЦК твердого раствора, в то время как для образца Н преобладает ГЦК. Φ азы, обнаруженные в сплавах, рассчитанные параметры элементарной ячейки, отношения интенсивностей I(ГЦК)/I(ОЦК), а также оценка объемных долей выявленных фаз собраны в таблице 6.3. Заметим, что о соотношении выявленных фаз в изученных образцах можно судить по относительным интенсивностям их дифракционных пиков,

Таблица 6.3 – Детектированные фазы, параметры элементарной ячейки и отношения площадей интенсивности рентгеновской дифракции пиков ГЦК к пикам ОЦК в полученных образцах ВЭС AlCoCrFeNi. Относительно наименования образцов (Q, A, R, H) см. пояснения в тексте

образец	тип структуры	$\mathbf{a},\ \mathbf{\mathring{A}}$	I(ГЦК)/I(ОЦК)	
0	ОЦК 2.8676(7)		10	
~0	ГЦК	_*	10	
А	ОЦК	2.8680(8)	15	
	ГЦК	_*	10	
R	ОЦК	2.8699(5)	34	
10	ГЦК	3.6010(30)	01	
Н	ОЦК	2.8722(7)	61	
	ГЦК	3.5940(30)	01	

*Недостаточно данных для точного расчета параметров

I(ГЦК)/I(ОЦК). Но поскольку для точной оценки количества фаз требуется знание ряда параметров (значение массовых коэффициентов поглощения для индивидуальных фаз, их плотность и т.д.), а таковых данных не имеется в литературе, мы будем опираться только на эти относительные величины. Полагая, что структуры выявленных фаз схожи и их химический состав близок между собой, можно утверждать, что величина I(ГЦК)/I(ОЦК) довольно близка к фактическому отношению долей фаз. Параметры решетки для обоих твердых растворов находятся в согласии с литературными данными для этой системы, см. работы [136, 137, 140, 142].

Необходимо отметить, что согласно некоторым литературным данным эквиатомный сплав CoCrFeNiAl в определенных условиях синтеза может формировать однофазной твердый раствор с ОЦК структурой [138, 140, 482, 483]. Аналогичная ситуация отмечается многими исследователями и для других высокоэнтропийных сплавов на базе 3d-металлов. Однако анализ литературы показывает, что образцы ВЭС для исследований почти во всех случаях были синтезированы "экспрессным способом", т.е. равновесное состояние заведомо не достигалось. Это все ярко показывает, что способ получения сплавов и их последующая термическая обработка являются критическими факторами в случае высокоэнтропийных систем. Из-за того что релаксационные процессы в высокоэнтропийных сплавах, как предполагается, протекают крайне медленно, для достижения равновесного состояния в таких системах требуются достаточно большие времена. Несмотря на устоявшееся мнение о исключительной стабильности фаз ВЭС, этот вопрос по прежнему остается открытым, в частности, в текущем исследовании уже на стадии предварительного анализа системы CoCrFeNiAl мы можем наблюдать, что даже небольшие вариации в методике синтеза приводят к разительным изменениям структурного состояния, см. таблицу 6.3.

В зависимости от используемой методики приготовления ВЭС CoCrFeNiAl могут наблюдаться различные структурные состояния. Так, для образцов в литом состоянии



Рисунок 6.23 – Микроструктура гомогенизированного сплава AlCoCrFeNi при разных увеличениях. Темные и светлые области, соответствующие ОЦК и ГЦК структурам, показаны зелеными и синими стрелками, соответственно

Таблица 6.4 – Результаты локального химического анализа выявленных фаз в гомогенизированном сплаве AlCoCrFeNi, согласно данным EDX - сканирования. Доминирующие по фазам элементы выделены жирным шрифтом

фаза	Al, ат. %	Со, ат. %	Сг, ат. %	Fr, ат. %	Ni, ат. %
ОЦК	25.58	18.55	16.60	17.29	21.98
ГЦК	12.77	19.05	30.57	24.11	13.51
общий	21.80	19.20	19.86	19.42	19.73

была идентифицирована только ОЦК-фаза или смесь ОЦК- и В2-фаз [482], тогда как в сплавах, подвергнутых высокотемпературной термообработке, были выявлены как ОЦК-, так и ГЦК-фазы [136, 137, 142]]. Можно сделать вывод, что кристаллическая структура в данном ВЭС, а следовательно, и его свойства, очень чувствительны к способу синтеза и методу термообработки. В случае рассматриваемой системы имеет место аналогичное поведение. В нашем случае, как мы наблюдаем, структура сплавов существенно зависит от пути синтеза: относительная интенсивность пиков I(ГЦК)/I(ОЦК) в рентгеновской картине варьируется в широком диапазоне для сплавов Q, A, R и H.

Для более детального анализа выявленных с помощью рентгеновской дифракции фаз, мы провели электронно-микроскопические исследования отожженного (H) образца с помощью микроскопа Carl Zeiss EVO 40, оборудованный приставкой энергодисперсионного анализа (EDX). Полученные при разном увеличении СЭМ снимки для гомогенизированных (отожженных) образцов показаны на рисунках 6.23. На полученных снимках микроструктуры наблюдаются темные и светлые области, которые соответствуют различным кристаллическим фазам (на рисунке 6.23 указано стрелками). Локальный химический анализ этих областей, выполненный с помощью зонда EDX, показывает, что элементы неравномерно распределены в фазах. Темная фаза обогащена металлами Al и Ni, в то время как светлая фаза основана на Fe-Cr. Химический состав фаз и общее распределение элементов в сплаве приведены в таблице 6.4. Согласно работе [140], данная фаза, обогащенная Al и Ni, соответствует ОЦК-структуре, а ГЦК-фаза - богата Fe и Cr. Полученные результаты локального химического состава для ОЦК и ГЦК фаз в данном ВЭС находятся в удовлетворительном согласии с данными исследования [140].



Рисунок 6.24 – Термограмма сплава AlCoCrFeNi, гомогенизированного при T = 1400 К в течение 50 часов. Вставка - термические эффекты при плавлении

Для определения термических и магнитных превращений в сплавах использовалась комбинация методов ДСК и термогравиметрии (ТГ) в присутствии слабого магнитного поля. Термические измерения выполнены на приборе NETZSCH STA 409 в потоке аргона на скорости 10 К/мин. Было обнаружено, что кривые ДСК/ТГ, полученные для всех образцов сплавов идентичны друг другу в пределах погрешности измерения. Было обнаружено, что магнитные и немагнитные превращения проявляются практически при одних и тех же температурах.

Типичная термограмма ДСК для сплава AlCoCrFeNi представлена на рис. 6.24. Из графика видно, что кривые ДСК при нагревании и охлаждении отличаются, в частности ряд обнаруженных термических реакций (см. положение пиков ДСК). Отметим, что в каждом случае, после первого калориметрического сканирования образца мы проводили сканирование еще три раза в аналогичном режиме с целью обеспечения воспроизводимости результатов. Исследования выявили, что дополнительное второе, третье и четвертое сканирование ДСК практически идентичны первому тесту, см. например результаты ТГ, рис. 6.25. Поскольку воспроизводимость повторных измерений была в пределах стабильности и погрешности используемого оборудования, был сделан вывод об отсутствии необратимых эффектов в сплавах после многократного термоциклирования нагрев-охлаждение.

Обсудим выявленные превращения в изученном ВЭС. Аномалия на сигналах ДСК/ТГ вблизи 900 К ассоциируется с магнитным переходом, поскольку имеет место резкое скачкообразное изменение веса образца, см. график 6.25. Установленная тем-



Рисунок 6.25 – Температурные зависимости ТГ-сигнала для сплава AlCoCrFeNi, гомогенизированного при T = 1400 K в течение 50 часов. Стрелками показано циклы нагрева и охлаждения. Данные получены при скорости сканирования 10 К/мин. Вертикальными линиями обозначено положение аномалии изменения ТГ-сигнала, соответствующие прохождению точки Кюри материала в ходе нагрева (красный цвет) и охлаждения (синий цвет)

пература 900 К, по-видимому, соответствует точке Кюри (Нееля) системы. Поведение циклов нагрева-охлаждения ДСК и ТГ указывало на фазовый переход второго рода, поскольку не наблюдалось эффектов переохлаждения.

Далее обсудим интересную особенность на кривых ДСК при температуре 1235 К, см. рис. 6.24. Данная реакция имеет место в условиях нагрева, однако отсутствует на охлаждении. Кроме того, этот процесс идет без изменения веса. Согласно исследованиям [140], аналогичная по температуре реакция в данной системе приписывается следующему структурному превращению: ГЦК $+ \sigma + O$ ЦК \leftrightarrow ГЦК + OЦК. То есть, существующая в ВЭС в этих термических условиях сигма-фаза σ распадается при температуре 1235 К. Однако, как мы наблюдали из данных рентгеноструктурного анализа, сигма-фаза при комнатной температуре не зафиксирована. Отсюда возникает естественный вопрос: в каком температурном диапазоне эта фаза появляется? Согласно работе [140], σ -фаза формируется в интервале 873–1173 К. Авторы упомянутого исследования утверждают, что количество сигма-фазы увеличивается с повышением температуры, а само выделение σ -фазы в ВЭС является неким диффузионным процессом. Следовательно, такой процесс довольно трудно обнаружить в динамическом режиме сканирования, коим является стандартный ДСК метод, особенно на высоких скоростях измерения. Этот вопрос мы в дальнейшем попробуем разрешить путем привлечения дополнительных экспериментальных методов, см. дискуссию ниже.

Следующий важный момент, следующий из данных термического анализа, - специфика процесса плавления в данной системе. Как и в случае многих многокомпонентных систем, тепловая поток в области плавления в существенной степени растянут по температуре, вероятно, в силу особенности структуры такого рода материалов, т.е.



Рисунок 6.26 – Изменение коэффициента линейного теплового расширения α для гомогенизированного сплава AlCoCrFeNi в зависимости от температуры. Сплошная зеленая линия — аппроксимация с формулой 6.16. На вставке показано сравнение данных для KTP, DSC и TG сигналов вблизи обнаруженных фазовых переходов. Вертикальные пунктирные линии на вставке нарисованы в качестве ориентира для глаз, указывающие на начало и конец превращения вблизи точки Кюри. T_{tr} обозначает температуру перехода, соответствующую распаду сигма-фазы, описанному в тексте

имеет место совершенно противоположная ситуация в сравнении с чистыми металлами или простыми соединениями, см. вставку на рисунке 6.24. В связи с обозначенными особенностями, определение температуры солидус (T_s) и ликвидус (T_l) в ВЭС определялось особое внимание. Полученные значения для T_s и T_l составили 1645 К и 1661 К, соответственно.

Для подтверждения фазовых превращений, обнаруженных из калориметрических измерений, и последующего точного расчета теплопроводности ВЭС было исследовано тепловое расширение (КТР) образцов при скорости нагрева 3 К/мин, см. рис. 6.26 и 6.27. Заметим, что термические исследования ДСК, ТГ и КТР были проведены с той же скоростью, чтобы напрямую корректно сопоставить все наборы экспериментальных данных. Рассчитанный коэффициент линейного теплового расширения, результаты ДСК и ТГ сравниваются на вставке рис. 6.26. В отличие от сигналов ДСК/ТГ, зависимость СТЕ показывает еще один фазовый переход в изученном диапазоне температур. Отчетливо видно, что аномалия на КТР вблизи 800 К не сопровождается какими-либо изменениями потока массы или тепла, тогда как эти эффекты имеют место для магнитного перехода при 900 К. Подобное поведение для КТР этого сплава ранее наблюдалось в работе [137]: там были обнаружены две аномалии при 844 К и при 910 К. Первая была интерпретирована как магнитный переход (точка Кюри), а вторая была идентифицирована как начало выделения σ-фазы. Отметим, что авторы [137] проводили измерения КТР со скоростью 10 К/мин, и поэтому аномалии они обнаружили при более высоких температурах по сравнению с нашими наблюдениями. Тем не менее, в обоих случа-



Рисунок 6.27 – Изменение коэффициента линейного теплового расширения α для термически обработанных сплавов AlCoCrFeNi. Символы Q, R и H означают тип метода подготовки образца, описанного в тексте. Сплошная зеленая линия на кривой $\alpha(T)$ для образца H аппроксимация формулой 6.16. На вставке показано сравнение данных для KTP разных образцов. Вертикальные пунктирные линии на вставке нарисованы в качестве ориентира для глаз, указывающие на начало и конец превращений вблизи точки Кюри. T_{tr} обозначает температуру перехода, соответствующую распаду сигма-фазы, см. описание в тексте

ях абсолютные значения КТР сплава хорошо согласуются друг с другом. Согласно нашим результатам мы приходим к выводу, что переход вблизи 800 К, вероятно, вызван первичными выделениями сигма-фазы, тогда как аномалия при 900 К является точкой Кюри сплава (этот результат далее подтверждается прямыми магнитными измерениями). Мы предполагаем, что σ -фаза появляется диффузно в матрице сплава. По-видимому, количество этой фазы быстро увеличивается с ростом температуры, достигая своего максимального содержания при T > 1000 К согласно данным [140]. Далее фаза распадается при температуре $T_{tr} \approx 1235$ К, вызывая резкий скачок КТР сплава, см. рис. 6.26 и 6.27. Следовательно, можно сделать вывод, что температурный интервал существования σ -фазы в данной системе локализован между 800 К и 1235 К.

Как известно, тепловое расширение твердых тел является результатом ангармоничности межатомного потенциала и существует большое количество физических моделей для описания температурных зависимостей этого свойства при низких и высоких температурах, см. например [203]. Недавно в работе [484] было предложено простое экспоненциальное аналитическое уравнение 6.16. Эта модель была успешно апробирована на ряде комплексных сплавов на основе железа с ОЦК и ГЦК решеткой, которая представляет собой следующее уравнение:

$$CTE = \alpha_{HT} \left[1 - exp \left(-\frac{T}{\Theta_D} \right) \right], \qquad (6.16)$$

где Θ_D - характеристическая температура Дебая, а α_{HT} - КТР в пределе высоких температур, когда Т $\gg \Theta_D$.



Рисунок 6.28 – Зависимость удельного электрического сопротивления от температуры для термически обработанных сплавов AlCoCrFeNi. Q, R и H означают способ подготовки образцов, см описание в тексте

Воспользуемся данным подходом для описания КТР ВЭС AlCoCrFeNi. Сплошная линия на рис. 6.26 представляет КТР, рассчитанный с помощью уравнения 6.16 в диапазоне температур 350–700 К. Наилучшие параметры подгонки: $\Theta_D = 205$ К и $\alpha_{HT} = 15.4 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹. Можно сделать вывод, что данные дилатометрии хорошо описываются уравнением 6.16, значения коэффициентов подгонки разумны. Обратим внимание, что полученная температура Дебая близка по значениям, наблюдаемых в подобных ВЭС [485, 486].

Далее рассмотрим особенности электронного транспорта в синтезированной серии сплавов AlCoCrFeNi. Температурные зависимости удельного сопротивления образцов представлены на рис. 6.28. На графике видно, что электрическое сопротивление имеет положительный наклон в исследуемом диапазоне температур, что подразумевает металлический тип проводимости. Абсолютные значения свойства варьируются в широком диапазоне для сплавов, полученных различными способами синтеза. Гомогенный образец (Н) демонстрирует наименьшее удельное сопротивление, в то время как наибольшее было обнаружено для закаленного (Q) сплава. Измеренные значения ho для исследованных образцов в целом согласуются с имеющимися литературными данными [137, 142], имеются и некоторые особенности. В частности, для образца Н мы наблюдали заметно заниженные значения ρ , чем те, которые сообщают авторы [137, 142]. Наблюдаемые девиации в абсолютных значениях ρ объясняются различиями в способе получения образцов и времени отжига. В нашем случае была применена относительно длительная термическая выдержка для обеспечения гомогенности сплава по сравнению с другими исследованиями: 50 часов отжига при T = 1400 K (эта работа) против 24 часа при аналогичной температуре в работе [142].

Проанализируем электронный транспорт в данном ВЭС, используя следующие классические модели рассеяния, учитывая специфику его сложнокомпозиционного со-

Таблица 6.5 – Коэффициенты уравнения (6.17), соответствующие наилучшей подгонке данных по сопротивлению для гомогенизированного (H), медленно-переплавленного (R) и закаленного (Q) образцов сплава AlCoCrFeNi

образец	$ρ_0, μOM·CM$	$A \cdot 10^4$	$B\cdot 10^{13}$	$C\cdot 10^{15}$	Θ_D, \mathbf{K}	n_e, m^{-3}
Н	96.6	0.93	3.2	0.3	205	$0.60 \cdot 10^{28}$
\mathbf{R}	115.8	0.95	6.1	1.7	130	$0.58\cdot 10^{28}$
\mathbf{Q}	130.1	0.64	7.2	3.4	110	$1.05\cdot 10^{28}$

става. В многокомпонентной системе имеют место различные механизмы рассеяния электронов: электрон-фононное и электрон-магнонное взаимодействие (в случае магнитоупорядоченных материалов), межзонное *s-d* рассеяние Мотта и рассеяние на дефектах решетки. Более того, в исследованиях [137, 142] утверждается, что эффекты, подобные эффекту Кондо, существуют и для группы сплавов AlCoCrFeNi. Мы также наблюдаем похожую особенность для изученных сплавов в виде незначительного локального минимума на кривых сопротивления ниже 15 K, см. рис. 6.28. Поскольку изменения удельного сопротивления при низких температурах составляют менее 0.5 %, т.е. чуть выше погрешности, эффект Кондо был исключен из дальнейшего рассмотрения. Для того чтобы извлечь информацию об электронной структуре изученных сплавов, экспериментальные данные по проводимости были описаны в рамках стандартной теории проводимости [187], но с учетом магнитного и моттовского вкладов; для подгонки $\rho(T)$ была применена следующая формула:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{BG} + BT^2 - CT^3, \tag{6.17}$$

где ρ_0 - остаточное сопротивление, обусловленное статическими дефектами решетки и неконтролируемыми примесями, второй член ρ_{BG} описывает рассеяние электронов проводимости на акустических колебаниях решетки (стандартная модель Блоха–Грюнайзена, формула 6.2), третий - магнонный вклад, а последний - вклад сопротивления, обусловленный *s*-*d* межзонным рассеянием Мотта; Θ - характеристическая температура Дебая, а *A* - константа, определяемая формулой 2.5.

Из результатов аппроксимации $\rho(T)$ следует, см. коэффициенты в таблице 6.5, что все сплавы AlCrCoFeNi имеют большое остаточное сопротивление, ρ_0 , что естественно в столь сильно дефектной кристаллической структуре. Вклад ρ_0 в общее сопротивление очень значителен; он составляет более порядка 70 % при комнатной температуре. Для исследованных образцов ВЭС были обнаружены относительно пониженные характеристические температуры Дебая по сравнению с нержавеющими сталями [484]. Это ожидаемо, поскольку эквимолярный сплав AlCoCrFeNi имеет низкие значения твердости [136]. В зависимости от термической обработки ВЭС параметр Θ_D , как было обнаружено, уменьшается в два раза от образцов Н к Q. Согласно проведенному рентгеноструктурному анализу, для гомогенизированного сплава преобладает ГЦК твердый раствор, тогда как в закаленном образце доминирует ОЦК, что объясняет эти заметные изменения в температурах Дебая. Вариации в кристаллической структуре и химическом составе формируемых твердых раствовров ГЦК / ОЦК естественным образом приводят смещению фононного спектра как в мягкую, так и жесткую сторону, как это было выявлено на примере серии подобных твердых растворов CrFeCoNi, CrCoNi, CrFeNi, FeCoNi, MnCoNi, MnFeNi и CoNi, см работы [485, 486]. Отметим, что абсолютные значения Θ_D , определенные как из данных по сопротивлению, так и из данных по тепловому расширению, рис. 6.27, абсолютно одинаковы. Это означает, что процедуры подгонки, примененные для аппроксимации данных, верны.

Изменения фазового состава ВЭС также изменяют их магнитные свойства. Как следует из табл. 6.5, что магнитный вклад (В) в сопротивление сплавов значительно увеличивается от составов с высоким содержанием ГЦК к составам на основе ОЦК. Как мы увидим позже, намагниченность сплавов в основном определяется ОЦК-фазой. Рассеяние Мотта (С) также увеличивается с увеличением доли ОЦК-фазы в сплавах. Видно, что поведение обоих параметров, В и С, коррелирует. Хорошо известно, что вклад Мотта пропорционален плотности электронных состояний на уровне Ферми (DOS), см. формулу 6.12. В случае магнитоупорядоченных *d*-металлов или сплавов часто наблюдается повышенная DOS, и поэтому s-d рассеяние Мотта должно быть более выраженным для магнитных материалов. Поскольку ОЦК-фаза демонстрирует гораздо более сильный ферромагнетизм, чем ГЦК-фаза, значения DOS для твердого раствора ОЦК предполагаются высокими. Таким образом, увеличение вклада Мотта будет пропорционально доле ОЦК, что, по-видимому и имеет место для данного ВЭС. Другой важной характеристикой изученных сплавов, определенной из данных по сопротивлению, является плотность носителей заряда n_e . Было обнаружено, что значения n_e увеличиваются от образца Н к образцу Q, см. таблицу 6.5. Порядок величины n_e сопоставим с таковым для чистых металлов и обычных металлических сплавов, т.е. типовых металлических проводников. Аналогичный вывод сделали был сделан в работе Као и др. [142], тогда как Чоу и соавторы для ВЭС AlCrFeCoNi предположили полуметаллическое поведение [137].

Как уже упоминалось выше, в рассматриваемых материалах при повышенных температурах происходят процессы термической релаксации. В связи с этим обстоятельством, для получения равновесных данных по теплопроводности и аккуратных значений положений фазовых переходов теплофизические характеристики, такие как температуропроводность, теплопроводность, удельная теплоемкость и теплопроводность, были определены только для гомогенизированного образца Н. Температурные зависимости этих параметров показаны на рис. 6.29. Из графиков видно, что в диапазоне исследованных температур имеются две аномалии при T = 900 K и T = 1235 K. Оба фазовых перехода также были подтверждены измерениями ДСК и КТР, происходящими



Рисунок 6.29 – Температурные изменения теплофизических характеристик, определенных из измерений методом лазерной вспышки для образца Н: температуропроводность (а), удельная теплоемкость при постоянном давлении (b) и теплопроводность. Т_С и Т_{tr} обсуждаются в тексте. Пунктирная линия на панели b — это значение Дюлонга-Пти, 3R. Треугольники - данные работы [137]. Вставка на панели с показывает температурную зависимость остаточного числа Лоренца для сплава

при тех же температурах, см. график 6.26. Согласно этим наблюдениям, аномалия при 900 К соответствует точке Кюри материала, а другая вызвана распадом сигма-фазы.

Температурная зависимость удельной теплоемкости сплава AlCrCoFeNi демонстрирует λ -подобный пик около 900 К и скачок С_p при 1235 К. Таким образом, мы приходим к выводу, что магнитная аномалия является фазовым переходом второго рода, тогда как последняя является фазовым переходом первого рода. Кроме того, абсолютные значения экспериментального С_p заметно выше ожидаемых из закона Дюлонга-Пти. Этот закон учитывает только гармонические колебания решетки в твердом теле, и поэтому такое расхождение ожидаемо. Рассматриваемые сплавы являются магнитными металлическими проводниками, и их кристаллические структуры сильно искажены. Следовательно, существуют дополнительные электронные, магнитные, ангармонические вклады в общую теплоемкость.

Зависимости $C_p(T) \lambda(T)$, представленные на рис. 6.29, не выявили никаких особенностей вблизи 800 К в пределах погрешности измерения. Вероятно, точность задействованного прибора (Netzsch LFA 457) недостаточна для обнаружения слишком тонких эффектов, подобных образованию сигма-фазы, выявленному при анализе КТР. Таким образом, можно утверждать, что выделение σ -фазы, вероятно, является очень медленным диффузионным процессом, как об этом предполагалось ранее [140].

Как известно, для металлических проводников электрическое сопротивление (ρ) и электронный вклад в теплопроводность (λ_e) связаны через соотношение Видемана-Франца 2.12. Следует отметить, что полная в случае сплава AlCrCoFeNi его экспериментальная теплопроводность (λ_{exp}) представляет собой сумму различных вкладов от электронов (λ_e), фононов (λ_{ph}), магнонов (λ_{maq}) и т. д. В общем случае ее можно выразить уравнением: $\lambda_{exp} = \lambda_e + \lambda_{ph} + \lambda_{mag} + \dots$ В силу присутствия множества вкладов, для данной системы трудно вычленить их индивидуальные значения через ур-е 2.12. Здесь мы можем говорить только об электронном вкладе λ_e и его относительном соотношении к общей теплопроводности. Анализ полученного набора данных при комнатной температуре показал, что вклад электронов в λ_e составляет более 50 %, а расчетное значение экспериментального числа Лоренца составляет около $4.5 \cdot 10^{-8}$ (Вт-ОмК⁻²). Для того чтобы применить закон Видемана-Франца в расширенном диапазоне температур, данные по электрическому сопротивлению для ВЭС были экстраполированы линейной функцией до 700 К. Мы используем такую экстраполяцию данных в силу того факта, что ход электрического сопротивления фактически линейный выше температуры Дебая, см. рис. 6.28. Однако такой подход приемлем только для первичной оценки результатов. Относительное число Лоренца, L/L_0 , рассчитанное в диапазоне 300–700 К, показано на вставке рис. 6.28. L/L_0 стремится к 1, т.е. нормальному значению для металла, с увеличением температуры, достигая значения 1.4 уже при 700 К.

Полученное число Лоренца в данном ВЭС оказывается близким к типичному значению для многих чистых d-переходных металлов, высоколегированных сталей и многокомпонентных сплавов [4, 73, 473]. Согласно полученному результату, мы констатируем, что рассматриваемый ВЭС относится к классу типовых металлов. Отметим, что значения L/L_0 , оцененные в данной работе, существенно отличаются от результата, полученного в работе [137] для аналогичной системы. По нашему мнению, основной причиной расхождения результатов являются различные методы подготовки образцов, что очередной раз подчеркивает особую специфику структурообразования ВЭС по отношению к классическим сплавам.



Рисунок 6.30 – Температурные зависимости намагниченности образцов сплавов AlCoCrFeNi, полученных разными способами. Символы на кривых относятся к сплавам, синтезированным разными способами, описанными в тексте. Измерения выполнены по вибрационной методике VSM в магнитном поле 1 Тл

Далее обратимся к анализу магнитных свойств образцов ВЭС AlCrFeCoNi. Низ-

котемпературные магнитные измерения мы проводили на приборе VSM CFS-9T Cryogenic Limited, используя вибрационный метод. На рис. 6.30 и рис. 6.31 показаны температурные и изотермические намагниченности изученных сплавов, измеренные при 300 К и 4 К. Все образцы представляют собой магнитомягкие материалы, их коэрцитивная сила H_c варьируются в интервале 60–160 Э. При этом намагниченность насыщения М_s принимает относительно не высокие значения даже в области криогенных температур. Диапазон M_s при комнатной температуре для сплавов составляет от 15 до 54 эме/г. Наиболее высокие значения намагниченности соответствуют негомогенизированным образцам (A, Q и R), тогда как самые низкие принадлежат образцу Н. Принимая во внимание результаты дифракционного анализа, см. таблицу 6.3, обсудим причины наблюдаемого поведения. Мы видим, что ГЦК твердый раствор доминирует только для Н-сплава, в то время как другие имеют структуры на основе ОЦК. Очевидно, что магнитные свойства ВЭС в основном определяются ОЦК-фазой, и они сильно зависят от типа термической обработки, используемой для подготовки образца. Но это не означает, что ГЦК-фаза не проявляет магнитного упорядочения. С другой стороны, в системе мы идентифицировали только один магнитный переход. Можно предположить, такой сценарий, например, что ГЦК-фаза является антиферромагнитной. В этом случае ее магнитные превращения вряд ли будут обнаружены из-за сильного ферромагнитного сигнала от ОЦК-фазы. Поскольку мы имеем дело с сложной смесью обеих фаз, выделение их индивидуальных вкладов из полученных данных представляет собой некорректную задачу, решение которой требует отдельного исследования.



Рисунок 6.31 – Петли гистерезиса для образцов сплавов AlCoCrFeNi, полученных разными способами. Символы на кривых относятся к сплавам, синтезированным разными способами, описанными в тексте. Измерения выполнены по вибрационной методике VSM

Положение точки Кюри в изученной системе было установлено косвенными методами исходя из ряда общих соображений. Для подтверждения полученных результатов были проведены высокотемпературные магнитные измерения образцов BЭC AlCoCrFeNi на разработанной нами экспериментальной установке, работающей по принципу весов Фарадея. Ключевой особенностью разработанной установки является измерительная система, реализованная на высокочувствительных константановых тензометрических датчиках типа N2A-06-T007R-350, что позволяет проводить измерения в широком диапазоне значений намагниченности (магнитной восприимчивости). Детектор действующей со стороны магнитного поля на образец силы реализован в виде классической компенсационной схемы из четырех тензорезисторов (мост Уитстона), закрепленных на упругом блоке, на котором жестко зафиксирован держатель образца. Сам держатель изготовлен из тонкого молибденового стержня, удерживающего капсулу с образцом. В качестве капсул для образцов используются тигли из ВеО. Масса образца составляет около 1–2 г. Чувствительность весов, как показала их калибровка, составляет около 0.001 электромагнитных единиц (э.м.е.). Прибор был откалиброван по ряду чистых веществ, таких как Gd, Ni, Bi и соединения ErMnO₃. В качестве эталонного образца мы использовали соль Мора (NH₄)₂Fe(SO₄)₂.6H₂O). Согласно калибровке, погрешность определения магнитной восприимчивости составляет менее 5 %, а для определения температуры она находится на уровне ± 5К. Прибор предназначен для измерения магнитной восприимчивости твердых и жидких материалов в диапазоне температур 300–1500 К и магнитных полей до 1.5 Тл. Оборудование позволяет проводить эксперименты в инертной атмосфере (гелий или аргон) или в вакууме. Магнитометр полностью автоматизирован: управление, контроль и сбор данных осуществляются с помощью программы, созданной с помощью программного обеспечения LabVIEW. Прибор включен в реестр приборов центра коллективного пользования "Урал-М" ИМЕТ УрО РАН (http://ural-m.uran.ru/).

Высокотемпературная намагниченность образцов ВЭС AlCoCrFeNi была измерена в изотермическом режиме: шаг сканирования составил около 5 K, время экспозиции на каждой температуре составляло 3 мин. Измерения проводились в режиме нагрева и последующего охлаждения; магнитное поле было выбрано равным 0.5 Tл. Результаты представлены на рисунке 6.32. Прямые магнитные измерения с высокой точностью подтвердили полученное косвенными измерениями значение температуры Кюри в пределах заявленной погрешности методики, $T_c \simeq 900$ К. В магнитоупорядоченном состоянии образец демонстрирует сложную температурную зависимость, нехарактерную для обычного ферромагнетика. Выявлено резкое увеличение намагниченности вблизи комнатной температуры. Также, имеет место сильный температурный гистерезис, что, скорее всего, обусловлено эффектами магнитной "памяти" из-за наличия заметного магнитного гистерезиса. Отметим, что коэрцитивная сила в AlCoCrFeNi составляет порядка 160 Э, что и отражается в наличии столь сильного температурного гистерезиса свойства ниже



Рисунок 6.32 – Высокотемпературная намагниченность чистого никеля и гомогенизированного ВЭС AlCrCoFeNi. Измерения выполнены по методике Фарадея в поле 0.5 Тл

точки Кюри.

Резюмируя полученные для ВЭС AlCoCrFeNi можно отметить некоторые важные особенности. Структурное состояние в данной системе чрезвычайно зависит от выбора условий синтеза. Равновесное состояние в этом классе материалов, по-видимому, требует более продолжительных термо-временных экспозиций, что в последствии было учтено при анализе смежного ВЭС AlCoCrFeNiMn (см. следующий параграф), для которого термическая обработка проводилась в течение 500 часов, т.е. десятикратное увеличение экспозиции. Сочетание простых и довольно распространенных экспериментальных методик, таких как ДСК, ТГ, дилатометрия позволяет с достаточной достоверностью идентифицировать весь возможный набор структурных / фазовых превращений, например локализовать область существования σ -фазы. Проведенный анализ теплофизических и электронных транспортных свойств выявляет, применение классических моделей физики / химии твердого тела для случая комплексных систем такого рода является вполне приемлемым, позволяя извлекать адекватную информацию о природе этих материалов.

6.4.2 Система AlCoCrFeNiMn

Одним из наиболее изученных ВЭС из семейства сплавов Кантора является AlCoCrFeNi, а собственно центральный представитель этого класса - состав CoCrFeNiMn. Отсюда представляется очевидным включение в состав ранее рассмотренной системы AlCoCrFeNi марганца как химически сродного элемента. Влияние марганца на структурообразование, термическую стабильность и свойства практически не изучено, имеются лишь единичные исследования [487–489], рассматривающие область не эквиатомных составов. Собственно комплексный анализ эквиатомного сплава AlCoCrFeNiMn ранее не проводился. Для восполнения имеющегося пробела нами было проведено комплексное исследование ВЭС AlCoCrFeNiMn, изучен его фазовый состав и термическая стабиль-



Рисунок 6.33 – Рентгеновские дифрактограммы образцов AlCoCrFeNiMn, приготовленных в разных условиях: (а) литые, изготовленные методом дуговой плавки; (б) гомогенизированные образцы после изотермического отжига при T = 1400 К в течение 500 часов и последующей закалки в воду

ность при разных температурах и временах экспозиции до 500 часов, акцентируя особое внимание образованию σ-фазы, а также проводим сравнительный анализ с ранее изученной системой AlCoCrFeNi.

Образцы сплава AlCoCrFeNiMn были получены электродуговым сплавлением (as-cast) и затем один из слитков был гомогенизирован при температуре 1400 К в течение 500 часов. Исходный литой сплав, полученный методом дуговой плавки, представляет собой смесь двух фаз: ОЦК-фазы ($\approx 20\%$) с пространственной группой $Im\overline{3}m$ и ГЦК-фазы ($\approx 80\%$) с пространственной группой $Fm\overline{3}m$ (см. рис. 6.33). Гомогенизированный образец представлял собой смесь фаз упорядоченного ОЦК твердого раствора ОЦК# (ВСС#) и интерметаллического соединения с тетрагональной структурой (σ -фаза). Анализ рентгеновской дифракции показывает, что отожженный при 1400 К образец, представляет собой смесь σ -фазы ($\approx 35\%$) и упорядоченного ОЦК# твердого раствора ($\approx 65\%$), о чем указывает малоинтенсивный пик при 2 θ = 30.5°, индексируемый как плоскость {100}. Такую ситуацию, согласно работам [489–491], можно интерпретировать как упорядочение ОЦК фазы.

Микроструктура отожженного образца представлена на рис. 6.34. Согласно локальному EDX-анализу, темные области на снимках обогащены Ni и Co, а светлые богаты Fe и Cr. Принимая во внимание, что σ-фаза обычно образуется в бинарных хромсодержащих сплавах, мы утверждаем, что светлые и темные области соответствуют σ -фазе и ОЦК# (ВСС#) фазе соответственно. Отметим, что характерный размер вкраплений выделившейся σ -фазы составляет около 20-30 мкм. Существенный размер выделений вторичной фазы можно рассматривать как косвенный признак завершенных процессов рекристаллизации материала, т.е. здесь мы имеем дело с ВЭС в более менее равновесном состоянии.



Рисунок 6.34 – Микроструктура сплава AlCoCrFeNiMn, гомогенизированного при T = 1400 К в течение 500 часов. Обозначение на изображениях: BCC# - упорядоченный ОЦК твердый раствор, σ - сигма фаза

Термический анализ литого сплава выявляет на нагревании твердофазную реакцию при 1220 К (рис. 6.35), которая фиксируется на охлаждении при температуре примерно 1120 К, т.е. имеет место переохлаждение на 100 К. Из чего можно судить, что наблюдаемое превращение является обратимым. Его природа, вероятно, связана с выделением или распадом σ -фазы при циклировании нагрев - охлаждение; ниже мы подробно обсудим природу этого процесса.

Еще одной интересной особенностью данного ВЭС является довольно узкий интервал плавления, который составляет всего около 30 градусов; температура солидуса - 1560 K, а ликвидуса — 1595 K. Полученная температура плавления в сплаве AlCoCr-FeNiMn заметно ниже, чем в сплаве AlCoCrFeNi [9]. Этот результат кажется вполне разумным, поскольку мы частично заменяем тугоплавкий хром ($T_{\rm m} = 2130$ K) более легкоплавким марганцем ($T_{\rm m} = 1517$ K).

Стоит отметить, что по крайней мере два перехода не удалось обнаружить в рамках стандартной схемы дифференциального термического анализа: точка Кюри и низкотемпературная граница интервала стабильности σ -фазы. Действительно, исследуемый сплав является сильным магнитным материалом, который взаимодействует с постоянным магнитом, и поэтому точка Кюри, очевидно, выше комнатной температуры. Таким образом, мы ожидали обнаружить этот переход как гравиметрическим, так и термическим анализом. Сканирование сплава при различных скоростях охлаждения/нагрева не выявляет обнаруживаемых эффектов, которые можно было бы интерпретировать как магнитный переход. Только прямые высокотемпературные магнитные измерения позволили нам определить температуру Кюри в данном сплаве; эти результаты будут рассмотрены ниже.

Образование σ -фазы в AlCoCrFeNiMn при низких температурах является ожидаемым, принимая во внимание результаты дифракционного анализа (рис. 6.33b) и поведение подобных ВЭС [9, 487–489]. Вероятной причиной, по которой мы не наблюдаем этот переход, является то, что выделение σ -фазы в подобных ВЭС является диффузионно-подобным процессом, который проявляется на границах зерен [125, 151, 481]. В результате доля σ -фазы монотонно увеличивается как с ростом температуры, так и с увеличением времени экспозиции, и поэтому ее образование трудно обнаружить методом ДСК. Однако такие процессы заметно влияют на тепловое расширение. С этой целью были прведены дилатометрические измерения в широком диапазоне температур, чтобы обнаружить эффекты от образования σ -фазы.

Температурная зависимость коэффициента термического расширения α_L для ВЭС AlCoCrFeNiMn представлена на рис. 6.36; для сравнения представлена аналогичная зависимость для AlCoCrFeNi. Мы видим, что поведение КТР для обоих сплавов очень схоже, и их особенности, вероятно, имеют одинаковое происхождение. Резкий рост α_L , обнаруженный при 1230 K в сплаве AlCoCrFeNiMn, связан с распадом σ -фазы. В случае ВЭС AlCoCrFeNi это происходит при 1250 K [9]. Другая аномалия на КТР проявляется как излом на $\alpha_L(T)$, наблюдаемый при 800 K. Эта особенность для обоих сплавов лучше видна на увеличенном фрагменте графика (см. вставку на рис. 6.36). Обратим внимание, что резких изменений свойств не наблюдается: оба ВЭС быстро расширяются выше определенных температур. Мы предполагаем, что аномалия в сплаве AlCoCrFeNiMn может быть интерпретирована как низкотемпературный предел существования σ -фазы.



Рисунок 6.35 – Термограмма сплава AlCoCrFeNiMn, гомогенизированного при T = 1400 К в течение 500 часов



Рисунок 6.36 – Коэффициенты линейного температурного расширения α_L сплавов AlCoCrFeNi и AlCoCrFeNiMn в зависимости от температуры

Чтобы интерпретировать происхождение фазового превращения в интервале 1220 - 1120 К, мы получили образец в этих термических условия путем отжига литого сплава при температуре 1200 К в течение 50 ч с последующей закалкой в воду. Выбор условий опирался на результаты ДСК в предположении, что верхняя граница существования предполагаемой σ -фазы находится при 1220 К; т.е. температура отжига немного ниже ожидаемой температуры распада σ -фазы, выявленной с помощью ДСК (рис. 6.35). Для подтверждения этой гипотезы и выяснения фазовых переходов в сплаве AlCoCrFeNiMn мы исследовали структуру нескольких образцов, отожженных при разных температурах (рис. 6.37). Сначала мы отожгли сплав при T = 1200 К в течение 50 часов, а затем закалили его в воду. Приготовленный таким образом образец содержит упорядоченные ОЦК# (\approx 73%) и ГЦК (\approx 20%), а также небольшое количество σ -фазы (\approx 7%), см. рис. 6.37а.

На следующем этапе тот же образец отжигали при 673 К в течение длительного времени (50 - 250 ч) для получения равновесного состояния, т.е. температура отжига несколько ниже температуры, соответствующей аномалии, обнаруженной в дилатометрическом эксперименте (рис. 6.36). В процессе отжига при T = 673 К количество σ -фазы уменьшается (до 1% после 200 часов) и она полностью исчезает после 250-часового отжига (рис. 6.37d). Таким образом, мы приходим к выводу, что низкотемпературный предел существования σ -фазы в данной системе составляет около 800 К.

В процессе отжига также изменяется соотношение кубических фаз и их структурное состояние. После 200-часового отжига содержание ГЦК-фазы увеличивается до 33 %, а содержание упорядоченной ОЦК#-фазы уменьшается до 66%. Длительный отжиг в течение 250 часов приводит к значительному уменьшению количества ГЦКфазы (≈ 12%) и образованию неупорядоченной ОЦК-фазы. Дифракционная картина



Рисунок 6.37 – Рентгеновские дифракционные картины сплава AlCrCoFeNiMn при различном времени отжига, демонстрирующие распад σ-фазы. Сверху вниз: образец, отожженный при 1200 К в течение 50 часов, а затем закаленный в воду до комнатной температуры, тот же образец, экспонированный при 673 К в течение 50 часов, 200 часов и 250 часов соответственно. На вставках показано расщепление пиков



Рисунок 6.38 – Снимки СЭМ сплава AlCrCoFeNiMn, отожженного при T = 673 К в течение 250 часов. Буквами на рисунке обозначены: А - упорядоченная ОЦК# фаза, В — ГЦК фаза, С — неупорядоченная ОЦК фаза

на рис. 6.37d показывает, что пики {110}, {200}, {211} и {310} имеют двойное расщепление. На вставках рис. 6.37d показаны увеличенные фрагменты дифракционных картин, на которых отчетливо видна двухпиковая структура брэгговских рефлексов. Структурные расчеты подтверждают сосуществование в образце (наряду с ГЦК фазой) упорядоченной ОЦК# фазы с параметром элементарной ячейки a = 2.893 Å ($\approx 68\%$) и неупорядоченной ОЦК фазы с меньшим параметром a = 2.8809 Å ($\approx 20\%$).

Таким образом, согласно рентгеноструктурному анализу, конечное структурное состояние сплава AlCoCrFeNiMn после длительного отжига при T = 673 K представляет собой смесь трех фаз: упорядоченной ОЦК#, неупорядоченной ОЦК и ГЦК. Микроструктура образцов представлена на рис. 6.38. Снимки СЭМ подтверждают наличие трех структур в образце. Согласно локальным сканам EDX, основная фаза (темно-серые области, отмеченные A) обогащена Ni, Co и Al. Очевидно, что эта фаза соответствует структуре ОЦК#, поскольку эта фаза является доминирующей согласно рентгенодифракционному анализу. Серые поля (отмеченные C) показывают равномерное распределение элементов, в то время как светлые области (отмеченные B) обогащены FeCr. Для идентификации этих фаз будем иметь в виду следующие выводы. В подобных ВЭС [9, 140] избыточное количество железа и хрома обычно демонстрирует только твердые растворы ГЦК, но не ОЦК. Исходя из этого, мы утверждаем, что серые поля на микрофотографии, вероятно, соответствуют неупорядоченному раствору ОЦК, а светлые области, следовательно, соответствуют фазе ГЦК.

Как показал термический анализ ВЭС AlCrCoFeNiMn, некоторые фазовые переходы в системе можно легко обнаружить при непрерывном нагреве/охлаждении с относительно высокой скоростью. Очевидно, что для определения других превращений в сплаве необходимо использовать другие методики. В этом контексте удобно использовать метод лазерной вспышки, который дает комплексную информацию о температуропроводности *a* и теплоемкости C_p системы. Далее, имея дополнительные данные о плотности, теплопроводность λ материала можно рассчитать с помощью соотношения $\lambda = a\rho C_p$. Полученные таким образом результаты (использовали прибор Netzsch LFA 457) проиллюстрированы на рис. 6.39(a,b). Температурные зависимости как для удельной теплоемкости, так и для теплопроводности выявляют фазовые переходы при 540 K, 820 K и 1230 K. Все эти температуры определены с неопределенностью \pm 10 K, поскольку измерения проводились в ступенчатом режиме. Мы должны учитывать этот факт при сравнении результатов, полученных разными методами. Аномалия при 540 K, вероятно, соответствует точке Кюри сплава; далее это предположение подтверждается прямыми высокотемпературными магнитными измерениями (см. результаты ниже). Переходы при 820 K и 1230 K, вероятно, соответствуют нижнему и верхнему пределам температуры существования σ -фазы. Обе температуры удовлетворительно коррелируют со значениями, полученными в экспериментах по KTP, см. рис. 6.36.



Рисунок 6.39 – Удельная теплоемкость (a) и теплопроводность (b) сплава AlCrCoFeNiMn как функции температуры. Горизонтальная линия на панели (a) представляет значение Дюлонга-Пти (3R = 24.94 Дж/(моль·K))

Для гомогенизированных (отожженных) образцов были выполнены исследования электропроводности и магнитных свойств вибрационным и контактным методами, соответственно, на приборе VSM CFS-9T Cryogenic Limited. Петли намагничивания, измеренные при 300 K и 4 K, показаны на рис. 6.40a. Из результатов следует, что при всех температурах ниже точки Кюри сплав AlCrCoFeNiMn является сверхмягким ферромагнитным материалом, коэрцитивная сила которого не превышает 5 Э. Намагниченность насыщения M_s принимает значения от 50 до 63 эме/г в диапазоне 4 – 300 K. Отметим, что BЭC AlCoCrFeNi демонстрирует сопоставимые значения намагниченности, а его коэрцитивная сила составляет более 60 Э [9]. Оба сплава имеют схожую структуру, которая состоит из смеси ОЦК и ГЦК фаз, поэтому можно предложить следующую интерпретацию снижения коэрцитивной силы в BЭC, содержащем Mn. Добавление шестого элемента увеличивает энтропию и сложность системы и обеспечивает образование более неупорядоченных кристаллических структур. Высокая плотность структурных дефектов в таких фазах, вероятно, препятствует анизотропным эффектам. Тем не менее, это довольно комплексный вопрос, требующий отдельного исследования.



