

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии Российской академии наук

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических
наук Липницкий А.Г.

Черноголовка – 2024

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР МЕТОДОВ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ.....	19
1.1. Многокомпонентные сплавы на основе тугоплавких металлов....	19
1.2. Компьютерное моделирование многокомпонентных сплавов.....	20
1.2.1. <i>Метод CALPHAD.....</i>	<i>21</i>
1.2.2. <i>Атомистическое моделирование.....</i>	<i>22</i>
1.2.3. <i>Методы моделирования упорядочения.....</i>	<i>24</i>
Выводы по главе 1.....	28
ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	29
2.1. Метод молекулярной динамики.....	29
2.1.1. <i>Периодические граничные условия.....</i>	<i>30</i>
2.1.2. <i>Термодинамические ансамбли.....</i>	<i>31</i>
2.1.3. <i>Термостаты.....</i>	<i>32</i>
2.1.4. <i>Баростаты.....</i>	<i>33</i>
2.1.5. <i>Молекулярная статика.....</i>	<i>35</i>
2.2. Теория функционала плотности.....	36
2.3. Потенциалы межатомных взаимодействий.....	41

2.3.1. Метод <i>N-body</i>	43
2.4. Метод МД+МК.....	44
2.4.1. Энтальпия образования раствора.....	44
2.4.2. Параметр ближнего порядка.....	45
2.4.3. Метод МД+МК.....	46
Выводы по главе 2.....	51
ГЛАВА 3. ПОТЕНЦИАЛЫ ДЛЯ СИСТЕМЫ V-Cr-Nb-Mo-Ta-W.....	52
3.1. Потенциалы чистых металлов Cr, Mo и W.....	52
3.2. Качество подгонки потенциалов для Cr, Mo и W.....	56
3.3. Тесты потенциалов для Cr, Mo и W.....	58
3.4. Потенциалы систем V-Ta, Cr-Nb и Cr-Ta.....	63
3.5. Потенциал V-Cr.....	68
3.6. Модернизация метода <i>N-body</i> для построения межатомных потенциалов бинарных систем на основе экспериментальных и CALPHAD данных.....	77
3.7. Потенциалы для систем с твердыми растворами ОЦК решетки.....	79
Выводы по главе 3.....	90
ГЛАВА 4. МОДЕЛИРОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕНИЯ И ДИФФУЗИИ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Cr_xMoNbTaVW.....	91
4.1. Упорядочение в сплаве CrMoNbTaVW (1600 атомов в сверхячейке).....	91
4.2. Упорядочение в сплаве CrMoNbTaVW (8192 атома в сверхячейке).....	96
4.3. Упорядочение в сплаве Cr ₂ MoNbTaVW.....	104
4.4. Упорядочение в сплаве Cr _{0,5} MoNbTaVW.....	106
4.5. Упорядочение в сплаве Cr ₃ MoNbTaVW.....	109
4.6. Упорядочение в сплаве MoNbTaVW.....	111

4.7 Моделирование диффузии в сплаве CrMoNbTaVW.....	117
Выводы по главе 4.....	124
Заключение.....	125
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	128
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	129

Введение

В настоящее время возрастает исследовательский интерес к многокомпонентным сплавам на основе тугоплавких элементов, в первую очередь, благодаря их высокотемпературным свойствам. Особенно интересными являются сплавы системы V-Cr-Nb-Mo-Ta-W. Однако существование некоторых проблем в экспериментальных исследованиях затрудняет разработку таких сплавов. К основным проблемам относятся поиск компонентного состава, реализующего преимущественно однофазный многокомпонентный твердый раствор в заданном интервале температур и установление диффузионных характеристик, значимых для достижения целевых свойств материала. Проведение исследований методами компьютерного моделирования на атомном уровне может позволить расширить понимание процесса диффузии в многокомпонентных сплавах. Здесь, также, стоит отметить, существование теоретического интереса в исследовании процесса диффузии в так называемых высокоэнтропийных сплавах, которые представляют собой сплавы из пяти и более элементов, сплавленных в равных или приблизительно равных атомных соотношениях (обычно однофазные твердые растворы). В ряде исследований было показано диффузия в высокоэнтропийных сплавах происходит медленнее, чем в обычных сплавах (эффект медленной диффузии). Например, в работе [1] эффект медленной диффузии в системе сплавов CoCrFeMnNi объясняется более высокой нормированной энергией активации, вызванной большим разнообразием окружающих атомов в каждом узле решетки, чем в обычных сплавах. В работе [2] предположили, что кристаллографическая структура высокоэнтропийных сплавов оказывает большее влияние на коэффициенты диффузии при высокой температуре, чем химическое окружение, создаваемое соседними атомами. В работе [3] подтверждается, что нельзя игнорировать диффузионные взаимодействия при описании диффузии в высокоэнтропийных сплавах, что противоречит работе [1] и делается вывод, что

одного параметра диффузии достаточно для объяснения кинетики диффузии. С другой стороны, в ряде работ отмечается ускорение диффузии в высокоэнтропийных сплавах [4-7]. В целом, можно сделать вывод, что на данный момент не существует единого мнения по механизму диффузии в высокоэнтропийных сплавах. Поэтому для изучения диффузии в многокомпонентных сплавах, включая ВЭС, все более актуальным становится проведение исследований методами компьютерного моделирования на атомном уровне. Активное развитие методов атомистического моделирования может позволить получить эффективный инструмент в прогнозировании компонентного состава для получения требуемых свойств при разработке новых многокомпонентных сплавов. Поэтому данная работа посвящена развитию атомистического моделирования многокомпонентных сплавов на примере, отмеченной ранее, системы V-Cr-Nb-Mo-Ta-W.

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 не решенной 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 вносит 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:

- Гранта РФФИ №22-72-10026 «Теоретический прогноз радиационного набухания 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.
- "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 «Композит». Срок выполнения: 2021 г.
- Гранта РФФИ №18-02-00585 «Ближний порядок и механизмы диффузии в концентрированных твердых растворах тугоплавких ОЦК металлов». НИУ «БелГУ». Срок выполнения: 2018 – 2020 г.
- 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 [8-16], и в 6 работах в материалах всероссийских и международных конференций [17-22].

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 $\text{Cr}_x\text{MoNbTaVW}$, 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.

ГЛАВА 1. ОБЗОР МЕТОДОВ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ

1.1. Многокомпонентные сплавы на основе тугоплавких металлов

Тугоплавкие сплавы используются во многих отраслях промышленности – химической, аэрокосмической, микроэлектронной. Для разработки тугоплавкого сплава обычный подход к проектированию заключается в использовании одного основного металлического тугоплавкого элемента, такого как W, Ta, Mo или Nb. Использование конструкции сплава на основе одного элемента накладывает ограничения не только с точки зрения композиционных возможностей, но и диапазона достижимых свойств. Ие и др. [23] и Кантор др. [24] и предложили новую стратегию разработки сплавов, а именно сплавы с несколькими основными элементами. Данная стратегия заключается в использовании пяти или более основных металлических элементов в равных (эквивалентные) или почти равных процентных соотношениях в твердом растворе. Предполагалось, что высокая конфигурационная энтропия таких сплавов может стабилизировать фазы твердого раствора по отношению к интерметаллидным фазам, поэтому данные сплавы получили название высокоэнтропийные (ВЭС).

Примером жаропрочных ВЭС сплавов на основе тугоплавких металлов могут служить сплавы NbMoTaW и VNbMoTaW, которые имеют пределы текучести более 400 МПа при 1600 °С [25], в то время как, у Inconel 718 предел текучести составляет 200 МПа уже при 1000 °С. Это говорит о том, что благодаря привлекательным высокотемпературным механическим свойствам эти сплавы могут заменить суперсплавы на основе никеля в качестве высокотемпературных материалов следующего поколения.

Такие материалы пользуются большим спросом в аэрокосмической промышленности и являются кандидатами на роль компонентов ядерных реакторов следующего поколения или материалами для других сред с высокими температурами, поскольку обладают превосходными механическими свойствами при повышенных температурах.

За счет ингибирования образования интерметаллического соединения, пластичности вызванной двойникованием и пластичности вызванной трансформацией значительно повышается пластичность жаропрочного ВЭС, а путем добавления легких элементов или замены некоторых тяжелых элементов относительно легкими элементами уменьшить его плотность. Такие сплавы, обладающие как высокой прочностью, так и пластичностью, перспективны также и для низкотемпературных структурных приложений.

Хотя уже существующие ВЭС демонстрируют замечательные комбинации свойств многие вопросы все еще остаются открытыми: какова локальная атомная структура ВЭС? Как разные атомы распределены по решетке? Есть ли ближний порядок или кластеризация? Какие корреляции существуют между атомами? Какие бывают кластеры? Поэтому в настоящее время продолжается исследование новых наиболее многообещающих кандидатов для различных структурных приложений.

1.2. Компьютерное моделирование многокомпонентных сплавов

В настоящее время метод проб и ошибок остается одним из наиболее распространенных подходов к поиску новых материалов. Однако, в случае многокомпонентных сплавов довольно сложно полагаться исключительно на такой подход. Поэтому все больше внимания уделяется вычислительным методам. Наиболее распространенными из таких методов являются термодинамическое

моделирование, теория функционала плотности (ТФП) и молекулярная динамика (МД). Хотя эти вычислительные методы в некоторой степени уже облегчили процесс исследования новых многокомпонентных сплавов, их применение еще только набирает нужные обороты, поскольку данные методы нуждаются в развитии.

1.2.1. Метод CALPHAD

Для прогноза фазового состава многокомпонентных сплавов используются термодинамические расчеты методом CALPHAD, который разрабатывается с 70-х годов прошлого века и к настоящему времени стал одной из основ повышения эффективности разработки новых металлических материалов [26]. Термодинамические расчеты CALPHAD позволяют уточнять список возможных компонентов многокомпонентных сплавов в том числе и ВЭС, составленный в рамках более простых подходов на основе энтальпий образования сплавов и атомных радиусов металлов – кандидатов в качестве компонентов данных сплавов. Однако в случае приложения CALPHAD к задачам многокомпонентных сплавов возникают специфичные проблемы, которые снижают достоверность прогноза фазового состава в зависимости от температуры. Детальному обсуждению этих проблем посвящена статья [27], в которой проведено сопоставление результатов большой выборки прогнозов CALPHAD и результатов экспериментальных исследований фазового состава многокомпонентных металлических сплавов. Анализ, проведенный в работе [27], показал, что достоверность прогноза CALPHAD снижается с увеличением числа компонентов и в случае наличия бинарных интерметаллидных фаз, которые могут формировать компоненты. При этом отмечается основной недостаток CALPHAD, связанный с тем, что

многокомпонентные сплавы как правило, характеризуются наличием большого числа межфазных границ, в то время как подход CALPHAD не учитывает энергии этих границ [27]. Фактически удельная энергия Гиббса в CALPHAD относится к формально бесконечным фазам без границ между ними.

Также следует отметить проблему CALPHAD в корректном учете ближнего порядка в многокомпонентных сплавах металлов. Эта проблема связана с отсутствием в CALPHAD возможности учесть детальное атомное строение многокомпонентных сплавов в моделях удельной энергии Гиббса. Приближение неупорядоченного многокомпонентного твердого раствора может привести к завышению энергии Гиббса раствора, которая должна понижаться благодаря упорядочению. Что, в свою очередь, приводит к недооценке термодинамической стабильности твердого раствора по отношению к выделению интерметаллидных фаз. Отмеченные ограничения метода CALPHAD отсутствуют в методах атомистического моделирования, которые в отличие от CALPHAD представляют модельную систему как систему, состоящую из атомов, и учитывают процессы на атомном уровне.

1.2.2. Атомистическое моделирование

Атомистическое моделирование является мощным инструментом для исследования структурных, кинетических, термодинамических и механических свойств металлов и сплавов, обеспечивая механистическое понимание лежащих в основе механизмов явлений сложных материалов на атомном уровне. Расчеты по теории функционала плотности в настоящее время являются наиболее надежным и широко используемым подходом к предсказанию фундаментальных свойств материалов, которые стали необходимостью в современных исследованиях

материалов в дополнение к экспериментальному анализу. Однако из-за ограничений по времени моделирования и размеру расчетной ячейки остается довольно сложным изучение поведения пластической деформации и связанных с ним взаимодействий дефект/дислокация в металлических материалах с использованием методов ТФП, где масштаб времени и размер системы могут быть увеличены до нескольких наносекунд и 10^6 атомов.

Альтернативным подходом, который лишен отмеченных недостатков ТФП и позволяет моделировать системы с сотнями тысяч атомов за разумное время, является метод молекулярной динамики, основанный на использовании межатомных потенциалов. Ключевое место в таком методе занимает задание взаимодействия между атомами, от которого зависит достоверность теоретического прогноза. В основе задания межатомных взаимодействий лежит приближение Борна-Оппенгеймера [28], которое позволяет рассматривать материал как систему атомов, описываемую эффективной потенциальной энергией как функцией координат атомов. При этом для корректного прогноза характеристик металлов и сплавов с помощью моделирования методом МД на межатомные потенциалы накладываются особые требования. Наряду с корректным воспроизведением экспериментальных значений параметров решеток, энергий связи, модулей упругости, энергий образования вакансий, важно, чтобы прогноз потенциалами тепловых свойств металлов, таких как тепловое расширение и температура плавления, в сравнении с экспериментальными данными. Коэффициенты диффузии существенно зависят от гомологической температуры, поэтому для обоснованного отнесения рассчитанных коэффициентов диффузии к реальным металлам при определенной температуре необходимо, чтобы как абсолютная, так и гомологическая температура моделирования имели требуемые целевые значения. В случае твердых растворов на диффузию также оказывает существенное влияние размерный фактор, который должен аккуратно прогнозироваться потенциалами во всем диапазоне температур, при которых проводятся расчеты коэффициентов диффузии. Также, важным для задания

межатомных взаимодействий в тугоплавких ОЦК d -металлах является корректный учет угловых взаимодействий.

На данный момент времени нет потенциалов для моделирования системы V-Cr-Nb-Mo-Ta-W, которые корректно прогнозируют тепловые свойства тугоплавких металлов данной системы, такие как тепловое расширение, температура плавления и теплота плавления, одновременно с другими свойствами металлов, поэтому основная часть данной работы посвящена разработке межатомных потенциалов данной системы.

1.2.3. Методы моделирования упорядочения

При атомистическом моделировании многокомпонентных сплавов важно учитывать упорядочение твердого раствора. В условиях постоянных температуры и давления ближний порядок соответствует состоянию раствора с минимальным значением энергии Гиббса (с учетом энтропии колебаний атомов, не только конфигурационной энтропии). Использование одного лишь метода МД для моделирования упорядочения является малоэффективным в силу необходимости большого числа шагов для достижения равновесия, особенно при относительно невысоких температурах. Одним из наиболее эффективных подходов к достижению состояния системы с минимумом энергии Гиббса является использование метода Монте-Карло (МК) для получения микросостояний канонического ансамбля [29]. Это NPT ансамбль микросостояний при заданном числе атомов N , давлении P и температуре T при отсутствии обмена веществом с окружающей средой.

В методе МК каждое микросостояние раствора характеризуется двумя составляющими:

1) размещением атомов определенного сорта в локальных равновесных положениях, которые меняются в результате диффузионных перескоков за значительные времена в сравнении с периодами колебаний атомов;

2) смещениями атомов из этих положений благодаря тепловым колебаниям.

Одной из широко используемой реализацией метода МК является метод МК/МД [30], разработанный для получения атомных конфигураций в сплавах, включая границы зерен и другие дефекты, на которых возможна сегрегация. Здесь также следует отметить, что в методе МК/МД [30] смещения атомов описываются методом молекулярной динамики, однако вычисление изменения потенциальной энергии при перестановке атомов разного сорта при реализации шагов МК проводится без учета релаксации в положении атомов, вызываемых перестановкой. Учет такой релаксации важен для повышения эффективности МК в достижении равновесия, поскольку без учета релаксации изменения энергий недостаточно точно определяют вероятность принятия перескока.

Поэтому необходима реализация метода МК, которая бы, наряду с использованием достоинств метода МД, учитывала локальную релаксацию для сокращения числа МК шагов, необходимых при достижении равновесия. Таким методом является метод МД+МК [12], который автоматически учитывает ближний порядок в расположении атомов и формирование границ раздела между фазами. В этом случае результаты моделирования методом МД+МК позволяют прогнозировать концентрации компонентов и интервал температур реализации ВЭС с учетом отмеченных эффектов. Вместе с тем, в отличие от CALPHAD, результаты моделирования МД+МК могут существенно зависеть от размера выбранной расчетной сверхячейки. Поэтому для обоснования достоверности МД+МК прогноза важно исследование сходимости прогнозируемой структуры сплава от размера расчетной сверхячейки. Полученные методом МД+МК модельные образцы, далее могут быть использованы для исследования диффузии, пластической деформации и других процессов в ВЭС известными методами МД. В

рамках данной работы мы используем методы МД+МК и МД для прогноза фазового состава и исследования диффузии в многокомпонентных сплавах системы V-Cr-Nb-Mo-Ta-W на основе оригинальных потенциалов межатомного взаимодействия.

Для проведения исследований мы выбрали конкретные сплавы системы V-Cr-Nb-Mo-Ta-W в след за работой [31], посвященной прогнозу и экспериментальному установлению фазового состава в сплавах $\text{Cr}_x\text{MoNbTaVW}$ для ряда концентраций хрома, характеризуемых долей x . На рисунке 1.1 представлены результаты CALPHAD расчетов фазовой диаграммы, включающей отмеченные сплавы.

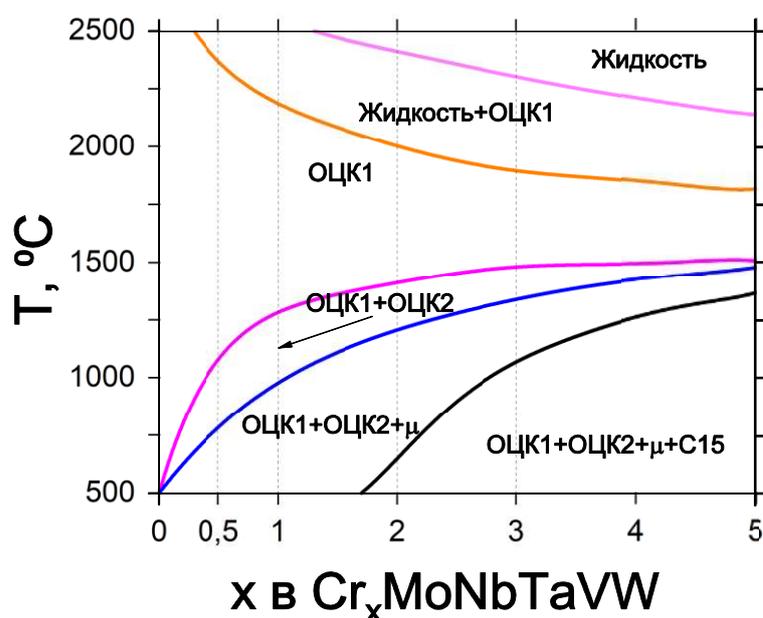


Рисунок 1.1 – Фазовая диаграмма концентрация Cr – температура для сплавов $\text{Cr}_x\text{MoNbTaVW}$ (рисунок 1 из статьи [31]).

Как видно из рисунка 1.1, результаты расчетов [31] методом CALPHAD прогнозируют однофазную область с ОЦК структурой, температурный интервал существования которой сужается с увеличением концентрации Cr. При низких температурах и долях Cr $x > 2$ CALPHAD прогнозирует состояния, в которых находятся в равновесии четыре фазы. Вместе с тем, экспериментальные исследования [31] обнаружили однофазные состояния при температуре 1000 °C и долях хрома $x = 0, 0,5, 1$ и 2. Опираясь на эти данные, мы выбрали для

моделирования сплавы $\text{Cr}_x\text{MoNbTaVW}$ для $x = 0, 0,5, 1, 2$ и 3 при температурах 500 °С, 1000 °С, 1700 °С и 2300 °С. Выбранные концентрации сплавов и набор температур позволил сопоставить результаты прогноза фазового состава методом МД+МК с данными CALPHAD и результатами экспериментальных исследований на примере представительных состояний, характеризующих фазовую диаграмму на рисунке 1.1. Далее методом МД, мы провели исследование диффузии в шестикомпонентном сплаве эквиатомного состава CrMoNbTaVW в интервале температур от 1700 °С до 2100 °С, поскольку в этом интервале МД+МК расчеты показали наличие однофазной области состояний шестикомпонентного твердого раствора CrMoNbTaVW .

Выводы по главе 1:

В данной главе были кратко изложены основные методы для 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.

ГЛАВА 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Метод молекулярной динамики

Молекулярной динамикой называется метод компьютерного моделирования, в котором решением уравнений движения Ньютона находятся траектории взаимодействующих атомов [32]. Однако из приближения Борна-Оппенгеймера следует, что чтобы описать движение атомов, взаимодействиями электронов с ядрами и электронов с электронами можно пренебречь из-за большой разницы в массах атомных ядер и электронов [31]. Поэтому достаточен учет взаимодействий только между ядрами, и в молекулярной динамике, и во многих других методах моделирования применяется такое приближение. Уравнение движения:

$$\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i, \quad (2.1)$$

где \vec{F}_i - сила, которая действует на атом i и вычисляется из его массы m_i , и ускорения $\vec{a}_i = \frac{d^2 \vec{r}_i}{dt^2}$. Траекторию движения можно рассчитать по известным скоростям и положениям атомов в начальный момент.

Для расчета траекторий атомов в моделировании методом молекулярной динамики довольно часто применяется алгоритм Верле в скоростной форме [33] для того, чтобы проинтегрировать уравнения движения Ньютона. Вычисление позиций и скоростей атомов в данном методе происходит при одном значении времени. Стандартный алгоритм Верле представляется следующим образом [33]:

1. Вычисление атомных скоростей: $\vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t$,
2. Вычисление атомных позиций: $\vec{x}(t + \Delta t) = \vec{x}(t) + \vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right)\Delta t$,
3. Вычисление ускорений атомов $\vec{a}(t + \Delta t)$ при позициях атомов $\vec{x}(t + \Delta t)$,
4. Вычисление атомных скоростей: $\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) + \frac{1}{2}\vec{a}(t + \Delta t)\Delta t$.

Алгоритм Верле можно сократить исключением этапа вычисления атомных скоростей на половине шага МД моделирования Δt . В этом случае алгоритм принимает следующий вид [33]:

1. Вычисление атомных позиций: $\vec{x}(t + \Delta t) = \vec{x}(t) + \vec{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\vec{a}(t)\Delta t^2$,
2. Вычисление ускорений атомов $\vec{a}(t + \Delta t)$ при позициях атомов $\vec{x}(t + \Delta t)$,
3. Вычисление атомных скоростей: $\vec{v}(t + \Delta t) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2}(\vec{a} + \vec{a}(t + \Delta t))\Delta t$.

Ускорения атомов $\vec{a}(t + \Delta t)$ не зависят от $\vec{v}(t + \Delta t)$, а зависят только $\vec{x}(t + \Delta t)$.

2.1.1. Периодические граничные условия

В модельной сверхячейке происходит задание координат начальных положений атомов. То, как эта сверхячейка погружается в многомерное пространство определяется с помощью граничных условий. Если сверхячейка полностью транслируется по трем осям координат с получением бесконечной системы, то такие граничные условия называются периодическими. Периодические граничные условия наиболее подходят для твердых тел жидкостей. В оригинальной сверхячейке и ее копиях движения атомов точно такие же, поэтому взаимодействия рассчитываются в оригинальной сверхячейке и ее копиях. Если атомы выходят за пределы оригинальной сверхячейки, то для сохранения числа атомов, они должны снова входить в противоположную сторону сверхячейки.

Если сверхячейка является очень маленькой, то атомы могут взаимодействовать через периодические граничные условия сами с собой. Взаимодействия между атомами могут быть рассчитаны на очень больших

расстояниях. В таком случае энергия равна нулю. Таким образом, расчет взаимодействий между атомами не будет давать вклада в результат расчета, и приведет только к большему времени моделирования. Во избежание этого задают радиус обрезания. Взаимодействия между атомами, расстояния которых превышают радиус обрезания, не учитываются. Для того чтобы не происходило взаимодействий атомов через периодические граничные, размер оригинальной сверхячейки необходимо выбирать минимум в два раза больше радиуса обрезания.

2.1.2. Термодинамические ансамбли

Характеристиками термодинамического состояния являются переменные состояния. Термодинамическое состояние определяется: энергией (E), температурой (T), числом атомов (N), давлением (P), объемом (V) химическим потенциалом (μ), энтальпией (H) и энтропией (S). Такие переменные состояния, которые называются функциями состояния, можно получить исходя из законов термодинамики. Значения переменных состояния рассчитывают из коэффициента термического расширения или теплоемкости, полученных экспериментальным путем.

От переменных состояния будет зависеть термодинамический ансамбль, который используется при моделировании методом МД. Наиболее распространенными ансамблями являются: канонический (NVT), микроканонический (NVE), грандканонический (μVT), ансамбль (NPH) и ансамбль (NPT) [32, 34]. Характеристики системы, значения которых в рамках данного ансамбля должны оставаться константами при моделировании методом МД, показаны в скобках.

2.1.3. Термостаты

Начало моделирования методом МД чаще всего включает в себя задание начальных скоростей атомов согласно температуре. Направления этих скоростей могут быть выбраны исходя из распределения Максвелла-Больцмана либо произвольно. В методе произвольных скоростей через несколько шагов времени моделирования будет получено распределение Максвелла-Больцмана. На каждом шаге расчет мгновенной температуры происходит через среднюю кинетическую энергию:

$$\frac{1}{2} m_i \vec{v}_i^2 = \frac{3}{2} k_B T. \quad (2.2)$$

В ходе молекулярной динамики может измениться полная кинетическая энергия атомов системы. Тем самым изменится температура. Такие флуктуации температуры происходят благодаря обмену потенциальной и кинетической энергией между собой.

Чтобы контролировать необходимую заданную температуру используют термостат, который изменяет скорости всех атомов системы. Различных видов таких термостатов существует большое множество [34-37], однако в данной квалификационной работе для проведения расчетов методом МД использовался термостат Ноуса-Хувера [37]. Алгоритм такого термостата устанавливает заданную температуру системы относительно постоянной благодаря связыванию системы с тепловым резервуаром, когда тепло может переходить от системы к резервуару и наоборот.

Согласно алгоритму Ноуса-Хувера за счет дополнительного слагаемого, которое связано с тепловым резервуаром, второй закон Ньютона модифицируется для каждого атома i :

$$\vec{a}_i(t) = \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} - \zeta(t) \vec{v}_i(t). \quad (2.3)$$

Коэффициент ζ :

$$\frac{d}{dt}\zeta(t) = \frac{N_F}{Q}(k_B T(t) - k_B T_0). \quad (2.4)$$

В уравнении (2.4) количество степеней свободы N_F равно $3N + 1$, где N - количество частиц в системе, $T(t)$ - мгновенная температура, T_0 - температура теплового резервуара и k_B - постоянная Больцмана. Скорость переноса тепла определяется параметром Q . Обычно Q не несет никакого эффекта. Однако, когда значение Q достаточно велико, система теряет связь с тепловым резервуаром, что делает алгоритм Ноуса-Хувера неэффективным. Когда значение Q слишком мало, то тепловой поток течет туда и обратно слишком часто между системой и тепловым резервуаром, что делает систему нефизичной.

2.1.4. Баростаты

При использовании NPT или NPH ансамбля в ходе моделирования флуктуируют размер сверхячейки или ее форма. Подобно термостатам, которые поддерживают константой температуру, для контроля необходимого давления или напряжения используют баростаты. Существуют разные баростаты для поддержания нужного давления, которые действуют путем регулирования моделируемого объема. В данной работе расчеты методами молекулярной динамики и молекулярной статики проводились с использованием баростата Берендсена [36]. В данном методе система с внешним резервуаром, который используют принцип наименьших локальных возмущений, связана слабо. Изменение давления вызывается путем добавления слагаемого к уравнениям движения

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{bath} = \frac{p_0 - p}{\tau_p}, \quad (2.5)$$

где τ_p - связующая константа, которая имеет размерность времени. Простое пропорциональное координатное масштабирование, которое сопровождается масштабированием объема, минимизирует локальные возмущения. Дополнительное слагаемое добавляется к уравнениям движения:

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{v} + \alpha\vec{r}, \quad (2.6)$$

изменение объема:

$$\frac{dV}{dt} = 3\alpha V. \quad (2.7)$$

Изменение давления связано с изотермической сжимаемостью β :

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{1}{\beta V} \frac{dV}{dt} = -\frac{3\alpha}{\beta} \quad (2.8)$$

Используя (2.5), получим α :

$$\alpha = -\frac{\beta}{p_0 - p}. \quad (2.9)$$

Таким образом,

$$\frac{d\vec{r}}{dt} = \vec{v} - \frac{\beta(p_0 - p)}{3\tau_p} \vec{r}, \quad (2.10)$$

что является модифицированным уравнением движения и представляет пропорциональное масштабирование координат.

В выражении для масштабирования появляется сжимаемость. Она может быть точно не известна. Но из уравнения (2.10) следует, что только отношение $\frac{\beta}{\tau_p}$ входит в уравнение движения.

2.1.5. Молекулярная статика

Для того, чтобы найти атомную конфигурацию с минимальной энергией применяют метод молекулярной статики. Молекулярная статика представляет из себя метод молекулярной динамики с демпфированием скоростей атомов. То есть, для каждого шага применяется стандартный метод молекулярной динамики. После прохождения молекулярно-динамического шага рассчитываются силы, которые действуют на каждый атом системы. Когда компонента действующей силы направлена противоположно движению атома, то он останавливается и начинает двигаться в направлении действия компоненты этой силы.

В данной работе метод молекулярной статики применялся для расчета энергий образования точечных дефектов.

Энергия образования вакансии:

$$E_f^{vac} = E(N - 1, Vac) - \frac{N - 1}{N} E(N), \quad (2.11)$$

где $E(N - 1, Vac)$ – это энергия ячейки, которая состоит из $N - 1$ атомов и содержит одну вакансию, а $E(N)$ – энергия идеальной ячейки, которая состоит из N атомов.

Энергия образования межузельного атома:

$$E_f^{int} = E(N, Int) - \frac{N + 1}{N} E(N), \quad (2.12)$$

где $E(N, Int)$ – это энергия ячейки, которая состоит из N атомов и содержит один межузельный атом, а $E(N)$ – энергия идеальной ячейки, которая состоит из N атомов.

2.2. Теория функционала плотности

Движение электронов и ядер можно описать с помощью зависящего от времени уравнения Шредингера:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I, t), i = 1 \dots N, I = 1 \dots M, \quad (2.13)$$

где $\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_I, t)$ - многочастичная волновая функция для системы, которая состоит из N электронов и M ядер с координатами \vec{r}_i и \vec{R}_I , соответственно, t - время и \hat{H} - оператор энергии или гамильтониан,

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_i e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{2} \sum_I \frac{\hbar^2}{M_I} \nabla_I^2 + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|}, \end{aligned} \quad (2.14)$$

где \hbar - приведенная постоянная Планка, m и e - масса и заряд электрона, соответственно, \vec{r}_i - координата электрона i , \vec{R}_I - координата ядра I и Z_I - заряд ядра; суммирование берётся по полному количеству электронов $i = 1 \dots N$ и полному количеству ядер $I = 1 \dots M$.

Уравнение Шредингера системы электронов и ядер в материале упрощается благодаря адиабатическому приближению Борна-Оппенгеймера [28]. Поскольку масса ядра во много превосходит массу электрона, то согласно этому приближению слагаемым $-\frac{1}{2} \sum_I \frac{\hbar^2}{M_I} \nabla_I^2$ в гамильтониане (2.14) можно пренебречь [38]. То есть, рассматривать взаимодействия между ядрами и электронами как взаимодействие электронов со статическим («внешним») потенциалом ядер. В уравнении (2.14) первое и третье слагаемые — это кинетическая и потенциальная энергии взаимодействия электронов между собой, соответственно. Пятое слагаемое описывает взаимодействие ядер. Основное состояние нерелятивистской системы в

рамках приближения Борна-Оппенгеймера описывается уравнением Шредингера, которое не зависит от времени:

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi(\vec{r}_i) &= \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \psi(\vec{r}_i) \\ &= E\psi(\vec{r}_i) \end{aligned} \quad (2.15)$$

Уравнение (2.15) для системы, которая состоит из N электронов, при $N \geq 3$ точно решить невозможно. Однако данная проблема устраняется благодаря использованию специальных методов. Теория функционала электронной плотности один из таких методов. Применение электронной плотности вместо многоэлектронных волновых функций приводит к тому, что многоэлектронная проблема сводится одноэлектронной [39, 40]. Теория функционала электронной плотности произошла от методов Томаса [41] и Ферми [42], получивших описание многоэлектронной системы в терминах электронной плотности:

$$\begin{aligned} E_{TF} &= \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \frac{\hbar^2}{2m} \int d^3r n(\vec{r})^{5/3} + \\ &+ \int d^3r V_{ext} n(\vec{r}) + \frac{e^2}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} + \vec{r}'|}, \end{aligned} \quad (2.16)$$

где $n(\vec{r})$ - электронная плотность в некоторой точке пространства, которая определяется координатами \vec{r} , $V_{ext}(\vec{r})$ - внешний потенциал. Первым слагаемым является кинетической энергией электронов, второе - взаимодействием электронов с внешним потенциалом. Третьим слагаемым - энергию классического электростатического электрон-электронного взаимодействия.

Для большинства приложений функционал плотности (2.16) неточен. Наибольшую ошибку вносит первое слагаемое. Согласно теории функционала электронной плотности его можно заменить более эффективным функционалом. Было показано фундаментальное подтверждение для применения электронной плотности в описании многоэлектронной системы. Теория функционала плотности - точная теория системы многих частиц [39, 40]. Теория функционала электронной плотности состоит из следующих важных теорем [38, 39]:

Теорема 1: Для любой системы взаимодействующих частиц во внешнем потенциале $V_{ext}(\vec{r})$ потенциал $V_{ext}(\vec{r})$ определяется однозначно, с точностью до постоянной, плотностью частиц основного состояния $n_0(\vec{r})$.

Теорема 2: Универсальный функционал для энергии $E[n(\vec{r})]$ в слагаемых плотности $n(\vec{r})$ может быть определён и эффективен для любого внешнего потенциала $V_{ext}(\vec{r})$. Для любого конкретного $V_{ext}(\vec{r})$ точная энергия основного состояния системы является глобальным минимумом этого функционала, и плотность $n(\vec{r})$, минимизирующая этот функционал является точной плотностью основного состояния $n_0(\vec{r})$.

Две данные теоремы служат заменой сложной проблеме нахождения энергии основного состояния системы, которая описывается $3N$ -мерной волновой функцией. Проблема сводится к нахождению минимума энергии системы относительно трехмерной плотности. Но, тем не менее это тоже очень сложная задача для N частиц. В связи с этим необходимо вводить еще одно упрощение, которое предложили Кон и Шэм [40]. Это упрощение заключается в следующем. Плотность основного состояния системы взаимодействующих электронов принимается равной электронной плотности фиктивной системы невзаимодействующих электронов. Это позволило свести многоэлектронную задачу к совокупности одноэлектронных. Каждую одноэлектронную задачу можно точно решить со всеми многочастичными слагаемыми, которые входят в обменно-корреляционный функционал.

В таком случае функционал энергии основного состояния по Кону-Шэму имеет вид:

$$E_{KS} = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_i^{occ} \int d^3r \phi_j^*(\vec{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \phi_i(\vec{r}) + \int d^3r V_{ext} n(\vec{r}) + \frac{e^2}{2} \int d^3r d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} + E_{xc}[n(\vec{r})] + E_{II}, \quad (2.17)$$

Первое, второе и третье слагаемые определяют кинетическую, внешнюю потенциальную энергию от ядер атомов и классическую кулоновскую энергию

взаимодействия электронной плотности соответственно. С помощью последних двух слагаемых описывается взаимодействие между ядрами E_{II} и эффекты обмена и корреляции электронов $E_{xc}[n(\vec{r})]$.

