

PACS numbers: 05.10.Ln, 05.70.Ce, 65.40.De, 65.40.gd, 81.30.Bx, 81.30.Kf, 82.60.-s

Термодинамічне моделювання структурних перетворень у високоентропійних стопах NiTiCoCuZrHf

О. Б. Мельник, А. Б. Шевченко, О. В. Олійник

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

Композиції для високоентропійних стопів (ВЕС), що містять елементи Ni, Ti, Co, Cu, Zr, Hf, розглянуто з використанням термодинамічного підходу в рамках напівемпіричної теорії Мієдеми. Розраховано склади стопів з мінімальною Гіббсовою вільною енергією, які будуть перебувати у формі однофазних стійких твердих розчинів. Встановлено, що стехіометрія однофазних стійких твердих розчинів буде істотно відрізнятися від еквімолярної, а еквіатомні ВЕС будуть багатофазними. Оцінено параметри мартенситних перетворень й виявлено кореляцію їх з експериментальними даними. Одержані результати використано для інтерпретації еластокалоричного ефекту в системах, що досліджувалися.

The compositions for high-entropy alloys containing Ni, Ti, Co, Cu, Zr, Hf elements are considered using a thermodynamic approach within the framework of the semi-empirical Miedema's theory. The compositions of alloys with the minimum Gibbs free energy, which will be in the form of single-phase stable solid solutions, are calculated. As found, the single-phase stable solid solutions will differ significantly from the equimolar stoichiometry, and the equiatomic high-entropy alloys will be multiphase. The parameters of martensitic transformations are estimated, and their correlation with experimental data is revealed. The obtained results are used to interpret the elastocaloric effect in the studied systems.

Ключові слова: високоентропійні стопи, твердий розчин, Гіббсова енергія, мартенситні перетворення.

Key words: high-entropy alloys, solid solution, Gibbs energy, martensitic transformations.

(Отримано 6 листопада 2023 р.)

1. ВСТУП

Відомо, що фазові переходи першого роду, що виникають внаслідок прикладання або видалення зовнішнього поля [1, 2], викликають калоричні ефекти через різницю ентальпій між початковою та кінцевими фазами. Було виявлено, що стопи з пам'яттю форми виявляють великий еластокалоричний ефект, коли вони піддаються мартенситному перетворенню, викликаному зовнішнім одновісним напруженням.

Стопи на основі Ni–Ti з ефектом пам'яті форми широко використовуються як еластокалоричні матеріали для охолоджувальних систем, оскільки вони мають великий тепловий ефект (> 20 кДж/кг) і малу механічну роботу для його активації [3, 4]. Бінарні Ni–Ti мають високі еластокалоричні властивості, які можуть поліпшуватися шляхом розробки багатокомпонентних систем на їхній основі [5, 6]. Одним з чинників пошуку таких матеріалів може бути більший стрибок ентропії, який характерний для високоентропійних стопів (ВЕС). У ВЕС NiTiCoCuZrHf було експериментально виявлено мартенситні перетворення з еластокалоричним ефектом, які супроводжуються пам'яттю форми [7, 8]. Для цих матеріалів важливим напрямом поліпшення властивостей є оптимізація складу, який впливає на фазову однорідність і стабільність системи.

У якості ВЕС, як правило, розглядаються багатокомпонентні системи (≥ 5), які можуть перебувати у формі твердих розчинів, інтерметалідів або стекол із близьким до еквіатомного складом. Багатокомпонентний ВЕС буде перебувати у стані однофазного твердого розчину (ТР) з енергією, нижчою за відповідні багатофазні гетерогенні системи за рахунок зростання ентропії, що викликає зменшення Гіббсової вільної енергії, яка характеризує термодинамічну стабільність системи.