Рисунок 6.40 – Изотермы m(B) (a) и температурная зависимость намагниченности в поле 10 кЭ (b) для отожженного ВЭС AlCrCoMnFeNi. Вставка на панели (b) показывает первую производную dm/dt

Температурные зависимости намагниченности, измеренные при различных приложенных магнитных полях, показывают немонотонное поведение (см. типичную кривую при 10 кЭ на рис. 6.40b). Существует по крайней мере два температурных участка с различной кривизной. Первый лежит в диапазоне от комнатной температуры до примерно 70 К, а другой появляется ниже 70 К. Обе области на температурной зависимости можно легко выделить с помощью кривой производной намагниченности dm/dT, см. вставку на рис. 6.40а. Отклонение в зависимости намагниченности, обнаруженное ниже 70 К, должно быть связано с магнитными превращениями в сплаве. Изученный ВЭС состоит из двух фаз, которые обладают различными магнитными свойствами. Как ранее сообщалось в [142], твердые растворы ОЦК, образованные в ВЭС на основе 3dметаллов, являются сильными ферромагнитными фазами с высокими точками Кюри, в то время как ГЦК являются парамагнетиками при комнатных температурах. Весьма вероятно, что ГЦК фазы также могут обладать магнитным порядком при криогенных температурах. Однако из полученных результатов мы видим, что существенных изменений в магнитных свойствах сплава ниже 70 К не происходит, возникают лишь некоторые отклонения в температурных зависимостях намагниченности. Этот факт может быть интерпретирован как возникновение антиферромагнитной или слабой ферримагнитной фазы, которая вносит слишком малый вклад в общую намагниченность. В любом случае, для подтверждения этого вывода необходимо приготовить чистую ГЦК-фазу и непосредственно исследовать ее магнитные свойства.

Для определения точки Кюри в AlCoCrFeNiMn мы измерили намагниченность



Рисунок 6.41 – Высокотемпературная намагниченность как функция температуры гомогенизированного ВЭС AlCrCoFeNiMn, определенная по методике Фарадея

при высокой температуре с помощью весов Фарадея [492], см. рис. 6.41. Сплав претерпевает магнитный фазовый переход при 550 K, который можно отнести к температуре Кюри. При охлаждении переход происходит при той же температуре, что означает отсутствие эффекта переохлаждения. Такое поведение указывает на то, что мы имеем дело с фазовым переходом второго рода. Незначительный термический гистерезис на кривых намагничивания, наблюдаемый выше точки Кюри, подтверждает, что сплав имеет незначительную коэрцитивную силу (H_c < 10 Э), и поэтому его магнитная предыстория не имеет значения для таких магнитных измерений.

Как известно, многие ВЭС демонстрируют интересный электронный транспорт из-за их сложной кристаллической структуры. В случае сплава AlCoCrFeNiMn мы также видим необычную температурную зависимость электрического сопротивления (рис. 6.42a). Кривую можно разделить на две области: между 300 К и 70 К и ниже 70 К. Первый сегмент имеет отрицательную кривизну с минимумом около 100 К. Другой имеет положительную кривизну с максимумом около 50 К. Положение пика соответствует магнитному переходу, обнаруженному в низкотемпературных намагничиваниях. Существование пика сопротивления вблизи магнитного фазового перехода является типичным явлением для многих магнитных систем. Другим признаком магнитного перехода является резкое падение значений сопротивления ниже 50 К. Вероятно, длина свободного пробега электронов резко увеличивается, когда происходит магнитное упорядочение в данной системе. Сплав AlCoCrFeNiMn показывает сложную зависимость сопротивления от температуры из-за множества факторов, которые вносят вклад в общее удельное сопротивление сплава. В этом материале имеют место электрон-фононный, межзонный, магнонный, ангармонический и другие механизмы рассеяния. Очевидно, что экспериментальные данные могут быть адекватно описаны в рамках классических (стандартных) моделей только слишком далеко от любых фазовых переходов. Фазовый переход в сплаве происходит примерно при 50 К, поэтому температурный интервал для подгонки

242

должен быть смещен как минимум на 100 К. Для извлечения некоторых электронных параметров мы подгоняем данные по сопротивлению в диапазоне от 300 К до 150 К, используя следующее уравнение 6.17. Наилучшее соответствие (рис. 6.42a) было получено с коэффициентами, указанными в таблице 6.6; аппроксимирующая кривая представлена на рис. 6.42 и демонстрирует хорошее согласие с экспериментальными данными. Видно, что остаточное сопротивление составляет около 70 % от общего сопротивления, что подтверждает неупорядоченную кристаллическую структуру ВЭС AlCoCrFeNiMn. При этом число электронов проводимости n_e в этом сплаве имеет тот же порядок, что и для обычных металлических сплавов или чистых металлов.



Рисунок 6.42 – (а) Температурная зависимость удельного сопротивления в сплаве AlCrCoMnFeNi. Синие точки представляют экспериментальные данные, а красная кривая — аппроксимация данных в диапазоне 150-300 К с помощью уравнения 6.17; (b) Температурная зависимость относительного числа Лоренца L/L_0 в сплавах AlCrCoFeNi и AlCrCoMnFeNi

Как уже было показано выше на примере некоторых комплексных систем, электропроводность и электронная теплопроводность вполне удовлетворительно следуют закону Видемана-Франца (W-F), $\lambda e/\sigma = L_0 T (L_0 = 2.445 \cdot 10^{-8} \text{ Bt} \cdot \text{OmK}^{-2})$. Экспериментальные данные обычно описываются с помощью следующего уравнения $\lambda_{\exp}/\sigma = LT$, где L — переменная, известная как экспериментальное число Лоренца. Сравнивая оба значения числа Лоренца и предполагая, что полная (экспериментальная) проводимость λ_{\exp} представляет собой сумму $\lambda_e + \lambda_{ph}$, можно извлечь электронную и решеточную (фононную) компоненты из экспериментальной теплопроводности. Обратим внимание, что это грубый подход, который не включает магнитные, ангармонические и другие члены, но он может быть приемлемым для хороших металлических проводников, т. е. в случае, когда число электронов проводимости n_e больше 10^{27} м⁻³. Мы видим, что сплав AlCoCrFeNiMn соответствует этому критерию для данного класса материалов.

Чтобы вычислить экспериментальное число Лоренца выше комнатных температур, нам необходимо экстраполировать данные по сопротивлению с помощью уравне-

Таблица 6.6 – Параметры уравнения (6.17), обеспечивающие наилучшее соответствие эксперименту по сопротивлению для отожженного сплава AlCoCrFeNiMn. Аналогичные данные для гомогенизированного сплава AlCoCrFeNi (образец H, см. Табл.6.5.) представлены для сравнения

sample	$\rho_0, \mu Ohm \cdot cm$	$A\cdot 10^4$	$B\cdot 10^{13}$	$C\cdot 10^{15}$	Θ_D, \mathbf{K}	n_e, m^{-3}
AlCoCrFeNi	96.6	0.93	3.2	0.3	205	$0.6\cdot 10^{28}$
${ m AlCoCrFeNiMn}$	83.1	0.03	5.5	0.1	240	$1.3\cdot 10^{30}$

ния (6.17) до 550 К. Эти экстраполированные значения и экспериментальная теплопроводность позволяют нам оценить температурную зависимость относительного числа Лоренца L/L_0 при повышенных температурах, см. рис. 6.42b. График иллюстрирует результаты как для AlCoCrFeNi [9], так и для системы AlCoCrFeNiMn. Как видно, шестикомпонентный сплав показывает заметно сниженные значения L/L_0 по сравнению с пятикомпонентным. Стоит отметить, что этот параметр для BЭC AlCoCrFeNiMn очень близок к 1, что говорит о чисто электронном характере его теплопроводности. Подобная картина обычно наблюдается на сплавах с высокой проводимостью или чистых металлах, но не для многокомпонентной системы. Существует много причин, объясняющих эту особенность. Во-первых, сплав имеет крупнозернистую микроструктуру (рис. 6.38) из-за длительного гомогенизирующего отжига в течение 500 часов. После термической обработки сплав приобретает равновесное состояние с хорошо релаксированной кристаллической структурой. Во-вторых, ВЭС показывает сильно повышенное значение числа электронов проводимости $n_{\rm e}$, что сопоставимо с таковым для чистых металлов. В-третьих, химический состав шестикомпонентного сплава содержит пониженную долю алюминия. Этот элемент резко увеличивает электрическое сопротивление в ВЭС [137]. В сравнении с 3d-элементами, имеющими близкие атомные радиусы (0.124 - 0.129 нм), алюминий имеет увеличенный размер (0.143 нм). Следовательно, его введение на состав сплава должно вызывать наибольшие искажения в кристаллической структуре, образуя дополнительные центры рассеяния для электронов. В случае ВЭС AlCoCrFeNiMn эти эффекты, как и ожидается, будут менее выраженными из-за низкого содержания алюминия, что и наблюдается в эксперименте.

Резюмируя результаты, полученные для ВЭС AlCoCrFeNi и AlCoCrFeNiMn можно отметить следующие общие закономерности. Изученные высокоэнтропийные сплавы не являются однофазными твердыми растворами, как ранее сообщалось в литературе. Добавление шестого элемента (Mn) к сплаву AlCoCrFeNi увеличивает конфигурационную энтропию и химическую сложность системы, но не обеспечивает ни образования однофазного твердого раствора, ни приводит большей термической стабильности. Сплав имеет тенденцию распадаться на смесь нескольких фаз после умеренной термической обработки. Тем не менее, мы видим, что различная термовременная обработка позволяет получать данные материалы с различным структурным состоянием и, соответственно, с различными физическими свойствами. Длительный высокотемпературный отжиг в течение сотен часов обращает систему в термодинамически равновесное состояние, в котором сплав представляют собой смесь разнообразных ОЦК / ГЦК твердых растворов. Следовательно, энтропийный фактор не обеспечивает стабильности какоголибо однофазного твердого раствора в данных системах. Также мы фиксируем, что оба ВЭС AlCoCrFeNiMn и AlCoCrFeNi демонстрируют довольно неординарные структуру и физические свойства. Некоторые композиции, как следует из данных микроскопии, могут обладать наноструктурным состоянием. Этот довольно интересный результат требует отдельного изучения, поскольку наноразмерное состояние в этих системах достигается в результате длительного отжига, после которого обычно ожидается рекресталлизация материала и укрупнение зерна. Причины такого необычного поведения пока не ясны, а также в литературе отсутствует единое мнение по данному вопросу. Оба изученных сплава относятся к классу обычных металлических проводников с характеристиками, свойственными для многих мало- и сильнолегированных сталей. Полученные результаты полностью опровергают ранее дискутируемые в литературе предположения о возможном полупроводниковом типе данных материалов. Обе изученные системы AlCoCrFeNi и AlCoCrFeNiMn продемонстрировали интересные магнитомягкие свойства, относительно высокие точки Кюри. Общий анализ полученных экспериментальных данных позволил точно определить положение и тип фазовых переходов в сплавах во всем диапазоне температур от криогенных до точек плавления материалов. Экспериментальные данные по электронному транспорту описаны в рамках классических стандартных моделей, широко применяемых для традиционных сплавов и чистых металлов, что указывает на наличие множества общих аспектов между индивидуальным металлом и сложной смесью группы разнородных элементов - многокомпонентных твердых растворов.

6.5 ВЭС на базе лантаноидов, иттрия и скандия

В этом параграфе обсудим особенности высокоэнтропийных сплавов на базе тяжелых редкоземельных металлов, включающие химически сродные элементы скандий и иттрий. Как уже упоминалось выше этот класс систем разительным образом отличается от большинства ВЭС спецификой структурообразования, высокой фазовой стабильностью и чрезвычайно интересным магнетизмом. Учитывая особенности магнетизма РЗМ, их больших магнитных моментов и специфики кристаллической структуры высокоэнтропийных сплавов, такие многокомпонентные системы могут обладать неординарными электронными свойствами. Одна из ключевых особенностей этих систем, которая интересна как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения, – это наличие аномально большого магнетокалорического эффекта, обсуждение которого будет одной из ключевых тем дискуссии. Наличие нескольких РЗМ в одной кристаллической решетке может привести к целому спектру магнитных и спин-ориентационных переходов в широком диапазоне температур, что должно позитивно отразиться на магнетокалорических характеристиках материала. Здесь, помимо комплексного экспериментального анализа, мы будем также обращаться к результатам первопринципного моделирования для формирования более объективной и целостной картины относительно природы фазообразования и наблюдаемых свойств этих твердых растворов. В качестве объектов исследования мы отобрали три представителя класса РЗМ ВЭС: ScGdHo, см. раздел 6.5.1; ScGdTbDyHo, см. раздел 6.5.2 и YGdTbDyHo, см. раздел 6.5.3. Кроме того, в рамках данного параграфа отдельно обсудим особенности магнетокалорического эффекта в многокомпонентных редкоземельных системах, опираясь на результаты исследования группы "модельных" бинарных сплавов Gd-Sc и Mn-Sn, см. раздел 6.5.4.

6.5.1 Система ScGdHo

Многие исследования редкоземельных ВЭС выявляют их сложный магнетизм и интересный магнетокалорический эффект [154–161]. Комбинирование различных РЗМ позволяет в очень широких диапазонах регулировать их функциональные свойства, особенно в случае замещения немагнитными, но сродными металлами иттрием или скандием [493]. Заметим, что бинарные и высокоэнтропийные редкоземельные системы этого класса материалов являются среди наиболее популярных объектов для разнообразных исследований, в то время как среднеэнтропийные (три-четыре элемента в составе) сплавы до сих пор остаются вне рассмотрения. Следовательно, представляется разумным всесторонне проанализировать структуру и магнетизм в такого рода системах, содержащих скандий. Таким образом, целью данного исследования является синтез и изучение вопросов фазообразования, структуры, магнитных свойств и МКЭ на примере тройного сплава ScGdHo.

Как мы отмечали во введении, образование однофазного состояния в концентрированном редкоземельном сплаве не является очевидным фактом, имеют место ряд исключений. Отметим также, что рассматриваемый сплав содержит металлы с кардинально разными атомными радиусами, поэтому сегрегация элементов и образование нескольких фаз вполне вероятна. Таким образом, перед изготовлением данного сплава, содержащего скандий, и проведением его экспериментального исследования было бы полезно каким-то образом оценить склонность сплава к образованию однофазного твердого раствора.

Для этих целей проанализируем жидкую и твердую фазы в системе с помощью *ab initio* молекулярно-динамического моделирования. Указанные первопринципные расчеты были выполнены Балякиным И.А. с использованием теории функционала плотности, реализованной в пакете VASP [373]. Технические детали моделирования приведены в работе [19], а здесь мы остановимся только на обсуждении полученных результатов. Первое свойство, которое мы извлекаем из расчетов, — это плотность сплава при 1713 К. Для этого мы анализируем объем суперячейки как функцию среднего общего давления в системе. Равновесная плотность, оцененная таким образом, составляет 6375 кг/м³. Этот результат можно сравнить с плотностью, рассчитанной с помощью аддитивного подхода:

$$\rho^{-1} = \sum_{i=1}^{N_c} x_i \rho_i^{-1}, \tag{6.18}$$

где x_i — массовая доля i^{th} компонента. Используя это соотношение и экспериментальные данные для чистых Gd [494], Ho [495] и Sc [496], мы вычисляем аддитивную плотность сплава. Отклонение между идеальной плотностью смеси и полученной из расчетов AIMD не превышает 0.73 %. Это означает, что между элементами сплава нет специфических сильных взаимодействий.

Помимо анализа плотности системы, другой важной структурной характеристикой жидкой фазы, которую следует обсудить, являются парциальные функции радиального распределения атомов для всех компонентов системы. Данные функции для расплава ScGdHo при 1713 К показаны на левой панели рисунка 6.43. Мы видим, что радиальные функции для всех пар схожи; нет специфических предпиков или других структурных особенностей, указывающих на локальный атомный порядок в расплаве. Этот факт предполагает слабое химическое взаимодействие между элементами и равномерное взаимное распределение компонентов сплава в пространстве. Чтобы количественно охарактеризовать локальный порядок в расплаве, мы вычисляем химические параметры ближнего порядка Уоррена-Каули [445–447] как из общих, так и из парциальных координационных чисел, используя ур-я 6.4 и 6.5. Из проведенного анализа следует, что значения α_{ii} для всех пар элементов имеют околонулевые значения, т.е. $|\alpha| < 0.05$ [18, 374]. На основании этих расчетов мы приходим к выводу, что химическое взаимодействие между компонентами сплава не является интенсивным. Таким образом, эта система имеет сильную тенденцию к образованию неупорядоченного однофазного твердого раствора.

В этом исследовании мы рассматриваем структуру и свойства сплава в кристаллическом состоянии. Соответственно, до опыта логично проанализировать локальный порядок в твердой фазе в этой системе с помощью атомистического моделирования. Поскольку все компоненты сплава кристаллизуются в гексагональную плотноупакованную структуру (ГПУ), мы ожидаем, что кристаллическая структура в ScGdHo будет такой же. Для анализа структуры твердой фазы мы смоделировали специальную квазислучайную структуру (SQS) со 162 атомами и выполнили расчеты для 6 различных случайных конфигураций, чтобы учесть эффекты композиционного беспорядка при температуре 300 К. Функции радиального распределения атомов, полученные



Рисунок 6.43 – Парциальные функции радиального распределения атомов для жидкого состояния при температуре 1713 К (левая панель) и для ГПУ фазы ScGdHo при температуре 300 К

для ГПУ фазы при комнатной температуре, показаны на правой панели рисунка 6.43. Анализ межатомных расстояний, рассчитанных из радиальных функций, показал, что расстояния R-R для всех пар полностью соответствуют ожидаемым при аддитивном подходе, т. е. $R_{AB} = (R_{AA} + R_{BB})/2$. Этот результат позволяет нам сделать вывод о том, что химическое взаимодействие между компонентами сплава довольно слабое, и поэтому среднеэнтропийный сплав ScGdHo можно рассматривать как образец идеального однофазного твердого раствора со структурой ГПУ.



Рисунок 6.44 – Дифракционная картина для литого ScGdHo и анализ структуры по методу Ле-Бейла

Рассматриваемый тройной сплав ScGdHo, содержащий редкоземельные элементы в равном соотношении, получен сплавлением исходных компонентов в дуговой плавильной печи в проточной атмосфере гелия. Чистота исходных металлов был порядка 99.9 мас. %. Для обеспечения химической однородности слиток сплава переворачивали и переплавляли не менее пяти раз. Картина рентгеновской дифракции для синтезированного сплава показана на рис. 6.44. Согласно уточнению структуры, выполненному методом Ле-Бейла, образец представляет собой однофазный твердый раствор ГПУ с симметрией *P*6₃/*mmc*. Рассчитанные параметры элементарной ячейки: а = 3.5240(2) Å, с = 5.5575(4) Å, с/а = 1.577. Экспериментальная дифракционная картина была подогнана со следующими факторами сходимости: $R_p = 5.97$ % и $R_{wp} = 7.78$ %. Обратим внимание, что дифракционные линии заметно уширены, что указывает на высокую плотность структурных дефектов и микродеформаций, которые имеют место в материале и такая ситуация естественна для системы такого типа. Эти структурные особенности присущи многим многоэлементным твердым растворам, в состав которых входят элементы с кардинально разными радиусами. В случае сплава ScGdHo атомы скандия имеют значительно меньшие размеры по сравнению с другими редкоземельными элементами. Мы предполагаем, что именно скандий вносит основной вклад в повышенную структурную дефектность системы.

Далее акцентируем основное внимание на обсуждение магнитных свойств данного сплава, поскольку именно эта область знаний представляет особый интерес для большинства РЗМ систем. Для обнаружения магнитных фазовых переходов в ScGdHo были измерены FC намагниченность в магнитном поле 0.05 Тл, см. рис. 6.45. Как следует из полученных результатов, сплав демонстрирует сложное поведение намагниченности в измеренном интервале температур. В парамагнитном состоянии мы видим типичную зависимость кюри-вейссовского типа. При достижении температуры около 109 К отчетливо наблюдается резкий перегиб намагниченности. Эту аномалию можно интерпретировать как точку Нееля. Антиферромагнитное упорядочение присуще многим твердым растворам редкоземельных элементов, и этот случай не является исключением. Ниже температуры Нееля намагниченность монотонно уменьшается, а затем стремится к насыщению. В диапазоне 70 - 40 К намагниченность практически не зависит от температуры, а при ${
m T} < 25~{
m K}$ мы видим резкий рост магнитного отклика. Аналогичные низкотемпературные аномалии наблюдаются в подобных редкоземельных сплавах в малых магнитных полях [155, 156]. В зависимости от состава сплава и магнитного поля в этих системах могут образовываться сперомагнитные, асперомагнитные или спин-стекольные магнитные состояния. Согласно магнитной фазовой диаграмме, полученной для гексагонального высокоэнтропийного сплава Gd-Tb-Dy-Ho-Lu [155], тип магнитного упорядочения является сложной функцией как температуры, так и магнитного поля. В магнитных полях порядка 0.5 - 1 Тл ВЭС может демонстрировать антиферромагнитное (A Φ M) и ферромагнитное (Φ M) магнитные состояния. В полях более 1 Тл в ВЭС Gd-Tb-Dv-Ho-Lu происходит только один магнитный переход из парамагнитного в ферромагнитное состояние. Магнитные измерения для сплава ScGdHo при различных магнитных полях показывают идентичное поведение зависимостей M(T) в сравнении с результатами, полученными на подобных редкоземельных системах [154–157, 159–161]. Сплав ScGdHo демонстрирует переход пармагнетик-AФM при температуре около 109 К, когда магнитное поле меньше 1 Тл, но выявляет фазовое превращение парамагнетик-ФМ в полях выше 1 Тл. На основании полученных результатов мы приходим к выводу, что природа магнитных переходов в ScGdHo и других



Рисунок 6.45 – Температурные зависимости FC намагниченности и обратной магнитной восприимчивости для сплава ScGdHo, а также результаты аппроксимации функцией Кюри-Вейсса

многокомпонентных редкоземельных сплавах, по-видимому, подобна.

В парамагнитной области обратная магнитная восприимчивость ScGdHo нелинейно зависит от температуры. Такое поведение довольно необычно для сплава, содержащего редкоземельные металлы с большими магнитными моментами. Обычно, в подобных многокомпонентных редкоземельных системах наблюдается линейная зависимость $\chi^{-1}(T)$ [154–157, 159–161]. Для подгонки магнитной восприимчивости в парамагнитной фазе обычно применяется классический закон Кюри-Вейсса. В случае рассматриваемого сплава такой подход не подходит. Очевидно, что для адекватного описания экспериментальных данных следует учитывать дополнительные вклады в общую восприимчивость. Для этой цели мы используем обобщенную версию закона Кюри-Вейсса ($\chi = \chi_0 + C/(T - \Theta)$), которая включает в себя независимый от температуры член χ_0 , описывающий парамагнитный отклик электронного газа и парамагнетизм Ван Флека. Результат наилучшей подгонки проиллюстрирован на рис. 6.45. Мы видим, что обобщенный закон Кюри-Вейсса адекватно описывает парамагнитную восприимчивость сплава. Таким образом, мы получаем парамагнитную температуру Кюри Ө, равную 103.1 К, что указывает на преобладание ферромагнитных взаимодействий в ScGdHo. Отметим, что материал является антиферромагнитным в слабых магнитных полях, но ферромагнитным в сильных полях. Конкуренция между антиферромагнитными и ферромагнитными корреляциями является основной причиной сложной природы магнетизма в данной системе. По результатам апроксимации эффективный магнитный момент оказался равным 8.67 µ_B. Обратим внимание, что это значение заметно больше теоретического (7.65 μ_B). Такое увеличение магнитного момента обычно связывают с эффектами магнитной поляризации [159, 497], подобное поведение мы также наблюдали для систем с гадолинием Al-Gd-ПМ в главе 3, параграф 3.5.2.

Для дальнейшего анализа магнитного поведения сплава мы получили петлю гистерезиса М(В) при 4 К, см. рис. 6.46. Зависимость М(В) показывает сложную форму,



Рисунок 6.46 – Изотермические кривые намагничивания сплава ScGdHo при разных температурах. Верхний график - петля гистерезиса при 4 К. Стрелки указывают на индуцированный полем переход. Нижний график - набор зависимостей M(B), полученных для диапазона температур 20 - 200 К. Затененные области на правом графике иллюстрируют величину коэрцитивной силы

что указывает на изменение магнитного состояния материала при изменении магнитного поля. Виден изгиб кривой намагничивания вблизи поля ± 1.2 Тл (отмечен стрелками на рис. 6.46). Эту особенность можно интерпретировать как спин-флоп-переход, типичный для систем этого класса [154, 157]. Мы предполагаем, что аналогичная ситуация имеет место и в рассматриваемом сплаве. Когда магнитное поле больше критической величины, ScGdHo демонстрирует метамагнитный переход A Φ M - Φ M. Этот спин-флоп-переход наблюдается при всех температурах ниже точки Нееля сплава. Еще одной интересной особенностью, которую мы извлекаем из изотерм намагничивания, является большая коэрцитивная сила H_c . При T = 4 K H_c имеет пиковое значение около 12 кЭ. Заметим, что H_c быстро уменьшается с ростом температуры. В диапазоне 30 - 70 К значения H_c уменьшаются с 3 кЭ до 0.3 кЭ. Наблюдаемые значения коэрцитивной силы слишком высоки в контексте магнитокалорических применений сплава и этот негативный фактор, несомненно, следует учитывать при рассмотрении материала в качестве МКЭ хладагента.

Для оценки магнитокалорического отклика в ScGdHo мы рассчитали изменение магнитной энтропии ΔS_M и относительную мощность охлаждения RCP (меру количества тепла, передаваемого магнитокалорическим материалом за один цикл охлаждения), используя уравнения 4.1 и 4.2.

Температурные зависимости изменения магнитной энтропии, рассчитанные для различных магнитных полей, показаны на рис. 6.47. Мы видим, что кривые $S_M(T)$, полученные для слабых и сильных магнитных полей, различны. Очевидно, что это специфическое поведение связано с рассмотренным выше спин-флоп магнитным переходом. Когда магнитное поле меньше 1.2 Тл, сплав демонстрирует АФМ порядок ниже точки Нееля. $S_M(T)$, рассчитанная при 1 Тл (10 кЭ), показывает смену знака в изме-



Рисунок 6.47 – Температурные зависимости изменения магнитной энтропии в сплаве ScGdHo в различных магнитных полях. Пунктирная линия показывает положение нуля вдоль оси Y

нениях магнитной энтропии в магнитоупорядоченном состоянии, см. рис. 6.47. Кривые $S_M(T)$, полученные для полей 2 - 5 Тл, где материал демонстрирует ФМ состояние, похожи друг на друга. Стоит отметить, что все $S_M(T)$ в сильных полях показывают очень широкие по температуре профили. Подобное пологое (table-like) поведение для магнитокалорического эффекта было недавно обнаружено в редкоземельных высокоэнтропийных сплавах, содержащих элементы с резко различающимися радиусами, GdTbHoErLa и GdTbHoErLaY [160]. Можно предположить, что сильная структурная дефектность, вызванная различиями в атомных радиусах, по-видимому, является одним из существенных факторов, инициирующих "table-like" МКЭ. В случае системы ScGdHo скандий имеет гораздо меньший атомный размер по сравнению с гольмием и гадолинием. Эксперимент показывает, что этот сплав образует сильно дефектную кристаллическую структуру и демонстрирует растянутый по температуре МКЭ. Помимо широкого температурного интервала для МКЭ, ScGdHo демонстрирует высокие абсолютные значения изменений магнитной энтропии. Таким образом, пиковые значения $|\Delta S_M^{max}|$ достигают 8.93 Дж·кг⁻¹K⁻¹ при изменении магнитного поля на 0-5 Тл. Это значение является наибольшим магнитокалорическим откликом, наблюдаемым среди концентрированных редкоземельных сплавов, обнаруженных до сих пор.

Другим важным свойством магнетокалорика является его относительная охлаждающая способность или RCP. Значение RCP для ScGdHo в диапазоне полей 0 - 5 Тл составило 938 Дж/кг. Все магнитные и магнитокалорические характеристики, полученные для ScGdHo в сравнении с выявленными для аналогичных редкоземельных сплавов, собраны в табл. 6.12. Как видно из таблицы, сплав GdHoSc демонстрирует наилучшие магнитокалорические свойства среди аналогичных материалов, известных на сегодняшний день. Можно сделать вывод, что этот сплав является очень перспективным магнитным хладагентом для определенного диапазона температур. Однако есть по крайней мере два отрицательных аспекта, которые необходимо отметить, прежде чем
рассматривать этот материал для технических применений. Серьезными проблемами являются очень высокая стоимость металлического скандия и большая коэрцитивная сила в ScGdHo. Однако результаты исследования выявляют интересную корреляцию между сильным магнитокалорическим откликом и структурной дефектностью. Таким образом можно предположить, что оптимальный магнетокалорический отклик в этих редкоземельных системах может быть достигнут путем направленного искажения кристаллической структуры посредством, например, микролегирования, термического отжига или механической обработки.

Резюмируем основные наблюдения по системе ScGdHo. Результаты ab initio моделирования выявляют крайне слабое химическое взаимодействие между компонентами сплава и сильную тенденцию к образованию однофазного ГПУ твердого раствора. Синтезированный сплав методом стандартной дуговой плавки продемонстрировал однофазную кристаллическую структуру ГПУ с высокой плотностью дефектов. Магнитные измерения показали сложную магнитную структуру в материале. Точка Нееля в изученном материале составляет около 109 К. В зависимости от магнитного поля сплав может проявлять антиферромагнитное или ферромагнитное поведение. Мы обнаружили, что АФМ порядок предпочтителен в слабом магнитном поле, а ФМ порядок возникает в полях более 1.2 Тл. В магнитоупорядоченном состоянии сплав проявляет довольно большую коэрцитивную силу вплоть до точки Нееля. Изменение магнитной энтропии и относительная мощность охлаждения, рассчитанные для изменения магнитного поля 0-5 Тл, составляют 8.93 Дж·кг^{−1}К^{−1} и 938 Дж/кг, соответственно. Результаты исследования позволяют нам сделать вывод, что сплав ScGdHo демонстрирует наилучшие магнитокалорические свойства среди аналогичных редкоземельных материалов, обнаруженных на сегодняшний день, однако обладает значительной коэрцитивной силой, что является серьезным препятствием для использования данного материала для магнитных холодильников. Общий анализ магнетокалорических характеристик данной системы и ряда других сплавов будет приведен ниже.

6.5.2 Система ScGdTbDyHo

В большинстве редкоземельных ВЭС наблюдается сложный магнетизм и сильный магнетокалорический эффект (МКЭ), см. например работы [154–161, 340, 498], где показано, что РЗМ ВЭС такие как GdTbDyHoEr, GdTbHoErY, GdTbHoEr, GdTbHoErLa, GdTbHoErLaY и GdTbHoErPr демонстрируют выраженный МКЭ в широком диапазоне температур, что обеспечивает большую относительную охлаждающую способность (RCP). Как уже упомянуто выше, редкоземельные системы содержащие Sc, представляют особый интерес. Благодаря относительно малому атомному радиусу (162 пм), легирование скандием позволяет формировать сложные кристаллические структуры с высокой плотностью дефектов. Частичное замещение магнитных РЗМ практически

немагнитным скандием в различных металлических системах [14, 499–502] приводит к выраженным эффектам химического давления, которые способствуют резким изменениям магнитных и магнитокалорических свойств, см. например результаты по МКЭ в среднеэнтропийном сплаве ScGdHo [19]. Таким образом, легирование скандием представляется эффективным способом изменения кристаллической структуры и улучшения магнитокалорического отклика в редкоземельных многоэлементных сплавах. Повышенный МКЭ в таких редкоземельных системах, вероятно, обусловлен сильными искажениями в их кристаллических структурах. Таким образом, мы можем сделать вывод, что сильный магнетокалорический эффект в РЗМ ВЭС очень чувствителен к искажениям решетки и локальному атомному расположению. Следовательно, магнитные и магнитокалорические свойства в этих материалах можно настраивать не только путем изменения химического состава, но и путем искажения кристаллической структуры посредством термического отжига или механической обработки, а также путем изменения условий синтеза. Учитывая этот момент, кажется разумным изучить, как путь синтеза влияет на структуру и магнитные свойства в многоэлементном редкоземельном сплаве, содержащем скандий. В соответствии с этой стратегией для решения упомянутых проблем мы выбирали сплав ScGdTbDyHo, на примере которого рассмотрим вопросы структурообразования, а также эффекты условий синтеза на магнитные свойства и МКЭ.

Как уже упоминалось выше при расмотрении разных ВЭС, в том числе и подобной системы ScGdHo, образование однофазного твердого раствора в высокоэнтропийном редкоземельном сплаве не является очевидным фактом в случае, когда составляющие металлы имеют радикально разные атомные радиусы. Для ВЭС ScGdTbDyHo также представляется полезным модельными методами оценить тенденцию сплава к образованию однофазного твердого раствора. Для этих целей мы анализируем жидкую и твердую фазы в данном ВЭС с помощью *ab initio* моделирования. Данные расчеты выполены Балякиным И.А. в рамках теории функционала плотности, реализованной в пакете VASP [373], а также с привлечением пакетов DeePMD [503] и LAMMPS [504], а также методов машинного обучения; технические детали моделирования можно обнаружить в работе [20].

Первым шагом теоретического анализа сопоставим плотность системы из *ab initio* данных с плотностью, рассчитанной с помощью аддитивного подхода по формуле 6.18. Из моделирования жидкой фазы при температуре 1690 К, мы получаем плотность порядка 6930 кг/м³. Используя экспериментальные данные для чистых Sc [496], Gd [494], Tb [505], Dy [506] и Ho [495], получаем плотность идеальной смеси сплава, равную 6990 кг/м³ при 1690 К. Видно, что аддитивная и расчетная плотности практически одинаковы. Этот результат свидетельствует об отсутствии специфических сильных взаимодействий между элементами сплава.

Относительно особенностей локального порядка в твердой фазе в ВЭС ScGdTbDyHo



Рисунок 6.48 – Парциальные функции радиального распределения атомов и параметры ближнего порядка Уоррена-Каули для расплава ScGdTbDyHo, рассчитанные при температуре 1690 К



Рисунок 6.49 – Парциальные функции радиального распределения элементов для фазы ГПУ в ВЭС ScGdTbDyHo, рассчитанные при 300 К

было проведено моделирование структуры ГПУ-фазы при температуре 300 К, см. парциальные функции радиального распределения атомов для всех пар на рисунке 6.49. Расстояния, соответствующие пикам парциальных радиальных функций распределения для всех пар элементов, собраны в табл. 6.7. Как следует из результатов, расстояния R-R для всех пар полностью соответствуют ожидаемым при аддитивном подходе, т. е. $R_{AB} = (R_{AA} + R_{BB})/2$. Это означает, что химическое взаимодействие между компонентами сплава довольно слабое, и поэтому образование однофазного твердого раствора со структурой ГПУ в системе ScGdTbDyHo высоко вероятно.

Как мы видим из рис. 6.48. Радиальные функции для всех пар схожи и не выявляют специфических предпиков или других структурных особенностей, которые можно интерпретировать как локальный атомный порядок в расплаве. Это означает, что входящие в состав сплава элементы слабо взаимодействуют друг с другом и, вероятно, равномерно распределены по объему. Чтобы количественно охарактеризовать локальный порядок в расплаве, мы вычисляем химические параметры ближнего порядка

	Gd	Tb	Dy	Ho	Sc
Gd	3.51	3.51	3.51	3.50	3.46
Tb	-	3.48	3.50	3.50	3.46
Dy	-	-	3.50	3.50	3.46
Ho	-	-	-	3.49	3.46
Sc	-	-	-	-	3.40

Таблица 6.7 – Межатомные расстояния для всех пар R-R в ГПУ-структуре сплава ScGdTbDyHo, рассчитанные при 300 K; все значения приведены в Å, с погрешностью ± 0.01

Уоррена-Каули [445–447] как из общих, так и из парциальных координационных чисел по формулам 6.4 и 6.5. Параметры Уоррена-Каули, рассчитанные для всех пар, показаны на рис. 6.48. За исключением пар Sc, значения α_{ij} для других элементов близки к нулю. В случае скандия коэффициенты Уоррена-Каули немного выше нулевого порога. Напомним, что за пороговое значение мы принимаем $|\alpha| < 0.05$, согласно работ [18, 374]. Зафиксированное отклонение от граничных нулевых значений означает, что атомы Sc имеют слабую тенденцию к сегрегации. В любом случае, абсолютные значения для пар скандия слишком малы, чтобы их можно было интерпретировать как сильное химическое взаимодействие. Другие редкоземельные элементы демонстрируют превосходное химическое сродство, и поскольку конфигурационная энтропия сплава довольно высока, можно ожидать образования в этой системе неупорядоченного однофазного твердого раствора.

Перед обсуждением экспериментальных результатов по данной системе и эффектов влияния методики синтеза на структуру / свойства, необходимо пояснить особенности приготовления образцов для экспериментов. Исходная лигатура эквиатомного сплава ScGdTbDyHo была получена из чистых элементарных металлов (>99.99 %) методом обычной дуговой плавки в проточной атмосфере гелия. Для обеспечения химической и структурной однородности слиток сплава переворачивался и переплавлялся не менее десяти раз. Потеря массы после плавки составила менее 0.3 %. После этого литой слиток был разделен на четыре части для получения образцов, подвергнутых различной термической и механической обработке. Первая часть - немодифицированный образец в литом состоянии - литой сплав. Вторая часть - быстрозакаленный образец в виде прутка диаметром 3 мм, полученный методом вакуумного литья. Третья часть отожженный образец, полученный методом вакуумного термического отжига при температуре 1173 К в течение 2 часов. И четвертая часть - механически обработанный образец, полученный путем сильной пластической деформации литого сплава. Таким образом, рассматриваемые образцы сплава представляют собой четыре группы: литое, закаленное, отожженное (равновесное) и сильно деформированное состояние, соответственно.

Серия полученных образцов была аттестована методами рентгеновской дифрак-



Рисунок 6.50 – Рентгеновские дифрактограммы образцов ScGdTbDyHo, полученные в различных условиях

ции и электронной микроскопии. Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре Shimadzu XRD-7000 в излучении CuK α . Рентгеновские дифрактограммы регистрировали в режиме пошагового сканирования с шагом $\Delta(2 heta)=0.02^\circ$ и временем счета 3 с на шаг в диапазоне углов 20 – 90°. Параметры элементарной ячейки определяли путем уточнения экспериментальных данных методом Ритвельда. Параметры микроструктуры определялись по уширению дифракционных линий с использованием графического метода Вильямсона-Холла [432]: $\beta = 4\varepsilon \tan \Theta + \lambda/D \cos \Theta$, где β - физическое уширение, вызванное наличием дефектов материала (рад.), D - средний размер области когерентного рассеяния (ОКР, нм), ε - среднее значение микродеформации, λ - длина волны излучения (для CuK $_{lpha}$ λ = 0.154051 нм), Θ_{hkl} - угол Брэгга. Микроструктуру сплавов исследовали как с помощью электронной микроскопии на приборе Carl Zeiss EVO 40, оснащенном рентгеновским микроанализатором (EDX) INCAEnergy. Химический анализ образцов полученных сплавов был выполнен с использованием атомно-эмиссионных спектрометров с индуктивно связанной плазмой Optima 100DV и Spectroflame Modula S. Точность определения состава до 0.5 мас. % для базовых элементов и 5 ррт для примесных. Анализ на кислород, азот и водород осуществлялся с использованием анализатора фирмы ELTRA ONH-2000.

Рентгеноструктурный анализ показал, что в литом образце, помимо основной гексагональной фазы (пространственная группа $P6_3/mmc$), присутствует небольшое количество (<2 мас.%) кубической фазы (пространственная группа Fm - 3m), см. рис.

	литой	закаленный	отожженный	деформированный
a, Å	3.5534(5)	3.5498(5)	3.5592(5)	3.5507(5)
c, Å	5.600(1)	5.595(1)	5.6086(1)	5.596(4)
V, $Å^3$	62.24(3)	61.06(3)	61.52(3)	61.09(3)
D, nm	83	83	71	53
$\varepsilon \times 10^{-4}$	25.5	51.5	19.2	46.0

Таблица 6.8 – Параметры кристаллической решетки, средние значения микродеформаций (ε) и среднего размера OKP (D) для гексагональной фазы (пространственная группа P6₃/mmc) образцов ScGdTbDyHo, полученных в различных условиях

6.50. Известно, что низкотемпературные α-модификации всех компонентов, входящих в состав образца, кристаллизуются в гексагональной структуре. Высокотемпературная β-модификация скандия (PDF-03-065-2872) кристаллизуется в кубической структуре. Посторонний пик на дифрактограмме наиболее близок к максимальному пику фазы β-Sc. Дифракционные линии имеют значительное уширение, которое увеличивается для линий под дальними углами. Методом Уильямсона-Холла установлено, что в уширение линий вносят вклад как малые размеры кристаллитов, так и значительные деформации кристаллической решетки. Параметры кристаллической решетки основной фазы, средний размер ОКР и среднее значение микронапряжений представлены в таблице 6.8.

В образце, закаленном из расплава, наблюдается только одна фаза с гексагональной структурой (рис. 6.50). Быстрая закалка из расплава увеличила значение ε в 2 раза, тогда как значение D не изменилось. В отожженном образце, как и в литом, наблюдается примесная фаза с ГЦК-структурой. Ее количество увеличилась примерно до 3%. Отжиг в течение 2 часов привел к ослаблению микродеформаций, но не способствовал укрупнению кристаллитов. Возможно, времени отжига было недостаточно для укрупнения кристаллитов. В то же время отжиг привел к текстурированию (текстуре отжига). На это указывает аномально высокий интенсивный пик с индексами {110}. В деформированном образце примесная фаза, которая наблюдалась в литом образце, методом рентгеновской дифракции не обнаруживается. После приложения механической нагрузки средний размер кристаллитов предсказуемо уменьшился, а микродеформации кристаллической решетки существенно возросли. Наряду с этим наблюдается легкая текстурированность, как и в отожженном образце.

Важным этапом аттестации полученных образцов РЗМ ВЭС было определить их актуальный химический состав и степень однородности состава по всему объему слитка. Для этих целей нами были взяты серии проб для каждого из полученных сплавов и выполнен их химический анализ; результаты тестов см. в работе [21]. Установлено, что все синтезированные образцы соответствуют номинальным композициям, разброс по составу находится в допустимых методикой пределах. Согласно полученным данным можно



Рисунок 6.51 – Микрофотографии СЭМ для литых (а) и отожженных (б) образцов высокоэнтропийных сплавов ScGdTbDyHo. Режим съемки: BSE-SEM - обратно-рассеянные электроны

утверждать, что синтезированные образцы РЗМ ВЭС химически однородны по объему, а их состав близок к эквиатомному. В силу высокой химической активности редкоземельных элементов, важно также контролировать концентрацию кислорода в образцах РЗМ ВЭС. Выполненный анализ показал, что содержание кислорода в синтезированных сплавах составляет порядка 0.3 %, что является довольно высоким показателем для металлических систем. Данный факт необходимо учитывать при дальнейшей работе с данными системами и анализе их структуры и свойств. Далее будет показано, что образцы сплавов содержат заметные количества оксидных включений.

Для проверки как микроструктурной морфологии образцов сплава, так и распределения химических элементов в фазах, обнаруженных с помощью рентгеновской дифракции, обратимся к электронно-микроскопической визуализации. Рис. 6.51 иллюстрирует микрофотографии СЭМ, полученные для литых и отожженных образцов. Микроструктура литого сплава состоит из кристаллитов неправильной формы основной ГПУ-фазы и небольшого количества темных звездообразных выделений, почти равномерно распределенных по матрице сплава. Включения, согласно элементному картированию EDX, соответствуют оксидной ГЦК-фазе с номинальной формулой R_2O_3 . Мы не видим существенных изменений в химическом контрасте в пределах базовой ГПУфазы, что указывает на образование однородного твердого раствора с равным соотношением составляющих элементов. Процент оксидной фазы составил порядка ~ 3%. Содержание оксида в отожженном образце несколько больше, его общая доля достигает примерно 5 %. Заметим, что сильная окислительная способность является общей проблемой для всех редкоземельных металлических систем, см., например, [493]. Основная фаза в термически обработанном сплаве показывает тонкие изменения в химическом контрасте. Имеются микрообласти, слегка обогащенные Sc (темно-серые зоны) и Gd,Tb (светло-серые области). Отклонение химического состава от номинального соотношения в каждой из этих областей не превышает 2-3 %. Отметим, что наблюдаемая в сплаве тонкая сегрегация элементов согласуется с результатами ab initio моделирования, пред-



Рисунок 6.52 – Температурные зависимости FC намагниченности, полученные в поле 100 Э для образцов ScGdTbDyHo, синтезированных в разных условиях. На вставке показан набор кривых m(T), полученных при охлаждении и последующем нагреве для отожженного образца вблизи точки Нееля

ставленными выше. Специфическое перераспределение элементов, наблюдаемое в этом однофазном твердом растворе, вероятно, обусловлено огромной разницей в атомных радиусах составляющих металлов. Аналогичные тонкие флуктуации состава наблюдались и в термообработанных образцах однофазного сплава ВЭС ScTiZrHf [13]. За исключением этой структурной особенности, все исследованные образцы можно охарактеризовать как монофазные металлические материалы, содержащие небольшое количество оксидов РЗМ. Следует отметить, что все известные фазы R_2O_3 не демонстрируют дальнего магнитного упорядочения вплоть до температур жидкого гелия, поэтому их магнитный вклад в общую намагниченность рассматриваемых сплавов можно точно оценить.

Для оценки магнитного поведения изготовленных образцов мы измерили FC намагниченность в магнитном поле 0.01 Тл, см. рис. 6.52. Результаты показывают сложное поведение кривых намагничивания в измеренном интервале температур. Наблюдаемые температурные зависимости указывают на серию магнитных фазовых переходов, происходящих в материале. Как показано стрелками на рис. 6.52, для всех образцов наблюдается ярко выраженный пик на кривых намагничивания. Эту аномалию можно интерпретировать как фазовый переход из парамагнитного состояния в антиферромагнитное или как точку Нееля в этих материалах. Как известно, антиферромагнитное упорядочение (АФМ) является предпочтительным магнитным состоянием для многих твердых растворов редкоземельных элементов в слабых и умеренных магнитных полях [154, 155, 160, 161].

Важным вопросом, требующим дальнейшего обсуждения, является вопрос о том,

какой род магнитного фазового перехода имеет место в точке Нееля в исследуемых сплавах. Для решения этого вопроса мы получили кривые намагничивания в режиме термического циклирования охлаждение - нагрев. Как широко известно, тепловой гистерезис (расхождение кривых, полученных при нагреве и охлаждении) ярко выражен в случае фазового перехода первого рода и пренебрежимо мал для фазового перехода второго рода. Мы обнаружили, что тепловой гистерезис составляет всего около 2 K, см. вставку на рис. 6.52. Небольшой сдвиг между кривыми приблизительно соответствует динамическому запаздыванию температуры, которое происходит при динамических измерениях. Таким образом, эти результаты позволяют нам сделать вывод о том, что образцы сплава обладают магнитным фазовым переходом второго рода. Ниже точки Нееля также ожидаются различные магнитные состояния, индуцированные полем и температурой. Мы видим, что зависимости намагниченности немонотонны ниже T_N , что подтверждает сложный магнетизм в образцах сплава. Заметим, что литые и закаленные образцы демонстрируют очень схожие результаты по сравнению с отожженными и деформированными сплавами, см. рис. 6.52.

