### Оригинальная статья / Original article

УДК 548.75:539.216.2:544.77 https://doi.org/10.21869/2223-1528-2024-14-2-88-107

CC BY 4.0

# Моделирование упорядочения и диффузии в сплавах Cr<sub>x</sub>MoNbTaVW в рамках *N*-частичного подхода при задании межатомных взаимодействий

В. Н. Максименко<sup>1,2 ⊠</sup>, А. Г. Липницкий<sup>2</sup>, Н. В. Малай<sup>2</sup>, В. М. Емельянов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН пр-т академика Семенова, д. 1, г. Черноголовка 142432, Российская Федерация

<sup>2</sup> Белгородский государственный национальный исследовательский университет ул. Победы 85, г. Белгород 308015, Российская Федерация

<sup>3</sup> Юго-Западный государственный университет ул. 50 лет Октября, д. 94, г. Курск 305040, Российская Федерация

<sup>™</sup> e-mail: maksimenko.vya.nik@gmail.com

### Резюме

**Цель.** Разработка потенциалов межатомных взаимодействий для атомистического моделирования сплавов на основе тугоплавких металлов системы V-Cr-Nb-Mo-Ta-W и атомистическое моделирование с использованием данных потенциалов упорядочения и диффузии в сплавах Cr<sub>x</sub>MoNbTaVW.

**Методы.** Разработка потенциалов межатомных взаимодействий системы V-Cr-Nb-Mo-Ta-W проводилась в рамках N-частичного подхода. Для оптимизации параметров потенциалов в качестве целевых значений были использованы результаты расчетов в рамках теории функционала электронной плотности с помощью программного пакета VASP; моделирование упорядочения и диффузии проводилось с использованием методов молекулярной динамики и разработанного нами ранее комбинированного метода молекулярной динамики и метода Монте-Карло (МД+МК).

**Результаты.** В рамках N-частичного подхода построены потенциалы, которые дополняют систему потенциалов V-Nb-Mo-W, построенную нами ранее, до системы V-Cr-Nb-Mo-Ta-W. С помощью данных потенциалов методом МД+МК проведено моделирование сплавов Cr<sub>x</sub>MoNbTaVW, где  $x = 0, 0, 5, 1, 2 \, u \, 3$ , в области температур от 500°C до 2300°C. Получено согласие МД+МК расчетов и CALPHAD данных в областях температур и концентраций, содержащих одну ОЦК фазу. При температуре 1000°C расчеты методом МД+МК показывают наличие одной ОЦК фазы, что противоречит данным CALPHAD, однако согласуется с экспериментальными данными. Методом молекулярной динамики впервые рассчитаны абсолютные значения коэффициентов диффузии компонентов и значения эффективной энергии активации диффузии в твердом растворе CrMoNbTaVW. Анализ рассчитанных диффузионных характеристик указывает, что в сплаве CrMoNbTaVW реализуется механизм диффузии, включающий согласованное перемещение атомов разного сорта.

Заключение. Проведенное в работе развитие методов атомистического моделирования сплавов на основе тугоплавких металлов системы V-Cr-Nb-Mo-Ta-W и полученные результаты атомистического моделирования упорядочения и диффузии в сплавах Cr<sub>x</sub>MoNbTaVW показали важное значение для объяснения и прогнозов вызванной диффузионными процессами жаропрочности в многокомпонентных сплавах при высоких температурах.

**Ключевые слова:** потенциалы межатомного взаимодействия; молекулярная динамика; диффузия; параметр порядка; высокоэнтропийные сплавы.

Финансирование: Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №22-72-10026.

© Максименко В. Н., Липницкий А. Г., Малай Н. В., Емельянов В. М., 2024

Моделирование упорядочения и диффузии... 89

**Конфликт интересов:** Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

**Для цитирования:** Моделирование упорядочения и диффузии в сплавах Cr<sub>x</sub>MoNbTaVW в рамках N-частичного подхода при задании межатомных взаимодействий / В. Н. Максименко, А. Г. Липницкий, Н. В. Малай, В. М. Емельянов // Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии. 2024. Т. 14, № 2. С. 88–107. https://doi.org/10.21869/ 2223-1528-2024-14-2-88-107

Поступила в редакцию 11.04.2023

Подписана в печать 16.05.2024

Опубликована 17.06.2024

# Simulation of ordering and diffusion in Cr<sub>x</sub>MoNbTaVW alloys within the framework of the *N*-body approach when specifying interatomic interactions

Vyacheslav N. Maksimenko<sup>⊠ 1</sup>, Alexey G. Lipnitskii<sup>2</sup>, Nikolay V. Malai<sup>2</sup>, Victor M. Emelyanov<sup>3</sup>

 <sup>1</sup> The Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the Russian Academy of Sciences
1 Akademika Semenova Ave., Chernogolovka 142432, Russian Federation

<sup>2</sup> Belgorod State National Research University85 Pobedy Str., Belgorod 308015, Russian Federation

<sup>3</sup> Southwest State University
50 Let Oktyabrya Str. 94, Kursk 305040, Russian Federation

<sup>™</sup> e-mail: maksimenko.vya.nik@gmail.com

### Abstract

**Purpose.** Development of interatomic potentials for atomistic simulation of alloys based on refractory metals of the V-Cr-Nb-Mo-Ta-W system and atomistic simulation using these ordering and diffusion potentials in CrxMoNbTaVW alloys. **Methods.** The development of the interatomic potentials of the V-Cr-Nb-Mo-Ta-W system was carried out within the framework of the N-body approach; To optimize the parameters of the potentials, the results of calculations within the framework of the electron density functional theory using the VASP software package were used as target values; the simulations of ordering and diffusion was carried out using methods of molecular dynamics and the developed We have previously used the combined method of molecular dynamics and the Monte Carlo method (MD+MK).

**Results.** Within the framework of the N-body approach, potentials are constructed that complement the V-Nb-Mo-W potential system that we built earlier to the V-Cr-Nb-Mo-Ta-W system. The constructed potentials predict the characteristics of alloys in good agreement with experimental data, CALPHAD data and density functional theory data. Using these potentials by the MD+MC method,  $Cr_xMoNbTaVW$  alloys were modeled, where x = 0, 0.5, 1, 2 and 3, in the temperature range from 500°C to 2300°C. The MD+MC calculations and CALPHAD data agreed in the temperature and concentration regions containing one phase of BCC. At a temperature of 1000°C, MD+MC calculations show the presence of a single BCC phase, which contradicts CALPHAD data, but is consistent with experimental data. The simulation showed that the atomic structure of the CrMoNbTaVW model alloy is self-sufficient to realize the diffusion of components without artificial introduction of vacancies. The absolute values of the diffusion coefficients of the components and the values of the effective activation energy of diffusion in a solid solution of CrMoNbTaVW were calculated for the first time by the method of molecular dynamics. Analysis of the calculated diffusion characteristics indicates that a diffusion mechanism is implemented in the CrMoNbTaVW alloy, which includes coordinated movement of atoms of various grades.