ТР перебуватиме в стані стабільної рівноваги, якщо він має найменшу Гіббсову вільну енергію

$$\Delta G_{ss} = \Delta H_{ss} - T\Delta S,$$

де ΔG_{ss} — зміна Гіббсової вільної енергії для ТР, ΔH_{ss} — ентальпія утворення ТР, ΔS — зміна ентропії, а T — температура під час змішання елементів.

Фаза з найменшою Гіббсовою вільною енергією ΔG є найбільш стабільною за температури T .

На ентропію впливають конфігураційні, електронні, магнетні та коливні ефекти.

У більшості випадків домінує конфігураційний (через змішання) внесок ΔS_{mix} . Для випадку регулярного розчину

$$\Delta S_{\text{mix}} = -k \sum_{i=1}^n c_i \ln(c_i), \quad (1)$$

де ΔS_{mix} — зміна ентропії змішання, c_i — атомовою доля i -го елемента, k — Больцманова стала.

Відповідно до (1), найбільшу ентропію змішання матимуть стопи зі складом, близьким до еквіатомного.

Склад стабільних однофазних твердих розчинів може відрізнятися від еквіатомного через додаткові ентальпійні внески. Тому, щоб знайти склади стабільних однофазних ТР, які містять елементи Ni, Ti, Co, Cu, Zr, Hf, ми знаходимо мінімум Гіббсової енергії по концентрації. Для досліджуваних систем нами визначаються деякі термодинамічні параметри можливого мартенситного перетворення, які важливі для інтерпретації еластокалоричного ефекту в них.

2. МОДЕЛЮВАННЯ

Було проведено термодинамічне дослідження задля прогнозування стабільної фази ТР для досліджуваних систем. Ґрунтуючись на напівемпіричній теорії Мієдеми [9, 10], для ентальпії утворення твердого розчину (ΔH_{ss}) маємо:

$$\Delta H_{ss} = \Delta H_{\text{mix}} + H_{el} + \Delta H_{str}, \quad (2.1)$$

де ΔH_{mix} — ентальпія хемічного змішання, ΔH_{el} — ентальпія пружних спотворень, ΔH_{str} — структурна ентальпія.

ΔH_{mix} є хемічним внеском через різницю в енергії атомів у початковому стані та станах змішання. ΔH_{el} — додаткова пружна енергія через невідповідність розмірів атомів. Формування розчину $3d$ -перехідних елементів може привести до трансформації одного типу ґратниці в інший і до відповідної зміни енергії ΔH_{str} .

Параметри для виразу (2.1) визначали наступним чином. Ентальпія змішання багатокомпонентного ТР, що складається з n елементів, становила [11]

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i,j=1 \atop i \neq j}^n c_i c_j \Omega_{ij}, \quad (2.2)$$

де Ω_{ij} — параметер, що характеризує взаємодію між елементами i та j регулярного розчину, $\Omega_{ij} = 4\Delta H_{\text{mix}}^{ij}$, c_i — атомовою частка i -го компонента, $\Delta H_{\text{mix}}^{ij}$ — ентальпія змішання для бінарного рідкого еквіатомного стопу. Значення $\Delta H_{\text{mix}}^{ij}$ взято з [12].

Енергія пружних спотворень у твердому розчині ΔH_{el} складає [13]

$$\Delta H_{el} = \sum_{i=1}^n c_i B_i \frac{(V_i(T) - V(T))^2}{2V_i(T)}. \quad (2.3)$$

Тут $V(T)$ — середній об'єм атома стопу, $V_i(T)$ — атомовий об'єм, а B_i — об'ємний модуль пружности твердого тіла з i -го елемента;

$$V_i(T) = V_{0i} (1 + 3\alpha_i (T - T_0)),$$

α_i — коефіцієнт лінійного розширення для i -го компонента, $T_0 = 293$ К;

$$V(T) = \frac{\sum_{i=1}^n c_i B_i V_i(T)}{\sum_{i=1}^n c_i B_i}.$$

Ефективну температуру топлення твердого розчину T_m розраховували як

$$T_m \approx \sum_{i=1}^n c_i T_m^i,$$

де T_m^i — температура топлення i -го елемента.

