

О.І. КУШНЕРЬОВ,¹ С.І. РЯБЦЕВ,¹ В.Ф. БАШЕВ²

¹ Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара
(Просп. Науки, 72, Дніпро 49045; e-mail: kushnrv@gmail.com)

² Дніпровський державний технічний університет
(Вул. Дніпробудівська, 2, Кам'янське 51918)

НАПІВЕМПІРИЧНА КІНЕТИЧНА МОДЕЛЬ ФАЗОВОЇ СЕЛЕКЦІЇ У ШВИДКОЗАГАРТОВАНИХ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ КОНЦЕНТРОВАНИХ СПЛАВАХ

УДК 669.017

Сформульовано напівемпіричну кінетичну модель фазової селекції в багатокомпонентних концентрованих сплавах за умов швидкого твердіння. Запропонований підхід ґрунтується на критичній швидкості охолодження, необхідній для пригнічення конкуруючих шляхів кристалізації, і поєднує топологічно залежне ранжування шляхів кристалізації, що ведуть до утворення ОЦК-, ГЦК- та ГЦУ-подібних структур (типів кристалічної ґратки), із поправкою на здатність до аморфізації. Модель включає топологічно залежну поправку до ефективної в'язкості розплаву та неперервний коригувальний множник здатності до аморфізації, що враховує ентальпію змішування, надлишкову ентропію й атомно-розмірну невідповідність. Порівняння з експериментальними та розрахунковими даними показує, що запропонований кінетичний критерій фазової селекції не лише визначає випадки, коли кінетично переважний тип ґратки відрізняється від прогнозованого за критерієм концентрації валентних електронів, а й успішно описує кінетичне пригнічення фазового розшарування та виявляє конкурентну багатофазну кристалізацію. Модель також дає змогу розрізняти сплави з високою та низькою здатністю до аморфізації. Запропонована модель дає змогу оцінювати кінетичну конкуренцію між шляхами кристалізації та визначати ймовірний кінетично домінуючий шлях у швидкозагартованих багатокомпонентних сплавах.

Ключові слова: багатокомпонентні концентровані сплави, високоентропійні сплави, швидке твердіння, критична швидкість охолодження, фазова селекція, в'язкість розплаву, здатність до аморфізації, кінетична модель.

1. Вступ

Багатокомпонентні концентровані сплави утворюють широке сімейство металевих систем, для опи-

су яких використовують близькі за змістом і частково взаємопов'язані терміни, зокрема високоентропійні сплави, складні концентровані сплави та сплави з кількома головними елементами. Ці терміни підкреслюють різні аспекти однієї композиційної концепції, а саме: високу конфігураційну ентропію, складність хімічного складу або наявність кількох головних елементів. У таких системах фазоутворення та властивості визначаються сукупною дією хімічних, топологічних, електронних і кінетичних чинників. Після піонерських ро-

Цитування: Кушнерьов О.І., Рябцев С.І., Башев В.Ф. Напівемпірична кінетична модель фазової селекції у швидкозагартованих багатокомпонентних концентрованих сплавах. *Укр. фіз. журн.* **71**, № 10, 819 (2026).

© Видавець ВД "Академперіодика" НАН України, 2026. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

ISSN 2071-0194. *Укр. фіз. журн.* 2026. Т. 71, № 10

біт Yeh та співавторів [1] і Cantor та співавторів [2] ця стратегія композиційного дизайну істотно змінила сучасну фізичну металургію, змістивши акцент від систем з одним головним елементом до сплавів, що містять кілька головних елементів, і відкривши нові можливості для керування фазоутворенням, взаємозв'язком між структурою та властивостями, функціональною поведінкою і практичним застосуванням [3–5].

Значний інтерес до цих матеріалів зумовлений їхньою здатністю поєднувати високу міцність, твердість, термічну стабільність, стійкість до зношування та корозії, а в окремих системах також функціональні властивості, зокрема надпровідність, ефект пам'яті форми або підвищену радіаційну стійкість [6–10]. Водночас надзвичайно широкий композиційний простір багатокомпонентних сплавів стимулює розвиток методів прискореного пошуку матеріалів, зокрема підходів, що ґрунтуються на аналізі даних і машинному навчанні [11].

Багатокомпонентні концентровані сплави можна одержувати різними методами, зокрема дуговим плавленням, методами порошкової металургії, механічним легуванням, адитивним виробництвом, тонкоплівковим осадженням і швидким твердінням. Серед цих методів особливе значення мають швидке гартування, лазерне легування та тонкоплівкове осадження, оскільки вони забезпечують істотно нерівноважні умови твердіння або росту. Під час швидкого гартування та лазерного легування швидкості охолодження можуть перевищувати 10^4 K/с, тоді як під час тонкоплівкового осадження атомна дифузія додатково обмежується наномасштабною геометрією росту й високою інтенсивністю тепловідведення. За таких умов може пригнічуватися дифузійний перерозподіл компонентів, подрібнюватися мікроструктура та формуватися метастабільні тверді розчини, нанокристалічні структури або аморфні стани [12–17]. Такі ефекти спостерігалися, зокрема, у сплет-гартованому $\text{CoCr}_{0,8}\text{Cu}_{0,64}\text{FeNi}$ та в метастабільних тонких плівках високоентропійного сплаву Co-Cr-Fe-Mn-Ni , де швидке охолодження або нерівноважне осадження змінювали структурний стан і фізичні властивості сплавів [13, 14]. Отже, ці нерівноважні методи оброблення є не лише технологічними способами одержання матеріалів із полішеними властивостями, а й фізичними режимами, в яких фазовий відбір слід

розглядати як кінетичну, а не суто рівноважну задачу.

Для пояснення фазоутворення в таких системах було запропоновано значну кількість емпіричних і напівемпіричних критеріїв. Більшість із них ґрунтується на статичних параметрах, зокрема концентрації валентних електронів, ентальпії та ентропії змішування, атомно-розмірній невідповідності, різниці електронегативностей і споріднених термодинамічних або топологічних параметрах [6, 7, 18]. Такі критерії є корисними за умов, близьких до рівноважних, однак їхня прогностична здатність стає обмеженою, коли сплави формуються шляхом швидкого твердіння.

За умов швидкого охолодження, коли ефективні швидкості охолодження можуть досягати або перевищувати 10^6 K/с, фазова селекція визначається не лише термодинамічною стабільністю, а й кінетичною конкуренцією між альтернативними шляхами зародження та росту. Тому першою може утворюватися не рівноважна фаза, а структура з найнижчим ефективним кінетичним бар'єром зародження. Отже, описуючи кінетику, необхідно враховувати атомну рухливість, в'язкість розплаву, час інкубації та скінченний час, доступний для кристалізації.

