

На правах рукописи

Костюченко Татьяна Сергеевна

**Исследование многокомпонентных сплавов при
помощи машинно обучаемых потенциалов**

Специальность 02.00.04 —
Физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Москва — 2021

Работа выполнена в автономной некоммерческой образовательной организации высшего образования «Сколковский институт науки и технологий» (Сколтех) на базе центра энергетических технологий

Научный руководитель: **Шапеев Александр Васильевич**

кандидат физико-математических наук, автономная некоммерческая образовательная организация высшего профессионального образования «Сколковский институт науки и технологий», доцент

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Объединенный институт высоких температур» РАН

Защита состоится DD mmmmmmmm YYYY г. в XX часов на заседании диссертационного совета ФЭФМ 02.00.04 на базе Московского физико-технического института (НИУ) по адресу: 141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский переулок, 9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Московского физико-технического института (НИУ) Название библиотеки.

Автореферат разослан DD mmmmmmmm YYYY года.

Ученый секретарь

диссертационного совета

ФЭФМ 02.00.04, к. ф.-м. наук

Токунов Юрий Матвеевич

Общая характеристика работы

Актуальность и степень разработанности темы исследования.

В современной индустрии актуальна задача поиска и дизайна материалов с заданными механическими свойствами. Уже многие годы широко применяются технологии легирования для повышения коррозионной стойкости и улучшения механических свойств сплавов. Многие применяемые в промышленности сплавы, например, представляют собой комплексные соединения на основе железа. Технологии изготовления этих сплавов и навыки контроля их свойств путем добавления допирующих элементов давно являются предметом исследований в области материаловедения и продолжают развиваться [1], в то время как изучение пространства многокомпонентных материалов с высокими концентрациями компонентов оставалось сложной и ресурсозатратной задачей. Однако сейчас в интересах индустрии на передний план выходят такие многокомпонентные материалы как супер-сплавы на основе никеля [2], композиционные сплавы (Compositionally Complex Alloys) [3] и высокоэнтропийные сплавы [4; 5]. Эти материалы, несмотря на сложность состава, зачастую легки в приготовлении и обладают высокой прочностью, пластичностью и отличаются жаропрочностью. Они являются перспективными конструкционными материалами. Часто, несмотря на сложный состав, такие сплавы обладают простой геометрической структурой, которая благодаря разнообразию химического состава приобретает стабильность: за счёт различия в размерах атомов, находящихся в узлах кристаллической решетки, возникают локальные напряжения, которые в свою очередь приводят к повышению барьера миграции атомов и как следствие к замедлению диффузионных процессов. Таким образом замедляется движение дислокаций, границ зерен, скорость и возможность образования пор, что приводит к более высокой устойчивости сплава [6]. Такие сплавы обладают также высокой радиационной стойкостью, поэтому в частности их рассматривают как перспективный материал для изготовления корпусов атомных реакторов [4].

Перед началом использования новых материалов в промышленности, а также при поиске новых материалов проводятся сотни экспериментов с целью изучения свойств материалов. Необходимы знания о рабочих температурах, прочности, пластичности, структуре, фазовых переходах, диффузии

онных процессах. Для традиционных сплавов (на основе одного компонента) существует набор экспериментальных методов, позволяющих изучить практически все необходимые для промышленной эксплуатации свойства [2; 7].

Иначе обстоит ситуация в области исследования многокомпонентных сплавов с варьирующимся составом и концентрациями. Исследование большого диапазона концентраций и различных составов требует много времени и ресурсов, а из-за низкой скорости диффузионных процессов длительность экспериментов существенно увеличивается. Поэтому в последние десятилетия численные методы моделирования стали неотъемлемой частью исследования свойств и структуры материалов. Современные методы моделирования включают в себя расчеты на уровне электронной структуры материалов (квантово-механические первопринципные методы), атомистическое моделирование [8], исследование динамики дефектов [9—12] и даже построение фазовых диаграмм [13]. В области атомистического моделирования к числу наиболее точных относят первопринципные квантово-механические методы, такие как теория функционала плотности (ТФП) [6; 14].

В то же время первопринципные методы являются вычислительно затратными, а их эффективность падает с увеличением размеров моделируемой суперячейки. Поэтому, для эффективного моделирования в масштабах сравнимых с экспериментом, активно разрабатываются аппроксимирующие модели межатомного взаимодействия, основанные на квантово-механических расчетах. К числу таких моделей можно, например, отнести метод погруженного атома (Embedded atom model, EAM) [15] и его модификации [16—19], метод кластерного разложения (Cluster-expansion approach, CE)[20], методы возмущений в квантовой механике [21; 22].

Задача моделирования многокомпонентных материалов осложняется необходимостью описания многочастичного взаимодействия атомов различных химических элементов. Эффективность и точность указанных выше методов (EAM, CE) в значительной мере зависит от числа компонентов в сплаве. Поэтому для исследования многокомпонентных материалов разрабатываются качественно новые модели взаимодействия. На данный момент активное развитие получили такие машиннообучаемые потенциалы, как искусственные нейронные сети (Artificial neural networks, ANN). В частности, для задачи исследования многокомпонентных сплавов были разработаны такие машинно-

обучаемые потенциалы, как МТР (Moment Tensor Potential, машиннообучаемый потенциал на основе моментов инерции атомных окружений) [23] и LRP (Low-rank potentials, малоранговые потенциалы) [24]. Первые предназначены для предсказания энергии атомных систем на основе локальных атомных окружений с учетом позиций соседних атомов и их химических типов, а в случае mМТР (magnetic Moment Tensor Potential, магнитный машиннообучаемый потенциал) также учитывается магнитный момент соседних атомов [25]. В основном эти потенциалы применяются в качестве моделей межатомного взаимодействия в методе молекулярной динамики, однако легко могут быть применены в других методологиях. Важным преимуществом МТР потенциалов является метод «активного обучения», который позволяет значительно повысить точность потенциалов не прибегая к большому числу дополнительных квантово-механических расчетов [26].

LRP потенциалы представляют собой так называемую модель «на решетке» и используются для описания межатомного взаимодействия, при исследовании например методом Монте-Карло [27]. Данная модель предсказывает энергию атомных конфигураций на основе химического состава атомных окружений в фиксированной (определенной) кристаллической решетке, что позволяет значительно сократить число предварительных квантово-механических вычислений по сравнению со случаем МТР потенциалов. Для данного класса потенциалов была разработана методология активного обучения, которая также позволяет эффективно повысить точность потенциалов. LRP потенциалы были разработаны непосредственно для исследования многокомпонентных систем в силу того, что их стабильность определяется энтропией смешения и степенью упорядоченности в системе (наличием ближнего химического порядка).