Плотность зарядов выражается через одночастичные волновые функции или орбитали $\phi_i(\vec{r})$:

$$n(\vec{r}) = \sum_{\sigma} \sum_i^{occ} |\phi_i(\vec{r})|^2, \quad (2.18)$$

где сумма производится по всем самым низким занятым собственным состояниям для каждого спина σ .

$E_{xc}[n(\vec{r})]$ объединяет все многочастичные эффекты обмена и корреляции, не включенные в приближение Кона-Шэма для системы невзаимодействующих электронов. Определить точную форму функционала $E_{xc}[n(\vec{r})]$ невозможно. Поэтому необходимо использовать приближения. Согласно приближению локальной плотности (ПЛП) точный обменно-корреляционный функционал можно заменить более простым и достаточно точным во многих случаях функционалом:

$$E_{xc}[n(\vec{r})]^{LDA} = \int d^3r n(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}(n(\vec{r})), \quad (2.19)$$

где ϵ_{xc}^{LDA} - обменно-корреляционная энергия однородного электронного газа в точке \vec{r} . Приближение локальной плотности эффективно для систем, в которых изменения в электронной плотности малы. Для однородного электронного газа с плотностью $n(\vec{r})$ обменная часть ϵ_{xc}^{LDA} вычисляется точно [31]:

$$\epsilon_{xc}^{LDA}(n(\vec{r})) = \frac{3}{4} e^2 \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} n(\vec{r})^{1/3}. \quad (2.20)$$

Наиболее сложной для получения является корреляционная часть. Тем не менее ее возможно получить с использованием квантовых расчетов Монте-Карло [43]. ПЛП в более общей форме можно описать через однородные спиновые плотности $n^{\uparrow}(\vec{r})$, $n^{\downarrow}(\vec{r})$ и полную плотность $n(\vec{r}) = n^{\uparrow}(\vec{r}) + n^{\downarrow}(\vec{r})$:

$$E_{xc}[n^{\uparrow}(\vec{r}), n^{\downarrow}(\vec{r})]^{LSDA} = \int d^3r n(\vec{r}) \epsilon_{xc}^{hom}(\vec{r}, n^{\uparrow}(\vec{r}), n^{\downarrow}(\vec{r})). \quad (2.21)$$

Приближение локальной плотности в форме (2.21) наиболее общее и носит название приближения локальной спиновой плотности (ПЛСП).

Системы, в которых электронная плотность является неоднородной, можно описать более эффективно с использованием усовершенствованной версии обменно-корреляционного функционала - обобщенного градиентного приближения (ОГП):

$$E_{xc}[n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r})]^{GGA} = \int d^3r n(\vec{r}) \epsilon_{xc}(n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r}), |\vec{\nabla}n^\uparrow(\vec{r})|, |\vec{\nabla}n^\downarrow(\vec{r})|), \quad (2.22)$$

где ϵ_{xc} - обменно-корреляционная энергия неоднородного электронного газа.

В физике твердого тела существуют два наиболее общих функционала обобщенного градиентного приближения, которые описаны в работах [44, 45]. Также, существуют различные модификации функционала обобщенного градиентного приближения, которые описывают сильно неоднородные системы более эффективно.

В итоге свойства основного состояния системы можно получить из решения одноэлектронных уравнений Кона-Шэма:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = E_i \phi_i(\vec{r}), \quad (2.23)$$

где $V(\vec{r})$ - эффективный потенциал:

$$V(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + e^2 \int d^3r' \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + \frac{\delta E_{xc}[n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r})]}{\delta n}. \quad (2.24)$$

Систему уравнений (2.23) решают с помощью итеративной самосогласованной процедуры:

1. Для того чтобы вычислить эффективный потенциал выбираются некоторая пробная плотность $n^\uparrow(\vec{r})$ или плотности $n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r})$ для спин-поляризованного случая;
2. С использованием уравнения (24) рассчитывается $V(\vec{r})$;
3. С полученным $V(\vec{r})$ происходит решение уравнения Кона-Шэма (23);
4. С использованием уравнения (16) рассчитывается новая электронная плотность;

5. Проверяются на согласованность $V(\vec{r})$ и новая электронная плотность;
6. После достижения согласованности рассчитываются свойства основного состояния системы. Если согласованность не достигнута, то происходит повторение самосогласованной процедуры с применением новой плотности из второго шага до тех пор, пока сходимость не будет достигнута.

Получение в описанной самосогласованной процедуре новой плотности происходит в основном благодаря смешению плотности [38], которая была в начале цикла, и плотности, полученной в конце [46], что ускоряет сходимость схемы Кона-Шэма.

2.3. Потенциалы межатомных взаимодействий

В методе теории функционала электронной плотности энергия системы определяется благодаря функционалу электронной плотности, когда электроны и их многочастичные взаимодействия явно определены. В ТФП молекулярной динамике атомы движутся в рамках классической механики и благодаря расчету потенциальной энергии. С применением ТФП приближений разработаны различные аналитические формы для потенциальной энергии. Однако в специальных случаях просто принимается форма аналитических функций. При моделировании методом молекулярной динамики использование таких функций приводит к уменьшению временных затрат, потому что не учитывается вклад электронов и их взаимодействий. Такие аналитические формы называются потенциалами межатомных взаимодействий.

Форма потенциала межатомных взаимодействий очень важна, поскольку от нее во многом зависит качество описания межатомных взаимодействий данной

системы и, как следствие, достоверность результата моделирования методом молекулярной динамики. Ранее выбор формы потенциала основывался на том, какой тип связи в данной системе.

Потенциал Леннарда-Джонса - одна из наиболее ранних форм потенциалов межатомных взаимодействий. Данная форма потенциалов позволяет точно описать межатомные взаимодействия в благородных газах [47].

Наиболее совершенными формами потенциалов межатомных взаимодействий являются такие, которые разрабатываются на основе физики конкретного типа атомных связей (металлической, ионной и ковалентной) и отличаются друг от друга. Для разработки межатомных потенциалов в данной работе используется метод *N*-body. Форма потенциалов межатомных взаимодействий данного подхода позволяет универсально описывать системы с металлической и ковалентной типами связей [48, 49].

2.3.1 Метод *N*-body

В методе *N*-body [48, 49] эффективная потенциальная энергия системы *N* атомов как функция координат имеет вид:

$$E_{pot} = \sum_{i < j}^N \Phi_{ji}(R_{ji}) + \sum_i^N \sum_{k < j \neq i}^N \sum_{p, q}^{n_3} g_i^{pq}(\cos \theta_{jik}) f_{ji}^p(R_{ji}) f_{ki}^q(R_{ki}) + \sum_i^N F_i(\bar{\rho}_i), \quad (2.25)$$

где

$$\bar{\rho}_i = \sum_{j \neq i} \rho_{ji}(R_{ji}). \quad (2.26)$$

В выражении (2.25) первым слагаемым задаются парные взаимодействия, зависящие от сортов атомов j и i . При этом выполняется условие взаимодействия двух атомов $\Phi_{ji}(R_{ji}) = \Phi_{ij}(R_{ij})$. С помощью второго слагаемого в выражении (2.25) задаются трехчастичные взаимодействия. При этом возможно увеличивать точность путем увеличения числа n_3 базисных функций $f_{ji}^p(R_{ji})$, зависящих от сортов атомов j и i , где R_{ji} - расстояние между этими атомами. В связи с отсутствием ограничений в физической интерпретации данных функций, выполняется условие $f_{ji}^p(R_{ji}) \neq f_{ij}^p(R_{ij})$. Количество базисных функций n_3 определяется сортом атома i . С помощью функций $g_i^{pq}(\cos \theta_{jik})$ производится учет угловых зависимостей в трехчастичных взаимодействиях. Поскольку угловые зависимости носят ковалентный характер химической связи, отражающей определенное пространственное распределение волновых функций электронов в связующих состояниях именно вокруг атома i среди выбираемой тройки атомов, данные функции зависят только от сорта атома i . Из симметрии взаимодействия трех атомов j, i, k при перестановке пары атомов j, k следует условие $g_i^{pq}(\cos \theta_{jik}) = g_i^{qp}(\cos \theta_{jik})$. Наконец, с помощью третьего слагаемого в выражении (2.25) задаются взаимодействия четвертого и выше порядков в рамках центрально-симметричного приближения с помощью базисных функций $\rho_{ji}(R_{ji})$. Данные функции зависят от сортов атомов j и i , при этом выполняется условие $\rho_{ji}(R_{ji}) \neq \rho_{ij}(R_{ij})$. Аналог третьего слагаемого существует в методе погруженного атома [50]. Однако в методе погруженного атома функция $\rho_{ji}(R_{ji})$ имеет физический смысл электронной атомной плотности атома j , дающего вклад в суперпозицию атомных плотностей на атоме i , поэтому зависит только от сорта атома j . В случае выражения для энергии E_{pot} (2.25) эти функции не имеют ограничений, связанных с физической интерпретацией. При этом, как и для случая трехчастичных взаимодействий, функция $F_i(\bar{\rho}_i)$, эффективно описывающая

бесконечную сумму n -частичных взаимодействий для $n > 3$ в рамках центрально-симметричного приближения, зависит только от сорта атома i .

2.4. Метод МД+МК

2.4.1. Энтальпия образования раствора

По определению энтальпия образования раствора из k компонент, содержащего N_1 атомов первого сорта, N_2 атомов второго сорта, ... , N_i атомов сорта i , ... и N_k атомов сорта k , задается выражением:

$$\Delta H(N_1, \dots, N_i, \dots) = H(N_1, \dots, N_i, \dots) - \sum_j (N_j \times H_j^{id}(1)), \quad (2.26)$$

где $H(N_1, \dots, N_i, \dots)$ - энтальпия раствора и $H_j^{id}(1)$ - удельная энтальпия чистого компонента j , отнесенная на один атом. Далее мы используем это выражение для расчета энтальпии образования в рамках модели сверхячейки. В этой модели раствор представлен расчетной ячейкой, заполняющей все пространство благодаря трансляции ячейки согласно периодическим граничным условиям.

2.4.2. Параметр ближнего порядка

Для количественного описания упорядочения вокруг атома определенного сорта мы используем Warren-Cowley параметр порядка (SRO – short range order) [51]. SRO α_{ij}^v рассчитывается по формуле (2.27), где p_{ij}^v – вероятность нахождения атома сорта j около атома сорта i на v -ой координационной сфере и C_j – концентрация атомов сорта j в моделируемом растворе. Равенство SRO нулю соответствует случайному раствору. Положительные значения указывает на тенденцию к снижению числа атомов сорта j на координационной сфере v около атома сорта i , в то время как отрицательные значения соответствуют увеличению числа таких атомов сорта j .

$$\alpha_{ij}^v = 1 - \frac{p_{ij}^v}{c_j} \quad (2.27)$$

Конфигурационная энтропия, отнесенная на один атом, в случайном растворе задается известным выражением (2.28), в котором суммирование проводится по всем сортам i и C_i – концентрация атомов сорта i .

$$S = k_B \sum_i (C_i \ln C_i) \quad (2.28)$$

Конфигурационная энтропия раствора с ненулевым SRO может быть оценена с помощью метода вариации кластеров (CVM – cluster variation method) в парном приближении согласно выражению [52]:

$$S = k_B \left((z - 1) \sum_i (C_i \ln C_i - C_i) - \frac{z}{2} \sum_{ij} (y_{ij} \ln y_{ij} - y_{ij}) + \left(\frac{z}{2} - 1\right) \right) \quad (2.29)$$

где z – число ближайших соседей ($z=8$ в случае ОЦК решетки) и y_{ij} – вероятность нахождения пары ij .

Зная конфигурационную энтропию S и энтальпию H , свободная энергия Гиббса G может быть оценена по формуле (2.30), которая является определением этой термодинамической величины.

$$G = H - TS \quad (2.30)$$

Данная оценка не учитывает вклады в энергию Гиббса энтропийных слагаемых, связанных с энтропией тепловых колебаний атомов. В этом случае оценка предполагает, что основной вклад в энтропию раствора обусловлен конфигурациями в расположении атомов разного сорта.

2.4.3. Метод МД+МК

Реализация метода МД+МК для моделирования NPT ансамбля основана на учете характеристик микросостояния раствора и известной эквивалентности методов МК и МД в получении микросостояний NPT ансамбля в части тепловых смещений атомов. Данная реализация МК, на которую далее будем ссылаться как молекулярно-динамический метод Монте-Карло, также разработана для повышения эффективности достижения равновесия NPT ансамбля за счет параллельного осуществления шагов МК в различных участках моделируемого образца с достаточно большими расстояниями между участками, исключающими взаимное влияние параллельных МК шагов.

Далее метод МД+МК излагается в виде алгоритма действий, которые его реализуют.

Действие 1. Задается расчетная сверхячейка случайного раствора, содержащую N_i атомов каждого сорта i в соответствии с заданными концентрациями C_i . Проводится МД моделирование при заданной температуре T и

давлении P до достижения равновесия NPT ансамбля. В данной работе используется алгоритм Верле в скоростной форме для решения уравнений движения, термостат Ноуза-Хувера [36, 37, 53, 54] и баростат Берендсена [55]. Шаг МД выбирался равным 1 фс и устанавливалось равновесие в течении 20 пс. Мы рассматриваем задачи, в которых среднее давление в сверхячейке $P = 0$.

Действие 2. На расчетную ячейку после действия 1 наносится равномерная сетка из n_{point} точек со случайным положением начальной точки сетки в ячейке в рамках периодических граничных условий как иллюстрируется на рисунке 2.1.

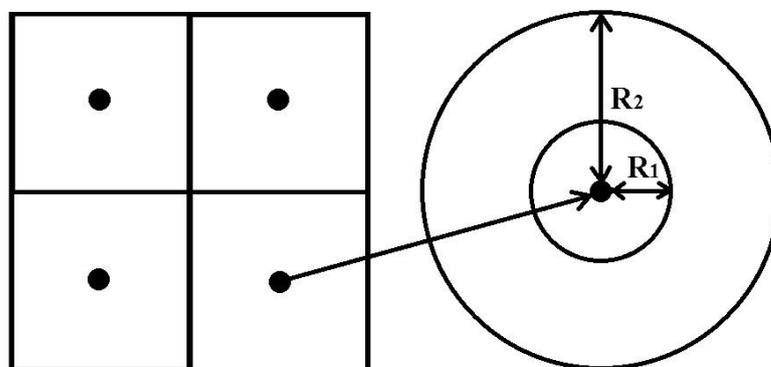


Рисунок 2.1 – Схематичное изображение равномерной сетки точек в расчетной ячейке и выделение сферы атомов возле каждой точки радиусом R_2 . В пределах сферы меньшего радиуса R_1 маркируются подвижные атомы, которые будут участвовать в перестановке с атомом в центре сферы.

Далее выбирается атом, ближайший к каждой точке и вырезается из ячейки сфера, содержащая все атомы в пределах расстояния R_2 от выбранного атома. Внутри вырезанной сферы маркируются атомы, расположенные в пределах расстояния R_1 от атома в центре сферы, которые будут подвижными в процессе МД моделирования сферы радиуса R_2 . Координаты атомов, расположенных на расстояниях в пределах от R_1 до R_2 от центрального атома, фиксируются в процессе МД моделирования. Выбор радиусов двух сфер подчиняется условию $R_2 - R_1 >$

R_c , где R_c - радиус межатомного взаимодействия. Благодаря такому выбору проводится МД моделирование части расчетной ячейки при температуре T в условиях окружения неподвижными атомами остальной части ячейки. МД моделирование каждой вырезанной сферы проводится параллельно в течение n_{MD} шагов для совершения в ней одного шага МК по обмену местами атома в центре, сорт которого обозначим как i , с атомом другого сорта j , случайно выбранным среди атомов в сфере радиуса R_1 . Шаг МК совершается согласно изменению потенциальной энергии $\Delta U = U - U_0$, где U_0 - средняя потенциальная энергия моделируемой сферы с начальным положением атомов и U - средняя потенциальная энергия той же сферы, однако с перестановкой сортов атомов i и j . Вклад в ΔU от атомов вне сферы радиуса R_2 сокращается благодаря ограниченности радиуса взаимодействия и выбранному условию неподвижности части атомов. Для принятия решения о перестановке атомов i и j мы используем алгоритм Метрополиса [56], согласно которому перестановка принимается, если $\Delta U < 0$ и в случае $\Delta U \geq 0$ перестановка принимается с вероятностью $\exp(-\Delta U/k_B T)$. Все принятые перестановки атомов в сферах проводятся в исходной расчетной ячейке, полученной в результате действия 1. При этом смещения атомов в процессе МД моделирования каждой сферы используются только для расчета среднего изменения потенциальной энергии в результате перестановки. Затем действие 2 продолжается повторением n_{MC} раз процедуры выбора новой случайной сетки точек и последующими перестановками атомов. В результате действия 2 проводится всего $n_{MC} \times n_{point}$ попыток перестановок атомов разного сорта. На выходе действия 2 координаты положений атомов остаются теми же, как после действия 1, однако меняются сорта атомов в части этих положений благодаря перестановкам. Здесь следует отметить, что основное число математических операций во время действия 2 приходится на два МД моделирования каждой вырезанной сферы. При этом допускается пересечение сфер вокруг разных точек одной сетки, если в это пересечение не попадают подвижные атомы, которые участвуют в перестановках, для обеспечения независимости перестановок в разных

сферах. Поэтому в действии 2 можно достигать большой эффективности в наборе числа перестановок в целой ячейке за счет параллельного моделирования сфер с небольшим числом атомов в сравнении с общим количеством атомов в расчетной ячейке.

Действие 3. Моделирование NPT ансамбля методом МД как и в действии 1. Действие 3 отличается от действия 1 тем, что в действии 3 можно ограничиться меньшим числом МД шагов N_{MD} для достижения равновесия, чем в действии 1, которое выставляет начальное равновесие. В случае больших размеров расчетных ячеек эффективность действия 3 достигается использованием параллельных версий молекулярной динамики. Во время действия 3 рассчитывается средняя энтальпия, объем и другие текущие характеристики системы методом МД. Также к действию 3 относятся расчеты текущих значений параметра порядка, конфигурационной энтропии и других величин, связанных с конфигурациями атомов разного сорта. После действия 3 мы получаем новые координаты атомов, учитывающие перестановки действия 2.

В целом метод МД+МК состоит из ряда шагов последовательного повторения действий 2 и 3. Как следует из представленного выше описания этих действий, один шаг предлагаемого метода включает $n_{MC} \times n_{point}$ попыток перестановок атомов в расчетной ячейке с помощью алгоритма Метрополиса и N_{MD} шагов МД моделирования этой ячейки в рамках NPT ансамбля. При этом гарантируется случайность выбора атомов для перестановок случайностью выбора начального положения сетки точек. Достижение сходимости моделирования этим методом к равновесному состоянию системы при заданных температуре и давлении определяется из анализа зависимости средней потенциальной энергии, параметров порядка, конфигурационной энтропии и других текущих характеристик от числа шагов метода. В отличие от известного метода МК/МД [30], метод МД+МК эффективно учитывает релаксацию координат атомов, вызванную перестановкой, для принятия шага МК. Также, данный метод реализует МК моделирование NPT ансамбля, что обеспечивает состояние системы в

минимуме энергии Гиббса при достижении равновесия. Тогда как в методе МК/МД [30] развито моделирование нового ансамбля, который авторы работы [57] ввели для устранения проблемы неустойчивости процесса моделирования распада твердого раствора [57]. В отличие от метода МК/МД [30] в методе МД+МК ограничено расстояние R_1 , на котором атомы разного сорта могут обмениваться местами в расчетной ячейке за один шаг МК и проблема неустойчивости не возникает. В этом случае новый метод МД+МК аналогичен кинетическому методу МК [29]. Однако, если кинетический метод МК строится так, что известно время между появлением различных конфигураций атомов в процессе моделирования [29], то метод МД+МК позволяет только проследить тенденцию в последовательном появлении различных конфигураций при стремлении системы к равновесию из заданного начального состояния.

Выводы по главе 2:

В данной главе были изложены метод молекулярной динамики, метод теории функционала электронной плотности и метод комбинации методов Монте-Карло и молекулярной динамики. Было отмечено, что качество результата моделирования методом молекулярной динамики во многом зависит от того, какой потенциал межатомных взаимодействий при этом использовался. Поэтому основная часть данной работы посвящена разработке таких потенциалов для молекулярно-динамического моделирования системы V-Cr-Nb-Mo-Ta-W, которые на данный момент не разработаны.

ГЛАВА 3. ПОТЕНЦИАЛЫ ДЛЯ СИСТЕМЫ V-Cr-Nb-Mo-Ta-W

Для разработки межатомных потенциалов использовался метод *N*-body, кратко изложенный в предыдущей главе. Как было видно из соотношений (2.25) и (2.26), 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 задания межатомных взаимодействий в системе V-Cr-Nb-Mo-Ta-W в рамках метода *N*-body используются разработанные ранее потенциалы для чистых металлов V [48], Nb [58] и Ta [58].

3.1. Потенциалы чистых металлов Cr, Mo и W

Для оптимизации параметров межатомных взаимодействий в Cr, Mo и W были использованы экспериментальные данные и результаты расчетов энергий и сил в модельных решетках методом теории функционала плотности. Экспериментальные величины целевых значений включали постоянную ОЦК решетки, энергию сублимации, модули упругости C_{11} , C_{12} , C_{44} , энергию образования вакансии, и уравнение состояния $P(\frac{V}{V_0})$. ТФП база данных целевых значений включала равновесные энергии на этом и равновесные объемы на атом для A15, β -Ta, ГЦК, ГПУ, C32, простой гексагональной и простой кубической модельных кристаллических решеток, а также, энергии и силы, действующие на

атомы для двух 128-атомных конфигураций ОЦК решетки. Первая конфигурация получена сдвигом вдоль направления $\langle 100 \rangle$ атома из положения равновесия на $0,05 \text{ \AA}$, вторая конфигурация получена после ТФП молекулярной динамики при температуре 1100 K . ТФП расчеты проводились с помощью программного пакета VASP [59], используя обобщенное градиентное приближение (PBE-GGA) в качестве модели плотности обменно-корреляционной энергии электронов [45], и PAW-псевдопотенциал [60] для описания электронного остова. При этом были использованы энергии обрезания плоских волн 550 эВ , 600 эВ и 600 эВ для случаев Cr, Mo и W соответственно. Сетки k -точек для ОЦК ячеек, содержащих два атома, были выбраны $17 \times 17 \times 17$ в случае Cr и $30 \times 30 \times 30$ в случаях Mo и W. Энергия размытия электронных уровней была выбрана $0,2 \text{ эВ}$ для всех трех металлов. Отмеченные параметры ТФП расчетов обеспечили точность вычисления полной энергии модельных систем в пределах $0,1 \text{ мэВ}$.

Для вычисления фононных спектров вдоль направлений высокой симметрии в зоне Бриллюэна исходя из результатов ТФП и построенных нами потенциалов использовалась программа PHONOPY [61, 62]. Программа использует метод небольших смещений, в которой атомы перемещались на небольшое расстояние от их равновесных узлов решетки. Диагонализация динамической матрицы, полученной из рассчитанных сил, действующих на атомы, позволяет рассчитать зависимости частот фононов от волнового вектора.

Потенциальные функции одной переменной задавались кубическими сплайнами. Значения потенциальных функций в узлах кубических сплайнов являлись параметрами, которые оптимизировались из условия воспроизведения целевых экспериментальных и ТФП величин. В результате были построены потенциалы для Cr, Mo и W с различными весами подгоняемых величин в целевой функции и значениями энергий нерелаксированных вакансий. Из этих потенциалов для каждого металла был выбран один, который прогнозировал тепловое расширение и температуру плавления в наилучшем согласии с известными экспериментальными данными. На рисунке 3.1 приведены потенциальные функции для потенциалов Cr, Mo и W.

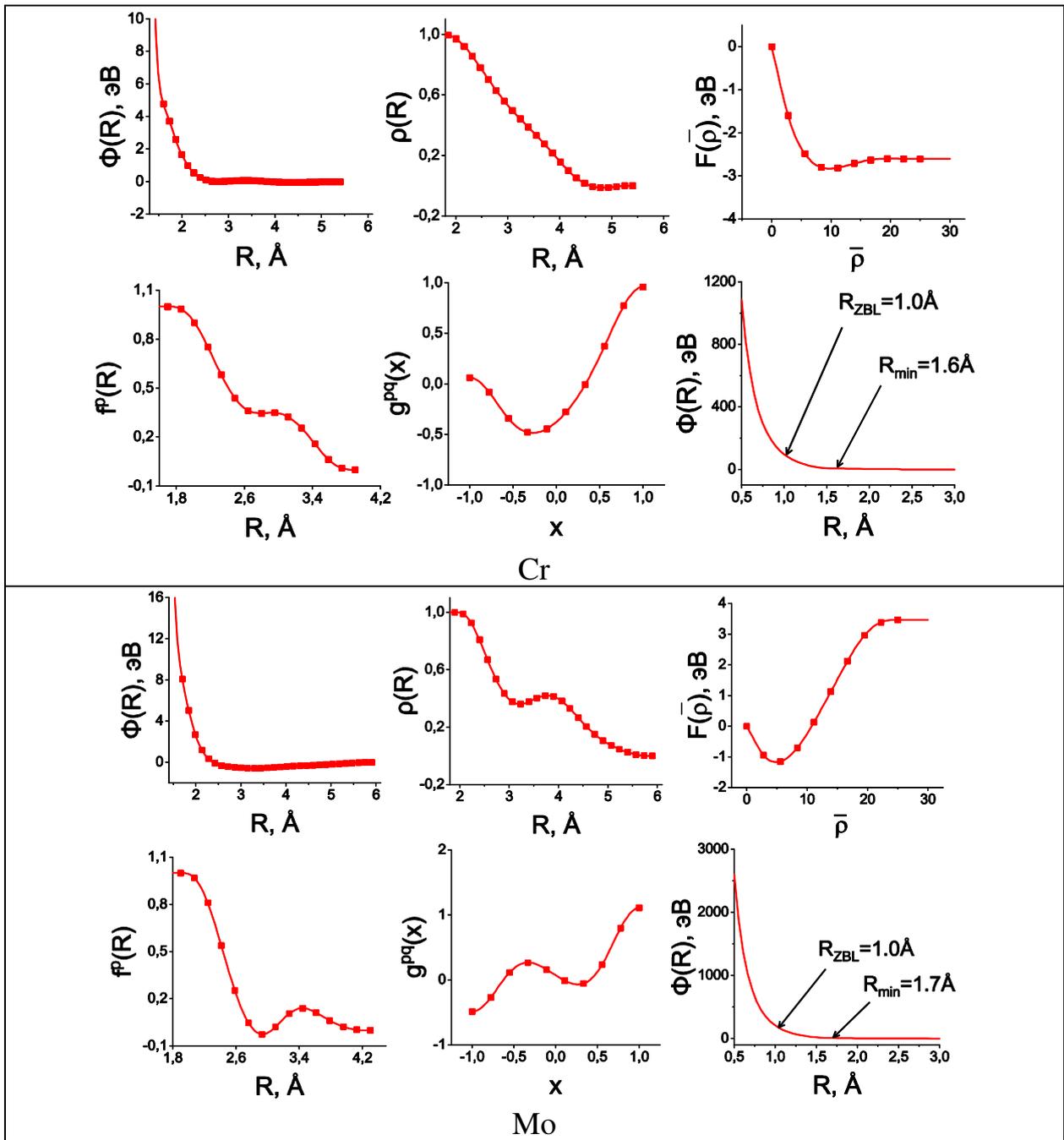
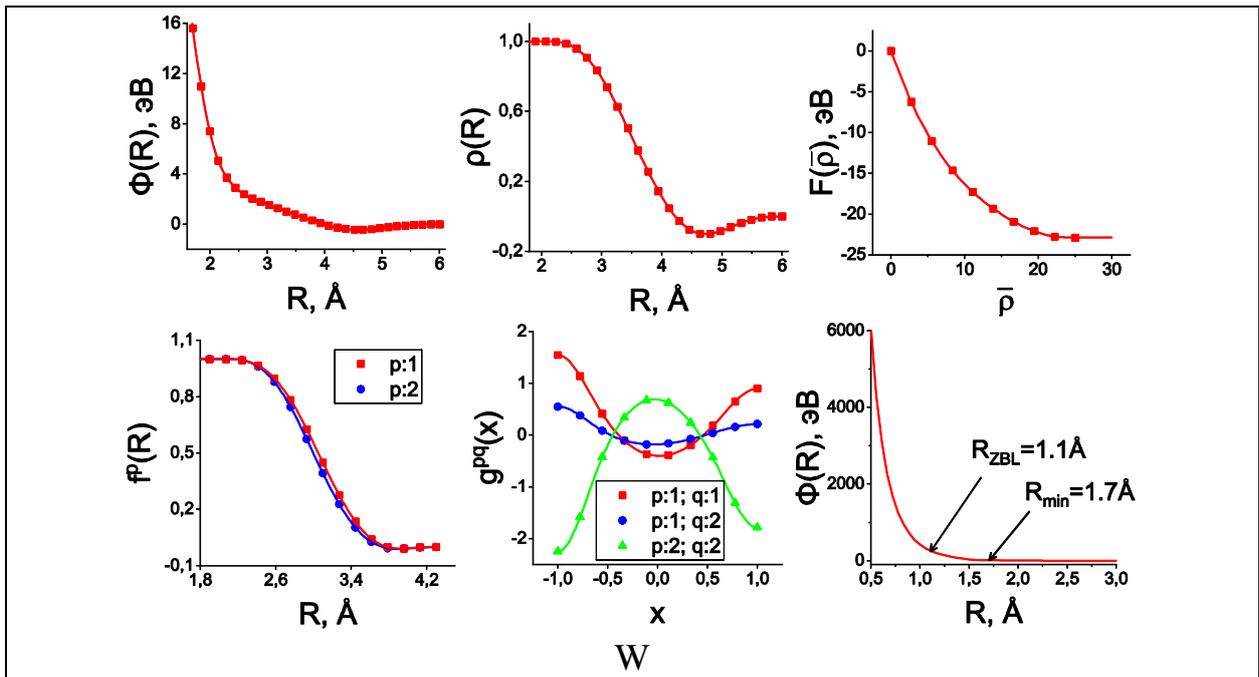


Рисунок 3.1 – Потенциальные функции потенциалов Cr, Mo и W.



Продолжение рисунка 3.1 – Потенциальные функции потенциалов Cr, Mo и W.

Как видно из рисунка 3.1, потенциальные функции для всех металлов достаточно гладкие, что указывает на достаточность базы целевых значений для отсутствия переполнения в числе оптимизируемых параметров. Отметим, что в случае потенциала W для достижения необходимой точности воспроизведения свойств потребовалось использовать две базисные функции. Для случаев потенциалов Mo и W было достаточно использования одной базисной функции. Поэтому расчеты с использованием потенциалов данных металлов требуют меньше компьютерное время по сравнению с аналогичными расчетами с использованием потенциала W.

3.2. Качество подгонки потенциалов для Cr, Mo и W

В таблице 3.1 представлены характеристики ОЦК решетки, рассчитанные с помощью потенциалов Cr, Mo и W, которые описывают основные свойства ОЦК решетки, в сравнении с экспериментальными данными.

Таблица 3.1 – 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 3.1 видно, что потенциалы хорошо воспроизводят 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 металлов.

На рисунке 3.2 представлено сопоставление рассчитанной с помощью потенциалов Cr, Mo и W зависимости давления от относительного объема с уравнением состояния $P(\frac{V}{V_0})$, полученным из экспериментальных исследований.

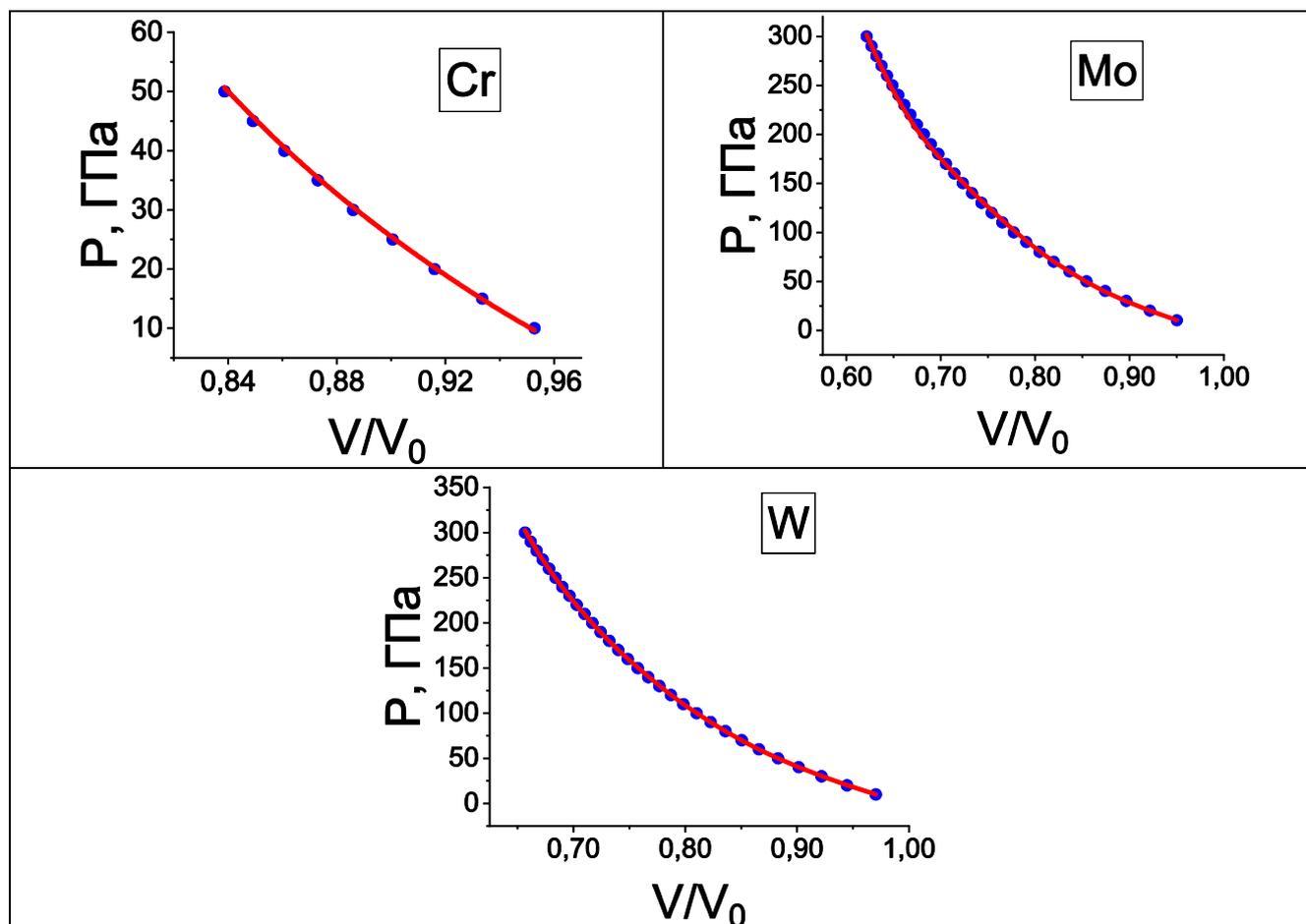


Рисунок 3.2 – Зависимость давления P от относительного объема V/V_0 для ОЦК решеток Cr, Mo и W. Зависимость, рассчитанная с помощью потенциалов показана красным цветом. Экспериментальные данные взяты из работ [70], [71] и [72] для Cr, Mo и W, соответственно и показаны синим цветом.

Как видно из рисунка 3.2, все потенциалы хорошо воспроизводят экспериментальные данные уравнения состояния ОЦК решеток.

3.3. Тесты потенциалов для Cr, Mo и W

На рисунке 3.3 представлено сравнение теплового расширения, рассчитанного с помощью потенциалов Cr, Mo и W, с экспериментальными результатами.

