## **Opis termodynamiczny**

Podstawowym parametrem służącym do opisu HEA jest entropia, jednak jej wpływ na stabilizację stopu nie powinien być przeceniany. Entropia mieszania dla N składników mieszanych losowo jest reprezentowana równaniem [38]:

, (1)

gdzie xi jest ułamkiem molowym składnika *i*, R stałą gazową (=8,314 J K-1 mol-1). Z równania wynika, iż dla stopów o równym udziale składników entropia osiąga maksymalną wartość, zatem HEA o równym stosunku atomowym osiągają wyższą entropię mieszania niż konwencjonalne stopy [19].

Do przewidywania spontaniczności procesu formułuje się entalpię swobodną Gibbsa. W przypadku układu stopowego wyrażenie opisujące zależność entalpii swobodnej Gibbsa zaproponowane przez Takeuchi i innych [21] zakłada, że dla układu wieloskładnikowego różnica energii pomiędzy stanem stałym a ciekłym jest proporcjonalna do energii mieszania fazy ciekłej:

(2)

Jeżeli faza charakteryzuje się najniższą entalpią swobodną Gibbsa jej powstanie w czasie zestalenia stopu będzie najbardziej prawdopodobne, jednak nie jest możliwe obliczenie ΔG wszystkich możliwych form [19].

Okazuje się, że oraz odrywają inne role w czasie zestalania roztworu, a ich stosunek stosuje się do szacowania zdolności powstawania stopu. Im bardziej ujemna wartość , tym większa siła oddziaływań między elementami stopu. Bardziej dodatnia wartość oznacza słabszą mieszalność elementów w ciekłym stopie, co może prowadzić do segregacji składników. Im większa wartość bezwzględna entalpii mieszania, tym trudniej otrzymać stałą postać roztworu [19]. Dopiero gdy wartość jest bliska zeru możliwe jest trwałe, losowe rozprowadzenie elementów w fazie stałej (układ regularny), jednak takie układy stanowią jedynie 11% spośród 1176 zbadanych par metalicznych. Idealne układy występują jeszcze rzadziej – 4%. Przedstawione wyniki dotyczą stanu ciekłego – przewiduje się, że liczby te są jeszcze niższe dla stanu stałego [45].

Trudno otrzymać eksperymentalne wyniki entalpii mieszania. mieszania par składników może być przybliżana metodą Miedema. Wartości entalpii mieszania par metali można wykorzystać do szacowania entalpii dla n-komponentów zgodnie z równaniem:

(3)

gdzie jest entalpią mieszania ciekłych składników A i B, ci oraz cj są udziałami składnika *i* oraz *j*.

Poza wartością entalpii mieszania należy uwzględnić wartość , która w układach wieloskładnikowych jest zawsze dodatnia. Wysoka wartość entropii zgodnie z równaniem (2) powoduje obniżenie wartości , co powoduje zwiększenie losowości ułożenia elementów stopu oraz zmniejszenie stopnia segregacji cząstek. Znaczenie wartości entropii mieszania rośnie wraz z temperaturą. Wartość może być używana do oceny siły napędowej tworzenia stopu [19].

Do projektowania stopów wysokoentropowych reguły stosowane do regularnych stopów nie mogą być bezpośrednio zastosowane. Obecnie stosuje się szereg parametrów empirycznych dla stopów n-składnikowych nawiązujących do zasad Hume-Rothery’ego. Pierwszą z nich jest nawiązujący do wyżej opisanych entalpii i entropii mieszania parametr Ω:

(4)

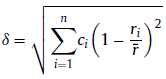
gdzie jest temperaturą topnienia n-elementowego stopu liczona jako:

(5)

gdzie jest udziałem składnika *i*, natomiast jego temperaturą topnienia.

Parametr Ω używany jest do szacowania zdolności do utworzenia stopu wysokoentropowego o zadanym składzie. Wartości Ω > 1 oznacza wyższą wartość entropii niż entalpii co sprzyja tworzeniu stopu. Jeżeli wartość Ω < 1, stanowi większy wkład w równaniu (2), co sprzyja negatywnemu zjawiskowi segregacji i nierównomiernemu rozłożeniu atomów w stopie [19].

Drugim parametrem nawiązującym do różnic w rozmiarach promieni atomowych w n-składnikowych stopie jest parametr δ:

 (6)

gdzie ci jest udziałem składnika *i*, ri promieniem atomu *i*, wartością średnich promieni atomowych.