Как следует из экспериментальных наблюдений, как термический отжиг, так и интенсивная пластическая деформация приводят к заметным изменениям магнитных свойств: образцы демонстрируют слабые эффекты в изменении намагниченности в точках Нееля и заметное увеличение свойства с понижением температуры ниже T_N. Этот факт ясно указывает на то, что состояния АФМ и ФМ конкурируют в данном ВЭС. Поскольку кристаллическая структура сплава изменяется в условиях синтеза, могут преобладать либо АФМ, либо ФМ корреляции. Известно, что тип магнитного порядка в РЗМ ВЭС чрезвычайно чувствителен к внешнему магнитному полю [154, 155, 160]. В слабых полях, обычно менее 1 Тл, многие РЗМ ВЭС обладают АФМ упорядочением. ФМ порядок в этих материалах возникает только тогда, когда магнитное поле превышает критическое значение. Переход АФМ-ФМ является индуцированным полем метамагнитным переходом (спин-флоп), который проявляется как резкое увеличение намагниченности с ростом магнитного поля. Эта особенность часто наблюдается в системах этого класса [19, 154, 157]. Однако недавно обнаруженный сплаве Ce-Gd-Tb-Dy-Ho, классифицируемый как неупорядоченный ферромагнитный материал, не демонстрирует этой аномалии [155]. Интересно, что ВЭС Y-Gd-Tb-Dy-Ho [154] и Er-Gd-Tb-Dy-Ho [161], состоящие из тех же тяжелых РЗМ, но разбавленные У или Ег, достигают своего дальнодействующего FM-состояния только выше спин-флоп перехода AФM-ФМ. Низкопольное магнитное состояние в рассматриваемой системе сплавов (те же тяжелые РЗМ + легированные скандием) можно описать как АФМ, поэтому можно интуитивно ожидать спин-флоп перехода АФМ-ФМ в этом НЕА в сильных магнитных полях. Мы измерили петли намагничивания M(B) образцов в диапазоне полей ± 5 Тл, см. рис. 6.53.

Кривые М(В) (представленные в единицах магнетонах Бора на атом сплава), по-



Рисунок 6.53 – Изотермические петли намагничивания при температуре 4 K, представленные в единицах магнетонов Бора на формульную единицу для образцов ScGdTbDyHo, полученных в разных условиях. Пунктирная линия - теоретический усредненный по составу сплава момент насыщения $M = 7.1 \ \mu_B$



Рисунок 6.54 – Изотермические петли намагничивания в интервале температур 10–260 К для образцов ScGdTbDyHo, полученных при разных условиях синтеза

лученные при 4 К, показывают большой гистерезис и сложное поведение при изменении магнитного поля (рис. 6.53). Полученные петли гистерезиса указывают на то, что исследованные образцы ScGdTbDyHo можно рассматривать как типичные ФМ материалы в сильных магнитных полях. Выраженный изгиб на кривых намагничивания наблюдается для литых, закаленных и отожженных образцов сплава, как показано стрелками на рис. 6.53. Эта аномалия возникает вблизи поля \pm 0.7 Тл для литых и закаленных образцов и вблизи поля ± 0.4 Тл для отожженного. Мы видим, что явного спин-флопперехода при 4 К в случае сильно холоднодеформированного сплава нет. С повышением температуры метамагнитная аномалия становится более выраженной. Метамагнитное превращение АФМ - ФМ наблюдается при всех температурах ниже точки Нееля сплавов, см. рис. 6.54. Критическое магнитное поле, необходимое для инициирования спинфлоп перехода, также постепенно увеличивается с ростом температуры. Например, его величина составляет около 0.7 Тл при 4 К и достигает значения около 0.95 Тл при 120 К в случае литого образца. Другой особенностью, которую мы находим для всех образцов из изотерм намагничивания, является довольно большая коэрцитивная сила H_c в магнитоупорядоченном состоянии. При $\mathrm{T}=4~\mathrm{K}$ значения H_c находятся в диапазоне 0.7 - 4 кЭ. Коэрцитивное поле монотонно уменьшается с ростом температуры, достигая нулевых значений только вблизи точки Нееля. Отметим, что подобные РЗМ ВЭС, такие как сплавы Y-Gd-Tb-Dy-Ho [154] и Er-Gd-Tb-Dy-Ho [161], демонстрируют практически одинаковое магнитное поведение. Сложный магнетизм в этих неупорядоченных твердых растворах связан со случайным распределением магнитных редкоземельных атомов по узлам решетки. Случайно расположенные спины, взаимодействующие по механизму косвенного обмена Рудермана-Киттеля-Касуи-Йосиды (РККИ), могут образовывать различные магнитные состояния, в том числе экзотические [154, 155, 157].

Как следует из кривых M(B) при T = 4 K, намагниченность для всех исследованных образцов имеет тенденцию к насыщению в сильных магнитных полях, что типично для ΦM состояния. Мы находим, что значения экспериментальной намагниченности насыщения M_S в наибольшем поле находятся в диапазоне 5.8 - 6.2 μ_B . Эти результаты можно сравнить с теоретическим магнитным моментом, рассчитанным для аддитивной смеси составляющих компонентов сплава, $\bar{M}_S = 7.1 \ \mu_B$. Мы видим, что ожидаемый момент (показан на рис. 6.53 пунктирной линией) заметно больше наблюдаемого в образцах данного ВЭС. Такая ситуация типична для многих редкоземельных твердых растворов [154, 155, 157, 507–509]. Для достижения истинных значений намагниченности насыщения в этих системах обычно требуются слишком сильные магнитные поля. С другой стороны, пониженные значения M_S могут быть также результатом экзотических магнитных взаимодействий между различными магнитными ионами, хаотично распределенными по узлам решетки.

Намагниченность образцов сплавов ScGdTbDyHo в парамагнитной области подчиняется закону Кюри-Вейсса, $\chi = C/(T - \theta_p)$. Полные результаты для магнитной восприимчивости $\chi(T)$ приведены в работе [20], где показано, что зависимости обратной восприимчивости $\chi^{-1}(T)$ строго линейны. Наилучшее соответствие данных уравнению Кюри-Вейсса дает парамагнитные температуры Кюри Θ_p , очень близкие к точкам Нееля в соответствующих образцах, что является признаком выраженных ферромагнитных корреляций в ВЭС ScGdTbDyHo. Отметим, что сплав проявляет АФМ-порядок в слабых магнитных полях и достигает своего ФМ-состояния только при приложении достаточно сильного поля. На основе подгоночных коэффициентов эффективный магнитный момент μ_{eff} на формульную единицу был оценен как $2.83\sqrt{CM}$, где C - постоянная Кюри, а M - молярная масса сплава. Все образцы ScGdTbDyHo демонстрируют довольно большие значения μ_{eff} (8.73 - 10.83 μ_B) по сравнению с теоретически рассчитанным для аддитивной смеси (7.1 μ_B). Такое увеличение значений μ_{eff} обычно связывают с эффектами магнитной поляризации [159, 497]. Обсуждаемые магнитные параметры, определенные для исследованных образцов, собраны в таблице 6.9.

Таблица 6.9 – Магнитные характеристики образцов сплава ScGdTbDyHo, изготовленных при различных условиях: температура Нееля T_N , парамагнитная температура Кюри Θ_p , насыщенный магнитный момент при 4 К в поле 5 Тл M_S и эффективный магнитный момент μ_{eff}

образец	$\mid T_N (\mathbf{K})$	$ \Theta_p (\mathbf{K})$	$\mid M_S \ (\mu_B)$	$\mid \mu_{eff} \; (\mu_B)$
литой	144	132	5.92	9.04
закаленный	143	135	6.24	10.83
отожженный	146	150	5.79	9.33
деформированный	139	134	5.95	8.73

Для оценки магнитокалорического отклика в ВЭС мы рассчитали изменение магнитной энтропии ΔS_M и относительную мощность охлаждения RCP (меру количества тепла, передаваемого магнитокалорическим материалом за один цикл охлаждения), используя уравнения 4.1 и 4.2. Рассчитанные температурные зависимости изменения магнитной энтропии для различных магнитных полей показаны на рис. 6.55.

Как видно из результатов, существует большая разница между кривыми в высоком и низком поле. Изменение знака изменения магнитной энтропии (отрицательные значения ΔS_M на положительные) наблюдается в случае литых, закаленных и отожженных образцов, измеренных при 1 Тл. Сплав, подвергнутый сильной холодной деформации, не обнаруживает обратного МКЭ при 1 Тл, но кривая $\Delta S_M(T)$ отличается от зависимостей, полученных в сильных магнитных полях. Расхождение между зависимостями изменения магнитной энтропии низкого и высокого поля, очевидно, связано со спин-флоп магнитным переходом, который обеспечивает смену АФМ в ФМ состояний в сплавах. Форма кривых $\Delta S_M(T)$, рассчитанных для полей 2 - 5 Тл вблизи температуры магнитного перехода, типична для материалов с ФМ упорядочением. Другим свидетельством наличия ФМ порядка в области высоких полей является то, что пиковые значения ΔS_M смещаются в сторону более высоких температур по мере увеличения на-



Рисунок 6.55 – Температурные зависимости изменения магнитной энтропии в различных магнитных полях для образцов ВЭС ScGdTbDyHo, полученных в разных условиях. Пунктирные линии показывают положение нуля по оси Ү

пряженности поля. Пиковое изменение магнитной энтропии при изменении поля 0-5 Тл достигает значений 9.03, 9.23, 7.86, 8.56 Дж·кг/К для литых, закаленных, отожженных и деформированных образцов соответственно. Такие вариации ΔS_M ясно указывают на то, что МКЭ в этих редкоземельных твердых растворах сильно зависит от структурных дефектов и атомных перестроек. Заметим, что большой магнитокалорический отклик наблюдается в широком диапазоне температур. Полная ширина на полувысоте δT_{FWHM} или δT изменения магнитной энтропии для всех исследованных образцов превышает 100 К, т.е. имеет место т.н. "table like" МКЭ [365]. Такое поведение кривых $\Delta S_M(T)$ наблюдается для многих редкоземельных многокомпонентных сплавов, например GdTbHoErLa, GdTbHoErLaY и ScGdHo [19, 160].

Помимо "table like" МКЭ, образцы ScGdTbDyHo демонстрируют высокие абсолютные значения изменений магнитной энтропии. Наибольшее значение $|\Delta S_M^{max}|$ составило 9.23 Дж·кг⁻¹K⁻¹ при изменении магнитного поля 0-5 Тл в случае закаленного образца сплава. Это значение сопоставимо с наблюдаемым в металлическом гадолинии (9.26 Дж·кг⁻¹K⁻¹ при 5 Тл [114]) и является наибольшим среди концентрированных редкоземельных сплавов, обнаруженных до сих пор, см. данные в таблице 4.5.

Для более полного понимания особенностей МКЭ оценим магнитокалорический потенциал системы, сравнив экспериментальные результаты с теоретическими ожиданиями. Как известно, теоретический предел для обычного магнитного хладагента (фазовый переход второго рода) можно оценить как $|\Delta S_M^{theor}| = Rln(2J+1)$ [97], где R —

Таблица 6.10 – Магнитные и магнитокалорические характеристики изученных редкоземельных многокомпонентных сплавов со скандием: точка Нееля T_N , пиковое значение изменения магнитной энтропии $|\Delta S_M^{max}|$ при изменении магнитного поля 0-5 Тл, относительная мощность охлаждения RCP при приложенном магнитном поле 5 Тл

сплав	метод синтеза	$\mid T_N$ (K)	$ \Delta S_M^{max} $ (Дж-кг ⁻¹ K ⁻¹)	RCP (Дж·кг ⁻¹)
ScGdHo	литой	109	8.93	938
ScGdTbDyHo	литой	144	9.03	930
$\rm ScGdTbDyHo$	закаленный	143	9.23	932
$\rm ScGdTbDyHo$	отожженный	146	7.86	920
ScGdTbDyHo	деформированный	139	8.56	984

универсальная газовая постоянная, а J — полный угловой момент. Последний, в случае твердых растворов РЗМ, можно рассчитать как $J_{mix} = \sum_{i} C_i J_i$. Применяя этот подход, мы находим, что экспериментальное значение $|\Delta S_M^{max}|$ (9.23 Дж·кг⁻¹K⁻¹) составляет около 6.4 % от ожидаемого фундаментального предела (144.72 Дж·кг⁻¹K⁻¹). Этот результат сопоставим с наблюдаемым для большинства обычных магнитокалорических материалов на основе РЗМ [98]. Главным преимуществом исследуемой системы является возможность получения больших значений $|\Delta S_M^{max}|$ в широком диапазоне температур. Сглаженное поведение $\Delta S_M(T)$, по-видимому, связано со сложной обменной связью между магнитными моментами составляющих редкоземельных элементов. Эту ситуацию можно интерпретировать следующим образом. При изменении температуры или магнитного поля дальние магнитные корреляции, стимулирующие образование различных магнитных состояний, в том числе фрустрирующих, могут приводить к сглаживанию магнитных фазовых переходов.

Магнитокалорические характеристики изученных образцов редкоземельных ВЭС со скандием собраны в таблице 6.10. Значения RCP для всех исследованных образцов ВЭС превышают 900 Дж/кг в поле 5 Тл. В случае сильно холоднодеформированного ВЭС хладоемкость достигает 984 Дж/кг, что является наилучшим результатом среди аналогичных ВЭС РЗМ, обнаруженных на сегодняшний день. Отметим, что наименьшее значение RCP получено для отожженного сплава. Согласно проведенному рентгеноструктурному анализу, все исследуемые материалы представляют собой однофазные твердые растворы, характеризующиеся различной плотностью структурных дефектов. Наименьшую и наибольшую плотность структурных дефектов имеют отожженные и холоднодеформированные образцы соответственно. Таким образом, можно сделать вывод о наличии корреляции между структурной дефектностью (степенью структурного беспорядка) и хладоемкостью в данном редкоземельном сплаве. Таким образом, специфика ближнего и среднего структурного порядка, а также разнообразие магнитных атомов, хаотично распределенных по узлам кристаллической решетки, провоцируют сложные магнитные обменные корреляции. Естественно ожидать множественных и конкуриру-

ющих магнитных взаимодействий по мере увеличения структурной дефектности. Как следствие, сплав с высокодефектной структурой демонстрирует плавный магнитный фазовый переход в широком интервале температур, а также повышенный RCP. Сложная природа магнетизма в ВЭС, вероятно, является основной причиной индуцированного полем метамагнитного перехода, который способствует повышению значений RCP. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что сплав ScGdTbDyHo может рассматриваться как перспективный магнитный хладагент для определенного диапазона температур. Однако необходимо решить некоторые вопросы, прежде чем рассматривать этот материал для функциональных приложений. Во-первых, это проблема столь существенного модифицирования ВЭС скандием, который слишком дорог для широкого использования. Этот компонент сплава следует заменить более дешевым, но подходящим металлом. Другой проблемой является большая коэрцитивная сила, наблюдаемая в широком диапазоне температур. Коэрцитивность в ScGdTbDyHo может быть снижена путем искажения его кристаллической структуры путем термической или механической обработки. Очевидно, что для получения материала с желаемыми физическими свойствами следует выбирать оптимальные условия синтеза. Как следует из полученных результатов, магнитные и магнитокалорические свойства ScGdTbDyHo могут быть заметно изменены путем варьирования пути синтеза. В любом случае, калорические свойства исследованных сплавов далеки от оптимальных и должны быть оптимизированы при рассмотрении материалов в качестве твердотельных магнитных хладагентов.

Исходя из полученных результатов для ВЭС ScGdTbDyHo, мы можем утверждать следующее. ГПУ твердый раствор в этой системе является термодинамически стабильной фазой в нормальных условиях. В зависимости от условий синтеза плотность структурных дефектов в ВЭС можно регулировать в широком диапазоне. Исследуемый сплав проявляет сложное магнитное поведение при изменении температуры и магнитного поля. ВЭС ScGdTbDyHo демонстрирует АФМ порядок в слабых магнитных полях и переходит в ФМ состояние, когда магнитное поле достигает около 1 Тл. Спин-флоп магнитный переход АФМ - ФМ и значительная коэрцитивная сила имеют место в каждом исследованном сплаве при всех температурах ниже точки Нееля. Сочетание эффектов приводит к гигантской относительной охлаждающей способности (920 - 984 Дж/кг при магнитном поле 5 Тл) по сравнению с аналогичными редкоземельными высокоэнтропийными системами, о которых сообщалось до сих пор. Полученные результаты свидетельствуют о наличии корреляции между структурной дефектностью и хладопроизводительностью в этой редкоземельной системе. Изученный РЗМ ВЭС + Sc представляется перспективным твердотельным магнитным хладагентом, однако его химический состав, магнитные и магнитокалорические свойства должны быть оптимизированы для соответствия техническим и рыночным требованиям.

6.5.3 Система YGdTbDyHo

В данном разделе обсудим еще один из типовых РЗМ ВЭС, а именно YGdTbDyHo, и на примере данной системы попытаемся разобраться в некоторых аспектах магнетизма и МКЭ в этой системе с точки зрения размерных эффектов. Перед обсуждением полученных результатов, здесь необходимо прояснить ряд моментов и основополагающих идей, которые побудили нас к решению данной задачи.

Существуют различные и довольно неординарные подходы для разработки магнетокалорических материалов, призванные частично или даже полностью разрешить имеющиеся трудности в достижении оптимальных функциональных характеристик магнетокалориков. Список принципиальных проблем довольно длинный: относительно малые амплитуды МКЭ, $|\Delta S_M^{max}|$ менее 10 % от ожидаемого фундаментального предела, высокие значения коэрцитивной силы, метамагнитные переходы и пр. Однако недавние открытия в области низкоразмерных и ультрадисперсных магнитных систем выявили интересные и многообещающие результаты, которые открывают новые горизонты в исследовании магнитного охлаждения, а также помогают раскрыть некоторые фундаментальные аспекты, связанные с МКЭ [510–515].

Многочисленные исследования тонких пленок и наноструктурированных магнитных материалов показали, что уменьшение размера обычно приводит к сильному уширению магнитных переходов, сглаживая кривые изменения магнитной энтропии $\Delta S_M(T)$ в широком диапазоне температур. Согласно работам [515–520] магнитные характеристики (намагниченность, магнитный момент и ΔS_M) многих микро- и наноразмерных магнитных систем заметно ниже по сравнению с их объемными аналогами. Несмотря на то, что уменьшение размера отрицательно влияет на намагниченность и магнитокалорический эффект, оно предоставляет некоторые уникальные возможности для регулирования структуры материалов и магнитных свойств. Микро- или наноструктурирование позволяет формировать материалы с выраженной поверхностью и высокой плотностью структурных дефектов. Поверхностное напряжение действует как гидростатическое давление и стимулирует дополнительные поля деформации, которые могут радикально реорганизовать атомные перестройки как внешних поверхностных слоев, так и внутренних областей такой малой частицы. В случае магнитных переходов первого рода такие эффекты напряжения оказываются благоприятными для увеличения точек Кюри или магнитокалорического отклика $|\Delta S_M^{max}|$.

Наиболее интересные и интригующие результаты были получены в теоретических исследованиях, посвященных влиянию размерного эффекта на МКЭ в серии ультратонких пленок (5 - 20 атомных слоев) редкоземельных гелимагнетиков, таких как Tb, Ho и Dy [521–524]. Эти расчеты показывают, что исходное геликоидальное магнитное состояние может быть преобразовано в коллинеарное ферромагнитное состояние с усиленным магнетокалорическим откликом, если толщина пленки меньше периода геликоида. Отметим, что результаты прогнозирования пока не подтверждены экспериментально, поскольку изготовить такие тонкие и высококачественные пленки из реактивных РЗМ очень сложно. Малые частицы РЗМ или тонкие пленки имеют тенденцию немедленно реагировать с кислородом и другими компонентами воздуха во время синтеза и экспозиции в условиях окружающей среды. Следовательно, такие микро- и наноразмерные материалы РЗМ обычно имеют высокое содержание оксида и морфологию ядро-оболочка, что усложняет их дальнейший структурный и магнитный анализ. По тем же причинам потенциальное функциональное применение наночастиц или пленок на основе РЗМ кажется слишком сложным, поскольку требует дополнительных усилий и инженерных приемов для стабилизации их структуры и свойств.

Одним из перспективных способов получения стабильных сверхтонких нанокомпозитов РЗМ является жидкофазное диспергирование в расплавах систем, демонстрирующих несмешиваемость компонентов в жидком состоянии, т.е. монотектические сплавы [525]. В случае монотектических систем можно получать микро- и наномасштабные частицы желаемой дисперсности и размера в исходной металлической матрице путем изменения химического состава смеси или условий синтеза. Частицы, полученные этим методом, обычно не загрязнены кислородом, но могут включать некоторое количество исходного металла из-за их ненулевой взаимной растворимости. Несмешивающиеся сплавы демонстрируют очень низкую, но конечную взаимную растворимость, и этот факт необходимо учитывать перед изготовлением образцов и при анализе экспериментальных данных. Кроме того, необходимо контролировать и обеспечивать химическую чистоту изготовленных частиц в композите. Следовательно, одним из важных вопросов является взаимная растворимость между составными элементами матрицы основного сплава и основной фазой, которую необходимо диспергировать.

Подводя итог вышесказанному, мы приходим к выводу, что нанокомпозиты из редкоземельных многокомпонентных сплавов могут быть перспективными магнитокалорическими материалами с высоким RCP, поэтому исследование влияния микро- и наноструктурирования ВЭС РЗМ на соответствующие свойства представляет особый интерес. Анализируя различные возможные бинарные комбинации металлов, проявляющие несмешиваемость, можно обнаружить, что сплавы хрома, ванадия и системы Cr-V с тяжелыми редкоземельными элементами имеют незначительную взаимную растворимость [526, 527]. Таким образом, металлические системы, такие как Cr-PЗM, V-PЗM или Cr-V-PЗM, кажутся подходящими материалами для изготовления микро- или наномасштабных ультрадисперсных композитов. Таким образом, основным интересом этого исследования было изготовление таких композитов и изучение их структуры, магнитных и магнитокалорических свойств. В качестве редкоземельной системы для решения вышеупомянутой проблемы был выбран ВЭС YGdTbDyHo. Известно, что этот сплав формирует стабильный ГПУ твердый раствор и обладает комплексным магнетизмом [154], следовательно, эта система является интересным и удобным кандидатом для проверки обозначенных эффектов наноструктурирования на магнитные свойства.

ВЭС YGdTbDyHo для исследований был получен из чистых редкоземельных металлов (> 99.99 %) методом обычной дуговой плавки в проточной атмосфере гелия. Для обеспечения химической и структурной однородности слиток сплава переворачивали и переплавляли не менее десяти раз. Потеря массы после плавки составила менее 0.3 %. Для синтеза монотектических образцов с данным РЗМ-ВЭС использовали электролитический хром (> 99.95 %) и дистиллированный ванадий (>99.99 %), а также их взаимный сплав $Cr_{75}V_{25}$, полученный методом дуговой плавки. Чтобы выбрать составы для монотектических композиций, мы ориентировались на имеющиеся фазовые диаграммы систем РЗМ-Сг и РЗМ-V [528]. На основе анализа соответствующих бинарных систем номинальный сплав был выбран монотектический состав со следующей общей формулой РЗМ₂(Cr,V)₉₈. Монотектические композиты были изготовлены методом дуговой плавки с использованием упомянутых материалов, а именно Cr_{98} (YGdTbDyHo)₂, (Cr₇₅V₂₅)₉₈(YGdTbDyHo)₂ и V₉₈(YGdTbDyHo)₂.



Рисунок 6.56 – Парциальные радиальные функции распределения и параметры ближнего порядка Уоррена-Каули для расплава YGdTbDyHo, рассчитанные при температуре 2000 К

Как и в случае ранее рассмотренных РЗМ ВЭС, вначале обратимся к результатам модельных *ab initio* расчетов, которые проводились Балякиным И.А. с использованием пакетов VASP [373], DeePMD [503] и LAMMPS [504], а также методов машинного обучения; технические детали моделирования можно обнаружить в работе [24]. Отметим, что для данного ВЭС программа теоретических расчетов была несколько расширена в сравнении с упомянутыми системами ScGdHo и ScGdTbDyHo. Помимо анализа локального порядка, межатомных расстояний, здесь также моделировались плотность электронных состояний (DOS) и эволюция структурного состояния при быстром охлаждении расплава. Последний пункт имеет особое значение, поскольку формирование композитов предполагает закалку расплава и выделение малых частиц РЗМ ВЭС, понимание возможных сценариев фазообразования в таких условиях представляется чрезвычайно важным, особенно в контексте сложности их непосредственного структурного анализа в силу размерного фактора. Идентификация типа кристаллической структуры, возникшей в процессе зародышеобразования в расплаве YGdTbDyHo при закалке от 2000 K до



Рисунок 6.57 – Доля кристаллических структур, формируемых при охлаждении сплава YGdTbDyHo с 2000 K до 300 K на скорости 10^{12} K/c; на вставке - снимки моделируемых суперячеек

300 К со скоростью 10¹² К/с, была выполнена с привлечением специальных алгоритмов полиэдрального шаблонного сопоставления [529], реализованного в OVITO [530].

Парциальные функции радиального распределения атомов для равновесного расплава YGdTbDyHo для каждого типа пар атомов, а также параметры Уоррена-Каули показаны на рис. 6.56. Мольные доли кристаллических структур, формирующихся при охлаждении расплава, показаны на рисунке 6.57, где на выставках показаны моментальные снимки моделируемых суперячеек, образующихся при соответствующих температурах.

Результаты моделирования позволяют сделать вывод, что параметры Уоррена-Каули [445-447], см. формулы 6.4 и 6.5, полученные для расплава YGdTbDyHo, не превышают порог погрешности (абсолютные значения изменения в интервале \pm 0.02). Принятый на примере многих сложных металлических сплавов порог $|\alpha| < 0.05$ считаются нулевым [18, 448]. Параметры ближнего порядка для расплава ВЭС РЗМ указывают на отсутствие склонности к сегрегации элементов, и поэтому для этого расплава образование однофазного неупорядоченного твердого раствора представляется высоко ожидаемым следствием. Моделирование быстрой кристаллизации показало, что наиболее ожидаемой кристаллической структурой в YGdTbDyHo является ГПУ фаза, хотя возможно образование некоторой доли ГЦК фазы при высоких скоростях охлаждения $(\sim 10^{12} \text{ K/c})$, которые недостижимы в реальном эксперименте. Следовательно, предполагаемая ГЦК фаза вряд ли может быть получена в данном ВЭС в детектируемых количествах. Как сообщается в работе [154] стандартный метод дуговой плавки, как и в нашем случае, позволяет получить этот сплав только в одном варианте: однофазный твердый раствор с ГПУ структурой. Формирование вторичных фаз в ВЭС YGdTbDyHo представляется маловероятным также в силу другого факта: реальная скорость охлаждения расплава на много порядков ниже, чем в условиях моделирования. Несмотря



Рисунок 6.58 – Общая плотность электронных состояний DOS для ГПУ (НСР), ГЦК (FCC) и жидкого (liquid) GdTbDyHoY (a), парциальные плотности электронных состояний для ГПУ GdTbDyHoY (б)

на то, что дуговой синтез предполагает достаточно быстрое охлаждение расплава на подложке, верхний порог по скорости составляет примерно 10³ - 10⁴ K/c.

Чтобы лучше понять природу локального химического порядка в YGdTbDyHo, были рассчитаны плотности состояний (DOS) для каждой рассматриваемой твердой фазы (ГПУ, ГЦК, ОЦК) и для жидкого состояния. Полные и парциальные DOS для фаз показаны на рисунке 6.58. Рассчитанные значения DOS на уровне Ферми прекрасно коррелируют с экспериментальными оценками (2.54 эВ⁻¹), полученными для ГПУ фазы [154]. Нужно отметить, что парциальные DOS практически одинаковы для каждого элемента для всех изученных фаз, включая расплав (здесь не показан). Это означает, что каждый составляющий редкоземельный металл вносит равный вклад в электронные состояния на уровне Ферми, т.е. нет доминирующего элемента. Мы видим, что полную DOS в этом ВЭС можно грубо описать аддитивным подходом. Этот факт также может быть интерпретирован как тенденция системы к образованию однофазного неупорядоченного твердого раствора.

Резюмируя результаты моделирования, можно отметить несколько интересных результатов, полезных для дальнейшего рассмотрения:

1. В результате моделирования охлаждения расплава ВЭС YGdTbDyHo выпадают только кристаллические структуры с ожидаемой конфигурацией (ОЦК, ГЦК, ГПУ) и при этом не наблюдалось аморфизации, что может быть интерпретировано проявлением так называемого структурного наследования жидкость - кристалл, как показано в работе [531].

2. Кристаллизация GdTbDyHoY проходит через образование фазы ОЦК до ГЦК + ГПУ. Это может быть отражением того факта, что каждый из составляющих элементов имеет высокотемпературную стабильную фазу ОЦК [152, 528]. Однако это также может быть проявлением правила ступеней (стадий) Оствальда [532], согласно которому метастабильные фазы обычно кристаллизуются первыми. В этом случае ОЦК струк-



Рисунок 6.59 – Рентгеновская дифракционная картина литого ВЭС YGdTbDyHo

тура ВЭС GdTbDyHoY является метастабильной фазой с более низким кинетическим барьером, что стимулирует дальнейшую кристаллизацию в ГПУ или ГЦК фазы.

3. Конечный фазовый состав (равновесное состояние) представляет собой ГПУ твердый раствор. Определенная доля ГЦК фазы возможна, но только в условиях сверхбыстрой закалки расплава.

Далее обсудим результаты экспериментальных наблюдений для базового ВЭС и полученных монотектических систем Cr₉₈(YGdTbDyHo)₂, (Cr₇₅V₂₅)₉₈(YGdTbDyHo)₂ и V₉₈(YGdTbDyHo)₂. Для YGdTbDyHo в литом состоянии рентгеноструктурный анализ выявил ГПУ структуру (пространственная группа P6₃/mmc) и небольшую долю примесной фазы, см. рис. 6.59. Из-за низкой интенсивности дифракционных линий для этой примеси сложно правильно разрешить ее структуру. Вторичную фазу можно отнести к сложному редкоземельному оксиду типа РЗМ₂О₃, который обычно наблюдается в многокомпонентных сплавах этого класса, содержащих иттрий [533, 534]. Содержание примесной фазы составило приблизительно 5.7 мас. %. Рассчитанные параметры решетки для ГПУ-фазы составляют a = 0.3551 нм, c = 0.5595 нм и c/a = 1.5756. ВЭС YGdTbDyHo можно охарактеризовать как однофазный ГПУ-твердый раствор, который частично загрязнен оксидом РЗМ₂О₃. Выпадение оксидных фаз в таких сплавах неизбежно, и их долю необходимо контролировать до и после опыта, а также учитывать при анализе экспериментальных данных. Что касается магнитной природы этой фазы, то хорошо известно, что оксиды $\mathrm{P3M_2O_3}$ являются слабыми парамагнетиками, которые не проявляют дальнего магнитного упорядочения вплоть до температур жидкого гелия. Таким образом, их магнитный вклад можно оценить достаточно точно.

Поскольку данное исследование фокусируется на выявлении размерных эффектов, микроструктура данного ВЭС и его композитов была исследована с помощью электронной микроскопии. Для получения информации о микроструктурной морфологии и



Рисунок 6.60 – Изображения микроструктуры литого базового сплава YGdTbDyHo в обратнорассеянных электронах при разных увеличениях. Изображение **b** представляет собой увеличенный фрагмент микроструктуры сплава, полученный из зоны, отмеченной прямоугольником на изображении **a**. На нижних рисунках показаны типичные спектры EDX, полученные от металлической и оксидной фаз сплава; соответствующие микрообласти отмечены на микрофотографии **b** символами () и × соответственно

распределении элементов в фазах, обнаруженных с помощью дифракционного анализа, были проведен соответствующий анализ сплавов на приборе Carl Zeiss EVO 40. Как видно на рис. 6.60, литой сплав имеет крупнозернистую микроструктуру с четко определяемыми границами зерен, вдоль которых равномерно распределена оксидная фаза. Как показало элементное сканирование EDX, основная металлическая фаза состоит из редкоземельных элементов в почти равном соотношении. Спектры EDX, полученные из темных включений, указывают на высокое содержание кислорода в этих микрообластях. Химический состав примесной фазы оказался очень близким к стехиометрическому соединению P3M₂O₃. Такая фаза известна как наиболее стабильный оксид в редкоземельных системах, и рассматриваемый сплав не является исключением. Количество обнаруженной второй фазы составляет около 2-3 мас. %, что является типичным значением для сплавов этого класса [493]. Заметим, что содержание кислорода в системе YGdTbDyHo достаточно велико и поэтому этот факт необходимо учитывать для интерпретации последующих измерений.

Специфическое распределение оксидной фазы по границам зерен (см. рис. 6.60) можно объяснить из следующих соображений. Данный сплав можно рассматривать как бинарную эвтектическую систему РЗМ-О, где эвтектическая точка находится между металлической фазой и соединением РЗМ₂O₃, как и в системе Gd-O [535]. Затвердевание таких сплавов из жидкого состояния проходит через широкую двухфазную область, начиная с выделения кристаллической металлической фазы и заканчивая образованием эвтектической смеси металла и оксида. Для нашей системы это означает, что металлический твердый раствор YGdTbDyHo кристаллизуется первым, а затем его границы зерен могут служить центрами кристаллизации для выделения вторичной оксидной фазы P3M₂O₃. Другой причиной такого распределения оксидной фазы по поверхности сплава могут быть специфические эффекты самотравления на границах зерен из-за контакта образца с окружающей средой. Границы зерен P3M ВЭС окисляются быстрее, чем внутренняя металлическая структура сплава из-за повышенной поверхностной энергии, микронапряжений и дефектности границ. Вопрос образования оксидов в P3M ВЭС является дискуссионным и требует отдельного детального исследования, выходящего за рамки данной работы.

Главным результатом, который мы извлекли из данных микроскопии, стало прямое подтверждение фаз, обнаруженных с помощью рентгеноструктурного анализа, и морфологии микроструктуры кристаллизованного сплава. Доминирующей структурой был металлический твердый раствор с практически равным соотношением составляющих его РЗМ, которые равномерно перераспределялись по ВЭС. Выделившаяся по границам зерен оксидная фаза представляет собой сложное соединение с химической формулой, близкой к ~ (YGdTbDyHo)₂O₃. Установлено, что литой ВЭС YGdTbDyHo представляет собой крупнозернистый материал, размер зерна составляет от 10 до 100 мкм. Отметим, что важным моментом исследования является сравнение и оценка влияния измельчения или наноструктурирования на магнитные и магнитокалорические свойства данной системы. Таким образом, для дальнейшего анализа было важно получить исходный ВЭС YGdTbDyHo с крупнозернистой структурой. Очевидно, что разница в размерах кристаллитов для исследуемых фаз должна быть как можно больше, чтобы сделать однозначные выводы относительно эффектов размера зерна.

Микроструктура монотектических композитов представлена на рисунке 6.61. Все образцы композитов можно охарактеризовать как двухфазные материалы, состоящие из чистой матрицы основного металла с высокодисперсными и неправильной формы включениями ВЭС YGdTbDyHo. Элементный анализ, выполненный с помощью зонда EDX для нескольких микроучастков дисперсной высокоэнтропийной фазы, показал, что ее химический состав соответствует номинальному. В пределах чувствительности зонда EDX в матрице композитов (V, Cr, Cr₇₅V₂₅) следов P3M не обнаружено. Также не выявлено значительных количеств оксидов или других неконтролируемых примесей или вторичных фаз, которые могли возникнуть в процессе высокотемпературного синтеза. Можно констатировать, что полученные монотектические композиты содержат ультрадисперсные и высокочистые частицы высокоэнтропийного сплава YGdTbDyHo. Выделения ВЭС РЗМ в композитах имеют неправильную форму и довольно широкую дисперсию по размеру. Фаза YGdTbDyHo выделяется в основном вдоль границ зерен основного металла, что является ожидаемым для монотектических сплавов на основе тугоплавких металлов. Стоит отметить, что хром и ванадий имеют очень близкие тем-



Рисунок 6.61 – Изображения, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии с обратным рассеянием (BSE-SEM), монотектических композитов Cr/YGdTbDyHo (a), Cr₇₅V₂₅/YGdTbDyHo (b) и V/YGdTbDyHo (c,d)

пературы плавления (2180 и 2183 K), в то время как параметр для взаимного сплава Cr₇₅V₂₅ составляет около 2050 K [528]. Таким образом, разница температур плавления между V, Cr, Cr₇₅V₂₅ и YGdTbDyHo превышает 350 K, если использовать оценку параметра для данного ВЭС через аддитивный подход (Tm ≈ 1685 K). Столь большая разница в температурах плавления составляющих металлов является основной причиной такого пути кристаллизации, но это не единственный фактор, определяющий морфологию и размер выделений. Другим является межфазное натяжение между твердой и жидкой несмешивающимися фазами, когда сплав проходит через двухфазную область во время затвердевания.

Из рисунка 6.61а-d видно, что частицы, выделившиеся в композитах на основе хрома и ванадия, очень различаются по своей морфологии. Это означает, что поверхностная энергия между жидкой и твердой фазами компонентов сплава играет важную роль в формировании частиц, поскольку скорость охлаждения во время кристаллизации была одинаковой во время синтеза. Гранулометрический анализ, проведенный для композитов на основе Cr и Cr₇₅V₂₅, показывает, что YGdTbDyHo выпадает в виде тонких пластин длиной в десятки микрометров и шириной 1-2 мкм, а также мелких капель размером 2-3 мкм, см. рис. 6.61d. Для композита на основе V было обнаружено, что P3M BЭC диспергируется в виде сферических капель размером 1-3 мкм, включая большую долю субмикронных частиц, кроме того, было обнаружено заметное количество дисперсоидов нанометрового масштаба. Обобщая вышеизложенные результаты, можно



Рисунок 6.62 – Кривые FC намагничивания, измеренные в поле 100 Э для YGdTbDyHo и его монотектических композитов. Подписи в легендах графиков указывают значения температур для обнаруженных точек Нееля T_N

сделать вывод, что использованный маршрут синтеза является эффективным способом изготовления магнитных металлических композитов, содержащих субмикронные или наноразмерные частицы многоэлементных редкоземельных сплавов. Полученные монотектические образцы оказались устойчивыми к условиям окружающей среды и не нуждались в защите от возможных процессов окисления или деградации.

Обсуждение магнитных свойств литого сплава YGdTbDyHo и его композитов начнем с анализа температурного поведения намагниченности, которая была измерена в магнитном поле 0.01 Тл, см. рисунок 6.62. Кривые намагничивания демонстрируют сложное поведение, типичное для этого класса систем. Как видно из рисунка 6.62, для всех образцов наблюдается ярко выраженный пик, который можно интерпретировать как фазовый переход из парамагнитного состояния в антиферромагнитное или как точку Нееля. Антиферромагнитное упорядочение (А ΦM) проявляется как основное магнитное состояние для многих твердых растворов редкоземельных элементов в слабых и умеренных магнитных полях [154–156, 160, 161]. Стоит отметить, что магнетизм и магнитная фазовая диаграмма YGdTbDyHo были подробно рассмотрены в [154]. В дальнейшем мы будем ссылаться на эти данные как на справочные результаты для интерпретации наших экспериментальных наблюдений. Было обнаружено, что температура Нееля в системе YGdTbDyHo составляет около 175 K, что согласуется с данными указанных исследовании. Одной из интересных особенностей, наблюдаемых в данном ВЭС, является то, что его магнитное состояние является нелинейной функцией как магнитного поля, так и температуры. Ниже АФМ перехода в ВЭС YGdTbDyHo возможны различные магнитные состояния, зависящие от магнитного поля [154]. Все это объясняет немонотонную форму кривых намагниченности и указывает на сильную



Рисунок 6.63 – Набор кривых m(T) для ВЭС YGdTbDyHo, измеренных при охлаждении и последующем нагревании вблизи точки Нееля в поле 100 Э

конкуренцию между локализованными магнитными моментами, а также на большое разнообразие магнитных состояний. Мы видим, что никаких качественных различий в поведении намагниченности, полученных для YGdTbDyHo и его манотектических производных не имеется. С одной стороны, можно сделать вывод, что крупнозернистый сплав и его композиты имеют одинаковое магнитное состояние. С другой стороны, это также означает, что нет серьезных загрязнений или значительного растворения составляющих монотектических компонентов при синтезе композитов. Полученные результаты позволяют предположить, что магнитные включения, выделяющиеся в композитах, можно рассматривать как ультрадисперсные незагрязненные микроразмерные частицы ВЭС YGdTbDyHo с той же магнитной природой, что и у материнского сплава.

Другим важным моментом является порядок магнитного фазового перехода при температуре Нееля в исследуемых образцах. Для определения вида этих переходов намагниченность образцов измерялась с использованием процедуры термоциклирования, сканируя со скоростью охлаждения и нагрева 2 К/мин для определения масштаба термического гистерезиса между кривыми m(T), см. результаты на рис. 6.63. Согласно данным процедуры циклирования, тепловой гистерезис оказался менее 2 К. Этот незначительный сдвиг типичен для непрерывных измерений такого рода и обусловлен неизбежным запаздыванием температуры, а не тепловыми эффектами, возникающими при фазовых переходах. На основании этих испытаний, а также результатов, представленных в [154], был сделан вывод, что все образцы в точках Нееля выявляют магнитный фазовый переход второго рода.

Поскольку ниже точки Нееля T_N все композиты демонстрируют немонотонные зависимости намагниченности, все это указывает на конкуренцию между различными магнитными состояниями, индуцированными полем и температурой, присущими родительскому ВЭС [154]. Заметим, что тип магнитного порядка в этом ВЭС и подобных редкоземельных системах чрезвычайно чувствителен к внешнему магнитному полю [154–156, 160, 161]. Проще говоря, магнетизм в этом классе материалов можно разделить на низкополевое и высокополевое магнитные состояния. Когда внешнее



Рисунок 6.64 – Изотермические петли намагничивания базового сплава YGdTbDyHo и его монотектических композитов при T = 4 K, представленные в единицах магнетонах Бора на формульную единицу. Пунктирная линия - теоретический усредненный по составу момент насыщения $M = 7.1 \ \mu_B$

поле ниже его критической величины (обычно менее 1 Тл), предпочтительным магнитным состоянием для многих ВЭС РЗМ является упорядочение АФМ. Хотя АФМ доминирует, возможны и другие типы упорядочения, включая спиновое стекло. Если магнитное поле достигает больших величин, спины редкоземельных элементов имеют тенденцию выстраиваться вдоль направления поля, инициируя ферромагнитный или, скорее, ферримагнитный порядок (из-за различных сортов атомов, входящих в состав сплава). Необходимо отметить, что в РЗМ ВЭС возможен как ближний, так и дальний магнитный порядок, что сильно зависит от многих факторов. Например, ВЭС Се-Gd-Tb-Dy-Ho, состоящий из тех же тяжелых РЗМ, что и рассматриваемый сплав, но легированный Се, классифицируется как неупорядоченный (disordered) ферромагнитный материал [156], т. е. ФМ состояние рассматривается как комплексная кластерная структура даже в сильных магнитных полях. Напротив, другой похожий ВЭС Er-Gd-Tb-Dy-Ho [161] формирует типовой дальний магнитный ФМ порядок при приложении высоких магнитных полей, т.е. имеет место индуцированный полем метамагнитный переход. Такая же ситуация была выявлена в случае систем Y-Gd-Tb-Dy-Ho [154], Sc-Gd-Tb-Dy-Ho [19] и Lu-Gd-Tb-Dy-Ho [155]. Переход AFM-FM является метамагнитным переходом (или обычно называемым спин-флопом), который можно обнаружить путем анализа петель намагничивания.

Кривые M(B), измеренные при 4 К, представлены на рис. 6.64. Отметим, что эти результаты нормированы в единицах магнетона Бора на атом ВЭС РЗМ и пересчитаны

на массовую долю ВЭС РЗМ для монотектических составов. Таким образом, этот подход позволяет напрямую сравнивать результаты как крупнозернистых (исходный ВЭС РЗМ), так и для мелкозернистых композитных сплавов. Кривые на рис. 6.64 указывают на то, что исследованные образцы можно рассматривать как типичные ФМ материалы в сильных магнитных полях. Мы обнаружили, что намагниченность сплавов имеет тенденцию к насыщению в сильных магнитных полях, что типично для ФМ состояния, но предел насыщения в каждом случае различен. Значения экспериментальной намагниченности насыщения M_S в самом высоком поле находились в диапазоне 4.29 - 6.19 μ_B . Видно, что ожидаемое теоретическое значение M_S , $\bar{M}_S = 7.1 \mu_B$, (показано на рис.6.64 пунктирной линией) заметно больше наблюдаемого в испытанных образцах. Такое поведение типично для редкоземельных твердых растворов [154, 155, 157, 507–509] и обычно интерпретируется аргументом о том, что для достижения истинной намагниченности насыщения в подобных системах требуются слишком сильные магнитные поля.

Для монотектических образцов экспериментальные моменты были намного меньше теоретически предсказанных значений (4.29 μ_B против ожидаемого 7.1 μ_B). Такие пониженные значения могут быть связаны с размерным эффектом, присущим малым частицам, которые были обнаружены в композитах. Выраженная поверхность частиц играет ключевую роль в их магнетизме из-за того, что магнитные моменты поверхности (спины) сильно дезориентированы. Следовательно, требуется дополнительная энергия для компенсации эффектов поверхностной энергии и выравнивания этих флуктуирующих спинов вдоль направления поля. Интересным фактом является то, что наблюдаемые значения M_S в композитах примерно на 30 % меньше, чем в исходном РЗМ ВЭС. Обратим внимание, что аналогичные эффекты редуцирования намагниченности были обнаружены для многих микро- и наноструктурированных материалов (порошков или тонких пленок) [515–520]. Другим важным моментом является то, что упомянутый выше спин-флоп (спин-переориентационный переход) переход не выражен при 4 К, эта аномалия была четко обнаружена при более высоких температурах и наблюдалась вплоть до точки Нееля. Это иллюстрируется кривыми Арротта-Белова, построенными по данным изотермической намагниченности, см. рис. 6.65. На примере YGdTbDyHo видно, что полевые зависимости, измеренные в диапазоне от 10 К до 175 К, изменяют свою кривизну по мере изменения магнитного поля. Также на вставке графика показана кривая М(В), полученная при 150 К, которая является типичной петлей, наблюдаемой для этого и других образцов сплавов, измеренных ниже их точек Нееля. Измерения показывают, что метамагнитное превращение АФМ - ФМ происходит вблизи поля около 1 Тл, т. е. исследуемые материалы можно рассматривать как ФМ-магнетики выше этого критического значения поля.

