

Расчет температурной зависимости нерелаксированного модуля сдвига высокоэнтропийных объемных аморфных сплавов на основе калориметрических данных

А. С. Макаров⁺¹⁾, Е. В. Гончарова⁺, Г. В. Афонин⁺, Ц. Ч. Цзиао^{*2)}, Н. П. Кобелев[×], В. А. Хоник⁺

⁺ Воронежский государственный педагогический университет, 394043 Воронеж, Россия

^{*} School of Mechanics, Civil Engineering and Architecture, Northwestern Polytechnical University, 710072 Xi'an, China

[×] Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия

Поступила в редакцию 16 апреля 2020 г.

После переработки 16 апреля 2020 г.

Принята к публикации 20 апреля 2020 г.

Предложен метод расчета температурной зависимости нерелаксированного модуля сдвига высокоэнтропийных объемных аморфных сплавов на основе данных дифференциальной сканирующей калориметрии. Показано хорошее соответствие этого метода результатам специально проведенных прецизионных измерений нерелаксированного модуля сдвига.

DOI: 10.31857/S1234567820100080

1. Введение. Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) – это недавно разработанные металлические материалы [1, 2], открывающие, по мнению ряда исследователей, новую эру в материаловедении и технике [3]. Изначально ВЭС были определены как сплавы, содержащие по меньшей мере пять основных металлических элементов с содержанием каждого от 5 до 35 ат. % [3]. Важнейшей характеристикой ВЭС считается энтропия смешения компонентов, которая максимальна в случае эквипроцентных составов. Обычно к ВЭС относят сплавы с энтропией смешения более $1.5R$ (R – универсальная газовая постоянная) [4]. Исходно ВЭС получали в виде однофазных твердых растворов с ГЦК, ОЦК, ГПУ и орторомбической сильно деформированной кристаллической структурой [1].

Сравнительно недавно были высказаны соображения о том, что высокая энтропия смешения будет способствовать формированию аморфного состояния [5, 6] и появились публикации о создании ВЭС в некристаллическом состоянии [7]. Такие многокомпонентные некристаллические сплавы стали называть высокоэнтропийными объемными аморфными сплавами (ВЭОАС, или HEVMGs – *High entropy bulk metallic glasses*). Несмотря на то, что объем выполненных на таких сплавах исследований относительно невелик, синтезированные к настоящему време-

ни ВЭОАС обладают рядом уникальных физико-химических свойств, делающими перспективным их применение в ряде областей, в частности, в биомедицине [7].

Можно ожидать, что ВЭОАС, в силу их некристаллической и повышенной структурной энтропии, будут обладать выраженным явлением структурной релаксации, состоящем в непрерывном самопроизвольном изменении структуры (в пределах аморфного состояния) и сопутствующем изменении практически всех физических свойств, которое обычно интерпретируется в терминах изменения концентрации структурных “дефектов” [8]. При этом вопрос идентификации конкретных структурных “дефектов” аморфной структуры остается в целом дискуссионным.

С другой стороны, в настоящее время становится доминирующей идея о фундаментальной роли нерелаксированного (высокочастотного) модуля сдвига в описании различных релаксационных явлений в аморфных материалах [9], которая была первоначально сформулирована еще в середине прошлого века [10]. При этом нерелаксированный модуль сдвига является центральным параметром межузельной теории (МТ) [11, 12], в рамках которой удалось количественно описать довольно разнообразные релаксационные явления в аморфных сплавах, включая процессы их кристаллизации [13].

МТ предполагает, что макроскопическая релаксация аморфных сплавов формируется как результат

¹⁾ e-mail: a.s.makarov.vrn@gmail.com

²⁾ J. C. Qiao.

