

На правах рукописи



МАКСИМЕНКО Вячеслав Николаевич

**ИССЛЕДОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕНИЯ
И ДИФФУЗИИ В ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВАХ
НА ПРИМЕРЕ $\text{Cr}_x\text{MoNbTaVW}$
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ *N*-BODY МЕЖАТОМНЫХ
ПОТЕНЦИАЛОВ**

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в федеральном исследовательском центре проблем химической физики и медицинской химии РАН

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Липницкий Алексей Геннадьевич

Официальные оппоненты: **Зольников Константин Петрович**
доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории компьютерного конструирования материалов Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН (г. Томск)

Жаховский Василий Викторович
кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Центра фундаментальных и прикладных исследований Всероссийского научно-исследовательского института автоматики им. Н. Л. Духова (г. Москва)

Ведущая организация: Марийский государственный университет (г. Йошкар-Ола)

Защита состоится «19» декабря 2024 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.435.01 на базе Юго-Западного государственного университета по адресу: 305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Юго-Западного государственного университета по адресу: 305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94 и на сайте www.swsu.ru

Автореферат разослан «___» _____ 2024 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
24.2.435.01, к.ф.-м.н., доцент



Кочура Алексей Вячеславович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Актуальность данной работы заключается в возрастающем исследовательском интересе к высокоэнтропийным сплавам (ВЭС), благодаря их перспективным свойствам. Особое внимание заслуживают ВЭС на основе тугоплавких элементов, таких как W, Ta, Mo, Nb и других, поскольку обладают превосходными механическими свойствами при высоких температурах. Однако, остается нерешенной проблема установления диффузионных характеристик в этих сплавах, в частности, в сплавах тугоплавких элементов системы V-Cr-Nb-Mo-Ta-W. Поскольку экспериментальные методы ограничены, проводить прогнозирование упорядочения и диффузии позволяет компьютерное моделирование. На данный момент исследования механизмов диффузии и локального атомного строения концентрированных твердых растворов методами компьютерного моделирования на атомном уровне в твердых растворах ограничены бинарными системами, что в первую очередь связано с отсутствием межатомных потенциалов для многокомпонентных систем. Также, важную роль для получения корректных результатов моделирования твердых растворов играет качество самих потенциалов. Они должны не только воспроизводить параметры решеток, энергии связи, модули упругости, энергии образования точечных дефектов и другие базовые характеристики металлов в хорошем согласии с экспериментальными данными, а также хорошо прогнозировать тепловые свойства: тепловое расширение решетки, температуру плавления и теплоту плавления. Поскольку именно размерный фактор оказывает значительное влияние на формирование эквиатомных твердых растворов. При этом корректное описание гомологических температур лежит в основе корректного описания коэффициентов диффузии. Поэтому актуальность данной работы заключается так же и в активном развитии в настоящее время атомистического моделирования с использованием потенциалов межатомных взаимодействий для изучения диффузионных и структурных характеристик, связанных с эффектами упорядочения, концентрированных твердых растворов, включая эквиатомные растворы и ВЭС.

Степень разработанности. Литературный обзор показал, что остается не решенной проблема установления эффектов упорядочения и диффузионных характеристик в сплавах тугоплавких металлов системы V-Cr-Nb-Mo-Ta-W. Провести исследование упорядочения и диффузии в сплавах отмеченной системы позволяют методы атомистического моделирования, однако необходима разработка межатомных потенциалов. Данные потенциалы могут быть разработаны в рамках метода *N*-body, который показал преимущество в более точном прогнозе характеристик металлов и сплавов в сравнении с существующими аналогами. Данный метод позволил построить потенциалы для V, Nb, Ta, Cu, Zr и Ti, которые воспроизводят

параметр решетки, энергию связи, модули упругости, энергию образования вакансии и уравнение состояния $P(V)$ и предсказывают энергию миграции вакансии, тепловое расширение, температуру плавления и теплоту плавления в количественном согласии с известными экспериментальными данными. Также, в рамках метода N -body были разработаны потенциалы межатомных взаимодействий для системы Ti-V. Таким образом, к настоящему времени обосновано использование метода N -body и уже частично решена задача построения межатомных потенциалов для моделирования сплавов системы V-Cr-Nb-Mo-Ta-W. Для данной системы получены экспериментальные данные о реализации однофазной ОЦК области в высокоэнтропийных сплавах $Cr_xNbMoTaVW$, где $x=0, 0,5, 1, 2$ в сравнении с прогнозами метода CALPHAD.

Цель и задачи. Целью исследования является разработка межатомных потенциалов для системы V-Cr-Nb-Mo-Ta-W и прогноз с помощью этих потенциалов эффектов упорядочения и диффузии в твердых растворах $Cr_xNbMoTaVW$, где $x=0, 0,5, 1, 2, 3$.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. Провести ТФП расчеты энергий и сил в модельных атомных системах Cr, Mo, W, V-Cr, V-Ta, Cr-Nb и Cr-Ta для построения базы ТФП целевых значений;

2. Разработать в рамках метода N -body межатомные потенциалы для Cr, Mo, W, V-Cr, V-Ta, Cr-Nb и Cr-Ta.

3. Модернизировать метод N -body для построения межатомных потенциалов бинарных систем на основе экспериментальных и CALPHAD данных об энтальпии образования твердых растворов в целевые значения, и апробировать его на примерах систем с ОЦК твердыми растворами системы V-Cr-Nb-Mo-Ta-W;

4. Рассчитать характеристики собственных точечных дефектов, тепловое расширение и характеристики плавления тугоплавких ОЦК d -металлов Cr, Mo и W, а также, энтальпии образования и параметры решеток бинарных сплавов системы V-Cr-Nb-Mo-Ta-W используя построенные потенциалы;

5. Провести моделирование упорядочения комбинированным методом молекулярной динамики и метода Монте-Карло (МД+МК) сплавов $Cr_xMoNbTaVW$ для ряда температур с использованием построенных потенциалов.

6. Рассчитать используя построенные потенциалы коэффициенты диффузии как функции температуры и энергии активации диффузии компонентов в сплаве $Cr_xMoNbTaVW$ эквиатомного состава.