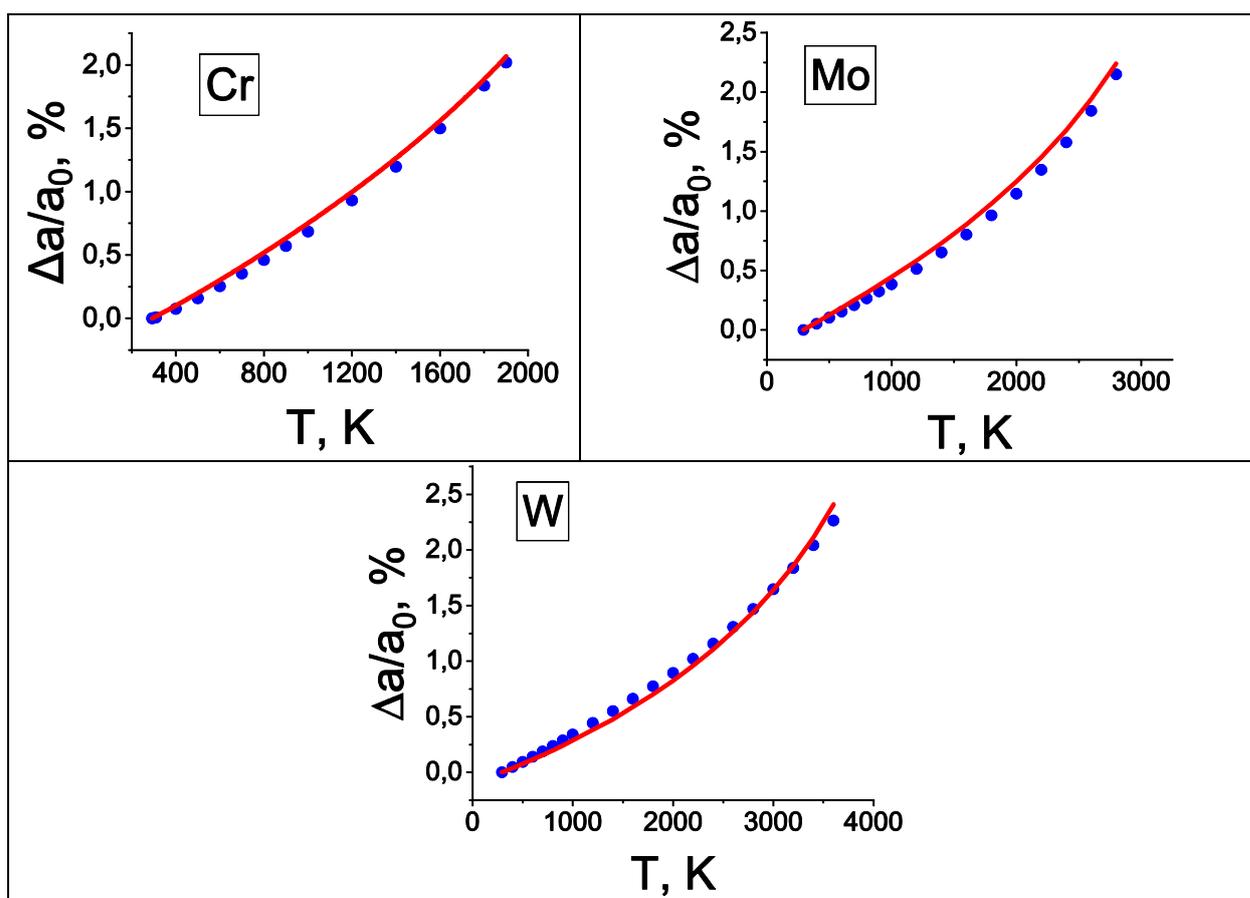


Рисунок 3.3 – Зависимости относительной постоянной решетки в процентах от температуры для ОЦК Cr, Mo и W, рассчитанные с помощью потенциалов (красный цвет), и измеренные экспериментально [73] (синий цвет).

Как видно из рисунка 3.3, все потенциалы прогнозируют тепловое расширение в хорошем согласии с экспериментальными данными во всем интервале температур для Cr, Mo и W.

В таблице 3.2 представлены результаты расчетов энергий ряда модельных решеток Cr, Mo и W в сравнении с результатами ТФП расчетов.

Таблица 3.2 – Рассчитанные с помощью потенциалов энергии на атом ΔE модельных кристаллических решеток A15, β -Ta, ГЦК, ГПУ, С32, простой кубической (ПК) и простой гексагональной (ПГ) в сравнении с расчетами методом ТФП. За начало отсчета принята энергия равновесной ОЦК решетки.

Структура	ΔE , эВ/атом					
	Cr		Mo		W	
	Потенциал	ТФП	Потенциал	ТФП	Потенциал	ТФП
A15	0,0660	0,0206	0,102	0,096	0,092	0,082
β -Ta	0,1490	0,0511	0,150	0,188	0,159	0,200
С32	0,3500	0,3025	0,305	0,404	0,511	0,541
ГЦК	0,3970	0,1357	0,250	0,417	0,482	0,489
ГПУ	0,4080	0,2246	0,371	0,433	0,506	0,505
ПГ	0,7620	0,8265	1,213	0,875	1,407	1,162
ПК	1,0400	0,9307	1,453	1,153	1,477	1,434

Как видно из данных в таблице 3.2, энергии модельных кристаллических решеток A15, β -Ta, ГЦК, ГПУ, и С32, простой кубической (ПК) и простой гексагональной (ПГ), рассчитанные с помощью потенциалов для Cr, Mo и W, лежат выше, чем энергия ОЦК решетки, то есть, построенные нами потенциалы описывают решетку ОЦК как наиболее выгодную по энергии. При этом наблюдается качественное согласие с результатами ТФП расчетов в последовательности энергий рассмотренных модельных решеток.

Таблица 3.3 показывает качество прогноза потенциалов энергетических характеристик собственных точечных дефектов в ОЦК решетках Cr, Mo и W.

Таблица 3.3 – Энергии образования E_v^f и миграции E_v^m вакансии, энергии образования атомов внедрения E_{int}^f в ОЦК решетке и энергии активации самодиффузии по вакансионному механизму Q_v^{diff} , рассчитанные с помощью потенциалов, в сравнении с результатами расчетов ТФП, и известными экспериментальными данными.

Энергия, эВ	Cr			Mo			W		
	Пот.	Эксп.	ТФП ^[77]	Пот.	Эксп.	ТФП ^[75]	Пот.	Эксп.	ТФП ^[75]
E_v^f	2,17	2,0±0,2 ^[74]	2,61	2,80	2,80- 3,20 ^[74]	-	3,77	3,10- 4,10 ^[74]	-
E_v^m	1,04	0,91- 1,08 ^[75]	-	1,29	1,30 ^[74]	-	1,81	1,70- 2,00 ^[74]	-
Q_v^{diff}	3,21	3,20 ^[76]	-	4,09	3,89- 4,11 ^[78]	-	5,58	5,5 ^[79]	-
$E_{<100>}^f$	7,50	-	6,75	9,08	-	8,90	10,37	-	<111>
$E_{<110>}^f$	7,03	-	5,62	8,42	-	7,66	10,43	-	10,64
$E_{<111>}^f$	7,08	-	5,63	8,20	-	7,52	10,20	-	10,31
E_{oct}^f	7,32	-	6,78	9,23	-	9,05	10,21	-	12,42
E_{tet}^f	7,88	-	6,35	9,06	-	8,47	11,03	-	<111>

Из данных в таблице 3.3 видно, что прогнозируемые потенциалами значения энергии образования и энергии миграции вакансии, лежат в рамках ошибки эксперимента для всех металлов. Значения энергии активации самодиффузии по вакансионному механизму все потенциалы прогнозируют близкие к экспериментальным. Наименьшее значение энергии образования атомов внедрения у потенциалов для Mo и W имеет гантель <111>, а в случае потенциала Cr гантель <110>. Это согласуется с данными ТФП расчетов.

Прогнозируемые потенциалами характеристики плавления ОЦК Cr, Mo и W приведены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – 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] 28,4±0,5 ^[81]	40,5	37,5	40,5	52,3 ^[80] 35,4 ^[82]

Из данных в таблице 3.4 видно, что рассчитанные с помощью потенциалов, значения температур плавления для Cr и W совпадают с 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 экспериментальных данных.

Следующая группа свойств связана с тепловыми колебаниями атомов, которые характеризуют качество воспроизведения сил, действующих на атомы при небольших смещениях из равновесных положений в ОЦК решетке. Результаты наших расчетов дисперсионных кривых фононов с использованием наших потенциалов представлены на рисунке 3.4.

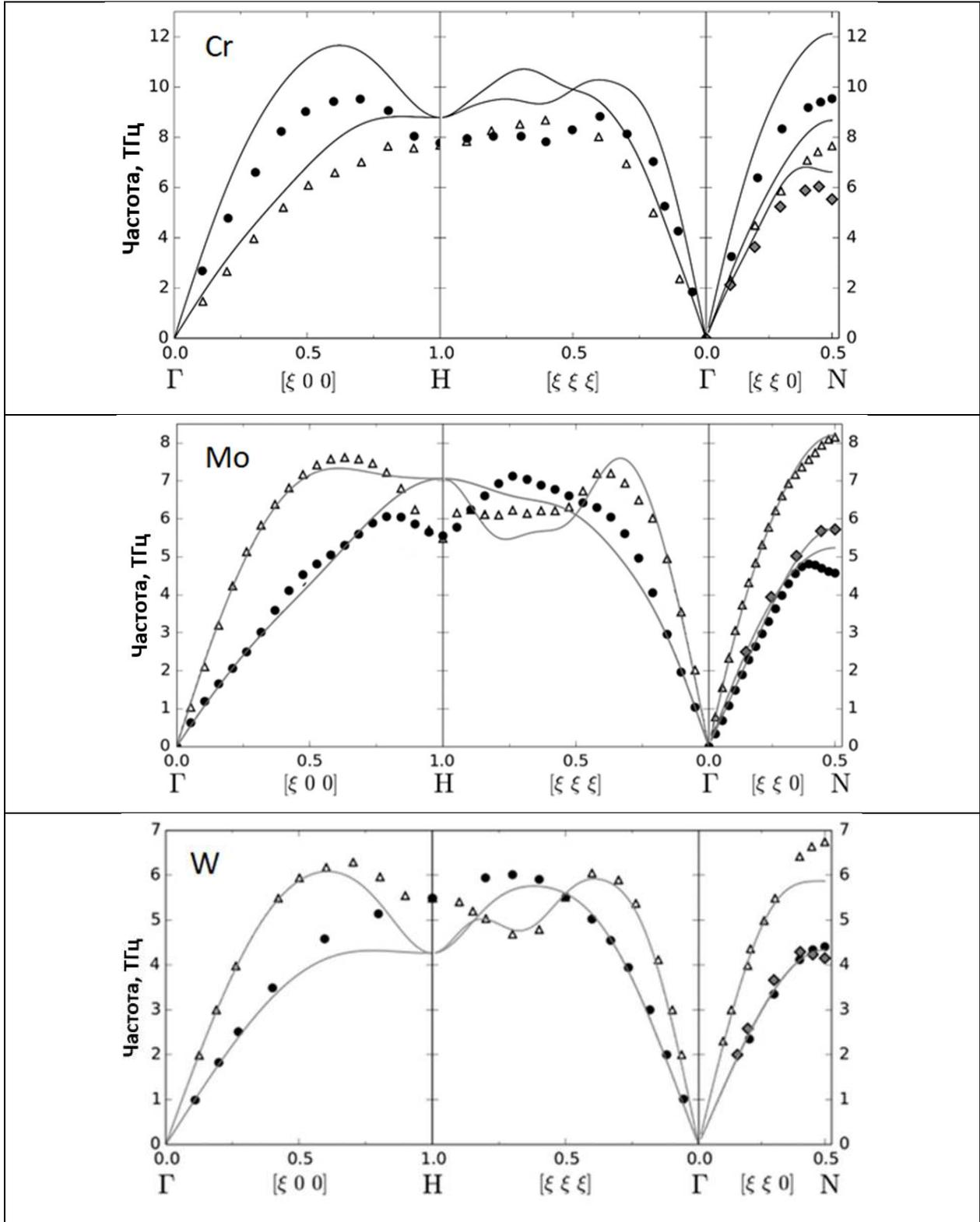


Рисунок 3.4 – Дисперсионные кривые фононов ОЦК Cr, Mo и W вдоль направлений высокой симметрии зоны Бриллюэна, рассчитанные с использованием потенциалов (сплошные линии), по сравнению с экспериментальными данными (треугольники, круги, ромбы) для Cr [83], Mo [84] и W [85].

Как видно из рисунка 3.4, потенциалы прогнозируют дисперсионные кривые фононов в области низких частот в согласии с данными экспериментальных исследований. Это является следствием хорошего воспроизведения модулей упругости. В целом получено хорошее согласие прогноза с экспериментальными значениями частот вдоль симметричных направлений зоны Бриллюэна.

Итак, для Cr, Mo и W показано хорошее согласие прогнозов потенциалами различных свойств в сравнении с экспериментальными данными и данными расчетов ТФП. Потенциалы можно использовать, как для моделирования чистых металлов, так и для сплавов на их основе.

3.4. Потенциалы систем V-Ta, Cr-Nb и Cr-Ta

Как следует из фазовых диаграмм V-Ta, Cr-Nb и Cr-Ta, твердотельные фазы данных систем включают твердые растворы и фазы Лавеса $C14$ и $C15$. В связи с этим, для построения потенциалов систем V-Ta, Cr-Nb и Cr-Ta мы использовали метод, основанный только на данных ТФП и примененный ранее для системы V-Ti [49].

Для оптимизации параметров потенциалов в качестве целевых значений были использованы результаты наших ТФП расчетов упругих постоянных, энтальпий образования и объема ряда модельных решеток. Список модельных решеток выбирался согласно известным фазовым диаграммам V-Ta [86], Cr-Nb [87] и Cr-Ta [88].

На рисунке 3.5 представлены результаты подгонки энтальпий образования и равновесных атомных объемов используемых модельных решеток.

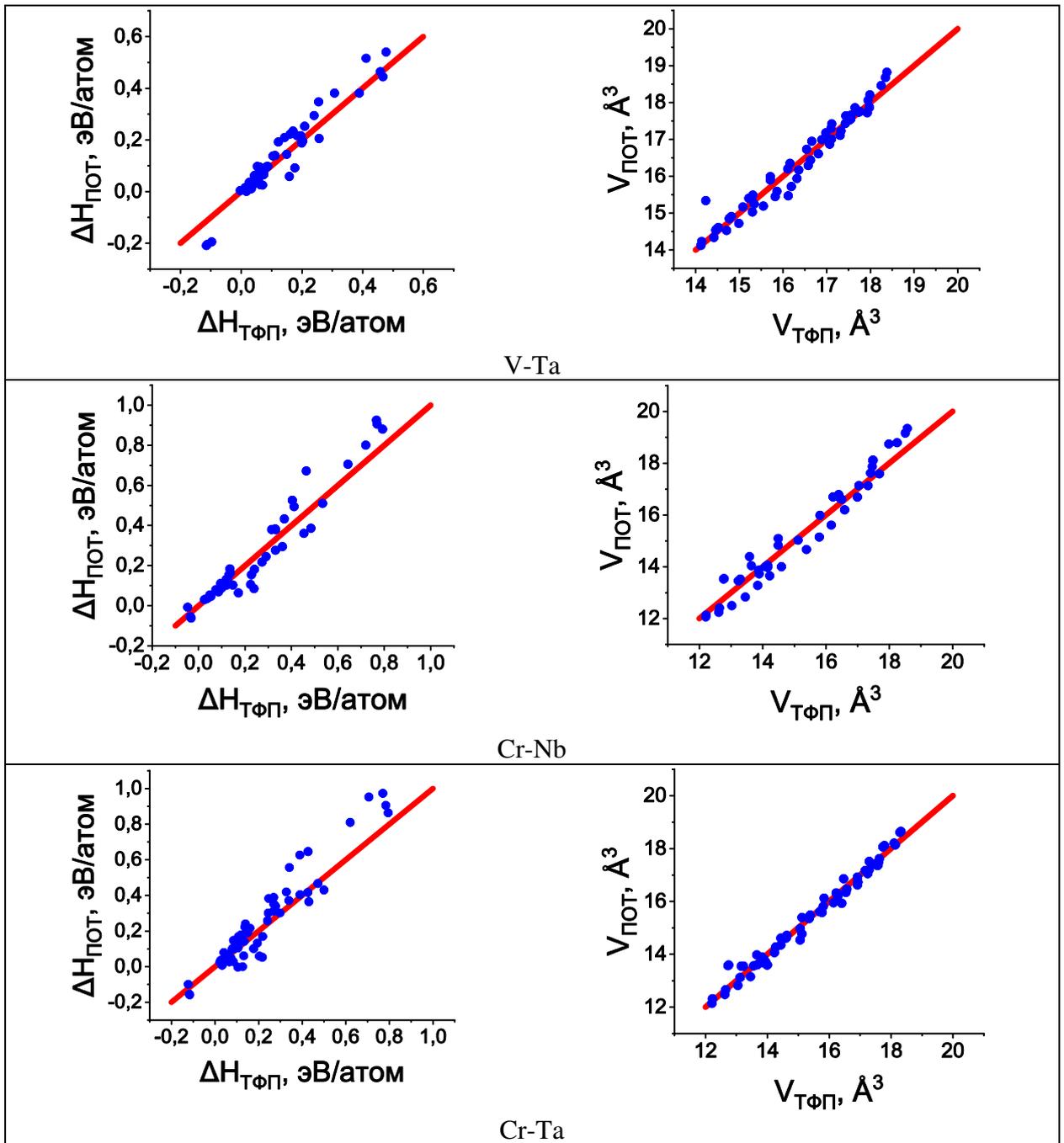


Рисунок 3.5 – Результат подгонки ТФП данных по энтальпии образования ΔH и равновесных атомных объемов V модельных решеток для систем V-Ta, Cr-Nb и Cr-Ta. По оси абсцисс приведены значения, рассчитанные с помощью ТФП. По оси ординат приведены значения, рассчитанные с помощью потенциала.

Все ТФП значения энтальпий образования модельных решеток для систем V-Ta, Cr-Nb и Cr-Ta, включая твердые растворы и фазы Лавеса с

нестехиометрическим составом имели положительный знак, кроме энтальпий образования фаз C_{14} и C_{15} со стехиометрическим составом A_2B .

Как видно из рисунка 3.5, потенциалы для систем V-Ta, Cr-Nb и Cr-Ta воспроизводит подгоняемые энтальпии образования и равновесные атомные объемы модельных решеток, включая значения для фаз Лавеса со стехиометрическим составом A_2B . Здесь следует отметить качественное согласие рассчитанных энтальпий образования твердых растворов и фаз Лавеса с соответствующими фазовыми диаграммами. Согласно энтальпиям образования, фазы Лавеса присутствуют на фазовой диаграмме из-за отрицательных значений энтальпий образования этих фаз на фоне положительного знака энтальпий образования твердых растворов систем V-Ta, Cr-Nb и Cr-Ta.

Наличие твердых растворов на фазовой диаграмме V-Ta можно объяснить вкладом энтропийного слагаемого в энергию Гиббса. При этом фазы Лавеса энергетически выгодны в сравнении с твердым раствором при той же концентрации в области стехиометрического состава сплавов, соответствующим фазам Лавеса.

В таблице 3.5 представлен прогноз потенциалами модулей упругости Фаз Лавеса C_{15} для систем V-Ta, Cr-Nb и Cr-Ta.

Таблица 3.5 – Рассчитанные значения модулей упругости Фаз Лавеса C_{15} 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 3.5, построенные нами потенциалы систем V-Ta, Cr-Nb и Cr-Ta прогнозируют механическую устойчивость фазы Лавеса C_{15}

поскольку модули сдвига и модуль всестороннего сжатия имеют положительные значения. Это согласуется с данными ТФП расчетов.

На рисунке 3.6 приведены потенциальные функции для потенциалов систем V-Ta, Cr-Nb и Cr-Ta.

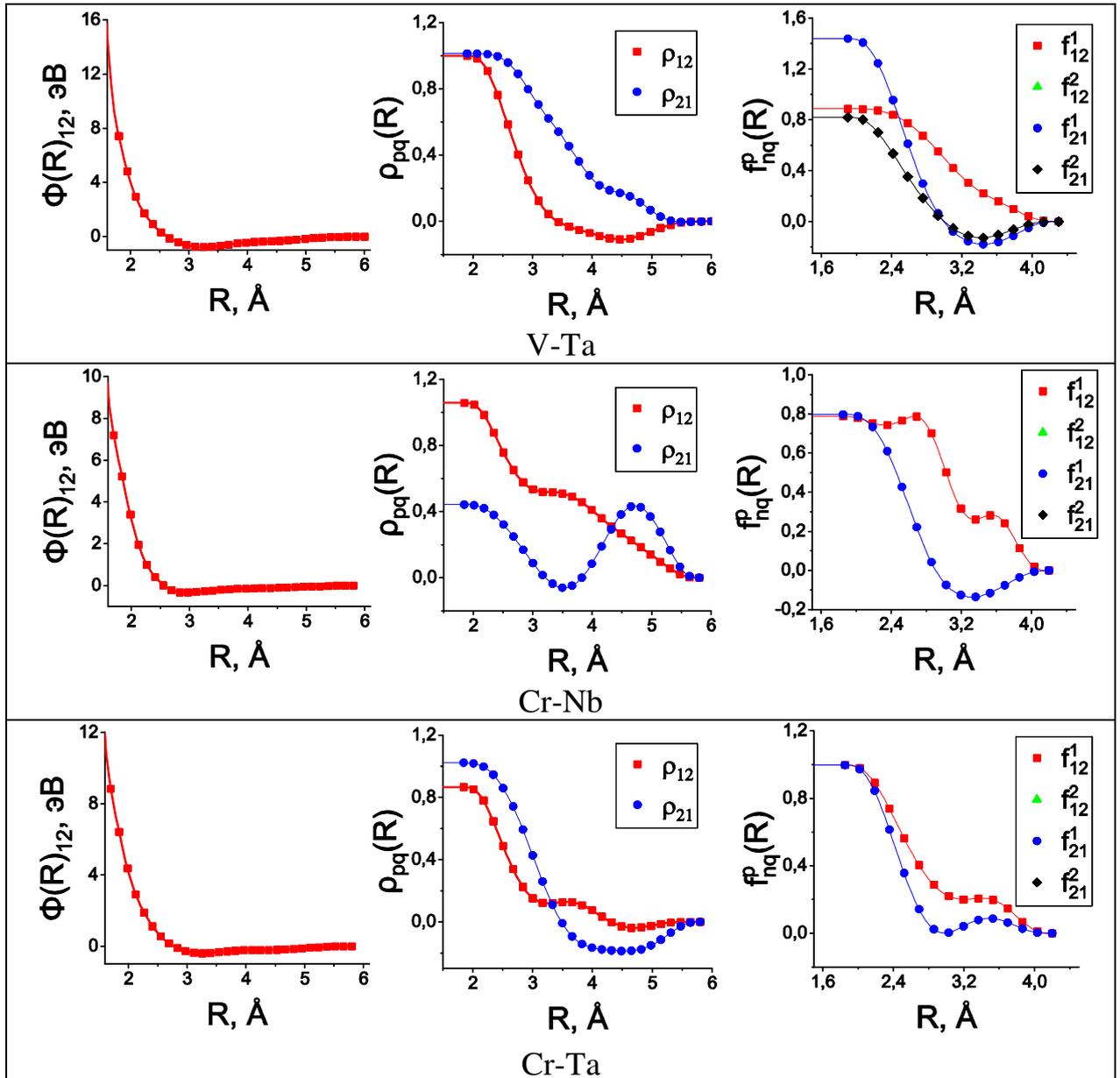


Рисунок 3.6 – Потенциальные функции потенциалов систем V-Ta, Cr-Nb и Cr-Ta.

Как видно из рисунка 3.6, потенциальные функции достаточно гладкие, что указывает на достаточность базы целевых значений для отсутствия переполнения в числе оптимизируемых параметров.

В случае системы V-Ta имеются известные из литературных источников экспериментальные данные зависимости параметра решетки от концентрации компонентов в твердых растворах. В связи с этим, в качестве теста потенциала для данной системы мы рассчитали зависимость параметра решетки от концентрации компонентов в твердых растворах с помощью системы V-Ta. Результаты данного расчета в сравнении с известными экспериментальными данными и правилом Vegarda приведены на рисунке 3.7.

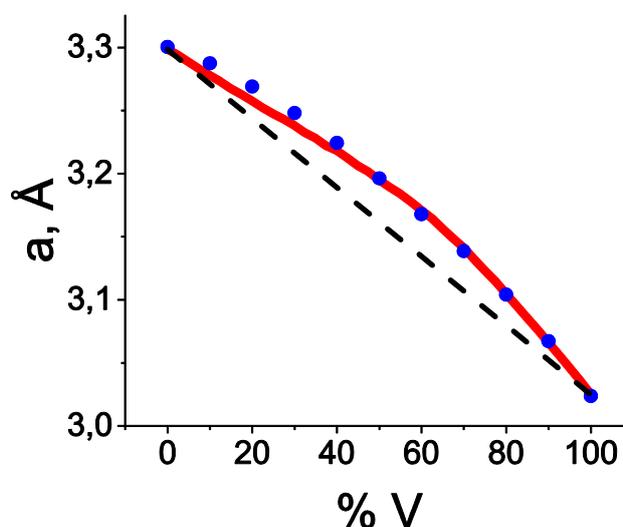


Рисунок 3.7 – Зависимость параметра решетки от концентрации в твердых растворах для сплавов V-Ta при 0 К, рассчитанные с помощью потенциала (красная линия), в сравнении с экспериментальными данными [89] (синие квадраты) и правилом Vegarda (пунктирная черная линия).

Из рисунка 3.7 видно, что зависимость параметра решетки от концентрации в твердых растворах V-Ta, рассчитанная с использованием потенциала, отклоняется от правила Vegarda, что хорошо согласуется с известными экспериментальными данными.

Таким образом, мы разработали потенциалы для систем V-Ta, Cr-Nb и Cr-Ta.

3.5. Потенциал V-Cr

Для построения потенциала системы V-Cr мы использовали потенциал для V, построенный ранее и опубликованный в [48].

Для оптимизации параметров при построении потенциалов системы V-Cr мы использовали такие ТФП данные, как энергии и равновесные атомные объемы для семнадцати модельных растворов V-Cr с ОЦК структурой, а также соединений VCr, и соединений VCr₃ и V₃Cr со структурами, B2, L1₂ соответственно. Отмеченные модельные структуры представляют выборку атомных конфигураций с концентрациями ванадия от 6,25 ат. % до 93,75 ат. %. Равновесные параметры решетки определялись путем подгонки зависимостей атомной энергии от объема $E(V)$ к уравнению состояния вида, изложенного в [90] для структур ОЦК, B2 и L1₂. Для ОЦК структур использовалась 16-атомная сверхячейка (2×2×2). Для структур B2 и L1₂ использовались четырехатомная и двухатомная ячейки, соответственно.

На рисунке 3.8 представлена зависимость энтальпии образования твердого раствора V-Cr от концентрации V. Красными квадратами показаны экспериментальные данные при 1550 К [91]. Черной пунктирной линией показаны энтальпии образования для промежуточного потенциала, построенного только на основе данных ТФП расчетов для ячеек из шестнадцати атомов (средняя ошибка 4,6%; результат подгонки представлен на рисунке 3.9а). Рассчитанное с использованием этого промежуточного потенциала значение энтальпий образования при температуре эксперимента (1550 К) получилось заниженным относительно экспериментальных данных [91]. Поэтому энтальпии образования, рассчитанные методом ТФП, мы масштабировали с помощью двух множителей для чистых V и Cr под данные из эксперимента 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 (рисунок 3.8). Результат подгонки энтальпий образования под данные ТФП после масштабирования для этого потенциала приведен на рисунке 3.9б, а на рисунке 3.8 зеленой пунктирной линией показан расчет энтальпии образования для потенциала системы V-Cr при 0 К. На рисунке 3.10 приведены его потенциальные функции. Как видно из рисунка 3.10, потенциальные функции достаточно гладкие, что указывает на достаточность базы целевых значений для отсутствия перепополнения в числе оптимизируемых параметров.

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 3.8 красной сплошной линией.

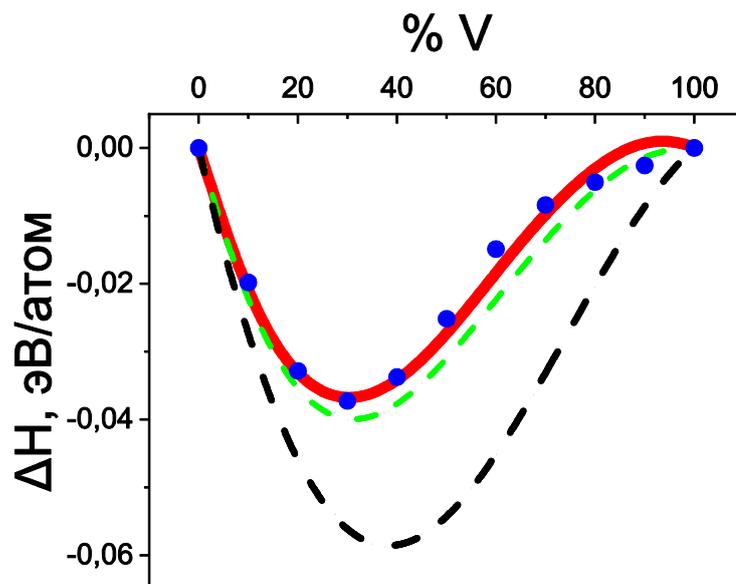


Рисунок 3.8 – Энтальпии образования твердых растворов в сплавах V-Cr, рассчитанные с использованием потенциала при 0 К (зеленая пунктирная линия) и 1550 К (красная сплошная линия), в сравнении с экспериментальными данными [91] (синие круги) и результатами расчетов при 0 К с использованием потенциала, построенного только на основе данных ТФП (черная пунктирная линия).

Из рисунка 3.8 видно, что полученный потенциал прогнозирует зависимость энтальпии образования твердых растворов от концентрации компонентов в сплавах V-Cr при температуре 1550 К в хорошем согласии с экспериментальными данными. Интересно отметить, что потенциал прогнозирует слабую зависимость энтальпии образования от температуры.

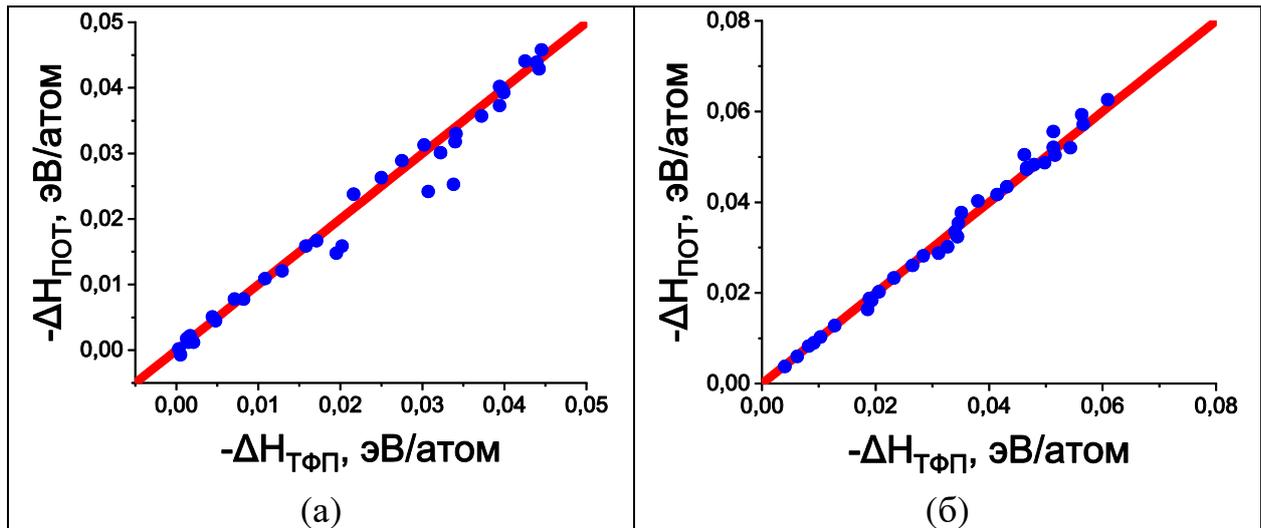


Рисунок 3.9 – Подгоняемые величины энтальпий образования ΔH . а) Результат подгонки энтальпий образования под данные ТФП для промежуточного потенциала; б) Результат подгонки энтальпий образования под данные ТФП после масштабирования для потенциала системы V-Cr. (Точки на обоих графиках ложатся на прямую линию, что говорит о том, что данные ТФП до и после масштабирования подогнаны хорошо).

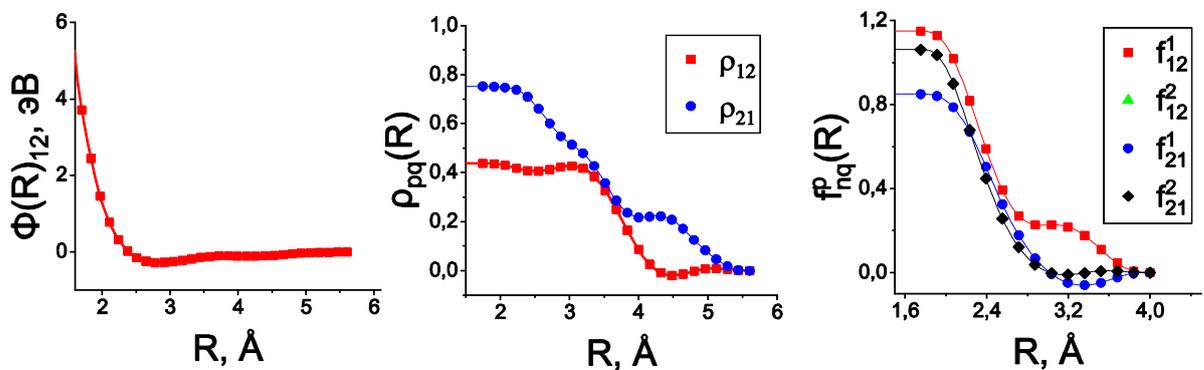


Рисунок 3.10 – Потенциальные функции потенциала системы V-Cr.

На рисунке 3.11 показаны уравнения состояния Роуза для структур $B2$ и $L1_2$.