Класичні моделі зародження становлять фізичну основу такого підходу, однак їхнє безпосереднє застосування до багатокомпонентних концентрованих сплавів обмежене через брак надійних даних щодо міжфазних енергій, кутів змочування, коефіцієнтів дифузії та характеристик центрів зародження. Практичніший спосіб опису ґрунтується на критичній швидкості охолодження, необхідній для пригнічення кристалізації. Модель Takeuchi (Takeuchi) та Inoue (Inoue) пов'язує цю величину з термодинамічною стабільністю рідкої фази та ефективною в'язкістю розплаву [19, 20]. Однак застосування цієї моделі до складних концентрованих сплавів потребує узгодженого врахування топологічно залежної в'язкості та здатності сплаву до аморфізації.

У попередніх роботах термодинамічні, електронні, атомно-розмірні та топологічні параметри досліджуваних систем систематично оцінено та зіставлено з експериментально визначеним фазовим складом [12]. Ці експериментальні дані та розраховані параметри становлять кількісну основу цієї роботи, у якій критичні швидкості охолодження

для конкурентних ОЦК-, ГЦК- і ГЦУ-подібних шляхів кристалізації оцінено в межах регуляризованої напівемпіричної кінетичної моделі. Основну увагу приділено фізичним засадам моделі, її математичній регуляризації, поправці на здатність до аморфізації та межах застосовності запропонованого критерію фазового відбору.

Метою цієї роботи є формулювання напівемпіричної кінетичної моделі фазового відбору у швидкозагартованих багатокомпонентних концентрованих сплавах з особливим акцентом на регуляризації топологічного множника для ОЦК-структури, уведенні поправки на здатність до аморфізації та визначенні меж застосовності одержаного критерію фазового відбору.

Запропонований підхід не призначений для заміни CALPHAD-розрахунків, атомістичного моделювання або експериментального аналізу фазового складу. Він призначений для попереднього оцінювання кінетичної конкуренції між шляхами кристалізації в хімічно складних розплавах, для яких повна інформація про міжфазні енергії, коефіцієнти дифузії, умови змочування та характеристики центрів зародження зазвичай відсутня. З огляду на це модель може бути використана для визначення ймовірних кінетично домінуючих шляхів кристалізації за умов швидкого твердіння.

2. Формулювання моделі

Прогнозування фазоутворення в багатокомпонентних концентрованих сплавах за умов нерівноважного твердіння потребує моделі, яка узгоджено поєднує термодинамічні рушійні сили з кінетичними обмеженнями. Традиційні емпіричні критерії дають корисні оцінки фазової стабільності за умов, близьких до рівноважних, однак не враховують атомну рухливість і часовий характер фазових перетворень. Для подолання цих обмежень модель швидкозагартованих багатокомпонентних сплавів має поєднувати термодинамічні параметри з кінетичними параметрами, які можна розрахувати для хімічно складних систем.

2.1. Критична швидкість охолодження та топологічно залежна в'язкість

Фундаментальний опис кристалізації в переохолоджених розплавах ґрунтується на класичній теорії зародження. У кінетичних моделях гомогенного

та гетерогенного зародження характерний час інкубації визначається в'язкістю розплаву, дифузійною рухливістю, термодинамічною рушійною силою, міжфазними умовами та ступенем переохолодження [21–23]. Для високоентропійних сплавів кінетичний підхід до прогнозування фазоутворення було розроблено Чаттопадхуєм (Chattopadhyay) і співавторами [25], які розглядали конкуренцію між шляхами кристалізації, що ведуть до утворення ГЦК-, ОЦК- та ГЦУ-подібних структур, з урахуванням в'язкості розплаву та структурної інформації. Водночас підхід Гіржона, Смолякова та Ємельяненка, що ґрунтується на нестационарній теорії зародження, явно враховує гетерогенне зародження за умов швидкого охолодження [16, 17, 24].

У реальних умовах швидкого твердіння можуть одночасно реалізовуватися кілька механізмів зародження, зокрема гетерогенне зародження на межі розплав-підкладка, зародження на внутрішніх каталітичних центрах і гомогенне зародження в об'ємі розплаву за достатнього переохолодження. Тому в цій роботі, як і в моделі Такеучі-Іноуе [19], конкретний мікроскопічний механізм зародження наперед не задається. Натомість кінетична конкуренція характеризується ефективним макроскопічним параметром, а саме критичною швидкістю охолодження, необхідною для пригнічення відповідного шляху кристалізації. У моделі Такеучі та Іноуе критична швидкість охолодження пов'язується з термодинамічною стабільністю рідкої фази й ефективною в'язкістю розплаву [19]:

$$R_c = Z \frac{k_B T_m^2}{a^3 \eta(T_m)} \exp\left(\frac{\Delta G_{\text{mix}}}{RT}\right), \quad (1)$$

де Z – безрозмірна емпірична стала, k_B – стала Больцмана, T_m – температура плавлення, a – середня міжатомна відстань, $\eta(T_m)$ – динамічна в'язкість за температури T_m , R – універсальна газова стала, ΔG_{mix} – вільна енергія Гіббса змішування, а T – температура, що використовується в термодинамічній поправці до кінетичного передекспоненціального множника. Передекспоненціальний множник описує кінетичний внесок, пов'язаний із залежною від в'язкості атомною рухливістю поблизу температури плавлення, тоді як експоненціальний член враховує термодинамічну стабілізацію рідкого стану внаслідок змішування. Для практичного

застосування до багатокомпонентних сплавів вільна енергія Гіббса змішування записується як

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T_m \Delta S_{\text{res}}, \quad (2)$$

де ΔH_{mix} – ентальпія змішування, а ΔS_{res} – залишковий ентропійний внесок. У межах запропонованої моделі цей ентропійний член записується як

$$\Delta S_{\text{res}} = \Delta S_{\text{mix}} + \Delta S_{xs}, \quad (3)$$

де ΔS_{mix} – ідеальна конфігураційна ентропія змішування, а ΔS_{xs} – від’ємний внесок надлишкової ентропії, пов’язаний із неідеальним атомним пакуванням та атомно-розмірною невідповідністю. Інші ентропійні внески зазвичай невідомі для більшості багатокомпонентних розплавів і явно не виокремлюються в межах цієї напівемпіричної моделі. Їхній усереднений вплив частково враховується калібрувальними коефіцієнтами.