Научная новизна:

1. Разработаны новые межатомные потенциалы для моделирования Cr, Mo и W, которые имеют преимущество более точного прогноза ряда характеристик этих металлов, включая энергии образования вакансий, тепловое расширение, температуру плавления и другие характеристики,

важные для достоверности прогноза характеристик дефектов и диффузионных процессов в этих металлах;

2. Впервые разработаны межатомные потенциалы для всех бинарных сплавов системы V-Cr-Nb-Mo-Ta-W, что позволяет моделировать сплавы этой системы при любых концентрациях компонентов в рамках метода *N-body*;

3. Впервые методами атомистического моделирования рассчитаны энтальпии образования высокоэнтропийных сплавов ОЦК тугоплавких металлов на примере $\text{Cr}_x\text{MoNbTaVW}$ с учетом эффектов упорядочения. Показано, что вклад энтальпии сопоставим с энтропийным вкладом в энергию Гиббса образования этих высокоэнтропийных сплавов;

4. На примере эквиатомного сплава CrMoNbTaVW впервые показано, что в высокоэнтропийных сплавах системы V-Cr-Nb-Mo-Ta-W возможна реализация диффузии без задания вакантных узлов, которая невозможна в каждом чистом ОЦК металле этой системы. В результате диффузия каждого компонента в отмеченном сплаве протекает быстрее, чем диффузия в соответствующем чистом металле при тех же температурах.

Теоретическая значимость работы. Разработан конструктивный подход к теоретическому прогнозу характеристик сплавов системы ОЦК тугоплавких металлов V-Cr-Nb-Mo-Ta-W при любых концентрациях компонентов из результатов атомистического моделирования. Подход включает межатомные потенциалы и развитие методов их использования для установления термодинамических и диффузионных характеристик сплавов с учетом эффектов упорядочения. Проведена модернизация метода построения межатомных потенциалов *N-body* за счет включения экспериментальных и CALPHAD данных об энтальпии образования твердых растворов в целевые значения.

Практическая значимость работы. Построенные потенциалы позволяют прогнозировать атомные характеристики сплавов для ускорения разработки новых перспективных металлических материалов на основе системы Cr-Mo-Nb-Ta-V-W. Установление возможности существования нового явления ускоренной диффузии по коллективному механизму в высокоэнтропийных сплавах ОЦК тугоплавких металлов внесит новый элемент в методы цифрового материаловедения для сокращения числа сплавов-кандидатов за счет исключения сплавов, в которых прогнозируется это явление ускоренной диффузии и возможное снижение верхнего предела рабочих температур.

Область исследования. Содержание диссертации соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.3.8. – Физика конденсированного состояния:

п. 1. Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств неорганических и органических соединений как в кристаллическом (моно- и поликристаллы), так и в аморфном состоянии, в том

числе композитов и гетероструктур, в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления.

п. 3. Теоретическое и экспериментальное изучение свойств конденсированных веществ в экстремальном состоянии (сильное сжатие, ударные воздействия, сильные магнитные поля, изменение гравитационных полей, низкие и высокие температуры), фазовых переходов в них и их фазовых диаграмм состояния.

Объект и предмет исследования. **Объект исследования** – система V-Cr-Nb-Mo-Ta-W. **Предмет исследования** – потенциалы межатомных взаимодействий, упорядочение и диффузия в системе V-Cr-Nb-Mo-Ta-W.

Методология и методы исследования. В работе для получения базы данных целевых значений, необходимой при построении потенциалов межатомных взаимодействий в системах Cr, Mo, W, V-Cr, V-Ta, Cr-Nb и Cr-Ta, а также, для тестов этих потенциалов используется метод теории функционала электронной плотности (ТФП), который хорошо апробирован для проведения квантово-механических расчетов энергий и сил в модельных системах. Для разработки потенциалов межатомных взаимодействий использовался метод *N-body*. Для нахождения минимума целевой функции при оптимизации параметров потенциалов применяется метод моделируемого отжига. Для расчета характеристик чистых элементов Cr, Mo, W и сплавов V-Cr, V-Nb, V-Mo, V-Ta, V-W, Cr-Nb, Cr-Mo, Cr-Ta, Cr-W, Nb-Mo, Nb-Ta, Nb-W, Mo-Ta, Mo-W и Ta-W с построенными потенциалами, а также, для моделирования упорядочения и диффузии в твердых растворах системы V-Cr-Nb-Mo-Ta-W используются методы атомистического моделирования на основе молекулярной динамики (МД) и метода Монте-Карло (МК). В качестве целевых значений для оптимизации параметров потенциалов, а также для теста потенциалов использовались известные данные термодинамического метода CALPHAD, получившего большое распространение при разработке материалов в силу надежности в прогнозировании образования фаз в сплавах. Результаты моделирования сопоставляются с известными данными экспериментальных исследований термодинамических и диффузионных характеристик металлов и сплавов.

Положения, выносимые на защиту:

1. *N-body* потенциалы межатомных взаимодействий для моделирования чистых металлов Cr, Mo и W.

2. *N-body* потенциалы межатомных взаимодействий в бинарных системах V-Cr, V-Nb, V-Mo, V-Ta, V-W, Cr-Nb, Cr-Mo, Cr-Ta, Cr-W, Nb-Mo, Nb-Ta, Nb-W, Mo-Ta, Mo-W и Ta-W, которые в совокупности с потенциалами для чистых металлов задают межатомные взаимодействия в сплавах системы V-Cr-Nb-Mo-Ta-W при любых концентрациях компонентов.

3. Уменьшение энтальпии, благодаря упорядочению, одного порядка или превышает энтропийное слагаемое в энергии Гиббса высокоэнтропийных сплавов $Cr_xNbMoTaVW$.

4. Диффузия в высокоэнтропийных сплавах ОЦК тугоплавких металлов может реализоваться без задания вакантных узлов, несмотря на вакансионный механизм диффузии в ОЦК решетке каждого компонента.

Связь с научными и инновационными программами. Исследование выполнялось в рамках:

1. Гранта РФФ №22-72-10026 «Теоретический прогноз радиационного распухания и диффузии в перспективных металлических материалах для атомной энергетики на основе атомистического моделирования на примере ванадиевых сплавов системы V-Zr-Ti-Cr-W-C». НИУ «БелГУ». Срок выполнения: 2022 – 2024 г.

2. "Проведения расчетно-теоретических исследований механизмов диффузии высокотемпературных материалов» в рамках государственного контракта № 2125730200942217000241836/836-0319/21/94 от 04.06.2021, заключенного между Государственной корпорацией по космической деятельности «Роскосмос» (Госкорпорацией «Роскосмос»), и АО «Комполит». Срок выполнения: 2021 г.

3. Гранта РФФИ №18-02-00585 «Ближний порядок и механизмы диффузии в концентрированных твердых растворах тугоплавких ОЦК металлов». НИУ «БелГУ». Срок выполнения: 2018 – 2020 г.