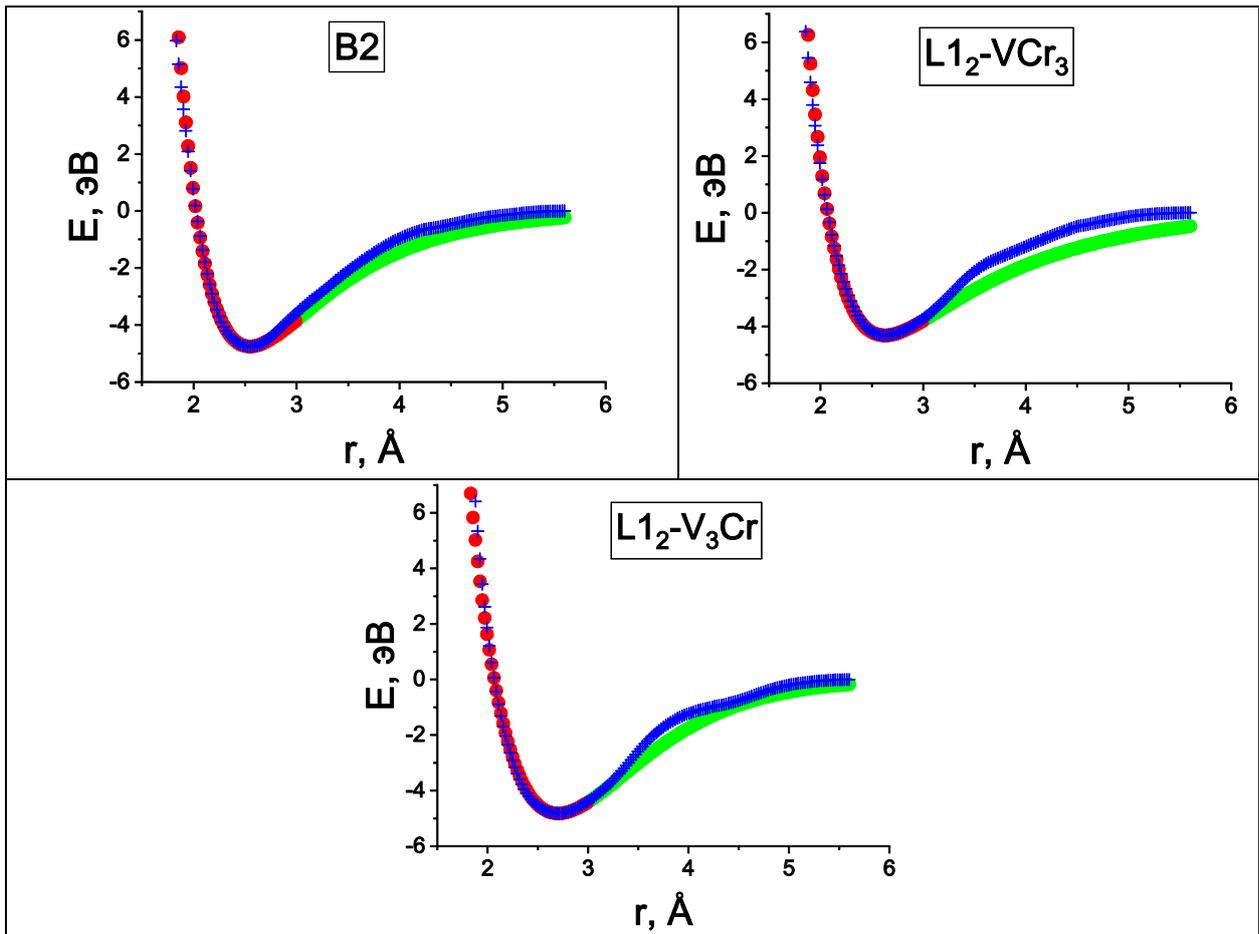


Рисунок 3.11 – Уравнения состояния Роуза для трех структур. Красными кругами представлена область уравнения, которая подгонялась; зелеными, которая не подгонялась. Синими крестиками представлены значения, которые прогнозирует потенциал системы V-Cr.

Из рисунка 3.11 видно, что области малых расстояний, обозначенные красным цветом, во всех структурах подогнаны очень хорошо. В областях которые не подгонялись (зеленый цвет) наблюдается качественное согласие с уравнением состояния Роуза.

На рисунке 3.12 приведена зависимость параметра решетки от концентрации V в твердом растворе сплава V-Cr, рассчитанная при температуре 300 К с использованием потенциала, в сравнении с экспериментальными данными.

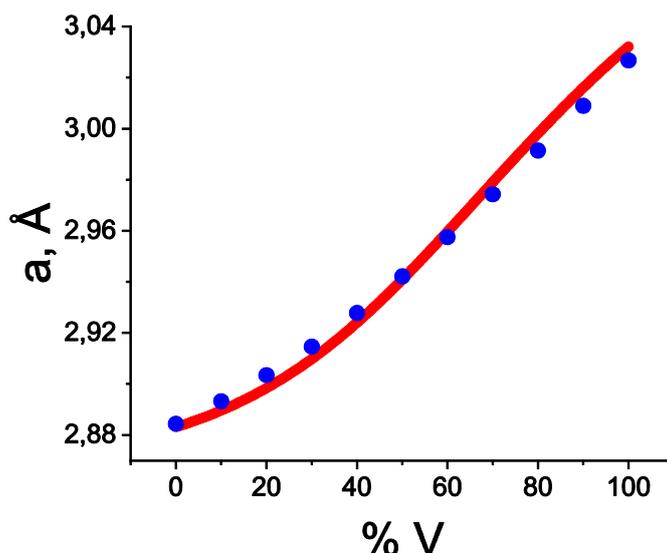


Рисунок 3.12 – Зависимость параметра решетки от концентрации V в твердом растворе сплава V-Cr, рассчитанная с использованием потенциала (красная линия), в сравнении с экспериментальными данными (синие круги) [92].

Из рисунка 3.12 видно, что потенциал прогнозирует хорошее согласие зависимости параметра решетки от концентрации V с экспериментальными данными, которые дают отклонение от правила Vegarda.

На рисунке 3.13 показаны упругие характеристики сплава Cr-50%V. Синими квадратами показаны данные из эксперимента [93] при 301 К. Красными кругами и зелеными треугольниками показаны значения, рассчитанные с использованием потенциала при 0 К для сверхячеек 128 узлов со случайным расположением сортов атомов (две различные конфигурации для каждой концентрации).

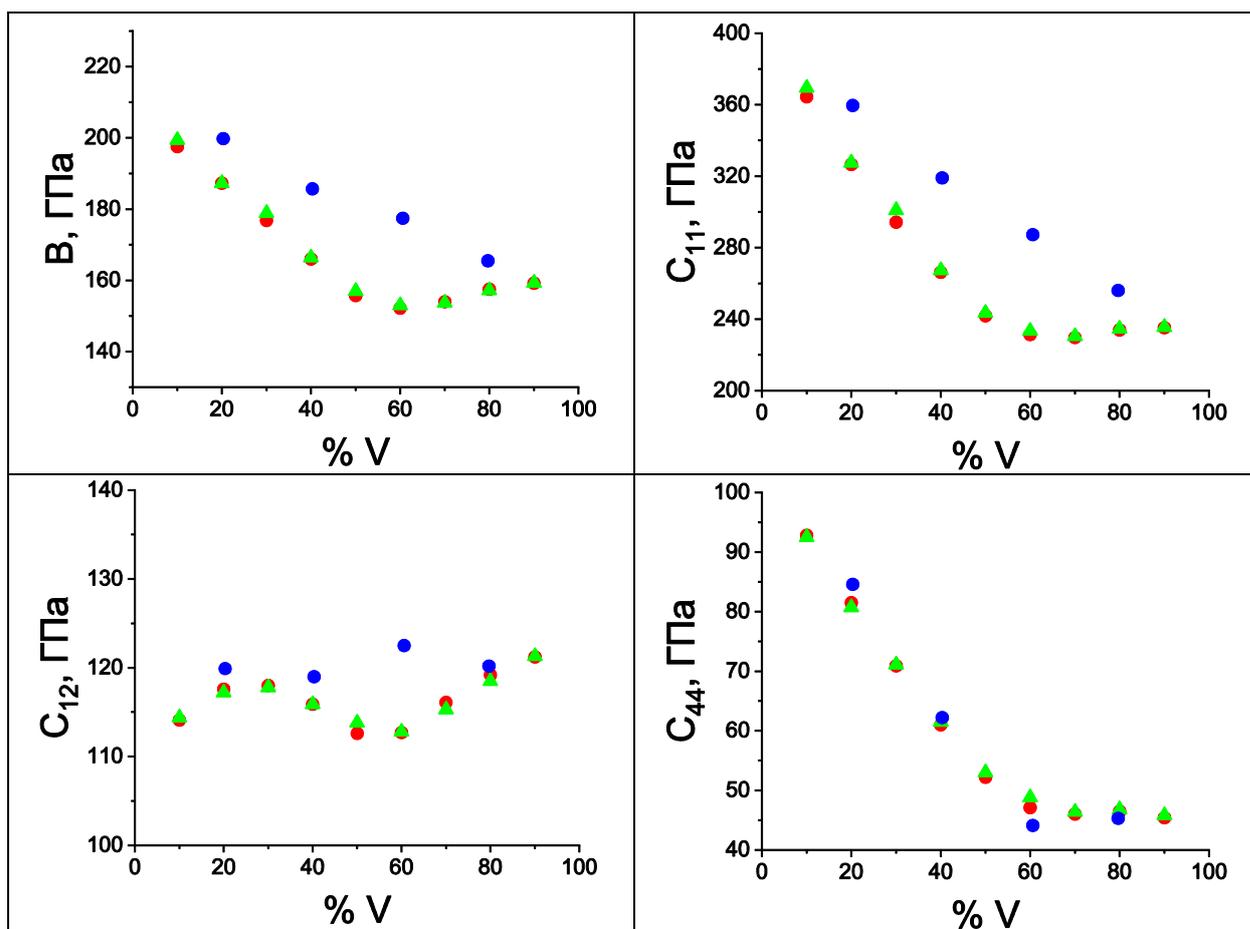


Рисунок 3.13 – Модули упругости сплава Cr-50%V. Красными кружками и зелеными треугольниками показаны значения, рассчитанные с использованием потенциала при 0 К. Экспериментальные данные (синие круги) взяты из [93].

Как видно из рисунка 3.13, согласие прогноза потенциалом значений модулей упругости, рассчитанных с экспериментальными данными хорошее. Средняя ошибка по модулям C_{ij} составила 5%. Она может быть связана с тем, что эксперимент проводился при конечной температуре 301 К, которую мы не учитывали при расчете модулей.

На рисунке 3.14 представлено сравнение теплового расширения сплава Cr-50%V, рассчитанного с использованием потенциала, с экспериментальными результатами.

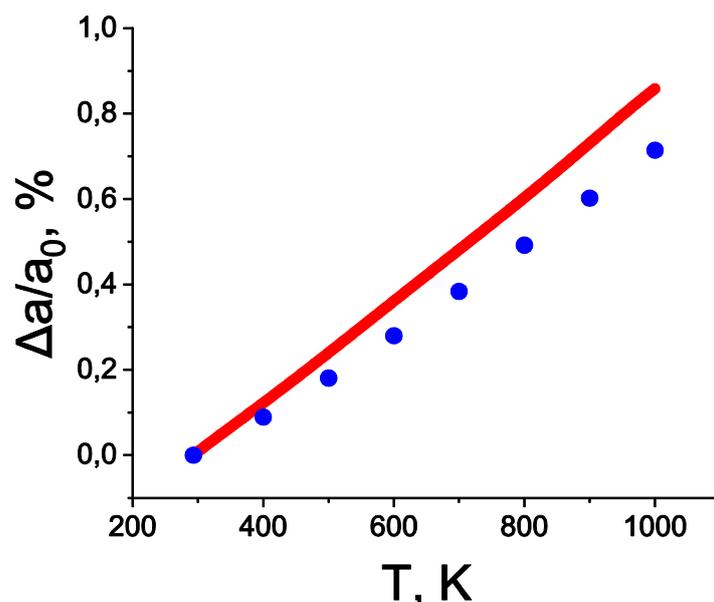


Рисунок 3.14 – Зависимость относительной постоянной решетки в процентах от температуры для ОЦК сплава Cr-50%V, рассчитанная с использованием потенциала (красная линия) и измеренная экспериментально (синие круги) [73].

Как видно из рисунка 3.14, потенциал прогнозирует тепловое расширение сплава Cr-50%V в хорошем согласии с экспериментальными данными. Максимальное отклонение 0,14 % при температуре 1000 К.

На рисунке 3.15 представлены энергии связи комплексов Cr-вакансия и Cr-межузельный атом $\langle 111 \rangle$ в V на четырех координационных сферах, рассчитанные с использованием потенциала, в сравнении с ТФП расчетами. Расчет энергий связи комплексов Cr-вакансия проводился на сверхячейках $5 \times 5 \times 5$ (250 атомов), а расчет энергий связи комплексов Cr-межузельный атом $\langle 111 \rangle$ в V проводился на сверхячейках $4 \times 4 \times 4$ (128 атомов). Количество узлов в сверхячейках при ТФП расчетах такое же.

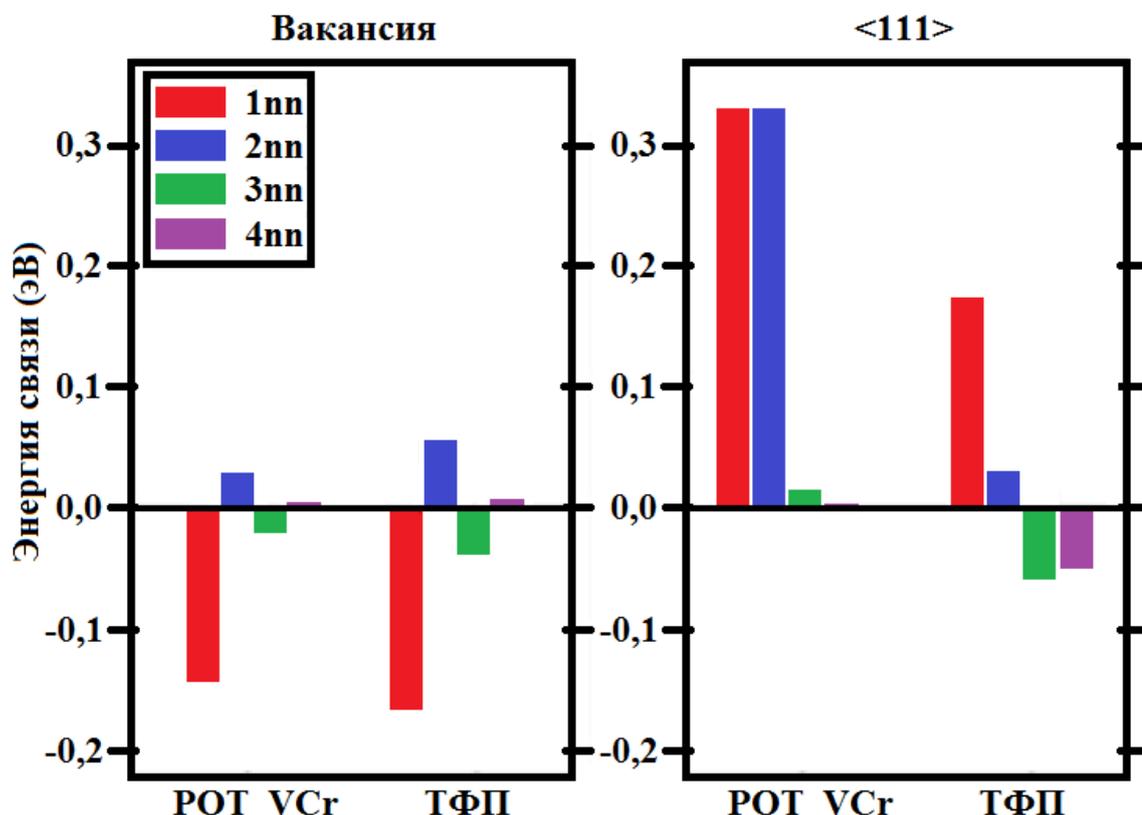


Рисунок 3.15 – Энергии связи комплексов Cr-вакансия и Cr-межузельный атом <111> в V на четырех координационных сферах, рассчитанные с использованием потенциала, в сравнении с нашими ТФП расчетами [94].

Как видно из рисунка 3.15, согласие с ТФП расчетами энергий связи для обоих комплексов, рассчитанных с использованием потенциала, хорошее.

В таблице 3.6 представлены энергии связи комплексов V-вакансия в Cr и Cr-вакансия в V на четырех координационных сферах, а также, комплексы Cr-межузельный атом <111> в V и V-межузельный атом <111> в Cr, рассчитанные с использованием потенциала. Количество узлов в сверхячейках при расчете составляло 2000.

Таблица 3.6 – Энергии связи комплексов, рассчитанные в сверхячейках с 2000 узлами с использованием потенциала системы V-Cr.

Комплекс	1s	2s	3s	4s
Cr-вакансия в V	-0,144	0,027	-0,003	-0,004
V-вакансия в Cr	0,068	-0,068	-0,018	0,021
Cr-межезельный атом <111> в V	0,323	0,323	0,010	0,010
V-межузельный атом <111> в Cr	0,505	0,505	0,228	0,228

Видно, что данные в таблице 3.6 для комплексов Cr-вакансия в V и V-межузельный атом <111> в Cr согласуются со значениями, рассчитанными для этих комплексов на сверхячейках меньшего размера ($5 \times 5 \times 5$ и $4 \times 4 \times 4$) и представленных в графическом виде на рисунке 3.15.

В таблице 3.7 представлены энергии связи между атомами замещения V в Cr и атомами замещения Cr в V на трех координационных сферах, рассчитанные с использованием потенциала на сверхячейках с 2000 узлами.

Таблица 3.7 – Энергии связи между атомами замещения V в Cr и атомами замещения Cr в V на трех координационных сферах, рассчитанные с использованием потенциала.

Комплекс	1s	2s	3s
V-V в Cr	-0,104	0,005	-0,018
Cr-Cr в V	0,010	0,003	0,005

Как видно из данных в таблице 3.7, два атома Cr слабо связываются в решетке V на первой координационной сфере. В то время как два атома V, являющиеся дилатационными дефектами, отталкиваются в ОЦК решетке Cr.

Таким образом, был разработан потенциал для системы V-Cr.

3.6. Модернизация метода N-body для построения межатомных потенциалов бинарных систем на основе экспериментальных и CALPHAD данных

Для оптимизации параметров функций, мы модернизировали метод *N-body* для дальнейшего построения потенциалов систем, в которых компоненты образуют только твердые растворы на основе ОЦК решетки. Основными характеристиками таких растворов являются параметры решеток и энтальпии образования. В связи с этим мы используем расчеты энтальпии образования и давления в сверхячейках случайных растворов, содержащих 1024 атома. Всего использовано 199 таких сверхячеек, в которых концентрации компонентов равномерно распределены в интервале от 0,5% до 99,5%. Оптимизация проводилась из условия воспроизведения известных энтальпий образования твердых растворов и их параметров решеток. Подгонка параметров решеток осуществлялась благодаря требованию равенства нулю давления в сверхячейках при целевых значениях атомных объемов решеток. Расчеты проводились с учетом релаксации положений атомов в сверхячейках при 0 К и фиксированном объеме расчетной ячейки. При расчетах энтальпии мы не учитывали упорядочение в сплавах, поскольку целевые данные CALPHAD получены для достаточно высокой температуры, при которой предполагали обоснованным приближение случайного раствора. Для достижения согласия с целевыми данными при конечных температурах, с построенным текущим потенциалом проводились расчеты энтальпий образования и параметров решеток при требуемых температурах и целевые значения, использованные потенциалами для оптимизации при 0 К, масштабировались. Расчеты энтальпий образования для сопоставления с данными CALPHAD проводились путем МД моделирования сверхячейки, содержащей 2000 атомов. Затем строился новый потенциал и цикл повторялся несколько раз до согласия с целевыми значениями при конечных температурах. В качестве целевых значений использованы

известные экспериментальные данные и результаты расчетов методом CALPHAD, так же основанные на экспериментальных данных.

Для оптимизации параметров функций, помимо подгонки энтальпий образования ОЦК твердых растворов, рассчитанных методом CALPHAD, мы добавили в подгонку энтальпии образования жидкости. Это было сделано для того, чтобы повысить устойчивость ОЦК решетки твердых растворов при высоких температурах, поскольку в ряде случаев тесты потенциалов показывали неустойчивость ОЦК решетки твердого раствора для некоторых концентраций при высоких температурах в области ОЦК твердого раствора согласно фазовой диаграмме (в частности, для системы Cr-W). Здесь следует отметить, что наряду с хорошим воспроизведением энтальпий твердых растворов, мы получали систематическое занижение значений энтальпий образования жидкости относительно CALPHAD данных. Мы считаем, что данное занижение обусловлено использованием приближения случайного твердого раствора в CALPHAD расчетах. В этом случае подход CALPHAD не учитывает ближний порядок в расположении атомов разного сорта, который может присутствовать в жидкой фазе сплава. С другой стороны, в процессе достижения термодинамического равновесия при заданной температуре методом МД моделирования *NPT* ансамбля в модельных образцах достигается не только равновесие при заданной температуре, а также реализуется равновесный ближний порядок из-за высокой скорости диффузионных процессов в жидком растворе металлов. При этом формирование ближнего порядка связано с понижением энтальпии системы. В случае моделирования твердой фазы заданный на старте случайный раствор остается неупорядоченным из-за подавления диффузии при отсутствии вакансий в модельном образце. Поэтому сопоставление результатов МД расчетов с данными CALPHAD в приближении случайного твердого раствора является корректным.

3.7. Потенциалы для систем с твердыми растворами ОЦК решетки

Для построения потенциалов систем V-Nb, V-Mo, V-W, Cr-Mo, Cr-W, Nb-Mo, Nb-Ta, Nb-W, Mo-Ta, Mo-W и Ta-W мы использовали модернизированный метод *N-body*, изложенный в предыдущем параграфе. На рисунке 3.16 приведены энтальпии образования твердых растворов для ряда сплавов, рассчитанные с помощью построенных нами потенциалов, в сравнении с известными данными CALPHAD или экспериментальными данными при конечных температурах.

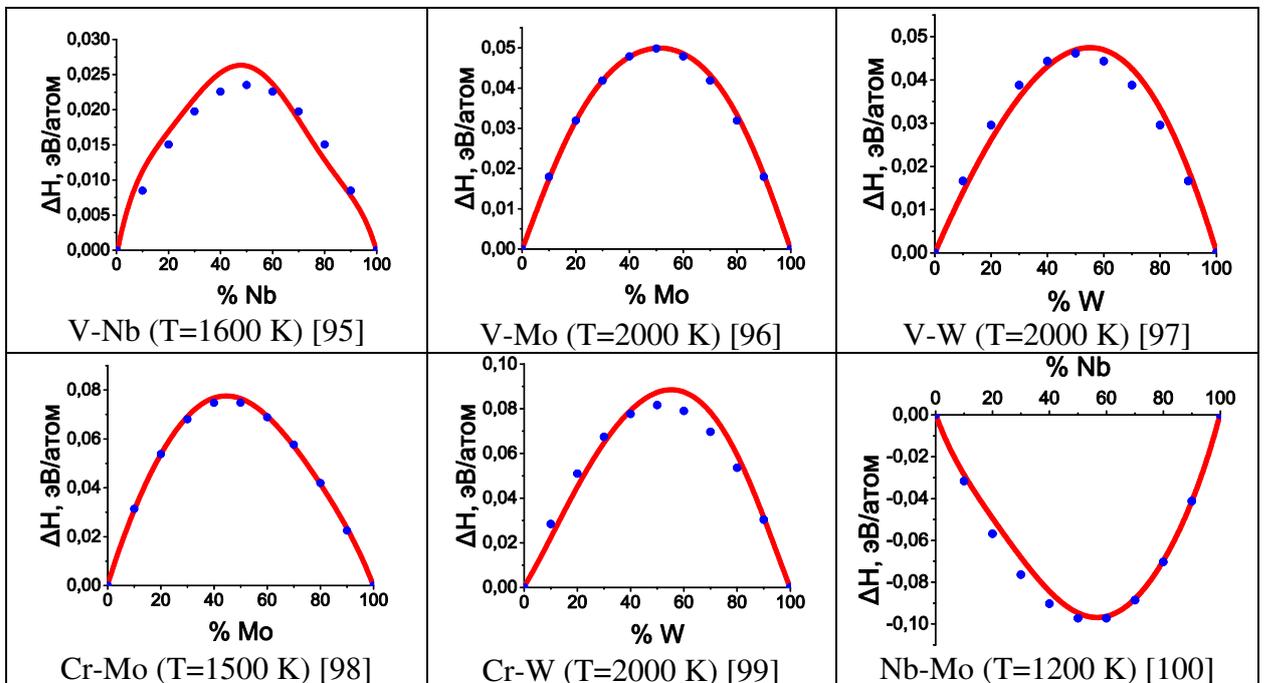
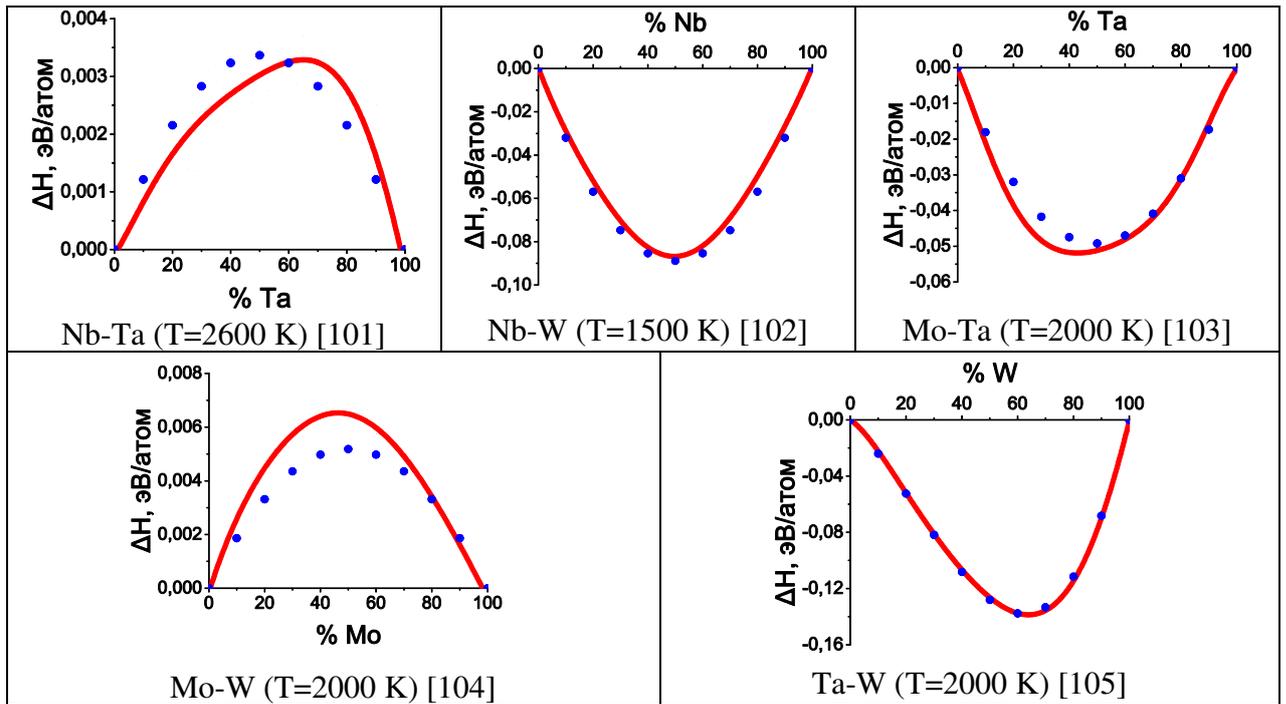


Рисунок 3.16 – Энтальпии образования твердых растворов в сплавах при конечных температурах, рассчитанные с помощью потенциалов (красные линии), в сравнении с экспериментальными или CALPHAD данными (синие кружки).



Продолжение рисунка 3.16 – 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 3.16 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.

На рисунке 3.17 приведены энтальпии образования жидкости для ряда сплавов, рассчитанные с использованием построенных нами потенциалов, в сравнении с известными данными CALPHAD при конечных температурах. Отметим, что на данном рисунке отсутствует система Nb-Mo, поскольку для нее не было литературных данных CALPHAD по энтальпии образования жидкости. Поэтому энтальпия образования жидкости не учитывалась при построении потенциала данной системы. Несмотря на это, потенциал системы Nb-Mo показывал устойчивость ОЦК решетки твердых растворов при высоких температурах.

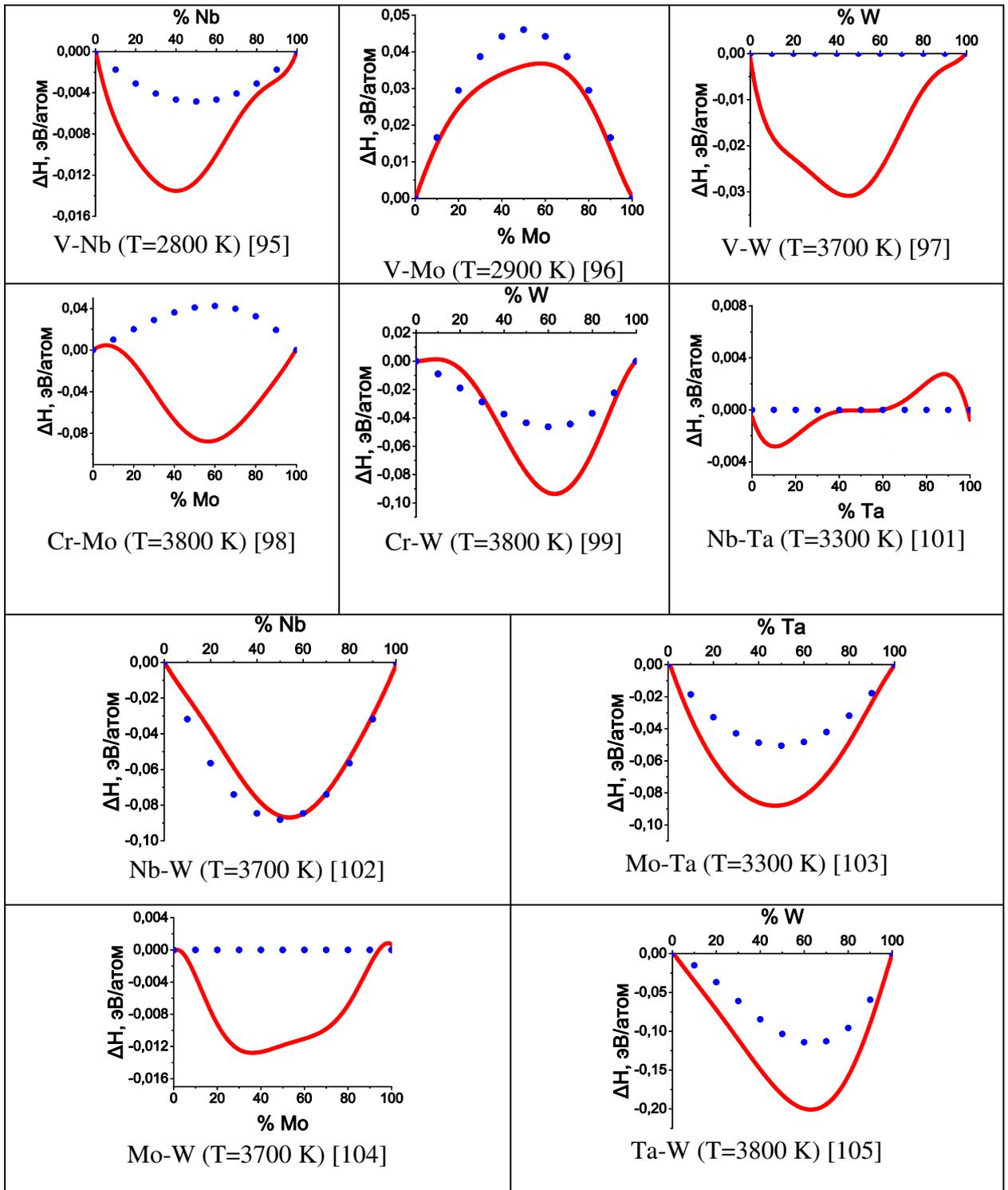


Рисунок 3.17 – Энтальпии образования жидкости в сплавах при конечных температурах, рассчитанные с помощью потенциалов (красные линии), в сравнении с данными CALPHAD (синие кружки).

Из рисунка 3.17 видно, что потенциал Cr-Mo прогнозирует отрицательный знак энтальпии образования жидкости сплавов Cr-Mo, в то время как расчеты

методом CALPHAD дают положительный знак энтальпии образования во всей области концентраций сплавов Cr-Mo. Данное занижение энтальпии жидкости мы связываем с использованием приближения случайного раствора в CALPHAD расчетах, тогда как наши расчеты учитывали образование ближнего порядка, которое снижает энтальпию в сравнении со случайным раствором. В целом наблюдается качественное согласие, рассчитанных с использованием построенных нами потенциалов, энтальпий образования жидкости для представленных на рисунке 7 сплавов с известными данными CALPHAD.

На рисунке 3.18 приведены зависимости параметра решетки от концентрации компонентов в твердых растворах для ряда сплавов, рассчитанные с помощью построенных нами потенциалов, в сравнении с известными экспериментальными данными и/или правилом Vegarda.

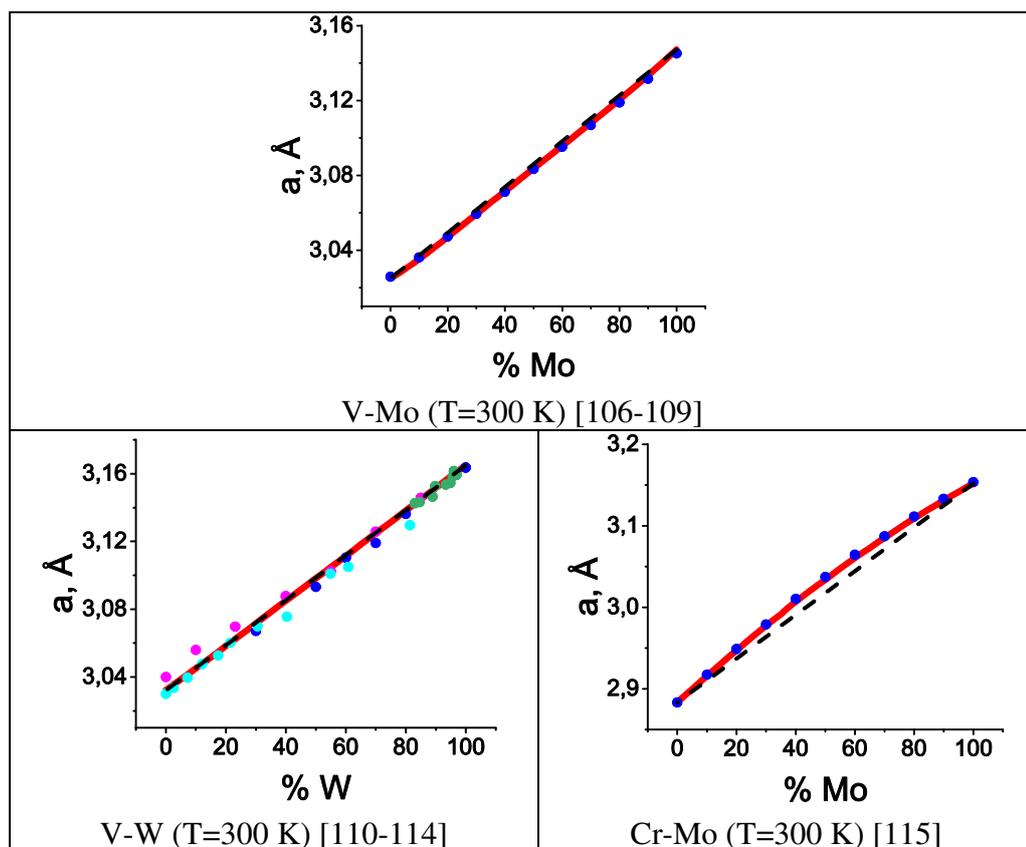
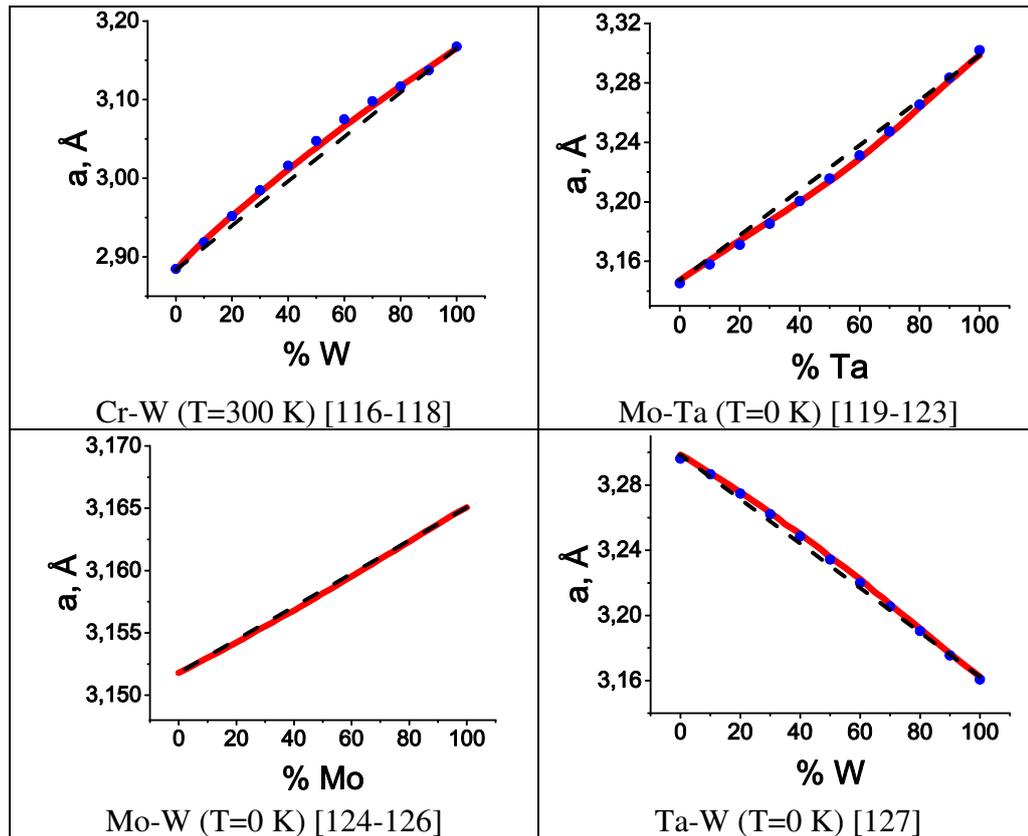


Рисунок 3.18 – Зависимости параметра решетки от концентрации в твердых растворах для ряда сплавов, рассчитанные с помощью потенциалов (красные линии), в сравнении с экспериментальными данными (квадраты, кружки, треугольники) и/или правилом Vegарда (пунктирные черные линии).