Центральною величиною, що визначає кінетичний передекспоненціальний множник, є в’язкість розплаву $\eta(T_m)$. Експериментальні дослідження Cu-вмісних бінарних підсистем високоентропійного сплаву Bi–Cu–Ga–Sn–Pb показали, що в’язкість є структурно чутливою властивістю багатокомпонентних металевих розплавів, а від’ємні значення ентропії змішування можуть свідчити про структурне впорядкування в рідкому стані [26]. Тому в хімічно складних сплавах ефективна в’язкість є не лише функцією температури та складу, а й може бути чутливою до локальної атомної топології, що передуює кристалізації. Відповідно до кінетичної інтерпретації, запропонованої Чаттопадхяєм та співавторами [25], вважається, що переохолоджений розплав містить флуктуації ближнього структурного порядку, пов’язані з конкурентними шляхами кристалізації, які ведуть до утворення ГЦК-, ОЦК- та ГЦУ-подібних структур. Для оцінювання відповідної ефективної в’язкості використано модифіковане співвідношення, що ґрунтується на підході Budai та співавторів [27]:

$$\eta(T) = P(\delta r) \frac{h N_A}{V_{\text{alloy}}} \exp[\Psi_\eta(T)], \quad (4)$$

$$\Psi_\eta(T) = \sum_{i=1}^n c_i \ln \eta_i + \ln \left(\frac{V_c}{h N_c} \right) - \frac{0,155 \Delta H_{\text{mix}}}{RT}. \quad (5)$$

Тут h – стала Планка, N_A – стала Авогадро, V_{alloy} – молярний об’єм сплаву, c_i – атомна частка i -го елемента, η_i – в’язкість окремого елемента, V_c – об’єм елементарної комірки відповідної кристалічної

структури, N_c – ефективне число атомів у цій комірці, а $P(\delta r)$ – топологічно залежний множник. Молярний об’єм сплаву обчислювався з молярних об’ємів складових елементів за правилом сумішей:

$$V_{\text{alloy}} = \sum_{i=1}^n c_i V_i, \quad (6)$$

де V_i – молярний об’єм i -го елемента. Об’єм V_c визначався в геометричному наближенні жорстких сфер:

$$V_c = p \bar{r}^3, \quad (7)$$

де $\bar{r}$ – усереднений за складом атомний радіус, а p – залежна від структури геометрична стала.

Для обґрунтування числових значень p зв’язок між об’ємом комірки, кількістю атомів у ній і коефіцієнтом атомного пакування ϵ можна записати як

$$V_c = \frac{N_c (4\pi/3) \bar{r}^3}{\epsilon}. \quad (8)$$

Прирівнювання двох виразів дає $p = 4\pi N_c / (3\epsilon)$. Для ОЦК-ґратки $N_c = 2$ та $\epsilon \simeq 0,68$, звідки $p \simeq 12,32$. Для ГЦК-ґратки $N_c = 4$ та $\epsilon \simeq 0,74$, звідки $p \simeq 22,63$. Для ГЦУ-ґратки в цій моделі використовують повну звичайну гексагональну комірку – гексагональну призму, що містить шість атомів. У цьому випадку $N_c = 6$ та $\epsilon \simeq 0,74$, звідки $p \simeq 33,94$. Такий вибір еквівалентний використанню примітивної ГЦУ-комірки з $N_c = 2$ та $p \simeq 11,31$, оскільки до виразу для в’язкості входить відношення V_c/N_c .

Для забезпечення застосовності кінетичної моделі до нееквіатомних концентрованих сплавів параметр варіації атомних розмірів було записано у формі, зважений за атомними частками. Ця величина математично еквівалентна класичному параметру атомно-розмірної невідповідності δr , що широко використовується у фізиці високоентропійних сплавів:

$$\delta r = \left[\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}} \right)^2 \right]^{1/2}, \quad \bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i, \quad (9)$$

де r_i – атомний радіус i -го елемента, а c_i – його атомна частка. Таке формулювання враховує пропорційний внесок як головних елементів, так і малих легувальних добавок у загальне топологічне

спотворення атомного пакування та пов'язує кінетичну модель із традиційними статичними параметрами атомно-розмірної невідповідності.

Окремі в'язкості елементів $\eta_i(T)$ оцінювалися з використанням арреніусівського наближення. Хоча співвідношення Фогеля–Фульчера–Таммана краще описує істотно нелінійне зростання в'язкості глибоко переохолоджених склоутворювальних рідин, арреніусівська залежність дає практичну оцінку базової атомної рухливості поблизу температури плавлення. У запропонованій напівемпіричній моделі додаткове кінетичне сповільнення, пов'язане з атомно-розмірною невідповідністю та структурною фрустрацією, що сприяє утворенню аморфного стану, вводиться через топологічно залежний множник $P(\delta r)$ і коригувальний множник здатності до аморфізації.

Множник $P(\delta r)$ враховує відмінності в ефективності атомного пакування та локальному структурному порядку для конкурентних кристалічних ґраток. Для щільноупакованих структур, зокрема гранецентрованої кубічної та гексагональної щільноупакованої ґраток, топологічний множник визначається як лінійна функція:

$$P_{\text{FCC/НСР}}(\delta r) = 1 + \epsilon N_c \delta r. \quad (10)$$

Тут ϵ – коефіцієнт атомного пакування відповідної ґратки. У запропонованій моделі $\epsilon = 0,74$ для ГЦК- та ГЦУ-структур, тоді як $N_c = 4$ для ГЦК і $N_c = 6$ для ГЦУ. Використання $N_c = 6$ для ГЦУ відповідає повній звичайній гексагональній комірці, що враховується в топологічному множителі.

Для менш щільноупакованої ОЦК-структури в попередніх кінетичних підходах використовувалася кусково-задана функція:

$$P_{\text{BCC}} = 1 + \frac{\epsilon N_c}{\delta r}, \quad 0 < \delta r < 0,06, \quad (11)$$

$$P_{\text{BCC}} = 1 + \epsilon N_c \delta r, \quad \delta r \geq 0,06, \quad (12)$$

де $\epsilon = 0,68$ та $N_c = 2$ для ОЦК-ґратки. Така кускова форма відображає припущення, що кінетична перевага ОЦК-подібного впорядкування змінюється, коли дисперсія атомних розмірів перевищує критичний поріг. Однак різкий перехід між двома аналітичними гілками створює нефізичний стрибок у розрахованому топологічному множителі і, відповідно, в ефективній в'язкості.

Оскільки критична швидкість охолодження істотно залежить від в'язкості, така розривність може спричинити штучні стрибки розрахованих значень R_c та спотворювати прогнозоване ранжування шляхів кристалізації, коли ОЦК-, ГЦК- та ГЦУ-подібні шляхи мають близькі кінетичні пріоритети. Для усунення цього артефакту розривне перемикання між двома гілками ОЦК-множника було замінено неперервною зваженою інтерполяцією. Перехідну область зміщено до $\delta r \approx 0,05$, щоб забезпечити плавне узгодження областей малої та великої атомно-розмірної невідповідності до досягнення критичної області поблизу $\delta r \approx 0,06$. Вагові функції визначаються як

$$W_l(\delta r) = \frac{1}{2} [1 - \tanh(500(\delta r - 0,05))], \quad (13)$$

$$W_h(\delta r) = \frac{1}{2} [1 + \tanh(500(\delta r - 0,05))]. \quad (14)$$

Функція $W_l(\delta r)$ задає вагу області малої атомно-розмірної невідповідності, тоді як $W_h(\delta r)$ задає вагу області великої атомно-розмірної невідповідності. Ці функції задовольняють умову

$$W_l(\delta r) + W_h(\delta r) = 1, \quad (15)$$

що забезпечує неперервне зважене узгодження двох граничних аналітичних гілок. Отриманий неперервний топологічний множник для ОЦК-ґратки записується у вигляді

$$P_{\text{BCC}}(\delta r) = W_l(\delta r) \left[18,61 \left(\delta r + \frac{6,25 \cdot 10^{-5}}{\delta r^2} \right) \right] + W_h(\delta r)(0,895 + 0,1\delta r). \quad (16)$$