**Conclusion.** The development of methods for atomistic simulations of alloys based on refractory metals of the V-Cr-Nb-Mo-Ta-W system and the results of atomistic simulation of ordering and diffusion in CrxMoNbTaVW alloys have shown their importance for explaining and predicting heat resistance caused by diffusion processes in multicomponent alloys at high temperatures.

Keywords: Interatomic potentials; molecular dynamics; diffusion; short range order parameter; high-entropy alloys.

Funding: The work was supported by the Russian Science Foundation Project No.22-72-10026.

**Conflict of interest:** The authors declare no apparent or potential conflicts of interest related to the publication of this article.

**For citation:** Maksimenko V.N., Lipnickii A.G., Malai N.V., Emelyanov V.M. Simulation of ordering and diffusion in Cr<sub>x</sub>MoNbTaVW alloys within the framework of the N-body approach when specifying interatomic interactions. *Izvestiya Yugo-Zapadnogo gosudarstvennogo universiteta*. Seriya: Tekhnika i tekhnologii = Proceedings of the Southwest State University. Series: Engineering and Technologies. 2024;14(2):88–107. (In Russ.) https://doi.org/10.21869/2223-1528-2024-14-2-88-107

Received 11.04.2024

Accepted 16.05.2024

Published 17.06.2024

### Введение

В настоящее время возрастает исследовательский интерес к высокоэнтропийным сплавам (ВЭС), которые представляют собой сплавы из пяти и более элементов эквиатомного или близкого к эквиатомному составу (обычно однофазные твердые растворы). Особенно перспективными ВЭС являются сплавы на основе тугоплавких металлов системы V-Cr-Nb-Мо-Та-W (работа [1] и ссылки в ней), в первую очередь благодаря их исключительным высокотемпературным свойствам. Вместе с тем существует ряд проблем целенаправленной разработки новых ВЭС для высокотемпературных приложений. Во-первых, это поиск концентрационного и компонентного составов, реализующих преимущественно однофазный многокомпонентный твердый раствор в заданном интервале температур. Во-вторых, установление диффузионных характеристик, определяющих высокотемпературную ползучесть, поскольку в ряде работ отмечено, что диффузия в ВЭС происходит медленнее, чем в обычных сплавах (эффект медленной диффузии), что широко использовалось для объяснения высокой жаропрочности [2] и структурной стабильности при высоких температурах [3]. К настоящему времени опубликовано большое число статей на эту тему. Например, в работе [4] 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 [5] предположили, что кристаллографическая структура ВЭС оказывает большее влияние на коэффициенты диффузии при высокой температуре, чем химическое окружение, создаваемое соседними атомами. В работе [6] подтверждается, что нельзя игнорировать диффузионные взаимодействия при описании диффузии в ВЭС, что противоречит работе [4], и делается вывод, что одного параметра диффузии достаточно для объяснения кинетики диффузии. С другой стороны, в ряде работ отмечается ускорение диффузии в ВЭС, например в [7]. В целом можно сделать вывод, что на данный момент не существует единого мнения по механизму диффузии в ВЭС. Проведение исследований методами прикладной математики может позволить расширить понимание процесса диффузии в ВЭС. Такое примере исследование на сплава Cr<sub>x</sub>MoNbTaVW впервые было проведено в рамках данной работы.

Для проведения моделирования нами были разработаны межатомные потенциалы в рамках *N*-частичного подхода, изложенного в [8], поскольку для системы V-Cr-Nb-Mo-Ta-W они отсутствуют. Качество потенциалов играет важную роль для получения корректных результатов моделирования эквиатомных растворов и ВЭС. Потенциалы должны описывать энтальпии образования твердых растворов, параметры решеток, энергии связи, модули упругости, а также тепловое расширение решетки, температуру плавления и теплоту плавления, поскольку именно размерный фактор оказывает значительное влияние на формирование эквиатомных твердых растворов. Межатомные потенциалы, разрабатываемые в рамках *N*-частичного подхода [8], отвечают требованиям, отмеченным выше.

В недавней работе [1], посвященной прогнозу и экспериментальному установлению фазового состава в сплавах Cr<sub>x</sub>MoNbTaVW для ряда концентраций хрома, характеризуемых долей x, результаты расчетов методом CALPHAD (англ. CALculation of PHAse Diagrams) (pabota [1] и ссылки в ней) прогнозируют однофазную область с ОЦК структурой, температурный интервал существования которой сужается с увеличением концентрации хрома. При низких температурах и долях хрома x > 2 CALPHAD прогнозирует состояния, в которых находятся в равновесии четыре фазы. Вместе с тем экспериментальные исследования [1] обнаружили однофазные состояния при температуре 1000°С и долях хрома x = 0; 0,5; 1 и 2. Поэтому в рамках данной работы, используя метод МД и разработанный нами ранее метод МД+МК [9], проводится прогноз фазового состава в сплавах Cr<sub>x</sub>MoNbTaVW на основе оригинальных потенциалов межатомного взаимодействия, а также исследование диффузии в сплаве эквиатомного состава CrMoNbTaVW в интервале температур, где МД+МК расчеты показали наличие однофазной области состояний твердого раствора CrMoNbTaVW.

### Материалы и методы

Одним из современных перспективных методов прикладной математики является метод молекулярной динамики численного решения системы дифференциальных уравнений, описывающей эволюцию системы атомов, задаваемой межатомными взаимодействиями. Численное решение системы уравнений движения реализовано с использованием алгоритма Верле в скоростной форме (velocity Verlet algorythm) при выборе шага молекулярной динамики 2 фс.