Целью данной работы является разработка эффективной методологии для исследования свойств многокомпонентных сплавов на основе LRP потенциалов, используемых в качестве модели межатомного взаимодействия при моделировании методом Монте-Карло.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Реализовать код, выполняющий поиск оптимальных параметров потенциала LRP на основе обучающей выборки для систем с различными кристаллическими решётками.
2. Реализовать код, выполняющий моделирование многокомпонентных атомных систем каноническим методом Монте-Карло на основе потенциалов LRP для систем с различными кристаллическими решетками.
3. Апробировать модель на примере исследования стабильности и ближнего порядка в эквиатомном сплаве NbMoTaW с ОЦК кристаллической решёткой.
4. Применить методологию в исследовании ближнего порядка и фазовой стабильности в эквиатомном сплаве VCoNi с ГЦК кристаллической решёткой.
5. Исследование стабильности В2 фазы в жаропрочных многокомпонентных сплавах на примере эквиатомного сплава AlNbTiV с ОЦК кристаллической решёткой.
6. Разработать метод ёмкого хранения параметров потенциала в двоичной форме для ускорения вычислений с использованием LRP потенциала.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Разработана принципиально новая методология, впервые позволившая моделировать многокомпонентные сплавы с большой точностью: исследовать стабильность и ближний порядок при помощи машинно-обучаемой модели на решетке.
2. Разработан программный пакет реализующий моделирование атомистической системы на основе разработанной методологии с использованием канонического метода Монте-Карло.
3. Разработана методология активного обучения, позволяющая значительно повысить точность разработанной модели межатомного взаимодействия.
4. Доказана необходимость учета локальных деформаций кристаллической решетки при исследовании ближнего порядка на примере высокоэнтропийного сплава.

5. Доказана необходимость учета магнитных моментов при исследовании многокомпонентной системы с магнитными бинарными подсистемами.

Научная новизна:

1. Разработан потенциал межатомного взаимодействия «на решётке» для многокомпонентных сплавов с кристаллической структурой, представляющий собой функцию химических типов атомов в форме тензора с использованием разложения «тензорного произведения». На данный момент разработаны формы потенциала для моделирования систем с ОЦК и ГЦК кристаллическими решётками.
2. Впервые была построена модель межатомного взаимодействия для высокоэнтропийного четырехкомпонентного сплава с отклонением от квантово-механических расчетов, составившим несколько миллиэлектронвольт, при обучении модели на наборе из менее чем 300 атомных конфигураций.
3. Впервые был исследован механизм образования ближнего порядка в эквивалентном высокоэнтропийном сплаве NbMoTaW с ОЦК кристаллической решёткой.
4. Впервые был численно исследован и установлен ближний порядок в магнитном эквивалентном сплаве VCoNi с ГЦК кристаллической решёткой.
5. Проведено исследование влияния образования ближнего химического порядка на механические свойства сплава.
6. Проведено исследование стабильности и механизма образования B2 фазы в жаропрочном высокоэнтропийном сплаве AlNbTiV с ОЦК кристаллической решёткой.
7. Было выполнено оригинальное исследование многокомпонентных сплавов с использованием канонического метода Монте-Карло на основе машинно-обучаемого потенциала, позволяющего исследовать фазовый переход «порядок-беспорядок», а также исследовать образование ближнего порядка в многокомпонентных сплавах.

Практическая значимость Разработанная методология уже активно используется в промышленных проектах с целью поиска новых конструкционных материалов, например, для корпусов атомных реакторов. На базе

модели межатомного взаимодействия на решетке исследуется стабильность многокомпонентных сплавов и их диффузионные свойства. Важно подчеркнуть, что предложенная модель, не уступает мировым аналогам в точности и эффективности, а в случае исследования высокоэнтропийных сплавов даже превосходит аналоги. Методология разработанная на основе описываемой в работе модели представляет особую ценность для задач дизайна материалов (поиска материалов с заданными свойствами).

Достоверность полученных результатов обеспечивается подробным исследованием современного положения результатов и их новизны в области численного исследования материалов. Итоги представленного исследования согласуются с результатами экспериментальных работ и численными исследованиями ведущих научных групп в области исследования материалов. Результаты диссертации опубликованы в ведущих научных изданиях.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на:

1. Investigation of phase stability in high-entropy alloys with the use of machine-learning interatomic potentials Kostiuhenko T., Shapeev A., Körmann F., Neugebauer J. DPG Spring Meeting, Metal and Material Physics Division, Regensburg, Germany, April 2019.
2. On-lattice interatomic potentials application Kostiuhenko T., Shapeev A., Körmann F., Neugebauer J Application of Machine-Learning Interatomic Potentials in Materials Design, Russia, Moscow, Skolkovo Institute of Science and Technology, June 2019.
3. Investigations of order-disorder phase transitions in High entropy alloys with the use of machine-learning interatomic potentials Kostiuhenko T., Shapeev A., Körmann F., Neugebauer J. Hands-on DFT and beyond: high-throughput screening and big-data analytics, towards exascale computational materials science, University of Barcelona, Barcelona, Spain, 26 August – 6 September, 2019.
4. Investigation of multicomponent alloys using machine-learning interatomic potentials Kostiuhenko T., Shapeev A. The 61st MIPT Russian Scientific Conference, Moscow, Russia, November 2018.
5. High-entropy alloys investigation using machine-learning potentials Kostiuhenko T., Shapeev A., Körmann F., Neugebauer J. The 9th

international conference on Multiscale Materials Modeling, Japan, Osaka, October 2018.

6. Application of machine-learning potentials to high-entropy alloys investigation Kostiuchenko T., Shapeev A. International Conference on Computer Simulation in Physics and beyond, Moscow, Russia, September 2018.

Личный вклад. Автор принимал активное участие в разработке модели межатомного машинно-обучаемого малорангового потенциала на решётке (LRP), а также в разработке методологии исследования многокомпонентных сплавов на основе этой модели. Автор разработал алгоритм и код для подбора параметров потенциала (обучения модели) и активного обучения. Разработал код для применения потенциала при моделировании атомистических систем методом канонического Монте-Карло. Принимал участие в апробации методологии, а именно в вычислительных экспериментах по исследованию стабильности материалов, а также обработке и анализу полученных данных и подготовке публикаций по результатам исследования.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 3 печатных изданиях с квартилем Q1, входящих в базы данных Scopus и Web of Science:

1. Kostiuchenko T.S., Körmann F., Neugebauer J., Shapeev A. V. Impact of lattice relaxations on phase transitions in a high-entropy alloy studied by machine-learning potentials. // npj Computational Materials. — 2019. — т. 5(1). — с. 55.
2. Kostiuchenko T.S., Ruban A. V., Neugebauer J., Shapeev A.V., Körmann F. Short-range order in face-centered cubic VCoNi alloys. // Physical Review Materials. — 2020. — т. 4(11). — с. 113802.
3. Körmann F., Kostiuchenko T.S., Shapeev A.V., Neugebauer J. B2 ordering in body-centered-cubic AlNbTiV refractory high-entropy alloys. // Physical Review Materials — 2021. — т. 5(5). — с. 053803.

Содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность представленных исследований, которые были проведены в ходе данной диссертационной работы, приводится исследование текущего положения задачи в научной области, а также

обзор научной литературы по изучаемой проблеме, формулируется цель и задачи работы, сформулированы научная новизна и практическая значимость представляемой работы.