Числові коефіцієнти в регуляризованому ОЦК-множителі підібрано шляхом чисельного параметричного тестування для забезпечення неперервності, обмеженості та стабільності розрахунків в'язкості в перехідній області. Вони не розглядаються як нові універсальні фізичні сталі, а є напівемпіричними параметрами регуляризації, призначеними для збереження граничної поведінки двох вихідних гілок ОЦК-множника з одночасним усуненням нефізичної розривності. Цей вираз слід розглядати як регуляризовану інтерполяцію між двома граничними гілками ОЦК-множника. Вагові функції на основі гіперболічного тангенса забезпечують компактний монотонний перехід із керованою шириною та зберігають асимптотичну

поведінку вихідних гілок поза перехідною областю. У результаті розрахунків ефективною в'язкості стабілізується, а відмінності між розрахованими критичними швидкостями охолодження визначаються термодинамічними й топологічними характеристиками сплаву, а не розривністю математичного представлення.

2.2. Поправка на здатність до аморфізації та критерій фазового відбору

Топологічно залежна поправка до в'язкості стабілізує відносно оцінювання конкурентних шляхів кристалізації. Однак вихідна макроскопічна модель критичної швидкості охолодження може давати надто оптимістичні, тобто занижені, значення R_c для сплавів, які за своєю природою мають низьку здатність до аморфізації. Це обмеження пов'язане з тим, що термодинамічний експоненціальний множник не повністю відображає пороговий характер емпіричних правил аморфізації. Наприклад, сплав із незначною від'ємною ентальпією змішування може формально мати занижене розраховане значення R_c , хоча експериментально такий склад може важко піддаватися аморфізації.

Для врахування цього ефекту вводиться коригувальний множник F_{GFA} , що враховує здатність сплаву до аморфізації. Поправка ґрунтується на неперервному індексі здатності до аморфізації GFA_{index} , який поєднує три згладжені порогові функції, що описують вплив ентальпії змішування, надлишкової ентропії та атомно-розмірної невідповідності:

$$\begin{aligned} Score_H &= 1 - \frac{1}{1 + \exp[-k_H(\Delta H_{mix} - H_0)]}, \\ Score_S &= \frac{1}{1 + \exp[k_S(\Delta S_{xs}/R + S_0)]}, \\ Score_d &= \frac{1}{1 + \exp[-k_d(\delta r - \delta_0)]}. \end{aligned} \quad (17)$$

Тут $Score_H$ відображає вимогу достатньо від'ємної ентальпії змішування, $Score_S$ описує внесок неідеального пакування через нормовану надлишкову ентропію, а $Score_d$ безпосередньо враховує атомно-розмірну невідповідність. Характерні порогові значення, що відповідають середині згладжених порогових переходів, становлять $H_0 = -15$ кДж/моль, $S_0 = 0,1$ та $\delta_0 = 0,08$, тоді як $k_H = 1$ моль/кДж і $k_S = k_d = 100$ визначають різ-

кість цих переходів. Ці порогові значення узгоджуються з емпіричними параметрами, які широко використовуються для розмежування тенденцій до утворення твердих розчинів, інтерметалідних сполук та аморфних фаз у багатокомпонентних металевих системах [18, 20, 30, 31].

Три оцінки поєднуються мультиплікативно:

$$GFA_{index} = Score_H Score_S Score_d. \quad (18)$$

Мультиплікативна форма забезпечує високе значення GFA_{index} лише за одночасного виконання ентальпійної, ентропійної та атомно-розмірної умов, сприятливих для аморфізації. Отже, GFA_{index} наближається до одиниці лише для сплавів, у яких усі три складові сприяють утворенню аморфного стану. Остаточний коригувальний множник визначається як

$$F_{GFA} = P_{max}^{(1-GFA_{index})}, \quad (19)$$

де $P_{max} = 30$ задає верхню межу коригувального множника. Це значення було вибрано так, щоб граничні розраховані критичні швидкості охолодження залишалися в діапазоні, характерному для металевих систем із низькою здатністю до аморфізації, зокрема чистих перехідних металів, таких як Ni. Коли $GFA_{index} \rightarrow 1$, значення коригувального множника наближається до одиниці, що відповідає високій здатності до аморфізації. Коли $GFA_{index} \rightarrow 0$, розрахована критична швидкість охолодження збільшується, відображаючи вищу швидкість охолодження, необхідну для пригнічення кристалізації у сплавах із низькою здатністю до аморфізації. З урахуванням топологічно залежної поправки до в'язкості й коригувального множника здатності до аморфізації остаточний напівемпіричний вираз для критичної швидкості охолодження записується як

$$R_c = Z \frac{k_B T_m^2}{a^3 \eta(T_m)} \exp(\Phi) F_{GFA}, \quad (20)$$

$$\Phi = f_1 \frac{\Delta H_{mix} - T_m \Delta S_{mix}}{RT_{ref}} + f_2 \frac{T_m \Delta S_{xs}}{RT_{ref}}. \quad (21)$$

Тут $T_{ref} = 300$ К – опорна температура, яка приблизно відповідає кінцевій температурі зразків після охолодження до кімнатної температури й використовується для нормування термодинамічних поправкових членів. Кінетичний передекспоненціальний множник визначається температурою плавлення T_m і в'язкістю $\eta(T_m)$. Коефіцієнти

$f_1 = 0,55$ та $f_2 = 2,0$ є калібрувальними коефіцієнтами, які масштабують термодинамічний внесок і поправку, пов'язану з надлишковою ентропією атомного пакування, у показнику експоненти, тоді як $Z \approx 2 \cdot 10^{-6}$ є емпіричним передекспоненціальним множником [19]. Температура плавлення сплаву оцінюється за правилом сумішей:

$$T_m = \sum_{i=1}^n c_i T_{m,i}, \quad (22)$$

де $T_{m,i}$ – температура плавлення i -го компонента. Ефективна в'язкість $\eta(T_m)$ обчислюється з використанням топологічно залежного множника, що відповідає певному типу кристалічної ґратки.

Чисельні розрахунки виконувалися з використанням табличних характеристик елементів, даних про в'язкість і параметрів бінарної взаємодії, наведених у літературі. Температури плавлення, молярні об'єми, атомні радіуси та інші характеристики елементів взято з [6, 28]. В'язкості елементів та їхні температурні залежності оцінювали з використанням даних, наведених у роботі Баттеццаті та Гріра [29] і в довіднику Смітєлса [28]. Атомно-розмірні параметри й параметри ентальпії змішування, використані в поправці на здатність до аморфізації, ґрунтувалися на табличних даних і емпіричних критеріях Такеучі та Іноуе [20], а також на узагальнених даних щодо фазової стабільності багатокомпонентних концентрованих сплавів, наведених Міраклем і Сеньковим [6].