Выше точки Нееля магнитная восприимчивость образцов сплавов в парамагнитной области подчиняется закону Кюри-Вейсса, $\chi = C/(T - \theta_p)$. Мы аппроксимировали данные этим законом и обнаружили, что извлеченные парамагнитные температуры Кю-



Рисунок 6.65 – Графики Арротта-Белова для литого сплава YGdTbDyHo. Вставка иллюстрирует типичную зависимость намагниченности от магнитного поля при температуре 150 К; такое поведение присуще всем кривым, измеренным в диапазоне 10 К - 175 К

Таблица 6.11 – Магнитные характеристики сплава YGdTbDyHo и его монотектических композитных образцов: температура Нееля T_N , парамагнитная температура Кюри Θ_p , насыщенный магнитный момент при 4 К в поле 5 Тл M_S и эффективный парамагнитный момент μ_{eff}

alloy	$\mid T_N$ (K)	Θ_p (K)	$\mid M_S (\mu_B)$	$\mid \mu_{eff} \ (\mu_B)$
YGdTbDyHo	175	164	6.19	8.52
m Cr/YGdTbDyHo	179	157	5.28	8.44
$ m Cr_{75}V_{25}/YGdTbDyHo$	183	165	4.55	8.12
V/YGdTbDyHo	184	166	4.29	7.83

ри Θ_p очень близки к точкам Нееля сплавов / композитов, что указывает на выраженные ферромагнитные корреляции. Этот результат подтверждает тенденцию системы переходить в ФМ состояние в сильных магнитных полях. Рассчитанные эффективные магнитные моменты на формульную единицу μ_{eff} лежат в диапазоне 7.83 - 8.52 μ_B . Мы видим, что эти значения заметно больше теоретического, рассчитанного для аддитивной смеси составляющих магнитных элементов (7.1 μ_B). Такое поведение μ_{eff} обычно приписывается эффектам магнитной поляризации [159, 497]. Все рассмотренные выше магнитные характеристики для изученных образцов собраны в таблице 6.11.

Для оценки магнитокалорического эффекта в полученных сплавах мы измеряли изотермическую намагниченность в диапазоне температур 10 - 270 К и магнитных полей до 5 Тл, результаты представлены на рис. 6.66. Изменение магнитной энтропии ΔS_M и относительную мощность охлаждения RCP (меру количества тепла, передаваемого магнитокалорическим материалом за один цикл охлаждения) рассчитали по уравнениям 4.1 и 4.2.

Поскольку образцы демонстрируют большую коэрцитивную силу (см. рис. 6.66), мы использовали только начальные кривые намагничивания (измеренные в диапазоне 0 - 5 Тл) для расчета ΔS_M . Полученные температурные зависимости изменения магнитной энтропии для различных магнитных полей показаны на рис. 6.67. Численные



Рисунок 6.66 – Изотермические кривые намагничивания, измеренные для образцов YGdTbDyHo, полученных в разных условиях. Затененные области на графиках иллюстрируют амплитуду коэрцитивной силы

результаты для композитов были нормализованы в соответствии с массовой долей РЗМ ВЭС для каждого образца с целью прямого сравнения данных. Мы обнаружили, что кривые $\Delta S_M(T)$ в сильном и слабом полях имели большую разницу в своем поведении. Зависимости $\Delta S_M(T)$, полученные при 1 Тл, демонстрируют сложный и немонотонный характер. Для исходного ВЭС наблюдается смена знака изменения магнитной энтропии (отрицательные значения ΔS_M на положительные).

Наблюдаемое расхождение зависимостей изменения магнитной энтропии в низком и высоком поле, очевидно, связано со спин-флоп магнитным переходом, при котором сплавы переходят из AФM в ФМ состояние. Рассчитанные для полей 2 - 5 Тл кривые $\Delta S_M(T)$ подобны. Форма зависимостей вблизи температуры Нееля типична для ФМ-упорядоченных материалов с фазовым переходом второго рода. Дополнительным свидетельством формирования в образцах высокополевого ФМ порядка является смещение пика значений ΔS_M в сторону более высоких температур с ростом интенсивности магнитного поля. Мы обнаружили, что в диапазоне полей 0-5 Тл пиковые изменения магнитной энтропии достигают значений 9.34, 6.82, 6.03 и 5.36 Дж·кг/К для монотектических композитов YGdTbDyHo, Cr/YGdTbDyHo, Cr₇₅V₂₅/YGdTbDyHo и V/YGdTbDyHo, соответственно. В композитах амплитуда МКЭ ниже, но полная ширина на полувысоте изменения магнитной энтропии δ Т увеличивается с 86.3 до 101.6 К. Поскольку магнитная фаза в каждом образце сплава одинакова, можно предположить, что пиковая величина МКЭ резко уменьшается по мере того, как микроструктура сплава трансформируется из крупнозернистой (50 - 150 мкм) в сверхтонкую (менее 1 - 2 мкм).

В пользу размерных эффектов можно привести следующие аргументы. Система в своем низкоразмерном состоянии имеет высокое отношение площади поверхности к объему, что позволяет приповерхностным атомам быть слабо связанными с атомами объема. Ослабленные или разорванные межатомные связи между такими атомами резко изменяют обменное взаимодействие в этой поверхностной подсистеме. Поэтому такие системы можно грубо представить как набор из двух взаимодействующих подсистем, состоящих из внутренних и внешних атомных слоев. Внутренняя часть ведет себя как объемный материал, но поверхность имеет другие свойства. Очевидной особенностью, присущей внешним слоям, является избыточная энергия на поверхности по сравнению с объемом. Поверхностные эффекты также, по-видимому, имеют решающее значение для магнетизма. Как известно, магнитные моменты поверхности сильно дезориентированы, и для компенсации эффектов поверхностной энергии и выравнивания этих флуктуирующих спинов вдоль направления поля обычно требуется дополнительная энергия. Это означает, что для достижения магнитного насыщения малым магнитным частицам требуются более сильные магнитные поля. Таким образом, ожидается, что намагниченность и магнитокалорический отклик в таких системах будут снижены по сравнению с объемными аналогами. С другой стороны, поверхностная энергия частично "замораживает" такой спиновый беспорядок на поверхности частицы, что приводит к более сложной магнитной структуре, чем у объемного вещества. Из-за поверхностных эффектов и структурных дефектов магнитные фазовые переходы в системах, содержащих такие малые частицы, будут сглажены в широком диапазоне температур. Полученные результаты подтверждают этот аргумент о том, что монотектические композиты демонстрируют повышенную δT по сравнению с исходным РЗМ ВЭС. Заметим, что существует корреляция между значениями δT и средним размером кристаллитов. Мы видим слегка уменьшенное значение δT для композита Cr/YGdTbDyHo, который имеет самые большие выделения редкоземельного сплава среди полученных композитов. Напротив, композит V/YGdTbDyHo с самыми маленькими частицами данного РЗМ ВЭС продемонстрировал самое большое значение δT , см. данные на рис. 6.67 и в табл. 6.12. Это означает, что самый маленький размер зерна дает самый слабый и плавный магнитокалорический отклик.

Сравнивая магнитные результаты для изготовленных композитов с результатами, полученными на объемных и микро- и наноструктурированных материалах (таких как порошки или тонкие пленки), мы видим, что магнитокалорический отклик в исследованных материалах оказывается сниженным на 20-30 % по сравнению с таковым для недисперсного литого сплава YGdTbDyHo, но сопоставимым по порядку величины с наблюдаемым для тонких пленок или наноструктурированных материалов [515–520]. Таким образом, микроструктурирование магнитных фаз путем получения монотектиче-



Рисунок 6.67 – Температурные зависимости изменения магнитной энтропии в различных магнитных полях для образцов YGdTbDyHo, полученных в разных условиях. Пунктирная линия показывает положение нуля по оси Y

ских композитов представляется перспективным способом создания ультрадисперсных и стабильных материалов, устойчивых к воздействию условия окружающей среды.

Мы видим, что МКЭ в рассматриваемых сплавах не является исключительным по своей величине, однако сглаженный профиль кривых $\Delta S_M(T)$ позволяет использовать эти калорические материалы в широком температурном интервале. Эффективность магнитокалорического материала по передаче тепла в течение одного холодильного цикла в определенном температурном диапазоне можно оценить с помощью относительной охлаждающей способности (RCP). Этот параметр для исследованных сплавов был рассчитан с использованием соотношения 4.2 [364].

Все магнитокалорические характеристики для ВЭС и его композитов приведены в таблице 6.12 в сравнении с аналогичными редкоземельными сплавами. Значение RCP для ВЭС превышает 800 Дж/кг в поле 5 Тл, тогда как композиты демонстрируют существенно более низкие характеристики. В случае композитного образца V/YGdTbDyHo RCP составляет всего 70 % от такового для объемного ВЭС YGdTbDyHo. Отметим, что образец V/YGdTbDyHo показывает наименьшие значения намагниченности, эффективного магнитного момента и изменения магнитной энтропии. Кроме того, этот сплав имеет самую тонкую и дисперсную микроструктуру среди рассмотренных композитов. Очевидно, что существует корреляция между размером кристаллитов и магнитокалорическим откликом. Все эти магнитные наблюдения указывают на то, что компози-

Таблица 6.12 – Магнитные и магнитокалорические характеристики редкоземельных многокомпонентных сплавов: точка Нееля T_N , пиковое значение изменения магнитной энтропии $|\Delta S_M^{max}|$ при изменении магнитного поля 0-5 Тл, относительная охлаждающая способность RCP при приложенном магнитном поле 5 Тл и значения теплопроводности λ при 300 К

сплав	T_N (K)	$ \Delta S_M^{max} $ (Дж·кг ⁻¹ K^{-1})	$ \begin{array}{c} \delta T_{FWHM} \\ (\mathrm{K}) \end{array} $	$\operatorname{RCP}(\operatorname{Дж·кг}^{-1})$	$\lambda \ ({ m Bt}/({ m K}{ imes}{ m m}))$	ссылка
GdTbDyHoEr	186	8.6	72.9	627	-	[161]
GdTbHoErY	163	5.4	83.8	453	-	[159]
GdTbHoEr	193	8.64	106.9	924	-	[160]
GdTbHoErLa	127	5.92	65.9	390	-	[160]
GdTbHoErLaY	120	5.85	41.9	245	-	[160]
GdTbHoErPr	135	6.92	71.9	498	-	[160]
$ m GdTbDyHo_{99.7}Sc_{0.3}$	185	7.42	108	802	-	[395]
${ m GdTbDyHoEr}$	198	11.01	75.3	829	-	[536]
m ScGdHo	109	8.93	103.0	938	-	эта работа
m ScGdTbDyHo	144	9.03	103.0	930	-	эта работа
YGdTbDyHo	175	9.34	86.3	806	5.7	эта работа
Cr / YGdTbDyHo	179	6.82	92.2	629	98.5	эта работа
Cr ₇₅ V ₂₅ / YGdTbDyHo	183	6.03	96.2	580	80.7	эта работа
V / YGdTbDyHo	184	5.36	101.6	545	33.4	эта работа

ты, разработанные в этой работе, демонстрируют очень похожие изменения магнитных свойств, как тонкие пленки на основе РЗМ или частицы нанометрового размера, т.е. эффекты уменьшения размера имеют ту же природу и играют решающую роль в их магнетизме.

Стоит отметить, что исследованные сплавы являются металлическими материалами с более высокой электро- и теплопроводностью по сравнению с упомянутыми тонкими пленками или наноструктурированными порошками. Для проверки этого утверждения мы определили теплопроводность ВЭС и его монотектических композитов методом лазерной вспышки на приборе Netzsch LFA 457, см. детали опытов в работе [24]. Значения λ при комнатной температуре приведены в табл. 6.12. Видно, что исходный сплав YGdTbDyHo показал довольно низкие значения λ , сопоставимые с таковыми для отдельных редкоземельных металлов. В отличие от базового ВЭС YGdTbDyHo, синтезированные композиты имеют высокую теплопроводность, которая составляет от 98 до 33 Bt/(м·K). Что касается металлической проводимости в таких композитах, то при описании их магнетизма ее следует учитывать, поскольку она возникает за счет косвенного взаимодействия РККИ. Этот вид обменного взаимодействия вызывает поляризацию электронов проводимости вдоль и вокруг редкоземельных атомов в металлической монотектической матрице, стимулируя образование специфических цепочечных спиновых структур, которые усложняют результирующее обменное взаимодействие между такими магнитными частицами, как показано в [537]. Таким образом, необходимо учитывать не только размер магнитных частиц, но и их форму, пространственное перераспределение, а также электрические свойства монотектической матрицы-хозяина, в которую эти частицы погружены. С другой стороны, возникающие специфические об-



Рисунок 6.68 – Зависимость теплопроводности от температуры для YGdTbDyHo и его монотектических композитов

менные взаимодействия, присущие этим магнитным монотектикам, открывают новые возможности в настройке магнитных и магнитокалорических характеристик.

Еще один момент, который следует отметить, заключается в том, что разработанные композиты обладают высокой теплопроводностью. Это свойство очень важно в контексте возможных магнитокалорических приложений для обеспечения стабильного и быстрого теплообмена в процессе холодильного цикла. Очевидно, что объемный металлический композит, содержащий мелкие магнитные частицы с заданным МКЭ, имеет значительно лучшую теплопроводность по сравнению с прессованными таблетками или агломерированными гранулами наноразмерных порошков, изготовленных из того же магнитокалорического материала. Кроме того, такие магнитокалорические монотектики не нуждаются в постобработке или специальных защитных мерах при использовании в качестве хладагента в условиях окружающей среды. Как показывают результаты исследования, полученные композиты стабильны на атмосфере и никаких процессов деградации не обнаружено в течение длительного времени. Главным результатом данного исследования является то, что наблюдаемые тенденции в поведении магнитных свойств разработанных монотектических сплавов оказались аналогичными наблюдаемым в микронных порошках и тонких пленках на основе РЗМ. Таким образом, такие монотектические сплавы представляются перспективными микроструктурированными или наноструктурированными магнитными материалами, содержащими реакционноспособные редкоземельные металлы. Микроструктуру и магнетизм в этих фазах можно легко регулировать, варьируя химический состав, условия синтеза, термическую обработку. Можно предположить, что этот подход к синтезу может быть эффективным для получения стабильных ультратонких (несколько нанометров) или даже низкоразмерных структур (несколько атомных слоев), что, вероятно, позволит достичь предсказанного теоретического предела МКЭ [521–524]. Мы надеемся, что обсуждаемый в этом

исследовании путь синтеза сплава может стать продуктивным способом изготовления P3M-содержащих наноразмерных композитов, устойчивых к условиям окружающей среды, а также стимулировать активность в проверке различных аспектов наномагнетизма и связанных с ним свойств, связанных с магнитокалорическим эффектом.

В качестве резюме отметим основные выводы относительно особенностей новых металлических материалов с РЗМ ВЭС. Мы показали, что хром, ванадий и их взаимные сплавы являются очень подходящими металлами для изготовления магнитных монотектических композитов, содержащих ультрадисперсные частицы многоэлементных редкоземельных сплавов высокой химической чистоты, т. е. практически не содержащих компонентов базовой матрицы или компонентов воздуха. Использование данных переходных металлов в качестве монотектической матрицы в сочетании со стандартной технологией дуговой плавки позволяет диспергировать высокоэнтропийный сплав YGdTbDyHo в виде мелких частиц неправильной формы (капель или пластин) размером менее 1-2 мкм. Включения РЗМ ВЭС YGdTbDyHo осаждаются на границах зерен базовой тугоплавкой матрицы и равномерно распределяются по объему сплава в результате фазовой сегрегации при быстром затвердевании из жидкого состояния. Магнитные измерения показывают, что изготовленные композиты демонстрируют повышенные точки Нееля, но пониженные значения намагниченности насыщения по сравнению с литым образцом YGdTbDyHo. В магнитоупорядоченном состоянии при всех температурах ниже точки Нееля каждый исследуемый композитный образец демонстрирует спин-флоп магнитный переход АФМ-ФМ и значительную коэрцитивную силу. Результаты исследования показывают, что отсутствуют качественные различия в магнетизме при достижении ультрадисперсного состояния или при изменении монотектической матрицы-хозяина, и поэтому все протестированные образцы обладают одинаковой магнитной структурой. Тем не менее, магнитокалорический отклик в исследуемых монотектических композитах ниже на 20-30 % по сравнению с таковым в недисперсном литом сплаве YGdTbDyHo. Можно утверждать, что эффекты уменьшения размера частиц, наблюдаемые в изготовленных композитах, сопоставимы по порядку величины с наблюдаемыми для тонких пленок или наноструктурированных материалов этого класса. Полученные редкоземельные композиты являются химически стабильными и удобными материалами для изучения размерных эффектов.

Кроме того, в отличие от литого P3M BЭC YGdTbDyHo синтезированные композиты обладают высокой теплопроводностью, что очень важно в контексте возможных магнитокалорических применений для обеспечения стабильного и быстрого теплообмена во время цикла охлаждения. Очевидно, что объемный металлический композит, содержащий мелкие магнитные частицы с заданным МКЭ, имеет значительно лучшую теплопроводность по сравнению с прессованными таблетками или агломерированными гранулами наноразмерных порошков, изготовленных из того же магнитокалорического материала. Магнитокалорические монотектики такого типа не требуют постобработки и

287

специальных защитных мер при использовании в качестве хладагента в условиях окружающей среды. Микроструктуру и магнетизм в этих фазах легко регулировать путем варьирования химического состава, условий синтеза, термической обработки. Можно предположить, что такой подход к синтезу может быть эффективен для получения стабильных сверхтонких (несколько нанометров) или даже низкоразмерных структур (несколько атомных слоев), что, возможно, позволит достичь предсказанного теоретического предела МКЭ, обсуждаемого в работах [521–524].

6.5.4 Особенности МКЭ в РЗМ ВЭС

Как было показано выше, основным и наиболее предпочтительным структурным состоянием для редкоземельных ВЭС является неупорядоченный твердый раствор с кристаллической решеткой типа ГПУ. Термическое и механическое воздействия приводят лишь к незначительному перераспределению элементов по решетке и рекристаллизации материала, но не изменяют его структурного состояния. Эта одна из наиболее важных особенностей ВЭС данного класса, указывающая на их принадлежность к электронным соединениям по типу фаз Юм-Розери. В силу специфики магнетизма редкоземельных элементов, даже незначительных вариации в структурном состоянии их взаимных комплексных твердых растворов существенным образом отражаются на магнетокалорических свойствах. Неупорядоченный раствор, существенная дефектность кристаллической структуры, хаотическое распределение разнородных РЗМ по решетке материала - одни из основных факторов, определяющих эффект "размазывания" магнитного перехода в некоторой области температур, т.е., грубо говоря, такой фазовый переход в композиционно-сложной системе можно представить как некую суперпозицию каскада аналогичных превращений с близкими точками Кюри или Нееля. Поскольку профиль функции $\Delta S_M(T)$ фактически определяется производной $\partial M/\partial T$, таким образом, в случае РЗМ ВЭС мы получаем существенные изменения магнитной энтропии ΔS_M на протяжении широкого интервала температур, см. результаты для литых образцов систем на рисунке 6.69. Также стоит отметить эффекты комплексного обменного взаимодействия в РЗМ ВЭС, определяющего наличие спин-переориентационного (спинфлоп) перехода при приложении высоких амплитуд внешнего магнитного поля. Как уже было указано выше по каждой из рассмотренных систем, это составляет порядка 1 - 1.2 Тл, при котором все сплавы демонстрируют АФМ-ФМ переход, и с последующим увеличением амплитуды поля выявляют ферромагнитное (или скорее ферримагнитное) поведение с тенденцией к насыщению намагниченности, см. рисунок 6.69.

Как известно, магнитная энтропия ΔS_M представляет собой лишь косвенную и первичную оценку магнетокалорического эффекта. С практической точки зрения наиболее информативной и удобной характеристикой является величина изменения температуры ΔT_{ad} при перемагничивании материала для обратимого адиабатико-изобарического


Рисунок 6.69 – Левая панель: температурные зависимости изменения магнитной энтропии в поле 50 кЭ (5 Тл) для литых образцов сплавов ScGdHo, ScGdTbDyHo, YGdTbDyHo. Правая панель: типичные изотермические петли намагничивания при температурах T = T_N - 30 K для этих же образцов, выявляющие присутствие спин-переориентационного перехода в материалах при соответствующих магнитных полях (аномальная область показана овалом)

цикла, которая может быть рассчитана по следующему уравнению [364]:

$$\Delta T_{ad}(T,H) = \int_0^H \left(\frac{T}{C_p(T,H)}\right)_H \left(\frac{\partial M(T,H)}{\partial T}\right)_H dH, \tag{6.19}$$

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

Для оценки ΔT_{ad} , помимо результатов магнетометрии, необходимо получить данные по теплоемкости C_p(T, H) в аналогичных условиях. Здесь стоит отметить, что точная оценка требует значений теплоемкости при приложении магнитного поля, что в ряде случаев довольно проблематично. Поскольку сама теплоемкость является слабой функцией поля, в том числе вблизи фазового перехода, в большинстве случаев (см. например [538, 539]), для первичной оценки, можно ограничиться съемкой в нулевом магнитном поле. Для этих целей совместно с Быковым В.А. были проведены измерения C_n образцов ВЭС GdTbDyHoY и GdTbDyHoSc на приборе DSC 214 Polyma в интервале температур 100 - 400 К и в отсутствии магнитного поля, см. рисунок 6.70. Полученные оценки ΔT_{ad} для РЗМ ВЭС логично сравнить с реперными магнетокалорическими материалами, в частности с результатами для чистого гадолиния, который демонстрирует ΔT_{ad} на уровне примерно 12 К при приложении аналогичного по амплитуде магнитного поля в 5 Тл [538]. Близкие к гадолинию результаты показывают некоторые фазы Лавеса из семейства Al₂P3M (P3M = Er, Dy) [538]. Пиковые значения ΔT_{ad} в изученных P3M ВЭС достигают только 7.3 и 5.7 К для GdTbDyHoY и GdTbDyHoSc, соответственно. Очевидно, что данные комплексные твердые растворы РЗМ заметно проигрывают в амплитуде магнетокалорического эффекта в сравнении с гадолинием и системами на базе одного магнитного компонента. Тем не менее, в РЗМ ВЭС заметный магнетокалорический эффект наблюдается в очень широком температурном интервале, что может быть



Рисунок 6.70 – Правая панель: температурные зависимости изменения теплоемкости для литых образцов сплавов ScGdTbDyHo и YGdTbDyHo. Левая панель: температурные зависимости изменения абсолютной температуры в случае адиабатико-изобарического цикла для литых сплавов GdTbDyHoSc и GdTbDyHoY

даже более важно для реальных практических применений, хотя этот момент является дискуссионным и по большей части связан с инженерными и техническими аспектами предполагаемых магнитных холодильников.

Наблюдаемые особенности в поведении МКЭ в РЗМ ВЭС могут быть интерпретированы повышенной структурной дефектностью материалов и их комплексным химическим составом, обуславливающим сложные обменные взаимодействия между компонентами. Тем не менее, как уже упоминалось выше, для ВЭС характерны специфические эффекты, которые также могут вносить существенный вклад в свойства данных систем. В частности, необходимо понять, имеют ли место и какова роль широко обсуждаемых в литературе эффектов, свойственных ВЭС, а именно т.н. "коктельный эффект" (абсолютно непредсказуемый характер поведения структуры / свойств при введении в состав множества доминирующих элементов) и "высокоэнтропийный" эффект (конфигурационная энтропия, повышенная общая энтропия системы, определяет свойства материала). Поскольку ВЭС являются сложнокомпозиционными материалами, некоторые экспериментальные результаты и наблюдаемые закономерности в этих системах могут быть интерпретированы с разных точек зрения, зачастую противоположных. Следовательно, представляется разумным рассмотреть некоторые из обозначенных эффектов на примере более простых, т.н. "модельных" систем, для которых разделение вкладов от входящих элементов может быть выполнено однозначным образом. С целью проследить влияние легирования подобными и разнородными элементами на поведение магнитных и магнетокалорических свойств дополнительно были изучены твердые растворы некоторых сплавов в бинарных "модельные" системах Gd-Sc и Mn-Sn. Очевидным преимуществом обозначенных объектов является то, что магнетизм в обеих системах задается единственным магнитным элементом. Обсудим ниже полученные результаты для каждой из изученных систем и попытаемся выявить общие тенденции



Рисунок 6.71 – Правая панель: петли намагничивания для сплавов Gd-Sc при 5 K, выраженные в магнетонах Бора на формульную единицу. Левая панель: температурные зависимости изменения магнитной энтропии в различных магнитных полях для сплава Gd₈₀Sc₂₀

с магнетизмом сложнокомпозиционных сплавов.

Одним из "модельных" объектов, выбранных в качестве системы сравнения, были неупорядоченные твердые растворы Gd-Sc, содержащие до 25 ат.% Sc, результаты данного исследования опубликованы в работе [25]. Здесь важно отметить следующие аспекты выбора именно этих материалов для сравнительного анализа: компоненты данных сплавов являются составляющими элементами исследованных РЗМ ВЭС и металлических стекол на базе Gd/Sc, а также тот факт, что бинарные сплавы Gd-Sc представляют собой ряд непрерывных твердых растворов с неограниченной растворимостью компонентов [152]. Для анализа были получены составы Gd₈₅Sc₁₅, Gd₈₀Sc₂₀ и Gd₇₅Sc₂₅, которые представляли собой однофазные неупорядоченные твердые растворы с ГПУ кристаллической решеткой.

Легирование скандием вызывает очень сильные искажения в кристаллической структуре из-за огромного несоответствия размеров атомов Gd (180 пм) и Sc (162 пм), что отражается на заметном уширении дифракционных рефлексов. Установлено, что все исследованные сплавы Gd-Sc являются сверхмягкими ферромагнетиками ($H_c < 10$ Э) с высокими точками Кюри (T_c) и намагниченностью насыщения ($M_S > 220$ эме/г), см. рис. 6.71 и табл. 6.13. Здесь необходимо подчеркнуть, что отсутствие высокоанизотропных РЗМ в составе бинарных сплавов элементов типа тербия или диспрозия позволяет избежать возникновения существенной коэрцитивной силы H_c , что чрезвычайно важно для магнетокалориков. Таким образом, мы можем констатировать, что в случае РЗМ ВЭС также необходимо минимизировать концентрации анизотропных компонентов, чтобы обеспечить минимальный магнитный гистерезис. Магнитокалорический отклик в сплавах Gd-Sc не является столь колоссальным по величине по сравнению с чистым гадолинием, но, как и в случае РЗМ ВЭС, МКЭ наблюдается в очень широком температурном интервале, превышающем 135 K (см. рисунок 6.71), что приводит к огромной относительной охлаждающей способности 930–986 Дж/кг в магнитном поле

Таблица 6.13 – Магнитные и магнитокалорические характеристики бинарных гадолиниевых сплавов в сравнении с изученными модельными системами **Gd-Sc** и РЗМ ВЭС: точка Кюри T_C , пиковое значение изменения магнитной энтропии - ΔS_M^{max} и относительная мощность охлаждения RCP при изменении магнитного поля 0-5 Тл

состав	T_C	$-\Delta S_M^{max}$	RCP	ссылка
сплава	(K)	(Дж·кг ⁻¹ K ⁻¹)	(Дж·кг ^{−1})	
$Gd_5Si_2Ge_2$	276	18.4	433	[364]
Gd, $99.95 \text{ bec.}\%$	293.4	9.26	639*	[114]
$\mathrm{Gd}_{99}\mathrm{Zr}_1$	291.4	9.33	662*	[114]
$\mathrm{Gd}_{98}\mathrm{Zr}_2$	291.4	8.95	644*	[114]
$\mathrm{Gd}_{85}\mathrm{Mn}_{15}$	278.9	8.38	425*	[540]
$\mathrm{Gd}_{80}\mathrm{Mn}_{20}$	279.9	7.10	376*	[540]
$\mathrm{Gd}_{63}\mathrm{Ni}_{37}$	122.3	9.41	799	[105]
$\mathrm{Gd}_{68}\mathrm{Ni}_{32}$	123.9	9.46	887	[105]
$\mathrm{Gd}_{85}\mathrm{Ga}_{15}$	286	7.00	369*	[541]
$\mathrm{Gd}_{80}\mathrm{Ga}_{20}$	286	5.90	306*	[541]
$\mathrm{Gd}_{55}\mathrm{Ga}_{45}$	181	3.90	472	[542]
$\mathrm{Gd}_{50}\mathrm{Ga}_{50}$	183	5.10	644	[542]
$\mathbf{Gd}_{85}\mathbf{Sc}_{15}$	231	6.89	930 / 712*	эта работа
$\mathbf{Gd}_{80}\mathbf{Sc}_{20}$	201	7.05	952 / 738*	эта работа
$\mathbf{Gd}_{75}\mathbf{Sc}_{25}$	185	7.04	986 / 756*	эта работа
$\rm ScGdHo$	109	8.93	938 / 721*	эта работа
$\rm ScGdTbDyHo$	144	9.03	930 / 715*	эта работа
YGdTbDyHo	175	9.34	806 / 620*	эта работа

*Значения, полученные путем интегрирования площади под кривыми $\Delta S_M(\mathbf{T})$.

5 Тл, см. табл. 6.13.

Относительно такого "пологого" МКЭ можно предположить, что он связан с сильно искаженной кристаллической структурой, вызывающей сложные обменные корреляции. Высокая плотность структурных дефектов в сплавах Gd-Sc, вызванная большим несоответствием размеров атомов, вероятно, и является определяющим фактором в улучшении хладагентной способности (относительной мощности охлаждения или RCP). Как следует из сравнительного анализа данных, редкоземельные неупорядоченные твердые растворы, особенно многокомпонентные системы, демонстрируют заметно большие значения RCP в сравнении с гадолинием и его эвтектическими сплавами Gd-Ga(Zr,Mn) и аморфными системами типа Gd-Ni. Следовательно, хаотичное распределение элементов по кристаллической решетке и её высокая дефектность в рассматриваемых РЗМ ВЭС, по всей видимости, являются определяющими факторами в специфике поведения МКЭ в этих системах. Нарушения пространственной регулярности кристаллической решетки, а также наличия разных магнитных РЗМ в составе РЗМ ВЭС, в совокупности приводят к комплексным обменным взаимодействиям между магнитными моментами компонентов системы и, следовательно, обеспечивают благоприятный кооперативный эффект на RCP и потенциальный рабочий температурный диапазон.

Как мы видим на примере системы Gd-Sc, повышенная дефектность кристаллической структуры, вызванная разнородностью входящих в решетку атомов, заметным образом редуцирует амплитуду МКЭ или ΔS_M^{max} , но приводит к увеличению т.н. относительной мощности охлаждения. По первому пунктом ситуация в большей степени однозначная для большинства рассмотренных редкоземельных систем, в то время как для параметр RCP (формула 4.2) возможны некоторые разночтения, связанные со спецификой оценки данной величины [538, 543] и природой магнетизма конкретного материала (сильная анизотропия, метамагнетизм, фазовые переходы и пр.).

Таким образом, помимо редкоземельных систем представляется целесообразным рассмотреть другой класс магнитных модельных материалов и изучить влияние разнообразных легирующих добавок на изменение МКЭ. Среди потенциальных систем для проведения предложенного анализа, особый интерес представляют интерметаллические соединения Mn-Sn, демонстрирующие магнитные фазовые переходы второго рода вблизи комнатной температуры и уникальные электронные и магнитные свойства, см. например [544, 545]. Соединение SnMn₂ представляет особый интерес, поскольку эта ферримагнитная фаза обладает широкой областью гомогенности: от SnMn_{2.05} до SnMn_{1.45} [544, 546]. Ферримагнитная природа соединения связана с тем, что атомы марганца занимают неэквивалентные позиции в его магнитной решетке [547]. Магнитную структуру этой фазы можно описать двумя подрешетками, одна из которых состоит только из атомов Mn, а другая включает как Mn, так и Sn. Магнитные моменты атомов Mn в каждой решетке и межатомные расстояния Mn-Mn различны, что обеспечивает конкурирующие ферро- и антиферромагнитные взаимодействия. В зависимости от химического состава и способа синтеза магнитный порядок в фазе может варьироваться от полностью компенсированного ферримагнитного состояния до почти ферромагнитного. В последнем случае магнитный момент на атом Mn в этих соединениях может достигать 4 μ_B , что сопоставимо с наблюдаемым в аналогичных металлических фазах, содержащих Fe. В связи с этим было открыто и всесторонне изучено огромное количество соединений на основе фазы SnMn₂, см. например [548–551]. В большинстве исследований особое внимание уделялось эффектам частичного замещения Mn другими переходными элементами. Влияние легирования немагнитными *sp*-элементами на структуру и свойства соединений на основе SnMn₂ рассматривалось лишь в нескольких исследованиях [552, 553].

Поскольку атомные радиусы атомов Mn и Sn значительно различаются, это означает, что легирующие элементы могут замещать различные узлы решетки в зависимости от их атомного размера. В случаях переходных элементов (ПМ или *d*-металл), таких как Cr, Fe, Co или Ni, атомные размеры которых близки к Mn и намного меньше Sn, здесь возможно замещение обоих типов: Mn-ПМ и Sn-ПМ. Очевидно, что вряд ли можно ожидать замены маленького атома большим, поскольку это представляется энергетически невыгодным. Например, если мы введем в состав данной фазы крупный атом, скажем индий, то, вероятно, In будет стремиться замещать позиции решетки Sn, а не Mn. В этом случае мы сможем пронаблюдать замещение только по одной подрешетке



Рисунок 6.72 – Правая панель: графики Белова-Аррота для SnMn₂ в диапазоне 100 - 300 К. Прямая линия - зависимость M^2 от B/M, соответствующая температуре Кюри. Левая панель: высокотемпературная магнитная восприимчивость соединений SnMn₂, Bi_{0.05}Sn_{0.95}Mn₂, In_{0.05}Sn_{0.95}Mn₂ и Ga_{0.05}Sn_{0.95}Mn₂. На вставке показан увеличенный фрагмент парамагнитной области, где сплошная кривая соответствует закону Кюри-Вейсса с эффективным магнитным моментом на атом марганца 3.9 μ_B

и его специфическое влияние на магнетизм системы. Следовательно, в случае легирования различными по размеру элементами мы можем ожидать эффекты не только на магнитные состояния атомов Mn, но и независимо модифицировать каждую из магнитных решеток в этом соединении. Тут важно заметить, что для корректного анализа и интерпретации всех этих эффектов, мольная доля легирующих элементов не должна быть очень высокой. Таким образом, наш интерес в этом исследовании заключается в изучении того, как незначительные примеси непереходных элементов с различными атомными радиусами могут влиять на структуру и свойства соединения SnMn₂. Для этих целей нами были исследованы кристаллическая структура, электрические, магнитные и магнитокалорические свойства интерметаллических соединений с общей формулой Sn_{1-x}A_xMn₂ (где A - *sp*-элементы: Bi, In и Ga; x = 0, 0.05). Результаты структурного анализа и электропроводности этих систем см. в работе [23]. Здесь мы обсудим лишь результаты магнитного анализа соединений Sn_{1-x}A_xMn₂.

Для идентификации типа магнитного порядка и рода магнитных фазовых переходов в изученных соединениях, проанализируем магнитные данные с помощью метода кривых Белова-Аррота, см. рисунок 6.72. Как следует из построенных изотерм, наклон кривых положителен для всех температур и магнитных полей, что указывает на то, что магнитный фазовый переход в системе является переходом второго рода. Кривые Белова-Аррота практически линейны в сильных магнитных полях. Такое поведение характерно для идеальных однородных ферромагнетиков, подчиняющихся классической теории Ландау. Эту особенность можно интерпретировать таким образом, что сложные обменные корреляции в рассматриваемых материалах пренебрежимо малы, и соединения, вероятно, имеют дальний ферромагнитный порядок. Таким образом синтезированные соединения, с магнитной точки зрения, представляют собой практически иде-



Рисунок 6.73 – Пиковое изменение магнитной энтропии ΔS_M в зависимости от абсолютного значения (модуля) несоответствия атомного размера по отношению к олову $abs(R_{Sn}-R_i)$ и RCP в зависимости от объема элементарной ячейки для соединений $Sn_{1-x}A_xMn_2$. Атомные радиусы R_a элементов взяты из открытой базы данных [554]

альные модельные материалы. В парамагнитной области магнитная восприимчивость сплавов подчиняется классическому закону Кюри-Вейсса (см. рисунок 6.72) с эффективным магнитным моментом на атом марганца $\mu_{eff} \approx 3.9 \ \mu_B$. Рассчитанный момент чуть больше по сравнению с наблюдаемым в аналогичных фазах [544]. Здесь следует отметить, что атомы марганца в этом ферримагнитном соединении обычно сосуществуют в неэквивалентных состояниях со спиновыми квантовыми числами S, равными 3/2 и 1. Полученные же в нашем случае значения μ_{eff} позволяют предположить, что почти все атомы Mn находятся в спиновом состоянии с S = 3/2 и имеется лишь незначительная доля низкоспинового Mn. Таким образом, если это предположение верно, то рассматриваемые соединения можно рассматривать как практически идеальные ферромагнитные фазы, удобные для интерпретации выше обозначенных эффектов элементного замещения на MKЭ.

Анализ магнетокалорических параметров, ΔS_M и RCP, выявил ряд важных закономерностей. Было обнаружено, что существует линейная корреляция между максимальным изменением магнитной энтропии ΔS_M и геометрическим фактором или несоответствием атомных радиусов замещающего элемента и основного металла-растворителя, рассматриваемого как abs(\mathbf{R}_{Sn} - \mathbf{R}_i), как показано на рис. 6.73. Иными словами, магнитокалорический отклик в системе уменьшается по мере увеличения несоответствия атомных радиусов замещающего элемента. Это означает, что такой "чужой" элемент, будучи введенным в материнскую фазу, будет стимулировать развитие различных структурных дефектов и искажений, обеспечивая выраженную нерегулярность кристаллической структуры. Известно, что примеси и структурная дефектность отрицательно влияют на абсолютные значения калорического эффекта, ΔS_M , [555]. Как итог, такое частичное замещение *sp*-элементами расширяет и сглаживает магнитный фазовый переход, расширяя рабочий температурный интервал для МКЭ - полную ширину на половине максимума δT изменения магнитной энтропии.

Помимо возникновения выраженной дефектности элементное замещение естественным образом отражается и на геометрическом размере кристаллической решетки, согласно закону Вегарда. Сопоставление значений объема элементарной ячейки и параметра RCP выявляет наличие монотонной зависимости между этими параметрами. Как следует из графиков, мощность охлаждения имеет тенденцию к увеличению по мере расширения кристаллической решетки. Поскольку существует очевидная связь между размерным фактором и магнетизмом в любой системе, изменение расстояний между магнитными атомами в решетке неизбежно отражается на специфике обменного взаимодействия. В частности, для фаз $\mathrm{Sn}_{1-x}\mathrm{A}_x\mathrm{Mn}_2$ увеличенные межатомные расстояния между взаимодействующими спинами обеспечивают усиление ферромагнитной связи и формирование разнообразных магнитных фрустрированных состояний. Как следствие, такая увеличенная структура демонстрирует не только сильный магнетокалорический эффект, но и протяженный по температуре. Таким образом, при сохранении неизменного магнитного момента на атомах Mn в фазах Sn_{1-x}A_xMn₂ MKЭ может регулироваться в широких пределах путем варьирования плотности структурных дефектов и размера элементарной ячейки через частичное замещение *sp*-элементами, т.е. указанные обстоятельства являются определяющими факторами для МКЭ. Сопоставляя полученные результаты на модельных системах с аналогичными данными для композиционно сложных сплавов типа РЗМ ВЭС, можно констатировать наличие аналогичных закономерностей и корреляций, т.е. полученные результаты и сформулированные выводы находятся в согласии с аналогичными наблюдениями, выполненными на РЗМ ВЭС. В частности, как было показано на примере ВЭС ScGdTbDyHo (см. работу [20] или дискуссию в параграфе 6.5.2), изменение структурного состояния материала может обеспечить увеличение в амплитуде ΔS_M порядка 15 %. В частности, закаленный и отожженный образцы характеризуются значениями микронапряжений arepsilon на уровне 51.5 $\times 10^{-4}$ и 19.2 $\times 10^{-4}$, соответственно.

Таким образом, на примере модельных сплавов Gd-Sc и соединений Sn_{1-x}A_xMn₂ показано, что замещение элементами с сильно различающимися радиусами стимулирует развитие очень высокой плотности дефектов в их кристаллической структуре, что приводит к редуцированию МКЭ, но позволяет существенно расширить рабочий температурный интервал δT . Таким образом можно резюмировать, что наблюдаемый "пологий" МКЭ в комплексных редкоземельных системах является следствием сильно искаженной кристаллической структуры, которая обеспечивает комплексные обменные взаимодействия. Как и в случае модельных систем, наличие разных по радиусам лантаноидов, а также иттрия и скандия в составе РЗМ ВЭС ведет к аналогичным последствиям: уменьшение ΔS_M , но существенное увеличение RCP. Следовательно, именно высокая плотность структурных дефектов из-за существенного несоответствия размеров атомов, вероятно, и является определяющим фактором в улучшении хладагентной способности или RCP в комплексных многоэлементных системах.

6.6 Многокомпонентные соединения со структурой фаз Лавеса

Формирование стабильных интерметаллических соединений сложного состава, пожалуй, один из наиболее интересных фактов для случая многокомпонентных металлических систем. Как было отмечено в разделе 1.2, наиболее распространенная ситуация в этом классе сплавов - стабилизация фаз Лавеса гексагонального типа C14. Формально в бинарном случае данная структура с номинальной формулой AB₂ обеспечивается только при идеальном соотношении атомных радиусов $r_A/r_B = 1.225$, что соответствует наиболее плотной упаковке атомов. Указанное эмпирическое правило трудно в явном виде применить для ВЭС, поскольку тут мы имеем очень широкую дисперсию атомных размеров. Элементное разнообразие в обнаруженных структурах Лавеса может варьироваться от 3 до 28 металлов, которые в свою очередь обычно равномерно распределены по кристаллической решетке фазы, из чего возникают естественные вопросы корректного учета полидисперсности δ_r и вклада от энтропии смешения ΔS_{mix} , которая здесь принимает огромные значения.

Похоже, что за стабильность высокоэнтропийных фаз Лавеса отвечает какая-то сложная связь между геометрическим фактором, электронной структурой, конфигурационной энтропией и, возможно, другими вкладами. Известные критерии стабильности бинарных фаз Лавеса, такие как оптимальная концентрация валентных электронов (VEC), δ_r , разность электроотрицательностей ($\Delta \chi$) и многие прочие в явном виде не адаптированы для многокомпонентных систем и обычно задают довольно широкие композиционные интервалы, которым могут соответствовать как эмпирически подтвержденные соединения, так и составы, не образующие этих фаз. Разработка и комплексное изучение новых интерметаллических фаз в ВЭС представляется актуальной задачей для выявления закономерностей структурообразования и выделения адекватных критериев стабильности данных структур в таких многокомпонентных системах. Также стоит отметить, что основной вектор многих исследований ориентирован на анализ структуры и фазовой стабильности данных интерметаллических соединений, в то время как их разнообразные характеристики остаются практически не изученными. В контексте поиска новых функциональных материалов высокоэнтропийные интерметаллиды могут выявить уникальные электронные, транспортные, теплофизические и магнитные свойства в силу особенностей их кристаллической и электронной структур, что побуждает нас на проведение экспериментальных исследований в этом направлении.

В этом параграфе мы обсудим выше обозначенные вопросы на примере следующих четырех систем: TiZrHfNbCoNiAl (7x), TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAl (12x), TiZrHfNb-VCrMoMnFeCoNiAlSc (12x+Sc) и TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAlBe (12x+Be). Для краткости изложения мы будем обращаться к соответствующих сплавам согласно введенным наименованиям, указанных в скобках. Далее поясним выбор составов для анализа. Здесь мы ориентируемся на принцип максимального химического и геометрического разнообразия компонентов, которое возрастает в ряду $7x \rightarrow 12x \rightarrow 12x + Sc \rightarrow 12x + Be$. В последнем случае, мы к системе 12х добавляем либо очень большой атом (Sc), либо существенно меньшего размера (Be), чтобы проверить их стабилизирующую / дестабилизирующую роль в формировании фазы Лавеса. Опираясь на полученные результаты и имеющиеся литературные данные, в финальном разделе мы сформулируем и обсудим некоторые соображения относительно стабилизации данных интерметаллических соединений в многокомпонентных системах.

6.6.1 Кристаллическая структура

Соединения были приготовлены из чистых элементарных металлов (> 99.99 %) методом дуговой плавки в проточной атмосфере гелия. Слитки сплава были перевернуты и переплавлены не менее десяти раз для достижения химической и структурной однородности. Потеря массы после плавки составила менее 0.3 %. Гомогенизация образцов была проведена путем вакуумного отжига при температуре 673 К в течение 50 ч. Очевидно, что эти термические условия недостаточны для полной рекристаллизации таких высокотемпературных интерметаллических соединений, но подходят для подтверждения фазовой стабильности при умеренных температурах. Изготовленные ВЭС представляют собой закаленные высокотемпературные фазы, которые могут быть очень нестабильными в других условиях [12]. Температура отжига была выбрана с учетом следующих фактов. Во-первых, согласно бинарным фазовым диаграммам, структура Лавеса С14, образующаяся в литых образцах, по-видимому, является высокотемпературной фазой. При умеренных или низких температурах можно ожидать либо фазу Лавеса с другой структурой, либо переход в многофазное состояние. Во-вторых, мы ориентируемся на результаты для аналогичных соединений Лавеса, недавно опубликованные в [174]. Согласно этому исследованию, термический отжиг при 525 К в течение 40 ч достаточен для обеспечения гомогенизации образца. Исходя из этого, мы немного увеличили температуру отжига (до 673 К) и время выдержки (до 50 ч) для лучшей гомогенизации изготовленных интерметаллидов и доказательства их фазовой стабильности.

Рентгеноструктурный анализ (РФА) проводился с использованием рентгеновского дифрактометра высокого разрешения Empyrean, оснащенного регистрирующим детектором PIXcel3D (PANanalytical) и нагревательной камерой Anton Paar HTK 1200N. Дифракционные спектры были получены в излучении CuKα. Данные исследования выполнены Гавико В.С. (Институт физики металлов УрО РАН).

Рентгенограммы исследуемых сплавов показаны на рис. 6.74. Анализ данных по-



Рисунок 6.74 – Рентгеновские дифракционные картины отожженных многокомпонентных интерметаллических соединений

Таблица 6.14 – Структурные параметры и средние значения микродеформации (ε) для отожженных образцов ВЭС TiZrHfNbCoNiAl (7x), TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAl (12x), TiZrHfNb-VCrMoMnFeCoNiAlSc (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)
\mathbf{c}/\mathbf{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
$\chi^2~(\%)$	2.5	1.3	4.5	1.01
$\varepsilon \times 10^{-3}$	2.6	2.6	1.9	3.9

казывает, что сплавы 12х и 12х+Ве являются однофазными системами, в которых все дифракционные линии можно отнести к гексагональной фазе Лавеса C14 (прототип MgZn₂). Большинство дифракционных пиков в сплавах 7х и 12х+Sc также относятся к структурному типу C14, но есть несколько необнаруживаемых пиков, и поэтому эти сплавы не являются однофазными системами. Вряд ли возможно однозначно сопоставить эти пики с некоторыми структурами, поскольку доли этих фаз малы, а пики основной фазы C14 чрезвычайно широки из-за сильного беспорядка. Мы утверждаем, что сплав 12х+Sc является двухфазным материалом с выделениями (около 8 %) кубической фазы Лавеса C15. Сплав 7х, вероятно, содержит небольшие добавки Ni₄O_{0.6}Ti₂Zr₆. Некоторые дополнительные выводы относительно структуры этих примесных фаз можно сделать с использованием данных электронной микроскопии (см. обсуждение ниже).