### N-частичный подход к заданию межатомных потенциалов

Для разработки межатомных потенциалов мы используем *N*-частичный подход, изложенный в [8] и обобщенный на случай бинарных систем в [10]. Данный подход представляет потенциальную энергию *E*<sub>tot</sub> системы из *N* атомов в виде

$$E_{tot} = \sum_{i < j}^{N} \Phi_{ji} \left( R_{ji} \right) + \sum_{i}^{N} \sum_{k < j \neq i}^{N} \sum_{p,q}^{n_3} g_i^{pq} \left( \cos \theta_{jik} \right) \times f_{ji}^{p} \left( R_{ji} \right) f_{ki}^{q} \left( R_{ki} \right) + \sum_{i}^{N} F_i \left( \overline{\rho_i} \right), \quad (1)$$

где

$$\overline{\rho_i} = \sum_{j \neq i} \rho_{ji} \left( R_{ji} \right). \tag{2}$$

Обозначения и детальное обсуждение величин в формуле (1) представлены в [8]. Первый член в формуле (1) задает парные взаимодействия. Они зависят от сортов атомов *і* и *і*, когда выполняется естественное условие взаимодействия двух атомов  $\Phi_{ii}(R_{ii}) = \Phi_{ii}(R_{ii})$ . Второй член задает трехчастичные взаимодействия с возможностью последовательного повышения точности за счет увеличения числа n<sub>3</sub> базисных функций  $f_{ii}^p(R_{ji})$ , аргументом которых является расстояние R<sub>ii</sub> между атомами ј и і. Из симметрии взаимодействия трех атомов j, i, k при перестановке пары атомов *j*, *k* следует условие  $g_i^{pq}(\cos \theta_{iik}) =$  $= g_i^{qp}(\cos \theta_{iik})$ . Третий член в формуле (1) задает *п*-частичные взаимодействия для *n* > 3 в рамках центрально-симметричного приближения. В (1) для Etot вводятся базисные функции  $\rho_{ji}(R_{ji})$  для описания зависимостей от расстояний R<sub>ii</sub> всех вкладов многочастичных взаимодействий выше трехчастичного. Эти функции зависят от типов атомов ј и і, а также  $\rho_{ii}(R_{ii}) \neq \rho_{ii}(R_{ii}).$ 

В рамках *N*-частичного подхода на малых расстояниях между атомами парный потенциал определяется с помощью хорошо известного аналитического выражения Циглера – Бирсака – Литтмарка (ZBL) для энергии взаимодействия экранированных ионов, как реализовано в работе [8].

Как следует из соотношений (1) и (2), для задания межатомных взаимодействий в шестикомпонентной системе V-Cr-Nb-Mo-Ta-W необходимо построить шесть потенциалов для моноатомных систем и 15 бинарных потенциалов для всех пар элементов данной системы. В данной работе используются построенные ранее потенциалы для V [8], Cr [11], Nb [12], Mo [13], Ta [12], W [14] и бинарные потенциалы системы V-Nb-Mo-W [15].

Для оптимизации потенциальных функций потенциалов систем V-Та и Cr-Nb был применен метод, использованный нами ранее для системы V-Ti [10] и Cr-Ta [16]. Метод основан на использовании в качестве целевых значений данных теории функционала электронной плотности (ТФП).

Для оптимизации потенциальных функций потенциалов систем Cr-Mo, Cr-W, Nb-Ta, Mo-Ta и Ta-W мы использовали разработанный нами ранее метод, изложенный в [15]. Метод основан на использовании в качестве целевых значений экспериментальных данных и данных CALPHAD.

# Метод МД+МК

Метод МД+МК был разработан нами ранее и изложен в [9]. Метод основан на проведении ряда шагов последовательного повторения попыток перестановок атомов в расчетной ячейке с помощью алгоритма Метрополиса и  $N_{MD}$  шагов МД моделирования этой ячейки в рамках *NPT* ансамбля при давлении P = 0. Использовались термостат Нозе – Гувера и баростат Берендсена, как это изложено в работе [9]. 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. Метод МД+МК эффективно учитывает релаксацию координат атомов, вызванную перестановкой, для принятия шага МК и реализует моделирование *NPT* ансамбля, что обеспечивает состояние системы в минимуме энергии Гиббса при достижении равновесия.

# Метод ТФП

Для оптимизации параметров потенциалов систем V-Та и Cr-Nb в качестве целевых значений были использованы результаты наших ТФП расчетов, которые проводились с помощью программного пакета VASP [17], используя обобщенное градиентное приближение (PBE-GGA) в качестве модели плотности обменно-корреляционной энергии электронов [18] и РАW-псевдопотенциал [19] для описания электронного остова. При этом была использована энергия обрезания плоских волн 600 эВ. Плотность сетки *k*-точек во всех сверхячейках выбиралась не менее таковой плотности в кубической двухатомной ОЦК сверхячейки для сетки k-точек 30×30×30. Энергия размытия электронных уровней была выбрана 0,2 эВ. Отмеченные параметры ТФП расчетов обеспечили точность вычисления полной энергии модельных систем в пределах 0.1 мэВ.

# Компьютерные программы

Вычисления проведены с использованием оригинального пакета компьютерных программ параллельных вычислений MPI фортрана, который, как было показано в работах [14] и [16], приводит к таким же результатам, как и вычисления в рамках пакета открытого доступа LAMMPS (англ. Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator) [20]. Совмещение нашего кода и LAMMPS изложено в статьях [14] и [16], поэтому результаты работы являются воспроизводимыми при использовании пакета LAMMPS.

### Результаты и их обсуждение

# Потенциалы системы V-Cr-Nb-Mo-Ta-W

На известных фазовых диаграммах для V-Ta [21] и Cr-Nb [22] видно, что твердотельные фазы данных систем включают Моделирование упорядочения и диффузии... 93

твердые растворы и фазы Лавеса С14 и С15, поэтому в качестве целевых значений были использованы результаты наших ТФП расчетов упругих постоянных, энтальпий образования и объемов для ряда модельных решеток ОЦК и фаз Лавеса С14 и С15.

На рисунке 1 представлены результаты подгонки энтальпий образования и равновесных атомных объемов используемых модельных решеток целевых значений при оптимизации параметров потенциалов.



- Рис. 1. Результат подгонки ТФП данных по энтальпии образования ∆*H* и равновесных атомных объемов *V* модельных решеток для систем V-Та и Cr-Nb. По оси абсцисс приведены значения модельных решеток, рассчитанные с помощью ТФП. По оси ординат приведены значения модельных решеток, рассчитанные с помощью потенциала
- Fig. 1. The result of fitting DFT data on the formation enthalpy △H and equilibrium atomic volumes V of model lattices for V-Ta and Cr-Nb systems. Along the abscissa axis, the values of model lattices calculated using DFT are given. The ordinate axis shows the values of model lattices calculated using the potential

Все ТФП значения энтальпий образования модельных решеток для систем V-Ta и Cr-Nb, включая твердые растворы и фазы Лавеса с нестехиометрическим составом, имели положительный знак, кроме энтальпий образования фаз C14 и C15 со стехиометрическим составом A2B.

Как видно из рисунка 1, потенциалы для систем V-Та и Cr-Nb воспроизводят подгоняемые энтальпии образования и равновесные атомные объемы модельных решеток, включая значения для фаз Лавеса со стехиометрическим составом A2B. 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 и Cr-Nb.