Для заданого складу сплаву критична швидкість охолодження обчислюється окремо для конкурентних шляхів кристалізації, що ведуть до утворення ОЦК-, ГЦК- та, у разі потреби, ГЦУ-подібних структур. Кінетично домінуючим вважається шлях кристалізації з найбільшим розрахованим значенням R_c . Така інтерпретація впливає з фізичного змісту R_c : для пригнічення шляху кристалізації, який легше реалізується за певних температурних умов, потрібна вища швидкість охолодження.

Запропонований критерій відрізняється від рівноважних правил фазової стабільності. Статичні термодинамічні або електронні параметри визначають фази, сприятливі за рівноважних або близьких до рівноважних умов, тоді як запропонований кінетичний критерій визначає шлях кристалізації, який найважче пригнітити під час швидко-

го тепловідведення. Тому метастабільна структура може стати кінетично переважною, якщо відповідний шлях кристалізації характеризується найнижчим ефективним кінетичним бар'єром на стадії зародження.

Близькі значення R_c для різних можливих структур свідчать про сильну кінетичну конкуренцію. У таких випадках незначні зміни локального складу, температурного градієнта, швидкості охолодження або розподілу центрів зародження можуть змінити послідовність кристалізації та призвести до багатофазного або структурно неоднорідного твердіння. З іншого боку, якщо фактична швидкість охолодження перевищує критичні швидкості охолодження для всіх розглянутих кристалічних шляхів, кристалізація може бути пригнічена й утворюватиметься аморфний стан за умови, що склад сплаву також відповідає вимогам аморфізації.

Модель призначена насамперед для оцінювання кінетичної конкуренції між шляхами кристалізації, що приводять до утворення простих твердих розчинів з ОЦК-, ГЦК- і ГЦУ-подібними структурами. У її поточному вигляді модель явно не враховує утворення інтерметалідних сполук зі складними кристалічними структурами, які не є простими похідними ОЦК- або ГЦК-ґраток, зокрема топологічно щільноупакованих фаз, до яких належать фази Лавеса й σ -фази. Тому прогнозоване домінування певного шляху кристалізації слід інтерпретувати як кінетичну перевагу відповідної простої ґратки на ранній стадії кристалізації, а не як повний опис кінцевого фазового складу сплаву.

3. Результати та обговорення

3.1. Порівняння з експериментальними й розрахунковими даними

Для перевірки моделі її прогнози було зіставлено з експериментальними й розрахунковими даними, отриманими в наших попередніх дослідженнях швидкозагартованих і тонкоплівкових багатокомпонентних сплавів [12–14, 32, 33]. Розглянуті приклади ілюструють випадки, коли тип ґратки, що має кінетичну перевагу, відрізняється від прогнозованого за критерієм концентрації валентних електронів, а також кінетичне пригнічення фазового розділення та конкурентну багатофазну кристалізацію.

Для кожного вибраного складу критичні швидкості охолодження для шляхів кристалізації, що ведуть до утворення ОЦК-, ГЦК- та, у разі потреби, ГЦУ-подібних структур, порівнювали з використанням сформульованого вище кінетичного критерію фазового відбору. Шлях кристалізації з найбільшим значенням R_c розглядався як кінетично домінуючий, тоді як близькі значення R_c для різних структур інтерпретувалися як ознака конкурентної кристалізації.

Перший приклад стосується конкуренції між статичним електронним критерієм і кінетичним ранжуванням шляхів кристалізації. Концентрація валентних електронів (VEC) є одним із найпоширеніших параметрів для оцінювання переважного типу ґратки в багатокомпонентних сплавах. У багатьох системах на основі перехідних металів високі значення VEC пов'язують зі стабілізацією ГЦК-структури, тоді як нижчі значення VEC сприяють утворенню ОЦК-подібних структур. Однак цей критерій орієнтований переважно на рівноважний стан і явно не враховує кінетичних обмежень під час швидкого твердіння.

Це обмеження ілюструється порівнянням базового сплаву CuFeMnNi зі сплавом $Al_{0,5}CuFeNiSi_{0,25}$, що містить Al і Si. Для CuFeMnNi розраховане значення VEC дорівнює 9,0, що узгоджується з традиційним прогнозом стабілізації ГЦК-структури. Кінетична модель дає $R_c^{FCC} = 5,786 \cdot 10^8$ K/c і $R_c^{BCC} = 3,57 \cdot 10^8$ K/c, що вказує на кінетичне домінування шляху кристалізації, який веде до утворення ГЦК-структури. Цей результат узгоджується з експериментально встановленим однофазним ГЦК-станом швидкозагартованих зразків.

Інша поведінка спостерігається для $Al_{0,5}CuFeNiSi_{0,25}$. Значення VEC цього сплаву дорівнює 8,4, що все ще відповідає області, в якій очікується переважне утворення ГЦК-структури. Однак розрахована критична швидкість охолодження для ОЦК-подібного шляху, $R_c^{BCC} = 3,89 \cdot 10^7$ K/c, перевищує відповідне значення для ГЦК-подібного шляху, $R_c^{FCC} = 3,344 \times 10^7$ K/c. Таким чином, кінетична модель передбачає відхилення від типу ґратки, очікуваного за критерієм VEC. Цей результат можна пояснити сукупним топологічним впливом Al і Si, які змінюють розподіл атомних розмірів та ефективну в'язкість, пов'язану з різними локальними структурними конфігураціями.

Експериментально встановлено, що швидкозагартований сплав $Al_{0,5}CuFeNiSi_{0,25}$ містить як ГЦК-, так і ОЦК-споріднені фази. Наявність ОЦК-фракції узгоджується з передбаченою кінетичною перевагою ОЦК-подібного шляху кристалізації. Це порівняння показує, що в сплавах, які містять сильні топологічні модифікатори, кінетична доступність відповідного шляху на стадії зародження може переважати над типом ґратки, прогнозованим лише за значенням VEC.

Друга група прикладів стосується сплавів, у яких додатні ентальпії змішування сприяють фазовому розділенню. У багатокомпонентних сплавах, що містять такі пари елементів, як Cu–Fe та Cu–Cr, рівноважне або близьке до рівноважного твердіння зазвичай супроводжується перерозподілом компонентів і утворенням вторинних фаз. За умов швидкого твердіння ступінь пригнічення цієї тенденції залежить від співвідношення між кінетикою зародження та часом, доступним для дифузії.