Продолжение рисунка 3.18 – Зависимости параметра решетки от концентрации в твердых растворах для ряда сплавов, рассчитанные с помощью потенциалов (красные линии), в сравнении с экспериментальными данными (квадраты, кружки, треугольники) и/или правилом Вегарда (пунктирные черные линии).

Из рисунка 3.18 видно, что зависимости параметра решетки от концентрации в твердых растворах, рассчитанные с использованием построенных нами потенциалов, хорошо согласуются с известными экспериментальными данными для всех приведенных систем. Отметим, что в литературных источниках [124-126] для системы Mo-W сказано, что зависимость параметра решетки от концентрации подчиняется правилу Вегарда, поэтому для этой системы на рисунке 3.18 приводится сопоставление только с правилом Вегарда.

Далее приводятся характеристики комплексов точечных дефектов, рассчитанные с помощью построенных нами потенциалов. В таблице 3.8 представлены энергии связи комплексов металла А-вакансия в ОЦК решетке

металла В на четырех координационных сферах, рассчитанные с помощью построенных нами потенциалов из моделирования сверхячейки с 2000 узлами.

Таблица 3.8 – Энергии связи (эВ) комплексов металла А-вакансия в ОЦК решетке металла В на четырех координационных сферах. Положительные значения соответствуют состоянию связывания.

Комплекс	1s	2s	3s	4s
V-вакансия в Nb	0,089	0,437	-0,079	0,021
Nb-вакансия в V	0,179	-0,011	-0,025	0,022
V-вакансия в Mo	-0,084	0,045	-0,008	0,041
Mo-вакансия в V	0,065	-0,067	0,002	-0,039
V-вакансия в W	-0,105	0,206	0,122	0,048
W-вакансия в V	0,332	0,051	-0,063	-0,053
Cr-вакансия в Mo	-0,204	0,162	0,035	-0,003
Mo-вакансия в Cr	0,184	-0,149	-0,027	-0,069
Cr-вакансия в W	-0,032	0,251	0,054	0,015
W-вакансия в Cr	0,168	0,119	-0,091	0,013
Nb-вакансия в Mo	0,554	-0,345	-0,010	0,028
Mo-вакансия в Nb	-0,036	0,107	-0,120	-0,107
Nb-вакансия в Ta	0,006	0,103	0,022	-0,001
Ta-вакансия в Nb	-0,018	-0,122	0,001	0,016
Nb-вакансия в W	-0,144	-0,228	0,048	0,046
W-вакансия в Nb	-0,060	-0,025	-0,057	-0,063
Mo-вакансия в Ta	-0,267	0,189	-0,110	-0,052
Ta-вакансия в Mo	0,192	-0,373	0,028	-0,037
Mo-вакансия в W	-0,048	0,108	0,055	-0,010
W-вакансия в Mo	-0,020	-0,157	-0,035	0,005
Ta-вакансия в W	0,034	-0,106	0,073	0,080
W-вакансия в Ta	-0,007	0,455	-0,067	0,005

В таблице 3.9 представлены рассчитанные энергии связи между двумя атомами замещения металла А в ОЦК решетке металла В на трех координационных сферах, рассчитанные с помощью построенных нами потенциалов.

Таблица 3.9 – Энергии связи (эВ) между двумя атомами замещения металла А в ОЦК решетке металла В на трех координационных сферах.

Комплекс	1s	2s	3s
V-V в Nb	-0,043	0,240	-0,043
Nb-Nb в V	-0,059	0,044	0,056
V-V в Mo	0,032	0,010	-0,017
Mo-Mo в V	0,029	-0,010	-0,017
V-V в W	-0,060	0,057	-0,008
W-W в V	0,007	0,056	-0,010
Cr-Cr в Mo	-0,099	0,073	0,054
Mo-Mo в Cr	-0,073	0,091	0,054
Cr-Cr в W	0,191	-0,018	-0,028
W-W в Cr	-0,148	-0,269	0,038
Nb-Nb в Mo	0,018	-0,115	-0,094
Mo-Mo в Nb	0,141	-0,082	-0,069
Nb-Nb в Ta	-0,003	0,001	0,000
Ta-Ta в Nb	0,005	0,004	0,000
Nb-Nb в W	-0,191	-0,144	0,088
W-W в Nb	-0,195	-0,102	0,042
Mo-Mo в Ta	-0,094	0,123	-0,006
Ta-Ta в Mo	-0,091	0,141	0,014
Mo-Mo в W	0,003	0,001	0,000
W-W в Mo	0,003	0,003	-0,001
Ta-Ta в W	-0,153	0,070	0,060
W-W в Ta	-0,193	0,169	0,062

Как видно из данных в таблице 3.9, в целом наблюдается более слабое взаимодействие между атомами замещения в сравнении с энергиями взаимодействия в комплексах атом-вакансия, представленных в таблице 6.

На рисунке 3.19 приведены потенциальные функции для потенциалов систем V-Nb, V-Mo, V-W, Cr-Mo, Cr-W, Nb-Mo, Nb-Ta, Nb-W, Mo-Ta, Mo-W и Ta-W.

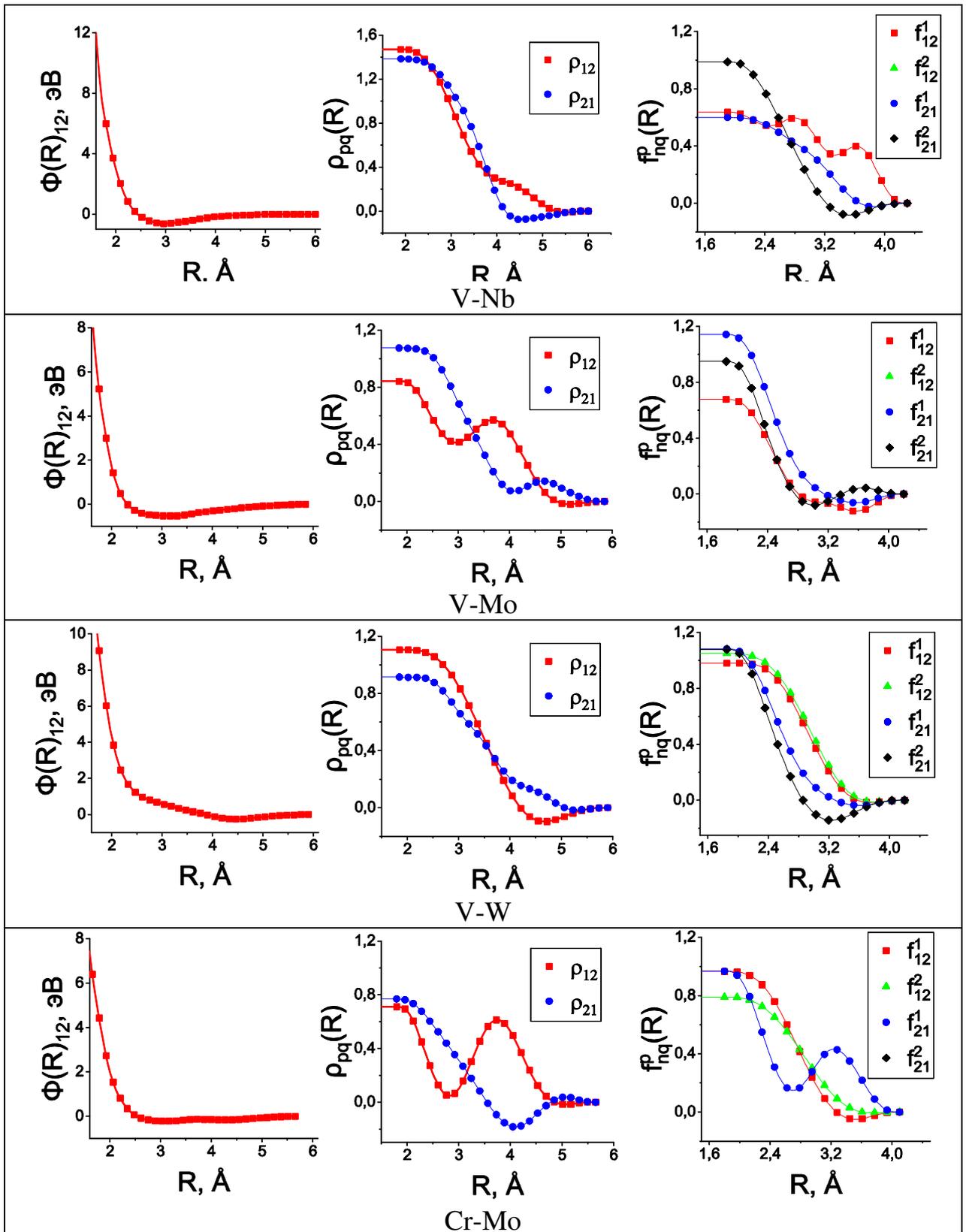
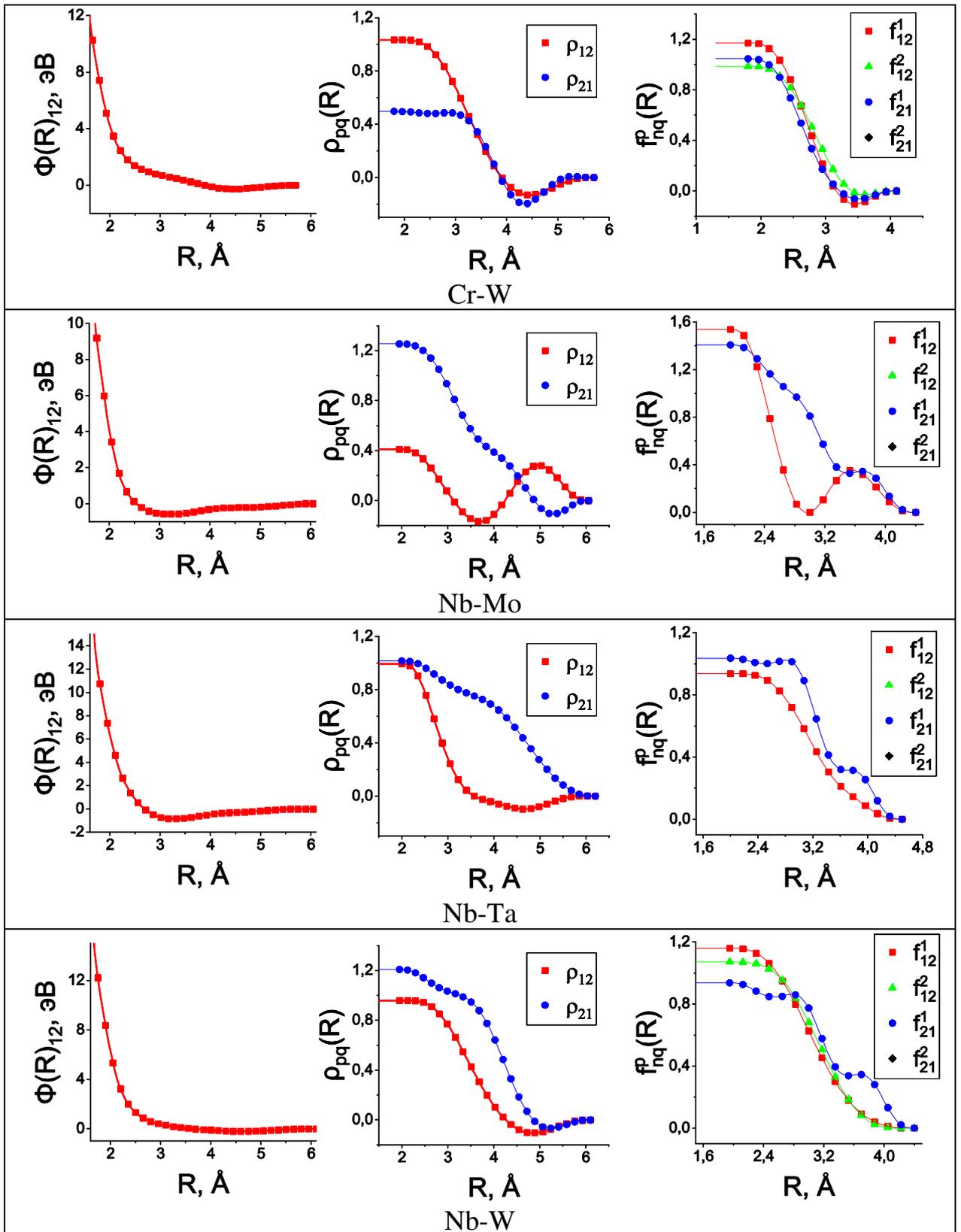
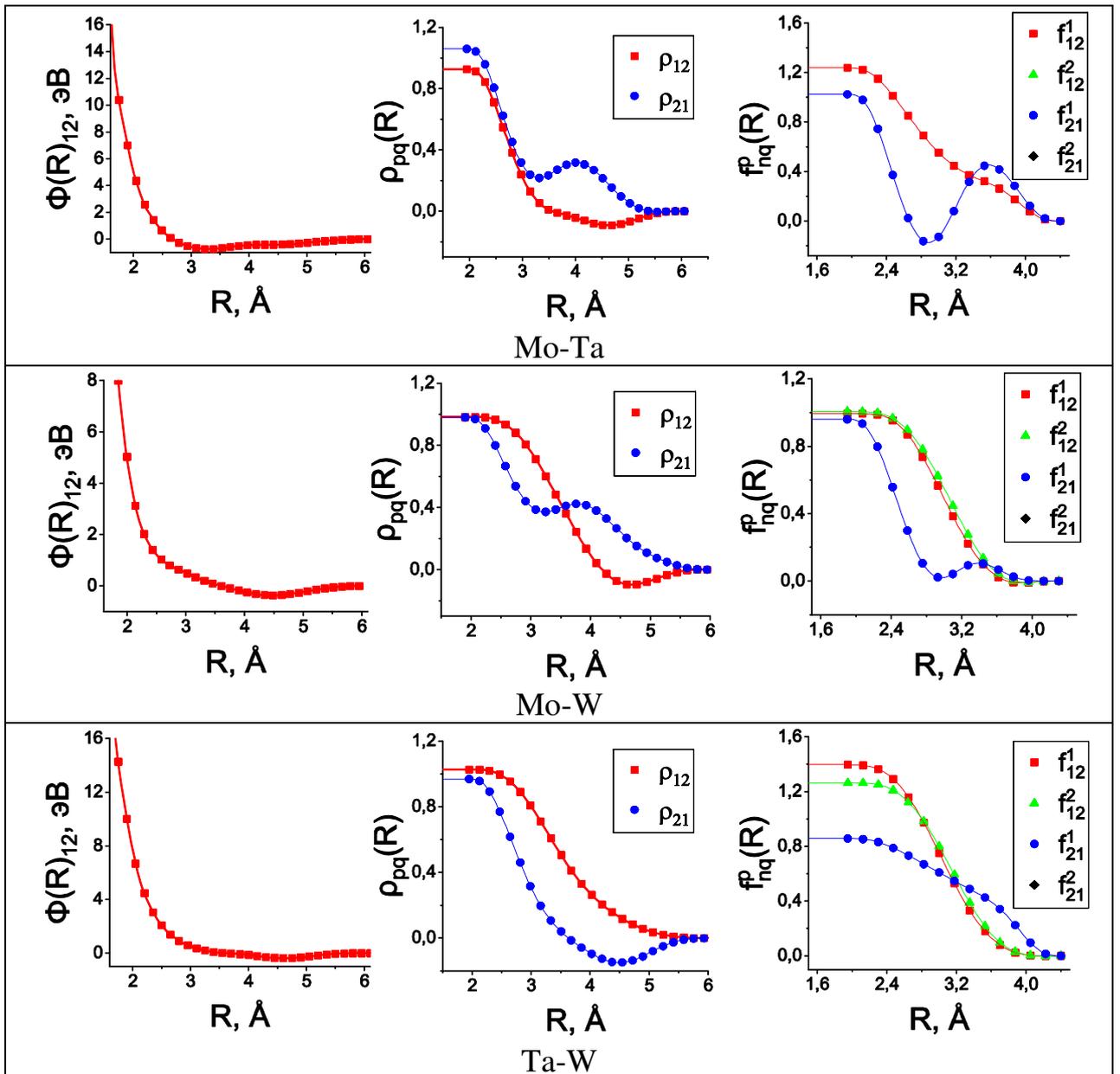


Рисунок 3.19 – Потенциальные функции потенциалов систем V-Nb, V-Mo, V-W, Cr-Mo, Cr-W, Nb-Mo, Nb-Ta, Nb-W, Mo-Ta, Mo-W и Ta-W.



Продолжение рисунка 3.19 – Потенциальные функции потенциалов систем V-Nb, V-Mo, V-W, Cr-Mo, Cr-W, Nb-Mo, Nb-Ta, Nb-W, Mo-Ta, Mo-W и Ta-W.



Продолжение рисунка 3.19 – Потенциальные функции потенциалов систем V-Nb, V-Mo, V-W, Cr-Mo, Cr-W, Nb-Mo, Nb-Ta, Nb-W, Mo-Ta, Mo-W и Ta-W.

Как видно из рисунка 3.19, потенциальные функции достаточно гладкие, что указывает на достаточность базы целевых значений для отсутствия переполнения в числе оптимизируемых параметров.

Таким образом, мы разработали потенциалы для систем V-Nb, V-Mo, V-W, Cr-Mo, Cr-W, Nb-Mo, Nb-Ta, Nb-W, Mo-Ta, Mo-W и Ta-W и получили полный набор потенциалов, который позволяет задать межатомные взаимодействия в

сплавах на основе системы V-Cr-Nb-Mo-Ta-W при любых концентрациях КОМПОНЕНТОВ.

Выводы по главе 3:

В данной главе были изложены построение и тест потенциалов межатомных взаимодействий для системы V-Cr-Nb-Mo-Ta-W. Было показано хорошее согласие прогнозов экспериментальных, CALPHAD и ТФП данных характеристик чистых металлов и сплавов на основе системы V-Cr-Nb-Mo-Ta-W построенными потенциалами. Данные потенциалы можно использовать для атомистического моделирования чистых металлов и сплавов на основе системы V-Cr-Nb-Mo-Ta-W при любых концентрациях компонентов в широкой области температур.

ГЛАВА 4. МОДЕЛИРОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕНИЯ И ДИФФУЗИИ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ $\text{Cr}_x\text{MoNbTaVW}$

4.1. Упорядочение в эквиатомном сплаве CrMoNbTaVW (1600 атомов в сверхячейке)

Для исследования сходимости упорядоченной структуры сплава от числа атомов в расчетной сверхячейке мы провели МД+МК моделирование эквиатомного сплава CrMoNbTaVW при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$ для двух размеров ячеек, содержащих 8192 и 16000 атомов. Температура $500\text{ }^\circ\text{C}$ представляет наиболее низкую температуру, рассмотренную нами, при которой следует ожидать наибольших эффектов упорядочения. В связи с этим, следует ожидать наибольшего влияния размеров сверхячейки на формирующуюся структуру именно при этой температуре благодаря возможному выделению наибольшего числа фаз. Для сопоставления упорядоченного состояния сплава в случае двух размеров сверхячейки мы использовали визуализацию атомного строения с помощью пакета программ OVITO [128], включая расчет процентного содержания ОЦК структуры в сверхячейке методом Common neighbor analysis. Также проводились расчеты значений параметра порядка, которые представляют количественную характеристику упорядоченного состояния сплава. На примере сверхячейки, содержащей 16000 атомов, мы также исследовали влияние значений параметров МД+МК метода, включающих числа N_{MD} и n_{MD} шагов, на конечное состояние, получаемое в результате МД+МК моделирования. Здесь N_{MD} - число шагов МД между моделированием МК и n_{MD} - число шагов МД при вычислении изменения

энергии для реализации одного шага МК (определения управляющих параметров метода МД+МК введены в описании этого метода, изложенном во второй главе).

МД+МК моделирование сплава CrMoNbTaVW было распараллелено на 64 процесса ($n_{point} = 64$), которые включали 5 шагов МК ($n_{MC} = 5$) в каждом процессе на один МД+МК шаг. В результате 2000 МД+МК шагов привели к 40 попыткам перестановок, приходящихся в среднем на один из 16000 атомов. На рисунках 4.1 и 4.2 представлены результаты расчетов потенциальной энергии и конфигурационной энергии в моделируемом сплаве CrMoNbTaVW, содержащем 16000 в сверхячейке, в зависимости от текущего значения шага МД+МК для двух наборов значений параметров, управляющих точностью реализации одного шага МД+МК.

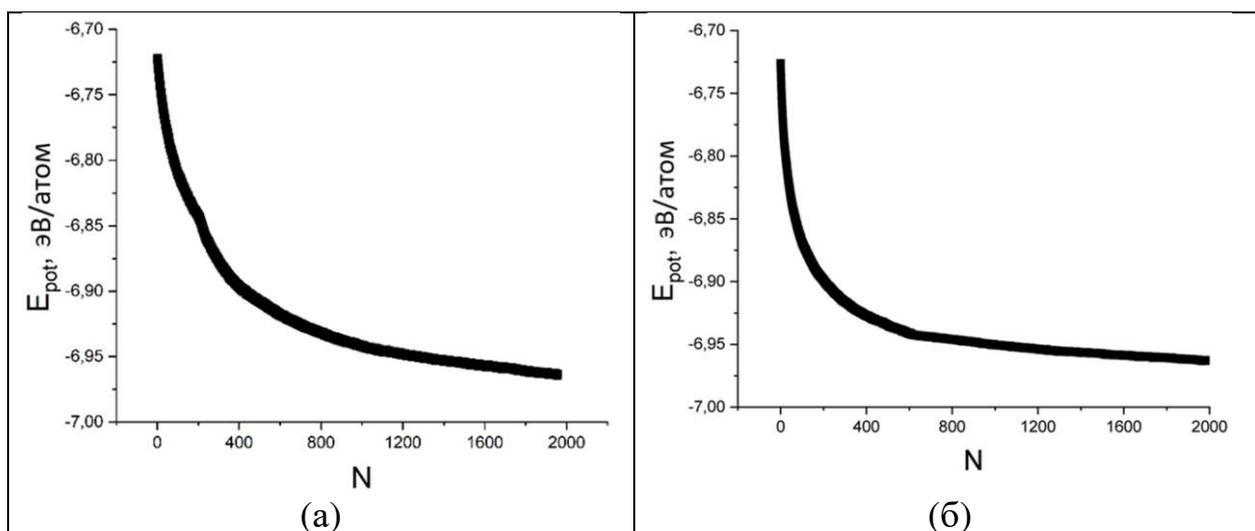


Рисунок 4.1 – Изменение потенциальной энергии моделируемого сплава в зависимости от числа МД+МК шагов N . (а) – $N_{MD} = 2000$ и $n_{MD} = 1000$; (б) – $N_{MD} = 1000$ и $n_{MD} = 500$.

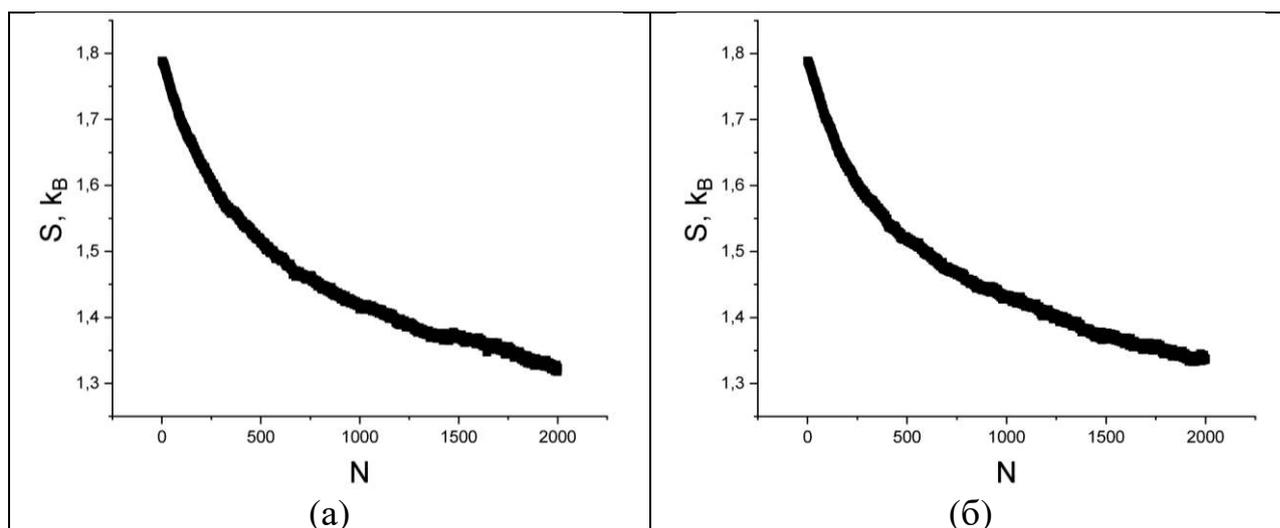


Рисунок 4.2 – Изменение конфигурационной энтропии моделируемого сплава в зависимости от числа МД+МК шагов N . (а) – $N_{MD} = 2000$ и $n_{MD} = 1000$; (б) – $N_{MD} = 1000$ и $n_{MD} = 500$.

Для характеристики атомного строения моделируемых образцов в пакете программ OVITO [128], конечное состояние образцов предварительно резко охлаждалось до температуры 100 К с последующей релаксацией положения атомов до достижения максимальных сил, действующих на каждый атом, менее 1 мэВ/Å. Такая релаксация позволила удалить тепловые смещения атомов, затрудняющих восприятие атомного строения. На рисунках 4.3 и 4.4 приведены иллюстрации атомного строения моделируемого сплава CrMoNbTaVW, с помощью визуализации пакетом программ OVITO [128].

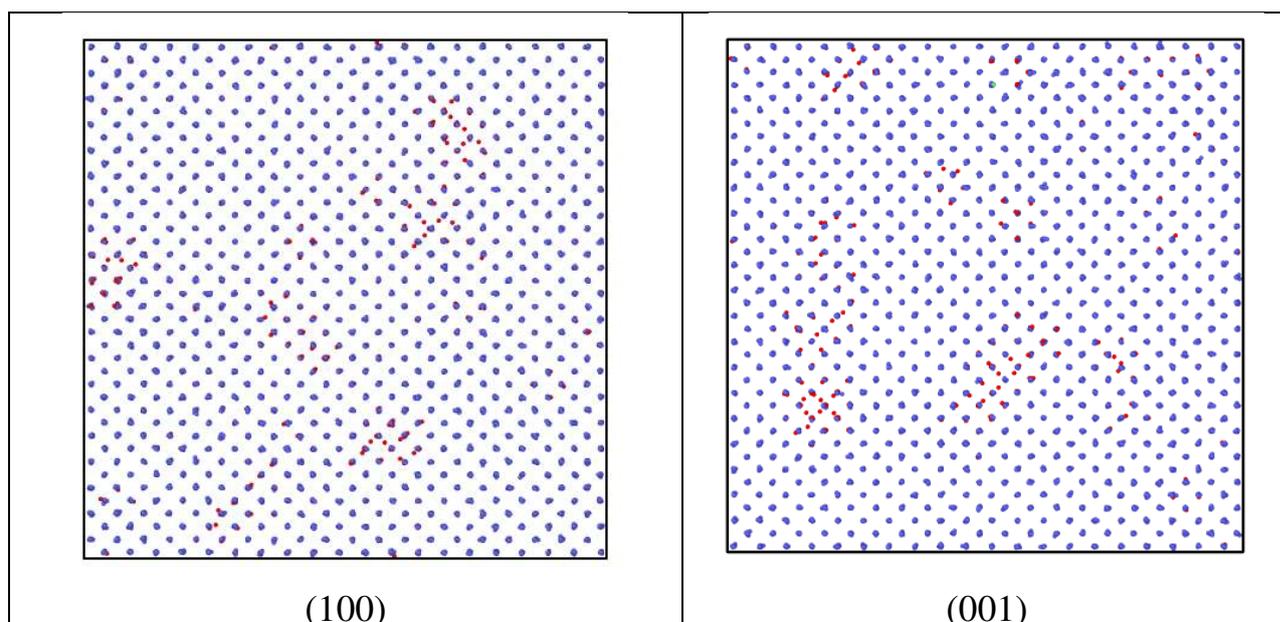


Рисунок 4.3 – Проекция положения атомов в расчетной сверхячейке после 2000 МД+МК шагов на кристаллографические плоскости (100) и (001). Красные точки указывают атомы, не отнесенные к ОЦК решетке. Случай более точной реализации одного шага МД+МК.

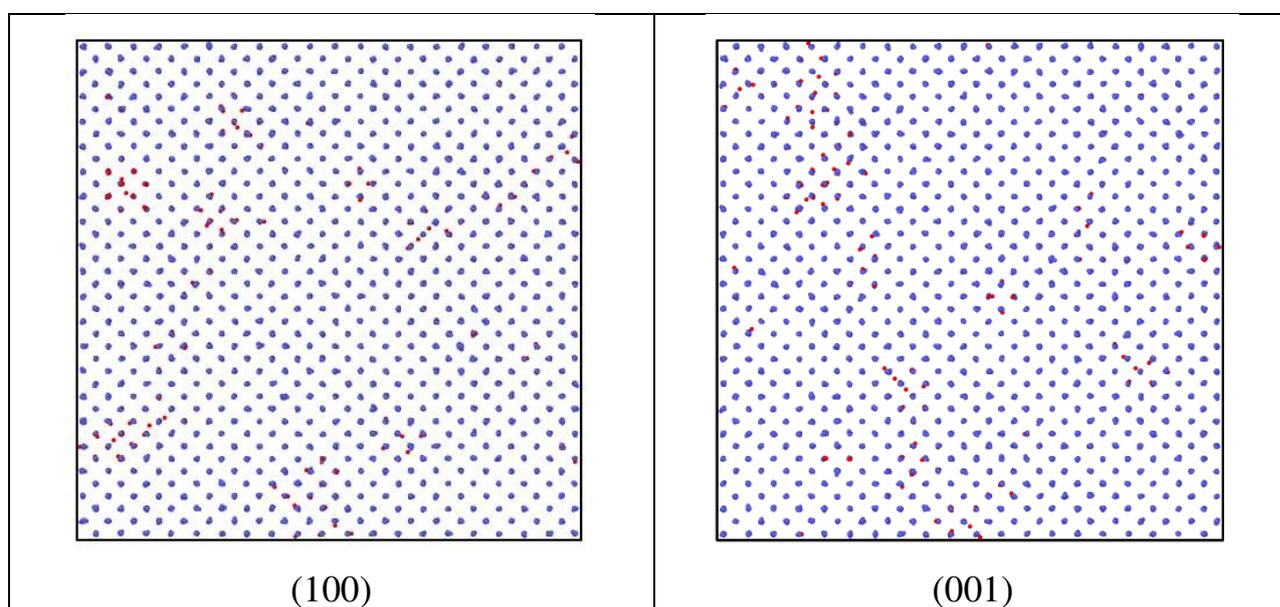


Рисунок 4.4 – Проекция положения атомов в расчетной сверхячейке после 2000 МД+МК шагов на кристаллографические плоскости (100) и (001). Красные точки указывают атомы, не отнесенные к ОЦК решетке. Случай менее точной реализации одного шага МД+МК.

Как видно из сопоставления рисунков 4.3 и 4.4, наблюдается преимущественно упорядоченная кристаллическая структура для обоих случаев точности реализации МД+МК шага. При этом программа OVITO показала 98% атомов в структуре ОЦК для обоих случаев. Различие значений удельной энергии Гиббса ΔG между конечным состоянием упорядоченного раствора и начальным состоянием неупорядоченного раствора при 500⁰С составило $\Delta G = -0,21$ эВ/атом и $\Delta G = -0,20$ эВ/атом в более точном и менее точном случаях, соответственно. Уменьшение удельной энергии Гиббса подтверждает, что процесс МД+МК моделирования привел к более равновесному состоянию сплава при постоянных температуре и давлении ($P = 0$ в нашем случае) в сравнении с неупорядоченным состоянием сплава. Рассчитанные значения параметра порядка представляют большой набор чисел в случае шестикомпонентного твердого раствора – 36 чисел для каждой рассмотренной координационной сферы. В связи с этим, будем характеризовать упорядоченное состояние наибольшими значениями параметра порядка, которые отражают наибольшее отклонение от нулевого значения параметров порядка неупорядоченного твердого раствора. В таблице 4.1 приведены рассчитанные значения параметра порядка, по модулю превышающие 1, для двух случаев МД+МК моделирования сплава CrMoNbTaVW, содержащего 16000 в расчетной сверхячейке.

Таблица 4.1 - Значения параметра порядка α_{ij}^v для упорядоченного твердого раствора CrMoNbTaVW в случае более точной (случай 1) и случае менее точной (случай 2) реализации одного шага МД+МК. Здесь i и j - сорта атомов, v - номер координационной сферы.

α_{ij}^v	Случай 1	Случай 2
α_{VV}^2	-1,23	-1,16
α_{TaV}^1	-1,30	-1,26
α_{VTa}^1	-1,23	-1,25
α_{TaTa}^3	-1,12	-1,13
α_{WW}^3	-1,11	-1,13

Как видно из значений в таблице 4.1, два случая моделирования сплава CrMoNbTaVW приводят к близким значениям максимальных значений параметра порядка. Здесь интересно отметить, что наблюдается увеличение вероятности встретить пару атомов V-Ta в упорядоченном сплаве в сравнении с приближением случайного раствора. Что отражает формирование интерметаллидной фазы Лавеса в бинарной системе V-Ta. В целом из сопоставления результатов моделирования сплава CrMoNbTaVW, используя два случая точности реализации одного МД+МК шага характеристик сходимости и близкого значения параметров порядка, можно сделать вывод о том, что два моделирования приводят к эквивалентным упорядоченным состояниям при температуре 500 °С. Поэтому далее мы используем параметры $N_{MD} = 2000$ и $n_{MD} = 1000$ для МД+МК моделирования сплавов системы $Cr_xMoNbTaVW$ при других долях хрома и всех рассмотренных температурах.

4.2. Упорядочение в сплаве CrMoNbTaVW (8192 атома в сверхячейке)

На рисунке 4.5 представлены результаты расчетов средней потенциальной энергии в сплаве CrMoNbTaVW эквиатомного состава в процессе МД+МК моделирования расчетной сверхячейки, содержащей 8192 атома, для ряда температур.

