

**ПРЕВРАЩЕНИЕ ВТОРИЧНЫХ ФАЗ В СПЛАВАХ ВЭС**

В настоящее время значительный интерес представляют не только ВЭС, но и высокоэнтропийные оксиды (ВЭО), а также гибридные высокоэнтропийные материалы (ВЭМ). Эти многокомпонентные сплавы обладают необходимыми характеристиками - высокой твердостью, износостойкостью, высокотемпературной прочностью, коррозионной стойкостью, хорошей низкотемпературной пластичностью и сверхпластичными свойствами.

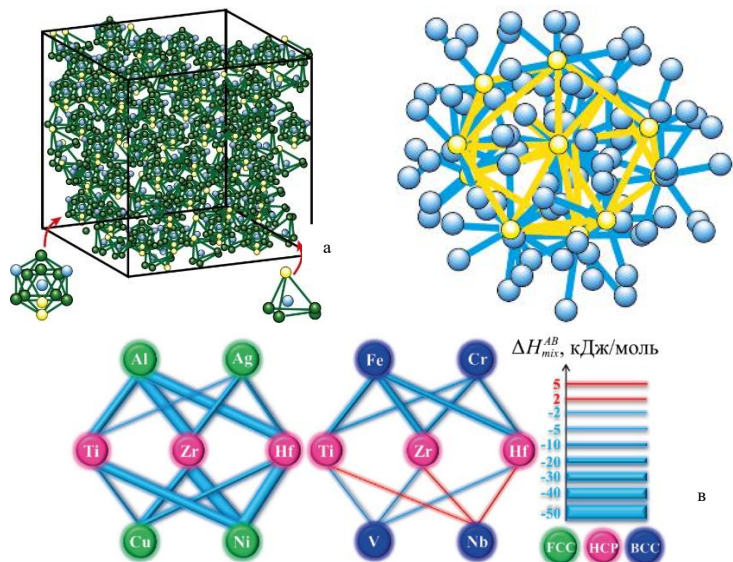


Рис. 1. а, б – МД-моделирование формирования икосаэдрической структуры в аморфных сплавах  $Nb_{0.65}Ni_{(1-x)}Ti_x$  ( $x=15$ ), полученной аморфизацией от 2900К со скоростью охлаждения  $\sim 10^{13-14}$  К/с (атомы Nb – темные шары (зеленый), Ni – серые (голубой), Ti – белые (желтый)); в – энтальпия смешения между ГПУ (Ti, Zr, Hf) и ГЦК (Al, Ag, Cu, Ni) металлами, ГПУ и ОЦК (Fe, V, Cr, Nb) металлами [1].

Для прогнозирования фазообразования в ВЭС широко используются химические и топологические параметры. Обзор существующих параметрических подходов указывает на закономерности образования кристаллических и аморфных ВЭС: твердые растворы с кристаллической структурой образуются, когда индексы химических параметров велики, а индексы топологических параметров малы. Аморфные сплавы, напротив, образуются, когда индексы химических параметров малы, а индексы топологических параметров велики. На образование аморфных фаз оказывают большое влияние кинетические факторы, например, скорость охлаждения. Необходимо отметить, что при охлаждении расплава в матрицах разных типов дисперсных фаз могут образовываться и вторичные фазы (в том числе с икосаэдрической структурой, см. рис. 1 а, б). Интерметаллические соединения обычно образуются при промежуточных значениях химических и топологических параметров. Эта закономерность, однако, нуждается в дальнейшей проверке. Энтальпия смешения,  $\Delta H_{mix}$ , является наиболее широко используемым химическим параметром. В [2] выполнен анализ энтальпии смешения металлов с ГЦК, ОЦК и ГПУ структурами при образовании ВЭС. Всего существует 26 металлов с ГПУ, 14 металлов ГЦК и 15 металлов ОЦК структурами. Согласно [2] энтальпия смешения сплавов ГПУ металлов (Ti, Zr, Hf) с ГЦК металлами (Al, Ag, Cu, Ni) имеет более отрицательные значения по сравнению со значениями  $\Delta H_{mix}$  ГПУ металлов (Ti, Zr, Hf) с ОЦК металлами (Fe, V, Cr, Nb). Эта закономерность сохраняется для большинства исследованных металлов (см. рис.1в).

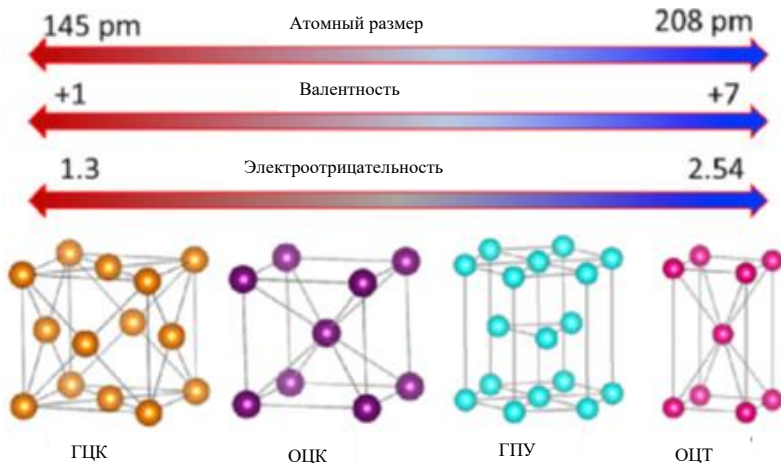


Рис. 2. Экстремальное легирование методом высокотемпературного и высокоэнтропийного синтеза с элементами из переходных металлов и их в ряду структур – ГЦК, ОЦК, ГПУ и ОЦТ, а также сверху вниз – параметры размеров атомов, валентности и электроотрицательности [5, 9].

Требуемый для формирования твердого раствора параметр несоответствия между атомными радиусами элементов хорошо согласуется с правилом Юм-Розери, в результате легирования, как правило, достигается в ограниченных условиях для элементов с небольшой энтальпией смешивания и потенциалом окисления. Тем не менее, эти существующие правила выбора фаз приводят к очень ограниченным сплавам и в значительной степени к ограниченному пространству композиций для сплавов нано-ВЭС в очень важной области миниатюрной наноэлектроники. Для решения проблемы экстремального смешивания (т.е. смешивание ранее несмешиваемых элементов) для наноразмерных сплавов пока нет четких рекомендаций по проектированию и синтезу наносплавов особенно легирования с расширенным спектром переходных металлов.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН.

Учитывая широкий спектр переходных металлов из группы IV в группу XI, получение сплавов этих в значительной степени различных элементов все еще является чрезвычайно сложной задачей. Для четкого понимания этой проблемы детально исследуются физико-химические характеристики и в чем различие между переходными металлами с широким диапазоном размеров атомов, валентностей, электроотрицательности и кристаллических структур, что привело бы к несмешиваемости и разрушению легирования. Легирование методом высокотемпературного и высокоэнтропийного синтеза учитывает:

1. Элементы из переходных металлов и их в значительной степени различные физико-химические свойства.
2. Существующее правило однофазного легирования (небольшая смесь  $\Delta H_{mix}$ ) и стратегии, основанные на энтропийном вкладе ( $TDS_{mix}$ ), для обеспечения большего выбора сплавов.
3. Высокая температура и высокая энтропия (конфигурационная энтропия) порядка 1800 К при смешивании 15 элементов по сравнению с исследованиями наноматериалов бинарных систем при 300-800 К, что приводит к энтропийной движущей силе приблизительно в 40 кДж/моль.