Така поведінка ілюструється збагаченням Fe сплавом $Fe_5CrCuNiMnSi$ та збагаченням Cu сплавом $Cu_5CrFeMnNiSi$. Для $Fe_5CrCuNiMnSi$ за умов повільного охолодження спостерігається макроскопічна ліквідація. Кінетична модель дає $R_c^{FCC} = 2,124 \cdot 10^7$ K/c і $R_c^{BCC} = 1,387 \cdot 10^7$ K/c, що вказує на кінетичне домінування ГЦК-подібного шляху кристалізації. Після сплет-гартування в сплаві формується пересичений ГЦК-твердий розчин із параметром ґратки $a = 0,3615$ нм. Така поведінка узгоджується з кінетичним пригніченням фазового розділення: швидке охолодження пригнічує макроскопічний перерозподіл компонентів і обмежує ріст рівноважних вторинних фаз.

Для $Cu_5CrFeMnNiSi$ розраховані значення є вищими й відносно близькими: $R_c^{FCC} = 1,271 \times 10^8$ K/c і $R_c^{BCC} = 8,406 \cdot 10^7$ K/c. ГЦК-подібний шлях залишається кінетично переважним, однак ОЦК-подібний шлях також є достатньо конкурентним. Така конкуренція відповідає експериментально встановленій багатофазній структурі швидкозагартованого сплаву, яка містить ГЦК-матрицю з параметром ґратки $a = 0,3649$ нм та ОЦК-споріднені виділення, представлені двома фазами типу B2 з параметрами ґратки $a = 0,2889$ нм і $a = 0,2823$ нм.

Порівняння цих двох систем демонструє практичну межу кінетичного пригнічення фазового розділення. Коли один шлях кристалізації явно до-

мінує, швидке твердіння може стабілізувати пересичений твердий розчин навіть у сплавах із термодинамічною здатністю до фазового розділення. Якщо конкурентні шляхи мають близькі критичні швидкості охолодження, залишкові хімічні рушійні сили та локальні флуктуації складу можуть сприяти утворенню вторинних фаз. У такому випадку результати моделі слід інтерпретувати як ознаку ймовірної конкурентної кристалізації, а не як однозначний прогноз однофазного стану.

3.2. Аморфізація та обмеження моделі

Наступна група прикладів стосується сплавів, розташованих поблизу межі між утворенням аморфного стану й кристалізацією. Такі системи є корисними для оцінювання ролі поправки на схильність до аморфізації, оскільки вони містять елементи, які зазвичай сприяють утворенню аморфного стану, однак їхня фактична поведінка залежить від співвідношення між термодинамічною фрустрацією, атомно-розмірною невідповідністю та локальною хімічною спорідненістю.

Nb-вмісний сплав $\text{FeCo}_{0,854}\text{Nb}_{0,146}\text{NiB}_{0,7}\text{Si}_{0,3}$ характеризується топологічними й термодинамічними чинниками, що істотно сприяють аморфізації. Значна атомно-розмірна невідповідність, зумовлена наявністю Nb, у поєднанні з B і Si збільшує фрустрацію атомного пакування та посилює здатність сплаву до аморфізації. У моделі ці чинники зумовлюють високе значення GFA_{index} і, відповідно, значення коригувального множника F_{GFA} , близьке до одиниці. Розрахована критична швидкість охолодження є низькою, $R_c \approx 3,854 \cdot 10^2$ K/с, що узгоджується з експериментально встановленим утворенням аморфної фази після швидкого твердіння.

Інша поведінка спостерігається в разі заміни Nb на Be у сплаві $\text{FeCoNiB}_{0,7}\text{Si}_{0,3}\text{Be}$. Хоча цей сплав також містить B і Si, така заміна змінює співвідношення термодинамічних і топологічних чинників. Індекс здатності до аморфізації зменшується, а значення коригувального множника відповідно зростає. У результаті критична швидкість охолодження для домінуючого шляху кристалізації збільшується до $R_c \approx 1,04 \cdot 10^4$ K/с. Експериментально встановлено, що швидкозагартований сплав кристалізується з утворенням упорядкованої ОЦК-спорідненої фази типу B2 та вторинних

боридів. Отже, модель відтворює тенденцію, згідно з якою Be-вмісний сплав має нижчу здатність до аморфізації, ніж Nb-вмісна композиція.

Цей приклад також ілюструє важливе обмеження макроскопічного підходу. Модель описує кристалізацію за допомогою усереднених термодинамічних і топологічних параметрів та величин, пов'язаних із в'язкістю. Вона не враховує хімічно специфічні кластери ближнього порядку в розплаві. У системах із сильною локальною хімічною спорідненістю такі кластери можуть бути ефективними структурними попередниками впорядкованих фаз або боридів і зменшувати ефективний бар'єр зародження сильніше, ніж це враховується макроскопічним описом, заснованим на в'язкості.

Додаткову перевірку кінетичного ранжування забезпечують результати атомістичного молекулярно-динамічного моделювання найраніших стадій структурного впорядкування під час тонкоплівкового осадження. Таке моделювання дає безпосередню інформацію про короткоживучі зародки й локальні процеси впорядкування за істотно нерівноважних умов, коли експериментальне виявлення перших подій кристалізації є надзвичайно складним. Для перевірки стійкості кінетичного підходу розглянуто два різні випадки тонкоплівкового осадження.

Перший випадок стосується еквіатомного сплаву AlCoCuFeNi , для якого прогноз за критерієм концентрації валентних електронів відрізняється від нерівноважного структурного впорядкування, що спостерігається під час осадження. Згідно з традиційним критерієм VEC, цей сплав має $VEC \approx 8,2$, що вказує на стабілізацію ГЦК-структури. Однак кінетична модель передбачає іншу послідовність впорядкування. Розрахована критична швидкість охолодження для ОЦК-подібного шляху становить $R_c^{\text{BCC}} = 4,69 \cdot 10^7$ K/с, тоді як для ГЦК-подібного шляху вона є нижчою, $R_c^{\text{FCC}} = 3,96 \cdot 10^7$ K/с. Отже, макроскопічна модель передбачає кінетичний пріоритет ОЦК-подібного шляху на початковій стадії структурного впорядкування.

Цей прогноз узгоджується з результатами атомістичного молекулярно-динамічного моделювання надшвидкого нерівноважного росту під час осадження тонких плівок AlCoCuFeNi [32]. Моделювання показує, що на початкових стадіях росту плівки переважно формуються ОЦК-подібні кла-

стери на межі з підкладкою. У міру продовження осадження та збільшення товщини плівки накопичені локальні напруження, а також хімічні й атомно-розмірні спотворення сприяють частковій структурній перебудові. У результаті плівка переходить до неоднорідного багатофазного стану, що містить сильно дефектні ГЦК- і ГЦУ-подібні області разом зі збереженими ОЦК-подібними доменами.