4. Государственного задания Минобрнауки РФ для НИУ БелГУ №3.1282.2014/К «Разработка универсальной модели межатомных взаимодействий в системах с металлической и ковалентной типами связей для компьютерного дизайна новых материалов с заданными свойствами на основе молекулярной динамики и апробация модели на примере системы ванадий железо титан». НИУ «БелГУ». Срок выполнения: 2014 - 2016 г.

Достоверность результатов работы обусловлена корректностью воспроизведения построенными потенциалами межатомных взаимодействий системы V-Cr-Nb-Mo-Ta-W данных, полученных из экспериментальных исследований и расчетов методами ТФП и CALPHAD, а также согласием результатов моделирования упорядочения и диффузии с использованием данных потенциалов с известными теоретическими и экспериментальными данными.

Апробация результатов работы. Основные результаты данной работы были представлены на научных конференциях:

1. XIV Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа, Москва, 8-11 ноября 2016 года.

2. XV Курчатовская междисциплинарная молодежная научная школа, Москва, 14-17 ноября 2017 года.

3. XII международная конференция «Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций», Екатеринбург, 21–25 мая 2018 года.

4. Международный междисциплинарный симпозиум «Иерархические материалы: разработка и приложения для новых технологий и надежных конструкций», Томск, 1-5 октября 2019 года.

5. Школа молодых ученых «Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и покрытий», Белгород, 9-11 октября 2019 года.

6. Международная конференция и школа молодых ученых «Структура и свойства высокоэнтропийных материалов», Белгород, 14-16 октября 2020 года.

7. III Международная школа-конференция «Получение, структура и свойства высокоэнтропийных материалов», Екатеринбург, 11-15 октября 2021 года.

8. XI Международная школа «Физическое материаловедение» (ШФМ-2023), Тольятти, 11-15 сентября 2023 года.

Публикации. Основное содержание диссертации представлено в 9 научных публикациях в изданиях, включенных в перечень журналов ВАК [1-9], и в 6 работах в материалах всероссийских и международных конференций [10-15].

Личный вклад соискателя. Все приведенные в данной работе результаты были получены автором лично, либо при его непосредственном участии. Непосредственное участие автора в достижении результатов состоит в решении поставленных задач по разработке метода построения потенциалов межатомных взаимодействий для бинарных систем без использования ТФП данных, построении потенциалов межатомных взаимодействий, проведении ТФП квантово-механических расчетов и молекулярно-динамических расчетов с использованием построенных потенциалов межатомных взаимодействий, обсуждении полученных результатов, подготовке материалов для статей и докладов, написании статей. Разработка и апробация метода построения межатомных потенциалов для бинарных систем, построение потенциалов Cr, Mo, W, V-Cr, V-Nb, V-Mo, V-Ta, V-W, Cr-Nb, Cr-Mo, Cr-Ta, Cr-W, Nb-Mo, Nb-Ta, Nb-W, Mo-Ta, Mo-W и Ta-W, а также, моделирование упорядочения и диффузии с использованием построенных потенциалов в твердых растворах $C_xMoNbTaVW$, где $x = 0, 0,5, 1, 2, 3$, проводились совместно с А.Г. Липницким.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав и заключения. Работа изложена на 140 страницах, включая 49 рисунков, 13 таблиц, 33 формулы и список литературы из 138 наименований.

Благодарность. Автор диссертационной работы выражает благодарность научному руководителю, профессору кафедры наноматериалов

и нанотехнологий ФГАОУ ВО НИУ «БелГУ» д.ф.-м.н. Липницкому А.Г. за постановку задачи исследований, практическое содействие в работе и консультации при написании диссертации, а также всем соавторам за обсуждение результатов работ и плодотворные дискуссии.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, приводится краткий обзор научной литературы по изучаемой проблеме, формулируются цель и научная новизна, ставятся задачи, теоретическая и практическая значимость работы.

Первая глава посвящена литературному обзору по теме работы. В данной главе были изложены литературный обзор по многокомпонентным сплавам и их свойствам. Была отмечена актуальность применения компьютерного моделирования для изучения данных сплавов. Поэтому были кратко изложены основные методы моделирования многокомпонентных сплавов, а также, их основные достоинства и недостатки. Были показаны пути развития методов атомистического моделирования с использованием потенциалов межатомных взаимодействий для исследования твердых растворов и многокомпонентных сплавов, в частности, для системы V-Cr-Nb-Mo-Ta-W.

Вторая глава посвящена используемым в данной работе методам. В данной главе были изложены метод молекулярной динамики, метод теории функционала электронной плотности, метод разработки межатомных потенциалов *N*-body и комбинированный метод Монте-Карло и молекулярной динамики МД+МК. Было отмечено, что качество результата моделирования методом молекулярной динамики во многом зависит от того, какой потенциал межатомных взаимодействий при этом использовался.

Третья глава посвящена построению и тесту потенциалов для системы V-Cr-Nb-Mo-Ta-W.

Потенциалы чистых металлов. Для разработки межатомных потенциалов мы используем метод *N*-body [48, 49], в котором эффективная потенциальная энергия системы имеет вид

$$E_{pot} = \sum_{i<j}^N \Phi_{ji}(R_{ji}) + \sum_i^N \sum_{k<j\neq i}^N \sum_{p,q}^{n_3} g_i^{pq}(\cos \theta_{jik}) f_{ji}^p(R_{ji}) f_{ki}^q(R_{ki}) + \sum_i^N F_i(\bar{\rho}_i), \quad (1)$$

где

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j\neq i} \rho_{ji}(R_{ji}). \quad (2)$$

В выражении (1) первое слагаемое задает вклад парных взаимодействий

$\Phi_{ji}(R_{ji})$ от расстояния между атомами ji . Второе слагаемое задает вклад трехчастичных взаимодействий, представленных функцией $g_i^{pq}(\cos \theta_{jik})$ в зависимости от углов θ_{jik} между связями и базисными функциями $f_{ji}^p(R_{ji})$. n_3 - число базисных функций в трехчастичных взаимодействиях. Третье слагаемое задает сумму взаимодействий четвертого и более высоких порядков в рамках центрально-симметричного приближения с помощью функции $F_i(\bar{\rho}_i)$ и базисных функций $\rho_{ji}(R_{ji})$. Как видно из соотношений (1) и (2), отмеченные выше потенциальные функции одной переменной зависят только от одного или двух сортов атомов, поэтому в рамках метода N -body для задания межатомных взаимодействий в системе V-Cr-Nb-Mo-Ta-W достаточно построить шесть потенциалов для моноатомных систем и 15 бинарных потенциалов для всех пар элементов данной системы. В данной работе используются построенные ранее потенциалы для V, Nb и Ta. Для оптимизации параметров межатомных взаимодействий в Cr, Mo и W были использованы экспериментальные данные и результаты расчетов энергий и сил в модельных решетках методом ТФП. В таблице 1 представлены характеристики, рассчитанные с помощью потенциалов Cr, Mo и W, которые описывают основные свойства ОЦК решетки, в сравнении с известными экспериментальными данными. Данная таблица отражает качество подгонки потенциалов.