Первая глава посвящена описанию особенностей исследования многокомпонентных материалов. Описаны современные методы исследования материалов и проведена оценка их эффективности применительно к поставленной задаче. Данная глава также содержит описание основных методов численного исследования и обоснование их применения в данной работе, среди них: канонический метод Монте-Карло, малоранговые потенциалы на решётке (разработанные в ходе представленной работы), теория функционала плотности. Описание используемых методов включает обоснование выбора параметров и псевдопотенциалов для расчёта свойств многокомпонентных материалов. Приведено подробное описание функционала и метода активного обучения малорангового потенциала на решётке. Обучение потенциала подразумевает под собой нахождение его параметров в ходе решения задачи минимизации следующего вида:

$$\frac{1}{K} \sum_{k=1}^K \left| E(\sigma^{(k)}) - E^{\text{qm}}(\sigma^{(k)}) \right|^2,$$

где $\sigma^{(k)}$ атомные конфигурации, общее число которых в обучающей выборке K . $E(\sigma^{(k)})$ и $E^{\text{qm}}(\sigma^{(k)})$ это энергии конфигурации $\sigma^{(k)}$ предсказываемая малоранговым потенциалом и рассчитанная на основе квантово-механических расчётов соответственно.

Можно сделать выводы, что в силу того, что диффузионные процессы медленно протекают в многокомпонентных сплавах, в частности в высокоэнтропийных, то оптимальным методом исследования их стабильности является канонический метод Монте-Карло. В свою очередь данный класс методов требует наличия эффективной модели межатомного взаимодействия. Общепринятые модели, такие как метод кластерного разложения (cluster expansion method) становятся менее эффективными при увеличении числа компонент в описываемой системе. Поэтому на данный момент активно ведется разработка новых моделей, позволяющих построить точную аппроксимацию квантово-механической энергии атомных систем при сравнительно небольшом числе ресурсозатратных квантово-механических расчётов. В данной работе был

разработан малоранговый потенциал на решётке, позволяющий описывать энергию соответствующих атомных систем с точностью порядка нескольких мэВ в расчёте на атом. Представленная модель также позволяет учитывать локальные деформации кристаллической решётки, что крайне важно при исследовании многокомпонентных сплавов, для которых характерны значительные локальные напряжения.

Вторая глава посвящена методологии построения малоранговых потенциалов на решётке, разработанной в ходе данной работы. Основные этапы обучения потенциала на решётке приведены на рис. 1.

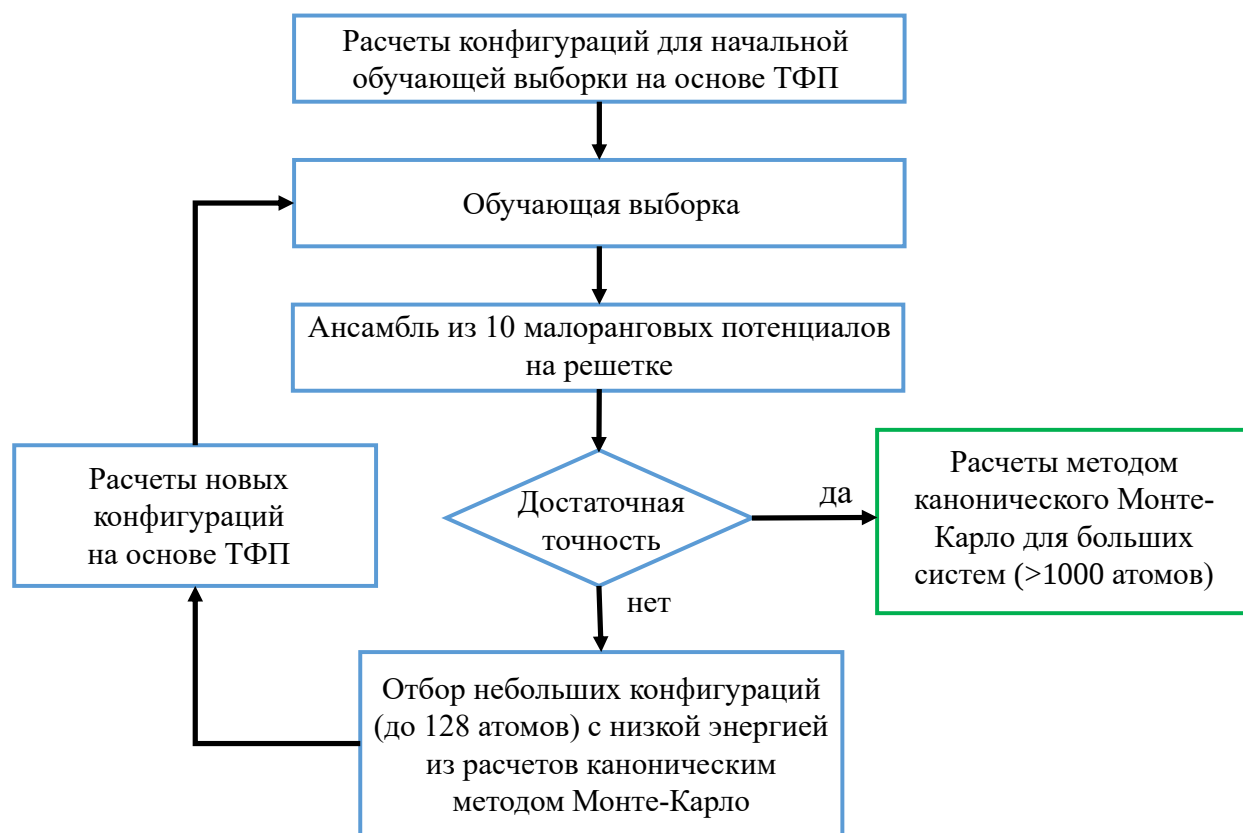


Рис. 1 — Алгоритм обучения малорангового потенциала на решетке, LRP, для исследования многокомпонентных атомных систем

Процесс обучения потенциала начинается с подготовки обучающей выборки, состоящей из небольших атомных конфигураций (до 200 атомов) и соответствующих им квантово-механических энергий. Обычно обучающая выборка насчитывает порядка 200–300 конфигураций. Далее происходит обучение ансамбля потенциалов и оценка их точности. Для повышения точности потенциалов предлагается цикл расчётов на основе, которого из симуляции

методом канонического Монте-Карло добиваются новые атомные конфигурации, для которых рассчитывается квантово-механическая энергия, после чего конфигурации добавляются в обучающую и валидационную выборки для нового ансамбля потенциалов.

Предложенный метод позволяет за 2–3 итерации обучения добиться точности воспроизведения квантово-механических расчётов в несколько мэВ в расчёте на атом. Последнее говорит о том, что малоранговые потенциалы на решётке не уступают в точности и эффективности уже существующим моделям на решётке.

Третья глава посвящена исследованию влияния локальных деформаций на фазовые переходы типа порядок-беспорядок на примере сплава NbMoTaW. Одной из главных задач данного исследования было сравнение представленной методологии с методом обобщённых возмущений, использованном в работе [28] и основанном на статических квантово-механических расчётах без учёта локальных деформаций кристаллической решётки. Сравнение температурных зависимостей удельной теплоёмкости (см. рис. 3) показало, что качественно результаты совпадают: по мере понижения температуры наблюдается образование $B2(\text{Mo}, \text{W}; \text{Ta}, \text{Nb})$ -фазы, а затем распад на бинарные фазы $B2(\text{Mo}, \text{Ta})$ и $B32(\text{Nb}, \text{W})$, однако температуры фазовых переходов в случае малорангового потенциала на решётке примерно на 200 К ниже.