ΔH_{str} — структурна ентальпія цих твердих розчинів, що залежить від середньої кількості валентних електронів Z . Її розраховували як

$$Z = \sum_{i=1}^n c_i z_i,$$

де z_i — кількість валентних електронів для i -го елемента.

На основі емпіричних залежностей зміни ентальпії для ОЦК-, ГЦК- та ГЦП-кристалічних структур від Z [14] одержували $\Delta H_{str}(Z)$ для твердого розчину.

Гіббсову вільну енергію для ТР можна записати як

$$\begin{aligned} \Delta G_{ss}(c_i) = \\ = \sum_{i,j=1 \atop i \neq j}^n c_i c_j \Omega_{ij} + \sum_{i=1}^n c_i B_i \frac{(V_i(T_m) - V(T_m))^2}{2V_i(T_m)} + \Delta H_{str}(Z) - kT_m \sum_{i=1}^n c_i \ln(c_i). \end{aligned} \quad (2.4)$$

Процедура мінімізації ΔG_{ss} за концентрацією елементів здійснювалася методом Монте-Карло для знаходження складу стійких однофазних ТР. Значення констант α_i , V_{0i} , B_i , T_m^i , z_i у виразі (2.4)

взято з таблиць [15].

В рамках моделю Мієдеми для зміни ентальпії під час можливого мартенситного перетворення у ТР можна записати:

$$\Delta H^* = H_{str1}(Z) - H_{str2}(Z), \quad (2.5)$$

де ΔH^* — зміна ентальпії під час мартенситного перетворення, $H_{str1}(Z)$, $H_{str2}(Z)$ — величини енергій для двох самих низькоенергетичних структур із Z [14].

Деформацію через мартенситний перехід можна оцінити як

$$\varepsilon = \frac{V_m - V_a}{V_a} = \sqrt{\frac{2\Delta H^*}{\left[\sum_{i=1}^n c_i B_i\right] V(T)}}, \quad (2.6)$$

де V_m і V_a — атомові об'єми мартенситу й аустеніту відповідно.

3. РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

Результати розрахунків Гіббсової енергії зведено до таблиць для різних комбінацій елементів (у табл. 1 — для еквіатомних і близьких до них композицій, а у табл. 2 — для ТР з мінімальною Гіббсовою вільною енергією). Оптимізовані композиції ТР одержували для систем NiTiCoCuZrHf, NiTiCoZrHf, NiTiCuZrHf, TiCoCuZrHf. Їхній склад значно відрізняється від еквіатомного; це пояснюється впливом інших, крім ентропійного, чинників (ΔH_{mix_ss} , H_{el} , ΔH_{str}) у Гіббсову енергію.

Відмінності композицій проілюстровано концентраційними діаграмами Гіббсової вільної енергії для потрібних і псевдопотрібних систем стопів (рис. 1, 2).

Склади ТР з мінімальною Гіббсовою вільною енергією (табл. 2) відповідають стійким однофазним гомогенним системам, тоді як еквіатомні та близькі до них композиції (табл. 1) з максимальною конфігураційною ентропією будуть багатофазними. Це істотно впливає на фізичні властивості ВЕС, зокрема механічні.

Розглядувані ВЕС досліджувались експериментально в [8] на предмет мартенситних перетворень. Вони проявляють ефект пам'яті форми, що взагалі спостерігається для стопів, які містять Ni і Ti.

Нами було розраховано ряд термодинамічних параметрів для мартенситних перетворень, які можуть відбуватися в означених системах. Відповідні результати дано в табл. 3. Порівняємо дані значення з величинами, одержаними експериментально для окремих систем. Так, наприклад для стопу NiTi $\Delta H^* \approx 30$ кДж/кг [6], $\varepsilon \approx 5\%$ [16], що корелює з результатами нашого дослідження.