Наличие твердых растворов на фазовой диаграмме V-Та 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, соответствующих фазам Лавеса.

В таблице 1 представлен прогноз модулей упругости фазы Лавеса С15 для V2Ta и Cr2Nb.

Таблица 1. Рассчитанные нами значения модулей упругости, фазы Лавеса С15 для V2Ta и Cr2Nb

Модуль, ГПа	V-Ta		Cr-Nb	
	Потенциал	ТФП	Потенциал	ТФП
В	145,6	199,0	176,8	240,1
C'	42,7	40,7	119,8	59,5
C11	202,5	253,2	336,5	319,4
C12	117,2	171,9	96,9	200,4
C44	65,9	28,5	98,2	75,8

Table 1. The values of the elastic constants of the Laves Phases C15 for V2Ta and Cr2Nb calculated by us

Как видно из данных таблицы 1, построенные нами потенциалы систем V-Ta и Cr-Nb прогнозируют механическую устойчивость фазы Лавеса C15, поскольку модули сдвига и модуль всестороннего сжатия имеют положительные значения. Это согласуется с данными ТФП расчетов.

В случае системы V-Та 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. Результаты данного расчета в сравнении с известными экспериментальными данными и правилом Вегарда приведены на рисунке 2.



- Рис. 2. Зависимость параметра решетки от концентрации в твердых растворах для сплавов V-Та при температуре 0 К, рассчитанные с помощью потенциала (красная линия), в сравнении с экспериментальными данными [21] (синие квадраты) и правилом Вегарда (пунктирная черная линия)
- Fig.2. The dependence of the lattice parameter on the concentration in solid solutions for V-Ta alloys at a temperature of 0K, calculated using the potential (red line), in comparison with experimental data [21] (blue squares) and Vegard's rule (dotted black line)

Из рисунка 2 видно, что зависимость параметра решетки от концентрации в твердых растворах V-Ta, рассчитанная с использованием потенциала, отклоняется от правила Вегарда, что хорошо согласуется с известными экспериментальными данными.

Таким образом, мы построили потенциалы для систем V-Ta и Cr-Nb. Моделирование упорядочения и диффузии... 95

# Потенциалы для систем с твердыми растворами ОЦК решетки

На рисунке 3 приведены зависимости энтальпии образования и параметра решетки от концентрации компонентов твердых растворов для ряда сплавов, рассчитанные с помощью построенных нами потенциалов, в сравнении с известными данными CALPHAD, экспериментальными данными и/или правилом Вегарда при конечных температурах.



- Рис. 3. Зависимости энтальпии образования и параметра решетки от концентрации в твердых растворах для ряда сплавов. Данные, рассчитанные с помощью потенциалов, обозначены красными линиями, данные CALPHAD (SGTE база данных) и экспериментальные данные (Cr-Mo [22], Cr-W [23], Nb-Ta [24], Mo-Ta [25] и Ta-W [26]) обозначены синими квадратами, правило Вегарда обозначено пунктирными черными линиями
- Fig. 3. The dependence of the formation enthalpy and the lattice parameter on the concentration in solid solutions for several alloys. Data calculated using potentials are indicated by red lines, CALPHAD data (SGTE database) μ and experimental data (Cr-Mo [22], Cr-W [23], Nb-Ta [24], Mo-Ta [25] and Ta-W [26]) are indicated by blue squares, Vegard's rule is indicated by dotted black lines

Из рисунка 3 видно, что потенциалы воспроизводят энтальпии образования рассмотренных сплавов в хорошем согласии с данными CALPHAD. Максимальные отклонения не превышают порядок  $10^{-3}$  эВ/атом. Зависимости параметра решетки от концентрации в твердых растворах, рассчитанные с использованием построенных нами потенциалов, хорошо согласуются с известными экспериментальными данными. Отметим, что в случае системы Nb-Ta отсутствуют известные экспериментальные данные по параметрам решетки, поэтому на рисунке 3 приводится сравнение только с правилом Вегарда. Потенциал для этой системы прогнозирует отклонение от правила Вегарда. Таким образом, мы построили потенциалы для систем Cr-Mo, Cr-W, Nb-Ta, Mo-Ta и Ta-W, которые в совокупности с потенциалами для систем V-Ta и Cr-Nb и потенциалами системы V-Nb-Mo-W, построенными ранее [15], позволяют моделировать систему V-Cr-Nb-Mo-Ta-W.

### Моделирование упорядочения твердых растворов сплавов системы V-Cr-Nb-Mo-Ta-W

Для прогноза фазового состава в сплавах системы V-Cr-Nb-Mo-Ta-W методом МД+МК мы выбрали сплавы  $Cr_x$ MoNbTaVW для x = 0; 0,5; 1; 2 и 3 при температурах 500°С, 1000°С, 1700°С и 2300°С, опираясь на данные из [1]. Выбранные концентрации сплавов и набор температур позволили сопоставить результаты прогноза фазового состава методом МД+МК с данными CALPHAD и результатами экспериментальных исследований на примере представительных состояний, характеризующих фазовую диаграмму в [1].

### Исследование сходимости

Для исследования сходимости упорядоченной структуры сплава от числа атомов в расчетной ячейке мы провели МД+МК моделирование эквиатомного сплава CrMoNbTaVW при температуре

500°С для двух размеров ячеек, содержащих 8192 и 16000 атомов. Температура 500°С представляет наиболее низкую температуру, рассмотренную нами, при которой следует ожидать наибольших эффектов упорядочения, а следовательно, и наибольшего влияния размеров ячейки на формирующуюся структуру. Для сопоставления упорядоченного состояния сплава в случае двух размеров ячейки мы использовали визуализацию атомного строения с помощью пакета программ OVITO, включая расчет процентного содержания ОЦК структуры в ячейке методом Common neighbor analysis. На примере ячейки, 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 (определения управляющих параметров метода МД+МК изложены в [9]).

На рисунке 4 представлены результаты расчетов потенциальной энергии в моделируемом сплаве CrMoNbTaVW, содержащем 16000 атомов в ячейке, в зависимости от текущего значения шага МД+МК для двух наборов значений параметров, управляющих точностью реализации одного шага МД+МК.