В свою очередь учёт локальных деформаций при обучении малоранговых потенциалов на решётке (см. рис. 2) показал, что атомная конфигурация также претерпевает два фазовых перехода по мере понижения температуры, однако при температурах порядка комнатной. Более того несмотря на локальное упорядочение в структуре, она остаётся гомогенной. Изменение в поведении температурных зависимостей при учёте локальных релаксаций также согласуется с результатами исследования ближнего химического порядка Уоррена-Коули [29].

Таким образом впервые был предложен новый подход для исследования многокомпонентных материалов, основанный на малоранговых потенциалах с применением расчётов на основе теории функционала плотности. На примере эквиатомной системы Nb-Mo-Ta-W была продемонстрирована важность учёта локальных деформаций кристаллической решётки при исследова-

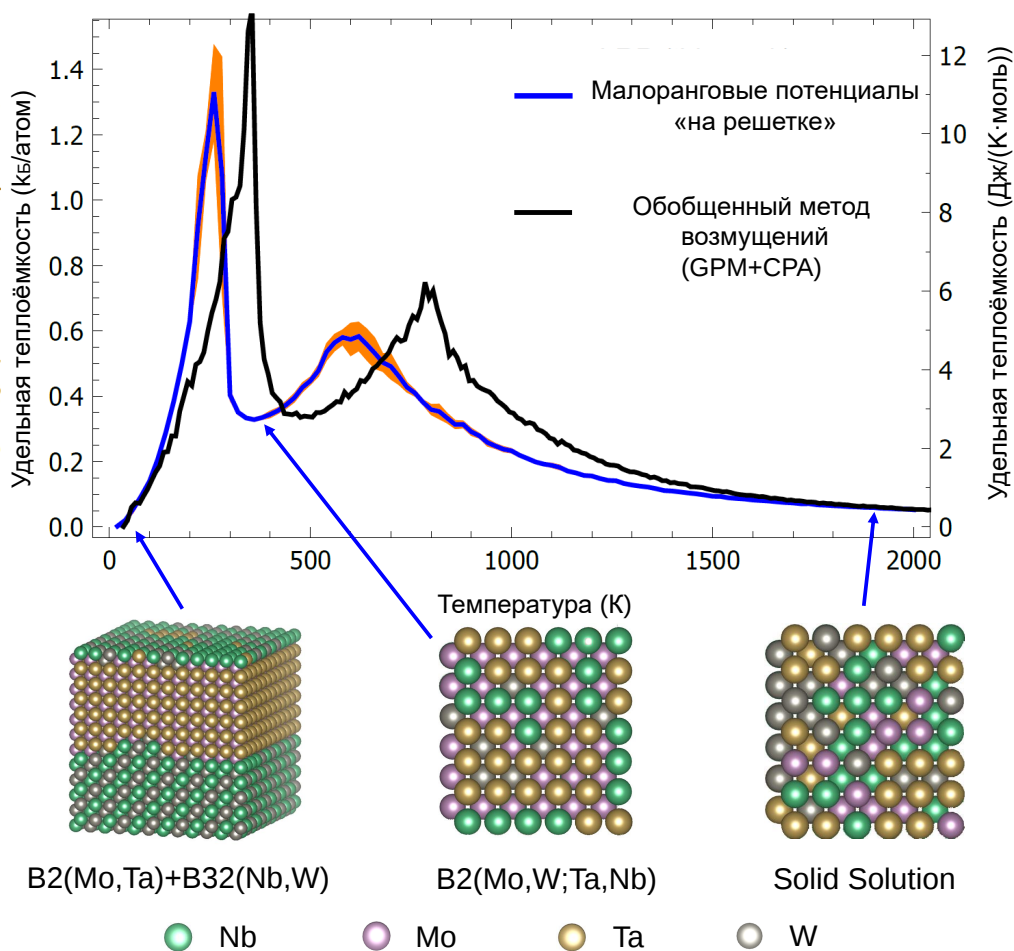


Рис. 2 — Температурная зависимость удельной теплоёмкости при фиксированном положении атомов в узлах кристаллической решётки, построенная для валидации предложенного алгоритма. Синяя линия соответствует среднему значению по ансамблю потенциалов. Область оранжевого цвета представляет среднеквадратичное отклонение результатов при каждой температуре. Потенциалы предсказывают энергию статических конфигураций. Результаты представлены для эквимоллярных систем размера $12 \times 12 \times 12$. Чёрная линия представляет результаты работы [28]. Структуры слева направо соответствуют низкоэнергетическим структурам при 20 K, слоистой структуре при температуре 360 K и идеальному твёрдому раствору при высоких температурах

нии стабильности твёрдого раствора. Предложенная методология позволяет эффективно исследовать многокомпонентные системы (в том числе высоко-энтропийные сплавы) во всём диапазоне температур, а также расширит возможности для дизайна новых материалов.