ТАБЛИЦЯ 1. Розраховані параметри ΔG_{ss} , ΔH_{mix} , ΔH_{el} , ΔH_{str} , ΔS_{mix} , Z , T_m для твердих розчинів з близьким до еквіатомного складом.

№	Стопи	ΔG_{ss} , кДж/моль	ΔH_{mix} , кДж/моль	ΔH_{el} , кДж/моль	ΔH_{str} , кДж/моль	ΔS_{mix} , Дж/(моль·К)	Z , ел.	T_m , К
1	NiTi	-17,165	-35,0	31,157	-2,75	5,763	7,0	1835
2	NiTiCo	-24,978	-28,00	23,410	-3,833	9,134	7,666	1812
3	NiTiCu	-21,357	-17,777	21,060	-9,3333	9,134	8,333	1676
4	NiTiZr	-12,496	-37,3333	52,154	-9,666	9,134	6,0	1932
5	NiTiHf	-2,486	-34,222	59,199	-9,666	9,134	6,0	2058
6	Ni _{16,67} Ti _{16,67} Co _{16,67} Cu _{16,67} Zr _{16,67} Hf _{16,67}	-6,626	-29,888	52,650	-1,916	14,898	7,0	1905
7	Ni ₂₅ Ti _{16,67} Co ₂₃ Zr _{16,67} Hf _{16,67}	-3,484	-38,333	56,360	3,499	13,212	6,75	1970
8	Ni ₂₅ Ti _{16,67} Cu ₂₃ Zr _{16,67} Hf _{16,67}	-5,526	-28,166	50,952	-4,500	13,212	7,25	1867
9	Ti _{16,67} Co ₂₅ Cu ₂₅ Zr _{16,67} Hf _{16,67}	4,231	-23,999	49,881	-1,500	13,212	7,00	1877

ТАБЛИЦЯ 2. Розраховані параметри ΔG_{ss} , ΔH_{mix} , ΔH_{el} , ΔH_{str} , ΔS_{mix} , Z , T_m для твердих розчинів з мінімальною Гібсовою енергією утворення.

№	Стопи	ΔG_{ss} , кДж/моль	ΔH_{mix} , кДж/моль	ΔH_{el} , кДж/моль	ΔH_{str} , кДж/моль	ΔS_{mix} , Дж/(моль·К)	Z , ел.	T_m , К
1	Ni _{49,3} Ti _{19,7} Co _{19,6} Cu _{4,2} Zr _{16,67} Hf _{0,1}	-30,26	-27,036	23,615	-7,322	10,909	8,244	1791
2	Ni _{52,3} Ti _{20,7} Co ₂₀ Zr _{6,9} Hf _{0,1}	-29,660	-29,245	24,3882	-7,09999	9,797	8,138	1808
3	Ni _{64,6} Ti _{22,3} Cu ₆ Zr ₇ Hf _{0,1}	-27,17	-29,391	25,475	-8,7680	8,138	8,295	1782
4	Ti _{20,9} Co _{54,7} Cu _{18,1} Zr _{6,2} Hf _{0,1}	-17,735	-18,473	22,325	-4,89800	9,527	8,00	1753

У ВЕС $\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{16,67}\text{Cu}_{25}\text{Zr}_{16,67}\text{Hf}_{16,67}$ виявлено мартенситне перетворення з $V_a = 15,891$, $V_m = 16,032$, $\varepsilon \approx 2,66\%$ [8]. Наша оцінка для цього складу становить $\varepsilon \approx 5,54\%$, проте, виходячи з концентраційної залежності Гіббсової енергії, цей ТР не буде однофазним. Для вказаної комбінації елементів однофазним буде ТР $\text{Ni}_{64,6}\text{Ti}_{22,3}\text{Cu}_6\text{Zr}_7\text{Hf}_{0,1}$ з $\varepsilon \approx 2,67\%$, що узгоджується з експериментом.