**Fig.4.** The change in the potential energy of the simulated alloy depending on the number of MD+MK steps *N*: on the left –  $N_{MD}$  = 2000 and  $n_{MD}$  = 1000; on the right –  $N_{MD}$  = 1000 and  $n_{MD}$  = 500. On the right are projections of the position of atoms in the calculation cell after MD+MK steps on the crystallographic planes (100) and (001). Red dots indicate atoms not assigned to the BCC lattice

Как видно из рисунка 4, наблюдается преимущественно упорядоченная кристаллическая структура, которая согласно анализу OVITO содержала 98% атомов OUK для обоих случаев точности реализации MД+MK шага. Различие значений удельной энергии Гиббса  $\Delta G$  между конечным состоянием упорядоченного раствора и начальным состоянием неупорядоченного раствора при 500°C составило  $\Delta G = -0,21$  эВ/атом в более точном и  $\Delta G = -0,20$  эВ/атом в менее точном слу-

Моделирование упорядочения и диффузии... 97

чаях, 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.

В таблице 2 приведены рассчитанные наибольшие значения параметра порядка (по модулю превышающие 1) для двух случаев МД+МК моделирования сплава CrMoNbTaVW, содержащего 16000 атомов в расчетной ячейке.

**Table 2.** The values of the short-range order parameter  $\alpha_{ij}^{\nu}$  for an ordered solid solution of CrMoNbTaVW in the case of a more accurate (case 1) and less accurate (case 2) implementation of a single MD+MK step (*i* and *j* are varieties of atoms,  $\nu$  is the number of the coordination sphere)

$\alpha_{ij}^{\nu}$	Случай 1	Случай 2	
$\alpha_{VV}^2$	-1,23	-1,16	
$\alpha_{TaV}^1$	-1,30	-1,26	
$\alpha_{VTa}^1$	-1,23	-1,25	
$\alpha_{TaTa}^3$	-1,12	-1,13	
$\alpha_{WW}^3$	-1,11	-1,13	

Как видно из значений, приведенных в таблице 2, два случая моделирования сплава CrMoNbTaVW приводят к близким значениям максимальных значений параметра порядка. Отрицательные значения указывают на преимущественное сближение атомов соответствующих типов в сравнении со случайным раствором, в котором эти значения равны нулю.

В целом из сопоставления результатов моделирования сплава CrMoNbTaVW видно, что два случая точности реализации одного МД+МК шага приводят к конечному состоянию с одними и теми же значениями характеристик этого состояния. При этом также совпадают значения характеристик упорядочения для образцов эквиатомного сплава VCrNbMoTaW, содержащих 8192 и 16000 атомов. Так, доля атомов в структуре ОЦК для образца 8192 атома, рассчитанная программой OVITO, составила 97%, что близко к соответствующему значению 98% для ячейки с 16000 атомами. Различие значений удельной энергии Гиббса  $\Delta G$  между конечным состоянием и начальным состоянием неупорядоченного раствора CrMoNbTaVW при 500°C 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 ячейке. Поэтому далее мы используем параметры  $N_{MD} = 2000$  и  $n_{MD} = 1000$  и ячейки, содержащие 8192 атома, для моделирования МД+МК сплавов Cr<sub>x</sub>MoNbTaVW при других долях хрома и всех рассмотренных температурах.

**Таблица 2.** Значения параметра порядка α<sup>ν</sup><sub>ij</sub> для упорядоченного твердого раствора CrMoNbTaVW в случае более точной (случай 1) и менее точной (случай 2) реализации одного шага МД+МК (*i* и *j* – сорта атомов, ν – номер координационной сферы)

# Упорядочение в сплавах Cr<sub>x</sub>MoNbTaVW

В процессе моделирования упорядочения наблюдается уменьшение средней потенциальной энергии и удельной энергии Гиббса во всех рассмотренных сплавах. Результаты наших МД+МК расчетов и их анализа с помощью пакета OVITO представлены на рисунке 5 в сопоставлении с известными экспериментальными данными и прогнозами методом CALPHAD. 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, как это отражено на рисунке 5.



- Рис. 5. Фазовая диаграмма концентрация хрома температура для сплавов Сr<sub>x</sub>MoNbTaVW. CALPHAD [1] – линии; однофазные области, полученные из экспериментов [1] и [2] – синие и зеленые крестики соответственно; однофазные области МД+МК моделирования – красные кружки; области с несколькими фазами (артефакт моделирования) – красные снежинки
- Fig. 5. Phase diagram of chromium concentration temperature for CrxMoNbTaVW alloys. CALPHAD [1] – lines; single-phase areas, obtained from experiments [1] and [2] –blue and green crosses respectively; single-phase MD+MK simulation areas – red circles; areas with multiple phases (artifact of simulation) – red snowflakes

Результаты МД+МК моделирования показали, что наблюдается согласие МД+МК и CALPHAD данных в областях температур и концентраций, содержащих одну ОЦК фазу согласно CALPHAD прогнозам. Так из рисунка 5 видно, что в области температур от 1700°С до 2100°С для x = 1 МД+МК расчеты прогнозируют однофазную область с ОЦК решеткой, что согласуется с результатами расчетов методом CALPHAD. Также из рисунка 5 видно, что МД+МК данные согласуются с экспериментальными данными [1] и [2] в наличие одной ОЦК фазы при температурах 1000°С и 1400°С соответственно. Вместе с тем наблюдаются систематические переоценки числа фаз при низких температурах методом CALPHAD в сравнении с результатами МД+МК метода и известными экспериментальными данными при 1000°С. 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 [1], а также неучетом в методе CALPHAD ближнего порядка, снижающего энергию Гиббса многокомпонентного твердого раствора по отношению к случайному раствору.

Интересно отметить, что в пятикомпонентном сплаве MoNbTaVW наблюдается однофазная область ОЦК твердого раствора в широком интервале температур от 500°С до 2300°С и с увеличением концентрации хрома этот температурный интервал сужается. Это указывает на важную роль хрома в отклонении структуры шестикомпонентных сплавов Cr<sub>x</sub>MoNbTaVW от идеальной структуры ОЦК решетки. В этом случае влияние хрома можно связать с тем, что хром обладает не только такой же низкой температурой плавления, как ванадий, а также имеет наиболее низкое значение параметра ОЦК решетки в сравнении с другими ОЦК металлами в системе V-Cr-Nb-Mo-Ta-W.

# Моделирование диффузии в эквиатомном сплаве CrMoNbTaVW

Как было сказано выше, в сплаве эквиатомного состава CrMoNbTaVW наблюдается однофазная область твердого ОЦК раствора в области температур от 1700°С до 2100°С. Это позволяет провести исследование диффузии в шестикомпонентном твердом растворе в зависимости от температуры методом МД на примере сплава CrMoNbTaVW.

Для исследования возможного влияния наличия вакантных узлов на коэффициенты диффузии компонентов 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. Вторая серия образцов отражает возможную реализацию вакансионного механизма диффузии в многокомпонентном твердом растворе ОЦК металлов, каждый из которых обладает вакансионным механизмом самодиффузии.