эволюции системы “дефектов” (кавычки далее опущены) – наномасштабных областей структуры, которые по своим свойствам аналогичны свойствам межузельных атомов в их наиболее устойчивой гантельной (расщепленной) форме, характерной для кристаллов [14]. Главная специфика этих дефектов состоит в их высокой чувствительности к действию внешнего механического сдвигового напряжения, что вызывает снижение локального модуля сдвига [15]. Соответственно, изменения концентрации дефектов отражаются в изменении макроскопической сдвиговой упругости. Можно поэтому ожидать, что релаксационные явления в аморфных сплавах, обусловленные тепловой активацией и механической нагрузкой (в пределах упругого отклика), будут в значительной степени описываться одной макроскопической характеристикой – нерелаксированным модулем сдвига. Эта величина может рассматриваться как термодинамический параметр релаксации, поскольку является второй производной термодинамического потенциала – энергии Гиббса – по сдвиговой деформации.

2. Постановка задачи. В силу вышеизложенного модуль сдвига и его температурная зависимость являются весьма важными для понимания спектра релаксационных явлений в ВЭОАС, но реализация высокоточных измерений нерелаксированного модуля сдвига является сложной в техническом плане задачей [16]. Цель настоящей работы – показать, что температурная зависимость нерелаксированного модуля сдвига ВЭОАС может быть рассчитана с хорошей точностью на основе тепловых эффектов, фиксируемых дифференциальной сканирующей калориметрией при нагреве. Физическая природа связи этих, казалось бы, разнородных явлений – сдвиговой упругости и изменения энтальпии (теплосодержания) – интерпретируется в рамках МТ естественным образом: при изменении концентрации дефектов межузельного типа выделяется или поглощается их суммарная энтальпия формирования, которая также контролируется модулем сдвига [13].

Ранее нами было показано [17], что изменение энтальпии H на единицу массы при структурной релаксации в процессе нагрева ВЭОАС $\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{Be}_{16.7}$ может быть довольно точно описано с помощью соотношения, полученного в рамках МТ:

$$\frac{dH(T)}{dT} = \frac{\dot{T}}{\beta\rho} \left[\frac{G_{rt}}{\mu_{rt}} \frac{d\mu(T)}{dT} - \frac{dG(T)}{dT} \right], \quad (1)$$

где \dot{T} – скорость нагрева, β – безразмерный параметр релаксации, называемый сдвиговой восприим-

чивостью [13], ρ – плотность, $G(T)$ и $\mu(T)$ – температурные зависимости модуля сдвига ВЭОАС и материнского кристалла (т.е. кристалла, плавлением и последующей закалкой расплава которого изготовлялся аморфный сплав), соответственно, G_{rt} и μ_{rt} – их модули сдвига при комнатной температуре. Выражая dG из формулы (1) и интегрируя полученное соотношение от комнатной температуры до текущей температуры T , приходим к температурной зависимости модуля сдвига в виде

$$G(T) = \frac{G_{rt}}{\mu_{rt}} \mu(T) - \beta\rho \Delta H_{sr}(T), \quad (2)$$

где

$$\Delta H_{sr}(T) = \frac{1}{\dot{T}} \int [W_{\text{hebmng}}(T) - W_{cr}(T)] dT \quad (3)$$

есть изменение энтальпии в результате структурной релаксации, которое можно определить методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) посредством прямого измерения температурной зависимости тепловых потоков $W_{\text{hebmng}}(T)$ и $W_{cr}(T)$ для ВЭОАС и материнского кристалла соответственно. Поскольку изменения плотности при структурной релаксации аморфных сплавов измеряются долями процента, можно также принять, что $\rho = \text{const}$.