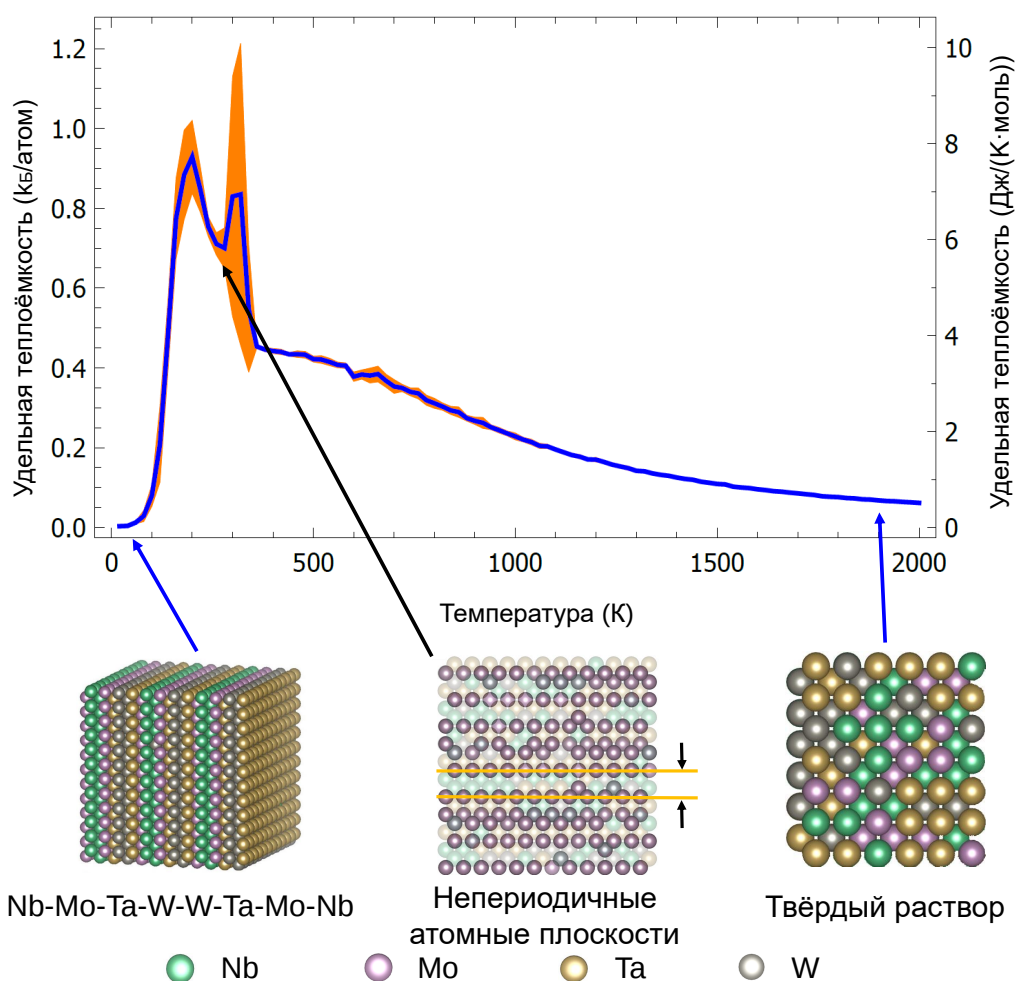


Рис. 3 — Температурная зависимость удельной теплоёмкости. Синяя линия соответствует среднему значению по ансамблю потенциалов. Потенциалы предсказывают энергию конфигураций с учётом локальных деформаций. Результаты представлены для эквимольярных систем размера $12 \times 12 \times 12$ периодов кристаллической решётки. Структуры слева направо соответствуют низкоэнергетическим структурам при 20 К, полу-упорядоченной структуре при температуре 240 К с непериодическими атомными плоскостями и идеальному твёрдому раствору при высоких температурах. В полу-упорядоченной структуре отображены атомы Mo, другие элементы обозначены полу-прозрачными и также образуют плоскости подобные атомным плоскостям Mo

Четвертая глава посвящена исследованию высокопрочного сплава VCoNi на основе предложенной методологии. Проведено исследование влияния учёта локальных деформаций кристаллической решётки, а также магнетизма в расчётах на фазовый переход порядок-беспорядок. Было показано, что учёт вышеуказанных составляющих критичен в случае эквиатомной си-

стемы VCoNi и приводит к понижению температуры фазового перехода почти на 800 К (см. рис. 4).

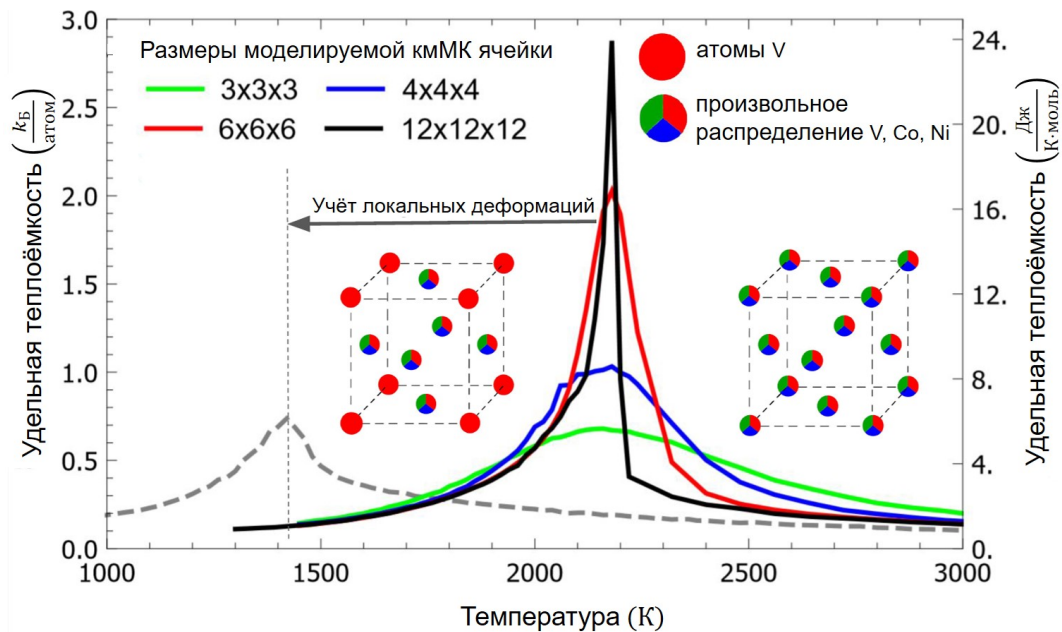


Рис. 4 — Температурная зависимость удельной теплоёмкости эквивалентной системы VCoNi с ГЦК кристаллической решёткой. Линии соответствуют среднему значению удельной теплоёмкости рассчитанной на основе ансамбля из 10 малоранговых потенциалов на решётке, LRP. Пунктирная линия соответствует ансамблю потенциалов, обученному на обучающей выборке, включающей конфигурации с максимальным размером $3 \times 3 \times 3$ в периодах кристаллической решётки с учётом локальных деформаций в ТФП расчётах (кММК для системы размера $12 \times 12 \times 12$, в периодах кристаллической решётки). Сплошные линии соответствуют ансамблю, обученному на обучающей выборке без учёта локальных деформаций кристаллической решётки. Расчёты производились каноническим методом Монте-Карло для систем размера $12 \times 12 \times 12$, $6 \times 6 \times 6$, $4 \times 4 \times 4$ и $3 \times 3 \times 3$ в периодах кристаллической решётки

Был исследован ближний химический порядок, образующийся в результате фазового перехода: образуется структура типа M3V, где одна из подрешёток гранецентрированной кубической структуры полностью оккупирована атомами ванадия, а в других трёх неупорядоченный раствор остальных составляющих сплава, как схематично изображено на рис. 4.

Образование данного порядка согласуется с результатами расчётов параметров Уоррена-Коули, представленными на рис. 5 а) и рис. 5 б): в первой

