

СТРУКТУРА, ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФфуЗИЯ

УДК 536.425:539.25

СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА NbTiHfVZr

© 2023 г. Ю. А. Абзаев^{a, *}, С. А. Гуда^{b, c}, А. А. Гуда^{b, c}, А. А. Зеленков^a, В. И. Колесников^c

^aТомский государственный архитектурно-строительный университет, пл. Соляная, 2, Томск, 634009 Россия

^bМеждународный исследовательский институт интеллектуальных материалов,
Южный федеральный университет, ул. Андрея Сладкова, 178/24, Ростов-на-Дону, 344090 Россия

^cРостовский государственный университет путей сообщения,
пл. Ростовского Стрелкового Полка Народного Ополчения, 2, Ростов-на-Дону, 344038 Россия

*e-mail: Abzaev2010@yandex.ru

Поступила в редакцию 13.04.2023 г.

После доработки 22.06.2023 г.

Принята к публикации 01.07.2023 г.

Приведены результаты исследования стабильности высокоэнтروпийного сплава NbTiHfVZr на основе анализа критических показателей Юм-Розери, энтальпии двойных сплавов методом Miedema, энтропии смешения сплава NbTiHfVZr вблизи температуры плавления. Методом обратных выпуклых оболочек (InveseHubWeb) обнаружены температурные интервалы стабильности, которые для сплава NbTiHfVZr распространяются от температуры плавления до 1200 К. В случае NbTiHfZr температурный интервал стабильности распространяется вплоть до комнатной температуры. Полученные результаты свидетельствуют о том, что сплавы NbTiHfVZr, NbTiHfZr относятся к высокоэнтропийным, решетки которых принадлежат к классу однофазных одноэлементных твердых растворов. Методом Ритвельда на основе известной экспериментальной дифрактограммы было установлено, что кубические решетки HfNbTiVZr, Hf₂Nb₂Ti₂V₂Zr₂, NbHfTiZr и Hf₂Nb₂Ti₂Zr₂ с пространственной группой P1, найденные с помощью кода USPEX, вносят доминирующий вклад в интегральную интенсивность. В работе для кубических решеток HfNbTiVZr, Hf₂Nb₂Ti₂V₂Zr₂, NbHfTiZr и Hf₂Nb₂Ti₂Zr₂ была установлена полная структурная информация: параметры решеток, координаты атомов, пространственная группа, занятость узлов и т.д. Указанные сплавы характеризуются высокой связанной энергией, стабильны и в соответствии с найденными упругими модулями при комнатной температуре относятся к высокопрочным материалам. Кубические решетки HfNbTiVZr, Hf₂Nb₂Ti₂V₂Zr₂, NbHfTiZr и Hf₂Nb₂Ti₂Zr₂ могут быть включены в кристаллографическую базу данных, используемой для идентификации структурного состояния ВЭС сплавов NbTiHfZr, NbTiHfVZr.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, выпуклые оболочки, стабильность решеток, энергия смешения

DOI: 10.31857/S0015323023600636, **EDN:** SNGOAW

ВВЕДЕНИЕ

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) с эквиатомным содержанием чистых компонентов характеризуются высокой конфигурационной энтропией, вклад которой в стабилизацию растворов оказывается существенно выше по сравнению с легированными сплавами. К характерным особенностям ВЭС относятся как высокая энтропия смеси, так и низкая атомная диффузия, решеточные искажения, формирование структур простых решеток (ГЦК, ОЦК, ГПУ) [1–11]. Интерес к ВЭС также связан, в частности, с исключительными прочностными характеристиками при высоких температурах [4, 7], пластичностью, ударной вязкостью при криогенных температурах, сочетанием прочности и пластичности [7, 8]. Фундаментальные исследования

ВЭС существенно расширили список однофазных высокоэнтропийных материалов [5–11]. В многоэлементных ВЭС 2-го поколения обнаружили однофазные твердые растворы на основе простых кубических решеток в кристаллическом и аморфном состояниях [9]. В случае ВЭС 2-го поколения в решетке присутствует Nb и добавки Ti, V, Zr и Hf, которые могут приводить к высокой отрицательной энтальпии образования и компенсируют энтропийный вклад [9]. Определенный интерес вызывает анализ структурного состояния сплавов указанного элементного состава. Однако в связи со сложностью определения полной структурной информации данное заключение о решетках, как правило, оказывается качественным. В самом деле, в работе [1] приведены

экспериментальные дифрактограммы сплава $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Nb_{20}X_{20}$, из которых следует, что решетка сплава должна быть отнесена к ОЦК-структуре. По основному рефлексу дифрактограмм, а также закону Вегарда в работе [1] оценены параметры решеток. Однако отсутствуют координаты атомов в суперячейках (100 атомов), и, как следствие, не предложены теоретические дифрактограммы, которые можно было бы сравнивать с экспериментальными. Неясно применение правила Вегарда к пятиэлементному сплаву. Представляется актуальным исследование структурного состояния высокоэнтропийного сплава $NbTiHfVZr$, эквимольного (эквивалентного) элементного состава. Анализ стабильности структурного состояния, термодинамических, механических характеристик сплава $NbTiHfVZr$, составленного из d -элементов 4 группы (Ti, Zr, Hf) и элементов 5 группы с пятью валентными электронами [12]. В литературе к основным критическим показателям стабильности ВЭС относятся критерии Юм-Розери, энергия смещения двойных сплавов, энтропия смешения пятиэлементного сплава. К особенностям формирования твердого раствора $NbTiHfVZr$, относится также то, что не все из элементов могут образовывать двойные сплавы. В указанных условиях актуальным представляется прогнозирование стабильной решетки однофазного сплава $NbTiHfVZr$ как на основе критических показателей, так и эволюционным методом в программе USPEX [13, 14] с использованием вычислений на основе теории функционала электронной плотности. Анализ структурных и термодинамических характеристик обнаруженных эталонных решеток может быть реализован с использованием электронных ресурсов [15, 16] в online режиме, в частности энергии образования фаз, упругих модулей и т.д.

МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектом исследования был выбран сплав $NbTiHfVZr$. Оценивали критические показатели Юм-Розери (дисторсия, электроотрицательность, концентрация валентных электронов, температура плавления) для двойных сплавов, энтальпию смешения в модели обратной выпуклой оболочки (InverseHubWeb), энтропию смешения [17]. В методе InverseHubWeb предложено двумерное графическое представление стабильности ВЭС на основе данных об энергии смещения фаз и энергии формирования продуктов реакций относительно уровня энергии реагентов. Выбранные критерии позволяют прогнозирование интервалов стабильности сплава $NbTiHfVZr$. В методе InverseHubWeb в рамках графического представления предложены диаграммы температурных интервалов стабильности одиночных ВЭС. Диаграммы

выпуклых оболочек ВЭС построены на базе эталонов, рассчитанных в проекте Material Project [16] с реагентами (интерметаллиды) в температурных интервалах существования стабильных и метастабильных сплавов.

Для оценки термомеханических свойств ВЭС представляется важным определение полной структурной информации решеток. Критические показатели, термодинамические свойства сплава $NbTiHfVZr$ не позволяют определить полную структурную информацию стабильного твердого раствора. В методе InverseHubWeb производится *ab initio* оценки свободной энергии решеток на основе кластерного метода, используемого в работе [18] для ВЭС, однако также без указания структурной информации. В настоящей работе проведено прогнозирование модельных структур (эталонов) $NbTiHfVZr$ в программе USPEX с интерфейсом VASP на суперкомпьютере “Блохин” Международного исследовательского института интеллектуальных материалов Южного федерального университета [13, 14, 28]. В USPEX рассмотрены энтальпия решеток фиксированного эквивалентного состава $TiZrHfNb$, $TiZrHfNbV$. Доля поколений, генерированная из случайных структур и обусловленная наследственностью, составляла 0.3 и 0.5 соответственно, из мутаций – 0.2. Доля текущего поколения, которая использована для генерации следующего поколения, составляла 0.6. В каждой генерации рассматривали популяции из 30 атомов, начальный размер составлял 30 атомов. Расчеты производили с 6 шагами оптимизации в коде VASP. Расчеты энергии решеток эталонов производили в рамках функционала электронной плотности в градиентном псевдопотенциале электронной плотности (GGA). Детали расчетов в коде приведены в работах [18, 19]. Полная энергия решеток определена для 0 К. Расчеты орбиталей электронных состояний, распределение одноэлектронной плотности и энергии основного состояния производили самосогласованным образом. Волновые функции валентных электронов атомов фаз анализировали в базисе плоских волн с радиусом обрезания кинетической энергии в 330 эВ. В этом случае сходимость полной энергии составляла $\sim 0.5 \times 10^{-6}$ эВ/атом. Дополнительно расчеты стабильности решеток из первых принципов проводили в VASP для 0 К и давлении 0 Па в рамках функционала электронной плотности (DFT) с помощью ресурса [15]. В расчетах использовали градиентные потенциалы атомов (GGA) с радиусом обрезания 520 эВ, учитывали также спиновую поляризацию. Использовали метод Монкхорста–Пака для выбора точек в обратном пространстве с центром в точке G .

Таблица 1. Температура жидкой фазы, энтальпия, энтропия смешения двойных сплавов

Свойства	TiV	TiHf	TiNb	TiZr	VHf	VNb	VZr	HfNb	HfZr	NbZr
$T_{пл}$, К	2062	2223.5	2345.5	2034.5	2190	2466.5	2155.5	2311	2317	2439
ΔH , кДж/моль	–1.467	0.1312	1.968	–0.193	–1.684	–0.908	–2.733	3.461	–0.196	3.46
ΔS , кДж/(К моль)	11.88	12.81	13.52	11.73	12.62	14.21	12.42	13.32	13.35	14.06

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Принадлежность сплава NbTiHfVZr к ВЭС была оценена из анализа традиционно используемой группы критических показателей [21–23]. Стабильность в этом случае оценивается вблизи температуры плавления, а также значений критических показателей на основе критериев Юм-Розери, которые включают в себя в частности, дисторсию:

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - r_i / \left(\sum_{i=1}^n c_i r_i \right) \right)^2}, \quad (1)$$

где r_i – радиус атомных элементов, критерий δ не должен превышать 8.5%. Индекс i изменяется от 1 до 5. Были выбраны следующие ионные радиусы атомов Ti, V, Hf, Nb и Zr: $r_i = 1.462, 1.316, 1.578, 1.429$ и 1.603 соответственно [18], тогда критический показатель равен $\delta = 7.07$. Критерий электроотрицательности формирования твердых растворов для ВЭС определяется следующим выражением [21–23]:

$$\chi = \sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{\chi_i}{\sum_{i=1}^n c_i \chi_i} \right), \quad (2)$$

где χ_i – электроотрицательность атомных элементов, для Ti, V, Hf, Nb, Zr $\chi_i = 1.54, 1.63, 1.3, 1.6, 1.33$ соответственно [22]. Для эквиатомного ВЭС NbTiHfVZr критический показатель равен $\Delta\chi \sim 0$. Критерий концентрации валентных электронов, используемый при оценке фазовой стабильности интерметаллидов, равен [21–23]:

$$VEC = \sum_{i=1}^n c_i (VEC)_i, \quad (3)$$

где $(VEC)_i$ – электронная концентрация валентных электронов i -го элемента, для атомов Ti, V, Hf, Nb, Zr $(VEC)_i = 4, 5, 4, 5, 4$ соответственно, тогда критический показатель равен $VEC = 4.4$. В работах [22, 23] была предложена также классификация стабильных высокоэнтروпийных сплавов, основанная на энтропии смеси ВЭС:

$$S_{mix} = R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i, \quad (4)$$

где R – универсальная газовая постоянная, c_i – атомная концентрация элементов. Из формулы следует, что в случае сплавов эквиатомного состава суммарный вклад в энтропию должен быть наибольшим. Энтальпия смеси (H_{mix}) определяется выражением:

$$H_{mix} = \sum_{i \neq j}^n 4c_i c_j \Delta H_{mix}^{AB}, \quad (5)$$

где H_{mix}^{AB} – энтальпия бинарных сплавов вблизи температуры плавления, элементы AB которых входят в состав ВЭС сплава. В случае NbTiHfVZr для оценки энтальпии H_{mix} необходимо использовать следующие двойные сплавы с кубической решеткой: TiV, TiHf, TiNb, TiZr, VHf, VNb, VZr, HfNb, HfZr, NbZr. При расчетах энтальпии смеси H_{mix} необходимо также знать температуру плавления двойных сплавов, которые определяются по формуле:

$$T_{пл} = \sum_{i=1}^n c_i T_i, \quad (6)$$

где T_i – температура плавления чистых элементов. Для чистых элементов Nb, Ti, Hf, V, Zr были выбраны $T_{пл} = 2750, 1941, 2506, 2183, 2128$ К соответственно [24]. Эффективные температуры плавления двойных сплавов, найденные по формуле (6), приведены в табл. 1. Энтропия смеси (4) равна $S_{mix} = 1.61R$, или исследуемое относится к высокоэнтропийным сплавам. Прогнозируемая температура плавления сплава NbTiHfVZr равна $T_{mix} \approx 2254.4$ К, тогда $T_{mix} S_{mix} \approx 3607R$, которое значительно превышает энтальпию смешения H_{mix} . Для исследуемого сплава NbTiHfVZr критические показатели равны: дисторсия $\delta = 7.0\%$, электроотрицательность $\Delta\chi \sim 0$, концентрация валентных электронов $VEC = 4.4$. На основе полученных значений T_{mix} были определены энтальпия смешения, а также энтропийный вклад в свободную энергию двойных сплавов в рамках модели Miedema [24], результаты расчетов приведены в табл. 1. Тогда эффективная энтальпия смеси, найденная по формуле (3), оказывается равной $H_{mix} = 0.294$ кДж/моль, а энтропийный вклад – $S_{mix} = 12.992$ Дж/(К моль). Результаты свидетельствуют о том, что энтропийный вклад двойных сплавов составляет высокую долю в свободной энергии. Критические показатели позволяют вы-

сказать гипотезу о структурном состоянии пятиэлементного сплава NbTiHfVZr на основе классификаций, предложенных в работах [21–23]. Совокупность полученных критических показателей совместно с энтальпией смешения и энтропией позволяет сделать вывод о принадлежности сплава NbTiHfVZr к классу высокоэнтропийных материалов. В классе ВЭС-материалов выделяются следующие группы (типы): аморфные фазы, твердые растворы и интерметаллические соединения [22, 24, 26]. Сравнительный анализ критических показателей с литературными данными [23, 24] показал, что высокоэнтропийный однофазный сплав NbTiHfVZr в целом относится к твердым растворам или фазам с аморфной структурой. В самом деле, для стабильных ВЭС интервалы критических показателей равны [22]: $\delta \approx (\sim 4\text{--}19)$; $\Delta\chi = (\sim 0.1\text{--}0.31)$; $\text{VEC} = 4.4$; $H_{\text{mix}} = (-50\text{--}\sim 0)$ кДж/моль; $S_{\text{mix}} = (\sim 5\text{--}18)$ Дж/(К моль). Прогнозирование стабильных ВЭС возможно также методом обратных выпуклых оболочек (InverseHubWeb) [17]. Интервалы стабильного структурного состояния сплава NbTiHfVZr могут быть установлены на основе удельной энтальпии смешения сплавов, энтропии сплава NbTiHfVZr. Традиционное графическое представление выпуклых оболочек на диаграммах стабильности пятиэлементных сплавов осложнено присутствием большого числа твердых растворов разного композиционного состава, интерметаллидов в стабильном и квазистабильном состояниях. А также тем, что построение традиционного баричесентрического $(N - 1)$ -мерного представления возможно только в проекциях трехмерного композиционного пространства, где N – число элементов в сплаве. В методе обратной выпуклой оболочки для визуализации результатов предложена 2D-диаграмма с осями энергии образования и энергией нулевого уровня в выпуклой оболочке, уровень которой определяется движущей силой фазового разделения на низкокомпонентные реактанты. Сплавы с энергией смешения, превышающей нулевой уровень, относятся к квазистабильным структурам. Вершинами выпуклой оболочки являются стабильные фазы (реактанты выпуклой оболочки) или интерметаллические сплавы, найденные в кристаллографической базе Material Project [16]. Состав фаз на качественном уровне регулируется формой и цветовой градацией маркеров, а стрелки и их ширина свидетельствуют о реакции соседних сплавов и долю фаз. Форма маркеров определяет число компонент в фазе. Стабильность сплавов определяется выражением [18]:

$$\Delta G = \Delta H - TS; \quad (7)$$

$$\Delta S_{ss} = k_B \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i = R \ln(n), \quad (8)$$

где G – свободная энергия Гиббса, ΔH – энтальпия смешения, ΔS_{ss} – энтропия смешения твердых растворов, x_i – молярная доля i элемента в ВЭС. Для ВЭС учитывается разделение низкокомпонентных реактантов, поэтому формула (8) должна быть модифицирована следующим образом:

$$\Delta S_{ss} = R \ln\left(\frac{n}{n-1}\right). \quad (9)$$

Энтальпия ΔH n -атомной смеси равна

$$\Delta H = \sum_i \sum_{i>j} \Omega_{i,j} x_i x_j = \sum_i \sum_{i>j} \Omega_{i,j} \left(\frac{1}{n}\right)^2,$$

где $\Omega_{i,j}$ – бинарное взаимодействие, и для эквивалентного состава определяется выражением [18]:

$$\Omega_{i,j} = 4 \left[E_{ij}^{SQS} - \frac{1}{2}(E_i - E_j) \right], \quad (10)$$