2. Методика эксперимента. Проверка уравнения (2) была выполнена с помощью серии специальных экспериментов. Для исследований были выбраны высокоэнтропийные аморфные сплавы $\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{Be}_{16.7}$ и $\text{Zr}_{35}\text{Hf}_{17.5}\text{Ti}_{5.5}\text{Al}_{12.5}\text{Co}_{7.5}\text{Ni}_{12}\text{Cu}_{10}$ (ат. %, далее именуемые TiZrHfCuNiBe и ZrHfTiAlCoNiCu). Образцы ВЭОАС были получены методом всасывания расплава, некристалличность контролировалась рентгеновской дифракцией. Выбор указанных сплавов во многом определялся тем фактом, что они сочетают в себе высокую стеклообразующую способность (критический диаметр составляет 15 и 18 мм соответственно) и широкий температурный интервал переохлажденной жидкости [18, 19]. Возникающие при нагреве тепловые потоки измерялись с помощью дифференциального сканирующего калориметра Hitachi DSC 7020 в проточной атмосфере высокочистого (99.999 %) азота для минимизации поверхностного окисления. Масса образцов составляла 50–60 мг. Калориметр калибровался с использованием температур и энтальпий плавления высокочистых In, Sn, Pb и Al.

Модуль сдвига измерялся методом бесконтактного электромагнитно-акустического преобразования

(ЭМАП) [20]. Используемая экспериментальная установка ЭМАП позволяет определять резонансную частоту ($\approx 500\text{--}600$ кГц) поперечных колебаний в образцах размером $5 \times 5 \times 2$ мм³ с относительной погрешностью 10–100 ppm в зависимости от температуры. Абсолютное значение модуля сдвига рассчитывалось как $G(T) = G_{rt}f^2(T)/f_{rt}^2$, где G_{rt} – модуль сдвига при 310 К, $f(T)$ и f_{rt} – текущая и начальная (при $T = 310$ К) резонансные частоты, определявшиеся как максимумы соответствующих резонансных кривых при частотном сканировании. Измерения модуля сдвига проводились в вакууме ≈ 0.01 Па при скорости нагрева 3 К/мин. Абсолютная погрешность определения температуры составляла 0.2 К.

Термограммы ДСК были получены для исследованных сплавов: а) в исходном состоянии, б) после релаксации путем нагрева в состояние переохлажденной жидкости (до 687 и 720 К для ВЭОАС TiZrHfCuNiBe и ZrHfTiAlCoNiCu соответственно) и последующего охлаждения до комнатной температуры, а также в) после полной кристаллизации в результате нагрева до 870 К. Полученные результаты позволили рассчитать по формуле (3) температурную зависимость изменения энтальпии ΔH_{sr} в результате структурной релаксации.

3. Результаты и обсуждение. На рисунке 1 показана величина $\Delta H_{sr}(T)$ для ВЭОАС TiZrHfCuNiBe (а) и ZrHfTiAlCoNiCu (б) в исходном (свежезакаленном) и релаксированном (состаренном) состояниях. Видно, что в интервале от комнатной температуры до $T \approx 500$ К интенсивная структурная релаксация практически отсутствует и энтальпия изменяется мало. При более высоких температурах ΔH_{sr} для исходных образцов становится отрицательной (т.е. энтальпия при этих температурах меньше энтальпии исходного состояния при комнатной температуре) и быстро уменьшается с температурой, аналогично случаю стандартных аморфных сплавов на основе одного компонента [21, 22]. Это соответствует экзотермической структурной релаксации в интервале $500 \text{ К} < T < T_g$, интерпретируемой как термоактивируемое уменьшение концентрации дефектов вплоть до температуры стеклования T_g (показана стрелками на рис. 1). Нагрев выше T_g вызывает эндотермическую реакцию, рассматриваемую как результат генерации дефектов в состоянии переохлажденной жидкости, имеющем место выше T_g [13].