Таблица 1. Энергия связи E_{coh} , параметр решетки a_0 и модули упругости C_{ij} при 0 К для ОЦК решеток Cr, Mo и W.

Свойство	Cr		Mo		W	
	Пот.	Эксп.	Пот.	Эксп.	Пот.	Эксп.
E_{coh} , эВ/атом	4,10	4,10 ^[63]	6,82	6,81 ^[63]	8,9	8,9 ^[63, 67]
a_0 , Å	2,876	2,878 ^[64]	3,146	3,145 ^[64]	3,162	3,163 ^[69]
C_{11} , ГПа	405,3	410,7 ^[65]	475	479 ^[66]	526	533 ^[69]
C_{12} , ГПа	106,1	106,7 ^[65]	164	165 ^[66]	205	205 ^[69]
C_{44} , ГПа	104,0	105,0 ^[65]	108	108 ^[66]	163	163 ^[69]

Из таблицы 1 видно, что потенциалы хорошо воспроизводят известные экспериментальные значения модулей упругости C_{ij} . Максимальное отличие рассчитанных упругих постоянных от их экспериментальных значений составляет порядка 1% для модуля C_{12} . Также наблюдается хорошее согласие энергий связи и параметров решеток с экспериментальными значениями для всех элементов.

На рисунке 1 представлено сравнение теплового расширения, прогнозируемого потенциалами Cr, Mo и W, с известными экспериментальными результатами.

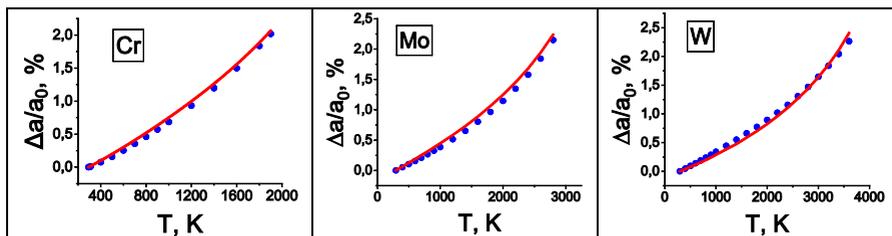


Рисунок 1 – Зависимости относительной постоянной решетки от температуры для ОЦК Cr, Mo и W, рассчитанные с помощью потенциалов (красный цвет), и взятые из известной экспериментальной работы [73] (синий цвет).

Как видно из рисунка 3, все потенциалы прогнозируют тепловое расширение в хорошем согласии с известными экспериментальными данными во всем интервале температур для Cr, Mo и W. Прогнозируемые потенциалами характеристики плавления ОЦК Cr, Mo и W приведены в таблице 2.

Таблица 2. Температура плавления T_m и теплота плавления ΔH_m .

Свойство	Cr		Mo		W	
	Пот.	Эксп.	Пот.	Эксп. ^[80]	Пот.	Эксп.
T_m , К	2180±10	2180 ^[80]	2946±13	2896	3695±17	3695 ^[80]
ΔH_m , кДж/моль	25,8	21,0 ^[80]	40,5	37,5	40,5	52,3 ^[80]
		28,4±0,5 ^[81]				35,4 ^[82]

Из данных в таблице 2 видно, что рассчитанные с помощью потенциалов, значения температур плавления для Cr и W совпадают с известными экспериментальными значениями в пределах ошибки расчета. В случае Mo потенциал прогнозирует значение температуры плавления близкое к экспериментальному с отличием около 2%. Рассчитанные с помощью потенциалов теплоты плавления для Cr, Mo и W близки к соответствующим величинам известных экспериментальных данных.

В целом, потенциалы для Cr, Mo и W показали хорошее описание различных экспериментальных и данных ТФП свойств. Их можно использовать, как для моделирования чистых элементов, так и для сплавов на их основе в рамках метода N-body.

Потенциалы бинарных систем V-Cr, V-Ta, Cr-Nb и Cr-Ta. Для оптимизации потенциальных функций потенциалов систем V-Cr, V-Ta, Cr-Nb и Cr-Ta был использован метод, использованный нами ранее для системы Ti-V. Метод основан на использовании в качестве целевых значений данные ТФП по энтальпиям образования и равновесным атомным объемам модельных решеток. Список модельных решеток выбирался согласно известным фазовым диаграммам систем V-Cr, V-Ta, Cr-Nb и Cr-Ta.

В таблице 3 представлен прогноз потенциалами модулей упругости Фаз Лавеса C15 для систем V-Ta, Cr-Nb и Cr-Ta.

Таблица 3. Рассчитанные значения модулей упругости Фаз Лавеса $C15$ для V_2Ta , Cr_2Nb и Cr_2Ta .

Модуль, ГПа	V-Ta		Cr-Nb		Cr-Ta	
	Потенциал	ТФП	Потенциал	ТФП	Потенциал	ТФП
B	145,6	199,0	176,8	240,1	215,0	261,0
B'	42,7	40,7	119,8	59,5	80,4	81,3
C_{11}	202,5	253,2	336,5	319,4	322,1	369,4
C_{12}	117,2	171,9	96,9	200,4	161,4	206,8
C_{44}	65,9	28,5	98,2	75,8	105,2	99,5

Как видно из данных в таблице 3, построенные нами потенциалы систем V-Ta, Cr-Nb и Cr-Ta прогнозируют механическую устойчивость Фазы Лавеса $C15$ поскольку модули сдвига и модуль всестороннего сжатия имеют положительные значения. Это согласуется с данными ТФП расчетов.