Найстійкішою композицією ВЕС, у яку входять всі елементи, що розглядаються в даному дослідженні, є $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{19,7}\text{Co}_{19,6}\text{Cu}_{4,2}\text{Zr}_{16,67}\text{Hf}_{0,1}$. Вона відповідає мінімуму Гіббсової енергії й однофазному гомогенному ТР.

Концентраційні залежності параметрів ΔG_{ss} (рис. 2), ΔH^* (рис. 3), ε (рис. 4), ΔS (рис. 5) для оптимізованих за складом систем проілюстровано псевдопотрійними діаграмами для $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{19,7}(\text{CoCuZr})_{30,8}$.

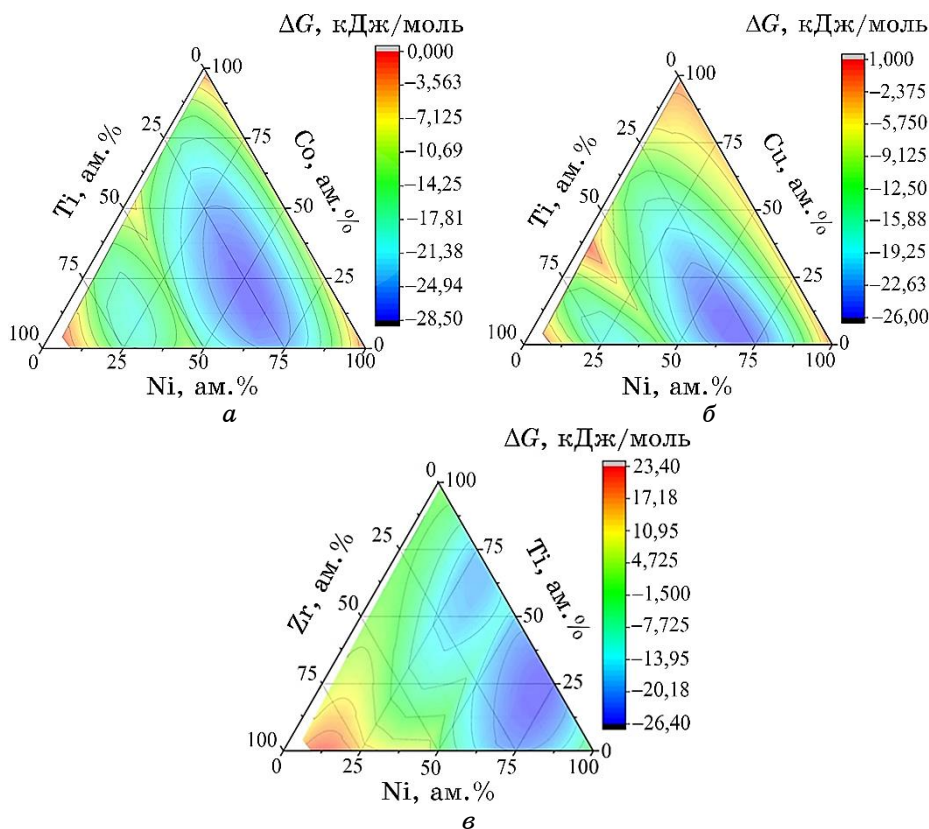


Рис. 1. Розрахована Гіббсова енергія утворення ΔG_{ss} для твердих розчинів у стопах потрійних систем Ni–Ti–Co (a), Ni–Ti–Cu (б), Ni–Ti–Zr (в).¹