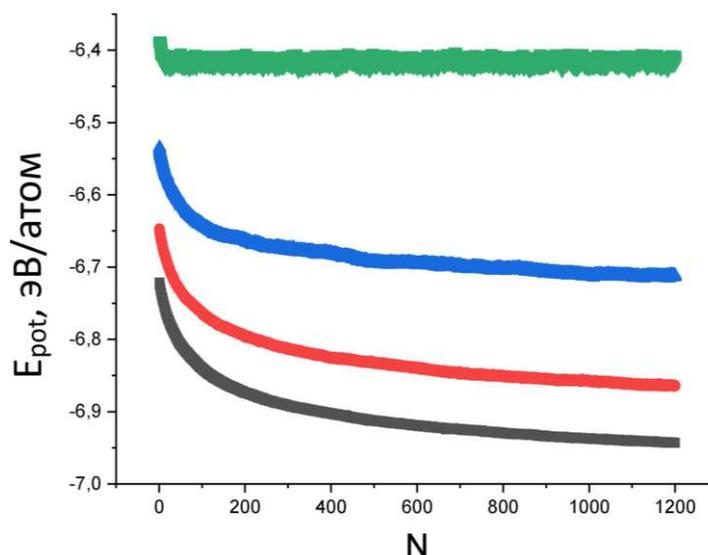


Рисунок 4.5 – Значения потенциальной энергии E_{pot} в зависимости от числа МД+МК шагов N для сплава CrMoNbTaVW при температурах 500 °C (черный), 1000 °C (красный), 1700 °C (синий) и 2300 °C (зеленый).

Рисунок 4.6 иллюстрирует атомное строение сплава CrMoNbTaVW при температуре 500 °C и расчетной сверхячейке, содержащей 8192 атома.

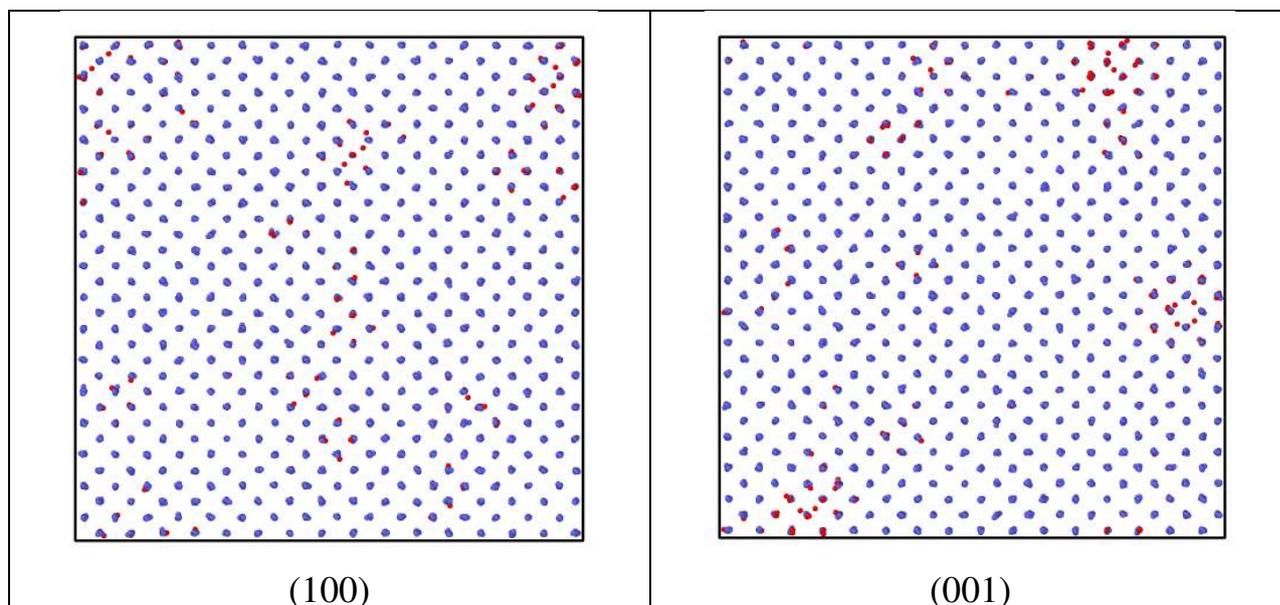


Рисунок 4.6 – Проекция положения атомов в расчетной сверхячейке сплава CrMoNbTaVW после 1200 МД+МК шагов на кристаллографические плоскости (100) и (001) для температуры 500 °C. Красные точки указывают атомы, не отнесенные к ОЦК решетке.

Как видно из рисунка 4.6, расчетная сверхячейка из 8192 атома сплава CrMoNbTaVW содержит преимущественно упорядоченную фазу с ОЦК решеткой, как и в случае того же сплава, моделируемого с помощью сверхячейки с 16000 атомами. При этом доля атомов в структуре ОЦК, рассчитанная программой OVITO, составила 97%, что близко к соответствующему значению 98% для сверхячейки с 16000 атомами, обсуждаемой выше. Также близки максимальные значения параметра порядка в сверхячейках с 8192 и 16000 атомами. Максимальные значения параметра порядка в сверхячейке с 8192 атомами приведены в таблице 4.2 в сравнении со случаем сверхячейки с 16000 атомами, которые приводятся в скобках для той же точности реализации шага МД+МК.

Таблица 4.2 - Значения параметра порядка α_{ij}^{ν} для упорядоченного твердого раствора CrMoNbTaVW в сверхячейках с 8192 и 16000 атомами. Здесь i и j - сорта атомов, ν - номер координационной сферы.

α_{ij}^{ν}	8192	16000
α_{VV}^2	-1,05	-1,23
α_{TaV}^1	-1,14	-1,30
α_{VTa}^1	-1,13	-1,23
α_{TaTa}^3	-0,92	-1,12
α_{VV}^3	-0,90	-1,11

Различие значений удельной энергии Гиббса ΔG между конечным состоянием и начальным состоянием неупорядоченного раствора CrMoNbTaVW при 500 °С составило $\Delta G = -0,20$ эВ/атом, что совпадает с соответствующим значением $\Delta G = -0,20$ эВ/атом в этом сплаве, содержащем 16000 атомов в расчетной сверхячейке.

Из сопоставления чисел атомов с локальным окружением ОЦК решетки, максимальных значений параметра порядка и изменений энергий Гиббса видно, что сверхячейка с 8192 атомами характеризуется таким же характером упорядочения, как и сверхячейка с 16000 атомами того же сплава при температуре

500 °С. В итоге мы сделали вывод, что сверхячейки с 8192 атомами достаточно для корректного отражения упорядоченной структуры сплава CrMoNbTaVW. Далее мы провели моделирование всех рассмотренных сплавов системы $\text{Cr}_x\text{MoNbTaVW}$ с использованием расчетной сверхячейки, включающей 8192 атома.

Рисунок 4.7 иллюстрирует атомное строение сплава CrMoNbTaVW при температуре 1000 °С.

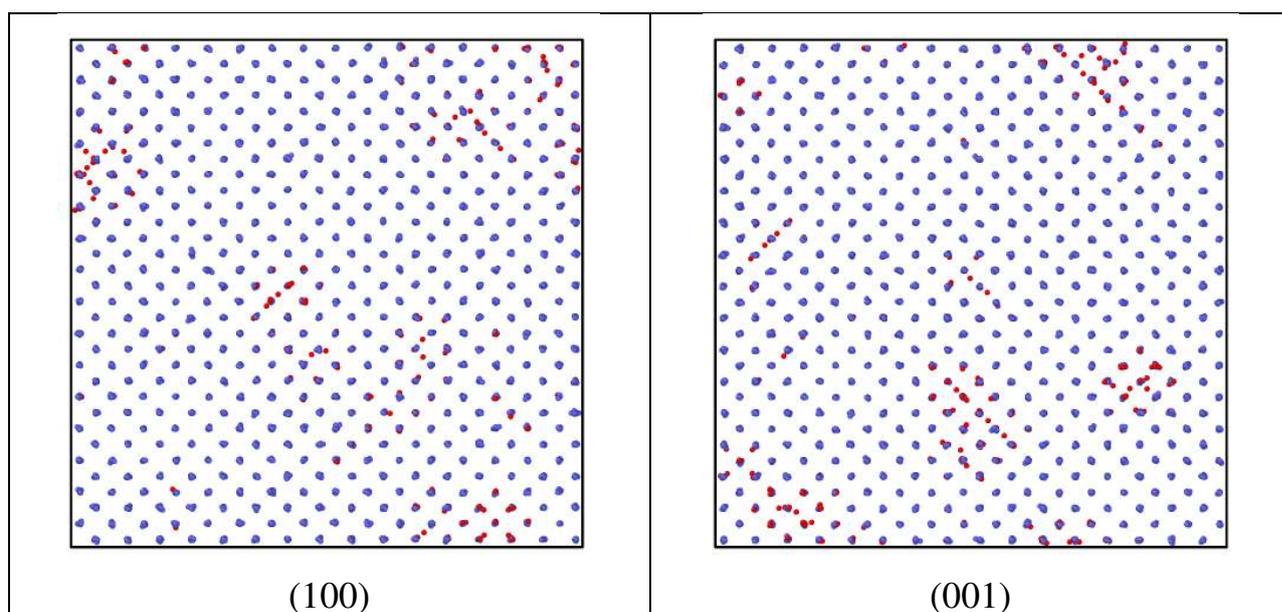


Рисунок 4.7 – Проекция положения атомов в расчетной сверхячейке сплава CrMoNbTaVW после 1200 МД+МК шагов на кристаллографические плоскости (100) и (001) для температуры 1000 °С. Красные точки указывают атомы, не отнесенные к ОЦК решетке.

Как видно из рисунка 4.7, расчетная сверхячейка сплава CrMoNbTaVW при температуре 1000 °С содержит преимущественно упорядоченную фазу с ОЦК решеткой. При этом доля атомов в структуре ОЦК, рассчитанная программой OVITO, составила 97%. Различие значений удельной энергии Гиббса ΔG между конечным состоянием и начальным состоянием неупорядоченного раствора CrMoNbTaVW при 1000 °С составило $\Delta G = -0,18$ эВ/атом.

Рисунок 4.8 иллюстрирует атомное строение сплава CrMoNbTaVW при температуре 1700 °С.

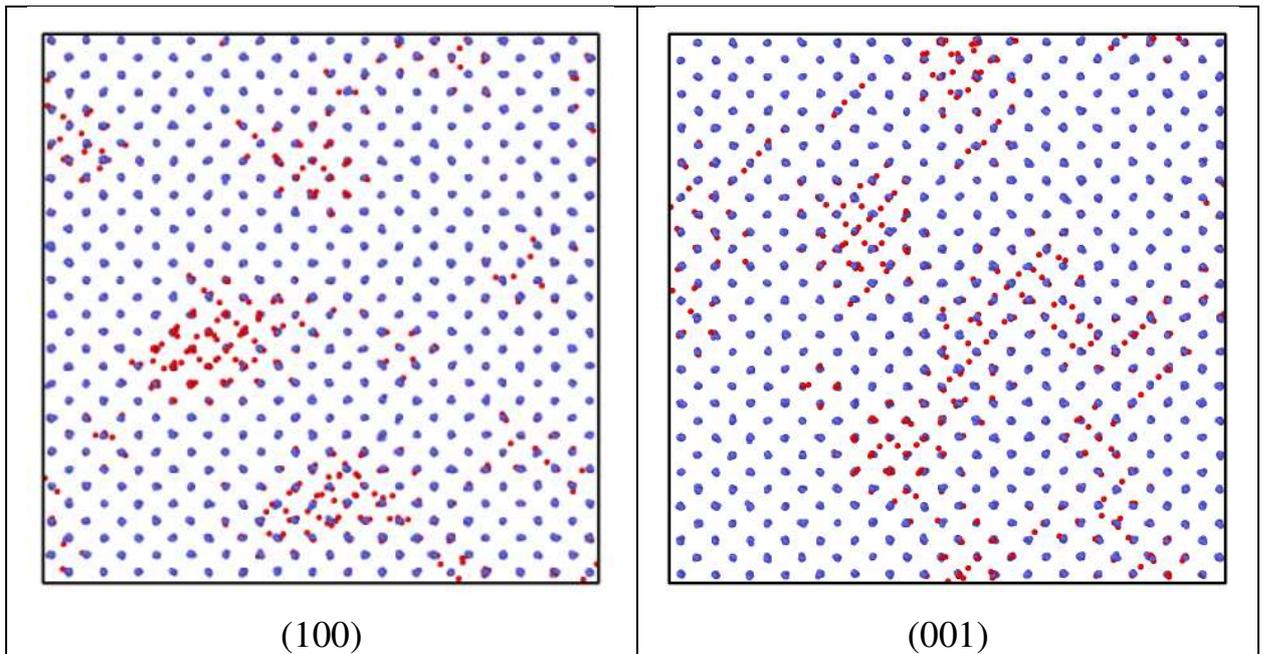


Рисунок 4.8 – Проекция положения атомов в расчетной сверхячейке сплава CrMoNbTaVW после 1200 МД+МК шагов на кристаллографические плоскости (100) и (001) для температуры 1700 °С. Красные точки указывают атомы, не отнесенные к ОЦК решетке.

Как видно из рисунка 4.8, расчетная сверхячейка сплава CrMoNbTaVW при температуре 1700 °С содержит преимущественно упорядоченную фазу с ОЦК решеткой. При этом доля атомов в структуре ОЦК, рассчитанная программой OVITO, составила 92%. Различие значений удельной энергии Гиббса ΔG между конечным состоянием и начальным состоянием неупорядоченного раствора CrMoNbTaVW при 1000 °С составило $\Delta G = -0,14$ эВ/атом.

Далее, используя в качестве начального состояния конечный образец при 1700 °С, мы провели МД+МК моделирование в течении 400 шагов для получения состояний сплава CrMoNbTaVW при 1800, 1900, 2000 и 2100 °С. Структура полученных состояний сплава при этих температурах иллюстрируется на рисунках 4.9-4.12.

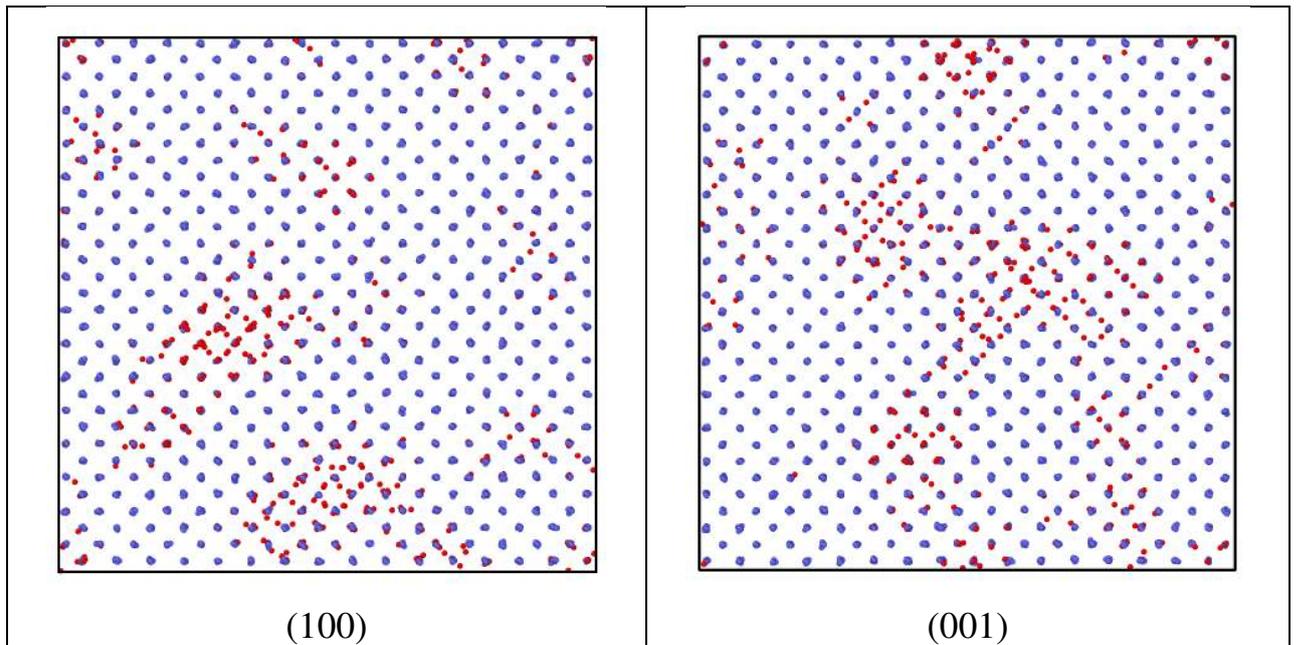


Рисунок 4.9 – Проекция положения атомов в расчетной сверхячейке сплава CrMoNbTaVW на кристаллографические плоскости (100) и (001) для температуры 1800 °С.

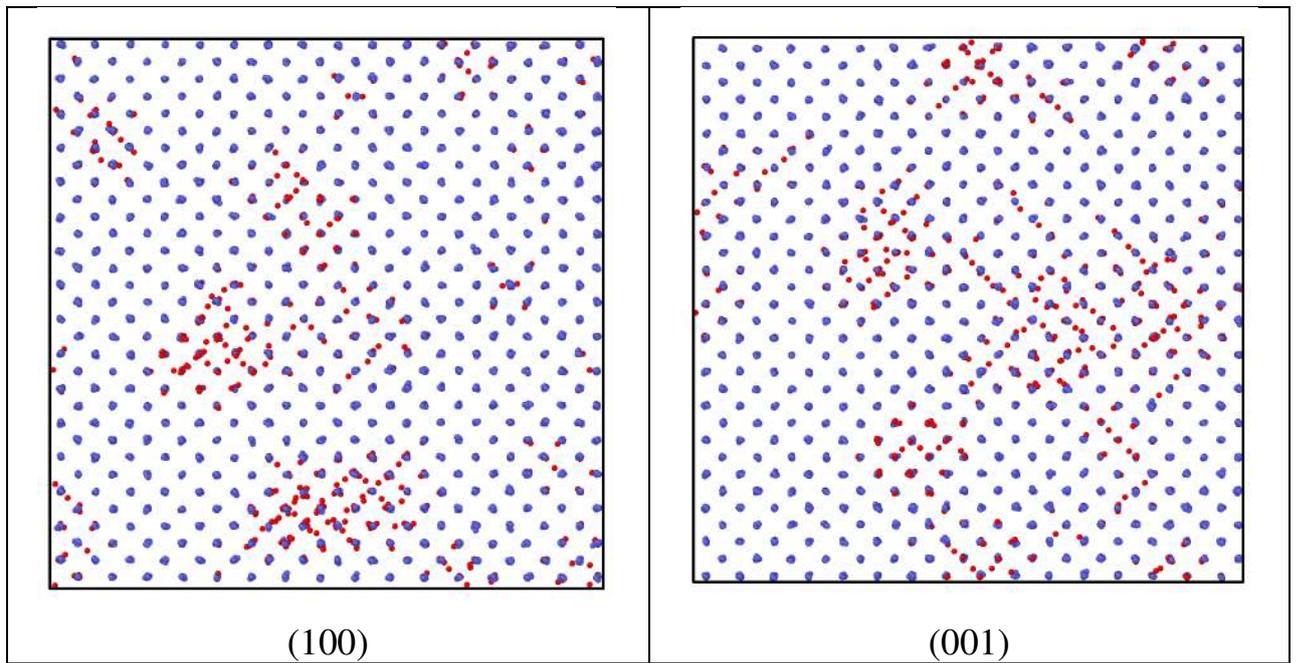


Рисунок 4.10 – Проекция положения атомов в расчетной сверхячейке сплава CrMoNbTaVW на кристаллографические плоскости (100) и (001) для температуры 1900 °С.

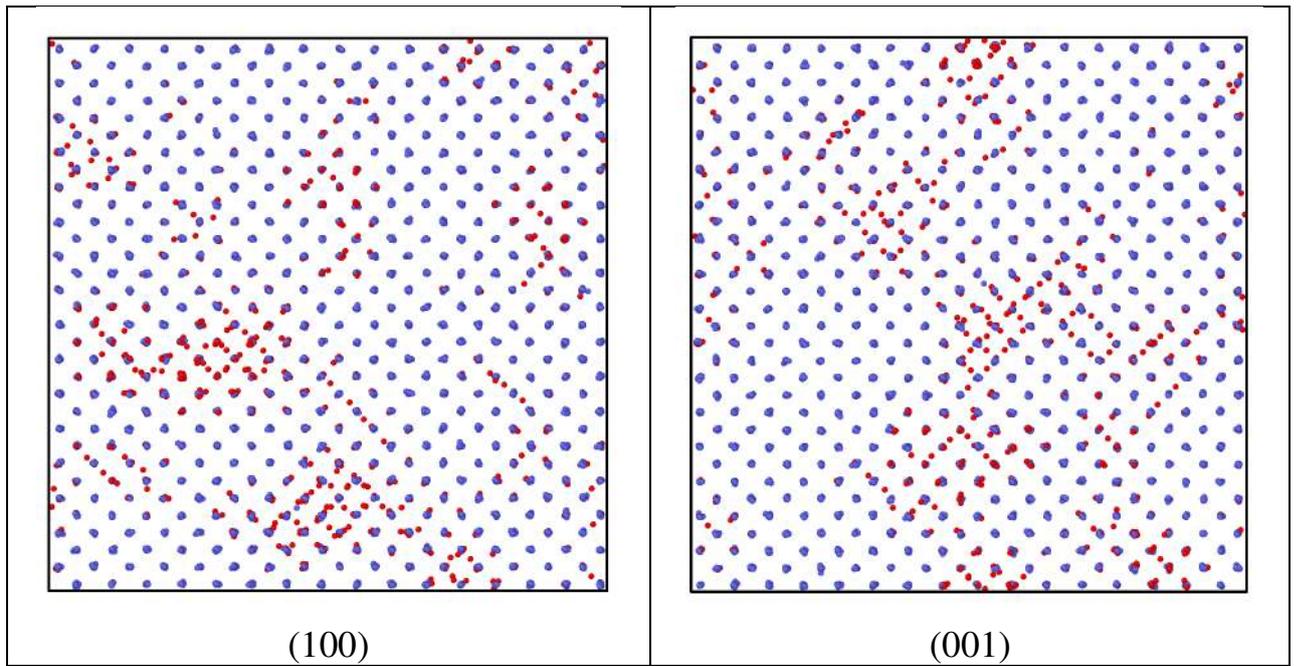


Рисунок 4.11 – Проекция положения атомов в расчетной сверхячейке сплава CrMoNbTaVW на кристаллографические плоскости (100) и (001) для температуры 2000 °С.

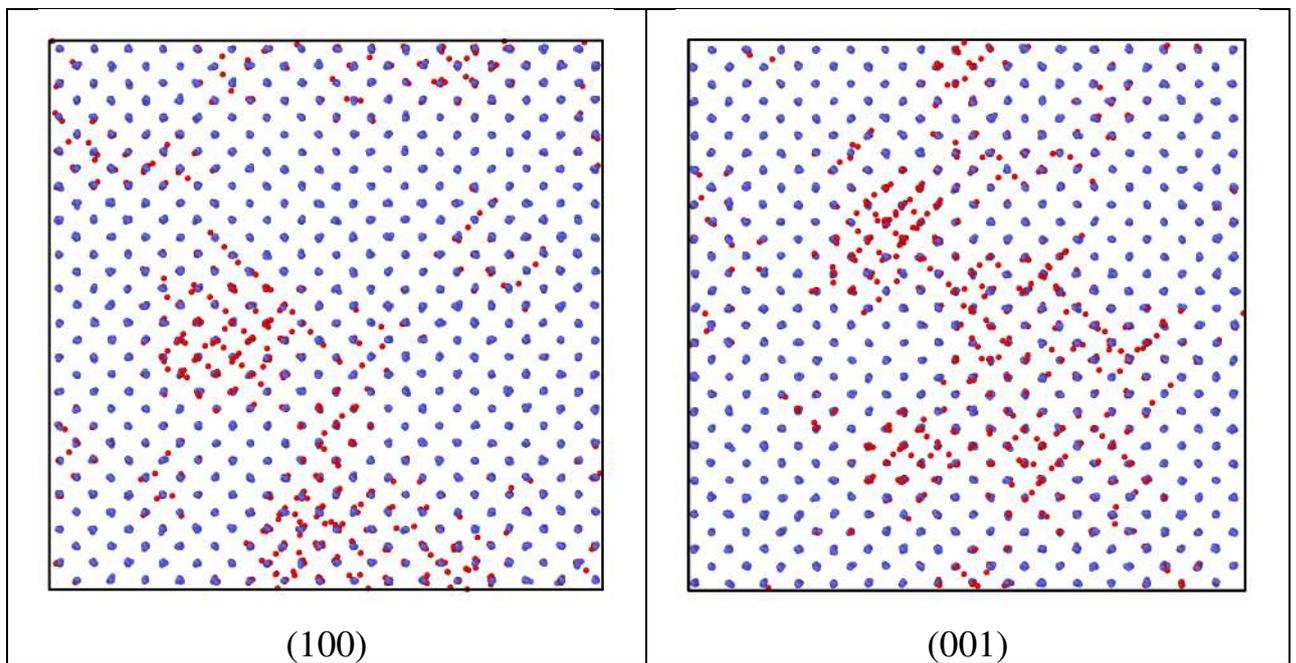


Рисунок 4.12 – Проекция положения атомов в расчетной сверхячейке сплава CrMoNbTaVW на кристаллографические плоскости (100) и (001) для температуры 2100 °С.

Число атомов с локальным окружением ОЦК решетки в сплаве CrMoNbTaVW составило 91%, 91%, 90% и 89% для температур 1800 °С, 1900 °С, 2000 °С и 2100 °С, соответственно.

Как видно из рисунков 4.9-4.12, шестикомпонентный сплав CrMoNbTaVW с эквиатомным составом характеризуется однофазной областью с ОЦК решеткой в области температур от 1700 °С до 2100 °С.

Согласно нашим результатам МД+МК моделирования при температуре 2300 °С наблюдается артефакт моделирования, что проиллюстрировано на рисунке 4.13.

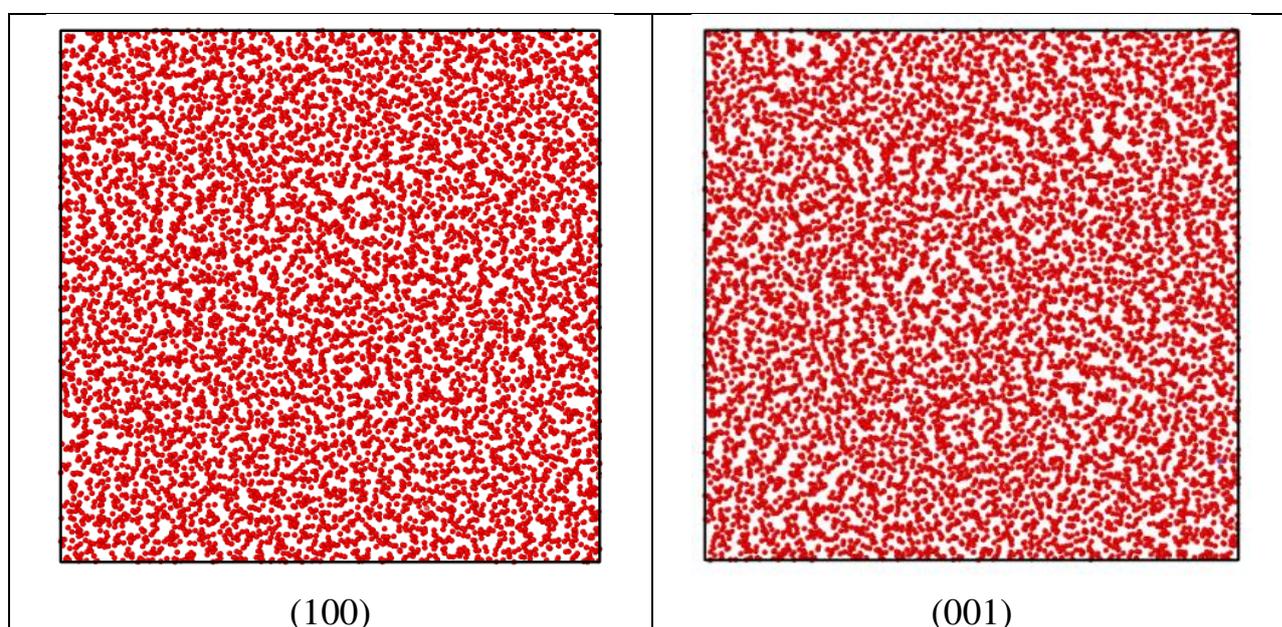


Рисунок 4.13 – Проекция положения атомов в расчетной сверхячейке сплава CrMoNbTaVW на кристаллографические плоскости (100) и (001) исходного образца для температуры 2300 °С.

Данный артефакт моделирования указывает на нарушение устойчивости ОЦК фазы. Здесь следует отметить, что метод молекулярной динамики имеет ограничения в моделировании процессов, которые включают переходы от одной к двум или нескольким фазам. В связи с этим в работе специально проводится рассмотрение только одной фазы – твердого раствора. Если это условие нарушается, то результаты такого моделирования принимаются артефактными и не учитываются.

4.3. Упорядочение в сплаве Cr₂MoNbTaVW

Далее мы провели МД+МК моделирование сплава Cr₂MoNbTaVW для ряда температур. Значения средней потенциальной энергии, рассчитанные в процессе моделирования, представлены на рисунке 4.14.

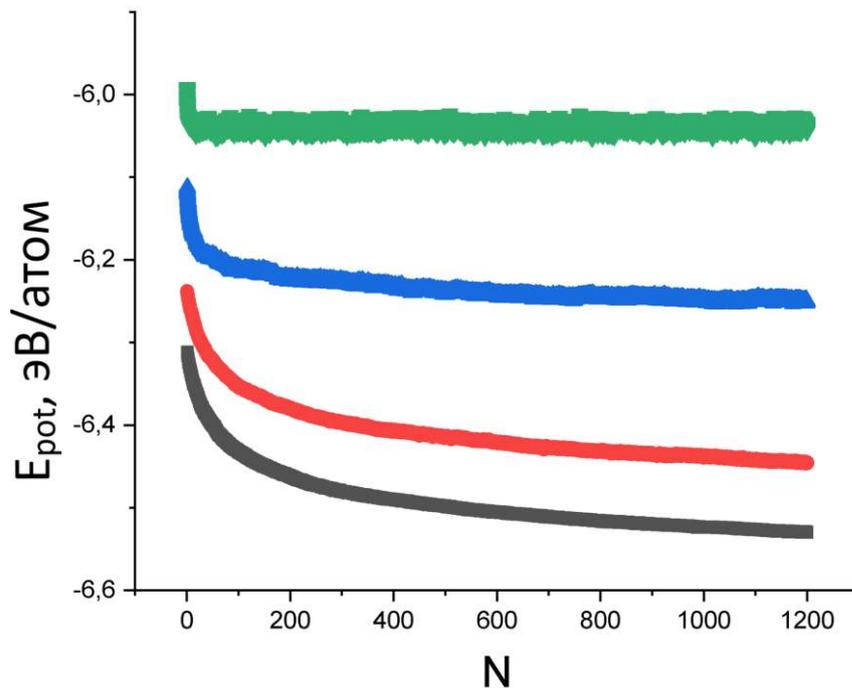


Рисунок 4.14 – Значения потенциальной энергии E_{pot} в зависимости от числа МД+МК шагов N для сплава Cr₂MoNbTaVW при температурах 500 °C (черный), 1000 °C (красный), 1700 °C (синий) и 2300 °C (зеленый).

Рисунки 4.15 и 4.16 иллюстрируют атомное строение сплава Cr₂MoNbTaVW при температурах 500 и 1000 °C, соответственно.

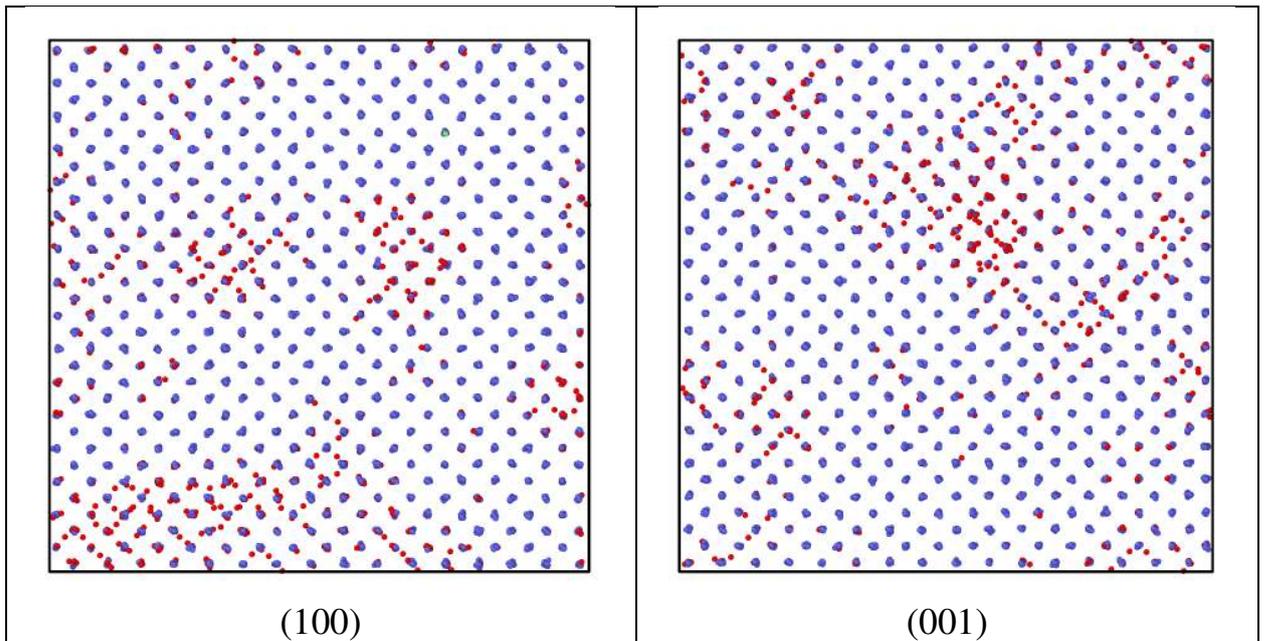


Рисунок 4.15 – Проекция положения атомов в расчетной сверхячейке сплава $\text{Cr}_2\text{MoNbTaVW}$ после 1200 МД+МК шагов на кристаллографические плоскости (100) и (001) для температуры $500\text{ }^\circ\text{C}$.

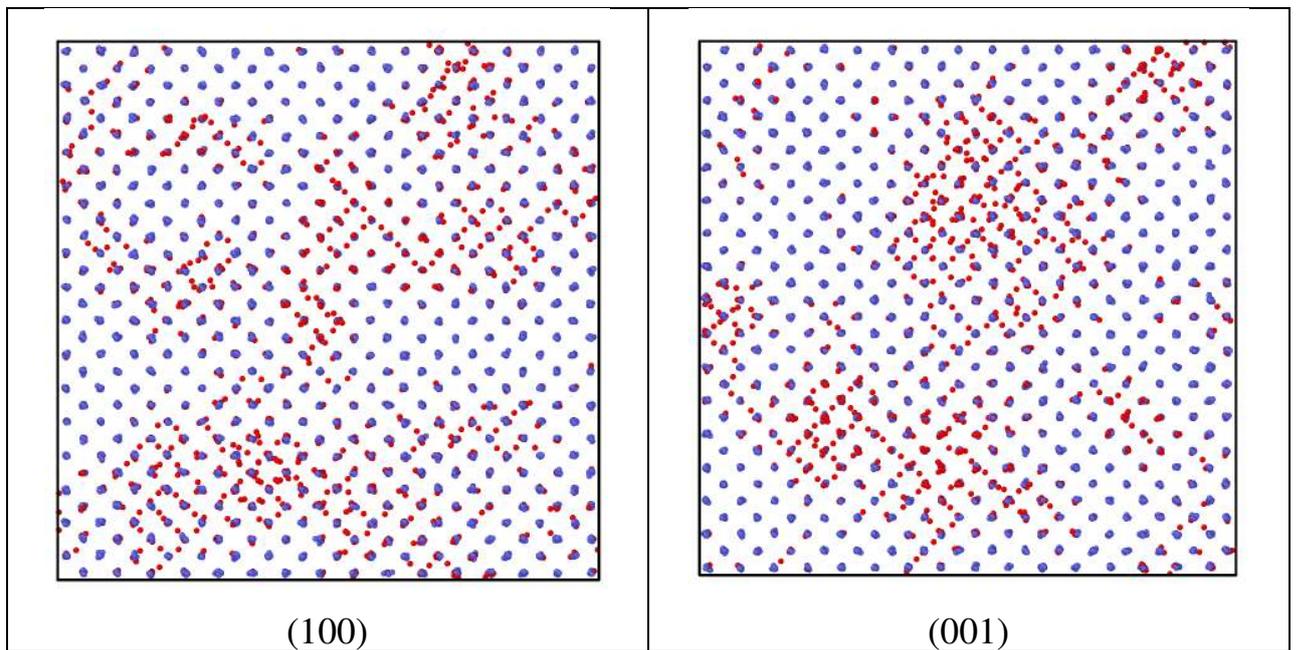


Рисунок 4.16 – Проекция положения атомов в расчетной сверхячейке сплава $\text{Cr}_2\text{MoNbTaVW}$ после 1200 МД+МК шагов на кристаллографические плоскости (100) и (001) для температуры $1000\text{ }^\circ\text{C}$.