где E_{ij}^{SQS} – энергия бинарной решетки, определяемой из первых принципов в рамках кластерного приближения в коде ATAT [27], E_i , E_j – энергии решеток чистых компонентов. Результаты расчетов стабильности по формуле (7) приведены на рис. 1. Расчеты показали, что ВЭС-сплав NbTiHfVZr после затвердевания находится в стабильном состоянии, примерно до 1200 К. Энтальпия смешения оказывается отрицательной в указанном интервале температур, однако при дальнейшем понижении температуры сплав NbTiHfVZr квазистабильен. Из данных, приведенных на рис. 1, следует, что эквивалентный 4-х элементный сплав NbTiHfZr оказывается даже более стабильным по сравнению с пятиэлементным сплавом NbTiHfVZr. В самом деле, моделирование стабильности методом обратной выпуклой оболочки показало, что для сплава NbTiHfZr энергия смешения меньше, чем в сплаве NbTiHfVZr, и интервал стабильности распространяется вплоть до комнатной температуры, рис. 2. Поиск решеток эквивалентных составов для сплавов NbTiHfVZr, NbTiHfZr может быть реализован в коде USPEX [13, 14, 28]. В результате прогнозирования решеток было обнаружено около 300 стабильных и квазистабильных эталонов фиксированного состава как для NbTiHfVZr, так и NbTiHfZr, которые включали в себя и простые кубические решетки с разным пространственным распределением атомов (рис. 3, рис. 4). Необходимо отметить, однако, что решетки кубического класса с пространственной группой (185–230) на конечном этапе симметризации не были обнаружены. Параметры решеток, пространственная группа приведены в табл. 1–3, а пространственное распределение атомов в решетках на рис. 3, 4. Необходимо отметить также, что для всех решеток известны координаты атомов, однако вследствие большого объема эти данные в статье не приводятся. В табл. 1–3 приведены энергии решеток фаз, найденные из первых принципов в

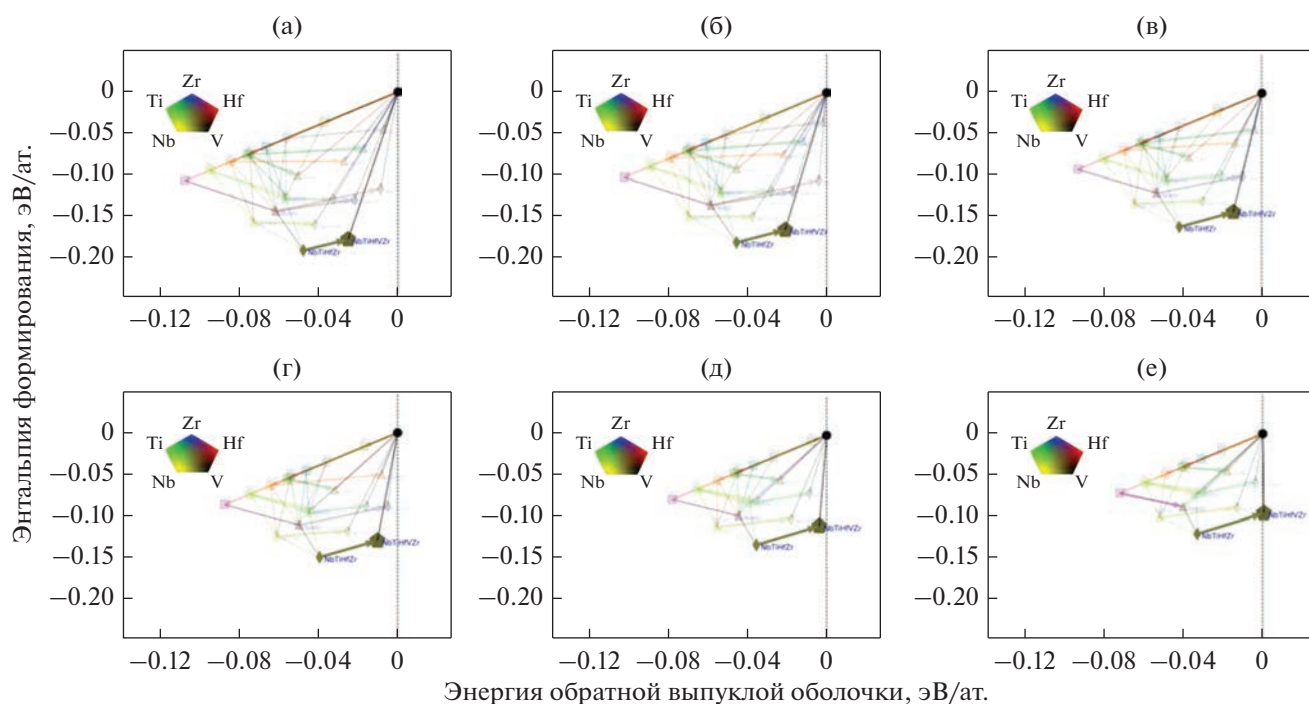


Рис. 1. Обратная выпуклая оболочка ВЭС NbTiHfVZr при разных температурах: а – $T = 1850$; б – 1600; в – 1550; г – 1300; д – 1300; е – 1200 К.