На рисунке 6 представлены результаты наших расчетов средних квадратов векторов смещений атомов  $\zeta$  как функции от времени МД моделирования t при температурах 1700°С, 1800°С, 1900°С, 2000°С и 2100°С для двух серий образцов – без вакансии и с предварительно заданной вакансией соответственно.

Как видно из результатов расчетов, представленных на рисунке 6, 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 рисунка 6 также видно, что максимальные смещения наблюдаются для атомов хрома, что естественно связать с тем, что хром 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 хрома, максимальные смещения наблюдаются у атомов ванадия, а минимальные у атомов вольфрама. При этом прослеживается систематическое отклонение от линейной зависимости рассчитанных величин ζ(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.



- Рис. 6. 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; Та – коричневый; W – лазурный), а также без разделения на сорта атомов (черный)
- Fig. 6. The mean squares of the displacement vectors of ζ atoms for two series of samples without a vacancy (left) and with a predefined vacancy (right). The values of the displacement squares for each atom variety are shown (V red; Cr blue; Nb green; Mo purple; Ta brown; W azure), as well as without division into atom varieties (black)

Моделирование упорядочения и диффузии... 101

Из данных о среднеквадратичных векторах смещений далее мы рассчитали коэффициенты диффузии каждого компонента сплава, используя смещения на временах моделирования более 5 нс. На рисунке 7 представлены результаты наших расчетов коэффициентов диффузии компонентов сплава CrMoNbTaVW как функции температуры.



Рис. 7. 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)

Fig. 7. Diffusion coefficients of six metals in the CrMoNbTaVW alloy as a function of temperature calculated for two series of samples: without vacancy (blue color) and with a preset vacancy (red color)

Эффективные энергии активации диффузии компонентов в сплаве CrMoNbTaVW, полученные в предположении выполнения зависимости Аррениуса на рисунке 7, представлены в таблице 3. Также в таблице 3 приведены рассчитанные и экспериментальные значения температуры плавления рассмотренных ОЦК металлов.

Таблица 3. Рассчитанные энергии активации диффузии компонентов в твердом растворе CrMoNbTaVW и температуры плавления чистых компонентов

Table 3.	Calculated activation energies of diffusion of components in a solid solution of CrMoNbTaVW
	and melting temperatures of pure components

Сорт атома	<i>Е</i> <sub>1</sub> , эВ	<i>Е</i> <sub>2</sub> , эВ	T <sub>m</sub> exp, <sup>o</sup> C	T <sub>m</sub> pot, <sup>o</sup> C
Cr	3,06±0,14	2,37±0,24	1907	1907±10
V	2,67±0,21	$2,83{\pm}0,30$	1910	1908±10
Nb	3,13±0,24	2,83±0,37	2477	2512±20
Мо	3,19±0,11	2,78±0,24	2623	2673±13
Та	3,58±0,17	2,93±0,48	3017	3018±20
W	2,95±0,37	3,42±0,67	3422	3422±17

Примечание.  $E_1$  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 значения температуры плавления соответственно.

Как видно из данных таблицы 3, рассчитанные значения энергии активации диффузии характеризуются существенными значениями ошибок их вычислений. Ошибки лостигают 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 указывают отклонения от линейной зависимости в данных на рисунке 7. 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 таблицы 3 видно, что значения энергии активации всех компонентов сплава CrMoNbTaVW 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. К сожалению, из-за сложности атомной структуры многокомпонентного твердого раствора и отсутствия принципиальной зависимости реализации диффузии от предварительного задания вакансии в моделируемых образцах нам не удалось установить конкретный механизм диффузии в эквиатомном сплаве CrMoNbTaVW на масштабе смещений отдельных атомов.

Вместе с тем независимо 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 7.

# Выводы

В рамках данной работы построены потенциалы для систем V-Ta, Cr-Nb, Cr-Mo, Cr-W, Nb-Ta, Mo-Ta и Ta-W, которые в совокупности с потенциалами, построенными ранее, позволяют моделировать систему V-Cr-Nb-Mo-Ta-W при любых концентрациях компонентов. В качестве тестов потенциалов показано хорошее согласие прогнозов потенциалами различных характеристик, известных из экспериментальных исследований и расчетов методами ТФП и CALPHAD.

Проведено моделирование сплавов Cr<sub>x</sub>MoNbTaVW для ряда концентраций характеризуемых долей хрома. x == 0; 0,5; 1,2 и 3, оригинальным методом МД+МК в области температур от 500°С до 2300°С. Для каждого модельного образца выполнены расчеты энергии Гиббса, подтверждающие снижение энергии Гиббса в процессе МД+МК моделирования. Результаты МД+МК согласуются с экспериментальными данными в наличии одной ОЦК фазы при температуре 1000°С в отличие от данных CALPHAD, прогнозирующего многофазную область.

Используя модельные образцы шестикомпонентного твердого раствора CrMoNbTaVW, построенные методом МД+МК, в области температур от 1700°C до 2100°С проведено моделирование диффузии методом МД. 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. 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. Максимальным значением коэффициента диффузии в твердом растворе CrMoNbTaVW обладает хром, существенно превышающим коэффициенты диффузии остальных компонентов.

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, Моделирование упорядочения и диффузии... 103

обусловленного локальным упорядочением, с изменением температуры. Рассчитанные значения эффективной энергии активации диффузии определяются с существенной ошибкой, в ряде случаев превышающей 10%. При этом величины энергий активации диффузии разных компонентов согласуются между собой в пределах ошибки вычислений. Это согласие указывает на механизм диффузии в сплаве CrMoNbTaVW, включающий согласованное перемещение атомов разного сорта, несмотря на различия в их температурах плавления и атомных радиусах.

Проведенное нами моделирование диффузии на примере эквиатомного ОЦК сплава CrMoNbTaVW показало, что в высокоэнтропийных сплавах возможна реализация невакансионного механизма диффузии, несмотря на наличие этого механизма в каждом из компонентов, обладающих той же кристалической решеткой. Наличие этого нового эффекта имеет важное значение для объяснения и прогнозов жаропрочности многокомпонентных сплавов, которая обусловлена диффузионными процессами при высоких температурах.