В случае системы V-Cr имеются известные экспериментальные данные по энтальпии образования твердых растворов. Поэтому энтальпии образования, рассчитанные методом ТФП, мы масштабировали с помощью двух множителей для чистых V и Cr под данные из известной экспериментальной работы при 1550 К, и отмасштабированные энтальпии образования добавили в подгонку. Проведя несколько итераций масштабирования для получившихся промежуточных потенциалов, мы получили потенциал, который хорошо описывает экспериментальные данные энтальпий образования. На рисунке 2 зеленой пунктирной линией показан расчет энтальпии образования для данного потенциала при 0 К. Также, в качестве теста мы рассчитали энтальпии образования для сверхячеек из 2000 атомов при температуре эксперимента 1550 К с использованием потенциала системы V-Cr. Результаты данного расчета приведены на рисунке 2 красной сплошной линией.

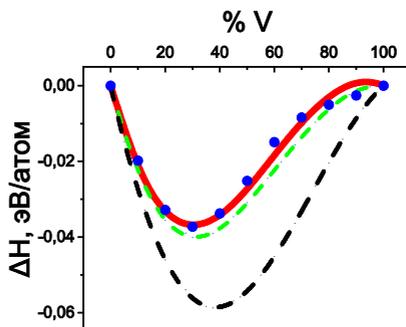


Рисунок 2 – Энтальпии образования твердых растворов в сплавах V-Cr, рассчитанные с использованием потенциала при 0 К (зеленая пунктирная линия) и 1550 К (красная сплошная линия), в сравнении с экспериментальными данными [91] (синие кружки) и результатами расчетов при 0 К с использованием потенциала, построенного только на основе данных ТФП (черная пунктирная линия).

Из рисунка 2 видно, что разработанный потенциал прогнозирует зависимость энтальпии образования твердых растворов от концентрации компонентов в сплавах V-Cr при температуре 1550 К в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Построение межатомных потенциалов бинарных систем на основе экспериментальных и CALPHAD данных. Для оптимизации параметров функций, мы разработали метод построения потенциалов на основе экспериментальных и CALPHAD данных для систем, в которых элементы образуют только твердые растворы на основе ОЦК решетки. На рисунке 3 приведены энтальпии образования твердых растворов для ряда сплавов, рассчитанные с помощью построенных данным методом потенциалов, в сравнении с известными данными CALPHAD или экспериментальными данными при конечных температурах.

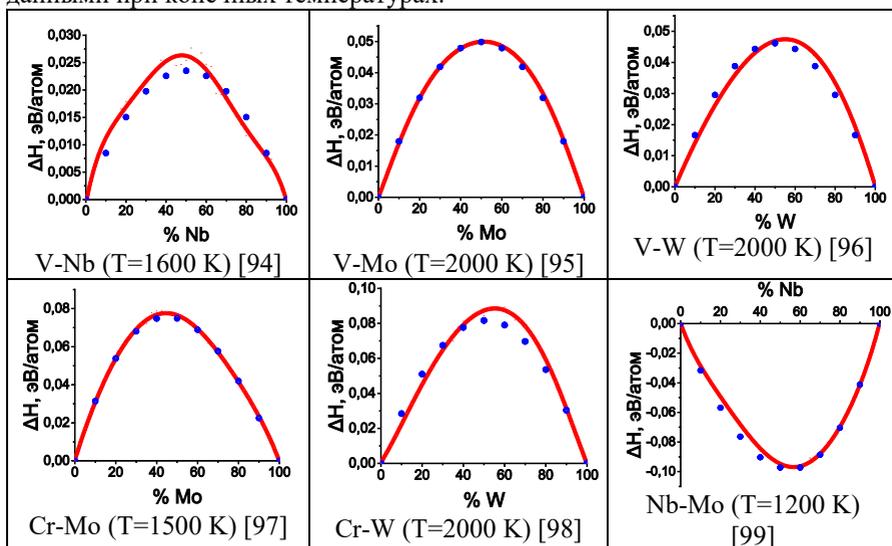
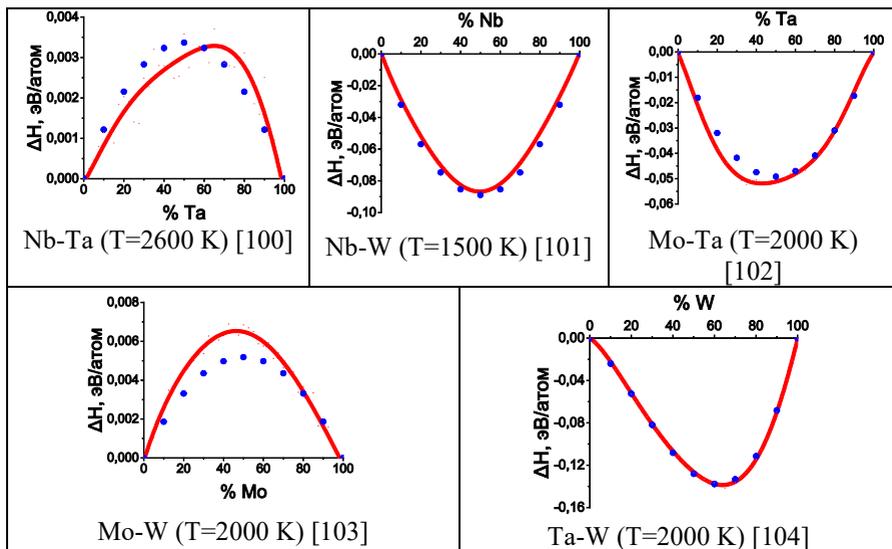


Рисунок 3 – Энтальпии образования твердых растворов в сплавах при конечных температурах, рассчитанные с помощью потенциалов (красные линии), в сравнении с экспериментальными или CALPHAD данными (синие кружки).



Продолжение рисунка 3 – Энтальпии образования твердых растворов в сплавах при конечных температурах, рассчитанные с помощью потенциалов (красные линии), в сравнении с экспериментальными или CALPHAD данными (синие кружки).

Из рисунка 3 видно, что потенциалы прогнозируют зависимость энтальпии образования твердых растворов от концентрации в хорошем согласии с данными CALPHAD или экспериментальными данными. Максимальные отклонения порядка 10^{-4} эВ/атом.

Четвертая глава посвящена МД+МК моделированию упорядочения в сплавах $\text{Cr}_x\text{MoNbTaVW}$, где $x = 0, 0,5, 1, 2, 3$ и МД моделированию диффузии в эквиатомном сплаве CrMoNbTaVW с использованием построенных потенциалов.

Моделирование упорядочения твердых растворов сплавов системы V-Cr-Nb-Mo-Ta-W. Результаты МД+МК моделирования приведены на рисунке 4.