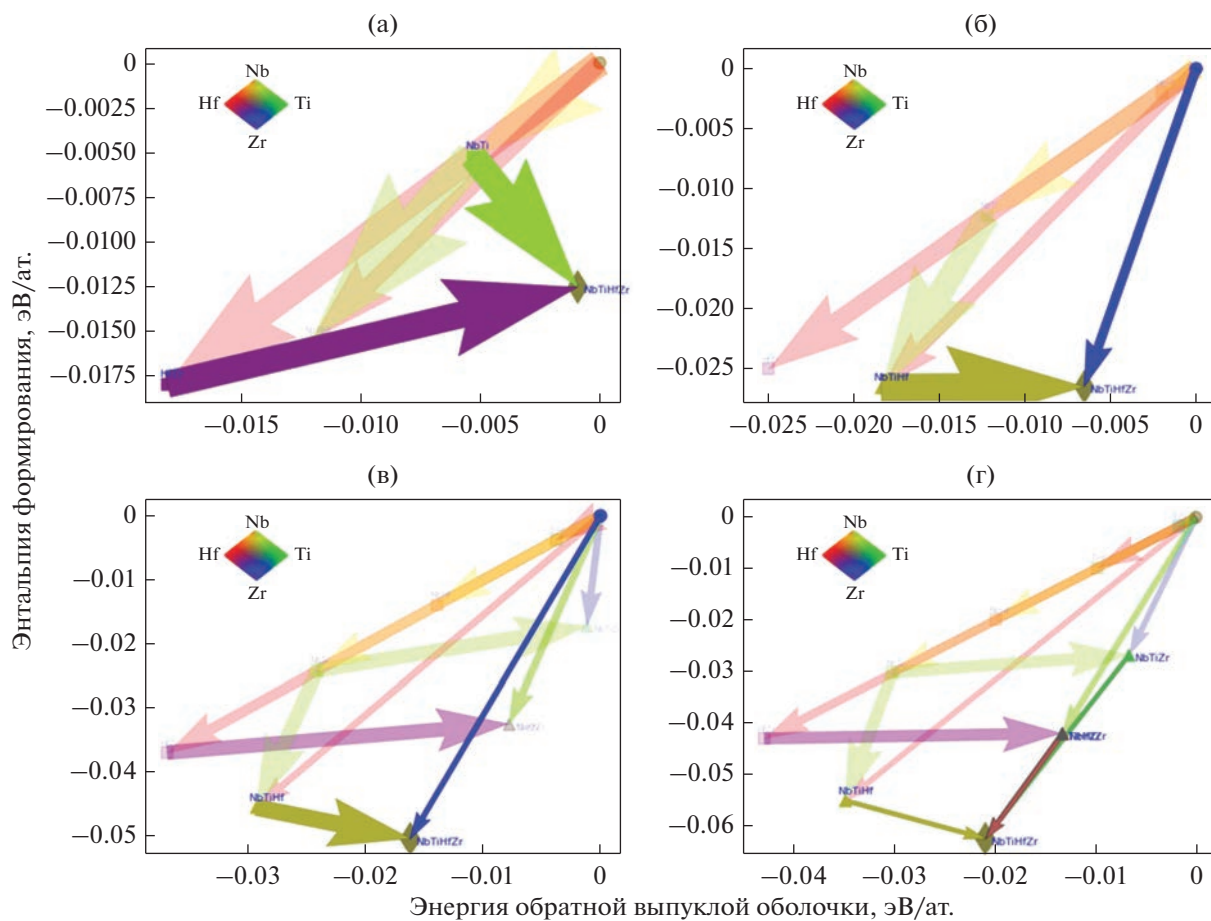


Рис. 2. Обратная выпуклая оболочка ВЭС NbTiHfZr при разных температурах: а – $T = 293$; б – 409; в – 609; г – 709 К.

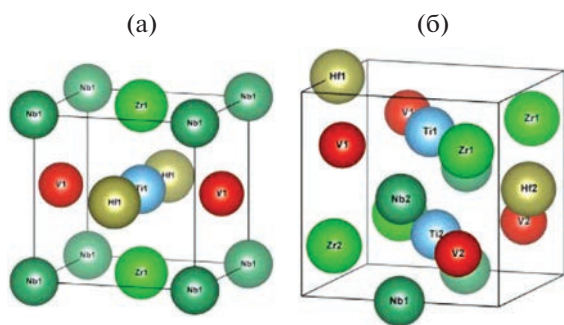
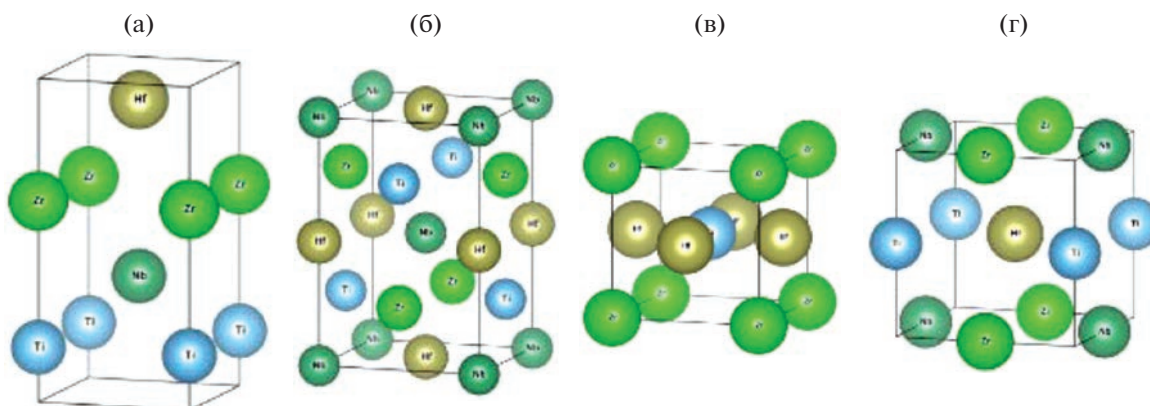
Таблица 2. Структурные параметры решеток и доля фаз в сплаве NbTiHfVZr

Фаза	a , Å	b , Å	c , Å	alpha	beta	gamma	E , эВ	K_{wp} , %	Простр. группа
NbTiHfVZr-1	4.757	4.757	4.757	90.00	90.00	90.00	–13585.103	12.44	$P1$, Triclinic
NbTiHfVZr-2	4.150	4.150	4.150	90.00	90.00	90.00	–6807.276	20.57	

коде CASTEP в настоящей работе, детали расчетов в коде обсуждаются в работах [19, 20]. Результаты анализа критических показателей, расчеты стабильности в методе InverseHubWeb свидетельствуют о том, обнаруженные эволюционным кодом простые кубические решетки как для сплава NbTiHfVZr, так и NbTiHfZr, находятся в стабильном состоянии в соответствующих температурных интервалах. Необходимо отметить, однако, что в процессе прогнозирования интервалов стабильности по формулам (7)–(10) рассматривается только химическое взаимодействие, без торсионного вклада, магнитного упорядочения и т.д. В этих условиях невозможно предсказать сложнейшие процессы релаксации решеток, экспериментально наблюдаемых в ВЭС NbTiHfZr [10].