Рисунок 6.75 – Оптическая микрофотография (а) и изображение СЭМ в обратнорассеянных электронах (б) для образца 7х. Стрелки указывают на конкретные области с различным контрастом химических элементов

Таблица 6.15 – Распределение химических элементов в высокоэнтропийной фазе Лавеса TiZrHfNbCoNiAl (7x). Области, обозначенные как A, B и C, относятся к соответствующим микрообластям, показанным на рис. 6.75b

область	Ti	Zr	Hf	Nb	Co	Ni	Al
A	13.93	16.44	15.70	14.93	14.08	14.36	10.56
В	16.28	13.44	14.75	12.23	14.11	14.30	14.89
С	12.73	14.10	13.87	17.56	15.78	11.80	14.16

Мы провели расчет параметров элементарной ячейки для фаз *C14* методом Ритвельда с использованием стартовой модели [556] (см. табл. 6.14). Из таблицы 6.14 видно, что во всех исследованных сплавах отношения параметров элементарной ячейки с/а близки к идеальному значению 1.633 для плотноупакованной гексагональной решетки. Небольшое сжатие элементарных ячеек при отжиге может указывать на определенное перераспределение элементов по неэквивалентным кристаллографическим позициям.

Микроструктура фаз Лавеса была охарактеризована как с помощью оптической, так и с помощью электронной микроскопии. Оптические изображения позволяют выявить микроструктурную морфологию образцов, в то время как электронная микроскопия дает в основном детали распределения химических элементов. Как видно из рисунка 6.75а, образец 7х демонстрирует тонкую дендритную микроструктуру. Сканирование BSE, выполненное по всей поверхности интерметаллического соединения, не выявляет существенных изменений в химическом составе или явных признаков примесных фаз. Мы обнаружили, что дендриты и междендритные области имеют практически одинаковый химический состав. Результаты локального анализа для конкретных областей, указанных стрелками на рис. 6.75b, собраны в таблице 6.15. Сканирование по большой поверхности образца (100×100 мкм) показывает, что взвешенный общий химический состав в сплаве 7х очень похож на эквиатомное соотношение. Наблюдаемая химическая неоднородность, вероятно, обусловлена либо процессом дендритной кристаллизации, либо осаждением дополнительных фаз. Литой сплав демонстрирует гораздо более



Рисунок 6.76 – Оптическая микрофотография (a) и СЭМ-изображение в обратнорассеянных электронах (b, c, d) для образца 12х. Стрелки указывают на специфические области с различным контрастом химических элементов

выраженную химическую неоднородность по сравнению с отожженным образцом. В процессе термической обработки соединение частично релаксирует, но сохраняет свою первоначальную дендритную структуру. Для полной гомогенизации кристаллической структуры в этом тугоплавком интерметаллиде требуется более продолжительное время экспозиции.

Интересная ситуация имеет место для системы 12х: анализ рентгеновской дифракции не обнаруживает никаких фаз, кроме интерметаллида Лавеса *C14*. Этот результат подтверждается уточнением Ритвельда; все обнаруженные пики были идеально описаны однофазной структурной моделью *C14* (см. также работу [15]). Однако анализ СЭМ выявляет сфероподобные выделения вдоль дендритных границ (см. белые включения на рис. 6.76b-d), химический состав которых сильно обогащен гафнием и цирконием. Чтобы объяснить этот факт, мы можем выдвинуть две гипотезы: (i) сплав 12х представляет собой однофазный интерметаллид со сложной микроструктурой и сильно неоднородным распределением элементов из-за эффектов дендритной сегрегации; (ii) сплав представляет собой смесь доминирующей фазы *C14* и примесной фазы, пики рентгеновской дифракции которой перекрывают пики основной фазы. Следует отметить, что состав этих выделений хорошо подчиняется общей формуле A₂B, где A = (Zr, Hf), а B - остальные элементы. Учитывая, что Hf и Zr имеют наибольшие атомные размеры среди элементов, содержащих 12х систему, можно предположить, что мы

элемент / микрообласть	светлая (А)	серая (В)	темная (C)
Ti	5.35	6.94	11.65
Zr	19.87	8.94	8.65
Hf	46.37	9.22	6.84
Nb	-	9.89	8.80
V	3.79	8.59	8.46
Cr	3.55	9.19	7.10
Mo	-	9.46	8.04
Mn	2.28	5.06	4.66
${ m Fe}$	4.27	9.19	7.91
Со	4.15	8.02	8.86
Ni	5.14	7.36	10.41
Al	5.26	8.15	8.61

Таблица 6.16 – Распределение химических элементов в высокоэнтропийной фазе Лавеса TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAl (12x)

имеем дело со второй фазой, которая представляет собой твердый раствор на основе фазы Лавеса Hf₂Co *C15*. Проверка показывает, что наиболее интенсивное отражение {511} перекрывает пик {103} основной фазы *C14*, и поэтому фаза Hf₂Co, вероятно, не обнаруживается в рамках стандартной рентгеновской дифракции.

Структурный анализ поверхности шлифа сплава 12х выявил его дендритную микроструктуру и довольно однородное распределение составляющих металлов по дендритной матрице. Необходимо отметить, что отсутствуют явные изменения в микроструктуре соединения во время термической обработки; интерметаллид полностью сохраняет свою первоначальную дендритную морфологию после отжига. Химический состав дендритов соответствует номинальному соотношению элементов. Междендритные области (серые зоны на рис. 6.76d) обогащены Ті и Ni, см. результаты локального анализа в табл. 6.16. Интересные сфероподобные выделения диаметром 1-2 мкм наблюдаются вдоль дендритных границ, см. белые включения на рис. 6.76b-d. Эти выделения равномерно распределены по матрице сплава. Было обнаружено, что их химический состав значительно отклоняется от дендритных структур. С помощью EDX сканирования мы обнаружили, что в химическом составе этих включений преобладают гафний и цирконий. Отметим, что выделения проявляются как для литых, так и для термически обработанных образцов. Отсутствуют заметные изменения в структурной морфологии дендритов и сферических включений после отжига. Однако распределение химических элементов по микроструктуре сплава остается практически таким же. Неоднородности микроструктуры, выявленные с помощью микроскопического анализа, подтверждают тот факт, что для полноценной гомогенизации данных тугоплавких ВЭС необходимы достаточно высокие температуры отжига и длительные экспозиции. Рассматриваемые ВЭС имеют большие значения конфигурационной энтропии, $\Delta S_{\rm conf}$ составляет 1.95 -2.56 R, что предполагает замедленные релаксационные процессы в ходе гомогенизации.

Как следует из микроскопических наблюдений, проведенных на сплаве 12х+Sc,



Рисунок 6.77 – Оптическая микрофотография (a) и СЭМ-изображение в обратнорассеянных электронах (b, c, d) для образца 12х-Sc. Стрелки указывают на конкретные области с различным контрастом химических элементов

элемент / микробласть	светлая (А)	серая (В)	темная (C)
Ti	4.79	12.20	6.26
Zr	7.91	8.59	5.26
Hf	10.47	5.59	3.82
Nb	10.21	7.34	1.72
V	8.39	6.33	1.09
Cr	11.73	4.56	0.92
Mo	9.76	4.41	0.69
Mn	6.74	5.87	1.04
${ m Fe}$	9.74	6.57	1.45
Со	6.51	10.25	7.27
Ni	2.73	10.51	34.68
Al	7.52	8.44	3.92
Sc	3.52	9.34	31.87

Таблица 6.17 – Распределение химических элементов в высокоэнтропийной фазе Лавеса TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAlSc (12x+Sc)



Рисунок 6.78 – Оптическая микрофотография (a) и изображения, полученные с помощью СЭМ в обратнорассеянных электронах (b, c, d), для образца 12х-Ве

как литые, так и термообработанные образцы демонстрируют тонкую дендритную микроструктуру, см. оптическую микрофотографию на рисунке 6.77а. Снимки СЭМ в обратно-рассеянных электронах (BSE) (рис. 6.77b-d) показывают четкую сегрегацию химических элементов между дендритами и междендритными областями. Можно выделить по крайней мере три специфические микрообласти, как указано стрелками на рис. 6.77d. Результаты локального химического анализа для этих областей приведены в табл. 6.17. Согласно анализу EDX, дендритные зерна обогащены тугоплавкими элементами (Hf, Nb, Mo и Cr), в то время как границы зерен (серые поля) содержат избыток Ti, Ni и Co. Значительная химическая неоднородность наблюдается для междендритных областей, где доминируют скандий и никель. Можно сделать вывод, что скандий из-за своего большого атомного радиуса имеет тенденцию отделяться от исходной матрицы и образовывать дополнительную фазу. Эти темные выделения, обогащенные металлами Sc и Ni, можно классифицировать как включения вторичной фазы. Микроскопия подтверждает двухфазную микроструктуру для ВЭС 12х+Sc, обнаруженную с помощью дифракционного анализа. Обратим внимание, что морфология микроструктуры и перераспределение элементов в сплаве до и после термической обработки практически одинаковы. Вероятно, данный ВЭС является термически стабильным двухфазным материалом.

ВЭС, содержащий бериллий, демонстрирует иную морфологию микроструктуры по сравнению с другими исследованными многокомпонентными сплавами. Как видно на рис. 6.78, образец имеет сверхтонкую дендритную микроструктуру с почти однородным распределением составляющих элементов по матрице сплава. Локальные изменения химического состава находятся в пределах разрешения датчика EDX. Согласно результатам дифракционного анализа, сплав 12х+Ве представляет собой однофазное соединение С14 с сильной структурной дефектностью по сравнению с другими исследованными ВЭС. Получение однофазного соединения со структурой C14 в сплаве 12х+Ве представляется наиболее интересным результатом с точки зрения разработки высокоэнтропийных интерметаллидов. Можно сделать вывод, что добавление бериллия к составу 12х способствует образованию химически однородного твердого раствора. Крайне высокий уровень структурных дефектов, наблюдаемых в этом сплаве, можно объяснить малым атомным размером бериллия (112 пм). Этот металл может легко замещать и занимать кристаллографические позиции в узлах решетки, образуя твердый раствор замещения. Кроме того, может образовываться твердый раствор внедрения, поскольку небольшие атомы бериллия также могут занимать межузельные позиции в кристаллической решетке, образуя раствор внедрения. В случае фаз с бериллием оба типа твердых растворов могут сосуществовать одновременно, обеспечивая сильные структурные искажения.

Обобщая структурные данные, мы можем сделать дополнительные выводы относительно структуры рассматриваемых систем. Согласно рентгенофазовому анализу, сплав 7х содержит основную фазу *C14* Лавеса и примесную фазу, которая обнаруживается только по двум пикам низкой интенсивности. Эти пики, вероятно, принадлежат примесной фазе Ni₄O_{0.6}Ti₂Zr₆, которая, возможно, является поверхностным оксидом. Результаты СЭМ показывают существование трех областей, составы которых близки к эквиатомному. Эти небольшие отклонения от эквиатомного состава, вероятно, являются результатом дендритной ликвации.

Подобный анализ можно провести для сплава 12x+Sc. Анализ рентгеновской дифракции выявляет один пик малой интенсивности, который нельзя отнести к фазе Лавеса *C14*. Анализ СЭМ подтверждает существование второй фазы, которая почти равномерно обогащена Ni и Sc. Принимая во внимание эту информацию, мы предполагаем, что необнаруживаемый пик рентгеновской дифракции может быть отнесен к твердому раствору на основе Ni₂Sc (фаза Лавеса *C15*). Такая ситуация, когда система представляет собой смесь различных политипов фазы Лавеса, встречается достаточно часто [557].

6.6.2 Теплоемкость и электрическое сопротивление

Сложный химический состав и дефектная кристаллическая структура полученных соединений предполагают их необычные физические свойства. Первым шагом анализа рассматриваемых соединений мы определили их удельную теплоемкость, см. рисунок 6.79. Эти измерения предполагали две цели: выявление вероятных аномальных



Рисунок 6.79 – Удельная теплоемкость отожженных образцов TiZrHfNbCoNiAl (7x), TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAl (12x), TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAlSc (12x+Sc) и TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAlBe (12x+Be). Точки представляют экспериментальные данные; сплошные линии наилучшим образом соответствуют уравнению 6.20

вкладов и определение характеристической температуры Дебая. Однако все интерметаллиды показали типичное поведение свойства с температурой: удельная теплоемкость образцов вблизи комнатных температур примерно соответствует предсказываемой законом Дюлонга-Пти. При температурах выше 300 К зависимости С(Т) линейны со слабым положительным наклоном. Эти наблюдения наталкивают нас на мысль об отсутствии аномальных вкладов в удельную теплоемкость. Мы предполагаем, что теплоемкость интерметаллидов определяется суммой стандартного фононного и некого дополнительного линейного вкладов.

Линейное увеличение удельной теплоемкости с температурой обусловлено как электронами проводимости, так и ангармоническими колебаниями решетки. Формально эти линейные вклады можно учесть как βT , где β — температурный коэффициент. Мы используем стандартную модель Дебая с учетом дополнительного линейного вклада βT в следующем виде:

$$C(T) = 9R\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_{0}^{\Theta_D/T} \frac{e^x x^4}{(e^x - 1)^2} dx + \beta T,$$
 (6.20)

где R — молярная газовая постоянная, Θ_D — характеристическая температура Дебая, второй член — удельный вклад теплоты, обусловленный электронами проводимости и ангармоническими колебаниями решетки.

Стоит отметить, что уравнение 6.20 описывает изохорную удельную теплоту C_V, в то время как мы измеряем изобарическую C_P. Мы пренебрегаем эффектами теплового расширения и принимаем, что $C_V \cong C_P$. Как известно, в случае твердых тел этот подход полностью адекватен. Наиболее подходящие коэффициенты для уравнения6.20 собраны в Табл.6.18. Видно, что температуры Дебая для ВЭС практически одинаковы. Полученный результат представляется довольно разумным, поскольку сплавы с одинаковой кристаллической структурой и схожим химическим составом обычно демонстрируют аналогичные фононные спектры. Температурный коэффициент β для сплавов слишком мал, чтобы подробно его обсуждать. Это означает лишь то, что как электронный, так и ангармонический вклад в удельную теплоту фаз Лавеса не являются аномальными. Подводя итог, мы приходим к выводу, что химическая сложность и сильно дефектная кристаллическая структура изготовленных сплавов не обеспечивают повышенную удельную теплоту или ее аномальное поведение с температурой.

Электропроводность (четырехзондовым методом) соединения исследовали с помощью криогенной измерительной системы CFS-9T-CVTI в интервале температур 300 -5 К. Все изготовленные фазы Лавеса демонстрируют высокие значения сопротивления, ожидаемые для интерметаллических соединений этого типа, см. рис.6.80. Образцы 7х и 12х демонстрируют выраженную аномалию типа Кондо, ниже которой удельное сопротивление заметно увеличивается. Эта особенность отсутствует для ВЭС, содержащих скандий и бериллий. Кривые $\rho(T)$ образцов выше 100-150 К имеют положительный наклон, что указывает на металлическую проводимость для всех фаз. Мы измерили удельное сопротивление как на литых, так и на отожженных образцах и не обнаружили качественных изменений в поведении сопротивления после термической обработки. Как и ожидалось для термически релаксированной кристаллической структуры, гомогенизированные сплавы показывают пониженное электрическое удельное сопротивление.

Наблюдаемое температурное поведение сопротивления является результатом суперпозиции нескольких факторов. Здесь мы рассматриваем интерметаллические соединения, имеющие сильно искаженные кристаллические решетки, включающие различные магнитные и немагнитные переходные элементы, перераспределенные по кристаллографическим позициям стохастическим образом. Таким образом, необходимо учитывать различные механизмы рассеяния, чтобы правильно описать экспериментальные результаты. Для описания полученных результатов мы использовали модифицированное уравнение Блоха-Грюнайзена с учетом вкладов от стандартного электронфононного рассеяния, остаточного сопротивления ρ_0 , межзонного s-d рассеяния Мотта и вклада Кондо, см. формулы 2.3 и 2.5. Поскольку такое уравнение включает в себя множество подгоночных параметров, которые усложняют процедуру подгонки, и, следовательно, существует риск неправильной интерпретации результатов. Для упрощения аппроксимации данных по электросопротивлению характеристическая температура Дебая Θ_D для каждого состава принималась равной значениям, которые были определены из измерений удельной теплоемкости, см. таблицу 6.18. В случае когда параметр Дебая зафиксирован, мы получаем более менее однозначное описание экспериментальных

307



Рисунок 6.80 – Температурные зависимости электрического сопротивления отожженных образцов TiZrHfNbCoNiAl (7x), TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAl (12x), TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAlSc (12x+Sc) и TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAlBe (12x+Be). Точки представляют экспериментальные данные; сплошные линии – наилучшее соответствие уравнению 2.3

результатов. Извлеченные в ходе аппроксимации электронные параметры приведены в таблице 6.18. Видно, что компонент ρ_0 вносит основной вклад в сопротивление ВЭС. Столь высокие значения ρ_0 ожидаемы для материалов с дефектной кристаллической структурой и сверхтонкой микроструктурой. Другим интересным фактом является то, что член, описывающий межзонное *s-d* рассеяние Мотта, принимает большие значения, что указывает на заметные эффекты *d*-электронов в электропроводность ВЭС. Такая ситуация вполне ожидаема, поскольку рассматриваемые фазы Лавеса состоят преимущественно из *d*-переходных металлов. Для образцов 7х и 12х температуры Кондо μ удовлетворительно коррелируют с положениями минимумов удельного сопротивления на зависимостях $\rho(T)$, см. рисунок 6.80. Этот факт свидетельствует о корректности выполненной аппроксимации данных. На основании результатов по сопротивлению мы приходим к выводу, что дефектная кристаллическая структура и химическая сложность, свойственная изготовленным сплавам, являются основными причинами высокого электрического сопротивления высокоэнтропийных фаз Лавеса и их сложного температурного поведения.

6.6.3 Электронная структура и магнитные характеристики

Рассматриваемые многокомпонентные сплавы представляют собой твердые растворы различных *d*-переходных элементов, что позволяет предположить существование необычного магнетизма в данных системах. Таким образом, естественным шагом в дальнейшем анализе материалов было изучение их магнитной природы. С этой целью,

Таблица 6.18 – Параметры уравнений 6.20 и 2.3 и и 2.5, обеспечивающие наилучшее соответствие экспериментальным значениям удельной теплоемкости и удельного сопротивления для высокоэнтропийных фаз Лавеса TiZrHfNbCoNiAl (7x), TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAl (12x), TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAlSc (12x+Sc) и TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAlBe (12x+Be)

образец	$\rho_0, \\ \mu\Omega \times \mathrm{cm}$	$\Theta_D, \\ K$	$egin{array}{c} eta, \ \mathrm{mJ}/(\mathrm{mol}{ imes}K^2) \end{array}$	$\begin{array}{c} A, \\ \mu\Omega \times \mathrm{cm} \times K \end{array}$	$\begin{array}{c} C, \\ \mu\Omega \times \mathrm{cm} \times K^{-3} \end{array}$	$D, \ \mu\Omega imes \mathrm{cm}$	μ, K
	515.4	310	64	0.12×10^{-4}	2.85×10^{-15}	255×10^{-10}	120
12x	295.4	340	39	1.02×10^{-4}	2.45×10^{-15}	195×10^{-10}	80
$12 \mathrm{x+Sc}$	565.1	305	51	$1.55 imes 10^{-4}$	4.53×10^{-15}	-	-
12x + Be	910.0	360	62	15.85×10^{-4}	4.85×10^{-15}	-	-



Рисунок 6.81 – Температурные зависимости магнитной восприимчивости отожженных образцов TiZrHfNbCoNiAl (7x), TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAl (12x), TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAlSc (12x+Sc) и TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAlBe (12x+Be). Точки представляют экспериментальные данные; сплошные линии - аппроксимация обобщенным законом Кюри-Вейсса 3.1

была определена магнитная восприимчивость данных соединений методом вибрационной магнитометрии с использованием криогенной измерительной системы CFS-9T-CVTI в интервале температур 300 - 5 К при приложении магнитного поля 0.5 Тл, см. результаты на рисунке 6.81.

Как следует из полученного результата, все соединения демонстрируют слабую парамагнитную восприимчивость во всем исследованном температурном интервале. Признаков магнитного упорядочения не обнаружено. Измерения проводились как на литых (as-cast), так и на отожженных образцах сплавов с целью проследить возможную эволюцию магнитных свойств вследствие термической обработки [15]. Существенных изменений в магнитном поведении между измеренными образцами не выявлено, что косвенно указывает на термическую стабильность данных фаз Лавеса. Термически гомогенизированные образцы являются парамагнетиками, магнитная восприимчивость которых может быть успешно описана обобщенным законом Кюри-Вейсса (ур-е 3.1) в интервале 300 - 100 К. При температурах ниже 100 К экспериментальная кривая для

Таблица 6.19 – Магнитные характеристики высокоэнтропийных фаз Лавеса: температурнонезависимый вклад магнитной восприим чивости χ_0 , парамагнитная температура Кюри Θ , эффективные магнитные моменты на атом μ_{eff} , плотность электронных состояний на уровне Ферми n_{E_F}

образец	$\chi_0,{ m cm}^3/{ m g}$	Θ, K	$\mid \mu_{ ext{eff}}, \mu_B$	$\mid n_{E_F}, \mathrm{sB^{-1}}$
7x	1.02×10^{-6}	-329	1.23	0.8
12x	$3.13 imes 10^{-6}$	-130	0.43	2.3
$12 \mathrm{x+Sc}$	2.67×10^{-6}	-60	0.17	1.9
12x + Be	2.80×10^{-6}	-195	0.29	1.9

каждого из материалов не описывается единым уравнением, вероятно, из-за возникающих магнитных корреляций между нескомпенсированными магнитными моментами или от эффектов от аномалии Кондо. Экспериментальные данные были описаны параметрами, указанными в таблице 6.19.

Из полученных данных аппроксимации следует, что парамагнитные температуры Θ_p для фаз Лавеса имеют отрицательные значения и существенны по величина, что, скорее всего, указывает на сильные антиферромагнитные корреляции между нескомпенсированными спинами. Эффективные магнитные моменты, рассчитанные для данных систем, заметно меньше ожидаемых в случае аддитивной смеси нейтральных атомов, входящих в состав фаз. Таким образом, можно сделать вывод, что часть *d*-электронов, определяющих магнетизм системы, вовлечена в химическую связь. Из температурно-независимого вклада восприимчивости χ_0 было оценено значение электронной плотности состояний (DOS) на уровне Ферми. Вкратце используемый подход представляет собой следующую процедуру: из общей экспериментальной восприимчивости мы извлекаем вклад восприимчивости Паули χ_P в χ_0 и затем применяем формулу $\chi_P = 2S\mu_B^2 n(E_F)$, где S — параметр обмена Стонера, который отражает эффекты электронных корреляций [144] (для расчетов было взято значение S = 1.5, типичное для многих d-металлов). Эта оценка дает довольно высокие значения для $n(E_F)$, что говорит о том, что d-орбитали доминируют в зоне проводимости соединений. Наличие s-dгибридизации дает существенный вклад в процессы рассеяния электронов, обеспечивая высокое электросопротивление данных ВЭС. С другой стороны, повышенная плотность электронных состояний означает, что в интерметаллидах не образуется энергетической щели или псевдощели. Экспериментально обнаруженный металлический тип проводимости в фазах также подтверждает этот факт. Подводя итог экспериментальным наблюдениям, можно заключить, что полученные многокомпонентные фазы Лавеса являются слабыми парамагнетиками кюри-вейссовского типа, не выявляющие магнитного порядка вплоть до температур жидкого гелия.

Для более детального рассмотрения электронной структуры и свойств межатомного взаимодействия для кристаллической и жидкой фаз ВЭС были выполнены *ab initio* расчеты с использованием теории функционала плотности, реализованной в программ-



Рисунок 6.82 – Электронные плотности состояний (DOS) для ВЭС 12х, 12х+Sc, 12х+Be, рассчитанные для суперячеек фазы Лавеса *C14* размера 3х3х3 со случайным распределением элементов на узлах решетки (левые панели) и для 512-атомной суперячейки жидкой конфигурации (правые панели)

ном комплексе VASP [373]. Моделирование проводилось Рыльцевым Р.Е. и Щелкачевым Н.М., технические детали которого описаны в работах [15, 16].

Полученные плотности электронных состояний DOS для изученных систем представлены на рисунке 6.82. Мы видим, что общие свойства DOS для жидких и твердых состояний качественно одинаковы, что предполагает сильный структурный беспорядок в рассматриваемых системах. Полные DOS для всех трех систем демонстрируют чисто металлическое поведение с довольно высокими значениями вблизи уровня Ферми. Парциальные DOS ожидаемо показывают доминирующий вклад *d*-состояний в полные DOS. Отметим, что DOS, рассчитанные как в твердом, так и в жидком состоянии и для всех систем, показывают одно и то же значение на уровне Ферми $n(E_F) \approx 1.2$ eV^{-1} , что имеет тот же порядок, что и оцененное из экспериментальных данных по магнитной восприимчивости. Разница между этими значениями вызвана тем, что формула, связывающая $n(E_F)$ и восприимчивость Паули, получена из модели свободных электронов. В то время как Параметр Стонера, применяемый для учета электронных корреляций, не может быть получен явно, и, таким образом, $n(E_F)$, извлеченный из экспериментальных данных, является лишь оценкой порядка величины. Тот факт, что электронная структура всех сплавов практически одинакова, подтверждает идею о том, что экспериментально наблюдаемое различие в поведении удельного сопротивления в исследуемых соединениях в основном обусловлено различием в их микроструктуре.

С практической точки зрения исследованные высокоэнтропийные интерметаллиды не выявили необычных физических свойств. Сложный химический состав и дефектная кристаллическая структура фаз оказывают существенное и вполне ожидаемое влияние только на электрическое сопротивление. Все комплексные фазы Лавеса являются высокорезистивными, но металлическими материалами. Поведение теплоемкости типично для нормальных металлических кристаллов и следует классической модели Дебая. Сосуществование различных переходных элементов в решетке высокоэнтропийных фаз Лавеса не обеспечивает необычного магнетизма или магнитного упорядочения: все соединения являются обычными слабыми парамагнетиками типа Кюри-Вейсса вплоть до температур жидкого гелия. Моделирование электронной структуры также не выявило энергетической щели или псевдощели вблизи уровня Ферми; вклады от всех входящих в состав элементов практически аддитивны. Среди рассмотренного спектра физических свойств особых привлекательных функциональных аспектов не проявляется. Тем не менее, в качестве следующего шага в направлении поиска возможных применений можно предположить, что столь комплексный состав и высокая термическая стабильность данных фаз, возможно, будут представлять интерес с точки зрения химически стойких антикоррозийных покрытий.

6.6.4 Особенности формирования фаз Лавеса в ВЭС

Принимая во внимание вышеизложенные выводы, а также ранее представленные результаты [162, 165, 167, 174, 558], мы можем заключить, что образование фаз Лавеса в многокомпонентных многоэлементных металлических сплавах является удивительно универсальным явлением. Множественные экспериментальные исследования, выполненные для многокомпонентных сплавов из металлов с различными атомными размерами и различными электронными характеристиками, в большинстве случаем выявляют формирование фазы Лавеса структурного типа С14. Происхождение этой универсальности не совсем понятно. Поскольку одним из центральных критериев стабильности в классических бинарных структурах A₂B является геометрический фактор, здесь можно предположить следующую рабочую гипотезу: механизм стабилизации фазы Лавеса скорее топологический, чем электронный. Идея заключается в том, что при смешивании многих металлов с разными атомными размерами мы получаем систему с довольно широким и непрерывным распределением межчастичных расстояний. Известно, что такие смеси могут образовывать фазы Лавеса в определенных диапазонах дисперсности атомных размеров [559]. Эта аналогия между структурообразованием в многокомпонентных металлических сплавах и полидисперсными смесями твердых сфер представляется интересной задачей и заслуживает отдельного исследования. Другой важный и довольно общий вывод заключается в том, что многокомпонентные фазы



Рисунок 6.83 – Бинарные фазовые диаграммы для систем Co-Hf и Fe-Ti, доступные в свободном доступе на сайте https://www.factsage.com/. Выделенные участки на обеих диаграммах указывают на концентрационные области формирования соединений со структурой фаз Лавеса

Лавеса не всегда являются однофазными материалами, а скорее смесями нескольких фаз Лавеса. Такое поведение является следствием того факта, что существует множество политипов Лавеса, которые могут конкурировать в процессе затвердевания [557]. Такая ситуация хорошо известна в бинарных и тройных сплавах, и разумно ожидать, что она также является общей чертой многокомпонентных сплавов, образующих высокоэнтропийных фаз Лавеса. Даже когда однофазное состояние является термодинамически предпочтительным, многофазные структуры Лавеса могут быть стабильными из-за очень больших времен релаксации. Такая сложная структура этих соединений затрудняет распознавание всех фаз в исследуемой системе. В частности, часто неясно, является ли каждая из изученных систем истинно однофазным соединением, даже когда дифракционный анализ и результаты микроскопии подтверждают эту идею. При рассмотрении ВЭС с различной сложностью состава мы также обнаруживаем, что нет четкой корреляции между конфигурационной энтропией и стабилизацией фаз Лавеса. Вывод, который мы делаем из этих результатов, заключается в том, что конфигурационная энтропия, вероятно, является незначительным фактором в стабилизации интерметаллических соединений этого класса.

Для более глубокого понимания формирования фазы Лавеса в изучаемых системах следует отметить некоторые важные моменты, связанные с химией элементов. Рассматривая бинарные фазовые диаграммы для легких и тяжелых *d*-переходных металлов для всех пар элементов, можно найти фазы A₂B с номинальной стехиометрией 1:2, например TiFe₂ или CoHf₂, см. рис. 6.83. Все эти соединения кристаллизуются в структуры Лавеса *C14* или *C15* и фактически являются нестехиометрическими, что подразумевает, что замещение подобными элементами, даже нарушающее стехиометрию, не должно приводить к многофазной структуре. Учитывая этот момент, кажется разумным и естественным ожидать однофазные соединения Лавеса для различных комбинаций элементов, отклоняющиеся от соотношения 1:2. Обсуждаемые фазы Лавеса включают также непереходные металлы, такие как Al и Be, которые имеют разное химическое сродство и атомные радиусы по сравнению с другими составляющими элементами. Это означает, что элементный состав и стехиометрия в таких соединениях Лавеса могут варьироваться в широких пределах. Поэтому фазы типа TiFe₂ или CoHf₂ можно рассматривать как базовую родительскую нестехиометрическую структуру, демонстрирующую исключительную способность принимать так много "чужих" атомов.

Далее обсудим вопрос о механизмах формирования фаз Лавеса в многокомпонентных системах в контексте имеющихся на сегодняшний день стандартных критериев. Как показано в работах [127, 128] на примере множества ВЭС на базе металлов 4-6 групп и алюминия, для успешного прогнозирования топологически плотноупакованных интерметаллических фаз достаточно выполнения двух следующих условий: существенного несоответствия атомных размеров (геометрический параметр) $\delta_r > 5.0$ % и электроотрицательности входящих элементов на уровне $\Delta \chi_{Allen} > 7.0$ %. В последнем случае электроотрицательность берется по шкале Аллена [560, 561]. Проведем аналогичный анализ для рассматриваемых систем. Для оценки указанных параметров воспользуемся следующими формулами:

$$\Delta \chi_{Allen} = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} c_i (1 - \chi_i^{Allen} / \bar{\chi})^2},$$
(6.21)

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.

$$\delta_r = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (1 - r_i/\bar{r})^2},$$
(6.22)

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.

Обсудим построенную карту на рисунке 6.84. Для начала сравним полученные значения $\Delta \chi_{Allen}$ и δ_r для изученных многокомпонентных структур Лавеса с аналогичными данными для известных бинарных интерметаллических фаз. В случае соединений P3MAl₂ значения параметров $\Delta \chi_{Allen} \approx 18.9 \%$ и $\delta_r \approx 10.8 \%$, а, например, для другой группы сплавов CrNb₂₀ и TiCr₆₆ $\Delta \chi_{Allen} = 5.993 \%$, $\delta_r = 5.471 \%$ и ($\Delta \chi_{Allen} = 8.208 \%$, $\delta_r = 6.694 \%$), соответственно [128]. В указанных примерах значение конфигурационной энтропии ΔS_{mix} (см. формулу 1.1) значительно ниже, чем в случае обсуждаемых 7-13 элементных систем, т.е. ΔS_{mix} для классической фазы A₂B составляет всего 0.64 R против 1.95 - 2.56 R для рассматриваемых ВЭС (где R - газовая постоянная). Здесь мы



Рисунок 6.84 – Соотношение между параметрами δ_r и $\Delta\chi_{Allen}$ для различных ВЭС [127, 128] в сравнении с результатами данной работы. Обозначения на легенде: фазы Лавеса: 7х -TiZrHfNbCoNiAl, 12х - TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAl, 12х+Sc - TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAlSc и 12х+Be - TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAlBe; однофазные ОЦК / ГПУ твердые растворы: TiZrHfNb (см. пар. 6.3.2), ScTiZrHf (см. пар. 6.3.1), ScGdHo (см. пар. 6.5.1) и ScGdTbDyHo (см. пар. 6.5.2)

наглядно иллюстрируем тот факт, что энтропийный фактор для интерметаллических фаз оказывается не столь существенным для стабилизации структуры такого рода. В то время как, дисперсия по атомным радиусам и химической активности (электроотрицательность), по-видимому, являются среди определяющих факторов 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 критерия ($\Delta \chi_{Allen}$ и δ_r) принимаю малые значения, см. рисунок 6.84. Иными словами, в случае химически сродных металлов вероятность стабилизации интерметаллических фаз ничтожна, в особенности для класса редкоземельных систем. Здесь мы видим, что применение довольно простых аддитивных критериев типа $\Delta \chi_{Allen}$ и δ_r выявляет довольно универсальную и удовлетворительную картину для всего спектра высокоэнтропийных сплавов, тем не менее имеются исключения из правила, например ВЭС 12+Sc. Очевидно, что для точного прогноза стабильности той или иной структуры в произвольном многокомпонентном сплаве необходимо более корректно учитывать эффекты полидисперсности атомного размера, химической активности элементов, энтропийного вклада и, вероятно, иных факторов, что уже выходит за рамки данной работы. Однако на данном этапе мы можем констатировать, что вопреки многим ожиданиям роль ΔS_{mix} в структурообразовании интерметаллических фаз в ВЭС скорее всего незначительна и этот вклад в этих системах, вероятно, необходимо рассматривать как второстепенный.

6.7 Выводы

Кратко резюмируем основные наблюдения относительно изученных ВЭС. Мы не наблюдаем ярко выраженных особенностей в такого рода сплавах вследствие обозначенных выше "core effects". Исключительная термическая структурная и фазовая стабильность, предписываемая этим материалом по причине избыточной энтропии, на поверку оказывается в некоторой степени завышенным ожиданием или даже заблуждением. На примере эквиатомных сплавов TiZrHfNb и TiZrHfSc, которые образуют ОЦК и ГПУ кристаллические структуры, мы видим, что комбинация подобных ГПУ элементов позволяет сформировать термически стабильный ГПУ твердый раствор, а в случае смеси ОЦК и ГПУ металлов - ожидаемо формируется нестабильная ОЦК структура. В последнем случае, для BЭС TiZrHfNb, мы наблюдаем стремительную эволюцию структуры в условиях умеренного и относительно кратковременного отжига. В случае сплавов группы Кантора, AlCoCrFeNi и AlCoCrFeNiMn, ситуация аналогичная: десятки-сотни часов отжига при температуре ~ 400 °C принципиальным образом меняют структурное состояние материалов. К слову, традиционные инструментальные стали в схожих условиях эксплуатации имеют срок "жизни" порядка 5-10 тыс. часов. Таким образом, произвольное комбинирование разнородных элементов не гарантирует формирование стабильного и однофазного твердого раствора исключительно лишь по причине избыточной конфигурационной энтропии системы. С противоположной стороны, выбор максимально аффинных металлов позволяет получить предельно стабильные растворы, как мы видим на примере редкоземельной группы ВЭС ScGdHo, ScGdTbDyHo и YGdTbDyHo и пр. Диаметрально противоположный случай фазообразования - формирование стабильных интерметаллических соединений, в основном структур типа фаз Лавеса, при комбинации металлов различных групп. Элементное разнообразие, как следует из выше изложенной дискуссии, скорее способствует стабилизации фаз с высокой плотностью упаковки, коими и являются структуры Лавеса, чем формированию простого твердого раствора с простой кристаллической решеткой. Эффекты полидисперсности атомного размера, химической активности элементов (электроотрицательности) представляются основной движущей силой в формировании фаз Лавеса, при этом роль энтропии смешения ΔS_{mix} в структурообразовании представляется как второстепенная. Относительно функциональности новых многокомпонентных систем можно отметить следующие важные аспекты. Наиболее перспективным направлением дальнейшего поиска представляется разработка ВЭС из металлов подгрупп титана и ванадия в контексте перспектив применения данных материалов в качестве прецизионных сенсоров давления и механической деформации. Другое возможное направление дальнейшего поиска - редкоземельные магнетокалорические сплавы в низкоразмерном состоянии, используя монотектические композиты как прекрасную среду для формирования необходимой размерности, дисперсности и химической стабильности для подобных сплавов.

Заключение

Очевидно, что в рамках типового диссертационного исследования невозможно охватить все многообразие многокомпонентных металлических систем и всевозможные аспекты, связанные с проблемами их структурообразования и специфического поведения физических свойств. Как следствие, некоторые сформулированные выводы и обобщения могут приниматься только как предварительные или в качестве рабочих гипотез, требующих последующего более детального анализа. Сформулированная цель данной работы имеет чрезвычайно общий и глобальный характер и скорее является призывом к действию, но не безусловно досягаемым горизонтом.

Подведем некоторые итоги относительно поставленного вопроса об общих закономерностях в механизмах структурообразования и особенностях электронных, транспортных, и магнитных свойств многокомпонентных металлических систем различных типов согласно классификации, введенной ранее: формирующие аморфную фазу, неупорядоченный ГПУ, ГЦК или ОЦК твердый раствор и многокомпонентные фазы Лавеса.

Для стеклообразующих систем мы наблюдаем целый спектр специфических явлений, сигнализирующих о тенденции определенных композиций к аморфизации. В случае сплавов Cu-Zr, в рамках нестандартного подхода, а именно анализа неравновесного кристаллического состояния, удалось выявить явную связь между стеклообразующей способностью определенных составов и проявлением аномально сильного вклада от фононного ангармонизма в их кристаллической фазе. Метастабильные структуры таких закаленных сплавов проявляют чрезвычайную дефектность и низкосимметричные решетки, что, вероятно, и обуславливает сильные нелинейные эффекты с температурой: аномальный высокие значения КТР, резкое изменение температуры Дебая, избыточная теплоемкость и пр. Сам по себе подход к интерпретации стеклообразования в металлической системе через рассмотрение неравновесного поликристаллического состояния представляется интересным и удобным инструментом, позволяющим выявить дополнительную информацию о системе и косвенным образом локализовать композиционную область легкого стеклования.

Стеклообразующие сплавы Al-ПМ-РЗМ выявляют множественные аномалии как в аморфном, так и жидком состояниях. Мы наблюдаем сложную иерархию локального порядка и выраженный мезопорядок в аморфной фазе. Такая ситуация представляется неким эффектом наследования неоднородного структурного порядка из жидкой фазы, вследствие того факта, что расплавы этих систем проявляют эффекты существенной миронеоднородности даже при сильных перегревах над точкой ликвидус. Анализ зарядовых или магнитных состояний примесных атомов РЗМ и ПМ выявляет их заниженные магнитные моменты по сравнению со свободными ионами, что свидетельствует о сильной химической связи между элементами, особенно для *d*-переходных металлов, для которых предполагается существование выраженной *sp-d*-гибридизации электронов. Последнее обстоятельство отражается в наличии практически нулевых или вовсе нулевых значений магнитных моментов на атомах ПМ. Столь сильное взаимодействие компонентов системы представляется главной движущей силой в формировании комплексного и устойчивого локального порядка в жидкой фазе, что и стимулирует формирование аморфной фазы.

Наиболее выраженные эффекты комплексного структурного локального порядка в жидкой фазе предполагаются в классе многокомпонентных систем Gd-Sc-ПМ-Al, где из анализа экспериментальных данных и результатов атомистического моделирования следует факт широкой дисперсии межатомных расстояний и присутствия богатого разнообразия типов устойчивых локальных структур. Важное следствие данных исследований - в расплавах такого класса систем отсутствуют доминирующие структурные единицы вроде икосаэдров или тетраэдров определенного типа. Таким образом, отсюда делается предположение о конкурирующем механизме стабилизации аморфной фазы в этих системах вследствие кинетических затруднений кристаллизации из-за избыточного многообразия стартовых структур (зародышей фаз).

Как обобщение выявленных наблюдений для широкого класса стеклообразующих сплавов эвтектического типа и сопоставления множества литературных данных, предложен простой и в то же время довольно универсальный феноменологический подход для селекции гласформеров, опираясь на принцип экстремальной конкуренции зародышей фаз в жидком состоянии. Инструментальная особенность метода отбора составов предполагает анализ равновесных фазовых диаграмм в соответствии с классическим правилом рычага. Область "удачных" для стеклования составов соответствует композиции сплава, обладающего в условиях термодинамического равновесия равным соотношением фаз, взятых в мольном отношении как 1:1, 1:1:1 и т.д., в зависимости от сложности системы.

Случай высокоэнтропийных систем по-прежнему продолжает быть интригующим направлением материаловедения, обещая функциональные материалы с исключительными физическими свойствами. Тем не менее, некоторые ранее предполагаемые особенности, обусловленные вследствие т.н. "core effects", требуют некоторой ревизии и уточнения. На примере серии различных ВЭС мы показали, что только в случае комбинации максимально подобных элементов возможно получение термически стабильных однофазных твердых растворов, таких как TiZrHfSc или редкоземельные системы ScGdHo, ScGdTbDyHo и YGdTbDyHo и пр. В противном случае, когда имеет место включение "инородного" металла в состав, такой ВЭС обладает условной стабильностью даже в условиях умеренного (< 1000 °C) и относительно кратковременного отжига (десятки-сотни часов). Яркий тому пример - жаропрочный и очень тугоплавкий сплав TiZrHfNb, для которого мы наблюдаем стремительную эволюцию структуры при 400 °C в течение довольно скромных временных экспозиций. Аналогичная картина выявлена и для ВЭС из семейства Кантора. 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 ΔS_{mix} многокомпонентных систем, по-видимому, также не является определяющей.

Мы видим, что для стабилизации простых (ГПУ, ГЦК или ОЦК) неупорядоченных твердых растворов требуется предельно возможное сродство входящих элементов. Иначе, даже незначительные вариации от этого правила могут существенно дестабилизировать получаемую фазу, см. например случай TiZrHfNb. С другой стороны, максимальная разнородность и широкое разнообразие элементов из разных подгрупп таблицы Менделеева приводит к противоположному эффекту - формирование стабильных интерметаллических соединений, в основном структур типа фаз Лавеса. Здесь мы проанализировали ряд новых соединений этого типа с привлечением методов *ab initio* моделирования и приходим к выводу о том, что основной механизм стабилизации фаз Лавеса в ВЭС имеет по всей видимости топологическую природу, определяемую широкой дисперсией атомных радиусов. Энтропийный вклад в структурообразование интерметаллических фаз в ВЭС, также как и в случае простых растворов, представляется второстепенным. Вероятно, при рассмотрении этой группы систем необходимо более корректно учитывать вклад этого фактора, чем простая аддитивная оценка в соответствии с количеством и соотношением компонентов.

С точки зрения практической ценности новых многокомпонентных сплавов, мы можем наблюдать, что многие из них демонстрируют вполне ординарные теплофизические свойства, ожидаемые в рамках аддитивного подхода. Комплексность состава и дефектность структуры ВЭС имеют определяющее значение для электронного транспорта и магнетизма - в случае редкоземельных систем. ВЭС из металлов подгрупп титана и ванадия, т.н. жаропрочные сплавы, выявляют практически независимую от температуры электрическую проводимость, которая существенным образом изменяется при приложении внешнего давления. Для ВЭС такие исследования были выполнены впервые. Полученные результаты указывают на весьма перспективное направление дальнейшего поиска и разработки новых металлических материалов - сенсоры механической нагрузки и давления повышенной чувствительности. Другим интересным следствием текущего исследования может являться развитие направления низкоразмерных композитных материалов с сильным магнетокалорическим эффектом на базе РЗМ ВЭС. Как мы показали в данной работе, монотектические композиты типа базовая матрица (хром, ванадий) - редкоземельный сплав представляют собой чрезвычайно удобные материалы для получения низкоразмерных, высокодисперсных и химически стабильных частиц РЗМ ВЭС. Такой подход к синтезу обеспечивает прекрасную платформу для анализа размерных эффектов, а также может приблизить нас к достижению предельного МКЭ, предсказываемого рядом теоретических работ для редкоземельных материалов.

319

Список литературы

- [1] Упоров С.А., Упорова Н.С., Сидоров В.Е. и др. Магнитная восприимчивость сплавов Al-Ni-P3M и Al-Ni-Co-P3M // Теплофизика высоких температур. 2012. Т. 50, № 5. С. 653–658.
- [2] Uporov S., Zubavichus Y., Yaroslavtsev A. 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. et al. 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. и др. 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. et al. 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 Gd₆₀Al₂₅(NiCo)₁₅ bulk metallic glass // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2019. — Vol. 521. — P. 119506.
- [11] Uporov S., Bykov V., Estemirova S. et al. 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. et al. 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. et al. 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. et al. 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. et al. Stable high-entropy TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAl Laves phase // Scripta Materialia. — 2021. — Vol. 193. — P. 108–111.
- [16] Ryltsev R., Gaviko V., Estemirova S. et al. Laves Phase Formation in High Entropy Alloys // Metals. — 2021. — Vol. 11, no. 12.
- [17] Uporov S.A., Ryltsev R.E., Sidorov V.A. et al. 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. et al. 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. et al. Magnetocaloric effect in ScGdTb-DyHo high-entropy alloy: Impact of synthesis route // Intermetallics. — 2022. — Vol. 151. — P. 107678.
- [21] Упоров С.А., Эстемирова С.Х., Стерхов Е.В. и др. 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. et al. 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. et al. High entropy alloys as strainsensitive materials // Intermetallics. — 2024. — Vol. 170. — P. 108334.
- [28] Klement W., Willens R. H., Duwez POL. Non-crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys // Nature. — 1960. — Sep. — Vol. 187, no. 4740. — P. 869–870.
- [29] Wang D., Li Y., Sun B. B. et al. Bulk metallic glass formation in the binary Cu-Zr system // Applied Physics Letters. — 2004. — Vol. 84, no. 20. — P. 4029–4031.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] Inoue Akihisa. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Albased systems // Progress in Materials Science. — 1998. — Vol. 43, no. 5. — P. 365– 520.
- [33] Luo Lin, Tian Rui, Xiao Xueshan. Development of bulk metallic glasses based on the Dy-Al binary eutectic composition // Journal of Rare Earths. — 2008. — Vol. 26, no. 6. — P. 813–816.
- [34] Lu Z.P., Liu C.T. A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses // Acta Materialia. — 2002. — Vol. 50, no. 13. — P. 3501–3512.
- [35] lin Ji Xiu, Pan Ye. A thermodynamic approach to assess glass-forming ability of bulk metallic glasses // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. — 2009. — Vol. 19, no. 5. — P. 1271–1279.