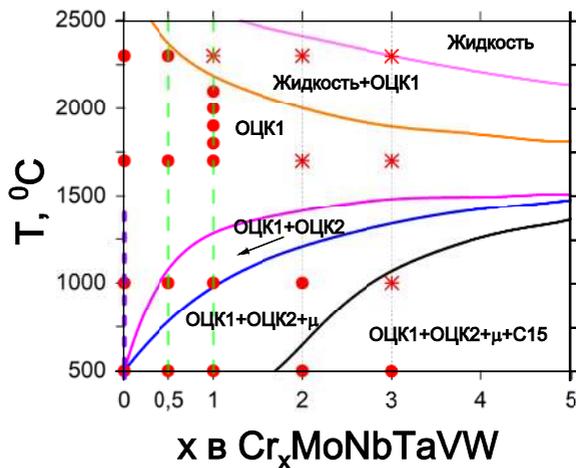


Рисунок 4 – Фазовая диаграмма: концентрация Cr – температура для сплавов $\text{Cr}_x\text{MoNbTaVW}$. Данные CALPHAD [31] – линии; однофазные области, полученные из экспериментальных работах [31] и [25] – зеленые и фиолетовая пунктирные линии; однофазные области МД+МК моделирования - красные кружки; области с нарушением устойчивости ОЦК фазы – красные снежинки.

Как видно из рисунка 4, наблюдается согласие МД+МК и CALPHAD данных в областях температур и концентраций, содержащих одну ОЦК фазу. В области температур от 1700 °С до 2100 °С для $x = 1$ МД+МК расчеты прогнозируют однофазную область с ОЦК решеткой, что согласуется с результатами расчетов методом CALPHAD. Однако, если в методе CALPHAD эта фаза является неупорядоченным твердым раствором, расчеты МД+МК показали наличие в этой фазе эффектов упорядочения. При этом упорядочение зависит от температуры, на что указывает различные значения разниц конфигурационной энтропии между конечным упорядоченным и начальным разупорядоченным состоянием для различных температур. Также, МД+МК данные согласуются с известными экспериментальными данными в наличии одной ОЦК фазы для $x = 0, 0,5$ и 1. Вместе с тем, наблюдаются систематические переоценки числа фаз при низких температурах методом CALPHAD в сравнении с результатами МД+МК метода и известными экспериментальными данными. Это указывает на более точный прогноз в существовании однофазной области многокомпонентного сплава методом МД+МК в сравнении с CALPHAD. Ошибки CALPHAD можно объяснить пренебрежением энергией границ раздела между фазами, а также, не учетом в методе CALPHAD ближнего порядка.

Также, моделирование методом МД+МК сплавов $\text{Cr}_x\text{MoNbTaVW}$ показало наличие во всех рассмотренных сплавах в процессе упорядочения уменьшение конфигурационной энтропии (для некоторых случаев в два раза),

энтальпии и удельной энергии Гиббса, значения которых приводятся в таблице 4.

Таблица 4. Энтальпия образования упорядоченного твердого раствора H_f , разницы значений энтальпии ΔH , удельной энергии Гиббса ΔG и конфигурационные энтропии конечного состояния упорядоченного раствора S_{conf} и начального состояния случайного твердого раствора S_{conf}^{rand} в сплавах $Cr_xMoNbTaVW$ для ряда температур T .

x	$T, ^\circ C$	$H_f,$ эВ/атом	$\Delta H,$ эВ/атом	$\Delta G,$ эВ/атом	$TS_{conf},$ эВ/атом	$TS_{conf}^{rand},$ эВ/атом	$S_{conf},$ k_B	$S_{conf}^{rand},$ k_B
0	500	-0,30	-0,22	-0,16	0,05	0,11	0,73	1,61
	1000	-0,30	-0,21	-0,12	0,09	0,18	0,81	1,61
	1700	-0,27	-0,19	-0,10	0,18	0,27	1,08	1,61
	2300	-0,27	-0,15	-0,09	0,30	0,36	1,35	1,61
0,5	500	-0,30	-0,25	-0,20	0,06	0,09	1,09	1,77
	1000	-0,29	-0,23	-0,16	0,08	0,15	1,10	1,77
	1700	-0,24	-0,18	-0,12	0,19	0,25	1,40	1,77
	2300	-0,25	-0,14	-0,11	0,33	0,36	1,62	1,77
1	500	-0,26	-0,23	-0,20	0,07	0,10	1,41	1,79
	1000	-0,25	-0,22	-0,18	0,13	0,17	1,42	1,79
	1700	-0,21	-0,18	-0,14	0,24	0,28	1,58	1,79
2	500	-0,23	-0,22	-0,20	0,08	0,10	1,44	1,73
	1000	-0,22	-0,18	-0,16	0,15	0,17	1,50	1,72
3	500	-0,20	-0,20	-0,18	0,07	0,09	1,37	1,62

Из данных в таблице 4 видно, что значение разницы энтальпий между упорядоченным и разупорядоченным состояниями близко к значению энтальпии образования сплава $Cr_xMoNbTaVW$ для всех рассмотренных значений x . Из этого следует, что основной вклад в энтальпию образования упорядоченного твердого раствора данных сплавов вносит вклад, связанный с эффектом упорядочения. Также, из данных в таблице 4 видно, что вызванное упорядочением уменьшение энтальпии в высокоэнтропийных сплавах $Cr_xMoNbTaVW$ при температурах 500 и 1000 $^\circ C$ превышает энтропийное слагаемое в энергии Гиббса. При более высоких температурах (1700 и 2300 $^\circ C$) данное уменьшение энтальпии имеет один порядок с энтропийным слагаемым, что связано с менее упорядоченным состоянием сплавов при этих температурах. Из этого можно сделать вывод о том, что в устойчивости однофазного твердого раствора в высокоэнтропийных сплавах из тугоплавких металлов на примере $Cr_xMoNbTaVW$ энтальпия играет не менее важную роль, чем конфигурационная энтропия.

Моделирование диффузии в сплаве VCrNbMoTaW. Для исследования диффузии в шестикомпонентном твердом растворе эквиатомного состава в зависимости от температуры методом МД на примере

сплава CrMoNbTaVW мы рассмотрели две серии модельных образцов. Одна серия была получена в результате МД+МК моделирования при соответствующей температуре. Вторая серия включала те же образцы, однако с искусственно заданным случайным вакантным узлом в каждом образце. Результаты расчетов среднеквадратичных векторов смещений атомов ζ как функции от времени МД моделирования t для ряда температур для двух серий образцов имели близкие значения при одном и том же времени моделирования. Это указывает на то, что атомная структура твердого раствора CrMoNbTaVW с эквиатомным составом является самодостаточной для реализации диффузии. При этом предварительное задание вакансии, реализующей механизм диффузии в чистых ОЦК металлах, не оказывает значительного влияния на диффузию в шестикомпонентном твердом растворе этих металлов.