Другий випадок стосується динамічних змін локального складу під час осадження еквіатомного сплаву CoCrFeMnNi на підкладку з Al [33]. Для номінального складу CoCrFeMnNi як традиційні статичні критерії, так і запропонована кінетична модель передбачають домінування ГЦК-подібного шляху. Проте результати молекулярно-динамічного моделювання показують, що перші наночастиці плівки можуть кристалізуватися з утворенням ОЦК-подібної структури. Це позірне протиріччя усувається, якщо врахувати локальні зміни складу поблизу підкладки. На початковій стадії осадження атоми Al із підкладки дифундують у плівку, що росте, локально підвищуючи концентрацію Al . Повторний розрахунок кінетичних параметрів для такого локального складу, збагаченого Al , зумовлює помітне збільшення R_c^{BCC} і забезпечує тимчасову кінетичну перевагу ОЦК-подібного шляху. У міру збільшення товщини плівки й зниження концентрації Al до значення, близького до номінального складу CoCrFeMnNi , кінетична перевага знову зміщується в бік ГЦК-подібного шляху.

Узгодження між макроскопічним кінетичним ранжуванням і послідовностями структурного впорядкування, встановленими за допомогою атомістичного моделювання як для сталого, так і для динамічно змінюваного локального складу, підтверджує обґрунтованість основного припущення запропонованої моделі. За істотно нерівноважних умов перший структурний стан визначається кінетичним пріоритетом на стадії зародження, а не лише рівноважною перевагою певного типу ґратки. Результати атомістичного моделювання також показують, що запропонована макроскопічна модель є чутливою до локального хімічного середовища та може бути використана для визначення домінуючого раннього шляху кристалізації за умови, що в розрахунку використовується відповідний локальний склад.

У сукупності розглянуті приклади показують, що модель є найбільш надійною для оцінювання кінетичної конкуренції між шляхами кристалізації, що ведуть до утворення простих твердих розчинів з ОЦК-, ГЦК- і ГЦУ-подібними структурами на ранніх стадіях твердіння. Тому її прогнози слід інтерпретувати насамперед як визначення кінетичної переваги відповідних шляхів кристалізації. У поточному вигляді модель явно не описує перерозподіл компонентів, дифузію на великі відстані, хімічно специфічний ближній порядок або утворення інтерметалідних сполук зі складними кристалічними структурами, які не є простими похідними ОЦК- чи ГЦК-ґраток, зокрема топологічно щільноупакованих фаз, до яких належать фази Лавеса та σ -фази.

Ці обмеження визначають область застосування запропонованого підходу. Модель призначена для оцінювання тенденцій кінетичного фазового відбору на ранніх стадіях кристалізації за умов швидкого охолодження. У системах, де локальна хімічна спорідненість істотно впливає на фазовий відбір, подальше вдосконалення моделі має передбачати введення параметрів, які описують хімічний ближній порядок, фазово-специфічний перерозподіл компонентів і зародження за участю локально хімічно або структурно впорядкованих областей.

4. Висновки

Сформульовано напівемпіричну кінетичну модель фазової селекції у швидкозагартованих багатокомпонентних концентрованих сплавах. На відміну від статичних термодинамічних та електронних критеріїв, запропонований підхід розглядає фазоутворення як кінетичну конкуренцію між альтернативними шляхами кристалізації. Критична швидкість охолодження використовується як кількісний критерій для ранжування кінетичного пріоритету шляхів кристалізації, що ведуть до утворення ОЦК-, ГЦК- та ГЦУ-подібних структур.

Особливістю моделі є включення топологічно залежної поправки до в'язкості в критерій критичної швидкості охолодження. Ця поправка враховує відмінності в локальному атомному пакуванні, пов'язані з різними простими типами кристалічних ґраток. Для усунення нефізичної розривності, що виникає у вихідному кусково-заданому топологічному множнику для ОЦК-структури по-

близу критичного порога атомно-розмірної невідповідності, введено згладжений ОЦК-множник на основі вагових функцій гіперболічного тангенса. Запропонована регуляризація стабілізує розрахунок ефективної в'язкості та зменшує штучні стрибки розрахованих критичних швидкостей охолодження.

Додатковим оригінальним елементом моделі є коригувальний множник F_{GFA} , що враховує схильність сплаву до аморфізації та ґрунтується на індексі $\text{GFA}_{\text{index}}$. Ця поправка відображає той факт, що ефективна аморфізація потребує одночасної термодинамічної та топологічної фрустрації. Використання згладжених порогових функцій забезпечує неперервний перехід між сплавами з низькою та високою здатністю до аморфізації та запобігає заниженню критичної швидкості охолодження для сплавів із низькою здатністю до аморфізації.

Порівняння з раніше опублікованими експериментальними та розрахунковими даними показує, що модель відтворює основні тенденції фазової селекції за умов швидкого гартування та нерівноважного тонкоплівкового осадження. До них належать випадки, коли кінетично переважний тип ґратки відрізняється від прогнозованого за критерієм концентрації валентних електронів, кінетичне пригнічення фазового поділу в системах із додатними ентальпіями змішування, конкурентна багатофазна кристалізація, а також різна поведінка сплавів із високою та низькою здатністю до аморфізації.

Запропонована модель дає змогу оцінювати кінетичну конкуренцію між шляхами кристалізації та визначати ймовірний кінетично домінуючий шлях на ранніх стадіях твердіння. Тому її слід розглядати як засіб визначення початкових тенденцій кристалізації, а не як повний опис кінцевого фазового складу сплаву. У системах, де істотну роль відіграють перерозподіл компонентів, хімічний ближній порядок або утворення складних інтерметалічних фаз, результати моделі мають доповнюватися термодинамічним, атомістичним або експериментальним аналізом.

1. J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chang. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes. *Adv. Eng. Mater.* **6**, 299 (2004).