- [36] Chattopadhyay C., Idury K. S. N. Satish, Bhatt J. et al. Critical evaluation of glass forming ability criteria // Materials Science and Technology. — 2016. — Vol. 32, no. 4. — P. 380–400.
- [37] Ghazi Sarwat Syed, Ramya M., Sabahut Ali Prince et al. A new thermodynamic parameter GCE for identification of glass forming compositions // Journal of Alloys and Compounds. — 2015. — Vol. 627. — P. 337–343.
- [38] Uhlmann D.R. A kinetic treatment of glass formation // Journal of Non-Crystalline Solids. — 1972. — Vol. 7, no. 4. — P. 337–348.
- [39] Khond Anuj, Chattopadhyay Chinmoy, Majumdar Bhaskar et al. Kinetic Approach to Determine the Glass-Forming Ability in Hf-Based Metallic Glasses // Metallurgical and Materials Transactions A. — 2021. — Apr. — Vol. 52, no. 4. — P. 1169–1173.
- [40] Frey M., Neuber N., Müller M. et al. Determining and modelling a complete timetemperature-transformation diagram for a Pt-based metallic glass former through combination of conventional and fast scanning calorimetry // Scripta Materialia. — 2022. — Vol. 215. — P. 114710.
- [41] Ryu C. W., Kang D. H., Jeon S. et al. Accurate quantification of glass-forming ability by measuring effective volume relaxation of supercooled melt // APL Materials.— 2017.— Vol. 5, no. 10.— P. 106103.
- [42] Miracle D B, Louzguine-Luzgin D V, Louzguina-Luzgina L V, Inoue A. An assessment of binary metallic glasses: correlations between structure, glass forming ability and stability // International Materials Reviews. — 2010. — Vol. 55, no. 4. — P. 218–256.
- [43] Jug Giancarlo, Loidl Alois, Tanaka Hajime. On the structural heterogeneity of supercooled liquids and glasses(a) // Europhysics Letters. — 2021. — may. — Vol. 133, no. 5. — P. 56002.
- [44] Hu Yuan-Chao, Tanaka Hajime. Physical origin of glass formation from multicomponent systems // Science Advances. — 2020. — Vol. 6, no. 50. — P. eabd2928.
- [45] Leocmach Mathieu, Tanaka Hajime. Roles of icosahedral and crystal-like order in the hard spheres glass transition // Nature Communications. — 2012. — Jul. — Vol. 3, no. 1. — P. 974.
- [46] Auer Stefan, Frenkel Daan. Suppression of crystal nucleation in polydisperse colloids due to increase of the surface free energy // Nature. — 2001. — Oct. — Vol. 413, no. 6857. — P. 711–713.

- [47] Russo John, Tanaka Hajime. The microscopic pathway to crystallization in supercooled liquids // Scientific Reports. — 2012. — Jul. — Vol. 2, no. 1. — P. 505.
- [48] Shintani Hiroshi, Tanaka Hajime. Frustration on the way to crystallization in glass // Nature Physics. 2006. Mar. Vol. 2, no. 3. P. 200–206.
- [49] Royall C. Patrick, Malins Alex, Dunleavy Andrew J., Pinney Rhiannon. Strong geometric frustration in model glassformers // Journal of Non-Crystalline Solids.— 2015.— Vol. 407.— P. 34–43.— 7th IDMRCS: Relaxation in Complex Systems.
- [50] Li H. X., Gao J. E., Wu Y. et al. Enhancing glass-forming ability via frustration of nano-clustering in alloys with a high solvent content // Scientific Reports. — 2013. — Jun. — Vol. 3, no. 1. — P. 1983.
- [51] Egami T., Levashov V., Aga R., Morris J. R. Geometrical Frustration and Glass Formation // Metallurgical and Materials Transactions A. — 2008. — Aug. — Vol. 39, no. 8. — P. 1786–1790.
- [52] Syme Christopher D., Mosses Joanna, González-Jiménez Mario et al. Frustration of crystallisation by a liquid–crystal phase // Scientific Reports. — 2017. — Feb. — Vol. 7, no. 1. — P. 42439.
- [53] Tan Baofeng, Liang Yong-Chao, Chen Qian et al. Discovery of a new criterion for predicting glass-forming ability based on symbolic regression and artificial neural network // Journal of Applied Physics. — 2022. — Vol. 132, no. 12. — P. 125104.
- [54] Vasin M. G. Glass transition as a topological phase transition // Phys. Rev. E. 2022. — Oct. — Vol. 106. — P. 044124.
- [55] Ma D., Cao H., Chang Y.A. Identifying bulk metallic glass-formers from multicomponent eutectics // Intermetallics. — 2007. — Vol. 15, no. 8. — P. 1122–1126.
- [56] Son L. D. Stability of Heterophase Inhomogeneities in a System with Phase Separation // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. — 2022. — Feb. — Vol. 86, no. 2. — P. 145–149.
- [57] Maiorova A.V., Kulikova T.V., Ryltsev R.E. Glass-forming ability of Ni-Zr-Al alloys: the interplay of thermodynamic and geometric factors // Philosophical Magazine. — 2021. — Vol. 101, no. 15. — P. 1709–1725.
- [58] Ryltsev R E, Chtchelkatchev N M. Freezing in two-length-scale systems: complexity, universality and prediction // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2022. aug. — Vol. 34, no. 40. — P. 404002.
- [59] Galimzyanov B N, Yarullin D T, Mokshin A V. Kinetics of inherent processes counteracting crystallization in supercooled monatomic liquid // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2022. — sep. — Vol. 34, no. 45. — P. 454002.
- [60] Maiorova A.V., Kulikova T.V., Bykov A.S. New criteria for predicting compositions with high glass-forming ability in Zr-Co-Al alloys // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2022. — Vol. 594. — P. 121812.
- [61] Zhou Shenghan, Xu Zhijian, Tang Tao et al. Composition origin of Cu-Zr bulk metallic glasses understood via a "dual-cluster" model of binary eutectics // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2022. — Vol. 588. — P. 121635.
- [62] Wang D., Tan H., Li Y. Multiple maxima of GFA in three adjacent eutectics in Zr-Cu-Al alloy system - A metallographic way to pinpoint the best glass forming alloys // Acta Materialia. — 2005. — Vol. 53, no. 10. — P. 2969–2979.
- [63] Li Pengfei, Qi Xiwei, Wang Li-Min. A comprehensive study of lead telluride (PbTe)based amorphous alloys: Glass formation and thermoelectric properties // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2021. — Vol. 571. — P. 121057.
- [64] Zhang Yaqi, Gong Hongxiang, Li Pengfei et al. Glass formation in narrow band-gap SnTe-based chalcogenide systems // Materials Letters. — 2017. — Vol. 194. — P. 149– 151.
- [65] Tan H, Zhang Y, Ma D et al. Optimum glass formation at off-eutectic composition and its relation to skewed eutectic coupled zone in the La based La-Al-(Cu,Ni) pseudo ternary system // Acta Materialia. — 2003. — Vol. 51, no. 15. — P. 4551–4561.
- [66] Levashov V.A., Ryltsev R.E., Chtchelkatchev N.M. Investigation of the degree of local structural similarity between the parent-liquid and children-crystal states for a model soft matter system // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. — 2022. — Vol. 585. — P. 126387.
- [67] Inoue Akihisa. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys // Acta Materialia. — 2000. — Vol. 48, no. 1. — P. 279–306.
- [68] Xu Donghua, Lohwongwatana Boonrat, Duan Gang et al. Bulk metallic glass formation in binary Cu-rich alloy series - Cu_{100-x}Zr_x (x=34, 36, 38.2, 40 at.%) and mechanical properties of bulk Cu_{64Z}r₃₆ glass // Acta Materialia. — 2004. — Vol. 52, no. 9. — P. 2621–2624.
- [69] Yang Ke, Fan Xinhui, Li Bing et al. Effect of yttrium addition on flow behavior of Cu-Zr-Al bulk metallic glass in the supercooled liquid region // Journal of Rare Earths. — 2017. — Vol. 35, no. 10. — P. 1035–1041.

- [70] Deng Liang, Zhou Bingwen, Yang Hongshuo et al. Roles of minor rare-earth elements addition in formation and properties of Cu–Zr–Al bulk metallic glasses // Journal of Alloys and Compounds. — 2015. — Vol. 632. — P. 429–434.
- [71] 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.
- [72] Rashidi Reza, Malekan Mehdi, Gholamipour Reza. Microstructure and mechanical properties of a Cu-Zr based bulk metallic glass containing atomic scale chemical heterogeneities // Materials Science and Engineering: A. — 2018. — Vol. 729. — P. 433– 438.
- [73] Yamasaki Michiaki, Kagao Shinya, Kawamura Yoshihito. Thermal diffusivity and conductivity of Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ bulk metallic glass // Scripta Materialia. — 2005. — Vol. 53, no. 1. — P. 63–67.
- [74] Pajor Krzysztof, Kozieł Tomasz, Cios Grzegorz et al. Glass forming ability of the Zr₅₀Cu₄₀Al₁₀ alloy with two oxygen levels // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2018. — Vol. 496. — P. 42–47.
- [75] Bykov V. A., Yagodin D. A., Kulikova T. V. et al. Effect of Titanium Additions on the Thermophysical Properties of Glass-Forming Cu₅₀Zr₅₀ Alloy // Physics of Metals and Metallography. — 2018. — Jun. — Vol. 119, no. 6. — P. 523–529.
- [76] Zhang L., Tang M.Q., Zhu Z.W. et al. Compressive plastic metallic glasses with exceptional glass forming ability in the Ti-Zr-Cu-Fe-Be alloy system // Journal of Alloys and Compounds. — 2015. — Vol. 638. — P. 349–355.
- [77] Ding H.Y., Shao Y., Gong P. et al. A senary TiZrHfCuNiBe high entropy bulk metallic glass with large glass-forming ability // Materials Letters. — 2014. — Vol. 125. — P. 151–153.
- [78] Ma Liqun, Wang Limin, Zhang Tao, Inoue Akihisa. Bulk Glass Formation of Ti-Zr-Hf-Cu-M (M=Fe, Co, Ni) Alloys // MATERIALS TRANSACTIONS. — 2002. — Vol. 43, no. 2. — P. 277–280.
- [79] Wada Takeshi, Jiang Jing, Yubuta Kunio et al. Septenary Zr-Hf-Ti-Al-Co-Ni-Cu highentropy bulk metallic glasses with centimeter-scale glass-forming ability // Materialia. — 2019. — Vol. 7. — P. 100372.

- [80] Zhu Jiahua, Gao Wenjin, Cheng Sirui et al. Improving the glass forming ability and plasticity of ZrCuNiAlTi metallic glass by substituting Zr with Sc // Journal of Alloys and Compounds. — 2022. — Vol. 909. — P. 164679.
- [81] Xu Yang, Hong Yuan, Shi Hongqi et al. Improved mechanical properties and corrosion resistance of Zr-Cu-Al-Ni-Ti bulk metallic glasses by Co addition // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2024. — Vol. 632. — P. 122937.
- [82] Qian Bingnan, Li Xiaoqing, Wang Yu et al. An Ultra-Low Modulus of Ductile TiZrHfTa Biomedical High-Entropy Alloys through Deformation Induced Martensitic Transformation/Twinning/Amorphization // Advanced Materials. — 2024. — Vol. 36, no. 24. — P. 2310926.
- [83] Inoue Akihisa, Ohtera Katsumasa, Masumoto Tsuyoshi. New Amorphous Al-Y, Al-La and Al-Ce Alloys Prepared by Melt Spinning // Japanese Journal of Applied Physics. — 1988. — may. — Vol. 27, no. 5A. — P. L736.
- [84] Inoue A., Zhang T., Kita K., Masumoto T. Mechanical Strengths, Thermal Stability and Electrical Resistivity of Aluminum-Rare Earth Metal Binary Amorphous Alloys // Materials Transactions, JIM. — 1989. — Vol. 30, no. 11. — P. 870–877.
- [85] Pont M., Puig T., Rao K. V., Inoue A. Transport electronic properties and magnetic susceptibility studies of Al₉₀R₁₀ amorphous alloys with R=Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Tb, Ho, and Er // Journal of Applied Physics. — 1992. — 05. — Vol. 71, no. 10. — P. 4991–4996.
- [86] Stupian G. W., Flynn C. P. Rare earth impurities in liquid aluminium // The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics. — 1968. — Vol. 17, no. 146. — P. 295–326.
- [87] Sidorov V.E., Gornov O.A., Bykov V.A. et al. Magnetic studies of intermetallic compounds Al₃R (Al₁₁R₃) both in the solid and liquid states // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2007. — Vol. 353, no. 32. — P. 3094–3098. — Liquid and Amorphous Metals XII.
- [88] Sidorov V., Gornov O., Bykov V. et al. Physical properties of Al–R melts // Materials Science and Engineering: A. — 2007. — Vol. 449-451. — P. 586–589. — Proceedings of the 12th International Conference on Rapidly Quenched & Metastable Materials.
- [89] Bykov V. A., Sidorov V. E., Kulikova T. V., Shunyaev K. Yu. Magnetic susceptibility of dilute Al-Dy alloys at high temperatures // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. — 2008. — Oct. — Vol. 72, no. 10. — P. 1368–1370.

- [90] Mao Zugang, Seidman David N., Wolverton C. First-principles phase stability, magnetic properties and solubility in aluminum-rare-earth (Al-RE) alloys and compounds // Acta Materialia. — 2011. — Vol. 59, no. 9. — P. 3659–3666.
- [91] Steiner P, Hochst H, Hufner S. XPS valence bands of La, Ce and Gd and their aluminium alloys // Journal of Physics F: Metal Physics. — 1977. — may. — Vol. 7, no. 5. — P. L145.
- [92] Huang Z.H., Li J.F., Rao Q.L., Zhou Y.H. Effects of replacing Ni by Co on the crystallization behaviors of Al–Ni–La amorphous alloys // Intermetallics. — 2008. — Vol. 16, no. 5. — P. 727–731.
- [93] Zhang L.M., Zhang S.D., Ma A.L. et al. Influence of cerium content on the corrosion behavior of Al-Co-Ce amorphous alloys in 0.6 M NaCl solution // Journal of Materials Science & Technology. — 2019. — Vol. 35, no. 7. — P. 1378–1387.
- [94] Sun Junzhe, Bian Xiufang, Bai Yanwen. Effect of Minor Similar Elements Substitution on Glass Forming Ability and Fragility of Al-Ni-based Amorphous Alloys // Procedia Engineering. — 2011. — Vol. 16. — P. 755–762. — International Workshop on Automobile, Power and Energy Engineering.
- [95] Li G.H., Pan S.P., Qin J.Y. et al. Insight into thermodynamics and corrosion behavior of Al–Ni–Gd glassy alloys from atomic structure // Corrosion Science. — 2013. — Vol. 66. — P. 360–368.
- [96] Svec Peter, Rusanov Boris, Moroz Anastasia et al. Crystallization behavior of two Al-Ni-Co-Gd amorphous alloys with selected Ni/Co ratios // Journal of Alloys and Compounds. — 2021. — Vol. 876. — P. 160109.
- [97] Pecharsky Vitalij K., Cui Jun, Johnson Duane D. (Magneto)caloric refrigeration: is there light at the end of the tunnel? // Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. — 2016. — Vol. 374, no. 2074. — P. 20150305.
- [98] Franco V., Blázquez J.S., Ipus J.J. et al. Magnetocaloric effect: From materials research to refrigeration devices // Progress in Materials Science. — 2018. — Vol. 93. — P. 112–232.
- [99] Shishkin D.A., Gazizov A.I., Volegov A.S. et al. Magnetic properties and magnetocaloric effect of melt-spun Gd₇₅(Co_{1-x}Fe_x)₂₅ alloys // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2017. — Vol. 478. — P. 12–15.

- [100] Luo Qiang, Dinh Phuong Nguyen, Kou Xinhui, Shen Jun. Controllable ferromagnetic/re-entrant spin glass state and magnetocaloric response of Gd-Er-Al-Co metallic glasses // Journal of Alloys and Compounds. — 2017. — Vol. 725. — P. 835 – 839.
- [101] Zhang Linlin, Bao Mingdong, Zheng Qiang et al. Magnetocaloric effect in high Gd content Gd-Fe-Al based amorphous/nanocrystalline systems with enhanced Curie temperature and refrigeration capacity // AIP Advances. — 2016. — Vol. 6, no. 3. — P. 035220.
- [102] Liu Jingshun, Wang Qixiang, Wu Mengjun et al. Improving the refrigeration capacity of Gd-rich wires through Fe-doping // Journal of Alloys and Compounds. — 2017. — Vol. 711. — P. 71 – 76.
- [103] Xue Lin, Li Jun, Yang Weiming et al. Effect of Fe substitution on magnetocaloric effects and glass-forming ability in Gd-based metallic glasses // Intermetallics.— 2018.— Vol. 93.— P. 67 – 71.
- [104] Zhang Ziyang, Tang Qin, Wang Fachao et al. Tailorable magnetocaloric effect by Fe substitution in Gd-(Co, Fe) amorphous alloy // Intermetallics. — 2019. — Vol. 111. — P. 106500.
- [105] Tang B.Z., Huang L.W., Song M.N. et al. Compositional dependence of magnetic and magnetocaloric properties of the Gd-Ni binary amorphous alloys // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2019. — Vol. 522. — P. 119589.
- [106] Xue Lin, Luo Qiang, Shao Liliang, Shen Baolong. Magnetocaloric difference between ribbon and bulk shape of Gd-based metallic glasses // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2020. — Vol. 497. — P. 166015.
- [107] Tang B.Z., Xie H.X., Li D.M. et al. Microstructure and its effect on magnetic and magnetocaloric properties of the Co₅₀Gd_{50-x}Fe_x glassy ribbons // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2020. — Vol. 533. — P. 119935.
- [108] Wang X., Tang B.Z., Wang Q. et al. $\text{Co}_{50}\text{Gd}_{48-x}\text{Fe}_2\text{Ni}_x$ amorphous alloys with high adiabatic temperature rise near the hot end of a domestic magnetic refrigerator // Journal of Non-Crystalline Solids. 2020. Vol. 544. P. 120146.
- [109] Duc N.T.M., Shen H.X., Thiabgoh O. et al. Melt-extracted Gd_{73.5}Si₁₃B_{13.5}/GdB₆ ferromagnetic/antiferromagnetic microwires with excellent magnetocaloric properties // Journal of Alloys and Compounds. — 2020. — Vol. 818. — P. 153333.

- [110] Yin Hangboce, Huang Yongjiang, Bao Ying et al. Comparable magnetocaloric properties of melt-extracted Gd₃₆Tb₂₀Co₂₀Al₂₄ metallic glass microwires // Journal of Alloys and Compounds. — 2020. — Vol. 815. — P. 150983.
- [111] Xia L., Chan K.C. Enhanced magnetocaloric effect of a partially crystalline Gd₅₅Al₂₀Ni₂₅ bulk metallic glass // Solid State Sciences. — 2011. — Vol. 13, no. 12. — P. 2086–2089.
- [112] Sheng Wei, Wang Jun-Qiang, Wang Gang et al. Amorphous microwires of high entropy alloys with large magnetocaloric effect // Intermetallics. — 2018. — Vol. 96. — P. 79– 83.
- [113] Yu P., Zhang N.Z., Cui Y.T. et al. Achieving an enhanced magneto-caloric effect by melt spinning a Gd₅₅Co₂₅Al₂₀ bulk metallic glass into amorphous ribbons // Journal of Alloys and Compounds. — 2016. — Vol. 655. — P. 353–356.
- [114] Zhong Xichun, Shen Xiaoyan, Liu Zhongwu. Magnetocaloric properties, microhardness and corrosion resistance of $Gd_{100-x}Zr_x$ alloys // Journal of Rare Earths. 2016. Vol. 34, no. 9. P. 889–894.
- [115] Xia L., Chan K. C., Tang M. B., Dong Y. D. Achieving a large adiabatic temperature rise of Gd₅₅Co₂₅Al₂₀ bulk metallic glass by minor Zn addition // Journal of Materials Science. — 2015. — Feb. — Vol. 50, no. 3. — P. 1333–1337.
- [116] Fu H., Zou M., Mudryk Ya. et al. Enhancement of the glass-forming ability by Zr microalloying and its influence on the magnetocaloric properties of bulk amorphous Gd-Co-Al // Journal of Applied Physics. — 2010. — 09. — Vol. 108, no. 5. — P. 053916.
- [117] Xia L., Chan K.C., Tang M.B. Enhanced glass forming ability and refrigerant capacity of a Gd₅₅Ni₂₂Mn₃Al₂₀ bulk metallic glass // Journal of Alloys and Compounds.— 2011.— Vol. 509, no. 23.— P. 6640–6643.
- [118] Xia L., Tang M. B., Chan K. C., Dong Y. D. Large magnetic entropy change and adiabatic temperature rise of a Gd₅₅Al₂₀Co₂₀Ni₅ bulk metallic glass // Journal of Applied Physics. — 2014. — 06. — Vol. 115, no. 22. — P. 223904.
- [119] Guo Jing, Bian Xiufang, Zhao Yan et al. Correlation between the fragility of supercooled liquids and thermal expansion in the glassy state for Gd-based glass-forming alloys // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2007. — feb. — Vol. 19, no. 11. — P. 116103.
- [120] Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // Materials Science and Engineering: A.— 2004.— Vol. 375-377.— P. 213–218.

- [121] Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J. et al. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes // Advanced Engineering Materials. — 2004. — Vol. 6, no. 5. — P. 299–303.
- [122] Khaled M. Youssef Alexander J. Zaddach Changning Niu Douglas L. Irving, Koch Carl C. A Novel Low-Density, High-Hardness, High-entropy Alloy with Closepacked Single-phase Nanocrystalline Structures // Materials Research Letters.— 2015.— Vol. 3, no. 2.— P. 95–99.
- [123] Tsai Ming-Hung, Yeh Jien-Wei. High-Entropy Alloys: A Critical Review // Materials Research Letters. — 2014. — Vol. 2, no. 3. — P. 107–123.
- [124] Ming-Hung Tsai Kun-Yo Tsai Che-Wei Tsai Chi Lee Chien-Chang Juan, Yeh Jien-Wei. Criterion for Sigma Phase Formation in Cr- and V-Containing High-Entropy Alloys // Materials Research Letters. — 2013. — Vol. 1, no. 4. — P. 207–212.
- [125] Tsai Ming-Hung, Yuan Hao, Cheng Guangming et al. Significant hardening due to the formation of a sigma phase matrix in a high entropy alloy // Intermetallics.— 2013.— Vol. 33.— P. 81–86.
- [126] Zhang Yong, Zuo Ting Ting, Tang Zhi et al. Microstructures and properties of highentropy alloys // Progress in Materials Science. — 2014. — Vol. 61. — P. 1–93.
- [127] 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.
- [128] 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.
- [129] Widom Michael. Prediction of Structure and Phase Transformations // High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications / Ed. by Michael C. Gao, Jien-Wei Yeh, Peter K. Liaw, Yong Zhang. — Cham : Springer International Publishing, 2016. — P. 267–298. — ISBN: 978-3-319-27013-5. — URL: https://doi.org/10. 1007/978-3-319-27013-5_8.
- [130] George Easo P., Raabe Dierk, Ritchie Robert O. High-entropy alloys // Nature Reviews Materials. — 2019. — Aug. — Vol. 4, no. 8. — P. 515–534.
- [131] Steurer Walter. Single-phase high-entropy alloys A critical update // Materials Characterization. — 2020. — Vol. 162. — P. 110179.

- [132] Troparevsky M. Claudia, Morris James R., Kent Paul R. C. et al. Criteria for Predicting the Formation of Single-Phase High-Entropy Alloys // Phys. Rev. X. — 2015. — Mar. — Vol. 5. — P. 011041.
- [133] Chen Wei, Hilhorst Antoine, Bokas Georgios et al. A map of single-phase high-entropy alloys // Nature Communications. — 2023. — May. — Vol. 14, no. 1. — P. 2856.
- [134] Hsu Wei-Lin, Tsai Che-Wei, Yeh An-Chou, Yeh Jien-Wei. Clarifying the four core effects of high-entropy materials // Nature Reviews Chemistry. — 2024. — Jun. — Vol. 8, no. 6. — P. 471–485.
- [135] Chen Shin-Tsung, Tang Wei-Yeh, Kuo Yen-Fu et al. Microstructure and properties of age-hardenable Al_xCrFe_{1.5}MnNi_{0.5} alloys // Materials Science and Engineering: A. — 2010. — Vol. 527, no. 21. — P. 5818–5825.
- [136] Kao Yih-Farn, Chen Ting-Jie, Chen Swe-Kai, Yeh Jien-Wei. Microstructure and mechanical property of as-cast, -homogenized, and -deformed Al_xCoCrFeNi (0 ≤ x ≤ 2) high-entropy alloys // Journal of Alloys and Compounds. 2009. Vol. 488, no. 1. P. 57–64.
- [137] Chou Hsuan-Ping, Chang Yee-Shyi, Chen Swe-Kai, Yeh Jien-Wei. Microstructure, thermophysical and electrical properties in Al_x CoCrFeNi ($0 \le x \le 2$) high-entropy alloys // Materials Science and Engineering: B. 2009. Vol. 163, no. 3. P. 184–189.
- [138] Zhou Y. J., Zhang Y., Wang Y. L., Chen G. L. Solid solution alloys of AlCoCrFeNiTi_x with excellent room-temperature mechanical properties // Applied Physics Letters. 2007. 04. Vol. 90, no. 18. P. 181904.
- [139] Ye Y.X., Liu C.Z., Wang H., Nieh T.G. Friction and wear behavior of a single-phase equiatomic TiZrHfNb high-entropy alloy studied using a nanoscratch technique // Acta Materialia. — 2018. — Vol. 147. — P. 78 – 89.
- [140] Wang Woei-Ren, Wang Wei-Lin, Yeh Jien-Wei. Phases, microstructure and mechanical properties of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys at elevated temperatures // Journal of Alloys and Compounds. — 2014. — Vol. 589. — P. 143–152.
- [141] Wu Yidong, Si Jiajia, Lin Deye et al. Phase stability and mechanical properties of AlHfNbTiZr high-entropy alloys // Materials Science and Engineering: A. — 2018. — Vol. 724. — P. 249 – 259.
- [142] Kao Yih-Farn, Chen Swe-Kai, Chen Ting-Jie et al. Electrical, magnetic, and Hall properties of Al_x CoCrFeNi high-entropy alloys // Journal of Alloys and Compounds. 2011. Vol. 509, no. 5. P. 1607–1614.

- [143] Salishchev G.A., Tikhonovsky M.A., Shaysultanov D.G. et al. Effect of Mn and V on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on CoCrFeNi system // Journal of Alloys and Compounds. — 2014. — Vol. 591. — P. 11–21.
- [144] Coey J. M. D. Magnetism and Magnetic Materials. Cambridge University Press, 2010. — URL: https://doi.org/10.1017/CB09780511845000.
- [145] Senkov O.N., Wilks G.B., Miracle D.B. et al. Refractory high-entropy alloys // Intermetallics. — 2010. — Vol. 18, no. 9. — P. 1758–1765.
- [146] Wu Y.D., Cai Y.H., Wang T. et al. A refractory Hf₂₅Nb₂₅Ti₂₅Zr₂₅ high-entropy alloy with excellent structural stability and tensile properties // Materials Letters. — 2014. — Vol. 130. — P. 277–280.
- [147] Senkov O.N., Zhang C., Pilchak A.L. et al. CALPHAD-aided development of quaternary multi-principal element refractory alloys based on NbTiZr // Journal of Alloys and Compounds. — 2019. — Vol. 783. — P. 729–742.
- [148] Coury Francisco Gil, Butler Todd, Chaput Kevin et al. Phase equilibria, mechanical properties and design of quaternary refractory high entropy alloys // Materials & Design. — 2018. — Vol. 155. — P. 244–256.
- [149] Senkov O.N., Wilks G.B., Scott J.M., Miracle D.B. Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys // Intermetallics. — 2011. — Vol. 19, no. 5. — P. 698–706.
- [150] Chen S.Y., Tong Y., Tseng K.-K. et al. Phase transformations of HfNbTaTiZr highentropy alloy at intermediate temperatures // Scripta Materialia. — 2019. — Vol. 158. — P. 50–56.
- [151] Stepanov N.D., Shaysultanov D.G., Ozerov M.S. et al. Second phase formation in the CoCrFeNiMn high entropy alloy after recrystallization annealing // Materials Letters. — 2016. — Vol. 185. — P. 1–4.
- [152] Gschneidner Karl A. Systematics of the intra-rare-earth binary alloy systems // Journal of the Less Common Metals. — 1985. — Vol. 114, no. 1. — P. 29–42.
- [153] Michael Feuerbacher Markus Heidelmann, Thomas Carsten. Hexagonal High-entropy Alloys // Materials Research Letters. — 2015. — Vol. 3, no. 1. — P. 1–6.
- [154] Lužnik J., Koželj P., Vrtnik S. et al. Complex magnetism of Ho-Dy-Y-Gd-Tb hexagonal high-entropy alloy // Phys. Rev. B. — 2015. — Dec. — Vol. 92. — P. 224201.

- [155] Vrtnik S., Lužnik J., Koželj P. et al. Magnetic phase diagram and magnetoresistance of Gd–Tb–Dy–Ho–Lu hexagonal high-entropy alloy // Intermetallics. — 2019. — Vol. 105. — P. 163–172.
- [156] Vrtnik S., Lužnik J., Koželj P. et al. Disordered ferromagnetic state in the Ce-Gd-Tb-Dy-Ho hexagonal high-entropy alloy // Journal of Alloys and Compounds. — 2018. — Vol. 742. — P. 877–886.
- [157] Krnel M., Vrtnik S., Jelen A. et al. Speromagnetism and asperomagnetism as the ground states of the Tb-Dy-Ho-Er-Tm "ideal" high-entropy alloy // Intermetallics. — 2020. — Vol. 117. — P. 106680.
- [158] Li Rui-Xuan, Qiao Jun-Wei, Liaw Peter K., Zhang Yong. Preternatural Hexagonal High-Entropy Alloys: A Review // Acta Metallurgica Sinica (English Letters). — 2020. — Aug. — Vol. 33, no. 8. — P. 1033–1045.
- [159] Lu S. F., Ma L., Rao G. H. et al. Magnetocaloric effect of high-entropy rare-earth alloy GdTbHoErY // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. — 2021. — Apr. — Vol. 32, no. 8. — P. 10919–10926.
- [160] Lu S.F., Ma L., Wang J. et al. Effect of configuration entropy on magnetocaloric effect of rare earth high-entropy alloy // Journal of Alloys and Compounds. — 2021. — Vol. 874. — P. 159918.
- [161] Yuan Y., Wu Y., Tong X. et al. Rare-earth high-entropy alloys with giant magnetocaloric effect // Acta Materialia. — 2017. — Vol. 125. — P. 481–489.
- [162] Park Hae Jin, Na Young Sang, Hong Sung Hwan et al. Phase evolution, microstructure and mechanical properties of equi-atomic substituted TiZrHfNiCu and TiZrHfNiCuM (M = Co, Nb) high-entropy alloys // Metals and Materials International. — 2016. — Jul. — Vol. 22, no. 4. — P. 551–556.
- [163] Mishra Shashank Shekhar, Mukhopadhyay Semanti, Yadav Thakur Prasad et al. Synthesis and characterization of hexanary Ti-Zr-V-Cr-Ni-Fe high-entropy Laves phase // Journal of Materials Research. — 2019. — Vol. 34, no. 5. — P. 807–818.
- [164] Mishra S.S., Yadav T.P., Srivastava O.N. et al. Formation and stability of C14 type Laves phase in multi component high-entropy alloys // Journal of Alloys and Compounds. — 2020. — Vol. 832. — P. 153764.
- [165] Mishra Shashank Shekhar, Mukhopadhyay Semanti, Yadav Thakur Prasad et al. Synthesis and characterization of hexanary Ti-Zr-V-Cr-Ni-Fe high-entropy Laves phase // Journal of Materials Research. — 2019. — Vol. 34, no. 5. — P. 807–818.

- [166] Yadav T. P., Mukhopadhyay Semanti, Mishra S. S. et al. Synthesis of a single phase of high-entropy Laves intermetallics in the Ti-Zr-V-Cr-Ni equiatomic alloy // Philosophical Magazine Letters. — 2017. — Vol. 97, no. 12. — P. 494–503.
- [167] Gorban' V. F., Krapivka N. A., Firstov S. A. High-entropy alloys: Interrelations between electron concentration, phase composition, lattice parameter, and properties // Physics of Metals and Metallography. — 2017. — Oct. — Vol. 118, no. 10. — P. 970– 981.
- [168] Zhu J. H., Liu C. T., Pike L. M., Liaw P. K. A thermodynamic interpretation of the size-ratio limits for laves phase formation // Metallurgical and Materials Transactions A. — 1999. — May. — Vol. 30, no. 5. — P. 1449–1452.
- [169] Zhou Naixie, Jiang Sicong, Huang Timothy et al. Single-phase high-entropy intermetallic compounds (HEICs): bridging high-entropy alloys and ceramics // Science Bulletin. — 2019. — Vol. 64, no. 12. — P. 856–864. — SPECIAL TOPIC: Electromagnetic Metasurfaces: from Concept to Applications.
- [170] Yao Kunda, Liu Liang, Ren Jie et al. High-entropy intermetallic compound with ultrahigh strength and thermal stability // Scripta Materialia. — 2021. — Vol. 194. — P. 113674.
- [171] Wang X J, Xu M, Liu N, Liu L X. The formation of sigma phase in the CoCrFeNi high-entropy alloys // Materials Research Express. — 2021. — jul. — Vol. 8, no. 7. — P. 076514.
- [172] Ostovari Moghaddam Ahmad, Fereidonnejad Rahele, Naseri Majid et al. Synthesis and characterization of novel high entropy Heusler intermetallics // Intermetallics. — 2023. — Vol. 159. — P. 107917.
- [173] Karati Anirudha, Nagini M., Ghosh Sanyukta et al. Ti₂NiCoSnSb a new half-Heusler type high-entropy alloy showing simultaneous increase in Seebeck coefficient and electrical conductivity for thermoelectric applications // Scientific Reports. — 2019. — Mar. — Vol. 9, no. 1. — P. 5331.
- [174] Mishra S.S., Yadav T.P., Srivastava O.N. et al. Formation and stability of C14 type Laves phase in multi component high-entropy alloys // Journal of Alloys and Compounds. — 2020. — Vol. 832. — P. 153764.
- [175] Takahashi Minoru, Koshimura Masami, Abuzuka Toshiyuki. Phase Diagram of Amorphous and Crystallized Fe-B Alloy System // Japanese Journal of Applied Physics. — 1981. — oct. — Vol. 20, no. 10. — P. 1821.

- [176] Xia L., Li W. H., Fang S. S. et al. Binary Ni-Nb bulk metallic glasses // Journal of Applied Physics. — 2006. — Vol. 99, no. 2. — P. 026103.
- [177] Hasegawa M., Sato H., Takeuchi T. et al. Electronic structure of Zr-based metallic glasses // Journal of Alloys and Compounds. — 2009. — Vol. 483, no. 1. — P. 638– 641. — 14th International Symposium on Metastable and Nano-Materials (ISMANAM-2007).
- [178] Du Jinglian, Wen Bin, Melnik Roderick, Kawazoe Yoshiyuki. Phase stability, elastic and electronic properties of Cu-Zr binary system intermetallic compounds: A firstprinciples study // Journal of Alloys and Compounds. — 2014. — Vol. 588. — P. 96– 102.
- [179] Okamoto H. Cu-Zr (Copper-Zirconium) // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. — 2012. — Oct. — Vol. 33, no. 5. — P. 417–418.
- [180] Yuan Zi-Zhou, Bao Shi-Lei, Lu Ye et al. A new criterion for evaluating the glassforming ability of bulk glass forming alloys // Journal of Alloys and Compounds. — 2008. — Vol. 459, no. 1. — P. 251–260.
- [181] shao DONG Bang, xiong ZHOU Shao, ren LI De et al. A new criterion for predicting glass forming ability of bulk metallic glasses and some critical discussions // Progress in Natural Science: Materials International. — 2011. — Vol. 21, no. 2. — P. 164–172.
- [182] Schryvers D., Firstov G.S., Seo J.W. et al. Unit cell determination in CuZr martensite by electron microscopy and X-ray diffraction // Scripta Materialia. — 1997. — Vol. 36, no. 10. — P. 1119–1125.
- [183] Zhalko-Titarenko A. V., Yevlashina M. L., Antonov V. N. et al. Electronic and Crystal Structure of the ZrCu Intermetallic Compound Close to the Point of Structural Transformation // physica status solidi (b). — 1994. — Vol. 184, no. 1. — P. 121–127.
- [184] Bsenko L. The crystal structure of Hf_3Cu_8 and Zr_3Cu_8 // Acta Crystallographica Section B. 1976. Jul. Vol. 32, no. 7. P. 2220–2224.
- [185] Liu Yuling, Liu Shuhong, Zhang Cong et al. Experimental Investigation and Thermodynamic Description of the Cu-Zr System // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. — 2017. — Apr. — Vol. 38, no. 2. — P. 121–134.
- [186] Mankovsky S., Bakonyi I., Ebert H. Magnetic susceptibility contributions and electronic density of states in (Ti, Zr)_{100-x}(Ni, Cu)_x metallic glasses and crystalline compounds // Phys. Rev. B. — 2007. — Nov. — Vol. 76. — P. 184405.

- [187] Abrikosov A.A. Fundamentals of the Theory of Metals. Dover Publications, 2017. —
 P. 640. ISBN: 9780486819013. URL: https://books.google.ru/books?id= tTo2DwAAQBAJ.
- [188] Zener Clarence, Bilinsky S. Theory of the effect of temperature on the reflection of X-rays by crystals. III. High temperatures. Allotropic crystals // Physical Review. — 1936. — Vol. 50, no. 2. — P. 101 – 104.
- [189] Flubacher P., Leadbetter A. J., Morrison J. A. Heat Capacity of Ice at Low Temperatures // The Journal of Chemical Physics. — 1960. — 12. — Vol. 33, no. 6. — P. 1751–1755.
- [190] Tosi M. P., Fumi F. G. Temperature Dependence of the Debye Temperatures for the Thermodynamic Functions of Alkali Halide Crystals // Phys. Rev. — 1963. — Aug. — Vol. 131. — P. 1458–1465.
- [191] Bodryakov V.Yu., Povzner A.A., Zelyukova O.G. Effect of thermal expansion on the elastic moduli and Debye temperature of paramagnetic lutetium // Physics of the Solid State. — 1998. — Vol. 40, no. 9. — P. 1433 – 1435.
- [192] Tanji Yasunori. Debye Temperature and Lattice Deviation of Fe-Ni (fcc) Alloys // Journal of the Physical Society of Japan. — 1971. — Vol. 30, no. 1. — P. 133–138.
- [193] Passaglia Elio, Love William F. Electrical Resistance of Copper-Gold Alloys at Low Temperatures // Phys. Rev. — 1955. — May. — Vol. 98. — P. 1006–1010.
- [194] Aisaka Tsuyoshi, Shimizu Masao. Electrical Resistance, Thermal Conductivity and Thermoelectric Power of Transition Metals at High Temperatures // Journal of the Physical Society of Japan. — 1970. — Vol. 28, no. 3. — P. 646–654.
- [195] Kelly V. M., MacDonald D. K. C. ON Θ VALUES IN METALS // Canadian Journal of Physics. — 1953. — Vol. 31, no. 1. — P. 147–164.
- [196] Panova G.Kh., Syrykh G.F., Khlopkin M.N., Shikov A.A. Vibrational and electronic properties of the amorphous systems Ni₄₄Nb₅₆, Ni₆₂Nb₃₈, and Cu₃₃Zr₆₇ as derived from specific heat measurements // Physics of the Solid State. — 2003. — Vol. 45, no. 4. — P. 605 – 609.
- [197] Syrykh G.F., Zhernov A.P., Khlopkin M.N., Suetin A.V. Structural relaxation of Zr₇₀Be₃₀ and Zr₆₇Cu₃₃ metallic glasses: low-energy vibrational modes, electron spectrum and superconductivity // Journal of Non-Crystalline Solids. — 1995. — Vol. 181, no. 3. — P. 244–250.

- [198] Tosi M.P., Fumi F.G. Temperature dependence of the Debye temperatures for the thermodynamic functions of alkali halide crystals // Physical Review. — 1963. — Vol. 131, no. 4. — P. 1458 – 1465.
- [199] Matula R. A. Electrical resistivity of copper, gold, palladium, and silver // Journal of Physical and Chemical Reference Data. — 1979. — 10. — Vol. 8, no. 4. — P. 1147–1298.
- [200] Schuster Constance E., Vangel Mark G., Schafft Harry A. Improved estimation of the resistivity of pure copper and electrical determination of thin copper film dimensions // Microelectronics Reliability. — 2001. — Vol. 41, no. 2. — P. 239–252.
- [201] J. Ohkawa Fusayoshi. Temperature Dependence of Electrical Resistivity of Metals // Journal of the Physical Society of Japan. — 1978. — Vol. 44, no. 4. — P. 1105–1111.
- [202] Зиновьев В. Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах : справочник. — М. : Металлургия, 1989. — С. 384.
- [203] Grimvall Göran. Chapter 18 Anisotropic and polycrystalline materials // Thermophysical Properties of Materials / Ed. by Göran Grimvall. — Amsterdam : Elsevier Science B.V., 1999. — P. 316-330. — URL: https://www.sciencedirect.com/ science/article/pii/B978044482794450019X.
- [204] Samwer K., Löhneysen H.V. Amorphous superconducting $\operatorname{Zr}_x \operatorname{Cu}_{1-x}$: Electronic properties, stability, and low-energy excitations // Physical Review B. 1982. Vol. 26, no. 1. P. 107 123.
- [205] Shinzato K., Baba T. A Laser Flash Apparatus for Thermal Diffusivity and Specific Heat Capacity Measurements // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.— 2001.—Apr.—Vol. 64, no. 1.—P. 413–422.
- [206] Ristić Ramir, Babić Emil. 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.
- [207] Eifert H. J., Elschner B., Buschow K. H. J. Density of states, compositional shortrange order, and stability of amorphous Zr_xCu_{1-x} alloys // Phys. Rev. B. — 1982. — Jun. — Vol. 25. — P. 7441–7448.
- [208] Ristić R., Cooper J.R., Zadro K. et al. Ideal solution behaviour of glassy Cu-Ti,Zr,Hf alloys and properties of amorphous copper // Journal of Alloys and Compounds. — 2015. — Vol. 621. — P. 136–145.
- [209] Glimois J.L., Forey P., Feron J.L. Etudes structurales et physiques d'alliages riches en cuivre dans le systeme Cu-Zr // Journal of the Less Common Metals. — 1985. — Vol. 113, no. 2. — P. 213–224.

- [210] Ristić R., Babić E., Pajić D. et al. Properties and atomic structure of amorphous early transition metals // Journal of Alloys and Compounds. — 2010. — Vol. 504. — P. S194–S197. — 16th International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials.
- [211] Banhart J., Ebert H., Voitländer J., Winter H. Diamagnetic susceptibility of pure metals and binary alloys // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 1986. — Vol. 61, no. 3. — P. 221–224.
- [212] Kaul S.N. Pauli spin paramagnetism in amorphous $Fe_{24}Zr_{76}$ // Physics Letters A. 1983. Vol. 93, no. 3. P. 141–144.
- [213] Batalla E., Altounian Z., Strom-Olsen J. O. Magnetism and electron-mass enhancement in zirconium-rich Fe-Zr and Co-Zr metallic glasses // Phys. Rev. B. — 1985. — Jan. — Vol. 31. — P. 577–580.
- [214] Garoche P., Bigot J. Comparison between amorphous and crystalline phases of copperzirconium alloys by specific-heat measurements // Phys. Rev. B. — 1983. — Dec. — Vol. 28. — P. 6886–6895.
- [215] Kulikova T.V., Majorova A.V., Shunyaev K.Yu., Ryltsev R.E. Thermodynamic properties of Cu-Zr melts: The role of chemical interaction // Physica B: Condensed Matter. — 2015. — Vol. 466-467. — P. 90–95.
- [216] 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.
- [217] Rossiter Paul L. The Electrical Resistivity of Metals and Alloys. Cambridge Solid State Science Series. — Cambridge University Press, 1987.
- [218] Keller Joseph M., Wallace Duane C. Anharmonic contributions to specific heat // Physical Review. — 1962. — Vol. 126, no. 4. — P. 1275 – 1282.
- [219] Gao X.Q., Zhao K., Ke H.B. et al. High mixing entropy bulk metallic glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2011. — Vol. 357, no. 21. — P. 3557–3560.
- [220] Li Peiyou, Wang Gang, Ding Ding, Shen Jun. Glass forming ability, thermodynamics and mechanical properties of novel Ti-Cu-Ni-Zr-Hf bulk metallic glasses // Materials & Design. — 2014. — Vol. 53. — P. 145–151.
- [221] Jinhong Pi, Xiancong He, Zhangzhong Wang. Preparation of High Entropy Alloy Cu₂₉Zr₃₂Ti₁₅Al₅Ni₁₉ with High Glass Forming Ability // Rare Metal Materials and Engineering. — 2017. — Vol. 46, no. 7. — P. 1810–1814.