Для определения структурного состояния актуальна экспериментальная дифрактограмма сплава NbTiHfVZr [1]. Дифрактограмма позволяет количественно оценить вклады эталонов в интегральную интенсивность методом Ритвельда [19, 20]. В качестве приложения полученных результатов в работе была рассмотрена модель экспериментальной дифрактограммы ВЭС NbTiHfVZr, которая может быть некоторым приближением к эксперименту. В работе модельная дифрактограмма была построена на основе известного углового распределения основных рефлексов ОЦК-решетки, которые приведены в работах [1, 20], а также параметра решетки [1].

На следующем этапе указанная модель была использована для полнопрофильного уточнения интегральной интенсивности эталонных решеток из кристаллографической базы, созданной посредством USPEX. Рассматривали только эталоны кубического класса с пространственной группой $P1$ ВЭС NbTiHfZr, NbTiHfVZr, включая и близкие к простым ОЦК-решеткам (рис. 3а, рис. 4в, 4г). В эталонах присутствуют атомы, распределенные как по вершинам куба, так и в центре $[0.5\ 0.5\ 0.5]$. Для удобства решетки обозначены следующим образом: NbTiHfVZr-1, NbTiHfVZr-2, NbTiHfZr-79, NbTiHfZr-187, NbTiHfZr-39, NbTiHfZr-74. Теоретические дифрактограммы эталонов приведены на рис. 5, 6. Сходимость к экспериментальной модели (рис. 6б) количественно оценивали критерием согласия (K_{wp} , табл. 2, 3). Оценки свидетельствуют о том, что теоретические полнопро-

**Рис. 3.** Пространственное распределение атомов в решетках сплава NbTiHfVZr: а – NbTiHfVZr-1; б – NbTiHfVZr-2.**Рис. 4.** Пространственное распределение атомов в решетках ВЭС соединения NbTiHfZr: а – NbTiHfZr-79; б – NbTiHfZr-187; в – NbTiHfZr-39; г – NbTiHfZr-74.

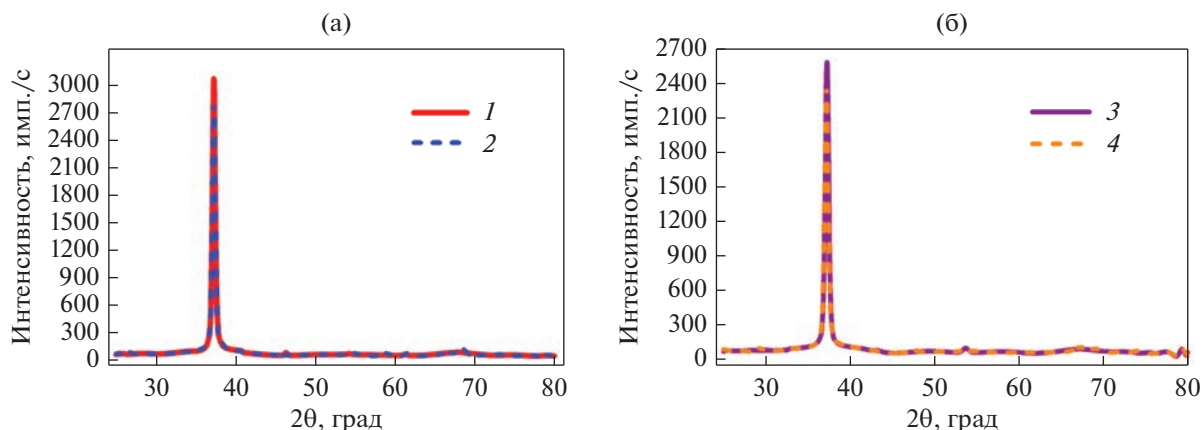


Рис. 5. Теоретические дифрактограммы различных эталонов ВЭС соединения NbTiHfZr: (а) 1 – NbTiHfZr-39, 2 – NbTiHfZr-187; (б) 3 – NbTiHfZr-74, 4 – NbTiHfZr-79.

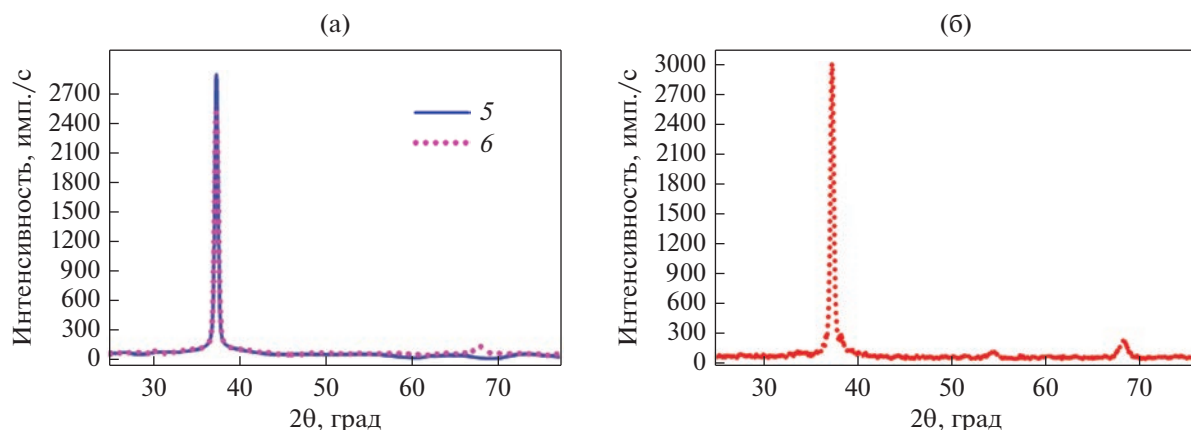


Рис. 6. Дифрактограммы ВЭС соединения NbTiHfVZr: (а) 5 – NbTiHfVZr-1, 6 – NbTiHfVZr-2; (б) модель экспериментальной дифрактограммы [1].