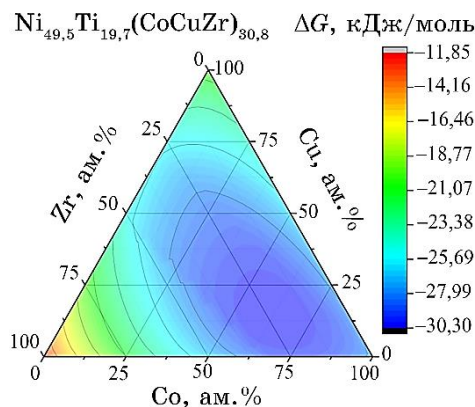


Рис. 2. Розрахована Гіббсова енергія утворення для твердих розчинів (ΔG_{ss}) у стопах псевдопотрійної системи $\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{19,7}(\text{CoCuZr})_{30,8}$.²

ТАБЛИЦЯ 3. Розраховані параметри ΔH^* , ΔS^* , ϵ^* для мартенситного перетворення.³

№	Стопи	ΔH^* , кДж/кг	ΔS^* , Дж/(кг·К)	ϵ^* , %
1	NiTi	37,537	108,1	5,86
2	NiTiCo	24,170	165,6	4,77
3	NiTiCu	5,878	161,1	2,46
4	NiTiZr	30,336	138,6	6,01
5	NiTiHf	21,048	96,14	5,61
6	$\text{Ni}_{16,67}\text{Ti}_{16,67}\text{Co}_{16,67}\text{Cu}_{16,67}\text{Zr}_{16,67}\text{Hf}_{16,67}$	24,06	179,2	5,87
7	$\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{16,67}\text{Co}_{25}\text{Zr}_{16,67}\text{Hf}_{16,67}$	12,14	160,4	4,09
8	$\text{Ni}_{25}\text{Ti}_{16,67}\text{Cu}_{25}\text{Zr}_{16,67}\text{Hf}_{16,67}$	20,960	158,2	5,54
9	$\text{Ti}_{16,67}\text{Co}_{25}\text{Cu}_{25}\text{Zr}_{16,67}\text{Hf}_{16,67}$	23,937	158,1	5,91
10	$\text{Ni}_{49,5}\text{Ti}_{19,7}\text{Co}_{19,6}\text{Cu}_{4,2}\text{Zr}_{16,67}\text{Hf}_{0,1}$	8,652	184,3	2,980
11	$\text{Ni}_{52,3}\text{Ti}_{20,7}\text{Co}_{20}\text{Zr}_{6,9}\text{Hf}_{0,1}$	12,299	166,4	3,53
12	$\text{Ni}_{64,6}\text{Ti}_{22,3}\text{Cu}_6\text{Zr}_7\text{Hf}_{0,1}$	6,919	138,0	2,67
13	$\text{Ti}_{20,9}\text{Co}_{54,7}\text{Cu}_{18,1}\text{Zr}_{6,2}\text{Hf}_{0,1}$	16,717	159,9	4,19

4. ВИСНОВКИ

1. Склади з мінімальною Гіббсовою вільною енергією розраховувалися в рамках напівемпіричного підходу Мієдеми у наближенні моделю регулярного твердого розчину для ВЕС, які містять Ni, Ti, Co, Cu, Zr, Hf.
2. Визначено склади стопів, сприятливі для утворення однофазних твердих розчинів.

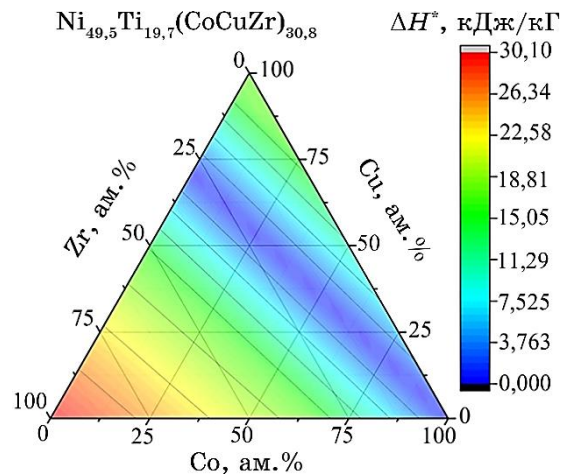


Рис. 3. Розрахована зміна ентальпії під час мартенситного перетворення для твердих розчинів (ΔH^*) у стопах псевдопотрійної системи $\text{Ni}_{49.5}\text{Ti}_{19.7}(\text{CoCuZr})_{30.8}$.⁴