- [222] Zhao S.F., Yang G.N., Ding H.Y., Yao K.F. A quinary Ti-Zr-Hf-Be-Cu high entropy bulk metallic glass with a critical size of 12 mm // Intermetallics. — 2015. — Vol. 61. — P. 47–50.
- [223] Takeuchi A., Chen N., Wada T. et al. Pd₂₀Pt₂₀Cu₂₀Ni₂₀P₂₀ high-entropy alloy as a bulk metallic glass in the centimeter // Intermetallics. — 2011. — Vol. 19, no. 10. — P. 1546–1554.
- [224] Zhao S.F., Shao Y., Liu X. et al. Pseudo-quinary Ti₂₀Zr₂₀Hf₂₀Be₂₀(Cu_{20-x}Ni_x) high entropy bulk metallic glasses with large glass forming ability // Materials & Design. — 2015. — Vol. 87. — P. 625–631.
- [225] Luan Hengwei, Li Keran, Shi Lingxiang et al. Recent progress in high-entropy metallic glasses // Journal of Materials Science & Technology. — 2023. — Vol. 161. — P. 50–62.
- [226] Huo Juntao, Wang Jun-Qiang, Wang Wei-Hua. Denary high entropy metallic glass with large magnetocaloric effect // Journal of Alloys and Compounds. — 2019. — Vol. 776. — P. 202–206.
- [227] Bykov V. A., Kulikova T. V., Yagodin D. A. et al. Thermophysical and electrical properties of equiatomic CuZr alloy // The Physics of Metals and Metallography. — 2015. — Nov. — Vol. 116, no. 11. — P. 1067–1072.
- [228] Chang H.J., Park E.S., Kim Y.C., Kim D.H. Observation of artifact-free amorphous structure in Cu-Zr-based alloy using transmission electron microscopy // Materials Science and Engineering: A. — 2005. — Vol. 406, no. 1. — P. 119–124.
- [229] Tsai Ming-Hung. Physical Properties of High Entropy Alloys // Entropy. 2013. Vol. 15, no. 12. — P. 5338–5345.
- [230] Abere Michael J., Ziade Elbara, Lu Ping et al. A predictive analytical model of thermal conductivity for aluminum/transition metal high-entropy alloys // Scripta Materialia. — 2022. — Vol. 208. — P. 114330.
- [231] Berger Aaron, Benito Santiago, Konchits Andriy et al. Thermophysical properties of equiatomic CrMnFeCoNi, CrFeCoNi, CrCoNi, and CrFeNi high- and medium-entropy alloys // Materials Today Communications. — 2024. — Vol. 39. — P. 109341.
- [232] Bykov Victor A., Kulikova Tatyana V., Sipatov Ivan S. et al. Transport Properties of Equiatomic CoCrFeNi High-Entropy Alloy with a Single-Phase Face-Centered Cubic Structure // Crystals. — 2023. — Vol. 13, no. 11.
- [233] Krasny Yu.P., Krawczyk J., Kaptur M., Gurskii Z. Electrical resistivity of simple metal amorphous alloys at moderately low temperatures // Physica B: Condensed Matter. — 2003. — Vol. 328, no. 3. — P. 179–192.

- [234] Gunnarsson O., Calandra M., Han J. E. Colloquium: Saturation of electrical resistivity // Rev. Mod. Phys. — 2003. — Oct. — Vol. 75. — P. 1085–1099.
- [235] Okuno H., Sakurai Y. Composition and temperature dependence of resistivity in amorphous Gd-Co films // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 1983. — Vol. 35, no. 1. — P. 80–82.
- [236] Babu P.D., Kaul S.N. Electrical resistivity of amorphous Fe_{90-x}Co_xZr₁₀ alloys: Weak localization and spin fluctuation effects // Journal of Non-Crystalline Solids. — 1997. — Vol. 220, no. 2. — P. 147–156.
- [237] Sidorov V., Svec P., Svec P. et al. Electric and magnetic properties of Al₈₆Ni₈R₆ (R=Sm, Gd, Ho) alloys in liquid and amorphous states // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2016. — Vol. 408. — P. 35–40.
- [238] Kumar G. S., Prasad G., Pohl R. O. Experimental determinations of the Lorenz number // Journal of Materials Science. — 1993. — Aug. — Vol. 28, no. 16. — P. 4261– 4272.
- [239] Zeller R. C., Pohl R. O. Thermal Conductivity and Specific Heat of Noncrystalline Solids // Phys. Rev. B. — 1971. — Sep. — Vol. 4. — P. 2029–2041.
- [240] Choy C. L., Leung W. P., Ng Y. K. Thermal conductivity of metallic glasses // Journal of Applied Physics. — 1989. — 12. — Vol. 66, no. 11. — P. 5335–5339.
- [241] Filippov V. V., Yagodin D. A., Ryltseva A. A. et al. The study of eutectoid decomposition kinetics of Cu₅₀Zr₅₀ alloy // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. — 2017. — Jan. — Vol. 127, no. 1. — P. 773–778.
- [242] Kalay Y.E., Chumbley L.S., Anderson I.E. Crystallization behavior in a highly driven marginal glass forming alloy // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2008. — Vol. 354, no. 26. — P. 3040–3048.
- [243] Kalay Y.E., Kalay I., Hwang Jinwoo et al. Local chemical and topological order in Al-Tb and its role in controlling nanocrystal formation // Acta Materialia. — 2012. — Vol. 60, no. 3. — P. 994–1003.
- [244] Demirtaş T., Kalay Y.E. Kinetics of fcc-Al nanocrystallization in Al₉₀Tb₁₀ metallic glass // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2013. — Vol. 378. — P. 71–78.
- [245] Kalay Y.E., Chumbley L.S., Kramer M.J., Anderson I.E. Local structure in marginal glass forming Al–Sm alloy // Intermetallics. — 2010. — Vol. 18, no. 8. — P. 1676–1682.

- [246] Bacewicz R., Antonowicz J. XAFS study of amorphous Al–RE alloys // Scripta Materialia. — 2006. — Vol. 54, no. 6. — P. 1187–1191. — Viewpoint set no. 40: Grain boundary engineering.
- [247] Yamamoto Itsuro, Van Zytveld John, Endo Hirohisa. Electronic and atomic structure of Al_xLa_{70-x}Ni₃₀ amorphous alloys // Journal of Non-Crystalline Solids. 1993. Vol. 156-158. P. 302–306. Liquid and Amorphous Metals.
- [248] Rusanov B. A., Sidorov V. E., Sterkhov E. V. et al. Effect of Cobalt on Density and Electrical Resistivity of Al-Ni-Co-Ce Alloys in Crystalline and Liquid States // Russian Metallurgy (Metally). — 2023. — Aug. — Vol. 2023, no. 8. — P. 1089–1095.
- [249] Rusanov B. A., Sidorov V. E., Son L. D., Sabirzyanov A. A. Thermophysical Properties of Al-Ni-Co-R (R = Sm, Tb) Alloys in Crystalline and Liquid States // Russian Metallurgy (Metally). — 2023. — Aug. — Vol. 2023, no. 8. — P. 1025–1030.
- [250] Rusanov B. A., Sidorov V. E., Son L. D. et al. Density and Electrical Resistivity of Al₈₆Ni₆Co₂R₆ (R = Nd, Gd, Yb) Alloys in Solid and Liquid States // Russian Physics Journal. — 2022. — Oct. — Vol. 65, no. 6. — P. 1028–1035.
- [251] Rusanov B. A., Sidorov V. E., Moroz A. I. et al. Density and Electrical Resistivity of Al-Ni-Co-Sm(Tb) Alloys // Technical Physics Letters. — 2021. — Oct. — Vol. 47, no. 10. — P. 770–772.
- [252] Pukas Svitlana, Matselko Oksana, Gladyshevskii Roman. New compounds RNiAl₃ (R= Gd, Tb, Dy) // Chemistry of metals and alloys. — 2010. — no. 3,№ 1-2. — P. 35–41.
- [253] Delsante S., Borzone G. The Gd-Ni-Al system: Phases formation and isothermal sections at 500 °C and 800 °C // Intermetallics. — 2014. — Vol. 45. — P. 71–79.
- [254] Palasyuk A.M., Kotur B.Ya., Bauer E. et al. Electrical conductivity of ThMn₁₂- and Th₂Zn₁₇-type ternary intermetallic compounds in R-T-Al systems (R=Y, La, Ce, Gd, Tb; T=Mn, Fe) // Journal of Alloys and Compounds. — 2004. — Vol. 367, no. 1. — P. 205–210. — Proceedings of the VIII International Conference on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds.
- [255] Gladyshevskii R.E., Cenzual K., Parthé E. The crystal structure of orthorhombic Gd₃Ni₅Al₁₉, a new representative of the structure series R_{2+m}T_{4+m}Al_{15+4m} // Journal of Solid State Chemistry. — 1992. — Vol. 100, no. 1. — P. 9–15.

- [256] Wolff Michael W, Niemann Sabine, Ebel Thomas, Jeitschko Wolfgang. Magnetic properties of rare-earth transition metal aluminides R₆T₄Al₄₃ with Ho₆Mo₄Al₄₃-type structure // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2001. — Vol. 223, no. 1. — P. 1–15.
- [257] Duong N.P., Brück E., de Boer F.R., Buschow K.H.J. Magnetic properties of GdFe₄Al₈ and related compounds // Physica B: Condensed Matter. 2001. Vol. 294-295. P. 212–216. Proceedings of the Sixth International Symposium on Research in High Magnetic Fields.
- [258] Duong N.P., Klaasse J.C.P., Brück E. et al. Magnetic properties of GdT_4Al_8 and GdT_6Al_6 compounds (T=Cr, Mn, Cu) // Journal of Alloys and Compounds. 2001. Vol. 315, no. 1. P. 28–35.
- [259] Coldea M., Pop V., Pascut L. G. et al. Magnetic behavior of Al₂GdNi compound // Modern Physics Letters B. — 2006. — Vol. 20, no. 08. — P. 401–408.
- [260] Coldea M., Pop I., Crişan V. EPR and magnetic susceptibility of Gd₂Co₆Al₁₁ intermetallic compound // Physica B+C. — 1985. — Vol. 130, no. 1. — P. 478–480.
- [261] Coldea M., Neumann M., Lütkehoff St. et al. Spin and valence fluctuations in CeMn₄Al₈ and CeMn₆Al₆ // Journal of Alloys and Compounds. — 1998. — Vol. 278, no. 1. — P. 72–79.
- [262] Pop V, Coldea M, Neumann M et al. Magnetic behavior of the Al-Gd-Ni hexagonal compounds // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2004. — Vol. 272-276. — P. E613–E614. — Proceedings of the International Conference on Magnetism (ICM 2003).
- [263] Coldea M., Pop V., Neumann M. et al. Magnetic properties of Al-Gd-Ni orthorhombic compounds // Journal of Alloys and Compounds. — 2005. — Vol. 390, no. 1. — P. 16– 20.
- [264] Coldea M., Pop V., Neumann M. et al. X-ray photoelectron spectroscopy and magnetism of GdNi₃Al₁₆ // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2002. — Vol. 242-245. — P. 864–866. — Proceedings of the Joint European Magnetic Symposia (JEMS'01).
- [265] Pop V., Coldea M., Neumann M. et al. X-ray photoelectron spectroscopy and magnetism of Gd₃Ni₈Al // Journal of Alloys and Compounds. — 2002. — Vol. 333, no. 1. — P. 1–3.

- [266] Fujiwara H., Liu Wan-Li, Kadomatsu H., Tokunaga T. Spin reorientation in the ternary compound GdFe₄Al₈ single crystal // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 1987. — Vol. 70, no. 1. — P. 301–302.
- [267] Nirmala R., Sankaranarayanan V., Sethupathi K. et al. Magnetism in RMn₄Al₈(R=Sc, Sm, Tb, Dy and Ho) compounds: possible role of Mn // Physica B: Condensed Matter. — 2003. — Vol. 329-333. — P. 673–674. — Proceedings of the 23rd International Conference on Low Temperature Physics.
- [268] Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V. Structural Materials Science end-station at the Kurchatov Synchrotron Radiation Source: Recent instrumentation upgrades and experimental results // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. — 2009. — Vol. 603, no. 1. — P. 95–98. — Proceedings of the XVII International Synchrotron Radiation Conference.
- [269] Trofimova N. N., Veligzhanin A. A., Murzin V. Yu. et al. Structural diagnostics of functional nanomaterials with the use of X-ray synchrotron radiation // Nanotechnologies in Russia. — 2013. — May. — Vol. 8, no. 5. — P. 396–401.
- [270] A. P. Hammersley S. O. Svensson M. Hanfland A. N. Fitch, Hausermann D. Twodimensional detector software: From real detector to idealised image or two-theta scan // High Pressure Research. — 1996. — Vol. 14, no. 4-6. — P. 235–248.
- [271] Coelho AA. TOPAS: general profile and structure analysis software for powder diffraction data // Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany. — 2003.
- [272] D. Balzar P.W. Stephens, Ledbetter H. Diffraction Line-Profile Shape by Synchrotron and Laboratory X-ray Source // Advances in X-ray Analysis. — 1996. — Vol. 40.
- [273] Ravel B., Newville M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data analysis for Xray absorption spectroscopy using IFEFFIT // Journal of Synchrotron Radiation. — 2005. — Vol. 12, no. 4. — P. 537 – 541. — All Open Access, Bronze Open Access.
- [274] Kulikova T.V., Bykov V.A., Belozerova A.A. et al. Crystallization kinetics of Al₈₆Ni₈Gd₆ amorphous alloy // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2013. — Vol. 378. — P. 135–138.
- [275] Zhang Jianqi, Shi Pengzhong, Chang August et al. Glass-forming ability, thermal stability, mechanical and electrochemical behavior of Al-Ce-TM (TM=Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Cu) amorphous alloys // Journal of Non-Crystalline Solids: X. — 2019. — Vol. 1. — P. 100005.

- [276] Yaroslavtsev Alexander, Menushenkov Alexey, Chernikov Roman et al. Ce valence in intermetallic compounds by means of XANES spectroscopy // Zeitschrift fur Kristallographie. — 2010. — Vol. 225, no. 11. — P. 482 – 486.
- [277] Yaroslavtsev A.A., Menushenkov A.P., Chernikov R.V. et al. L3-XANES spectroscopy of the valence-unstable cerium in intermetallic compounds with 3d metals // Russian Metallurgy (Metally). — 2011. — Vol. 2011, no. 7. — P. 640 – 645.
- [278] Frenkel A., Stern E. A., Voronel A. et al. Redistribution of La-Al nearest-neighbor distances in the metallic glass Al_{0.91}La_{0.09} // Phys. Rev. B. — 1996. — Jul. — Vol. 54. — P. 884–892.
- [279] Zalewski W., Antonowicz J., Bacewicz R., Latuch J. Local atomic order in Al-based metallic glasses studied using XAFS method // Journal of Alloys and Compounds. — 2009. — Vol. 468, no. 1. — P. 40–46.
- [280] Chrobak A., Kotur B., Mika T., Haneczok G. Effect of Gd and Fe doping on magnetic properties of Al₈₇Y₅Ni₈ amorphous alloy // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2009. — Vol. 321, no. 18. — P. 2767–2771.
- [281] Chrobak A., Ślebarski A., Haneczok G., Kotur B. Spin-glass-like behavior and related properties of aluminum-based Al-Y-RE-Ni (RE=Gd, Dy) amorphous alloys // Journal of Applied Physics. — 2011. — Vol. 110, no. 11.
- [282] Pont M., Puig T., Rao K.V., Inoue A. Transport electronic properties and magnetic susceptibility studies of Al₉₀R₁₀ amorphous alloys with R=Y, La, Ce, Nd, Sm, Gd, Tb, Ho, and Er // Journal of Applied Physics. 1992. Vol. 71, no. 10. P. 4991 4996.
- [283] Ryltsev R.E., Son L.D. Statistical description of glass-forming alloys with chemical interaction: Application to Al–R systems // Physica B: Condensed Matter. — 2011. — Vol. 406, no. 19. — P. 3625–3630.
- [284] Matsubara E., Harada K., Waseda Y. et al. X-ray diffraction study of amorphous Al_{77.5}Mn_{22.5} and Al₅₆Si₃₀Mn₁₄ alloys // Journal of Materials Science. — 1988. — Feb. — Vol. 23, no. 2. — P. 753–756.
- [285] Zhang Lin, Wu Youshi, Bian Xiufang et al. Short-range and medium-range order in liquid and amorphous Al₉₀Fe₅Ce₅ alloys // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2000. — Vol. 262, no. 1. — P. 169–176.
- [286] LI Rui, min WANG Wei, jian MA Hai et al. Correlation between pre-peak in structure factor and physical properties in Al-based amorphous alloys // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. — 2011. — Vol. 21, no. 1. — P. 80–87.

- [287] Song Kaikai, Bian Xiufang, Lv Xiaoqian et al. Compositional dependence of glassforming ability, medium-range order, thermal stability and liquid fragility of Al–Ni–Cebased amorphous alloys // Materials Science and Engineering: A. — 2009. — Vol. 506, no. 1. — P. 87–93.
- [288] П. А. Волков, Е. В. Тодорова, Н. Д. Бахтеева и др. Особенности приготовления объектов для просвечивающей электронной микроскопии из аморфных алюминиевых сплавов // Кристаллография. — 2011. — Т. 56, № 3. — С. 497–503.
- [289] Tang Chengying, Du Yong, Wang Jiong et al. Correlation between thermodynamics and glass forming ability in the Al–Ce–Ni system // Intermetallics. — 2010. — Vol. 18, no. 5. — P. 900–906.
- [290] Inoue A., Tomioka H., Masumoto T. Mechanical properties of ductile Fe-Ni-Zr and Fe-Ni-Zr (Nb or Ta) amorphous alloys containing fine crystalline particles // Journal of Materials Science. — 1983. — Jan. — Vol. 18, no. 1. — P. 153–160.
- [291] Yang H.W., Wen J., Quan M.X., Wang J.Q. Evaluation of the volume fraction of nanocrystals devitrified in Al-based amorphous alloys // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2009. — Vol. 355, no. 4. — P. 235–238.
- [292] Suryanarayana C., Seki I., Inoue A. A critical analysis of the glass-forming ability of alloys // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2009. — Vol. 355, no. 6. — P. 355–360.
- [293] Rusanov Boris, Sidorov Valeriy, Svec Peter et al. Electric properties and crystallization behavior of Al-TM-REM amorphous alloys // Journal of Alloys and Compounds. — 2019. — Vol. 787. — P. 448–451.
- [294] Aliaga L.C.R., Danez G.P., Kiminami C.S. et al. Topological instability and glass forming ability of Al–Ni–Sm alloys // Journal of Alloys and Compounds. — 2011. — Vol. 509. — P. S141–S144. — XVII International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials.
- [295] Gich M., Gloriant T., Suriñach S. et al. Glass forming ability and crystallisation processes within the Al–Ni–Sm system // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2001. — Vol. 289, no. 1. — P. 214–220.
- [296] Uporova N.S., Uporov S.A., Sidorov V.E. Magnetic susceptibility of Al₂RE compounds in crystal and liquid states // Journal of Rare Earths. — 2011. — Vol. 29, no. 8. — P. 768–771.
- [297] Lemaire R., Paccard D., Pauthenet R., Schweizer J. Magnetic Behavior of Cobalt and of Nickel in Compounds with Rare Earth Metals // Journal of Applied Physics.— 1968.—02.— Vol. 39, no. 2.— P. 1092–1093.

- [298] Yakinthos J.K. Magnetic structure and crystal field of Y_2Ni_{17} and Ho_2Ni_{17} // Physica B+C. 1977. Vol. 86-88. P. 207–209.
- [299] Pop Iuliu, Dihoiu Natalia, Coldea Marin. Magnetic characteristics of the intermetallic system Gd₂Ni_{17-x}Al_x // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 1982. — Vol. 43, no. 2. — P. 125–128.
- [300] V.I. Lad'yanov A.L. Bel'tyukov S.G. Men'shikova V.V. Maslov V.K. Nosenko, Mashira V.A. Viscosity of glass forming Al₈₆Ni₈(La/Ce)₆, Al₈₆Ni₆Co₂Gd₄(Y/Tb)₂ melts // Physics and Chemistry of Liquids. — 2008. — Vol. 46, no. 1. — P. 71–77.
- [301] Raggio Riccardo, Borzone Gabriella, Ferro Riccardo. The Al-rich region in the Y-Ni-Al system: microstructures and phase equilibria // Intermetallics. — 2000. — Vol. 8, no. 3. — P. 247–257.
- [302] Uporov S, Fomina N, Sidorov V, Shunyaev K. Magnetic susceptibility of glass-forming Al-Co-Ce alloys at high temperatures // Journal of Physics: Conference Series. — 2008. — feb. — Vol. 98, no. 6. — P. 062038.
- [303] Lad'yanov V. I., Menshikova S. G., Vasin M. G. et al. Nonmonotonous relaxation processes in nonequilibrium nanoforming alloys of Al with transition and rare-earth metals // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. — 2011. — Nov. — Vol. 75, no. 11. — P. 1423–1426.
- [304] Vasin M.G., Menshikova S.G., Ivshin M.D. Theoretical description of slow nonmonotonic relaxation processes in Al-Y melts // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. — 2016. — Vol. 449. — P. 64–73.
- [305] Н.С. Упорова, С.А. Упоров, В.Е. Сидоров. Высокотемпературные исследования магнитной восприимчивости самария и соединения A₂Sm // ЖЭТФ. — 2012. — Т. 141, № 2. — С. 319–326.
- [306] Gotsis H. J., Mazin I. I. Ferromagnetism and spin-orbital compensation in Sm intermetallics // Phys. Rev. B. — 2003. — Dec. — Vol. 68. — P. 224427.
- [307] Uporov S.A., Uporova N.S., Sidorov V.E., Shunyaev K.Yu. Magnetic susceptibility of Al-Co-R (R = Ce, Dy) glass-forming alloys at high temperatures // High Temperature. — 2010. — Vol. 48, no. 4. — P. 497 – 505.
- [308] Kuznetsov A. Yu., Dmitriev V. P., Bandilet O. I., Weber H.-P. High-temperature fcc phase of Pr: Negative thermal expansion and intermediate valence state // Phys. Rev. B. — 2003. — Aug. — Vol. 68. — P. 064109.

- [309] Савицкий Е.М., Терехова В.Ф., Байкова Институт металургии им. А.А. Редкоземельные металлы и сплавы. — Наука, 1971. — URL: https://books.google.ru/ books?id=wefmAAAAMAAJ.
- [310] Араж С., Колвин Р.В. Новые исследования редкоземельных металлов. Мир, Москва, 1964. — С. 756–759.
- [311] Arajs Sigurds. Paramagnetic Behavior of Polycrystalline Samarium from 300°K to 1400°K // Phys. Rev. — 1960. — Nov. — Vol. 120. — P. 756–759.
- [312] Goldman M. E., Ünlü N., Shiflet G. J., Scully J. R. Selected Corrosion Properties of a Novel Amorphous Al-Co-Ce Alloy System // Electrochemical and Solid-State Letters. — 2004. — dec. — Vol. 8, no. 2. — P. B1.
- [313] Jakab M. A., Scully J. R. On-demand release of corrosion-inhibiting ions from amorphous Al-Co-Ce alloys // Nature Materials. — 2005. — Sep. — Vol. 4, no. 9. — P. 667– 670.
- [314] Gao Michael C., Ünlü Necip, Mihalkovic Marek et al. Glass Formation, Phase Equilibria, and Thermodynamic Assessment of the Al-Ce-Co System Assisted by First-Principles Energy Calculations // Metallurgical and Materials Transactions A. — 2007. — Oct. — Vol. 38, no. 10. — P. 2540–2551.
- [315] С. В. Коновалов В. В. Сингер И. З. Радовский П. В. Гельд. Магнитная восприимчивость лантана, церия, празеодима, неодима, самария, европия и гадолиния при высоких температурах // Физика твердого тела. — 1987. — Т. 29, № 6. — С. 1768– 1773.
- [316] Sivkov G. M., Yagodin D. A., Popel' P. S. The bulk properties of Pd-Si alloys at temperatures from room temperature to 1600 °C // High Temperature. — 2006. — Jul. — Vol. 44, no. 4. — P. 535–541.
- [317] Sivkov G., Yagodin D., Popel P. et al. Study of Pd–Si alloys density by means of penetrating γ-radiation // Materials Science and Engineering: A. — 2007. — Vol. 449-451. — P. 578–581. — Proceedings of the 12th International Conference on Rapidly Quenched & Metastable Materials.
- [318] Khairulin R.A., Stankus S.V. Determination of the density of Pb-Sn melts and segregation phenomena on their crystallization // Journal of Engineering Thermophysics. — 2007. — Vol. 16, no. 3. — P. 188 – 191.
- [319] Stankus S. V., Khairulin R. A., Mozgovoi A. G. et al. An Experimental Investigation of the Density of Bismuth in the Condensed State in a Wide Temperature Range // High Temperature. — 2005. — May. — Vol. 43, no. 3. — P. 368–378.

- [320] Stankus S.V., Khairulin R.A., Tyagelsky P.V. Density of indium antimonide at high temperatures // Thermophysics and Aeromechanics. — 2007. — Vol. 14, no. 2. — P. 161 – 164.
- [321] Filippov V. V., Yagodin D. A., Borisenko A. V. et al. Density, viscosity, ultrasound velocity, and electrical resistivity of the eutectic lead-bismuth melt // Russian Metallurgy (Metally). — 2016. — Aug. — Vol. 2016, no. 8. — P. 705–708.
- [322] Bykov V., Uporov S., Kulikova T. Thermal conductivity of Al-Gd-TM glass-forming alloys // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. — 2015. — Vol. 25, no. 6. — P. 1911–1916.
- [323] Coles B R, Oseroff S, Fisk Z. Frustration of magnetic order in GdAl₃ (and in CeAl₃?) // Journal of Physics F: Metal Physics. — 1987. — aug. — Vol. 17, no. 8. — P. L169.
- [324] Delyagin N.N., Krylov V.I. Magnetic structure of the GdAl₃ intermetallic compound as seen via Mössbauer spectroscopy data for ¹¹⁹Sn impurity atoms // Solid State Communications. — 2010. — Vol. 150, no. 27. — P. 1231–1233.
- [325] García-Flores A. F., Malachias A., Granado E., Fisk Z. Search for spin-lattice coupling mediated by itinerant electrons: Synchrotron x-ray diffraction and Raman scattering from GdAl₃ // Phys. Rev. B. — 2008. — Jan. — Vol. 77. — P. 024414.
- [326] Buschow K. H. J., Fast J. F. Magnetic Properties of Some Rare-Earth Aluminium Compounds // Zeitschrift für Physikalische Chemie. — 1966. — Vol. 50, no. 1-2. — P. 1–10.
- [327] Ruggiero N. G., Cook D. C., Edelstein A. S. Magnetic hyperfine interactions in GdAl₃ // Hyperfine Interactions. — 1990. — Jul. — Vol. 54, no. 1. — P. 689–694.
- [328] Néel, M. Louis. Propriétés magnétiques des ferrites ; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme // Ann. Phys. — 1948. — Vol. 12, no. 3. — P. 137–198.
- [329] Klicpera M., Javorský P., Hoser A. Structural and electronic properties of $RPd_2Al_{2-x}Ga_x$ (R=Ce and La) compounds // Journal of Alloys and Compounds. 2014. Vol. 596. P. 167–172.
- [330] Klicpera M., Doležal P., Prokleška J. et al. Magnetic and transport properties of CePd₂Al₂ single crystal // Journal of Alloys and Compounds. — 2015. — Vol. 639. — P. 51–59.
- [331] Tung L.D., Buschow K.H.J., Franse J.J.M. et al. Magnetic and electrical properties of the pseudo-binary GdCu_{5-x}Al_x compounds // Journal of Alloys and Compounds. — 1998. — Vol. 269, no. 1. — P. 17–24.

- [332] Terzieff P, Auchet J. Electronic structure of 3d transition metal solutes in liquid aluminium // Journal of Physics: Condensed Matter. — 1998. — may. — Vol. 10, no. 19. — P. 4139.
- [333] Bretonnet J L, Auchet J. Electronic states of Fe, Co and Ni impurities in liquid aluminium // Journal of Physics: Condensed Matter. — 1991. — oct. — Vol. 3, no. 40. — P. 7957.
- [334] Stadnik Z.M., Müller F., Stroink G., Rosenberg M. Magnetic behaviour and hyperfine interactions in Al-Fe-Ce metallic glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. — 1993. — Vol. 156-158. — P. 319–323. — Liquid and Amorphous Metals.
- [335] Li Ran, Pang Shujie, Men Hua et al. Formation and mechanical properties of (Ce-La-Pr-Nd)-Co-Al bulk glassy alloys with superior glass-forming ability // Scripta Materialia. — 2006. — Vol. 54, no. 6. — P. 1123–1126. — Viewpoint set no. 40: Grain boundary engineering.
- [336] Pang C.M., Chen L., Xu H. et al. Effect of Dy, Ho, and Er substitution on the magnetocaloric properties of Gd-Co-Al-Y high entropy bulk metallic glasses // Journal of Alloys and Compounds. — 2020. — Vol. 827. — P. 154101.
- [337] Li Ran, Pang Shujie, Ma Chaoli, Zhang Tao. 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.
- [338] Huo Juntao, Huo Lishan, Li Jiawei et al. High-entropy bulk metallic glasses as promising magnetic refrigerants // Journal of Applied Physics. — 2015. — 02. — Vol. 117, no. 7. — P. 073902.
- [339] Yang Guang, Lian Jingbao, Wang Rui, Wu Nianchu. Similar atom substitution effect on the glass forming ability in (LaCe)Al-(NiCo) bulk metallic glasses using electron structure guiding // Journal of Alloys and Compounds. — 2019. — Vol. 786. — P. 250– 256.
- [340] Xue Lin, Shao Liliang, Luo Qiang, Shen Baolong. Gd₂₅RE₂₅Co₂₅Al₂₅ (RE = Tb, Dy and Ho) high-entropy glassy alloys with distinct spin-glass behavior and good magnetocaloric effect // Journal of Alloys and Compounds. — 2019. — Vol. 790. — P. 633–639.
- [341] Li Jun, Xue Lin, Yang Weiming et al. Distinct spin glass behavior and excellent magnetocaloric effect in $\text{Er}_{20}\text{Dy}_{20}\text{Co}_{20}\text{Al}_{20}\text{RE}_{20}$ (RE = Gd, Tb and Tm) high-entropy bulk metallic glasses // Intermetallics. 2018. Vol. 96. P. 90–93.

- [342] Maiorova A.V., Bykov V.A., Kotenkov P.V., Bykov A.S. A new approach to predicting the region of facilitated glass formation in the Sc-Y-Co-Al system // Journal of Alloys and Compounds. — 2024. — Vol. 980. — P. 173603.
- [343] Dong Zhongqi, Wang Zhenjie, Yin Suhua. Magnetic properties and large cryogenic magneto-caloric effect of Er_{0.2}Tm_{0.2}Ho_{0.2}Cu_{0.2}Co_{0.2} amorphous ribbon // Intermetallics. — 2020. — Vol. 124. — P. 106879.
- [344] Zhao K., Luo Q., Zhao D.Q. et al. Bulk metallic glasses based on binary rare earth elements // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2009. — Vol. 355, no. 16. — P. 1001– 1004.
- [345] Huo Juntao, Huo Lishan, Men He et al. The magnetocaloric effect of Gd-Tb-Dy-Al-M (M = Fe, Co and Ni) high-entropy bulk metallic glasses // Intermetallics. — 2015. — Vol. 58. — P. 31–35.
- [346] Guo Faqiang, Poon S. Joseph, Shiflet Gary J. Metallic glass ingots based on yttrium // Applied Physics Letters. — 2003. — 09. — Vol. 83, no. 13. — P. 2575–2577.
- [347] Xi X. K., Li S., Wang R. J. et al. Bulk Scandium-based Metallic Glasses // Journal of Materials Research. — 2005. — Sep. — Vol. 20, no. 9. — P. 2243–2247.
- [348] Louzguine Dmitri V., Sobu Shintaro, Inoue Akihisa. The influence of scandium in effecting fragile to strong glass transition in aluminium-based alloys // Applied Physics Letters. — 2004. — 10. — Vol. 85, no. 17. — P. 3758–3759.
- [349] Fang Yini, Yu Zhou, Peng Guo, Feng Tao. Near room-temperature magnetocaloric effect in amorphous FeSc alloys: the effect of minor Co additions // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2019. — Vol. 505. — P. 211–214.
- [350] Wang X.D., Wei S.F., Qiu K.K. et al. Sluggish atomic dynamics in a Y-Sc-Co-Al high entropy bulk metallic glass // Journal of Alloys and Compounds. — 2024. — Vol. 976. — P. 172947.
- [351] Bykov V. A., Kovalenko D. A., Sterkhov E. V., Kulikova T. V. Crystallization kinetics of GdYScAlCo high-entropy bulk metallic glass // Chimica Techno Acta. — 2023. — Vol. 10, no. 2. — P. 202310207.
- [352] Riva S., Yusenko K. V., Lavery N. P. et al. The scandium effect in multicomponent alloys // International Materials Reviews. — 2016. — Vol. 61, no. 3. — P. 203–228.
- [353] Mudryk Yaroslav, Paudyal Durga, Liu Jing, Pecharsky Vitalij K. Enhancing Magnetic Functionality with Scandium: Breaking Stereotypes in the Design of Rare Earth Materials // Chemistry of Materials. — 2017. — May. — Vol. 29, no. 9. — P. 3962–3970.

- [354] CHEN Ding, Takeuchi A., Inoue A. Thermal stability and mechanical properties of Gd-Co-Al bulk glass alloys // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. — 2007. — Vol. 17, no. 6. — P. 1220–1224.
- [355] Chen Ding, Takeuchi Akira, Inoue Akihisa. 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.
- [356] Shao Liliang, Xue Lin, Luo Qiang et al. The role of Co/Al ratio in glass-forming GdCoAl magnetocaloric metallic glasses // Materialia. — 2019. — Vol. 7. — P. 100419.
- [357] Zhang L., Zhu Z.W., Wang A.M. et al. A Ti_{36.2}Zr_{30.3}Cu_{8.3}Fe₄Be_{21.2} bulk metallic glass with exceptional glass forming ability and remarkable compressive plasticity // Journal of Alloys and Compounds. — 2013. — Vol. 562. — P. 205 – 210.
- [358] Nishiyama Nobuyuki, Takenaka Kana, Miura Haruko et al. The world's biggest glassy alloy ever made // Intermetallics. — 2012. — Vol. 30. — P. 19 – 24.
- [359] Ma D., Cao H., Ding L. et al. Bulkier glass formability enhanced by minor alloying additions // Applied Physics Letters. — 2005. — Vol. 87, no. 17. — P. 171914.
- [360] Xia L., Tang M. B., Chan K. C., Dong Y. D. Large magnetic entropy change and adiabatic temperature rise of a Gd₅₅Al₂₀Co₂₀Ni₅ bulk metallic glass // Journal of Applied Physics. — 2014. — Vol. 115, no. 22. — P. 223904.
- [361] Fu H., Zou M. Magnetic and magnetocaloric properties of ternary Gd-Co-Al bulk metallic glasses // Journal of Alloys and Compounds. — 2011. — Vol. 509, no. 13. — P. 4613–4616.
- [362] Lu S., Tang M.B., Xia L. Excellent magnetocaloric effect of a Gd₅₅Al₂₀Co₂₅ bulk metallic glass // Physica B: Condensed Matter. — 2011. — Vol. 406, no. 18. — P. 3398 – 3401.
- [363] Ding D., Tang M.B., Xia L. Excellent glass forming ability and refrigeration capacity of a Gd₅₅Al₁₈Ni₂₅Sn₂ bulk metallic glass // Journal of Alloys and Compounds. — 2013. — Vol. 581. — P. 828 – 831.
- [364] Gschneidner K. A., Pecharsky V. K. Magnetocaloric Materials // Annual Review of Materials Science. — 2000. — Vol. 30, no. 1. — P. 387–429.
- [365] Li Lingwei, Niehaus Oliver, Kersting Marcel, Pottgen Rainer. Reversible table-like magnetocaloric effect in Eu₄PdMg over a very large temperature span // Applied Physics Letters. — 2014. — Vol. 104, no. 9. — P. 092416.

- [366] Li Lingwei, Xu Chi, Yuan Ye, Zhou Shengqiang. Large refrigerant capacity induced by table-like magnetocaloric effect in amorphous Er_{0.2}Gd_{0.2}Ho_{0.2}Co_{0.2}Cu_{0.2} ribbons // Materials Research Letters. — 2018. — Vol. 6, no. 8. — P. 413–418.
- [367] Liang L., Hui X., Wu Y., Chen G.L. Large magnetocaloric effect in Gd₃₆Y₂₀Al₂₄Co₂₀ bulk metallic glass // Journal of Alloys and Compounds. — 2008. — Vol. 457, no. 1. — P. 541–544.
- [368] Wang W. H. Bulk Metallic Glasses with Functional Physical Properties // Advanced Materials. — 2009. — Vol. 21, no. 45. — P. 4524–4544.
- [369] Liang L., Hui X., Chen G.L. Thermal stability and magnetocaloric properties of GdDyAlCo bulk metallic glasses // Materials Science and Engineering: B. — 2008. — Vol. 147, no. 1. — P. 13 – 18.
- [370] Miracle Daniel B. A structural model for metallic glasses // Nature Mater. 2004. Sep. Vol. 3. P. 697. Article.
- [371] Cheng Y.Q., Ma E. Atomic-level structure and structure-property relationship in metallic glasses // Prog. Mater. Sci. 2011. Vol. 56, no. 4. P. 379 473.
- [372] Royall C. Patrick, Williams Stephen R. The role of local structure in dynamical arrest // Phys. Reports. — 2015. — Vol. 560, no. 0. — P. 1 – 75.
- [373] Kresse G., Furthmuller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // Computational Materials Science. — 1996. — Vol. 6, no. 1. — P. 15 – 50.
- [374] Kamaeva L.V., Ryltsev R.E., Lad´yanov V.I., Chtchelkatchev N.M. Viscosity, undercoolability and short-range order in quasicrystal-forming Al-Cu-Fe melts // Journal of Molecular Liquids. — 2020. — Vol. 299. — P. 112207.
- [375] Huang Li, Wang C. Z., Hao S. G. et al. Atomic size and chemical effects on the local order of $\operatorname{Zr}_2 M$ ($M = \operatorname{Co}$, Ni, Cu, and Ag) binary liquids // Phys. Rev. B. 2010. Jan. Vol. 81. P. 014108.
- [376] Klumov B. A., Ryltsev R. E., Chtchelkatchev N. M. Polytetrahedral structure and glass-forming ability of simulated Ni-Zr alloys // J. Chem. Phys. — 2018. — Vol. 149, no. 13. — P. 134501.
- [377] Ryltsev R. E., Chtchelkatchev N. M., Ryzhov V. N. Superfragile Glassy Dynamics of a One-Component System with Isotropic Potential: Competition of Diffusion and Frustration // Phys. Rev. Lett. — 2013. — Jan. — Vol. 110. — P. 025701.

- [378] Gallino Isabella, Shah Minalben B., Busch Ralf. Enthalpy relaxation and its relation to the thermodynamics and crystallization of the Zr_{58.5}Cu_{15.6}Ni_{12.8}Al_{10.3}Nb_{2.8} bulk metallic glass-forming alloy // Acta Materialia. — 2007. — Vol. 55, no. 4. — P. 1367–1376.
- [379] Makarov A S, Afonin G V, Qiao J C et al. Determination of the thermodynamic potentials of metallic glasses and their relation to the defect structure // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2021. — aug. — Vol. 33, no. 43. — P. 435701.
- [380] Makarov A. S., Kretova M. A., Afonin G. V. et al. On the Nature of the Excess Internal Energy and Entropy of Metallic Glasses // JETP Letters. — 2022. — Jan. — Vol. 115, no. 2. — P. 102–107.
- [381] van den Beukel A., Sietsma J. The glass transition as a free volume related kinetic phenomenon // Acta Metallurgica et Materialia. — 1990. — Vol. 38, no. 3. — P. 383– 389.
- [382] Hao Tian. The empty world-a view from free volume concept and the Eyring's rate process theory // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2024. — P. –.
- [383] Duan Y. J., Nabahat M., Tong Yu et al. Connection between Mechanical Relaxation and Equilibration Kinetics in a High-Entropy Metallic Glass // Phys. Rev. Lett. — 2024. — Jan. — Vol. 132. — P. 056101.
- [384] Zhang L.T., Wang Y.J., Pineda E. et al. Achieving structural rejuvenation in metallic glass by modulating β relaxation intensity via easy-to-operate mechanical cycling // International Journal of Plasticity. — 2022. — Vol. 157. — P. 103402.
- [385] Zhou Zhen-Ya, Yang Qun, Yu Hai-Bin. Toward atomic-scale understanding of structure-dynamics-properties relations for metallic glasses // Progress in Materials Science. — 2024. — Vol. 145. — P. 101311.
- [386] Khonik Vitaly, Kobelev Nikolai. Metallic Glasses: A New Approach to the Understanding of the Defect Structure and Physical Properties // Metals. — 2019. — Vol. 9, no. 5.
- [387] Yuan Suyue, Liang Aoyan, Liu Chang et al. Uncovering metallic glasses hidden vacancy-like motifs using machine learning // Materials & Design. — 2023. — Vol. 233. — P. 112185.
- [388] Yuan Fang, Du Juan, Shen Baolong. Controllable spin-glass behavior and large magnetocaloric effect in Gd-Ni-Al bulk metallic glasses // Applied Physics Letters.— 2012.—07.— Vol. 101, no. 3.— P. 032405.

- [389] Du J., Zheng Q., Li Y. B. et al. Large magnetocaloric effect and enhanced magnetic refrigeration in ternary Gd-based bulk metallic glasses // Journal of Applied Physics. — 2008. — 01. — Vol. 103, no. 2. — P. 023918.
- [390] Sala Giacomo, Gambardella Pietro. Ferrimagnetic Dynamics Induced by Spin-Orbit Torques // Advanced Materials Interfaces. — 2022. — Vol. 9, no. 36. — P. 2201622.
- [391] Vas'kovskiy V.O., Kudyukov E.V., Svalov A.V. et al. Magnetic structure and macroscopic magnetic properties of Gd_{100-x}Co_x films: Changing x from 0 to 100 // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2023. — Vol. 565. — P. 170254.
- [392] Kirilyuk Andrei, Kimel Alexey V, Rasing Theo. Laser-induced magnetization dynamics and reversal in ferrimagnetic alloys // Reports on Progress in Physics. — 2013. feb. — Vol. 76, no. 2. — P. 026501.
- [393] Park Jaehyeon, Hirata Yuushou, Kang Jun-Ho et al. Unconventional magnetoresistance induced by sperimagnetism in GdFeCo // Phys. Rev. B. — 2021. — Jan. — Vol. 103. — P. 014421.
- [394] Taylor R. C., Gangulee A. Magnetic properties of the 3*d* transition metals in the amorphous ternary alloys: $Gd_{0.2}(Fe_xCo_{1-x})_{0.8}$, $Gd_{0.2}(Co_xNi_{1-x})_{0.8}$, and $Gd_{0.2}(Fe_xNi_{1-x})_{0.8}$ // Phys. Rev. B. — 1980. — Aug. — Vol. 22. — P. 1320–1326.
- [395] Wang Liang, Lu Zhichao, Wu Yuan et al. Effect of Sc Addition on Magnetocaloric Properties of GdTbDyHo High-Entropy Alloys // Advanced Engineering Materials.— 2024.— Vol. 26, no. 4.— P. 2300616.
- [396] Xue Lin, Shao Liliang, Han Zhida et al. Tunable magnetocaloric effect in Gd-based metallic glasses microalloying elements with different magnetism // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2022. — Vol. 576. — P. 121222.
- [397] Wang Yunfei, Thi My Duc Nguyen, Feng Tangfeng et al. Competing ferromagnetic and antiferromagnetic interactions drive the magnetocaloric tunability in $Gd_{55}Co_{30}Ni_{x}Al_{15-x}$ microwires // Journal of Alloys and Compounds. — 2022. — Vol. 907. — P. 164328.
- [398] Yin Hangboce, Law Jiayan, Huang Yongjiang et al. Design of Fe-containing GdTbCoAl high-entropy-metallic-glass composite microwires with tunable Curie temperatures and enhanced cooling efficiency // Materials & Design. — 2021. — Vol. 206. — P. 109824.
- [399] Lindner Natalia, Śniadecki Zbigniew, Kołodziej Mieszko et al. Tunable magnetocaloric effect in amorphous Gd-Fe-Co-Al-Si alloys // Journal of Materials Science. — 2022. — Jan. — Vol. 57, no. 1. — P. 553–562.

- [400] Lu Z. P., Liu Y., Liu C. T. Evaluation Of Glass-Forming Ability // Bulk Metallic Glasses / Ed. by Michael Miller, Peter Liaw. — Boston, MA : Springer US, 2008. — P. 87–115. — ISBN: 978-0-387-48921-6. — URL: https://doi.org/10.1007/ 978-0-387-48921-6_4.
- [401] Laws Kevin J., Gun Bulent, Ferry Michael. Influence of Casting Parameters on the Critical Casting Size of Bulk Metallic Glass // Metallurgical and Materials Transactions A. — 2009. — Oct. — Vol. 40, no. 10. — P. 2377–2387.
- [402] Inoue A., Kato A., Zhang T. et al. Mg-Cu-Y Amorphous Alloys with High Mechanical Strengths Produced by a Metallic Mold Casting Method // Materials Transactions, JIM. — 1991. — Vol. 32, no. 7. — P. 609–616.
- [403] Lu Z.P., Tan H., Ng S.C., Li Y. The correlation between reduced glass transition temperature and glass forming ability of bulk metallic glasses // Scripta Materialia. — 2000. — Vol. 42, no. 7. — P. 667–673.
- [404] Xiao Xueshan, Shoushi Fang, Guoming Wang et al. Influence of beryllium on thermal stability and glass-forming ability of Zr–Al–Ni–Cu bulk amorphous alloys // Journal of Alloys and Compounds. — 2004. — Vol. 376, no. 1. — P. 145–148.
- [405] Mondal K., Murty B.S. On the parameters to assess the glass forming ability of liquids // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2005. — Vol. 351, no. 16. — P. 1366–1371.
- [406] Chen Qingjun, Shen Jun, Zhang Deliang et al. A new criterion for evaluating the glass-forming ability of bulk metallic glasses // Materials Science and Engineering: A. — 2006. — Vol. 433, no. 1. — P. 155–160.
- [407] Du X. H., Huang J. C., Liu C. T., Lu Z. P. New criterion of glass forming ability for bulk metallic glasses // Journal of Applied Physics. — 2007. — 04. — Vol. 101, no. 8. — P. 086108.
- [408] Fan G.J., Choo H., Liaw P.K. A new criterion for the glass-forming ability of liquids // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2007. — Vol. 353, no. 1. — P. 102–107.
- [409] Du X. H., Huang J. C. New criterion in predicting glass forming ability of various glassforming systems // Chinese Physics B. — 2008. — jan. — Vol. 17, no. 1. — P. 249.
- [410] Long Zhilin, Xie Guoqiang, Wei Hongqing et al. On the new criterion to assess the glass-forming ability of metallic alloys // Materials Science and Engineering: A.— 2009.— Vol. 509, no. 1.— P. 23–30.
- [411] Zhang Guo-Hua, Chou Kuo-Chih. A criterion for evaluating glass-forming ability of alloys // Journal of Applied Physics. — 2009. — 11. — Vol. 106, no. 9. — P. 094902.