Коэффициенты диффузии компонентов рассчитывались согласно формуле Эйнштейна-Смолуховского из среднеквадратичных векторов смещений атомов в зависимости от времени моделирования процесса диффузии. На рисунке 5 представлены результаты наших расчетов коэффициентов диффузии компонентов сплава CrMoNbTaVW как функции температуры.

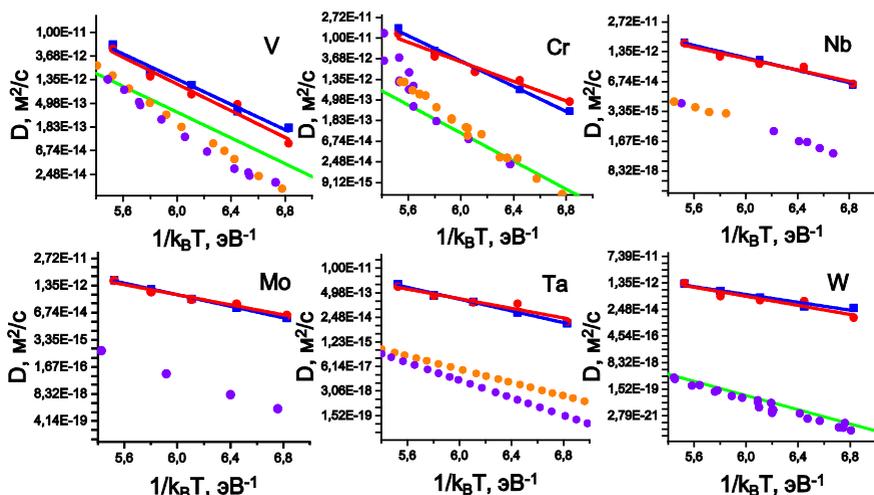


Рисунок 5 – Коэффициенты диффузии шести металлов в сплаве CrMoNbTaVW как функции температуры, рассчитанные для двух серий образцов – без вакансии (синий цвет) и с предварительно заданной вакансией (красный цвет). Зеленым цветом показаны коэффициенты самодиффузии металлов, рассчитанные с потенциалами, фиолетовыми и оранжевыми кружками - взятые из экспериментальных данных (V [129, 130], Cr [131, 132], Nb [133, 134], Mo [135], Ta [136, 137] и W [138]).

Как видно из рисунка 5, значения коэффициентов диффузии шести

металлов имеют различия не более одного порядка между собой, из чего следует, что компоненты в сплаве CrMoNbTaVW диффундируют практически в равной степени. Наблюдается хорошее согласие рассчитанных коэффициентов самодиффузии V, Cr и W с известными экспериментальными данными, из чего следует высокое качество прогноза диффузионных характеристик разработанными потенциалами. Также из рисунка 5 видно, что наблюдается увеличение диффузии всех компонентов в сплаве CrMoNbTaVW по сравнению с самодиффузией в этих металлах. Рассчитанные эффективные энергии активации диффузии компонентов в сплаве CrMoNbTaVW представлены в таблице 5. Как видно из данных в таблице 5, рассчитанные значения энергии активации всех компонентов сплава Cr_xMoNbTaVW совпадают в пределах ошибки вычислений. Это указывает на то, что в этом сплаве реализуется механизм диффузии, захватывающий одновременные согласованные смещения атомов разного сорта, несмотря на различие в их температурах плавления и атомных размерах. Вместе с тем, не зависимо от конкретного механизма диффузии, реализация диффузии в многокомпонентных твердых растворах, благодаря их атомной структуре, позволяет методом МД оценивать абсолютные значения коэффициентов диффузии.

Таблица 5. Рассчитанные энергии активации диффузии компонентов в твердом растворе CrMoNbTaVW и температуры плавления чистых металлов. E_1 и E_2 - энергии активации в образцах без предварительного образования вакансии и в случае образования вакантного узла перед началом МД моделирования, соответственно. $T_m exp$ и $T_m pot$ - экспериментальное и расчетное значение температуры плавления, соответственно.

Сорт атома	$E_1, \text{эВ}$	$E_2, \text{эВ}$	$T_m exp, ^\circ\text{C}^{[80]}$	$T_m pot, ^\circ\text{C}$
Cr	3,06±0,14	2,37±0,24	1907	1907±10
V	2,67±0,21	2,83±0,30	1910	1908±10
Nb	3,13±0,24	2,83±0,37	2477	2512±20
Mo	3,19±0,11	2,78±0,24	2623	2673±13
Ta	3,58±0,17	2,93±0,48	3017	3018±20
W	2,95±0,37	3,42±0,67	3422	3422±17

В **заключении** сформулированы основные результаты и выводы работы.

Основные результаты и выводы

1. Разработаны *N*-body потенциалы для Cr, Mo и W, а также систем V-Cr, V-Ta, Cr-Nb и Cr-Ta с использованием экспериментальных и ТФП данных в целевых значениях.

2. Модифицирован *N*-body метод построения потенциалов для случая использования экспериментальных и CALPHAD данных об энтальпии образования и параметрах решеток в бинарных твердых растворах.

3. Получен полный набор N -body потенциалов для моделирования системы V-Cr-Nb-Mo-Ta-W при любых концентрациях компонентов в широкой области температур. Показано хорошее согласие прогнозов параметров ОЦК решетки, дисперсионных кривых фононов, модулей упругости, коэффициентов самодиффузии, энергий образования вакансий, температуры плавления и энтальпии плавления с известными экспериментальными данными.

4. Проведено моделирование сплавов $\text{Cr}_x\text{MoNbTaVW}$ методом МД+МК. Результаты моделирования показали наличие одной фазы ОЦК твердого раствора при концентрациях $x = 0, 0,5$ и 1 для ряда температур в согласии с известными экспериментальными данными, где CALPHAD прогнозировал не однофазные области на фазовой диаграмме. В случае других температур, где CALPHAD прогнозировал однофазную область твердого раствора, получено согласие CALPHAD с прогнозами нашего МД+МК моделирования и экспериментальными данными. В данном сплаве ошибки CALPHAD связаны с эффектами упорядочения, которые не учитывались при получении CALPHAD данных и которые повышают устойчивость твердого раствора по отношению к интерметаллидным фазам.