Как видно из рисунков 4.15 и 4.16, расчетные сверхячейки сплава $\text{Cr}_2\text{MoNbTaVW}$ при температурах 500 и $1000\text{ }^\circ\text{C}$ содержат преимущественно упорядоченную фазу

с ОЦК решеткой. При этом доля атомов в структуре ОЦК, рассчитанная программой OVITO, составила 89% и 82% для температур 500 °С и 1000 °С, соответственно. Различие значений удельной энергии Гиббса ΔG между конечным состоянием и начальным состоянием неупорядоченного раствора $\text{Cr}_2\text{MoNbTaVW}$ при 500 °С составило $\Delta G = -0,20$ эВ/атом, при 1000 °С $\Delta G = -0,19$ эВ/атом. При 1700 и 2300 °С наблюдаются артефакты моделирования.

4.4. Упорядочение в сплаве $\text{Cr}_{0,5}\text{MoNbTaVW}$

Значения средней потенциальной энергии сплава $\text{Cr}_{0,5}\text{MoNbTaVW}$ для ряда температур, рассчитанные в процессе моделирования, представлены на рисунке 4.17.

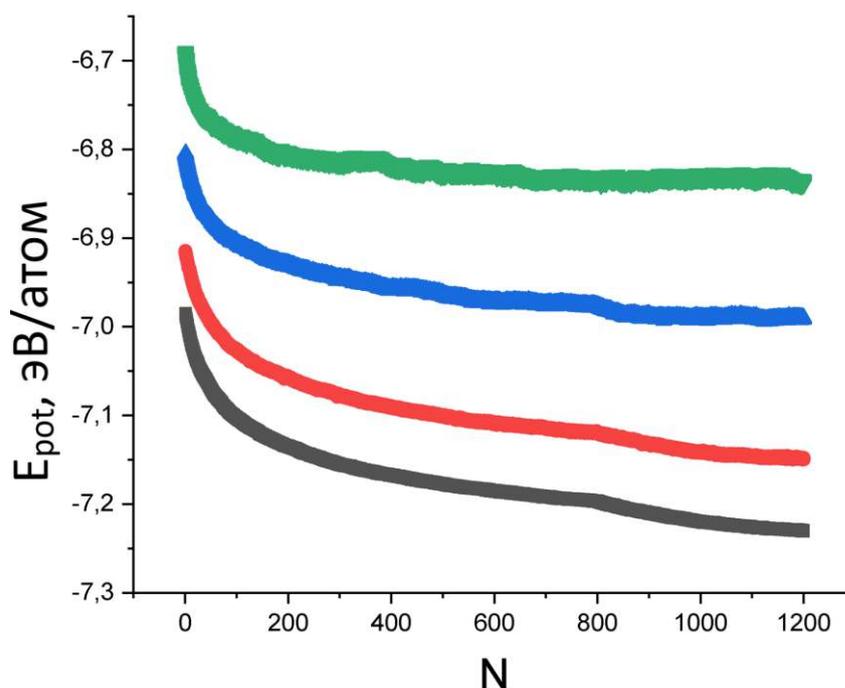


Рисунок 4.17 – Значения потенциальной энергии E_{pot} в зависимости от числа МД+МК шагов N для сплава $\text{Cr}_{0,5}\text{MoNbTaVW}$

при температурах 500 °С (черный), 1000 °С (красный), 1700 °С (синий) и 2300 °С (зеленый).

Рисунок 4.18 иллюстрирует атомное строение сплава $\text{Cr}_{0,5}\text{MoNbTaVW}$ при температуре 500 °С.

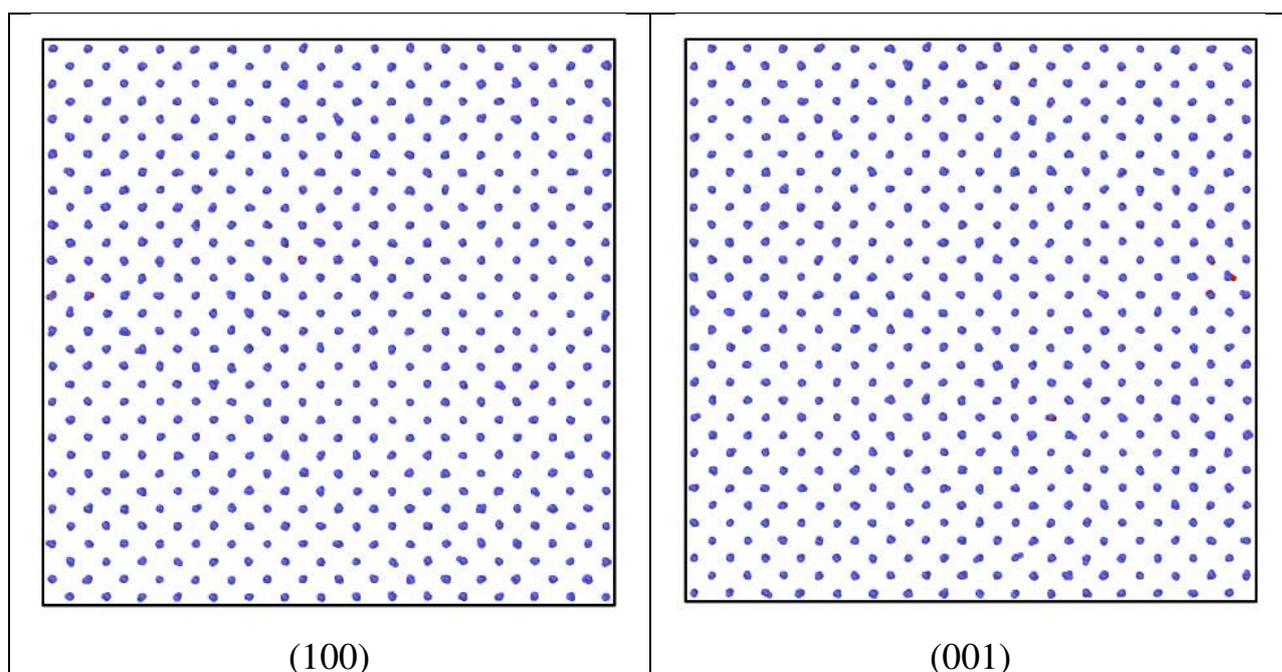


Рисунок 4.18 – Проекция положения атомов в расчетной сверхячейке сплава $\text{Cr}_{0,5}\text{MoNbTaVW}$ после 1200 МД+МК шагов на кристаллографические плоскости (100) и (001) для температуры 500 °С.

Число атомов в сплаве $\text{Cr}_{0,5}\text{MoNbTaVW}$, имеющих локальное окружение ОЦК решетки при температуре 500 °С, составило 100%, так же как и при температуре 1000 °С. Различие значений удельной энергии Гиббса ΔG между конечным состоянием и начальным состоянием неупорядоченного раствора $\text{Cr}_{0,5}\text{MoNbTaVW}$ при 500 °С и 1000 °С составило $\Delta G = -0,20$ эВ/атом и $\Delta G = -0,16$ эВ/атом, соответственно. Иллюстрация атомного строения этого сплава при температуре 1000 °С имеет такой же вид, как на рисунке 4.18.

В сплаве $\text{Cr}_{0,5}\text{MoNbTaVW}$, так же, как и для рассмотренного выше сплава $\text{Cr}_2\text{MoNbTaVW}$, при температуре 1000 °С результаты МД+МК моделирования

согласуются с экспериментальными данными [31] в том, что при этой температуре наблюдается только одна фаза с ОЦК структурой. Вместе с тем отсутствует согласие МД+МК и CALPHAD (рисунок 1.1) данных при температурах 500 °С и 1000 °С. CALPHAD переоценивает число фаз в сравнении с экспериментальными данными и результатами МД+МК моделирования.

Рисунки 4.19 и 4.20 иллюстрируют атомное строение сплава $\text{Cr}_{0,5}\text{MoNbTaVW}$ при температурах 1700 °С и 2300 °С, соответственно.

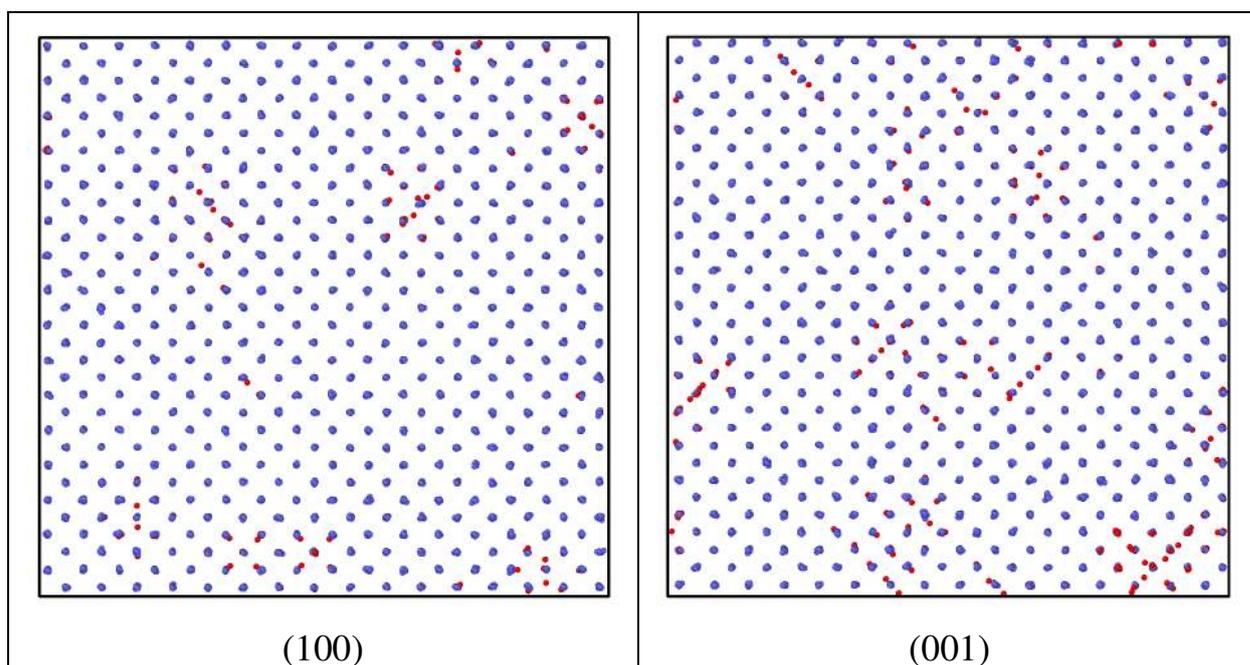


Рисунок 4.19 – Проекция положения атомов в расчетной сверхячейке сплава $\text{Cr}_{0,5}\text{MoNbTaVW}$ после 1200 МД+МК шагов на кристаллографические плоскости (100) и (001) для температуры 1700 °С.

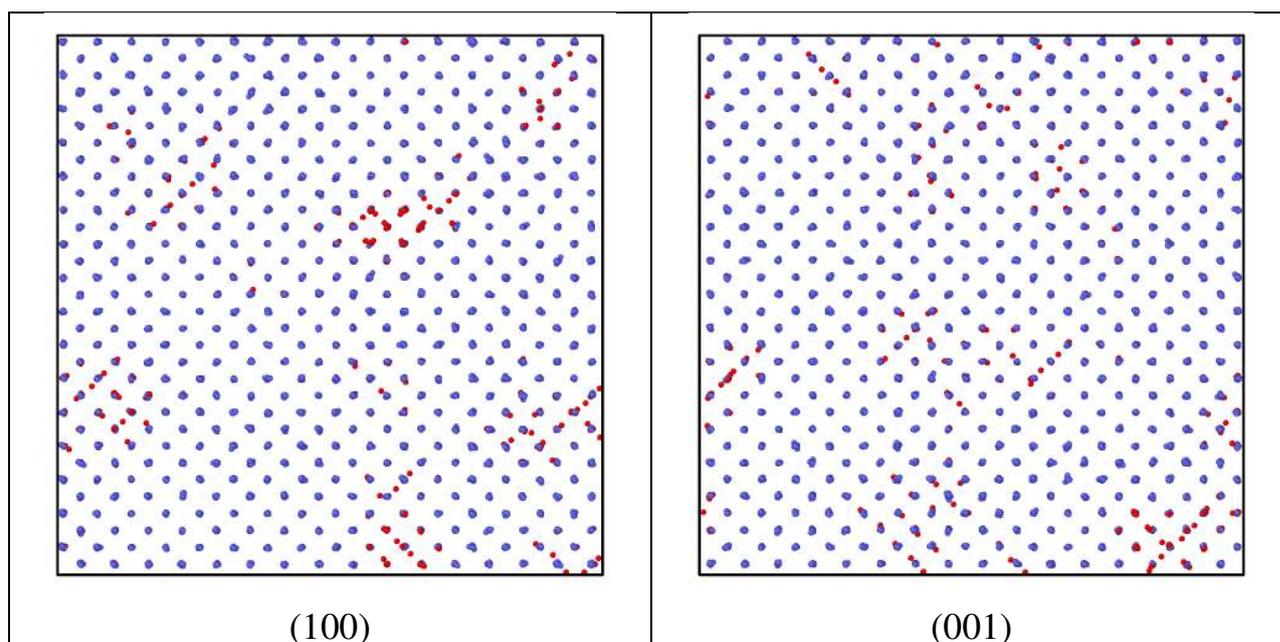


Рисунок 4.20 – Проекция положения атомов в расчетной сверхячейке сплава $\text{Cr}_{0,5}\text{MoNbTaVW}$ после 1200 МД+МК шагов на кристаллографические плоскости (100) и (001) для температуры 2300 °С.

Число атомов в сплаве $\text{Cr}_{0,5}\text{MoNbTaVW}$, имеющих локальное окружение ОЦК решетки, составило 98% и 96% при температурах 1700 °С и 2300 °С, соответственно. Различие значений удельной энергии Гиббса ΔG между конечным состоянием и начальным состоянием неупорядоченного раствора $\text{Cr}_{0,5}\text{MoNbTaVW}$ при 1700 °С и 2300 °С составило $\Delta G = -0,12$ эВ/атом и $\Delta G = -0,11$ эВ/атом, соответственно.

4.5. Упорядочение в сплаве $\text{Cr}_3\text{MoNbTaVW}$

Значения средней потенциальной энергии и конфигурационной энтропии сплава $\text{Cr}_3\text{MoNbTaVW}$ для ряда температур, рассчитанные в процессе моделирования, представлены на рисунке 4.21.

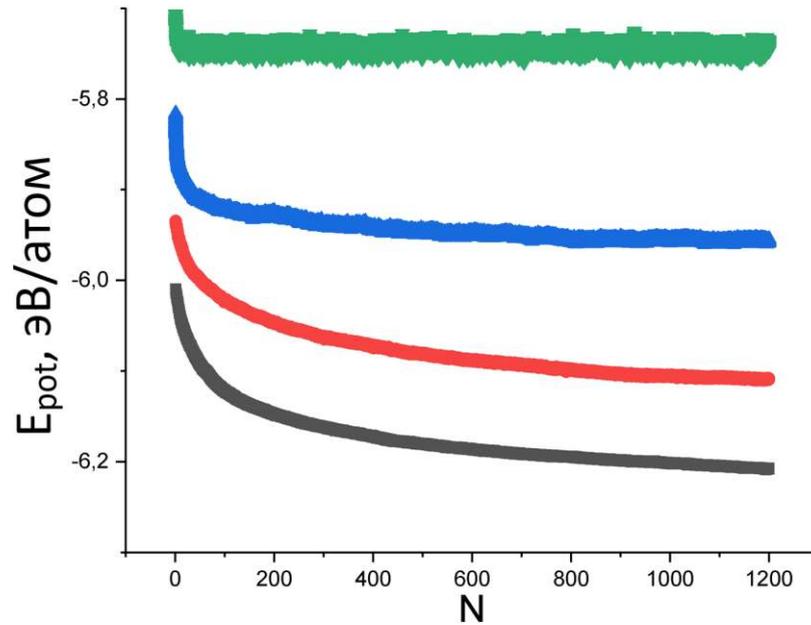


Рисунок 4.21 – Значения потенциальной энергии E_{pot} в зависимости от числа МД+МК шагов N для сплава $\text{Cr}_3\text{MoNbTaVW}$ при температурах $500\text{ }^\circ\text{C}$ (черный), $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (красный), $1700\text{ }^\circ\text{C}$ (синий) и $2300\text{ }^\circ\text{C}$ (зеленый).

Рисунок 4.22 иллюстрирует атомное строение сплава $\text{Cr}_3\text{MoNbTaVW}$ при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$.

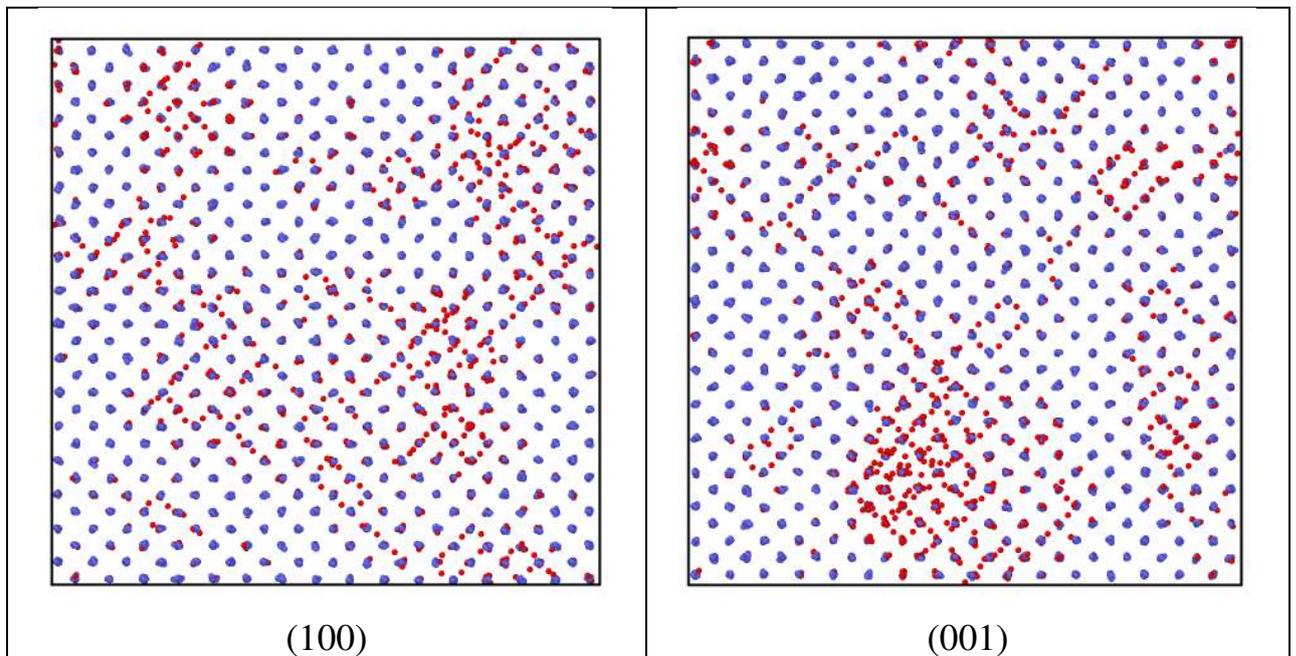


Рисунок 4.22 – Проекция положения атомов в расчетной сверхячейке сплава $\text{Cr}_3\text{MoNbTaVW}$ после 1200 МД+МК шагов на кристаллографические плоскости (100) и (001) для температуры $500\text{ }^\circ\text{C}$.

Число атомов в сплаве $\text{Cr}_3\text{MoNbTaVW}$ при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$, имеющих локальное окружение ОЦК решетки, составило 83%. Различие значений удельной энергии Гиббса ΔG между конечным состоянием и начальным состоянием неупорядоченного раствора $\text{Cr}_{0,5}\text{MoNbTaVW}$ составило $\Delta G = -0,18$ эВ/атом.

При температурах $1000\text{ }^\circ\text{C}$, 1700 и $2300\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается артефакт моделирования. Различие значений удельной энергии Гиббса ΔG между конечным состоянием и начальным состоянием неупорядоченного раствора $\text{Cr}_3\text{MoNbTaVW}$ при $1000\text{ }^\circ\text{C}$, $1700\text{ }^\circ\text{C}$ и $2300\text{ }^\circ\text{C}$ составило $\Delta G = -0,15$ эВ/атом, $\Delta G = -0,10$ эВ/атом и $\Delta G = -0,01$ эВ/атом, соответственно.

4.6. Упорядочение в сплаве MoNbTaVW

Для установления влияния Cr на структуру шестикомпонентного сплава CrMoNbTaVW представляет интерес рассмотреть структуру пятикомпонентного сплава MoNbTaVW так же эквиатомного состава, в котором Cr отсутствует. Cr имеет наименьший параметр ОЦК решетки среди всех компонентов сплава CrMoNbTaVW и характеризуется наиболее низкой температурой плавления. При этом Cr является важной составляющей металлических сплавов, благодаря его положительному влиянию на повышение коррозионной стойкости.

Значения средней потенциальной энергии сплава MoNbTaVW для ряда температур, рассчитанные в процессе МД+МК моделирования, представлены на рисунке 4.23.

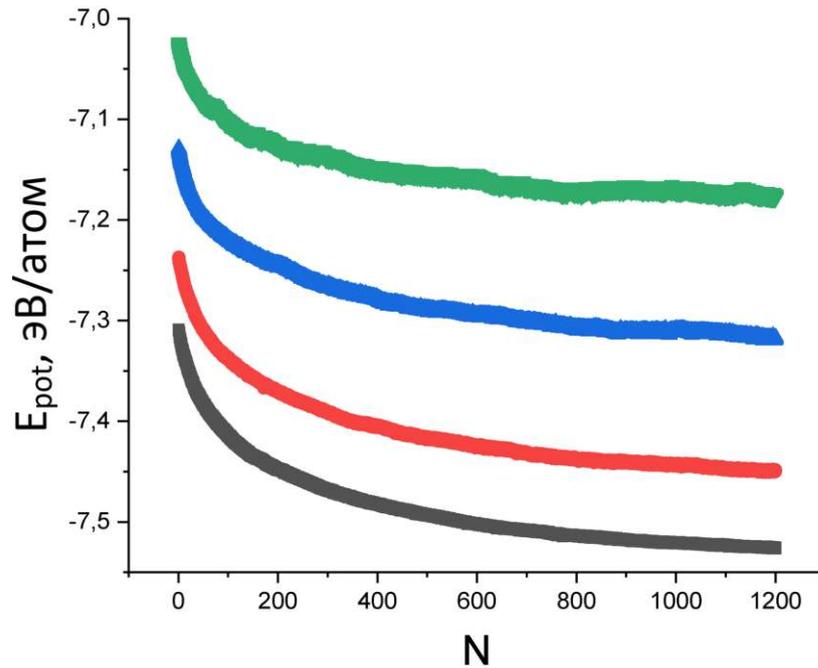


Рисунок 4.23 – Значения потенциальной энергии E_{pot} в зависимости от числа МД+МК шагов N для сплава MoNbTaVW при температурах 500 °C (черный), 1000 °C (красный), 1700 °C (синий) и 2300 °C (зеленый).

Визуализация положений атомов в конечных состояниях сплава MoNbTaVW для всех рассмотренных температур показала, что все конечные образцы имеют ОЦК структуру с числом атомов ОЦК 100% согласно методу Common neighbor analysis в программе OVITO [128]. Рисунок 4.24 иллюстрирует атомное строение этой ОЦК фазы на примере температуры 2300 °C.

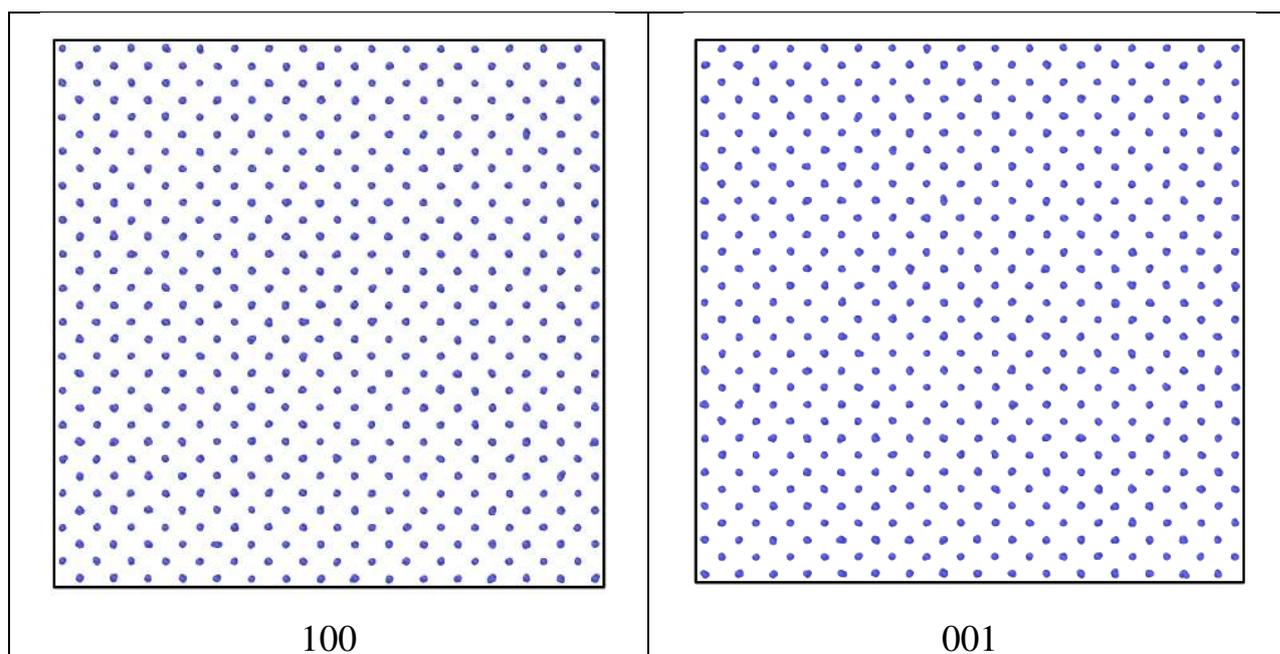


Рисунок 4.24 – Проекция положения атомов в расчетной сверхячейке сплава MoNbTaVW после 1200 МД+МК шагов на кристаллографические плоскости (100) и (001) для температуры 2300 °С.

Различие значений удельной энергии Гиббса ΔG между конечным состоянием и начальным состоянием неупорядоченного раствора MoNbTaVW при 500 °С, 1000 °С, 1700 °С и 2300 °С составило $\Delta G = -0,16$ эВ/атом, $\Delta G = -0,12$ эВ/атом, $\Delta G = -0,10$ эВ/атом и $\Delta G = -0,09$ эВ/атом, соответственно.

Как видно из сопоставления результатов МД+МК моделирования пятикомпонентного сплава MoNbTaVW с данными CALPHAD (рисунок 1.1), результаты МД+МК и CALPHAD полностью согласуются для этого сплава в наличие только одной ОЦК фазы.

Интересно отметить, что в сплаве MoNbTaVW наблюдается только одна ОЦК фаза на всем рассмотренном температурном интервале. Это указывает на важную роль Cr в отклонении структуры шестикомпонентных сплавов $Cr_xMoNbTaVW$ от структуры твердого раствора на основе ОЦК решетки. В этом случае влияние Cr можно связать с тем, что Cr имеет наиболее низкое значение параметра ОЦК решетки в сравнении с другими ОЦК металлами в системе V-Cr-Nb-Mo-Ta-W, а, также, образует с некоторыми из данных металлов (с Nb и Ta) интерметаллидные фазы в бинарных сплавах.

Обобщив результаты, приведенные в данной главе, можно нанести данные МД+МК моделирования сплавов $\text{Cr}_x\text{MoNbTaVW}$ на фазовую диаграмму из [31], приведенную на рисунке 1.1. Полученная таким образом фазовая диаграмма приведена на рисунке 4.25.

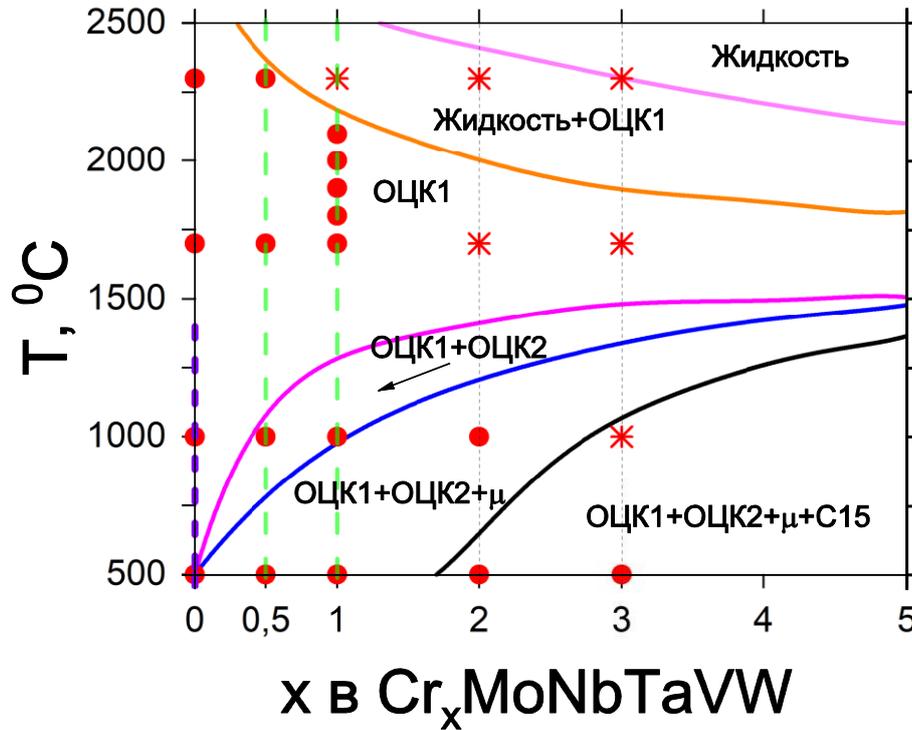


Рисунок 4.25 – Фазовая диаграмма: концентрация Cr – температура для сплавов $\text{Cr}_x\text{MoNbTaVW}$. CALPHAD [31] – линии; однофазные области полученные в экспериментальных работах [31] и [25] – зеленые и фиолетовая пунктирные линии; однофазные области МД+МК моделирования - красные кружки; области с нарушением устойчивости ОЦК – красные снежинки.

Как видно из рисунка 4.25, наблюдается согласие МД+МК и CALPHAD данных в областях температур и концентраций, содержащих одну ОЦК фазу согласно CALPHAD прогнозам. В области температур от 1700 °C до 2100 °C 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, наши 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, из рисунка 4.25 видно, что МД+МК данные согласуются с экспериментальными данными [31] и [25] 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, что было отмечено в [27], а также, не учетом в методе CALPHAD ближнего порядка, снижающим энергию Гиббса многокомпонентного твердого раствора по отношению к случайному раствору. Также, моделирование методом МД+МК сплавов $Cr_xMoNbTaVW$ с использованием разработанных межатомных потенциалов 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 4.3.

Таблица 4.3 - 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	ΔH , эВ/атом	ΔG , 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 4.3 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 данной таблицы 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 $\text{Cr}_x\text{MoNbTaVW}$ энтальпия играет не менее важную роль, чем конфигурационная энтропия.

4.7. Моделирование диффузии в сплаве CrMoNbTaVW

Как было показано в пункте 4.2, посвященном МД+МК моделированию эквиатомного сплава CrMoNbTaVW , в этом сплаве наблюдается однофазная область твердого ОЦК раствора в области температур от 1700 °С до 2100 °С. Это позволяет провести исследование 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 включала модельные образцы, которые были получены в результате МД+МК моделирования при соответствующей температуре. Вторая серия включала те же образцы, однако с искусственно заданным случайным вакантным узлом в каждом образце. Первая серия была использована для выявления возможной реализации диффузии в многокомпонентном сплаве, благодаря его атомной структуре без искусственного задания дефектов, таких как вакансии или межузельный атом. Вторая серия образцов предполагала реализацию вакансионного механизма диффузии в многокомпонентном твердом растворе ОЦК металлов, каждый из которых обладает вакансионным механизмом самодиффузии. Для исследования диффузии в модельных образцах проведено МД моделирование NPT ансамбля с шагом МД равным 2 фс. Коэффициенты диффузии D_i компонентов сорта i рассчитывались из среднеквадратичных векторов смещений атомов ζ в

зависимости от времени моделирования t процесса диффузии согласно формуле Эйнштейна-Смолуховского:

$$\zeta = 6D_i t. \quad (4.1)$$

На рисунке 4.26 представлены результаты наших расчетов среднеквадратичных векторов смещений атомов ζ как функции от времени МД моделирования t при температурах 1700 °С, 1800 °С, 1900 °С, 2000 °С и 2100 °С. На рисунке 4.26 приведены результаты моделирования для двух серий образцов – без вакансии и с предварительно заданной вакансией. Показаны величины квадратов смещений для каждого сорта атомов, а также без разделения на сорта атомов.