фильные интенсивности исследуемых решеток составляют значительную долю (табл. 2, 3, рис. 5, 6). Расходимости интенсивностей оказываются менее 23%, ($K_{wp} < 22.56\%$). На рис. 3, 4 приведены 3D-модели решеток NbTiHfVZr, NbTiHfZr, вклад которых в интегральную интенсивность оказывается значительным. Полная структурная информация эталонов NbTiHfVZr-1, NbTiHfVZr-2, NbTiHfZr-79, NbTiHfZr-187, NbTiHfZr-39, NbTiHfZr-74 позволяет оценить термомеханические

свойства решеток, в частности, при комнатной температуре с помощью электронного ресурса [13]. Оценки производятся в рамках первопринципных расчетов в коде VASP [13]. Результаты расчетов приведены в табл. 4. В таблице указаны удельная энергия (E), объемный модуль упругости (B), модуль сдвига (E), удельная теплоемкость (C_p), температура Дебая (T_D) и коэффициент линейного расширения (k). Необходимо отметить,

Таблица 3. Структурные параметры решеток в сплаве NbTiHfZr

Фаза	a , Å	b , Å	c , Å	alpha	beta	gamma	E , эВ	K_{wp} , %	Простр. группа
NbTiHfZr-79	3.385	3.385	3.385	90.00	90.00	90.00	–4844.362	22.56	P1, Triclinic
NbTiHfZr-187	4.721	4.721	4.721	90.00	90.00	90.00	–9687.994	17.44	
NbTiHfZr-39	3.406	3.406	3.406	90.00	90.00	90.00	–6546.091	16.87	
NbTiHfZr-74	4.181	4.181	4.181	90.00	90.00	90.00	–4843.534	19.94	

Таблица 4. Термомеханические свойства ВЭС соединений при 293 К

Фаза	Состав	E , эВ/яч.	B , ГПа	E , ГПа	C_p , k_b /яч.	T_D , К	k , 10^{-5} , K^{-1}
NbTiHfVZr-1	Hf ₂ Nb ₂ Ti ₂ V ₂ Zr ₂	−7.35	224.11	116.5	28.04	410.49	5.41
NbTiHfVZr-2	HfNbTiVZr	−7.47	186.39	91.32	14.05	354.37	5.34
NbTiHfZr-79	NbHfTiZr	−7.47	236.87	157.8	11.21	409.25	5.46
NbTiHfZr-187	HfNbTiZr	−7.9	147.79	50.86	11.72	287.2	5.34
NbTiHfZr-39	HfNbTiZr	−7.9	135.45	46.74	11.65	270.47	5.33
NbTiHfZr-74	Hf ₂ Nb ₂ Ti ₂ Zr ₂	−7.91	136.71	48.79	11.72	277.39	5.34

что теплоемкость C_p приведена в единицах постоянной Больцмана (k_B). Результаты свидетельствуют о том, что эталонные решетки NbTiHfVZr-1, NbTiHfVZr-2, NbTiHfZr-79, NbTiHfZr-187, NbTiHfZr-39, NbTiHfZr-74 обладают высокой связанной энергией ($|E|$), по уровню значений упругих модулей относятся к высокопрочным материалам, а по величине связанной энергии к ВЭС 2-го поколения. Важно также отметить, что значения удельной энергии $|E|$ решеток NbTiHfZr оказываются выше, чем для NbTiHfVZr, что согласуется с более высокой стабилизацией указанных сплавов. Полученные данные по значениям модулей упругости удовлетворительно согласуются также с результатами работ [1, 2].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе была использована полная группа критических показателей, которая однозначно идентифицирует структурное состояние NbTiHfVZr как ВЭС, его принадлежность к стабильным однофазным материалам на основе твердых растворов, аморфных фаз. Более детальное прогнозирование стабильности NbTiHfVZr методом InverseHubWeb показало, что сплав эквивалентного состава NbTiHfVZr относится к стабильным высокоэнтропийным сплавам при температурах, превышающих $T \approx 1200$ К (и до $T_{пл}$) на основе твердого раствора.

Методом InverseHubWeb было установлено, что к стабильным сплавам относится также NbTiHfZr с интервалом стабильности вплоть до комнатной температуры. Прогноз решеток эквивалентного состава эволюционным методом позволил создать 4-, 5-элементные сплавы эталонов (NbTiHfZr, NbTiHfVZr), и в соответствии с типом твердого раствора ВЭС выделяются простые кубические решетки (эталон) с пространственной группой $P1$.

Совокупность данных, первопринципные оценки энергии эталонов, энергии смещения, результаты анализа критических показателей, метод InverseHubWeb, указывают на то, что простые кубические решетки сплавов NbTiHfZr, NbTiHfVZr

находятся в стабильном состоянии в соответствующих температурных интервалах.

Применение модели экспериментальной дифрактограммы позволило идентифицировать структурное состояние ВЭС NbTiHfZr, NbTiHfVZr. Показано, что оно связано с простыми решетками кубического класса. Простые кубические решетки NbTiHfVZr-1, NbTiHfVZr-2, NbTiHfZr-79, NbTiHfZr-187, NbTiHfZr-39, NbTiHfZr-74 стабильны, составляют высокую долю в экспериментальной дифрактограмме, и для них известна полная структурная информация. Как следствие, указанные решетки могут быть основой кристаллографической базы данных, используемой для идентификации структурного состояния ВЭС NbTiHfZr, NbTiHfVZr, и использования в последующем фазовом, термомеханическом анализе в широких температурных интервалах стабильности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-79-30007 <https://rscf.ru/project/21-79-30007/>, ФГБОУ ВО Ростовский государственный университет путей сообщения, Ростовская обл.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fazakas É., Zadorozhnyy V., Varga L.K., Inoue A., Louzguine-Luzgin D.V., Tian F., Vitos L. Experimental and theoretical study of Ti₂₀Zr₂₀Hf₂₀Nb₂₀X₂₀ (X = V or Cr) refractory high-entropy alloys // Int. J. Refractory Metals and Hard Materials. 2014. V. 47. P. 131–138.
2. Wu Y.D., Cai Y.H., Wang T., Si J.J., Zhu J., Wang Y.D., Hui X.D. A refractory Hf₂₅Nb₂₅Ti₂₅Zr₂₅ high-entropy alloy with excellent structural stability and tensile properties // Mater. Letters. 2014. V. 130. P. 277–280.
3. Senkov O.N., Wilks G.B. Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys // Intermetallics. 2011. V. 19(5). P. 698–706.
4. Li Z., Pradeep K., Deng Y., Raabe D., Tasan C.C. Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength–ductility trade-off // Nature. 2016. V. 534. P. 227–230.
5. Li R., Xie L., Wang W., Liaw P.K., Zhang Y. High-Throughput Calculations for High-Entropy Alloys: A Brief Review // Frontier in Materials. 2020. V. 7. P. 1–12.