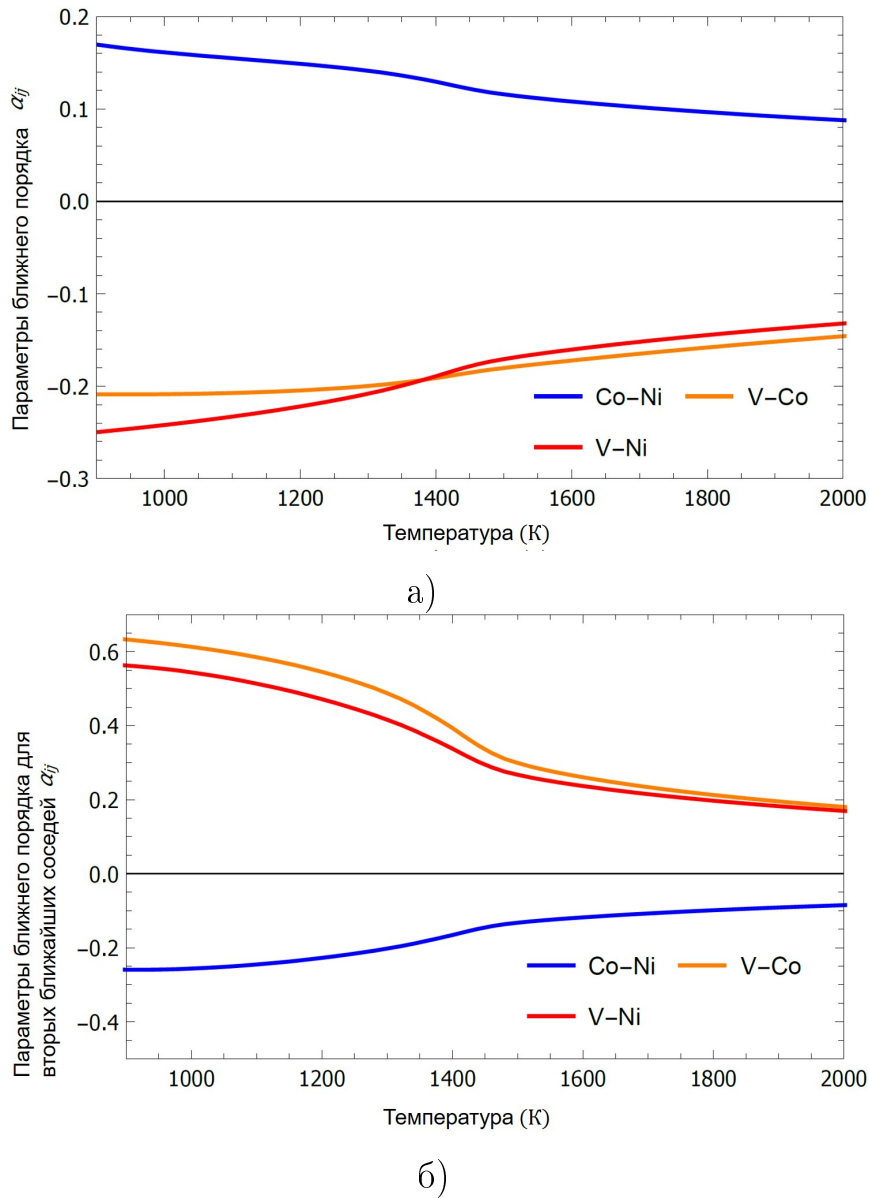


Рис. 5 — Температурная зависимость параметров ближнего порядка Уоррена-Коули для атомов-соседей из первой а) и второй б) координационной сфер

корреляционной сфере явно выражена тенденция к формированию пар V-Ni и V-Co, в то время как во второй наоборот, заметно чаще наблюдается пара Co-Ni.

Также был исследован вклад энергии релаксации и среднеквадратичное смещение атомов в зависимости от степени упорядоченности системы (см. рис. 6). Вклад энергии возрастает с ростом беспорядка в системе. Величина смещения атомов также возрастает с появлением беспорядка в системе. По итогам исследования можно заключить, что наличие ближнего химического порядка в системе незначительно влияет на механические свойства струк-

туры, однако может влиять на поведение дефектов в системе. Полученные результаты согласуются с экспериментальными исследованиями [30; 31], где наблюдалось образование κ -фазы $(\text{CoNi})_3\text{V}$.

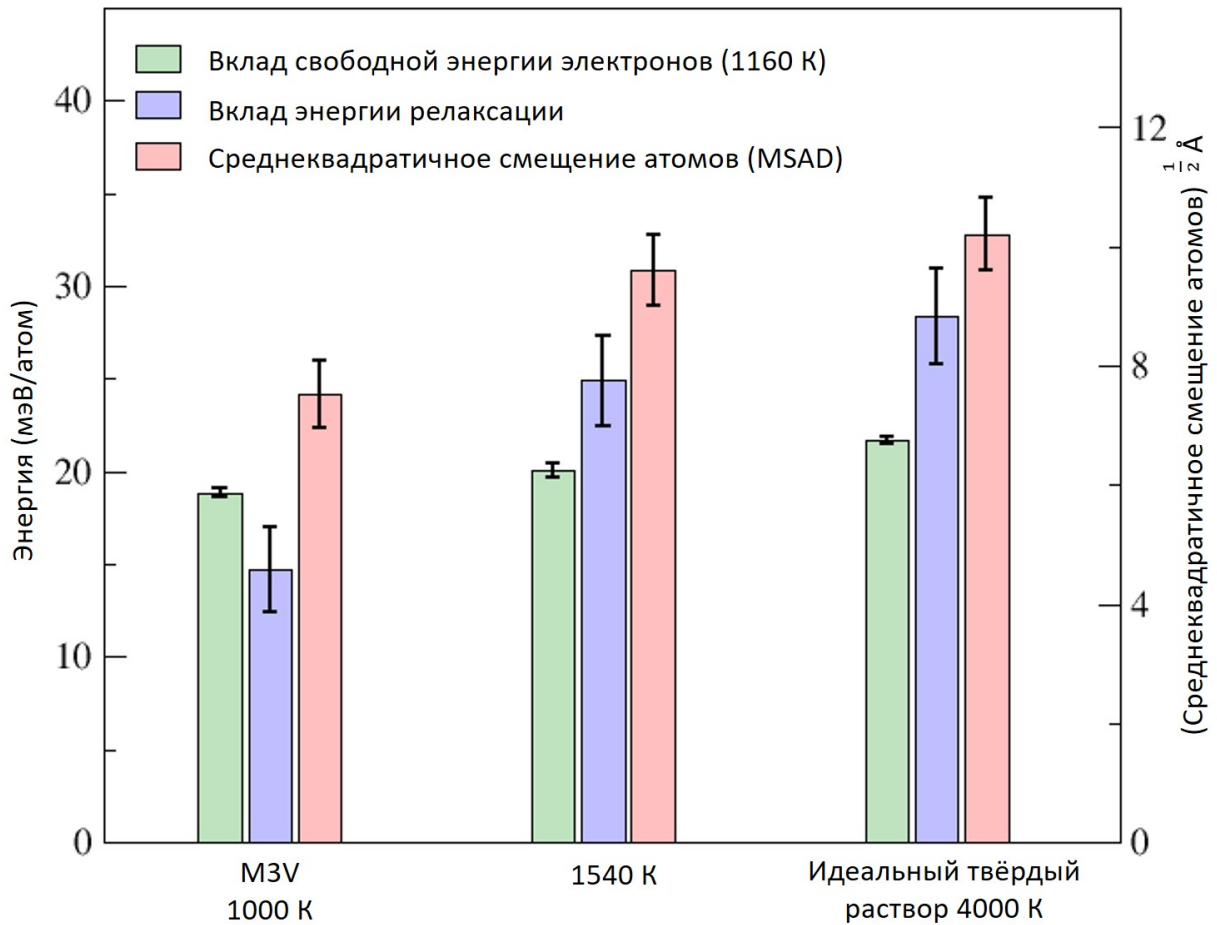


Рис. 6 — Вклад свободной энергии электронов при 1160 K соответствующий размытию Ферми 0.1 эВ (светло-зелёный). Вклад энергий релаксации (голубой). Среднеквадратичное смещение атомов (светло-красный). Расчёты проводились методом ТФП для атомных конфигураций размера $4 \times 4 \times 4$ в периодах кристаллической решётки (256 атомов), отобранных при расчёте методом канонического Монте-Карло для трёх температур: 1000 K (M3V фаза), 1540 K (непосредственно перед областью фазового перехода) и 4000 K (идеальный твёрдый раствор). Энергии релаксации и локальные деформации кристаллической решётки возрастают со степенью неупорядоченности в системе. Среднеквадратичное отклонение рассчитано с учётом усреднения по 10 различным конфигурациям для каждой из температур