В случае релаксированного состояния экзотермическая структурная релаксация отсутствует, величина ΔH_{sr} всегда положительна и начинает быст-

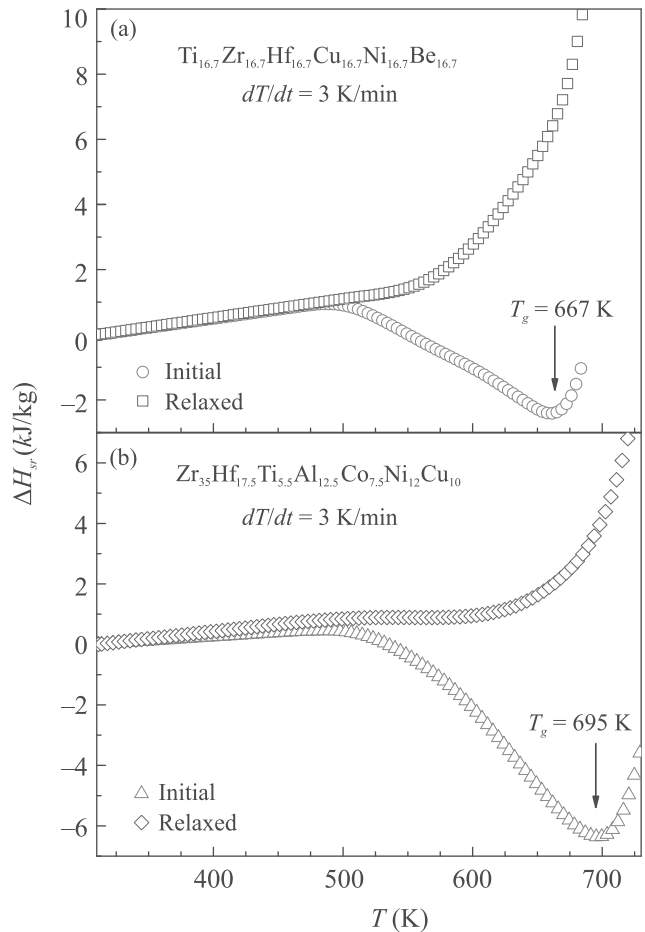


Рис. 1. (Цветной онлайн) Температурная зависимость ΔH_{sr} для ВЭОАС Ti_{16.7}Zr_{16.7}Hf_{16.7}Cu_{16.7}Ni_{16.7}Be_{16.7} (а) и Zr₃₅Hf_{17.5}Ti_{5.5}Al_{12.5}Co_{7.5}Ni₁₂Cu₁₀ (б) в исходном (initial) и релаксированном (relaxed) состояниях. Калориметрические температуры стеклования T_g показаны стрелками

ро расти по мере приближения к T_g [23], свидетельствуя о начале интенсивной эндотермической генерации дефектов в состоянии переохлажденной жидкости [13]. Следует отметить, что рис. 1 в качественном плане отражает температурное изменение концентрации дефектов в исходном и релаксированном состояниях, как было определено ранее для ряда стандартных аморфных сплавов [24, 25].

На рисунке 2а приведены экспериментальные температурные зависимости модуля сдвига ВЭОАС TiZrHfCuNiBe в исходном состоянии (exp. initial), после релаксации путем нагрева в область переохлажденной жидкости (exp. relaxed) и полной кристаллизации (exp. crystal). Измерения были выполнены при тех же условиях (скорость нагрева/охлаждения, предварительная термообработка), что и калориметрические измерения (рис. 1а). В исходном состоянии

наблюдается линейное ангармоническое уменьшение G вплоть до ≈ 500 К. Дальнейший нагрев вызывает дополнительный рост модуля сдвига, связанный со структурной релаксацией, который имеет место вплоть до температур, близких к T_g . Наконец, вблизи T_g наблюдается значительное снижение модуля сдвига, связанное с переходом в состояние переохлажденной жидкости.

Релаксированное состояние (рис. 2а) демонстрирует: а) увеличенное значение G при комнатной тем-

кристаллическом состоянии (exp. crystal) линейно уменьшается с температурой.