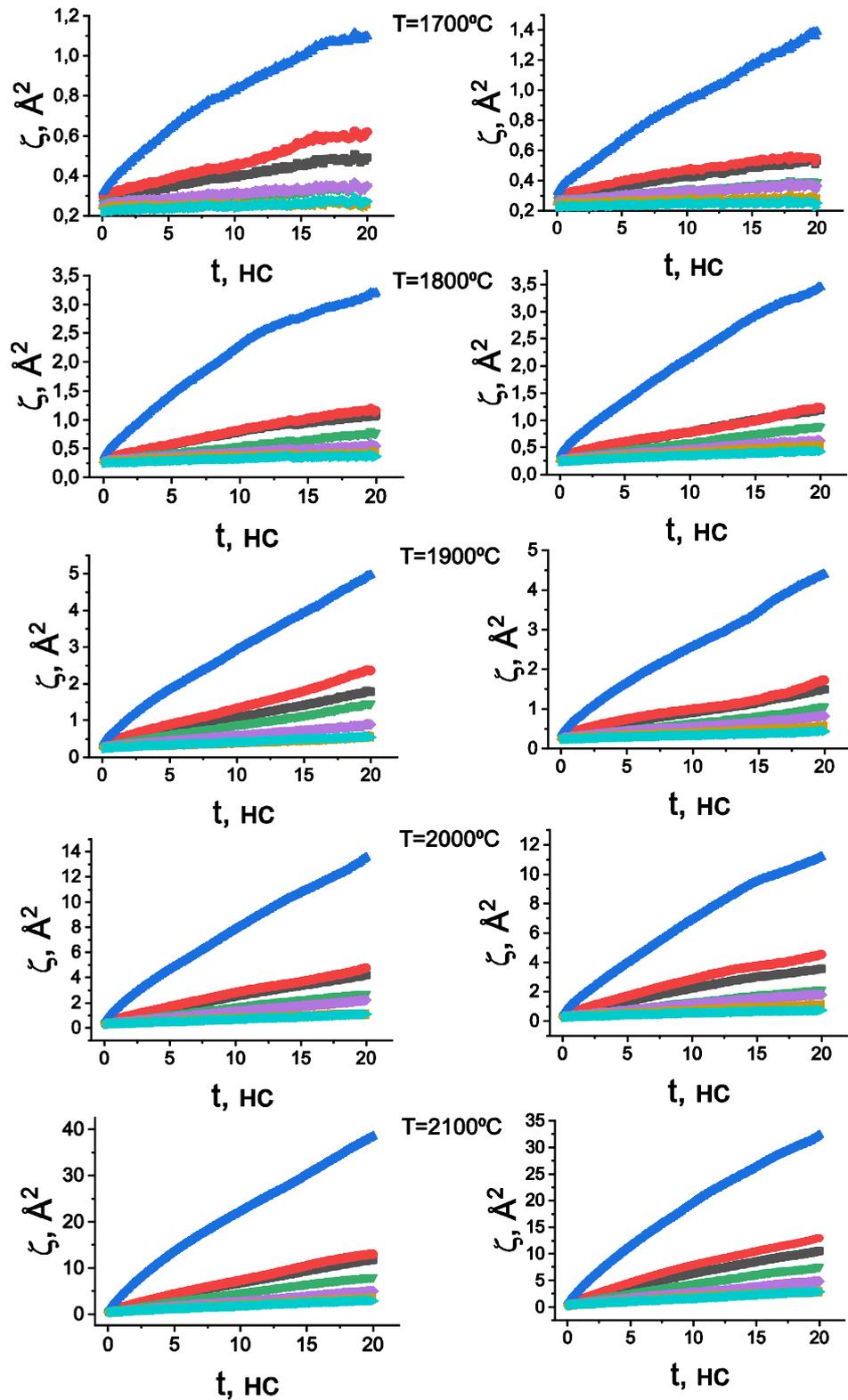


Рисунок 4.26 – Среднеквадратичные векторы смещений атомов ζ для двух серий образцов – без вакансии (слева) и с предварительно заданной вакансией (справа). Показаны величины квадратов смещений для каждого сорта атомов (V-красный; Cr-синий; Nb-зеленый; Mo-фиолетовый; Ta-коричневый; W-лазурный), а также без разделения на сорта атомов (черный).

Как видно из результатов расчетов, представленных на рисунке 4.26, две серии образцов имеют близкие значения квадратов векторов смещений атомов 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.

Из рисунков 4.26 также видно, что максимальные смещения наблюдаются для атомов Cr, что естественно связать с тем, что Cr имеет наименьшее значение параметра ОЦК решетки среди всех ОЦК металлов системы V-Cr-Nb-Mo-Ta-W и относительно низкую температуру плавления. В целом, величины смещений атомов разного сорта коррелируют с температурой плавления чистых металлов. Кроме Cr, максимальные смещения наблюдаются у атомов V, а минимальные смещения у атомов W. При этом прослеживается систематическое отклонение от линейной зависимости рассчитанных величин $\zeta(t)$, что можно, по нашему мнению, связать с неоднородностью сплава с ближним порядком на масштабах, незначительно превосходящих ближайшие межатомные расстояния. В этом случае с увеличением квадратов векторов смещений начинает проявляться линейная зависимость на масштабах, на которых сплав имеет в среднем однородную атомную структуру.

Из данных о средних квадратах векторов смещений далее мы рассчитали коэффициенты диффузии каждого компонента сплава, используя смещения на временах моделирования более 5 нс. На рисунке 4.27 представлены результаты наших расчетов коэффициентов диффузии компонентов сплава CrMoNbTaVW как функции температуры.

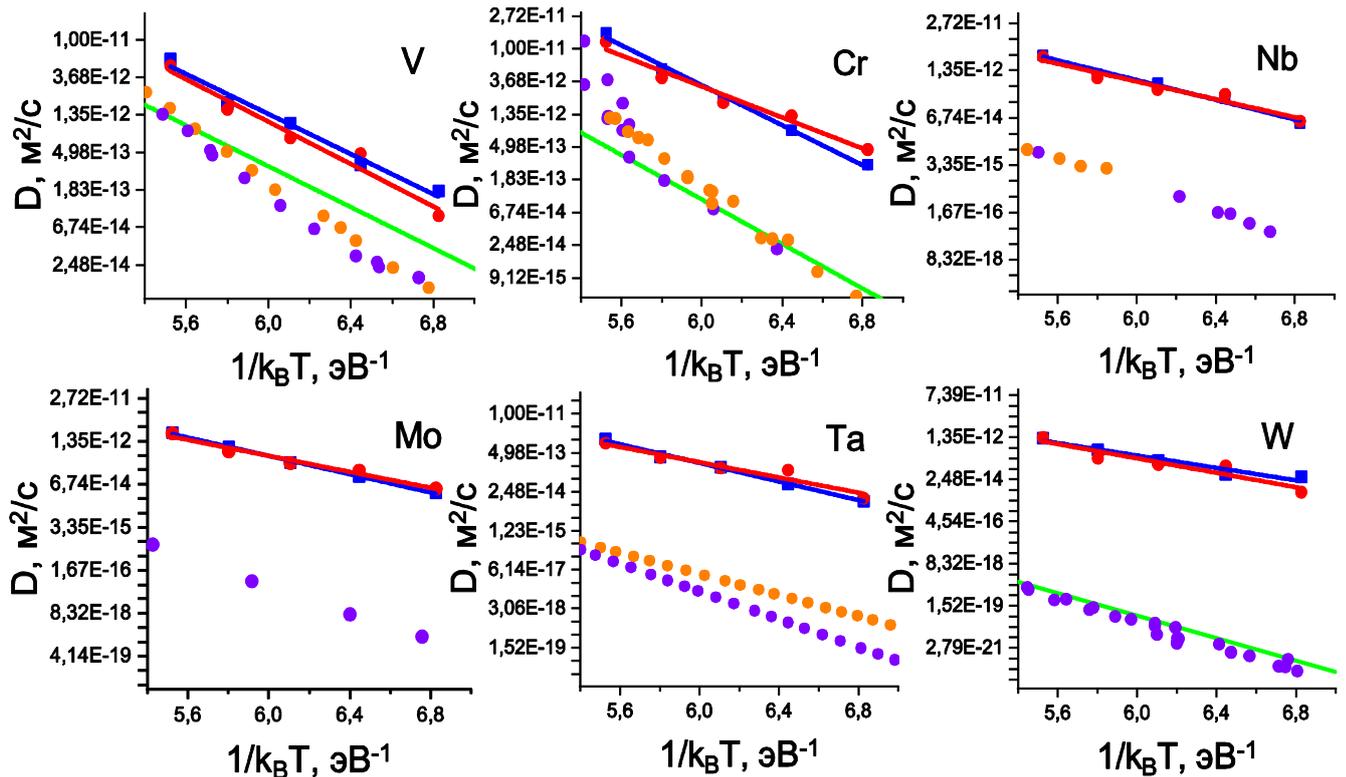


Рисунок 4.27 – Коэффициенты диффузии шести металлов в сплаве CrMoNbTaVW как функции температуры, рассчитанные для двух серий образцов – без вакансии (синий цвет) и с предварительно заданной вакансией (красный цвет). Зеленым цветом показаны коэффициенты самодиффузии металлов, рассчитанные с потенциалами, 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 4.27, 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 4.27 видно, что наблюдается увеличение диффузии всех компонентов в сплаве CrMoNbTaVW по сравнению с самодиффузией в этих металлах.

Эффективные энергии активации диффузии компонентов в сплаве CrMoNbTaVW, рассчитанные в предположении выполнения зависимости Аррениуса на рисунке 4.27, представлены в таблице 4.4. В таблице 4.4, также, приведены рассчитанные и экспериментальные значения температуры плавления рассмотренных ОЦК металлов.

Таблица 4.4 - 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	$3,06 \pm 0,14$	$2,37 \pm 0,24$	1907	1907 ± 10
V	$2,67 \pm 0,21$	$2,83 \pm 0,30$	1910	1908 ± 10
Nb	$3,13 \pm 0,24$	$2,83 \pm 0,37$	2477	2512 ± 20
Mo	$3,19 \pm 0,11$	$2,78 \pm 0,24$	2623	2673 ± 13
Ta	$3,58 \pm 0,17$	$2,93 \pm 0,48$	3017	3018 ± 20
W	$2,95 \pm 0,37$	$3,42 \pm 0,67$	3422	3422 ± 17

Как видно из данных в таблице 4.4, рассчитанные значения энергии активации диффузии характеризуются существенными значениями ошибок их вычислений. Ошибки достигают значений более 10%. Данные ошибки, кроме ошибок моделирования за относительно небольшие времена 20 нс, следует связать с возможным отклонением диффузии в рассмотренном шестикомпонентном твердом растворе от закона Аррениуса. На это указывает отклонения от линейной зависимости в данных на рисунке 4.26. Такие отклонения естественно связать с зависимостью структуры и ближнего порядка в твердом растворе CrMoNbTaVW от температуры, как было показано при анализе результатов МД+МК моделирования данного сплава. Изменение атомного строения твердого раствора меняет эффективную энергию активации диффузии. В этом случае отсутствует единое

значение энергии активации диффузии компонентов для всех температур, при которых сохраняется однофазная область твердого раствора.

В целом из данных в таблице 4.4 видно, значения энергии активации всех компонентов сплава $\text{Cr}_x\text{MoNbTaVW}$ 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. Примером таких оценок являются данные, представленные на рисунке 4.27.

Выводы по главе 4:

В данной главе было изложено построение потенциалов для системы V-Cr-Nb-Mo-Ta-W. Приведены тесты построенных потенциалов. Показано хорошее воспроизведение потенциалами характеристик, полученных из известных экспериментальных данных и расчетов ТФП. Изложено моделирование упорядочения в сплавах $\text{Cr}_x\text{MoNbTaVW}$, где $x = 0, 0,5, 1, 2, 3$ и диффузии в эквивалентном сплаве CrMoNbTaVW с использованием построенных потенциалов. Проведено сопоставление результатов данного моделирования с известными экспериментальными исследованиями и расчетами методом CALPHAD.

Заключение

В рамках диссертационной работы построены потенциалы для Cr, Mo и W, а также, для бинарных сплавов системы V-Cr-Nb-Mo-Ta-W. В качестве тестов потенциалов показано хорошее согласие прогнозов потенциалами различных характеристик, известных из экспериментальных исследований и расчетов ТФП, как для чистых металлов, так и для бинарных сплавов.

Модернизирован метод построения потенциалов *N*-body для случая использования экспериментальных и CALPHAD данных об энтальпии образования и параметрах решеток в бинарных твердых растворах. Данный модернизированный метод апробирован на примерах разработки межатомных потенциалов для систем V-Nb, V-Mo, V-W, Cr-Mo, Cr-W, Nb-Mo, Nb-Ta, Nb-W, Mo-Ta, Mo-W и Ta-W. Вместе с потенциалами, построенными ранее для V, Nb и Ta, получен полный набор потенциалов для моделирования системы V-Cr-Nb-Mo-Ta-W при любых концентрациях компонентов в широкой области температур.

Проведено моделирование упорядочения сплавов $Cr_xMoNbTaVW$ для ряда концентраций Cr, характеризующих долей $x = 0, 0,5, 1, 2$ и 3 , методом МД+МК в области температур от 500 до 2300 °С. Для каждого модельного образца выполнены расчеты энергии Гиббса, подтверждающие снижение энергии Гиббса в процессе МД+МК моделирования. Расчеты параметра порядка и визуализация атомного строения показали эквивалентность атомной структуры рассмотренных сплавов, получаемой при МД+МК моделировании двух случаев размера расчетной сверхячейки – 8192 и 16000 атомов.

Результаты моделирования упорядочения сплавов $Cr_xMoNbTaVW$ 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.

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 °С превышает энтропийное слагаемое в энергии Гиббса, а при температурах 1700 и 2300 °С имеет один порядок с ним.

Используя модельные образцы шестикомпонентного твердого раствора CrMoNbTaVW , построенные методом МД+МК, в области температур от 1700 до 2100 °С проведено моделирование диффузии методом МД. В этой области обнаружено наличие только одной ОЦК фазы, что необходимо для исследования диффузии в твердом растворе без влияния включения других фаз. МД моделирование показало, что средние квадраты векторов смещений атомов имеют тенденцию к нелинейной зависимости от времени моделирования на масштабе небольших диффузионных смещений, на которых атомная структура раствора не является однородной. 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. Предварительное задание вакантного узла не оказывает принципиального влияния на количественные характеристики диффузии в сравнении с исходным образцом. Величины диффузионных смещений компонентов в сплаве CrMoNbTaVW подчиняются правилу меньших смещений для компонентов с большей температурой плавления.

Реализация диффузии без специального задания вакансий позволила рассчитать абсолютные значения коэффициентов диффузии компонентов в шестикомпонентном твердом растворе CrMoNbTaVW методом МД. Наблюдается отклонение температурной зависимости коэффициентов диффузии в рассмотренном многокомпонентном растворе от закона Аррениуса. Это отклонение объясняется изменением атомной структуры твердого раствора, обусловленного ближним упорядочением, с изменением температуры.

МД моделирование показало увеличение диффузии всех компонентов в сплаве CrMoNbTaVW по сравнению с самодиффузией в этих металлах. 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.

Результаты моделирования диффузии в сплавах $Cr_xMoNbTaVW$ 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.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ВЭС	высокоэнтропийные сплавы;
МД	молекулярная динамика;
ТФП	теория функционала плотности;
МК	метод Монте-Карло;
МД+МК	молекулярно-динамический метод Монте-Карло;
ПЛП	приближение локальной плотности;
ПЛСП	приближение локальной спиновой плотности;
ОГП	обобщенное градиентное приближение;
ММПА	модифицированный метод погруженного атома;
ГЦК	гранецентрированная кубическая (решетка);
ОЦК	объемно-центрированная кубическая (решетка);
ГПУ	гексагональная плотноупакованная (решетка);
ПГ	простая гексагональная (решетка);
ПК	простая кубическая (решетка);
GGA	generalized gradient approximation, обобщенное градиентное приближение;
PAW method	projector-augmented wave method, метод спроецированных присоединенных волн;
SRO	short range order (параметр порядка)

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tsai K. Y., Tsai M. H., Yeh J. W. Sluggish diffusion in co–cr–fe–mn–ni high-entropy alloys //Acta Materialia. – 2013. – Т. 61. – №. 13. – С. 4887-4897.
2. Dąbrowa J. et al. Interdiffusion in the FCC-structured Al-Co-Cr-Fe-Ni high entropy alloys: experimental studies and numerical simulations //Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Т. 674. – С. 455-462.
3. Kulkarni K., Chauhan G. P. S. Investigations of quaternary interdiffusion in a constituent system of high entropy alloys //Aip Advances. – 2015. – Т. 5. – №. 9.
4. Zhang Y. et al. Microstructures and properties of high-entropy alloys //Progress in materials science. – 2014. – Т. 61. – С. 1-93.
5. Zhang B. et al. Senary refractory high-entropy alloy CrxMoNbTaVW //Calphad. – 2015. – Т. 51. – С. 193-201.
6. Vaidya M. et al. Ni tracer diffusion in CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys //Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Т. 688. – С. 994-1001.
7. Verma V., Tripathi A., Kulkarni K. N. On interdiffusion in FeNiCoCrMn high entropy alloy //Journal of Phase Equilibria and Diffusion. – 2017. – Т. 38. – С. 445-456.
8. Maksimenko V. N., Lipnitskii A. G., Kartamyshev 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.
9. 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.
10. Maksimenko V. N., Lipnitskii A. G., Saveliev V. N., Nelasov I. V., Kartamyshev 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.
11. 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.
 12. 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.
 13. 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.
 14. Lipnitskii A. G., Maksimenko V. N., Nelasov I. V., Kartamyshev A. I. Interatomic potential for the simulation of diffusion processes in tungsten //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing, 2019. – Т. 2167. – №. 1.
 15. 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.
 16. 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.
 17. Lipnitskii A. G., Maksimenko V. N. Atomistic simulation of ordering and diffusion on the example of high-entropy refractory alloys VCrxNbMoTaW //Synthesis, structure, and properties of high-entropy materials. – 2021. – С. 22-23.
 18. 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.

19. 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.
20. 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.
21. 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.
22. Максименко В.Н., Неласов И.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛ КИСЛОРОДА С ПОВЕРХНОСТЬЮ ГЦК АЛЮМИНИЯ. – 2023.
23. Yeh J. W. et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes //Advanced engineering materials. – 2004. – Т. 6. – №. 5. – С. 299-303.
24. Cantor B. et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys //Materials Science and Engineering: A. – 2004. – Т. 375. – С. 213-218.
25. Senkov O. N. et al. Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys //Intermetallics. – 2011. – Т. 19. – №. 5. – С. 698-706.
26. <https://calphad.org/>

27. Gorsse S., Senkov O. N. About the reliability of CALPHAD predictions in multicomponent systems //Entropy. – 2018. – Т. 20. – №. 12. – С. 899.
28. Born M., Huang K. Dynamical theory of crystal lattices. – Clarendon press, 1954.
29. Кашурников В. А., Красавин А. В. Методы Монте-Карло для физических систем. – 2015.
30. Widom M. et al. Hybrid Monte Carlo/molecular dynamics simulation of a refractory metal high entropy alloy //Metallurgical and Materials Transactions A. – 2014. – Т. 45. – №. 1. – С. 196-200.
31. Zhang B. et al. Senary refractory high-entropy alloy CrxMoNbTaVW //Calphad. – 2015. – Т. 51. – С. 193-201.
32. Allen M. P., Tildesley D. J. Computer Simulation of Liquids Oxford University Press Oxford 385. – 1987.
33. Verlet L. Computer" experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules //Physical review. – 1967. – Т. 159. – №. 1. – С. 98.
34. Andersen H. C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature //The Journal of chemical physics. – 1980. – Т. 72. – №. 4. – С. 2384-2393.
35. Adelman S. A., Doll J. D. Generalized Langevin equation approach for atom/solid-surface scattering: collinear atom/harmonic chain model //The Journal of Chemical Physics. – 1974. – Т. 61. – №. 10. – С. 4242-4245.
36. Berendsen H. J. C. et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath //The Journal of chemical physics. – 1984. – Т. 81. – №. 8. – С. 3684-3690.
37. Nosé S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble //Molecular physics. – 1984. – Т. 52. – №. 2. – С. 255-268.
38. Martin R. M. Electronic structure: basic theory and practical methods. – Cambridge university press, 2004.
39. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas //Physical review. – 1964. – Т. 136. – №. 3B. – С. B864.
40. Kohn W., Sham L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects //Physical review. – 1965. – Т. 140. – №. 4A. – С. A1133.

41. Thomas L. H. The calculation of atomic fields //Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society. – Cambridge University Press, 1927. – Т. 23. – №. 5. – С. 542-548.
42. Fermi E. Statistical method to determine some properties of atoms //Rend. Accad. Naz. Lincei. – 1927. – Т. 6. – №. 602-607. – С. 5.
43. Ceperley D. M., Alder B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method //Physical Review Letters. – 1980. – Т. 45. – №. 7. – С. 566.
44. Perdew J. P., Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy //Physical Review B. – 1992. – Т. 45. – №. 23. – С. 13244.
45. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple //Physical review letters. – 1996. – Т. 77. – №. 18. – С. 3865.
46. Broyden C. G. A class of methods for solving nonlinear simultaneous equations //Mathematics of computation. – 1965. – Т. 19. – №. 92. – С. 577-593.
47. Jones J. E. On the determination of molecular fields.—II. From the equation of state of a gas //Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character. – 1924. – Т. 106. – №. 738. – С. 463-477.
48. Lipnitskii A. G., Saveliev V. N. Development of n-body expansion interatomic potentials and its application for V //Computational Materials Science. – 2016. – Т. 121. – С. 67-78.
49. Картамышев А.И., Боев А.О., Максименко В.Н., Неласов И.В., Савельев В.Н., Липницкий А.Г. Многочастичные потенциалы межатомных взаимодействий в системе Ti-V с учетом угловых взаимодействий для молекулярно-динамических расчетов//Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия:Математика. Физика.№20 Выпуск 44 – 2016 -С.117-128.
50. Daw M. S., Baskes M. I. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals //Physical Review B. – 1984. – Т. 29. – №. 12. – С. 6443.
51. Cowley J. M. JM Cowley, Phys. Rev. 77, 669 (1950) //Phys. Rev. – 1950. – Т. 77. – С. 669.

52. Kikuchi R. CVM entropy algebra //Progress of Theoretical Physics Supplement. – 1994. – Т. 115. – С. 1-26.
53. Nosé S. S. Nosé, J. Chem. Phys. 81, 511 (1984) //J. Chem. Phys. – 1984. – Т. 81. – С. 511.
54. Hoover W. G. WG Hoover, Phys. Rev. A 31, 1695 (1985) //Phys. Rev. A. – 1985. – Т. 31. – С. 1695.
55. Berendsen H. J. C. HJC Berendsen, JPM Postma, WF van Gunsteren, A. DiNola, and JR Haak, J. Chem. Phys. 81, 3684 (1984) //J. Chem. Phys. – 1984. – Т. 81. – С. 3684.
56. Metropolis N., Ulam S. The montecarlo method //Journal of the American statistical association. – 1949. – Т. 44. – №. 247. – С. 335-341.
57. Lanzini F. Atomic ordering in Cu-Al-Ni: Point approximation and Monte Carlo simulations //Computational Materials Science. – 2017. – Т. 128. – С. 198-206.
58. Савельев В. Н., Липницкий А. Г. Новые потенциалы межатомных взаимодействий для моделирования тугоплавких ОЦК металлов: Nb, Mo, Ta и W //Вестник российских университетов. Математика. – 2017. – Т. 22. – №. 1. – С. 45-55.
59. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set //Physical review B. – 1996. – Т. 54. – №. 16. – С. 11169.
60. Blöchl P. E. Projector augmented-wave method //Physical review B. – 1994. – Т. 50. – №. 24. – С. 17953.
61. Togo A., Oba F., Tanaka I. First-principles calculations of the ferroelastic transition between rutile-type and CaCl₂-type SiO₂ at high pressures //Physical Review B. – 2008. – Т. 78. – №. 13. – С. 134106.
62. Togo A., Tanaka I. First principles phonon calculations in materials science //Scripta Materialia. – 2015. – Т. 108. – С. 1-5.
63. Kittel C. Introduction to solid state physics, John Wiley & Sons //New York. – 1996. – С. 402.
64. Pearson W. B. A handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys: International series of monographs on metal physics and physical metallurgy, Vol. 4. –

Elsevier, 2013. – T. 4.

65. Katahara K. W. et al. Elastic moduli of paramagnetic chromium and Ti-V-Cr alloys //Journal of Physics F: Metal Physics. – 1979. – T. 9. – №. 11. – C. 2167.
66. Simmons G. Single crystal elastic constants and calculated aggregate properties //Journal of the Graduate Research Center. – 1965. – T. 34. – №. 1. – C. 1.
67. Lide D. R. Hardness of Minerals and Ceramics //CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81st Edition, CRC Press. – 2000. – T. 2001. – C. 12-211.
68. Shah J. S., Straumanis M. E. Thermal expansion of tungsten at low temperatures //Journal of Applied Physics. – 1971. – T. 42. – №. 9. – C. 3288-3289.
69. Simmons G., Wang H. A Handbook of Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties. – 1971.
70. Walsh J. M. et al. Shock-wave compressions of twenty-seven metals. Equations of state of metals //Physical Review. – 1957. – T. 108. – №. 2. – C. 196.
71. Hixson R.S., Fritz J.N. Shock compression of tungsten and molybdenum //Journal of Applied Physics. – 1992. – T. 71. – №. 4. – C. 1721-1728.
72. McQueen R. G. et al. The equation of state of solids from shock wave studies //High velocity impact phenomena. – 1970. – T. 293. – C. 294-417.
73. Touloukian Y. S. et al. Thermophysical Properties of Matter-the TPRC Data Series. Volume 12. Thermal Expansion Metallic Elements and Alloys. – THERMOPHYSICAL AND ELECTRONIC PROPERTIES INFORMATION ANALYSIS CENTER LAFAYETTE IN, 1975.
74. Schultz H., Ehrhart P. Atomic defects in metals //Group III Berlin. – 1991.
75. Fellingner M. R. First principles-based interatomic potentials for modeling the body-centered cubic metals V, Nb, Ta, Mo, and W :дис. – The Ohio State University, 2013.
76. Kubaschewski O., Schneider A. On the systems of chromium with tungsten and molybdenum //Z. Electrochem. – 1942. – T. 48. – C. 671-674.
77. Olsson P., Domain C., Wallenius J. Ab initio study of Cr interactions with point defects in bcc Fe //Physical Review B. – 2007. – T. 75. – №. 1. – C. 014110.
78. Askill J., Tomlin D.H. Self-diffusion in molybdenum //Philosophical Magazine. – 1963. – T. 8. – №. 90. – C. 997-1001.

79. Brandes E. A. G. B (Editors), *Smithells Metals Reference Book*, Butter worth. – 1992.
80. Dinsdale A. T. SGTE data for pure elements // *Calphad*. – 1991. – T. 15. – №. 4. – C. 317-425.
81. Melia T. P., Merrifield R. Thermal properties of transition metal compounds: Heat capacity, entropy, enthalpy, free energy and heat of fusion of the tris (acetylacetonato) complexes of scandium (III), vanadium (III), manganese (III), iron (III) and cobalt (III) and the vapour pressure of tris (acetylacetonato) iron (III)–IV // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1970. – T. 32. – №. 8. – C. 2573-2579.
82. Lide D. R. *Handbook of chemistry and physics, Section 8 // Analytical Chemistry*. – 2004. – C. 2000-2001.
83. Møller H. B., Mackintosh A. R. Inelastic Scattering of Neutrons in Chromium // *Inelastic Scattering of Neutrons. Vol. I. Proceedings of the Symposium on Inelastic Scattering of Neutrons*. – 1965.
84. Powell B.M., Martel P., Woods A.D.B. Lattice dynamics of niobium-molybdenum alloys // *Physical Review*. – 1968. – T. 171. – №. 3. – C. 727.
85. Okoye C. M. I., Pal S. Lattice dynamics of molybdenum and tungsten // *NuovoCimento D*. – 1990. – T. 12. – №. 7. – C. 941-952.
86. Smith J. F., Carlson O. N. The Ta-V (Tantalum-Vanadium) system // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. – 1983. – T. 4. – №. 3. – C. 284-289.
87. Venkatraman M., Neumann J.P. The Cr-Nb (Chromium-Niobium) system // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. – 1986. – T. 7. – №. 5. – C. 462-466.
88. Venkatraman M., Neumann J. P. The Cr- Ta (Chromium-Tantalum) system // *Journal of Phase Equilibria*. – 1987. – T. 8. – №. 2. – C. 112-116.
89. Smith J. F., Carlson O. N. The Ta-V (Tantalum-Vanadium) system // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. – 1983. – T. 4. – №. 3. – C. 284-289.
90. Vinet P. et al. A universal equation of state for solids // *Journal of Physics C: Solid State Physics*. – 1986. – T. 19. – №. 20. – C. L467.

91. Aldred A. T., Myles K. M. Thermodynamic properties of solid vanadium-chromium alloys //TRANSACTIONS OF THE METALLURGICAL SOCIETY OF AIME. – 1964. – T. 230. – №. 4. – C. 736-&.
92. Smith J. F., Bailey D. M., Carlson O. N. The Cr–V (Chromium-Vanadium) system //Journal of Phase Equilibria. – 1982. – T. 2. – №. 4. – C. 469-473.
93. Lenkkeri J. T., Lahteenkorva E. E. An investigation of elastic moduli of vanadium-chromium alloys //Journal of Physics F: Metal Physics. – 1978. – T. 8. – №. 8. – C. 1643.
94. Boev A. O. et al. Interaction of Ti and Cr atoms with point defects in bcc vanadium: A DFT study //Journal of Nuclear Materials. – 2017. – T. 492. – C. 14-21.
95. Franke P. et al. Nb-V //Binary Systems. Part 4: Binary Systems from Mn-Mo to Y-Zr. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2006. – C. 1-4.
96. Franke P. et al. Mo-V (Molybdenum-Vanadium) //Binary Systems. Part 5: Binary Systems Supplement 1. – Springer, Berlin, Heidelberg. – C. 1-4.
97. Predel B. VW (Vanadium-Tungsten) //Pu-Re–Zn-Zr. – Springer, Berlin, Heidelberg, 1998. – C. 1-3.
98. Scientific Group Thermodata Europe (SGTE et al. Binary System Cr-Mo //Ternary Steel Systems: Phase Diagrams and Phase Transition Data. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2012. – C. 22-22.
99. Predel B. Cr-W (Chromium-Tungsten) //Cr-Cs–Cu-Zr. – Springer, Berlin, Heidelberg, 1994. – C. 1-3.
100. Singhal S.C., Worrell W.L. A high-temperature thermodynamic investigation of the nb-mo system //Metallurgical Transactions. – 1973. – T. 4. – №. 4. – C. 1125-1128.
101. Predel B. Nb-Ta (Niobium-Tantalum) //Li-Mg–Nd-Zr. – Springer, Berlin, Heidelberg, 1997. – C. 1-2.
102. Predel B. Nb-W (Niobium-Tungsten) //Li-Mg–Nd-Zr. – Springer, Berlin, Heidelberg, 1997. – C. 1-3.
103. Predel B. Mo-Ta (Molybdenum-Tantalum) //Li-Mg–Nd-Zr. – Springer, Berlin, Heidelberg, 1997. – C. 1-2.
104. Franke P. et al. Mo-W //Binary Systems. Part 4: Binary Systems from Mn-Mo to Y-Zr. – Springer, Berlin, Heidelberg, 2006. – C. 1-4.

105. Predel B. Ta-W (Tantalum-Tungsten) //Pu-Re-Zn-Zr. – Springer, Berlin, Heidelberg, 1998. – C. 1-2.
106. Semchyshen M., Barr R.Q. Metallurgical Society of AIME //Metallurgical Society Conferences. – 1961. – T. 11. – C. 283-317.
107. Pipitz E., Kieffer R. EINFLUSS VON LEGIERUNGSZUSATZEN AUF FESTIGKEITSEIGENSCHAFTEN UND REKRISTALLISATION VON VAKUUMGESINTERTEM MOLYBDAN //ZEITSCHRIFT FUR METALLKUNDE. – 1955. – T. 46. – №. 3. – C. 187-194.
108. Rudy E., Benesovsky F. Study of the system vanadium-molybdenum-carbon //Stabilization of cubic molybdenum carbides. Planseeber Pulvermet. – 1962. – T. 10. – C. 42-64.
109. Rudy E. Ternary phase equilibria in transition metal-boron-carbon-silicon systems. part 5. compendium of phase diagram data. – AEROJET-GENERAL CORP SACRAMENTO CA MATERIALS RESEARCH LAB, 1969.
110. Rudy E., Benesovsky F., Rudy E. Untersuchungenim System Vanadin-Wolfram-Kohlenstoff //MonatsheftefürChemie und verwandteTeileandererWissenschaften. – 1962. – T. 93. – №. 3. – C. 693-707.
111. Rudy E. Compendium of Phase Diagram Data //Final Report AFML-TR-65-2, part V. – 1969. – T. 522.
112. Kieffer R., Sediatschek K., Braun H. Tungsten alloys of high melting point //J. Less-Common Metals. – 1959. – T. 1.
113. Kieffer R., Sedlatschek K., Braun H. GESINTERTE HOCHSCHMELZENDE WOLFRAMLEGIERUNGEN //ZEITSCHRIFT FUR METALLKUNDE. – 1959. – T. 50. – №. 1. – C. 18-24.
114. Semchyshen M., Barr R. Q. Extrusion and Mechanical Properties of Some Molybdenum-and Tungsten-Base Alloys. – CLIMAX MOLYBDENUM CO OF MICHIGAN DETROIT, 1961.
115. Baen S.R., Duwez P. Constitution of iron-chromium-molybdenum alloys at 1200 F //JOM. – 1951. – T. 3. – №. 4. – C. 331-335.

116. Kubaschewski O., Schneider A. On the systems of chromium with tungsten and molybdenum //Z. Electrochem. – 1942. – T. 48. – C. 671-674.
117. Trzebiatowski W., Ploszek H., Lobzowski J. X-Ray Analysis of Chromium-Molybdenum and Chromium-Tungsten Alloys //Analytical Chemistry. – 1947. – T. 19. – №. 2. – C. 93-95.
118. Greenaway H. T. THE CONSTITUTIONAL DIAGRAM OF THE CHROMIUM TUNGSTEN SYSTEM //Journal of the Institute of Metals. – 1952. – T. 80. – №. 11. – C. 589-&.
119. Buckle H. Aufbau und Mikrohärtigkeit der Zwei- und Dreistoffsysteme der Metalle Niob, Tantal, Molybdän und Wolfram //Zm. – 1946. – T. 37. – C. 53-56.
120. Myers R. H. Some properties of tantalum-rich alloys with wolfram and molybdenum //Metallurgia. – 1950. – T. 42. – №. 6. – C. 3.
121. Geach G. A., Summers-Smith D. The Alloys of Molybdenum and Tantalum //J. Inst. Metals. – 1951. – T. 80.
122. Rudy E. Compendium of Phase Diagram Data, Air Force Materials Laboratory, Wright-Patterson AFB, OH, Rep. No. – AFML-TR-65-2, Part, 1969. – T. 1969. – C. 102.
123. Predmore R., Arsenault R. J. Short range order of Ta-Mo BCC alloys //Scripta Metallurgica. – 1970. – T. 4. – №. 3. – C. 213-217.
124. Van Arkel A.E. XIV. Eine einfache Methode zur Erhöhung der Genauigkeit bei Debye-Scherrer-Aufnahmen //Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials. – 1928. – T. 67. – №. 1-6. – C. 235-238.
125. Buckle H. Aufbau und Mikrohärtigkeit der Zwei- und Dreistoffsysteme der Metalle Niob, Tantal, Molybdän und Wolfram //Zeitschrift für Metallkunde. – 1946. – T. 37. – C. 53-56.
126. Taylor A., Doyle N.J. The constitution diagram of the tungsten-molybdenum-osmium system //Journal of the Less Common Metals. – 1965. – T. 9. – №. 3. – C. 190-205.
127. Krishnan R., Garg S. P., Krishnamurthy N. The Tantalum--Tungsten System //J. Alloy Phase Diagrams. – 1987. – T. 3. – №. 1. – C. 1-3.
128. <https://www.ovito.org>

129. Pelleg J. Self diffusion in vanadium single crystals //Philosophical Magazine. – 1974. – T. 29. – №. 2. – C. 383-393.
130. Ablitzer D., Haeussler J. P., Sathyaraj K. V. Vanadium self-diffusion in pure vanadium and in dilute vanadium-iron and vanadium-tantalum alloys //Philosophical Magazine A. – 1983. – T. 47. – №. 4. – C. 515-528.
131. Askill J. Tracer diffusion in the chromium–nickel system //Physica status solidi (a). – 1971. – T. 8. – №. 2. – C. 587-596.
132. Mundy J. N., Tse C. W., McFall W. D. Isotope effect in chromium self-diffusion //Physical Review B. – 1976. – T. 13. – №. 6. – C. 2349.
133. Einziger R. E., Mundy J. N., Hoff H. A. Niobium self-diffusion //Physical Review B. – 1978. – T. 17. – №. 2. – C. 440.
134. Ablitsee D. Diffusion of niobium, iron, cobalt, nickel and copper in niobium //The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics. – 1977. – T. 35. – №. 5. – C. 1239-1256.
135. Maier K., Mehrer H., Rein G. Self-diffusion in molybdenum //International Journal of Materials Research. – 1979. – T. 70. – №. 4. – C. 271-276.
136. Hok S., Drechsler M. A measurement of the surface self-diffusion of tantalum //Surface Science Letters. – 1981. – T. 107. – №. 2-3. – C. L362-L366.
137. Peterson N. L. Self-diffusion in pure metals //Journal of Nuclear Materials. – 1978. – T. 69. – C. 3-37.
138. Mundy J. N. et al. Self-diffusion in tungsten //Physical Review B. – 1978. – T. 18. – №. 12. – C. 6566.