6. Lee K., Ayyasamy M.V., Delsa P., Hartnett T.Q., Balachandran P.V. Phase classification of multi-principal element alloys via interpretable machine learning // *Comp. Mater.* 2022. V. 8. 25. P. 1–12.
7. Rajendrachari S. An Overview of High-Entropy Alloys Prepared by Mechanical Alloying Followed by the Characterization of Their Microstructure and Various Properties // *Alloys.* 2022. V. 1 (2). P. 116–134.
8. Zhang Y., Zhou Y.J., Lin J.P., Chen G.L., Liaw P.K. Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys // *Adv. Eng. Mater.* 2008. V. 10. P. 534–538.
9. Eshed E., Larianovsky N., Kovalevsky A., Popov V.Jr., Gorbachev I., Popov V., Katz-Demyanetz A. Microstructural Evolution and Phase Formation in 2nd-Generation Refractory-Based High Entropy Alloys // *Materials.* 2018. V. 11. P. 75.
<https://doi.org/10.3390/ma11020175>
10. Ryltsev R.E., Estemirova S.Kh., Gaviko V.S., Yagodin D.A., Bykov V.A., Sterkhov E.V., Cherepanova L.A., Sipatov I.S., Balyakin I.A., Uporov S.A. Structural evolution in TiZrHfNb high-entropy alloy // *Materialia.* 2022. V. 21. P. 101311.
<https://doi.org/10.1016/j.mtla.2021.101311>
11. Rogachev A., Kovalev D., Fourmont A., Vadchenko S., Kochetov N., Shkodich N., Baras F., Politano O., Moskovskikh D. Structural Transformations in Medium- and High-Entropy Alloy Systems in Course of High-Energy Ball Milling // *Int. J Self-Propag. High-Temp. Synth.* 2022. V. 31. P. 62–68.
12. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. Учеб. Для вузов. 4-е издание. М.: Высш. шк. Изд-во “Академия”, 2001. 743 с.
13. Oganov A.R., Glass C.W. Crystal structure prediction using ab initio evolutionary techniques: Principles and applications // *J. Chem. Phys.* 2006. V. 124 (24). P. 244704.
<https://doi.org/10.1063/1.2210932>
14. Oganov A.R., Lyakhov A.O., Valle M. How Evolutionary Crystal Structure Prediction Works and Why // *Accounts Chem. Research.* 2011. V. 44 (3). P. 227–237.
15. Электронный доступ: <https://www.aflowlib.org/search>.
16. Электронный доступ: <https://materialsproject.org/>.
17. Evans D., Chen J., Bokas G., Chen W., Hautier G., Sun W. Visualizing temperature-dependent phase stability in high entropy alloys // *Comput. Mater.* 2021. V. 7. № 151. P. 1–9.
18. Bokas G.B., Chen W., Hilhorst A., Jacques P.J., Gorsse S., Hautier G. Unveiling the thermodynamic driving forces for high entropy alloys formation through big data ab initio analysis // *Scripta Materialia.* 2021. V. 202. P. 1–5.
19. Kosmachev P.V., Abzaev Yu.A., Vlasov V.A. Quantitative phase analysis of plasma-treated high-silica materials // *Russian Physics Journal.* 2018. V. 61. № 2. P. 264–269.
20. Ivanov Yu.F., Abzaev Y.A., Gromov V.E., Kononov S.V., Klopotov A.A. and Semin A.P. Phase analysis and structural state of AlCoFeCrNi high-entropy alloy of non-equiatom composition // *AIP Conference Proceedings.* 2022. V. 2509. P. 020087.
<https://doi.org/10.1063/5.0085244>
21. Guo S., Liu C.T. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase // *Progress Natural Sci.: Material International.* 2020. V. 21. P. 43–446.
22. Yeh J., Chen S., Lin S., Gan J., Chin T., Shun T.-T., Tsau C.-H., Chang S.-Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes // *Advance Engineering Materials.* 2004. V. 6 (5). P. 299–303.
23. Yeh J.W. Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys // *JOM.* 2013. V. 65. P. 1759–1771.
24. Zhang R.F., Zhang S.H., He Z.J., Jing J., Sheng S.H. Miedema Calculator: A thermodynamic platform for predicting formation enthalpies of alloys within framework of Miedema's Theory // *Computer Physics Communications.* 2016. V. 209. P. 58–69.
25. Электронный доступ: https://en.wikipedia.org/wiki/Melting_points_of_the_elements.
26. Daryoush S., Mirzadeh H., Ataie A. Amorphization, mechano-crystallization, and crystallization kinetics of mechanically alloyed AlFeCuZnTi high-entropy alloys // *Materials Letters.* 2022. V. 307. P. 131098.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131098>
27. Bäker M. Calculating phase diagrams with ATAT // *arXiv:1907.10151v1*.
<https://doi.org/10.48550/arXiv.1907.10151>
28. Электронный доступ: <http://nano.sfedu.ru/ru/structure/facilities/supercomputer-blokhin/>.