Аналогичные результаты по модулю сдвига были получены для ВЭОАС ZrHfTiAlCoNiCu (см. рис. 2б) в исходном аморфном состоянии (exp. initial), после релаксации путем нагрева в область переохлажденной жидкости (exp. relaxed) и полной кристаллизации (exp. crystal). Видно, что температурные зависимости G в исходном и релаксированном состояниях в целом близки к таковым для ВЭОАС TiZrHfCuNiBe (рис. 2а).

Для расчета температурной зависимости G по формуле (2) были использованы следующие параметры. Отношение модулей сдвига G_{rt}/μ_{rt} при комнатной температуре для TiZrHfCuNiBe было принято равным 0.777 и 0.817 для исходного и релаксированного состояний соответственно (рис. 2а); для ZrHfTiAlCoNiCu эти величины составили 0.781 и 0.822 (рис. 2б). Плотности для вышеуказанных сплавов были взяты равными 8030 кг/м^3 (данные работы [17]) и 7020 кг/м^3 (наши данные), соответственно. Сдвиговая восприимчивость β для обоих сплавов была принята равной 20 – типичному значению для аморфных сплавов [26]. Используемые в расчетах температурные зависимости энтальпии ΔH_{sr} показаны на рис. 1.

Результаты расчета $G(T)$ показаны на рис. 2а, б сплошными кривыми для исходных (calc. initial) и штриховыми кривыми для релаксированных состояний (calc. relaxed) исследованных ВЭОАС. Видно, что расчет хорошо воспроизводит все особенности экспериментальных зависимостей $G(T)$ обоих ВЭОАС в исходном и релаксированном состояниях: а) ангармоническое линейное снижение модуля сдвига вплоть до начала экзотермической структурной релаксации и рост G относительно ангармонической компоненты вплоть до температуры стеклования для исходных образцов, б) исчезновение обусловленного структурной релаксацией роста модуля сдвига релаксированных образцов и в) слияние зависимостей $G(T)$ для исходных и релаксированных состояний выше T_g вместе с сопутствующим ростом наклона $|dG/dT|$. При этом максимальное отклонение расчетных данных от эксперимента во всех случаях не превышает или существенно менее 0.4%. Можно констатировать, таким образом, что формализм межузельной теории дает весьма точное описание кинетики ангармонических и релаксационных изменений модуля сдвига, вызванных тепловым воздействием.

Принимая во внимание, что изменение объема (в процессе структурной релаксации или кристаллизации) аморфных сплавов обеспечивает относительно