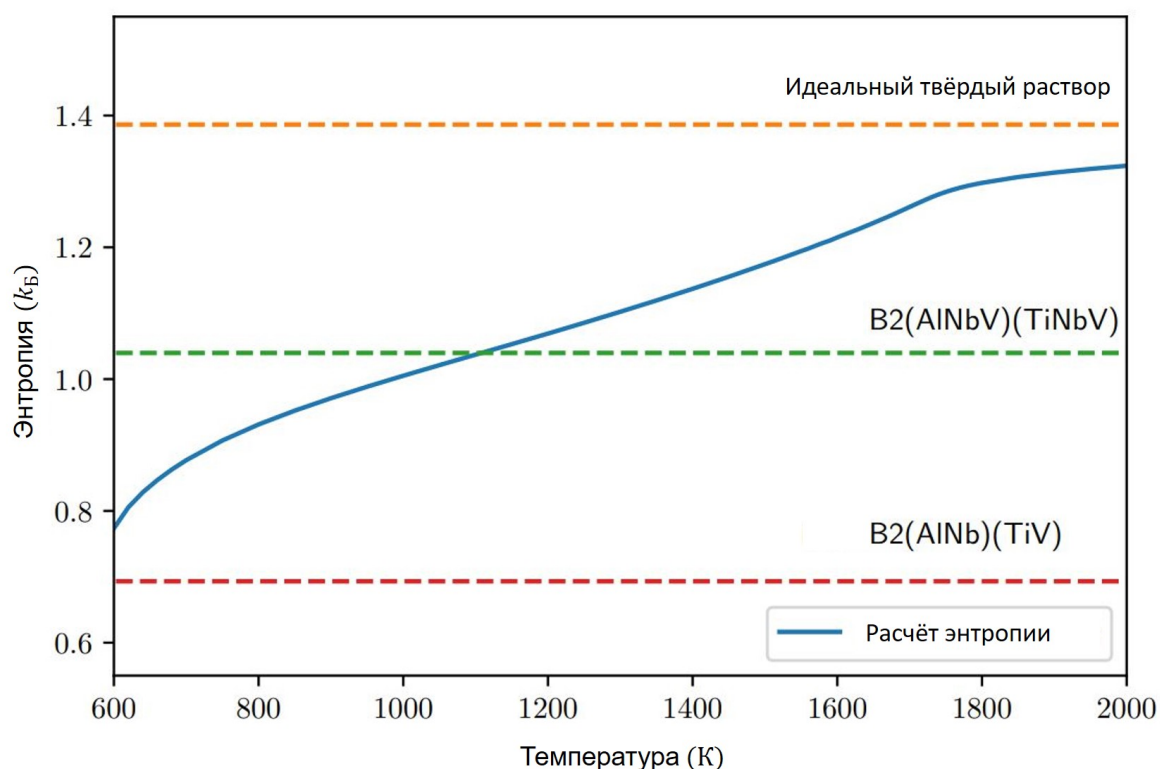


Рис. 7 — Конфигурационная энтропия в зависимости от температуры, полученная путем интегрирования удельной теплоемкости, полученной в ходе моделирования методом канонического Монте-Карло. Для сравнения указаны значения конфигурационной энтропии идеального неупорядоченного твердого раствора для фаз $B2(AlNbV)(TiNbV)$ и $B2(AlNb)(TiV)$. Вычисленная энтропия в большом диапазоне температур намного больше по сравнению с идеализированным случаем $B2(AlNb)(TiV)$ фазы

В **пятой главе** на примере жаропрочного высокоэнтروпийного сплава $AlNbTiV$ был изучен механизм образования и стабильность $B2$ -фазы. При помощи разработанной методологии было показано, что при температурах ниже 1700 К образуется $B2$ -фаза, причём химический порядок определяется распределением атомов Al и Ti по разным подрешёткам ОЦК структуры. За счёт произвольного распределения атомов Nb и V сохраняется высокая конфигурационная энтропия по сравнению с упорядочением в $B2(AlNb)(TiV)$ фазе (см. рис. 7). Предполагается, что устойчивость данного класса сплавов определяется наличием $A2$ - $B2$ фаз в системе. Так разработанная методология позволяет исследовать потенциальные комбинации элементов для создания тугоплавких высокоэнтропийных сплавов.

В **заключении** приведены основные результаты работы, которые заключаются в следующем:

1. Разработан машинно-обучаемый малоранговый потенциал на решётке для систем с различным типом кристаллических решёток (ОЦК, ГЦК). Потенциал имеет форму тензора и для сокращения числа параметров тензора применяется разложение «тензорного поезда». Потенциал отличается точностью, эффективностью, а также возможностью описания локальных деформаций и многочастичных взаимодействий по сравнению с уже существующими моделями на решётке.
2. Разработан код для подбора параметров потенциала (обучения) для систем с различным числом элементов и разными типами кристаллической решётки. Код позволяет варьировать ранг разложения тензора потенциала, тем самым регулировать точность и число параметров потенциала.
3. Разработан ёмкий способ хранения потенциала со всеми параметрами для всевозможных атомных химических окружений в бинарном формате для ускорения расчётов методом канонического Монте-Карло (мкМК). Из разложения тензора восстанавливаются все параметры с учётом симметрии кристаллической решётки с целью уменьшения времени расчёта локальной энергии и обращения программы к памяти.
4. Разработан код для расчётов методом канонического Монте-Карло с применением малорангового потенциала на решётке для систем с различным типом кристаллических решёток. Данный код позволяет проводить исследование многокомпонентных систем различных размеров (оптимальными считаются размеры до 30.000 атомов).
5. Разработан метод автоматизации процесса обучения малоранговых потенциалов на решётке: на основе анализа неопределённости температурных зависимостей физических величин, полученных в ходе моделирования мкМК при помощи ансамбля потенциалов происходит отбор репрезентативных атомных конфигураций, которые затем рассчитываются методом ТФП и добавляются в обучающую выборку потенциала.

6. На примере жаропрочного стабильного эквиатомного сплава NbMoTaW было проведено сравнение разработанной методологии с одним из уже существующих общепринятых методов исследования многокомпонентных систем, с обобщенным методом возмущений. Сравнение показало, что при обучении потенциалов без учёта локальных деформаций, как это было в работе [28], результаты полученные на основе представленной методологии качественно совпадают с результатами [28], наблюдались аналогичные фазовые переходы с соответствующими фазами при температурах порядка 600–700 К. Так было показано, что предложенный метод не уступает уже существующим аналогам в точности и качестве предсказаний химической структуры.
7. При учёте локальных искажений кристаллической решётки при исследовании эквиатомного сплава NbMoTaW было обнаружено, что идеальный твёрдый раствор остается стабильным до температур порядка комнатной, что согласуется с наблюдениями в экспериментах [6]. Был исследован механизм упорядочения атомов, а также слоистые структуры, наблюдаемые при фазовых переходах. Так было показано, что при исследовании стабильности многокомпонентных сплавов необходимо учитывать локальные релаксации, и что предложенный метод обладает предсказательной силой при высокой точности и эффективности.
8. Было проведено исследование влияния параметров ближнего порядка на механические свойства в эквиатомной системе высокопрочного сплава VCoNi. Упорядочение в системе незначительно снижает напряжения в ней, однако может оказывать значительное влияние на поведение дефектов.
9. На примере исследования эквиатомной системы высокопрочного сплава VCoNi показано, что при наличии магнитных свойств у бинарных составляющих системы необходимо учитывать магнитные свойства компонентов при построении моделей взаимодействия атомов. Показана необходимость учёта локальных деформаций кристаллической решётки при исследовании материалов с ГЦК кристаллической решёткой при предрасположенности системы к ло-

кальным напряжениям. Результаты исследования качественно согласуются с экспериментом: наблюдается образование МЗV структуры вследствие особенностей взаимодействия атомов в первой и второй координационных сферах, что схоже с результатами работы [30], где при соответствующем фазовом переходе наблюдались κ -фаза и ГЦК фаза (CoNi)3V.