# Список литературы

1. Senary refractory high-entropy alloy CrMoNbTaVW / B. Zhang, M. C. Gao, Y. Zhang, S. M. Guo // Calphad. 2015. Vol. 51. P. 193–201. https://doi.org/: 10.1016/j.calphad.2015.09.007

2. Mechanical properties of  $Nb_{25}Mo_{25}Ta_{25}W_{25}$  and  $V_{20}Nb_{20}Mo_{20}Ta_{20}W_{20}$  refractory high entropy alloys / O. N. Senkov, G. B. Wilks, J. M. Scott, D. B. Miracle // Intermetallics. 2011. Vol 19(5). P. 698–706. https://doi.org/:10.1016/j.intermet.2011.01.004

3. Thermal stability and performance of NbSiTaTiZr high-entropy alloy Barrier for Copper metallization / M. H. Tsai, C. W. Wang, C. W. Tsai, W. J. Shen, J. W. Yeh, J. Y. Gan [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. 2011. Vol. 158(11). P. H1161. https://doi.org/10.1149/ 2.056111jes

4. Tsai K. Y., Tsai M. H., Yeh J. W. Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys // Acta Materialia. 2013. Vol. 61(13). P. 4887–4897. https://doi.org/10.1016/j.actamat. 2013.04.058

5. Interdiffusion in the FCC-structured Al-Co-Cr-Fe-Ni high entropy alloys: Experimental studies and numerical simulations / J. Dabrowa, W. Kucza, G. Cieslak, T. Kulik, M. Danielewski, J. W. Yeh // Journal of Alloys and Compounds. 2016. Vol. 674. P. 455–462. https://doi.org/ 10.1016/j.jall-com.2016.03.046

6. Kulkarni K., Pratap G. Investigations of quaternary interdiffusion in a constituent system of high entropy alloys // AIP Advances. 2015. Vol. 5(9). P. 97–162. https://doi.org/10.1063/1.4931806

7. An understanding of high entropy alloys from phase diagram calculations / F. Zhang, C. Zhang, S. Chen, J. Zhu, W. Cao, U. R. Kattner // Calphad-computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. 2014. Vol. 45. P. 1–10. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2013.10.006

8. Lipnitskii A. G., Saveliev V. N. Development of n-body expansion interatomic potentials and its application for V // Computational Materials Science. 2016. Vol. 121. P. 67–78. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.04.008

9. 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. 2021. Vol. 1014. P. 012021-1. https://doi.org/ 10.1088/1757-899X/1014/1/012021

10. Angular dependent interatomic potential for Ti-V system for molecular dynamics simulations / A. I. Kartamyshev, A. G. Lipnitskii, A. O. Boev, I. V. Nelasov, V. N. Maksimenko, D. A. Aksyonov [et al.] // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. 2020. Vol. 28(5). P. 055010-0. https://doi.org/10.1088/0965-0393/ab8863

11. Prediction of the diffusion characteristics of the V-Cr system by molecular dynamics based on N-body interatomic potentials / V. N. Maksimenko, A. G. Lipnitskii, V. N. Saveliev, I. V. Nelasov, A. I. Kartamyshev // Computational Materials Science. 2021. Vol. 198. P. 110648-8. https://doi.org/ 10.1016/j.commatsci.2021.110648

12. 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. https://doi.org/10.20310/1810-0198-2017-22-1-45-55

13. 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. 2021. Vol.1014. P. 012022-2. https://doi.org/10.1088/1757-899X/1014/1/012022

14. The N-body interatomic potential for molecular dynamics simulations of diffusion in tungsten / V. N. Maksimenko, A. G. Lipnitskii, A. I. Kartamyshev, D. O. Poletaev, Yu. R. Kolobov // Computational Materials Science. 2022. Vol. 202. P. 110962. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110962

15. 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. 2021. Vol. 1014. P. 012022\_2. https://doi.org/10.1088/1757-899X/1014/1/012022

16. The N-body interatomic potentials for molecular dynamics simulations of diffusion in C15 Cr<sub>2</sub>Ta Laves phase / D. O. Poletaev, A. G. Lipnitskii, V. N. Maksimenko, Y. R. Kolobov, A. G. Beresnev, M. S. Gusakov // Computational Materials Science. 2023. Vol. 216. P. 111841-1. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111841

17. Kresse G., Furthmuller J. Efficient iterative schemes forab initiototal-energy calculations using a plane-wave basis set // Physical Review B. 1996. Vol. 54, no. 16. P. 11169-86. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169.

18. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Physical Review Letters. 1996. Vol. 77, no. 18. P. 3865–8. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett. 77.3865.

19. Blochl P. E. Projector augmented-wave method // Physical Review B. 1994. Vol. 50, no. 24. P. 17953–79. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953

20. Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics // Journal of Computational Physics. 1995. Vol. 117, no. 1. P. 1–19. https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039

21. Smith J. F., Carlson O. N. The Ta-V (Tantalum-Vanadium) system // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1983. Vol. 4, no. 3. P. 284–9. https://doi.org/10.1007/BF02868668

22. Baen S. R., Duwez P. Constitution of Iron-Chromium-Molybdenum alloys at 1200F // JOM. 1951. Vol. 3, no. 4. P. 331–5. https://doi.org/10.1007/BF03397314

23. Trzebiatowski W., Ploszek H., Lobzowski J. X-Ray analysis of chromium-molybdenum and chromium-tungsten alloys // Analytical Chemistry. 1947. Vol. 19, no. 2. P. 93–95. https://doi.org/ 10.1021/ac60002a006

24. Buckle H. Aufbau und mikroharte der zwei- und dreisto-systeme der metalle Niob, Tantal, Molybdan und Wolfram // International Journal of Materials Research. 1946. Vol. 37. P. 53–56. https://doi.org/10.1515/ijmr-1946-371-211

25. Geach G. A., Summers-Smith D. The alloys of Molybdenum and Tantalum // J. Inst. Metals. 1951. Vol. 80. P. 143–146.

26. Krishnan R, Garg SP, Krishnamurthy N. The Tantalum – Tungsten system // J. Alloy Phase Diagrams. 1987. Vol. 3, no. 1. P. 1–3.