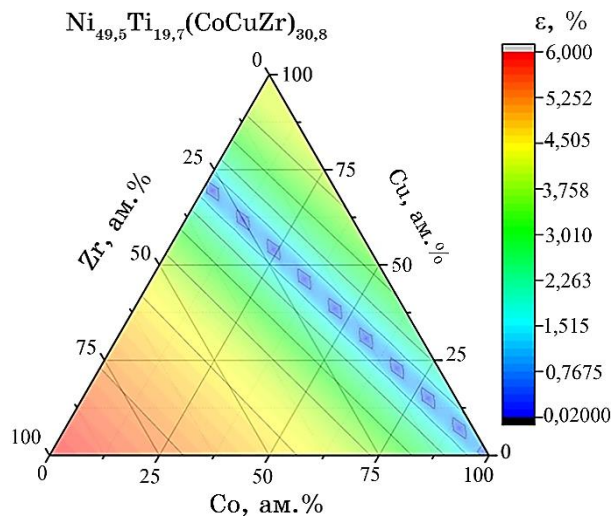


Рис. 4. Розрахована деформація під час мартенситного перетворення для твердих розчинів (ϵ) у стопах псевдопотрійної системи $\text{Ni}_{49.5}\text{Ti}_{19.7}(\text{CoCuZr})_{30.8}$.⁵

3. Досліджено характер фазоутворення в еквіатомних стопах. Показано, що склади стійких твердих розчинів істотно відрізняються від еквіатомних, і тому еквіатомні ВЕС будуть багатофазними.

4. Передбачено ряд параметрів мартенситних перетворень для

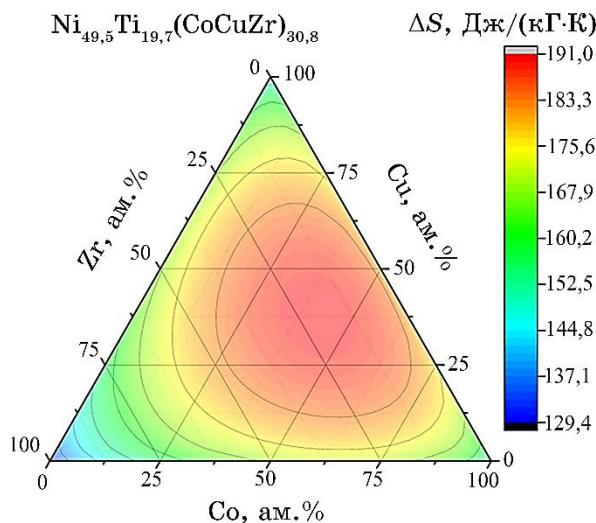


Рис. 5. Розрахована зміна ентропії під час мартенситного перетворення для твердих розчинів (ΔS) у стогах псевдопотрійної системи $\text{Ni}_{49.5}\text{Ti}_{19.7}(\text{CoCuZr})_{30.8}$.⁶

однофазних твердих розчинів. Встановлено кореляцію їх з експериментальними даними.