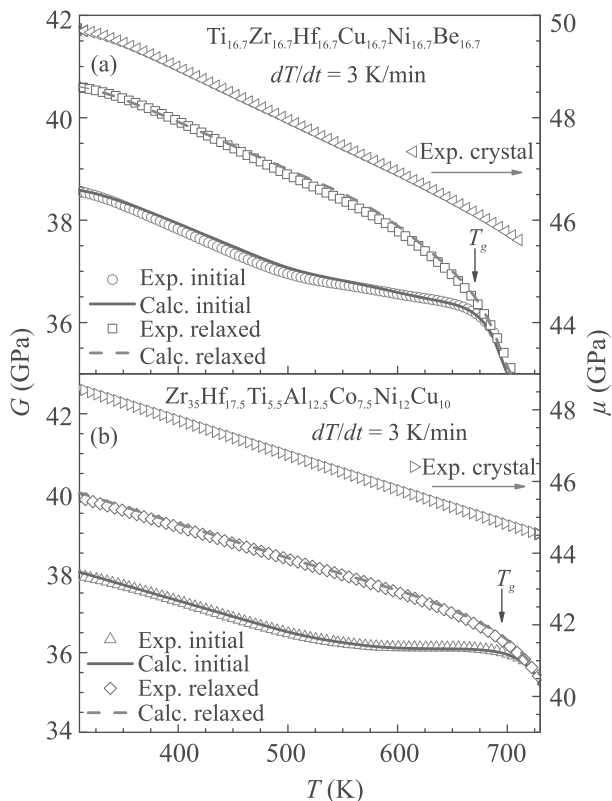


Рис. 2. (Цветной онлайн) Экспериментальные (символы) и рассчитанные (сплошная и штриховая кривые) по формуле (2) температурные зависимости модуля сдвига ВЭОАС $\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{Be}_{16.7}$ (а) и $\text{Zr}_{35}\text{Hf}_{17.5}\text{Ti}_{5.5}\text{Al}_{12.5}\text{Co}_{7.5}\text{Ni}_{12}\text{Cu}_{10}$ (б) в исходном (initial) и релаксированном (relaxed) состояниях. Калориметрические температуры стеклования T_g показаны стрелками

пературе примерно на 5% по сравнению с исходным состоянием вследствие предшествующей структурной релаксации, б) линейное ангармоническое уменьшение модуля сдвига вплоть до ≈ 550 К и в) ускоренное (в сравнении с простым ангармонизмом) снижение G , указывающее на некоторый рост концентрации дефектов [13]. Модуль сдвига сплава в

небольшой вклад (менее 10 %) в энтальпию [27], можно принять, что $\Delta H \approx \Delta U$, где ΔU – изменение внутренней энергии. Тогда уравнение (2) можно переписать в дифференциальной форме:

$$\beta \rho dU = \frac{G_{rt}}{\mu_{rt}} d\mu - dG. \quad (4)$$

Интегрируя это уравнение, можно прийти к простому выражению для разности внутренних энергий аморфного сплава и материнского кристалла в виде $\Delta U_{g \rightarrow cr} = (\mu - G)/\beta \rho$, где все входящие в эту формулу величины определены выше. Это соотношение показывает, что избыточная внутренняя энергия аморфного сплава в сравнении с материнским кристаллом определяется просто соответствующими модулями сдвига G и μ . Смысл этого утверждения состоит в том, что, согласно МТ, избыточная энергия некристаллического состояния определяется упругой энергией системы дефектов межузельного типа, вмоложенных при закалке расплава. При кристаллизации эти дефекты исчезают, а их упругая энергия диссипирует в тепло, что было подтверждено специальными калориметрическими экспериментами [28]. Вышеприведенные результаты, таким образом, с этими экспериментами согласуются.

Ранее было показано [13], что уравнение (1), являющееся основой вышеприведенного анализа, хорошо выполняется для стандартных аморфных сплавов на основе одного или двух компонентов. В настоящей работе впервые установлено, что уравнение (2) (являющееся следствием уравнения (1)) справедливо и для случая высокоэнтропийных аморфных сплавов. Таким образом, есть основания предполагать, что межузельная теория применима для широкого круга аморфных сплавов, включая сплавы с большой структурной энтропией. Это, в свою очередь, подтверждает утверждение о том, что нерелаксированный модуль сдвига является важнейшей физической характеристикой металлического некристаллического состояния.

4. Заключение. Показано, что уравнение (2) с хорошей точностью ($\leq 0.4\%$) описывает температурные зависимости нерелаксированного модуля сдвига исследованных высокоэнтропийных аморфных сплавов в исходном (свежезакаленном) и релаксированном (состаренном) состояниях, а также в состоянии переохлажденной жидкости. Этот факт подтверждает гипотезу межузельной теории о том, что избыточная внутренняя энергия аморфного состояния в сравнении с материнским кристаллическим состоянием определяется модулями сдвига этих состояний. Разность этих модулей сдвига в свою очередь отра-

жает упругую энергию системы дефектов межузельного типа, фиксируемых в твердой аморфной структуре посредством закалки расплава.

Исследования выполнены при поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (проект МК-1101.2020.2). Ц.Ч. Цзiao выражает благодарность китайским научным фондам NSFC (National Natural Science Foundation of China) (проект 51971178) и NSF (National Science Foundation) провинции Шанси (проект 2019JM-344).