- [412] Hong-Qing Wei, Xiang-An Li, Zhi-Lin Long et al. Correlations between viscosity and glass-forming ability in bulk amorphous alloys // Acta Physica Sinica. — 2009. — Vol. 58, no. 4. — P. 2556–2564.
- [413] Guo Sheng, Liu C.T. New glass forming ability criterion derived from cooling consideration // Intermetallics. — 2010. — Vol. 18, no. 11. — P. 2065–2068.
- [414] Błyskun P., Maj P., Kowalczyk M. et al. Relation of various GFA indicators to the critical diameter of Zr-based BMGs // Journal of Alloys and Compounds. — 2015. — Vol. 625. — P. 13–17.
- [415] Tripathi Manwendra K., Ganguly Subhas, Dey Partha, Chattopadhyay P.P. Evolution of glass forming ability indicator by genetic programming // Computational Materials Science. — 2016. — Vol. 118. — P. 56–65.
- [416] Long Zhilin, Liu Wei, Zhong Ming et al. A new correlation between the characteristics temperature and glass-forming ability for bulk metallic glasses // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. — 2018. — Jun. — Vol. 132, no. 3. — P. 1645–1660.
- [417] Perepezko J. H., Hildal K. Analysis of solidification microstructures during wedgecasting // Philosophical Magazine. — 2006. — Vol. 86, no. 24. — P. 3681–3701.
- [418] Yi J.J., Xiong X.Z., Inoue A. et al. Glass forming ability of Al–Ni–La alloys with Si addition // Journal of Alloys and Compounds. — 2015. — Vol. 650. — P. 578–583.
- [419] Guo Sheng, Lu Z.P., Liu C.T. Identify the best glass forming ability criterion // Intermetallics. — 2010. — Vol. 18, no. 5. — P. 883–888.
- [420] Willy H.J., Zhao L.Z., Wang G., Liu Z.W. Predictability of bulk metallic glass forming ability using the criteria based on characteristic temperatures of alloys // Physica B: Condensed Matter. — 2014. — Vol. 437. — P. 17–23.
- [421] Inoue A., Nishiyama N., Hatakeyama K., Masumoto T. New Amorphous Alloys in Al-Ca and Al-Ca-M (M=Mg or Zn) Systems // Materials Transactions, JIM. — 1994. — Vol. 35, no. 4. — P. 282–285.
- [422] Raghavan V. Al-Ce-Co (Aluminum-Cerium-Cobalt) // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. — 2013. — Feb. — Vol. 34, no. 1. — P. 30–31.
- [423] 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.

- [424] Fu H., Wang M. X., Zheng Q. et al. Crystallography, magnetic, and magnetocaloric properties of Gd_{57.5}Co₂₀Al_{22.5} alloy // Journal of Applied Physics. — 2012. — 11. — Vol. 112, no. 10. — P. 103916.
- [425] Janovszky Dora, Sveda Maria, Sycheva Anna et al. Amorphous alloys and differential scanning calorimetry (DSC) // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. — 2022. — Jul. — Vol. 147, no. 13. — P. 7141–7157.
- [426] Jin F., Pang C.M., Wang X.M., Yuan C.C. The role of rare earth elements in tailorable thermal and magnetocaloric properties of RE-Co-Al (RE = Gd, Tb, and Dy) metallic glasses // Journal of Non-Crystalline Solids. — 2023. — Vol. 600. — P. 121992.
- [427] Cantor Brian, Kim K.B., Warren Paul J. Novel Multicomponent Amorphous Alloys // Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials 2001. — Vol. 386 of Materials Science Forum. — Trans Tech Publications Ltd, 2002. — 1. — P. 27–32.
- [428] Son L., Vasin M., Sidorov V., Rusakov G. Long Time relaxation in liquid eutectics // Journal of Alloys and Compounds. — 2019. — Vol. 785. — P. 1279–1283.
- [429] Weeks W. Porter, Flores Katharine M. Using characteristic structural motifs in metallic liquids to predict glass forming ability // Intermetallics. — 2022. — Vol. 145. — P. 107560.
- [430] Takeuchi A., Amiya K., Wada T., Yubuta K. Dual HCP structures formed in senary ScYLaTiZrHf multi-principal-element alloy // Intermetallics. — 2016. — Vol. 69. — P. 103 – 109.
- [431] Huang Tiandang, Jiang Hui, Lu Yiping et al. Effect of Sc and Y addition on the microstructure and properties of HCP-structured high-entropy alloys // Applied Physics A. — 2019. — Feb. — Vol. 125, no. 3. — P. 180.
- [432] Williamson G.K, Hall W.H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram // Acta Metallurgica. — 1953. — Vol. 1, no. 1. — P. 22 – 31.
- [433] Chtchelkatchev N.M., Magnitskaya M.V., Sidorov V.A. et al. Theoretical and experimental study of high-pressure synthesized B20-type compounds Mn_{1-x}(Co,Rh)_xGe // Pure and Applied Chemistry. 2019. Vol. 91, no. 6. P. 941–955. cited By 0.
- [434] Gao Michael C., Alman David E. Searching for Next Single-Phase High-Entropy Alloy Compositions // Entropy. — 2013. — Vol. 15, no. 10. — P. 4504–4519.
- [435] Santodonato Louis J., Zhang Yang, Feygenson Mikhail et al. Deviation from highentropy configurations in the atomic distributions of a multi-principal-element alloy // Nature Communications. — 2015. — Jan. — Vol. 6. — P. 5964.

- [436] Ding Jun, Asta Mark, Ritchie Robert O. Melts of CrCoNi-based high-entropy alloys: Atomic diffusion and electronic/atomic structure from *ab initio* simulation // Appl. Phys. Lett. — 2018. — Vol. 113, no. 11. — P. 111902.
- [437] Kamaeva Larisa Vyacheslavovna, Ryltsev Roman E, Suslov A A, Chtchelkatchev N M. Effect of copper concentration on the structure and properties of Al-Cu-Fe and Al-Cu-Ni melts // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2020.
- [438] Pickering E.J., Muñoz-Moreno R., Stone H.J., Jones N.G. Precipitation in the equiatomic high-entropy alloy CrMnFeCoNi // Scripta Materialia. — 2016. — Vol. 113. — P. 106–109.
- [439] Laplanche G., Berglund S., Reinhart C. et al. Phase stability and kinetics of σ-phase precipitation in CrMnFeCoNi high-entropy alloys // Acta Materialia. — 2018. — Vol. 161. — P. 338–351.
- [440] Park Nokeun, Lee Byeong-Joo, Tsuji Nobuhiro. The phase stability of equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy: Comparison between experiment and calculation results // Journal of Alloys and Compounds. — 2017. — Vol. 719. — P. 189–193.
- [441] Zhou W., Fu L.M., Liu P. et al. Deformation stimulated precipitation of a single-phase CoCrFeMnNi high entropy alloy // Intermetallics. — 2017. — Vol. 85. — P. 90–97.
- [442] Kamaeva L V, Ryltsev R E, Suslov A A, Chtchelkatchev N M. Effect of copper concentration on the structure and properties of Al–Cu–Fe and Al–Cu–Ni melts // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2020. — mar. — Vol. 32, no. 22. — P. 224003.
- [443] Ryltsev R., Klumov B., Chtchelkatchev N. Self-assembly of the decagonal quasicrystalline order in simple three-dimensional systems // Soft Matter. — 2015. — Vol. 11. — P. 6991–6998.
- [444] Ryltsev R., Chtchelkatchev N. Universal self-assembly of one-component threedimensional dodecagonal quasicrystals // Soft Matter. — 2017. — Vol. 13. — P. 5076– 5082.
- [445] Warren B. E., Averbach B. L., Roberts B. W. Atomic Size Effect in the X Ray Scattering by Alloys // J. Appl. Phys. — 1951. — Vol. 22, no. 12. — P. 1493–1496.
- [446] Cowley J. M. An Approximate Theory of Order in Alloys // Phys. Rev. 1950. Mar. Vol. 77. P. 669–675.
- [447] Cowley J. M. Short-Range Order and Long-Range Order Parameters // Phys. Rev. 1965. — May. — Vol. 138. — P. A1384–A1389.

- [448] Kamaeva L.V., Ryltsev R.E., Lad'yanov V.I., Chtchelkatchev N.M. Viscosity, undercoolability and short-range order in quasicrystal-forming Al-Cu-Fe melts // Journal of Molecular Liquids. — 2020. — Vol. 299. — P. 112207.
- [449] HATT B. A., ROBERTS J. A., WILLIAMS G. I. Occurrence of the Meta-stable Omega Phase in Zirconium Alloys // Nature. — 1957. — Dec. — Vol. 180, no. 4599. — P. 1406–1406.
- [450] Hickman B. S. The formation of omega phase in titanium and zirconium alloys: A review // Journal of Materials Science. — 1969. — Jun. — Vol. 4, no. 6. — P. 554–563.
- [451] De Fontaine D, Paton N.E, Williams J.C. The omega phase transformation in titanium alloys as an example of displacement controlled reactions // Acta Metallurgica.— 1971.— Vol. 19, no. 11.— P. 1153–1162.
- [452] Zheng Yufeng, Williams Robert E.A., Sosa John M. et al. The indirect influence of the ω phase on the degree of refinement of distributions of the α phase in metastable β -Titanium alloys // Acta Materialia. 2016. Vol. 103. P. 165–173.
- [453] Li Tong, Kent Damon, Sha Gang et al. The mechanism of ω -assisted α phase formation in near β -Ti alloys // Scripta Materialia. — 2015. — Vol. 104. — P. 75–78.
- [454] Zhang Y., Xiang S., Tan Y.B., Ji X.M. Study on ω-assisted α nucleation behavior of metastable β-Ti alloys from phase transformation mechanism // Journal of Alloys and Compounds. — 2022. — Vol. 890. — P. 161686.
- [455] Dobromyslov A.V., Kazantseva N.V. Formation of metastable ω -phase in Zr-Fe, Zr-Co, Zr-Ni, and Zr-Cu alloys // Scripta Materialia. 1997. Vol. 37, no. 5. P. 615–620.
- [456] Wang Mingkang, Yuan Junhao, Yu Fengyun et al. Formation and Mechanical Behavior of Body-Centered-Cubic Zr(Hf)-Nb-Ti Medium-Entropy Alloys // Metallurgical and Materials Transactions A. — 2021. — Jun. — Vol. 52, no. 6. — P. 2100–2110.
- [457] Schuh B., Völker B., Todt J. et al. Thermodynamic instability of a nanocrystalline, single-phase TiZrNbHfTa alloy and its impact on the mechanical properties // Acta Materialia. — 2018. — Vol. 142. — P. 201–212.
- [458] Balyakin I. A., Yuryev A. A., Gelchinski B. R., Rempel A. A. Partial pair correlation functions of liquid TiZrNbHfTa high-entropy alloy // AIP Conference Proceedings. — 2019. — Vol. 2174, no. 1. — P. 020082.
- [459] Tu Chun-Hsiang, Wu Shyi-Kaan, Lin Chieh. A study on severely cold-rolled and intermediate temperature aged HfNbTiZr refractory high-entropy alloy // Intermetallics. — 2020. — Vol. 126. — P. 106935.
- [460] Tu Chun-Hsiang, Lai Yi-Cheng, Wu Shyi-Kaan, Lin Yu-Hsien. The effects of annealing on severely cold-rolled equiatomic HfNbTiZr high entropy alloy // Materials Letters. — 2021. — Vol. 303. — P. 130526.
- [461] Zhang Fei, Lou Hongbo, Cheng Benyuan et al. High-Pressure Induced Phase Transitions in High-Entropy Alloys: A Review // Entropy. — 2019. — Vol. 21, no. 3.
- [462] Guo Jing, Wang Honghong, von Rohr Fabian et al. Robust zero resistance in a superconducting high-entropy alloy at pressures up to 190 GPa // Proceedings of the National Academy of Sciences. — 2017. — Vol. 114, no. 50. — P. 13144–13147.
- [463] Jasiewicz K., Wiendlocha B., Górnicka K. et al. Pressure effects on the electronic structure and superconductivity of (TaNb)_{0.67}(HfZrTi)_{0.33} high entropy alloy // Phys. Rev. B. — 2019. — Nov. — Vol. 100. — P. 184503.
- [464] Wang Wen, Zhang Zitang, Niu Jiazheng et al. Effect of Al addition on structural evolution and mechanical properties of the Al_xHfNbTiZr high-entropy alloys // Materials Today Communications. — 2018. — Vol. 16. — P. 242 – 249.
- [465] Hu Yu-Min, Liu Xiao-Dong, Guo Na-Na et al. Microstructure and mechanical properties of NbZrTi and NbHfZrTi alloys // Rare Metals. — 2019. — Sep. — Vol. 38, no. 9. — P. 840–847.
- [466] Ye Y.X., Musico B.L., Lu Z.Z. et al. Evaluating elastic properties of a body-centered cubic NbHfZrTi high-entropy alloy - A direct comparison between experiments and ab initio calculations // Intermetallics. — 2019. — Vol. 109. — P. 167 – 173.
- [467] Gubicza Jeno, Heczel Anita, Kawasaki Megumi et al. Evolution of microstructure and hardness in Hf₂₅Nb₂₅Ti₂₅Zr₂₅ high-entropy alloy during high-pressure torsion // Journal of Alloys and Compounds. — 2019. — Vol. 788. — P. 318 – 328.
- [468] Ahmad Azkar S., Su Y., Liu S. Y. et al. Structural stability of high entropy alloys under pressure and temperature // Journal of Applied Physics. — 2017. — Vol. 121, no. 23. — P. 235901.
- [469] Bean Charles P. Magnetization of High-Field Superconductors // Rev. Mod. Phys. 1964. — Jan. — Vol. 36. — P. 31–39.
- [470] Yadav C S, Paulose P L. Upper critical field, lower critical field and critical current density of FeTe_{0.60}Se0.40single crystals // New Journal of Physics. — 2009. — oct. — Vol. 11, no. 10. — P. 103046.
- [471] Larbalestier D. C., Lee P. J. New developments in niobium titanium superconductors // Proceedings Particle Accelerator Conference. — Vol. 2. — 1995. — P. 1276– 1281 vol.2.

- [472] Sun Liling, Cava R. J. High-entropy alloy superconductors: Status, opportunities, and challenges // Phys. Rev. Materials. — 2019. — Sep. — Vol. 3. — P. 090301.
- [473] Warnes L. A. A. The Classical Theory of Electrical Conduction // Electronic Materials / Ed. by L. A. A. Warnes. Boston, MA : Springer US, 1990. P. 32–60. ISBN: 978-1-4615-6893-3. URL: https://doi.org/10.1007/978-1-4615-6893-3_2.
- [474] Armstrong Christopher, Rae Philip, Tasker Doug et al. Inexpensive method of qualifying piezoresistive thin-film pressure gauges // AIP Conference Proceedings. — 2018. — Vol. 1979, no. 1. — P. 160001.
- [475] Duan Zhuoping, Liu Yan, Pi Aiguo, Huang Fenglei. Foil-like manganin gauges for dynamic high pressure measurements // Measurement Science and Technology.— 2011.—jun.— Vol. 22, no. 7.— P. 075206.
- [476] Suleiman B. M., Gustafsson S. E., Lundén A. Uniaxial pressure dependence of the Debye temperature in metals // International Journal of Thermophysics. — 1997. — Nov. — Vol. 18, no. 6. — P. 1527–1537.
- [477] Seagle Christopher T., Cottrell Elizabeth, Fei Yingwei et al. Electrical and thermal transport properties of iron and iron-silicon alloy at high pressure // Geophysical Research Letters. — 2013. — Vol. 40, no. 20. — P. 5377–5381.
- [478] Lifshitz E.M., Pitaevskii L.P. Physical Kinetics: Volume 10. Course of theoretical physics. — Elsevier Science, 1995. — ISBN: 9780750626354. — URL: https://books. google.ru/books?id=HgRBAQAAIAAJ.
- [479] Grimvall Göran. Chapter 8 Phonons in real crystals: anharmonic effects // Thermophysical Properties of Materials / Ed. by Göran Grimvall. — Amsterdam : Elsevier Science B.V., 1999. — P. 136-152. — URL: https://www.sciencedirect.com/ science/article/pii/B9780444827944500097.
- [480] Birch Francis. Finite Elastic Strain of Cubic Crystals // Phys. Rev. 1947. Jun. Vol. 71. P. 809–824.
- [481] Praveen S., Murty B.S., Kottada Ravi S. Alloying behavior in multi-component Al-CoCrCuFe and NiCoCrCuFe high entropy alloys // Materials Science and Engineering: A. — 2012. — Vol. 534. — P. 83–89.
- [482] xing REN Ming, sheng LI Bang, zhi FU Heng. Formation condition of solid solution type high-entropy alloy // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. — 2013. — Vol. 23, no. 4. — P. 991–995.

- [483] Zhang Yong, jie Peng Wei. Microstructural control and properties optimization of high-entrop alloys // Procedia Engineering. — 2012. — Vol. 27. — P. 1169–1178. — 2011 Chinese Materials Conference.
- [484] van Bohemen S.M.C. The nonlinear lattice expansion of iron alloys in the range 100–1600K // Scripta Materialia. 2013. Vol. 69, no. 4. P. 315–318.
- [485] Laplanche G., Gadaud P., Bärsch C. et al. Elastic moduli and thermal expansion coefficients of medium-entropy subsystems of the CrMnFeCoNi high-entropy alloy // Journal of Alloys and Compounds. — 2018. — Vol. 746. — P. 244–255.
- [486] Laplanche G., Gadaud P., Horst O. et al. Temperature dependencies of the elastic moduli and thermal expansion coefficient of an equiatomic, single-phase CoCrFeMnNi high-entropy alloy // Journal of Alloys and Compounds. — 2015. — Vol. 623. — P. 348–353.
- [487] Novak Travis G., Vora Hitesh D., Mishra Rajiv S. et al. Synthesis of Al_{0.5}CoCrCuFeNi and Al_{0.5}CoCrFeMnNi High-Entropy Alloys by Laser Melting // Metallurgical and Materials Transactions B. — 2014. — Oct. — Vol. 45, no. 5. — P. 1603–1607.
- [488] Soare Vasile, Mitrica Dumitru, Constantin Ionut et al. The Mechanical and Corrosion Behaviors of As-cast and Re-melted AlCrCuFeMnNi Multi-Component High-Entropy Alloy // Metallurgical and Materials Transactions A. — 2015. — Apr. — Vol. 46, no. 4. — P. 1468–1473.
- [489] He J.Y., Liu W.H., Wang H. et al. Effects of Al addition on structural evolution and tensile properties of the FeCoNiCrMn high-entropy alloy system // Acta Materialia. — 2014. — Vol. 62. — P. 105–113.
- [490] Umetsu R.Y., Morimoto N., Nagasako M. et al. Annealing temperature dependence of crystal structures and magnetic properties of Fe₂CrAl and Fe₂CrGa Heusler alloys // Journal of Alloys and Compounds. — 2012. — Vol. 528. — P. 34–39.
- [491] Balagurov A. M., Bobrikov I. A., Mukhametuly B. et al. Coherent cluster atomic ordering in the Fe-27Al intermetallic compound // JETP Letters. — 2016. — Oct. — Vol. 104, no. 8. — P. 539–545.
- [492] Estemirova S., Mitrofanov V., Uporov S., Kozhina G. Structural and magnetic properties, magnetocaloric effect in $(La_{0.7}Pr_{0.3})_{0.8}Sr_{0.2}Mn_{0.9}Ti_{0.1}O_3 \pm \delta$ ($\delta = 0.03$, 0.02, -0.03) // Journal of Alloys and Compounds. 2018. Vol. 751. P. 96–106.
- [493] Qiao J. W., Bao M. L., Zhao Y. J. et al. Rare-earth high entropy alloys with hexagonal close-packed structure // Journal of Applied Physics. — 2018. — Vol. 124, no. 19. — P. 195101.

- [494] Ishikawa T., Okada J. T., Paradis P.-F., Watanabe Y. Thermophysical Property Measurements of Liquid Gadolinium by Containerless Methods // International Journal of Thermophysics. — 2010. — Feb. — Vol. 31, no. 2. — P. 388–398.
- [495] Stankus S.V, Khairulin R.A. Holmium volume change on crystallization in the bcc and hcp phases // Journal of Alloys and Compounds. — 2000. — Vol. 297, no. 1. — P. 30–32.
- [496] Kohonenko V. I., Sukhman A. L., Gruverman S. L., Torokin V. V. Density and Surface Tension of Liquid Rare Earth Metals, Scandium, and Yttrium // physica status solidi (a). — 1984. — Vol. 84, no. 2. — P. 423–432.
- [497] Mallik R., Sampathkumaran E.V., Paulose P.L. Large low temperature magnetoresistance and magnetic anomalies in Tb₂PdSi₃ and Dy₂PdSi₃ // Solid State Communications. — 1998. — Vol. 106, no. 3. — P. 169–172.
- [498] Law Jia Yan, Franco Victorino. Pushing the limits of magnetocaloric high-entropy alloys // APL Materials. 2021. Vol. 9, no. 8. P. 080702.
- [499] Rudolph Kirk, Pathak Arjun K., Mudryk Yaroslav, Pecharsky Vitalij K. Magnetostructural phase transitions and magnetocaloric effect in (Gd_{5-x}Sc_x)Si_{1.8}Ge_{2.2} // Acta Materialia. — 2018. — Vol. 145. — P. 369–376.
- [500] Ćwik J., Palewski T., Nenkov K. et al. Magnetic and magnetocaloric properties of $Gd_{1-x}Sc_xNi_2$ solid solutions // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2012. Vol. 324, no. 5. P. 677–682.
- [501] Ćwik J., Nenkov K., Palewski T. Effect of Sc on magnetic properties and heat capacity of $R_{1-x}Sc_xNi_2$ (R = Gd, Tb, Dy, Ho) solid solutions: Comparative analysis // Intermetallics. — 2013. — Vol. 32. — P. 109–118.
- [502] Mamiya Hiroaki, Terada Noriki, Hase Masashi et al. Magnetocaloric Effect in Erbium Scandium Alloys // IEEE Transactions on Magnetics. — 2022. — Vol. 58, no. 2. — P. 1–4.
- [503] Wang Han, Zhang Linfeng, Han Jiequn, E Weinan. DeePMD-kit: A deep learning package for many-body potential energy representation and molecular dynamics // Computer Physics Communications. — 2018. — Vol. 228. — P. 178–184.
- [504] Plimpton Steve. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics // Journal of Computational Physics. — 1995. — Vol. 117, no. 1. — P. 1–19.
- [505] Paradis Paul-François, Ishikawa Takehiko, Koike Noriyuki, Watanabe Yuki. Physical Properties of Liquid Terbium Measured by Levitation Techniques // Journal of Rare Earths. — 2007. — Vol. 25, no. 6. — P. 665–669.

- [506] Stankus S. V., Tyagel'skii P. V. Density of high-purity dysprosium in the solid and liquid states // High Temperature. — 2000. — Jul. — Vol. 38, no. 4. — P. 555–559.
- [507] Elyutin O. P., Pshechenkova G. V., Taratynov V. P., Shul'te L. A. Effect of erbium on magnetization of Ho-Dy alloys // Metal Science and Heat Treatment. — 1973. — Feb. — Vol. 15, no. 2. — P. 113–114.
- [508] Foldeaki M., Chahine R., Gopal B.R., Bose T.K. Investigation of the magnetic properties of the $Gd_{1-x}Er_x$ alloy system in the x < 0.62 composition range // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1995. Vol. 150, no. 3. P. 421–429.
- [509] XIAO Sufen, CHEN Yungui. Magnetic properties and magnetic exchange interactions in Gd_{1-x}RE_x (RE=Pr, Nd) alloys // Journal of Rare Earths. — 2016. — Vol. 34, no. 5. — P. 489–494.
- [510] Miller Casey W., Belyea Dustin D., Kirby Brian J. Magnetocaloric effect in nanoscale thin films and heterostructures // Journal of Vacuum Science & Technology A. — 2014. — 06. — Vol. 32, no. 4. — 040802.
- [511] Belo João H., Pires Ana L., Araújo João P., Pereira André M. Magnetocaloric materials: From micro- to nanoscale // Journal of Materials Research. — 2019. — Jan. — Vol. 34, no. 1. — P. 134–157.
- [512] Scheunert G., Hendren W. R., Ward C., Bowman R. M. Magnetization of 2.6 T in gadolinium thin films // Applied Physics Letters. — 2012. — 10. — Vol. 101, no. 14. — 142407.
- [513] Yamada Y, Okada M, Jin P et al. The Curie temperature dependence on preparation conditions for Gd thin films // Thin Solid Films. — 2004. — Vol. 459, no. 1. — P. 191– 194. — Proceedings of the 8th European Vacuum Congress Berlin 2003, 23-26 June 2003, featuring the 8th European Vacuum Conference and 2nd Annual Conference of the German Vacuum Society.
- [514] Aruna I., Mehta B. R., Malhotra L. K., Shivaprasad S. M. Stability and Hydrogenation of "Bare" Gadolinium Nanoparticles // Advanced Functional Materials. — 2005. — Vol. 15, no. 1. — P. 131–137.
- [515] Shao Y.Z., Lai J.K.L., Shek C.H. Preparation of nanocomposite working substances for room-temperature magnetic refrigeration // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 1996. — Vol. 163, no. 1. — P. 103–108.
- [516] Moore J. D., Perkins G. K., Bugoslavsky Y. et al. Reducing the operational magnetic field in the prototype magnetocaloric system Gd₅Ge₄ by approaching the single cluster size limit // Applied Physics Letters. — 2006. — 02. — Vol. 88, no. 7. — 072501.

- [517] Blázquez J. S., Ipus J. J., Moreno-Ramírez L. M. et al. Ball milling as a way to produce magnetic and magnetocaloric materials: a review // Journal of Materials Science. — 2017. — Oct. — Vol. 52, no. 20. — P. 11834–11850.
- [518] Giovanna do Couto Giselle, Svitlyk Volodymyr, Jafelicci Miguel, Mozharivskyj Yurij. Bulk and high-energy ball-milled Gd₅Si₂Ge₂: Comparative study of magnetic and magnetocaloric properties // Solid State Sciences. — 2011. — Vol. 13, no. 1. — P. 209– 215.
- [519] Zhang Fengqi, Taake Chris, Huang Bowei et al. Magnetocaloric effect in the (Mn,Fe)₂(P,Si) system: From bulk to nano // Acta Materialia. — 2022. — Vol. 224. — P. 117532.
- [520] Rajkumar D.M., Raja M. Manivel, Gopalan R., Chandrasekaran V. Magnetocaloric effect in high-energy ball-milled Gd₅Si₂Ge₂ and Gd₅Si₂Ge₂/Fe nanopowders // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2008. — Vol. 320, no. 8. — P. 1479–1484.
- [521] Anselmo Dory Hélio A. L., Mello Vamberto D., Vasconcelos Manoel S. Simulation of the magnetocaloric effect in Tb nanofilms // AIP Conference Proceedings. — 2014. — 03. — Vol. 1590, no. 1. — P. 79–81.
- [522] Mello V.D., Anselmo D.H.A.L., Vasconcelos M.S., Almeida N.S. Magnetocaloric effect of thin Terbium films // Solid State Communications. — 2017. — Vol. 268. — P. 56–60.
- [523] Filho F. C. Medeiros, Mello V. D., Dantas A. L. et al. Giant magnetocaloric effect of thin Ho films // Journal of Applied Physics. — 2011. — 03. — Vol. 109, no. 7. — 07A914.
- [524] Mello V.D., Dantas Ana L., Carriço A.S. Magnetocaloric effect of thin Dy films // Solid State Communications. — 2006. — Vol. 140, no. 9. — P. 447–451.
- [525] Chattopadhyay K. Nanocomposites by rapid solidification route // Bulletin of Materials Science. — 1992. — Dec. — Vol. 15, no. 6. — P. 515–525.
- [526] Chan Wren, Gao Michael C., Doğan Ömer N. et al. Thermodynamic Assessment of Cr-Rare Earth Systems // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. — 2009. — Dec. — Vol. 30, no. 6. — P. 578–586.
- [527] Chan Wren, Gao Michael C., Doğan Ömer N., King Paul. Thermodynamic Assessment of V-Rare Earth Systems // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. — 2010. — Oct. — Vol. 31, no. 5. — P. 425–432.

- [528] Predel B. Cr-V (Chromium-Vanadium): Datasheet from Landolt-Börnstein -Group IV Physical Chemistry · Volume 5D: "Cr-Cs - Cu-Zr" in SpringerMaterials (https://doi.org/10.1007/10086090_1025). — Copyright 1994 Springer-Verlag Berlin Heidelberg. URL: https://materials.springer.com/lb/docs/sm_lbs_ 978-3-540-47417-3_1025.
- [529] Larsen Peter Mahler, Schmidt Søren, Schiøtz Jakob. Robust structural identification via polyhedral template matching // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. — 2016. — may. — Vol. 24, no. 5. — P. 055007.
- [530] Stukowski Alexander. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO-the Open Visualization Tool // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. — 2009. — dec. — Vol. 18, no. 1. — P. 015012.
- [531] Balyakin I. A., Ryltsev R. E., Chtchelkatchev N. M. Liquid-Crystal Structure Inheritance in Machine Learning Potentials for Network-Forming Systems // JETP Letters. — 2023. — Mar. — Vol. 117, no. 5. — P. 370–376.
- [532] Nývlt Jaroslav. The Ostwald Rule of Stages // Crystal Research and Technology. 1995. — Vol. 30, no. 4. — P. 443–449.
- [533] Qiao J. W., Bao M. L., Zhao Y. J. et al. Rare-earth high entropy alloys with hexagonal close-packed structure // Journal of Applied Physics. — 2018. — 11. — Vol. 124, no. 19. — P. 195101.
- [534] Djenadic Ruzica, Sarkar Abhishek, Clemens Oliver et al. Multicomponent equiatomic rare earth oxides // Materials Research Letters. — 2017. — Vol. 5, no. 2. — P. 102–109.
- [535] Korniyenko Kostyantyn, Tyshchenko Iana, Materials Science International Team, MSIT®. Gd-O Binary Phase Diagram Evaluation · Phase diagrams, crystallographic and thermodynamic data: Datasheet from MSI Eureka in SpringerMaterials (https://materials.springer.com/msi/docs/sm_msi_r_20_027481_01). — Copyright 2017 MSI Materials Science International Services GmbH. URL: https://materials. springer.com/msi/docs/sm_msi_r_20_027481_01.
- [536] Wang Liang, Lu Zhichao, Guo Hanjie et al. Multi-principal rare-earth Gd-Tb-Dy-Ho-Er alloys with high magnetocaloric performance near room temperature // Journal of Alloys and Compounds. — 2023. — Vol. 960. — P. 170901.
- [537] Paul Sabyasachi, Ramjan SK., Chandra L.S. Sharath, Chattopadhyay M.K. Coexisting superconductivity and ferromagnetism in the (V_{0.60}Ti_{0.40})-Gd alloys // Materials Science and Engineering: B. — 2021. — Vol. 274. — P. 115462.

- [538] Pecharsky Vitalij K., Gschneidner Jr Karl A. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 1999. — Vol. 200, no. 1. — P. 44–56.
- [539] Kaštil Jiří, Javorský Pavel, Kamarád Jiří, Šantavá Eva. Magnetocaloric effect of Gd-Tb alloys: influence of the sample shape anisotropy // Applied Physics A. — 2011. — Jul. — Vol. 104, no. 1. — P. 205–209.
- [540] Jayaraman Tanjore V., Boone Laura, Shield Jeffrey E. Near room temperature magnetic entropy changes in as-cast Gd_{100-x}Mn_x (x=0, 5, 10, 15, and 20 at.%) alloys // Journal of Alloys and Compounds. — 2011. — Vol. 509, no. 5. — P. 1411–1417.
- [541] Jayaraman Tanjore V., Boone Laura, Shield Jeffrey E. Near room-temperature magnetocaloric properties of Gd-Ga alloys // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2014. — Vol. 363. — P. 201–209.
- [542] Kumar N Pavan, Prabahar K, Kumar D M Raj et al. Structural, microstructural and magnetocaloric properties of $Gd_{1-x}Ga_x$ alloys // Materials Research Express. 2019. apr. Vol. 6, no. 7. P. 076556.
- [543] Griffith L. D., Mudryk Y., Slaughter J., Pecharsky V. K. Material-based figure of merit for caloric materials // Journal of Applied Physics. — 2018. — 01. — Vol. 123, no. 3. — P. 034902.
- [544] Yasukōchi Kō, Kanematsu Kazuo, Ohoyama Tetuo. Magnetic Properties of Intermetallic Compounds in Manganese-Tin System: Mn_{3.67}Sn, Mn_{1.77}Sn, and MnSn₂ // Journal of the Physical Society of Japan. — 1961. — Vol. 16, no. 6. — P. 1123–1130.
- [545] Nakayama Takafumi, Masumoto Hakaru, Kikuchi Michio. Magnetic Properties and Thermal Expansion of Mn-Sn Alloys // Transactions of the Japan Institute of Metals. — 1986. — Vol. 27, no. 8. — P. 632–637.
- [546] Stange M., Fjellvåg H., Furuseth S., Hauback B.C. Crystal structure and phase relations for Mn₃Sn₂ and non-stoichiometric Mn_{2-x}Sn // Journal of Alloys and Compounds. — 1997. — Vol. 259, no. 1. — P. 140–144.
- [547] Satya Murthy N.S., Begum R.J., Srinivasan B.S., Murthy M.R.L.N. Atomic and magnetic structure of Mn_{1.74}Sn // Physics Letters. — 1965. — Vol. 15, no. 3. — P. 225–227.
- [548] Feng Wen Jiang, Zhang Hao Hua, He Yan. Abnormal Diamagnetic Respond in Co_{0.2}Mn_{1.7}Sn Compound // Advances in Materials Science and Engineering. — Vol. 650 of Advanced Materials Research. — Trans Tech Publications Ltd, 2013. — 3. — P. 264-267. — URL: https://www.scientific.net/AMR.650.264.

- [549] Fuglsby R., Kharel P., Zhang W. et al. Magnetism of hexagonal Mn_{1.5}X_{0.5}Sn (X = Cr, Mn, Fe, Co) nanomaterials // Journal of Applied Physics. — 2015. — Vol. 117, no. 17. — P. 17D115.
- [550] Shiraishi H., Hori T., Ohkubo N., Ohoyama K. Magnetic and neutron diffraction study on Ni₂In type (Mn_{1-x}Co_x)₆₅Sn₃₅ // Physica B: Condensed Matter. — 2006. — Vol. 384, no. 1. — P. 319–321. — LAW3M-05.
- [551] Ahmad Shah Ishfaq, Xu Guizhou, ul Hassan Najam et al. Structural and magnetotransport properties of $Mn_{1+x}Co_{1-x}Sn$ (x = 0.0-1.0) alloys // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2018. — Vol. 465. — P. 360–364.
- [552] Zhao Xinguo, Tong Min, Shih Chih Wei et al. Phase Structure and Magnetic Properties of Mn₇₀Ga_{30-x}Sn_x (x = 5 - 30) Alloy Ribbons // IEEE Transactions on Magnetics. — 2016. — Vol. 52, no. 1. — P. 1–4.
- [553] Qian H., Pahari R., Schroeder K. et al. Crystal structure, magnetism and magnetocaloric properties of $Mn_{2-x}Sn_{0.5}Ga_{0.5}$ (x = 0, 0.3, 0.5, 0.8) alloys // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. — 2019. — Vol. 471. — P. 411–415.
- [554] http://www.webelements.com/.
- [555] Dan'kov S. Yu., Tishin A. M., Pecharsky V. K., Gschneidner K. A. Magnetic phase transitions and the magnetothermal properties of gadolinium // Phys. Rev. B.— 1998.—Feb.— Vol. 57.— P. 3478–3490.
- [556] Ohba T., Kitano Y., Komura Y. The charge-density study of the Laves phases, MgZn₂ and MgCu₂ // Acta Crystallographica Section C. — 1984. — Vol. 40, no. 1. — P. 1–5.
- [557] Stein Frank, Leineweber Andreas. Laves phases: a review of their functional and structural applications and an improved fundamental understanding of stability and properties // Journal of Materials Science. — 2021. — Mar. — Vol. 56, no. 9. — P. 5321–5427.
- [558] Kao Yih-Farn, Chen Swe-Kai, Sheu Jen-Haur et al. Hydrogen storage properties of multi-principal-component CoFeMnTi_xV_yZr_z alloys // International Journal of Hydrogen Energy. — 2010. — Vol. 35, no. 17. — P. 9046–9059.
- [559] Lindquist Beth A., Jadrich Ryan B., Truskett Thomas M. Communication: From close-packed to topologically close-packed: Formation of Laves phases in moderately polydisperse hard-sphere mixtures // J. Chem. Phys. — 2018. — Vol. 148, no. 19. — P. 191101.
- [560] Mann Joseph B., Meek Terry L., Knight Eugene T. et al. Configuration Energies of the d-Block Elements // Journal of the American Chemical Society. — 2000. — Vol. 122, no. 21. — P. 5132–5137.

[561] Mann Joseph B., Meek Terry L., Allen Leland C. Configuration Energies of the Main Group Elements // Journal of the American Chemical Society. — 2000. — Vol. 122, no. 12. — P. 2780–2783.

Приложение

Ниже приводятся пояснения о личном вкладе соискателя в публикации, в которых отражены основные научные результаты данного диссертационного исследования¹.

 С.А. Упоров, Н.С. Упорова, В.Е. Сидоров, А.Л. Бельтюков, В.И. Ладьянов, С.Г. Меньшикова. Магнитная восприимчивость сплавов Al-Ni-P3M и Al-Ni-Co-P3M // Теплофизика высоких температур. — 2012. — Т. 50, № 5. — С. 653–658.

Вклад соискателя(соавтора): постановка задачи, синтез образцов для опытов, проведение экспериментальных исследований магнитной восприимчивости, обработка полученных данных (расчет электронных характеристик изученных образцов), формулировка выводов, написание основного текста публикации.

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.

Вклад соискателя(соавтора): постановка задачи, синтез образцов для опытов, проведение экспериментальных исследований магнитной восприимчивости, обработка полученных магнитных данных (расчет электронных характеристик изученных образцов), формулировка выводов, написание основного текста публикации.

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.

Вклад соискателя(соавтора): постановка задачи, синтез образцов для опытов, проведение экспериментальных исследований магнитной восприимчивости, обработка полученных термических и магнитных данных (расчет электронных характеристик изученных образцов, анализ термических индикаторов стеклообразующей способности), формулировка выводов, написание основного текста публикации.

4. Uporov S.A., Bykov V.A., Yagodin D.A. Thermophysical properties of the $Al_{83}Co_{10}Ce_7$ glass-forming alloy in crystalline and liquid states // Journal of Alloys and Compounds. — 2014. — Vol. 589. — P. 420–424.

Вклад соискателя(соавтора): постановка задачи, синтез образцов для опытов, проведение экспериментальных исследований магнитной восприимчивости, электропроводности и плотности, обработка полученных данных (расчет теплофизических и электронных характеристик изученных образцов), формулировка выводов, написание основного текста публикации.

5. С.А. Упоров, Р.Е. Рыльцев, Н.С. Упорова, В.А. Быков, А.М. Мурзакаев, С.В. Пряничников. Структурные и магнитные особенности сплава Al₈₆Ni₈Sm₆ в аморфном,

¹В соответствии с рекомендациями Высшей аттестационной комиссии при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации № 1-пл/6 от 24 июня 2021 года.

кристаллическом и жидком состояниях // Физика металлов и металловедение. — 2015. — Т. 116, № 2. — С. 136–144.

Вклад соискателя(соавтора): постановка задачи, синтез образцов для опытов, проведение экспериментальных исследований магнитной восприимчивости, обработка полученных термических и магнитных данных (разработка модели для описания результатов и расчет электронных характеристик изученных образцов), формулировка выводов, написание основного текста публикации.

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.

Вклад соискателя(соавтора): постановка задачи, синтез образцов для опытов, проведение экспериментальных исследований электрической проводимости и коэффициентов Холла, обработка полученных данных (расчет электронных характеристик изученных образцов), формулировка выводов, написание основного текста публикации.

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.

Вклад соискателя(соавтора): постановка задачи, синтез образцов для опытов, проведение экспериментальных исследований электрической проводимости и магнитной восприимчивости, обработка полученных данных (расчет теплофизических и электронных характеристик изученных образцов), формулировка выводов, написание основного текста публикации.

8. Uporov Sergey, Estemirova Svetlana, Bykov Viktor, Mitrofanov Valentin. Magnetic Properties of Al-Gd-TM Glass-Forming Alloys // Metallurgical and Materials Transactions A. - 2016. - Jan. - Vol. 47, no. 1. - P. 39-47.

Вклад соискателя(соавтора): постановка задачи, синтез образцов для опытов, проведение экспериментальных исследований намагниченности, обработка полученных магнитных данных (расчет электронных характеристик изученных образцов), формулировка выводов, написание основного текста публикации.

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.

Вклад соискателя(соавтора): постановка задачи, синтез образцов для опытов, проведение экспериментальных исследований намагниченности и электрической проводимости, обработка полученных данных (расчет теплофизических и электронных характеристик изученных образцов), формулировка выводов, написание основного текста публикации.

10. Uporov S., Bykov V., Uporova N. Magnetocaloric effect in Gd₆₀Al₂₅(NiCo)₁₅ bulk

metallic glass // Journal of Non-Crystalline Solids. - 2019. - Vol. 521. - P. 119506.

Вклад соискателя(соавтора): постановка задачи, синтез образцов для опытов, проведение экспериментальных исследований намагниченности, обработка полученных магнитных данных (расчет электронных и магнетокалорических характеристик изученных образцов), формулировка выводов, написание основного текста публикации.

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.

Вклад соискателя(соавтора): постановка задачи, синтез образцов для опытов, проведение экспериментальных исследований намагниченности, электрического сопротивления и коэффициентов Холла, обработка полученных данных (разработка модели для описания результатов по электронному транспорту и расчет электронных характеристик изученных образцов), формулировка выводов, написание основного текста публикации.

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.

Вклад соискателя(соавтора): постановка задачи, синтез образцов для опытов, проведение экспериментальных исследований намагниченности и электрического сопротивления, обработка полученных данных (расчет теплофизических и электронных характеристик изученных образцов), формулировка выводов, написание основного текста публикации.

13. Uporov S., Estemirova S.Kh., Bykov V.A., Zamyatin D.A., Ryltsev R.E. A singlephase ScTiZrHf high-entropy alloy with thermally stable hexagonal close-packed structure // Intermetallics. — 2020. — Vol. 122. — P. 106802.

Вклад соискателя(соавтора): постановка задачи, синтез образцов для опытов, проведение экспериментальных исследований намагниченности и электрического сопротивления, обработка полученных данных (расчет теплофизических и электронных характеристик изученных образцов), формулировка выводов, написание основного текста публикации.

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.

Вклад соискателя(соавтора): постановка задачи, синтез образцов для опытов, проведение экспериментальных исследований намагниченности, обработка полученных термических и магнитных данных (расчет электронных и магнетокалорических характеристик изученных образцов, анализ термических индикаторов стеклообразующей способности), формулировка выводов, написание основного текста публикации. 15. Uporov S.A., Ryltsev R.E., Estemirova S.Kh., Sterkhov E.V., Chtchelkatchev N.M. Stable high-entropy TiZrHfNbVCrMoMnFeCoNiAl Laves phase // Scripta Materialia. - 2021. - Vol. 193. - P. 108-111.

Вклад соискателя(соавтора): постановка задачи, синтез образцов для опытов, проведение экспериментальных исследований намагниченности и электрической проводимости, обработка полученных данных (расчет электронных характеристик изученных образцов), формулировка выводов, написание основного текста публикации.

16. Ryltsev Roman, Gaviko Vasiliy, Estemirova Svetlana, Sterkhov Evgenii, Cherepanova Lubov, Yagodin Denis, Chtchelkatchev Nikolay, Dubinin Nikolay, Uporov Sergey. Laves Phase Formation in High Entropy Alloys // Metals. — 2021. — Vol. 11, no. 12.

Вклад соискателя(соавтора): постановка задачи, синтез образцов для опытов, проведение экспериментальных исследований намагниченности и электрической проводимости, обработка полученных данных (расчет теплофизических и электронных характеристик изученных образцов), формулировка выводов, написание основного текста публикации.

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.

Вклад соискателя(соавтора): постановка задачи, синтез образцов для опытов, проведение экспериментальных исследований намагниченности и электрической проводимости, обработка полученных данных (разработка модели для интерпретации барических эффектов на электрическую проводимость, расчет электронных характеристик изученных образцов), формулировка выводов, написание основного текста публикации.

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.

Вклад соискателя(соавтора): постановка задачи, синтез образцов для опытов, проведение экспериментальных исследований электрической проводимости, обработка полученных данных (анализ структурных и фазовых превращений в изученной системе), интерпретация результатов, формулировка выводов, написание основного текста публикации.

19. Uporov Sergey, Sterkhov Evgenii, Balyakin Iliya. Magnetocaloric Effect in ScGdHo Medium-Entropy Alloy // Journal of Superconductivity and Novel Magnetism. -2022. -Jun. - Vol. 35, no. 6. - P. 1539–1545.

Вклад соискателя(соавтора): постановка задачи, синтез образцов для опытов, проведение экспериментальных исследований намагниченности, обработка полученных данных (расчет электронных и магнетокалорических характеристик изученных образцов), интерпретация результатов, формулировка выводов, написание основного текста публикации.

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.

Вклад соискателя(соавтора): постановка задачи, синтез образцов для опытов, проведение экспериментальных исследований намагниченности, обработка полученных данных (расчет электронных и магнетокалорических характеристик изученных образцов), интерпретация результатов, формулировка выводов, написание основного текста публикации.

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.

Вклад соискателя(соавтора): постановка задачи, синтез образцов для опытов, проведение экспериментальных исследований микроструктуры, обработка полученных данных (анализ структурных и фазовых превращений в изученной системе), интерпретация результатов, формулировка выводов, написание основного текста публикации.

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.

Вклад соискателя (соавтора): постановка задачи, синтез образцов для опытов, обработка полученных данных (расчет термических характеристик изученных образцов и анализ стеклообразующей способности), разработка феноменологической модели поиска стеклообразующих составов, интерпретация результатов, формулировка выводов, написание основного текста публикации.

23. Uporov Sergey. 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.

Вклад соискателя(автора): постановка задачи, синтез образцов для опытов, проведение экспериментальных исследований, обработка полученных данных (расчет электронных и магнетокалорических характеристик изученных образцов), интерпретация результатов, формулировка выводов, написание основного текста публикации.

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 ultradispersed particles of YGdTbDyHo high-entropy alloy // Intermetallics. — 2024. — Vol. 165. - P. 108121.

Вклад соискателя(соавтора): постановка задачи, синтез образцов для опытов, проведение экспериментальных исследований намагниченности, обработка полученных данных (расчет электронных и магнетокалорических характеристик изученных образцов), интерпретация результатов, формулировка выводов, написание основного текста публикации.

25. Uporov S.A., Sterkhov E.V. Magnetocaloric effect in Gd-Sc solid solutions // Solid State Communications. -2024. - Vol. 380. - P. 115444.

Вклад соискателя(соавтора): постановка задачи, синтез образцов для опытов, проведение экспериментальных исследований намагниченности, обработка полученных данных (расчет электронных и магнетокалорических характеристик изученных образцов), интерпретация результатов, формулировка выводов, написание основного текста публикации.

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.

Вклад соискателя(соавтора): постановка задачи, синтез образцов для опытов, обработка полученных данных (расчет термических характеристик изученных образцов и анализ стеклообразующей способности), интерпретация результатов, формулировка выводов, написание основного текста публикации.

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.

Вклад соискателя(соавтора): постановка задачи, синтез образцов для опытов, проведение экспериментальных исследований намагниченности и электрической проводимости, обработка полученных данных (разработка моделей для интерпретации барических и тензометрических эффектов на электрическую проводимость, расчет электронных характеристик изученных образцов), формулировка выводов, написание основного текста публикации.