5. Показано, что основным вкладом в энтальпию образования упорядоченного твердого раствора сплавов $\text{Cr}_x\text{MoNbTaVW}$ является вклад, связанный с эффектом упорядочения. Вызванное упорядочением уменьшение энтальпии в высокоэнтропийных сплавах $\text{Cr}_x\text{MoNbTaVW}$ по отношению к случайному твердому раствору при температурах 500 и 1000 °C превышает энтропийное слагаемое в энергии Гиббса, а при температурах 1700 и 2300 °C имеет один порядок с ним.

6. В эквиатомном твердом растворе CrMoNbTaVW методом МД установлено увеличение диффузии всех компонентов в сплаве CrMoNbTaVW по сравнению с самодиффузией в этих металлах при тех же температурах.

7. МД моделирование показало, что атомная структура модельного сплава CrMoNbTaVW является самодостаточной для реализации диффузии компонентов без искусственного внесения вакансий в отличие от диффузии в чистых ОЦК металлах, формирующих данный сплав. Близость рассчитанных значений энергий активации и коэффициентов диффузии указывают на механизм диффузии в сплаве CrMoNbTaVW , включающий согласованное перемещение атомов разного сорта, несмотря на существенные различия в величинах их температур плавления и атомных радиусов.

8. Результаты моделирования диффузии в сплавах $\text{Cr}_x\text{MoNbTaVW}$ с учетом эффектов упорядочения указывают на существование нового явления ускорения диффузии в высокоэнтропийных сплавах на основе ОЦК решетки, наличие которого может ускорять диффузионные процессы, включая ползучесть по механизму Набарро-Херринга.

Рекомендации по использованию результатов

Разработанные в работе межатомные потенциалы могут быть использованы для реализации методов цифрового материаловедения при

разработке новых сплавов на основе системы V-Cr-Nb-Mo-Ta-W.

При разработке новых материалов на основе тугоплавких ОЦК металлов следует проверять наличие возможного явления ускорения диффузии благодаря коллективному механизму, которое может приводить к снижению верхнего предела рабочих температур.

Список использованных литературных источников

Номера использованных литературных источников соответствуют номерам в тексте диссертации.

Публикации автора по теме диссертации

1. **Maksimenko V. N.**, Lipnitskii A. G., Kartamyshv A. I., Poletaev D. O., Kolobov Yu. R. The N-body interatomic potential for molecular dynamics simulations of diffusion in tungsten //Computational Materials Science. – 2022. – Т. 202. – С. 110962.

2. Poletaev D. O., Lipnitskii A. G., **Maksimenko V. N.**, Kolobov Yu. R., Beresnev A. G., Gusakov M. S. The N-body interatomic potentials for molecular dynamics simulations of diffusion in C15 Cr2Ta Laves phase //Computational Materials Science. – 2023. – Т. 216. – С. 111841.

3. **Maksimenko V. N.**, Lipnitskii A. G., Saveliyev V. N., Nelasov I. V., Kartamyshv A. I. Prediction of the diffusion characteristics of the V-Cr system by molecular dynamics based on N-body interatomic potentials //Computational Materials Science. – 2021. – Т. 198. – С. 110648.

4. **Maksimenko V. N.**, Lipnitskii A. G. Development of n-body interatomic potentials for calculating the thermodynamic characteristics of V-Nb-Mo-W alloys //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2021. – Т. 1014. – №. 1. – С. 012022.

5. Lipnitskii A. G., **Maksimenko V. N.**, Nelasov I. V. Method of molecular dynamics investigation of diffusion in solid solutions with consideration of ordering effects on the example of V50W50 and V90W10 alloys //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2021. – Т. 1014. – №. 1. – С. 012021.

6. **Maksimenko V. N.**, Lipnitskii A. G., Nelasov I. V. Construction of interatomic potentials of VW on the basis of CALPHAD data on the formation enthalpy //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2019. – Т. 2167. – №. 1.

7. Lipnitskii A. G., **Maksimenko V. N.**, Nelasov I. V., Kartamyshv A. I. Interatomic potential for the simulation of diffusion processes in tungsten //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2019. – Т. 2167. – №. 1.

8. **Максименко В. Н.**, Боев А. О., Липницкий А. Г., Савельев В. Н., Картамышев А. И. Потенциалы межатомных взаимодействий для моделирования хрома //Ядерная физика и инжиниринг. – 2017. – Т. 8. – №. 1. – С. 69-75.

9. **Максименко В. Н.** и др. Моделирование упорядочения и диффузии в сплавах CrXMoNbTaVW в рамках N-частичного подхода при задании межатомных взаимодействий //Известия Юго-Западного государственного

университета. Серия: Техника и технологии. – 2024. – Т. 14. – №. 2. – С. 88-107.

10. *Lipnitskii A. G., Maksimenko V. N.* Atomistic simulation of ordering and diffusion on the example of high-entropy refractory alloys VCr_xNbMoTaW //Synthesis, structure, and properties of high-entropy materials. – 2021. – С. 22-23.

11. **Максименко В. Н.,** *Липницкий А. Г.* Разработка n-частичных межатомных потенциалов для расчета термодинамических характеристик сплавов системы V-Nb-Mo-W //П 53 Получение, структура и свойства высокоэнтропийных. – 2020. – С. 66.

12. **Максименко В. Н.,** *Липницкий А. Г., Неласов И. В.* Построение межатомных потенциалов VW на основе данных CALPHAD об энтальпии образования //международный междисциплинарный симпозиум "иерархические материалы: разработка и приложения для новых технологий и надежных конструкций" Тезисы докладов International Workshop, Международной конференции и VIII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, посвященной 50-летию основания института химии нефти. Томск, – 2019.

13. *Липницкий А. Г., Максименко В. Н., Неласов И. В., Картамышев А. И.* Межатомный потенциал для моделирования диффузионных процессов в вольфраме //международный междисциплинарный симпозиум "иерархические материалы: разработка и приложения для новых технологий и надежных конструкций" Тезисы докладов International Workshop, Международной конференции и VIII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием, посвященной 50-летию основания института химии нефти. Томск, – 2019.

14. **Максименко В. Н.,** *Липницкий А. Г., Неласов И. В.* Межатомные потенциалы v-cr-w для исследования диффузии и упорядочения в твердых растворах //Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и покрытий. – 2019. – С. 44-45.

15. **Максименко В.Н.,** *Неласов И.В.* ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ КИСЛОРОДА С ПОВЕРХНОСТЬЮ ГЦК АЛЮМИНИЯ. – 2023.