1. E. P. George, D. Raabe, and R. O. Ritchie, *Nat. Rev. Mater.* **4**, 515 (2019).
2. Y. F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C. T. Liu, and Y. Yang, *Mater. Today* **19**, 349 (2016).
3. J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, and S. Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.* **6**, 299 (2004).
4. Z. P. Lu, H. Wang, M. W. Chen, I. Baker, J. W. Yeh, C. T. Liu, and T. G. Nieh, *Intermetallics* **66**, 67 (2015).
5. S. Guo, Q. Hu, C. Ng, and C. T. Liu, *Intermetallics* **41**, 96 (2013).
6. M. H. Tsai and J. W. Yeh, *Mater. Res. Lett.* **4**, 515 (2014).
7. W. H. Wang, *JOM* **66**, 2067 (2014).
8. J. C. Qiao, J. M. Pelletier, N. Li, and Y. Yao, *J. Iron Steel Res. Int.* **23**, 19 (2016).
9. J. C. Dyre, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 953 (2006).
10. S. V. Nemilov, *Zh. Fiz. Khim.* **42**, 391 (1968) [*S. V. Nemilov, Rus. J. Phys. Chem.* **42**, 726 (1968)].
11. A. V. Granato, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 974 (1992).
12. A. V. Granato, *Eur. J. Phys.* **87**, 18 (2014).
13. V. A. Khonik and N. P. Kobelev, *Metals* **9**, 605 (2019).
14. W. G. Wolfer, *Fundamental properties of defects in metals*, in: *Comprehensive Nuclear Materials*, ed. by R. J. M. Konings, Elsevier, Amsterdam (2012).
15. P. A. Кончаков, А. С. Макаров, Г. В. Афонин, М. А. Кретова, Н. П. Кобелев, В. А. Хоник, *Письма в ЖЭТФ* **109**, 473 (2019).
16. S. Wiederhorn, *Mechanical Properties*, in: *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*, ed. by H. Czichos, T. Saito, and L. Smith, Springer, Berlin (2006).
17. Y. J. Duan, J. C. Qiao, D. Crespo, E. V. Goncharova, A. S. Makarov, G. V. Afonin, and V. A. Khonik, *J. Alloys Compd.* **830**, 154564 (2020).
18. H. Y. Ding, Y. Shao, P. Gong, J. F. Li, and K. F. Yao, *Mater. Lett.* **125**, 151 (2014).
19. T. Wada, J. Jiang, K. Yubuta, H. Kato, and A. Takeuchi, *Materialia* **7**, 100372 (2019).

20. А. Н. Васильев, Ю. П. Гайдуков, УФН **141**, 431 (1983) [A. N. Vasil'ev and Y. P. Gaidukov, Sov. Phys. Uspekhi **26**, 952 (1983)].
21. Z. Evenson and R. Busch, Acta Mater. **59**, 4404 (2011).
22. J. Bünz and G. Wilde, J. Appl. Phys. **114**, 223503 (2013).
23. G. Wilde, G. P. Görler, R. Willnecker, and H. J. Fecht, J. Appl. Phys. **87**, 1141 (2000).
24. A. S. Makarov, V. A. Khonik, Yu. P. Mitrofanov, A. V. Granato, D. M. Joncich, and S. V. Khonik, Appl. Phys. Lett. **102**, 091908 (2013).
25. А. С. Макаров, Ю. П. Митрофанов, Г. В. Афонин, В. А. Хоник, Н. П. Кобелев, ФТТ **57**, 965 (2015).
26. A. S. Makarov, Yu. P. Mitrofanov, G. V. Afonin, N. P. Kobelev, and V. A. Khonik, Intermetallics **87**, 1 (2017).
27. N. P. Kobelev and V. A. Khonik, J. Non-Cryst. Solids **427**, 184 (2015).
28. G. V. Afonin, Yu. P. Mitrofanov, A. S. Makarov, N. P. Kobelev, W. H. Wang, and V. A. Khonik, Acta Mater. **115**, 204 (2016).