5. Одержані результати використано для оцінки еластокалоричного ефекту в системах, що досліджувалися.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. L. Manosa, A. Planes, and M. Acet, *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, Iss. 16: 4925 (2013); <https://doi.org/10.1039/C3TA01289A>
2. H. Ossmer, F. Lambrecht, M. Gültig, C. Chluba, E. Quandt, and M. Kohl, *Acta Mater.*, **81**: 9 (2014); <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.08.006>
3. X. Moya, S. Kar-Narayan, and N. D. Mathur, *Nature Mater.*, **13**: 439 (2014); <https://doi.org/10.1038/nmat3951>
4. B.-C. Chang, J. A. Shaw, and M. A. Iadicola, *Continuum Mech. Thermodyn.*, **18**: 83 (2006); <https://doi.org/10.1007/s00161-006-0022-9>
5. H. Ossmer, C. Chluba, M. Güeltig, E. Quandt, and M. Kohl, *Shape Memory and Superelasticity*, **1**: 142 (2015); <https://doi.org/10.1007/s40830-015-0014-3>
6. J. Frenzel, A. Wiecek, I. Opahle, B. Maas, R. Drautz, and G. Eggeler, *Acta Mater.*, **90**: 213 (2015); [doi:10.1016/j.actamat.2015.02.029](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.02.029)
7. G. S. Firstov, T. A. Kosorukova, Yu. N. Koval, and P. A. Verhovlyuk, *Shape Memory and Superelasticity*, **1**: 400 (2015); <https://doi.org/10.1007/s40830-015-0039-7>
8. G. S. Firstov, T. A. Kosorukova, Yu. N. Koval, and V. V. Odnosum, *Materials Today: Proceedings*, **2**, Suppl. 3: S499 (2015);

- <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2015.07.335>
9. F. R. Boer, R. Boom, W. Mattens, A. R. Miedema, and A. K. Niessen, *Cohesion in Metals: Transition Metal Alloys* (Amsterdam: North-Holland: 1988).
 10. H. Bakker, *Enthalpies in Alloys: Miedema's Semi-Empirical Model* (Switzerland: Trans Tech. Publications: 1998).
 11. A. Takeuchi and A. Inoue, *Mater. Trans.*, **41**, Iss. 11: 1372 (2000);
[doi:10.2320/matertrans1989.41.1372](https://doi.org/10.2320/matertrans1989.41.1372)
 12. A. Takeuchi and A. Inoue, *Mater. Trans.*, **46**: 2817 (2005);
<https://doi.org/10.2320/matertrans.46.2817>
 13. A. B. Melnick and V. K. Soolshenko, *J. Alloys Compd.*, **694**: 223 (2017);
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.09.189>
 14. A. K. Niessen and A. R. Miedema, *Bunsenges. Ber. Phys. Chem.*, **87**: 717 (1983); <http://dx.doi.org/10.1002/bbpc.19830870903>
 15. *WebElements Periodic Table: the Periodic Table on the Web*;
<http://www.webelements.com>
 16. X. Zhu, X. Zhang, X. Qian, and M. Imran, *J. Alloys Compd.*, **792**: 780 (2019); <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.04.087>

¹ Fig. 1. The calculated Gibbs energy of formation of solid solutions (ΔG_{ss}) for ternary Ni-Ti-Co (a), Ni-Ti-Cu (b), Ni-Ti-Zr (c) alloy systems.

² Fig. 2. The calculated Gibbs energy of formation of solid solutions (ΔG_{ss}) for pseudo-ternary $\text{Ni}_{49.5}\text{Ti}_{19.7}(\text{CoCuZr})_{30.8}$ system alloys.

³ TABLE 3. Calculated parameters ΔH^* , ΔS^* , ε^* for martensitic transformation.

⁴ Fig. 3. The calculated change in enthalpy during the martensitic transformation for solid solutions (ΔH^*) in the pseudo-ternary $\text{Ni}_{49.5}\text{Ti}_{19.7}(\text{CoCuZr})_{30.8}$ system alloys.

⁵ Fig. 4. The calculated strain (ε) during the martensitic transformation for solid solutions in the pseudo-ternary $\text{Ni}_{49.5}\text{Ti}_{19.7}(\text{CoCuZr})_{30.8}$ system alloys.

⁶ Fig. 5. The calculated entropy change (ΔS) during the martensitic transformation for solid solutions in the pseudo-ternary $\text{Ni}_{49.5}\text{Ti}_{19.7}(\text{CoCuZr})_{30.8}$ system alloys.