10. На примере жаропрочного ОЦК сплава AlNbTiV было проведено исследование образования и стабильности В2-фазы в высокоэнтروпийном сплаве. Было показано, что В2-фаза образуется при температурах ниже 1700 К, и ее образование обусловлено распределением атомов Al и Ti в отдельных подрешётках ОЦК структуры. Исследование ближнего химического порядка в данной работе впервые позволило разрешить вопрос о механизме упорядочения и наличии химического порядка в указанной системе. Стабильность В2-фазы является определяющим критерием при дизайне тугоплавких высокоэнтропийных сплавов, и поэтому разработанная методология может быть применена к другим Al- и Ti- содержащим высокоэнтропийным сплавам с целью оценки их устойчивости.

Список литературы

1. Effect of doping on the crystallization kinetics of phase change memory materials on the basis of Ge–Sb–Te system / A. Babich [и др.] // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. — 2017. — т. 127, № 1. — с. 283—290.
2. Development of a refractory high entropy superalloy / O. N. Senkov [и др.] // Entropy. — 2016. — т. 18, № 3. — с. 102.
3. Луц А., Галочкина И. Алюминиевые композиционные сплавы-сплавы будущего // Самара: Самар. гос. техн. ун-т. — 2013.
4. Refractory high entropy superalloys (RSAs) / D. B. Miracle [и др.] // Scripta Materialia. — 2020. — т. 187. — с. 445—452.
5. Ikeda Y., Grabowski B., Körmann F. Ab initio phase stabilities and mechanical properties of multicomponent alloys: A comprehensive review

- for high entropy alloys and compositionally complex alloys // Materials Characterization. — 2019. — т. 147. — с. 464—511.
6. High-entropy alloys / М. С. Gao [и др.] // Cham: Springer International Publishing. — 2016.
 7. Formation of nanostructures under femtosecond laser ablation of metals / S. I. Ashitkov [и др.] // Quantum Electronics. — 2015. — т. 45, № 6. — с. 547.
 8. *Dremov V. V., Karavaev A. V.* Atomistic simulation of strength properties of conventional and nano-structured materials // Procedia Manufacturing. — 2019. — т. 37. — с. 599—604.
 9. *Karavaev A., Dremov V., Ionov G.* Atomistic simulations of dislocation dynamics in δ -Pu-Ga alloys // Journal of Nuclear Materials. — 2017. — т. 496. — с. 85—96.
 10. Development of the MFPR/R code for characterization of the rim zone and high burnup structure evolution in UO₂ fuel pellets / V. Tarasov [и др.] // Journal of Nuclear Materials. — 2019. — т. 517. — с. 214—224.
 11. *Veshchunov M.* On the theory of the mobility of faceted inclusions in crystals // Journal of Nuclear Materials. — 2021. — т. 552. — с. 153030.
 12. *Kovalenko M., Kupryazhkin A. Y.* Mechanisms of exchange and anion frenkel diffusion in uranium dioxide: Molecular dynamics study // Journal of Nuclear Materials. — 2019. — т. 522. — с. 255—264.
 13. *Poletaev D., Aksyonov D., Lipnitskii A.* Evolutionary search for new compounds in the Ti-Si system // Calphad. — 2020. — т. 71. — с. 102201.
 14. *Huhn W. P.* Thermodynamics from first principles: Prediction of phase diagrams and materials properties using density functional theory. — 2014.
 15. An n-body potential for a Zr-Nb system based on the embedded-atom method / D.-Y. Lin [и др.] // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2013. — т. 25, № 10. — с. 105404.
 16. *Савельев В., Липницкий А.* Новые многочастичные потенциалы меж-атомных взаимодействий для молекулярно-динамического моделирования вольфрама // Прикладная математика & Физика. — 2016. — т. 44, 20 (241).

17. *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.
18. *Lipnitskii A., Saveliev V.* Development of n-body expansion interatomic potentials and its application for V // Computational Materials Science. — 2016. — т. 121. — с. 67—78.
19. The diffusion of point defects in uranium mononitride: Combination of DFT and atomistic simulation with novel potential / A. Y. Kuksin [и др.] // Journal of Alloys and Compounds. — 2016. — т. 658. — с. 385—394.
20. *Sanchez J.* Cluster expansion and the configurational theory of alloys // Physical Review B. — 2010. — т. 81, № 22. — с. 224202.
21. *Ruban A. V., Skriver H. L.* Screened Coulomb interactions in metallic alloys. I. Universal screening in the atomic-sphere approximation // Physical Review B. — 2002. — т. 66, № 2. — с. 024201.
22. Screened Coulomb interactions in metallic alloys. II. Screening beyond the single-site and atomic-sphere approximations / A. V. Ruban [и др.] // Physical Review B. — 2002. — т. 66, № 2. — с. 024202.
23. *Shapeev A. V.* Moment tensor potentials: A class of systematically improvable interatomic potentials // Multiscale Modeling & Simulation. — 2016. — т. 14, № 3. — с. 1153—1173.
24. *Shapeev A.* Accurate representation of formation energies of crystalline alloys with many components // Computational Materials Science. — 2017. — т. 139. — с. 26—30.
25. Machine-learning interatomic potentials reproduce vibrational and magnetic degrees of freedom / I. Novikov [и др.] // arXiv preprint arXiv:2012.12763. — 2020.
26. Accelerating high-throughput searches for new alloys with active learning of interatomic potentials / K. Gubaev [и др.] // Computational Materials Science. — 2019. — т. 156. — с. 148—156.

27. *Zamalin V., Norman G.* The Monte-Carlo method in Feynman's formulation of quantum statistics // USSR Computational Mathematics and Mathematical Physics. — 1973. — т. 13, № 2. — с. 169—183.
28. *Körmann F., Ruban A. V., Sluiter M. H.* Long-ranged interactions in bcc NbMoTaW high-entropy alloys // Materials Research Letters. — 2017. — т. 5, № 1. — с. 35—40.
29. *Cowley J.* Short-and long-range order parameters in disordered solid solutions // Physical Review. — 1960. — т. 120, № 5. — с. 1648.
30. Ultrastrong medium-entropy single-phase alloys designed via severe lattice distortion / S. S. Sohn [и др.] // Advanced Materials. — 2019. — т. 31, № 8. — с. 1807142.
31. High-rate superplasticity in an equiatomic medium-entropy VCoNi alloy enabled through dynamic recrystallization of a duplex microstructure of ordered phases / S. S. Sohn [и др.] // Acta Materialia. — 2020. — т. 194. — с. 106—117.