2. B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Mater. Sci. Eng. A* **375–377**, 213 (2004).
3. K. Biswas, N.P. Gurao, T. Maiti, R.S. Mishra. *High Entropy Materials: Processing, Properties, and Applications* (Springer Nature Singapore, 2022) [ISBN: 978-981-19-3919-8].
4. H. Xiang, F.-Z. Dai, Y. Zhou. *High-Entropy Materials: From Basics to Applications* (Wiley-VCH, 2023) [ISBN: 978-3-527-35035-3].
5. *Functional High Entropy Alloys and Compounds*. Edited by Y. Zhang, Y. Yao, H. Liu (Wiley-VCH, 2025) [ISBN: 978-3-527-35437-5].
6. D.B. Miracle, O.N. Senkov. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Mater.* **122**, 448 (2017).
7. W. Zhijun, S. Guo, C.T. Liu. Phase selection in high-entropy alloys: from nonequilibrium to equilibrium. *JOM: the journal of the Minerals, Metals & Materials Society* **66**, 1966 (2014).
8. J. Kitagawa, H. Ueta, Y. Watanabe, T. Seki, Y. Mizuguchi, T. Nishizaki. Superconducting properties of eutectic high-entropy alloy superconductor NbScTiZr. *Mater. Today Commun.* **40**, 109690 (2024).
9. Yu.M. Koval, V.S. Filatova, V.V. Odnosum, O.A. Shchetskyi, G.S. Firstov. Elasticity at martensitic inelastic behaviour for industrial NiTi, CuAlMn and novel high-entropy TiZrHfCoNiCu shape-memory alloys. *Metallifiz. Noveishie Tekhnol.* **47**, 1281 (2025).
10. M. Nahavandian, E. Aydogan, J. Byggmästar, M.A. Tunes, O. El-Atwani, E. Martinez. Design kinetic parameters for improved resilience of materials under irradiation. *Mater. Des.* **257**, 114419 (2025).
11. L. Zhang, L. Banko, W. Schuhmann, A. Ludwig, M. Stricker. Composition-property extrapolation for compositionally complex solid solutions based on word embeddings. *Digit. Discovery* **4**, 1578 (2025).
12. O.I. Kushnerov, S.I. Ryabtsev, P.O. Galagan, V.F. Bashev. Experimental validation of semi-empirical parameters for phase prediction in rapid-quenched and as-cast high-entropy alloys. *J. Phys. Electron.* **33**, 22 (2025).
13. O.I. Kushnerov, V.F. Bashev. Structure and physical properties of cast and splat-quenched $\text{CoCr}_{0.8}\text{Cu}_{0.64}\text{FeNi}$ high entropy alloy. *East Eur. J. Phys.* **3**, 43 (2021).
14. O.I. Kushnerov, S.I. Ryabtsev, V.F. Bashev. Metastable states and physical properties of Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloy thin films. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **750**, 135 (2023).
15. V.A. Dekhtyarenko, V.K. Nosenko, V.V. Kyrylchuk, A.V. Nosenko, O.M. Semyrga, I.K. Yevlash, V.I. Bondarchuk. Amorphous alloys as a promising class of functional materials. Pt. 1: Manufacturing methods, structure, physical and mechanical properties. *Prog. Phys. Met.* **26**, 598 (2025).

16. V. Girzhon, V. Yemelianchenko, O. Smolyakov. High entropy coating from AlCoCrCuFeNi alloy, obtained by laser alloying. *Acta Metall. Slovaca* **29**, 44 (2023).
17. V.V. Girzhon, V.V. Yemelianchenko. Obtaining high-entropy alloys by the laser alloying method: experimental results and theoretical calculations. *Prog. Phys. Met.* **26**, 727 (2025).
18. X. Yang, Y. Zhang. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys. *Mater. Chem. Phys.* **132**, 233 (2012).
19. A. Takeuchi, A. Inoue. Quantitative evaluation of critical cooling rate for metallic glasses. *Mater. Sci. Eng. A* **304–306**, 446 (2001).
20. A. Takeuchi, A. Inoue. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element. *Mater. Trans.* **46**, 2817 (2005).
21. D.R. Uhlmann. A kinetic treatment of glass formation. *J. Non-Cryst. Solids* **7**, 337 (1972).
22. H.A. Davies, J. Aycote, and J.B. Hull. The kinetics of formation and stabilities of metallic glasses. *Scr. Metall.* **8**, 1179 (1974).
23. G. Shao, P. Tsakirooulos. Prediction of phase selection in rapid solidification using time dependent nucleation theory. *Acta Metall. Mater.* **42**, 2937 (1994).
24. V.V. Girzhon, V.V. Yemelianchenko, O.V. Smolyakov, A.S. Razzokov. Analysis of structure formation processes features in high-entropy alloys of Al–Co–Cr–Fe–Ni system during laser alloying. *Results Mater.* **15**, 100311 (2022).
25. C. Chattopadhyay, A. Prasad, B.S. Murty. Phase prediction in high entropy alloys – a kinetic approach. *Acta Mater.* **153**, 214 (2018).
26. M. Dufanets, V. Sklyarchuk, Yu. Plevachuk. Structure-sensitive properties of Cu-based binary subsystems of high-entropy Bi–Cu–Ga–Sn–Pb alloy. *Ukr. J. Phys.* **65**, 1089 (2020).
27. I. Budai, M.Z. Benkő, G. Kaptay. Comparison of different theoretical models to experimental data on viscosity of binary liquid alloys. *Mater. Sci. Forum* **537–538**, 489 (2007).
28. *Smithells Metals Reference Book*. 8th ed. Edited by W.F. Gale, T.C. Totemeier (Butterworth-Heinemann, 2004) [ISBN: 978-0-7506-7509-3].
29. L. Battezzati, A.L. Greer. The viscosity of liquid metals and alloys. *Acta Metall.* **37**, 1791 (1989).
30. Y. Zhang, Y.J. Zhou, J.P. Lin, G.L. Chen, P.K. Liaw. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys. *Adv. Eng. Mater.* **10**, 534 (2008).
31. G.A. Mansoori, N.F. Carnahan, K.E. Starling, T.W. Leland. Equilibrium thermodynamic properties of the mixture of hard spheres. *J. Chem. Phys.* **54**, 1523 (1971).
32. O.I. Kushnerov, V.F. Bashev, S.I. Ryabtsev. Deposition and growth of the AlCoCuFeNi high-entropy alloy thin film: Molecular dynamics simulation. *Springer Proc. Phys.* **263**, 419 (2021).
33. O.I. Kushnerov, S.I. Ryabtsev, V.F. Bashev. Molecular dynamic simulation of multicomponent CoCrFeNiMn high-entropy alloy thin film deposition. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **769**, 762 (2025).

Одержано 09.07.26

O.I. Kushnerov, S.I. Ryabtsev, V.F. Bashev

SEMI-EMPIRICAL KINETIC MODEL FOR PHASE SELECTION IN RAPIDLY SOLIDIFIED MULTICOMPONENT CONCENTRATED ALLOYS

A semi-empirical kinetic model is formulated for phase selection in multicomponent concentrated alloys under rapid-solidification conditions. The proposed approach is based on the critical cooling rate required to suppress competing crystallization pathways and combines topology-dependent ranking of crystallization pathways leading to BCC-, FCC-, and HCP-like structures with a correction accounting for glass-forming ability. The model includes a topology-dependent correction to the effective melt viscosity and a continuous glass-forming ability correction factor based on mixing enthalpy, excess entropy, and atomic-size mismatch. Comparison with experimental and computational data shows that the proposed kinetic phase-selection criterion identifies cases in which the kinetically preferred lattice type differs from that predicted by the valence electron concentration criterion, describes kinetic suppression of phase separation, and reveals competitive multiphase crystallization. The model also distinguishes between alloys with high and low glass-forming ability. The proposed model enables evaluation of kinetic competition between crystallization pathways and identification of the probable kinetically dominant pathway in rapidly solidified multicomponent alloys.

Keywords: multicomponent concentrated alloys, high-entropy alloys, rapid solidification, critical cooling rate, phase selection, melt viscosity, glass-forming ability, kinetic model.