### References

1. Zhang B., Gao M.C., Zhang Y., Guo S.M. Senary refractory high-entropy alloy CrMoNbTaVW. *Calphad*. 2015;51:193–201. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2015.09.007

2. Senkov O.N., Wilks G.B., Scott J.M., Miracle D.B. Mechanical properties of  $Nb_{25}Mo_{25}Ta_{25}W_{25}$ and  $V_{20}Nb_{20}Mo_{20}Ta_{20}W_{20}$  refractory high entropy alloys. *Intermetallics*. 2011;19(5):698–706. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.01.004

3. Tsai M.H., Wang C.W., Tsai C.W., Shen W.J., Yeh J.W., Gan J.Y., et al. Thermal stability and performance of NbSiTaTiZr high-entropy alloy barrier for copper metallization. *Journal of The Electrochemical Society*. 2011;158(11):H1161. https://doi.org/10.1149/2.056111jes

4. Tsai K.Y., Tsai M.H., Yeh J.W. Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys. *Acta Materialia*. 2013;61(13):4887–4897. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.04.058

5. Dabrowa J., Kucza W., Cieslak G., Kulik T., Danielewski M., Yeh J.W. Interdiffusion in the FCC-structured Al-Co-Cr-Fe-Ni high entropy alloys: Experimental studies and numerical simulations. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;674:455–62. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.03.046

6. Kulkarni K., Pratap G. Investigations of quaternary interdiffusion in a constituent system of high entropy alloys. *AIP Advances*. 2015;5(9):97–162. https://doi.org/10.1063/1.4931806

7. Zhang F., Zhang C., Chen S., Zhu J., Cao W., Kattner U.R. An understanding of high entropy alloys from phase diagram calculations. *Calphad-computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 2014;45:1–10. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2013.10.006

8. Lipnitskii A.G., Saveliev V.N. Development of n-body expansion interatomic potentials and its application for V. *Computational Materials Science*. 2016;121:67–78. https://doi.org/10.1016/j.commatsci. 2016.04.008

9. 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 V<sub>90</sub>W<sub>10</sub> alloys. *IOP conference series*. 2021;1014:012021–1. https://doi.org/10.1088/1757-899X/1014/1/012021

10. Kartamyshev A.I., Lipnitskii A.G., Boev A.O., Nelasov I.V., Maksimenko V.N., Aksyonov D.A., et al. Angular dependent interatomic potential for Ti–V system for molecular dynamics simulations. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2020;28(5):055010–0. https://doi.org/10.1088/0965-0393/ab8863

11. 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;198:110648-8. https://doi.org/10.1016/j.com-matsci.2021.110648

12. Savelyev V.N., Lipnitsky A.G. New potentials of interatomic interactions for modeling refractory BCC metals: Nb, Mo, Ta and W. *Vestnik rossijskih universitetov. Matematika = Bulletin of Russian Universities. Mathematics.* 2017;22(1):45–55. (in Russ.) https://doi.org/10.20310/1810-0198-2017-22-1-45-55

13. 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*. 2021;1014:012022–2. https://doi.org/ 0.1088/1757-899X/1014/1/012022

14. Maksimenko V.N., Lipnitskii A.G., Kartamyshev A.I., Poletaev D.O., Kolobov Y.R. The N-body interatomic potential for molecular dynamics simulations of diffusion in tungsten. *Computational Materials Science*. 2022;202:110962. https://doi.org/ 10.1016/j.commatsci.2021.110962

15. 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*. 2021;1014:012022–2. https://doi.org/10.1088/1757-899X/1014/1/012022

16. Poletaev D.O., Lipnitskii A.G., Maksimenko V.N., Kolobov Y.R., Beresnev A.G., Gusakov M.S. The N-body interatomic potentials for molecular dynamics simulations of diffusion in C15 Cr<sub>2</sub>Ta Laves phase. *Computational Materials Science*. 2023;216:111841–1. https://doi.org/10.1016/j.com-matsci.2022.111841

17. Kresse G., Furthmuller J. Efficient iterative schemes forab initiototal-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*. 1996;54(16):11169–86. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169

18. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*. 1996;77(18):3865–8. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865

19. Blochl P.E. Projector augmented-wave method. *Physical Review B*. 1994;50(24):17953–79. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.17953

20. Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*. 1995;117(1):1–19. https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039

21. Smith J.F., Carlson O.N. The Ta-V (Tantalum-Vanadium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1983;4(3):284–9. https://doi.org/10.1007/BF02868668

22. Baen S.R., Duwez P. Constitution of Iron-Chromium-Molybdenum alloys at 1200F. *JOM*. 1951;3(4):331–5. https://doi.org/10.1007/BF03397314

23. Trzebiatowski W., Ploszek H., Lobzowski J. X-Ray Analysis of Chromium-Molybdenum and Chromium-Tungsten alloys. *Analytical Chemistry*. 1947;19(2):93–95. https://doi.org/10.1021/ac60002a006

24. Buckle H. Aufbau und mikroharte der zwei- und dreisto-systeme der Metalle Niob, Tantal, Molybdan und Wolfram. *International Journal of Materials Research*. 1946;37:53–56. https://doi.org/ 10.1515/ijmr-1946-371-211

25. Geach G.A., Summers-Smith D. The alloys of Molybdenum and Tantalum. J. Inst. Metals. 1951;80:143–146.

26. Krishnan R., Garg S.P., Krishnamurthy N. The Tantalum-Tungsten system. J. Alloy Phase Diagrams. 1987;3(1):1–3.

# Информация об авторах / Information about the Authors

### Максименко Вячеслав Николаевич,

младший научный сотрудник, ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка, Российская Федерация, e-mail: maksimenko.vya.nik@gmail.com, ORCID: 0009-0003-7981-7741

**Липницкий Алексей Геннадьевич**, доктор физико-математических наук, профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологий, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, г. Белгород, Российская Федерация, e-mail: lipnitskii@bsu.edu.ru, ORCID: 0000-0003-1404-201X

### Малай Николай Владимирович,

доктор, физико-математических наук, профессор кафедры теоретической и экспериментальной физики, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, г. Белгород, Российская Федерация, e-mail: malay@bsu.edu.ru, ORCID: 0000-0003-3400-5371

### Емельянов Виктор Михайлович, доктор

технических наук, профессор, главный научный сотрудник кафедры дизайна и индустрии моды, Юго-Западный государственный университет, г. Курск, Российская Федерация, e-mail: vmemelianov@yandex.ru, ORCID: 0000-0001-6009-1627 Vyacheslav N. Maksimenko, Research Assistant, The Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russian Federation, e-mail: maksimenko.vya.nik@gmail.com, ORCID: 0009-0003-7981-7741

Alexey G. Lipnitskii, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor of the Department of Nanomaterials and Nanotechnology, Belgorod State National Research University, Belgorod, Russian Federation, e-mail: lipnitskii@bsu.edu.ru, ORCID: 0000-0003-1404-201X

Nikolay V. Malai, Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Professor of the Department of Theoretical and Experimental Physics, Belgorod State National Research University, Belgorod, Russian Federation, e-mail: malay@.bsu.edu.ru, ORCID: 0000-0003-3400-5371

Viktor M. Yemelyanov, Doctor of Sciences (Engineering), Professor, Chief Researcher of the Department of Design and Fashion Industry, Southwest State University, Kursk, Russian Federation, e-mail: vmemelianov@yandex.ru, ORCID: 0000-0001-6009-1627