

01

Экспериментально-теоретическое исследование эволюции атомной структуры высокоэнтропийных сплавов на основе Fe, Cr, Ni, Mn и Co при термическом и радиационном старении

© Е.А. Мешков^{1,2}, И.И. Новоселов^{1,2}, А.В. Янилкин^{1,2}, С.В. Рогожкин^{3,4}, А.А. Никитин^{3,4}, А.А. Хомич³, А.С. Шутов³, Б.А. Тарасов⁴, С.Е. Данилов⁵, В.Л. Арбузов⁵

¹ Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Россия

² Всероссийский научно-исследовательский институт автоматики им. Н.Л. Духова Москва, Россия

³ Институт теоретической и экспериментальной физики им. А.И. Алиханова НИЦ „Курчатовский институт“, Москва, Россия

⁴ Национальный исследовательский ядерный университет „МИФИ“ Москва, Россия

⁵ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН Екатеринбург, Россия

E-mail: meshkov@phystech.edu

Поступила в Редакцию 26 марта 2019 г.

В окончательной редакции 21 октября 2019 г.

Принята к публикации 21 октября 2019 г.

Проведено комплексное экспериментально-теоретическое исследование процессов локального упорядочения многокомпонентных сплавов. Экспериментальные методики включали атомно-зондовую томографию и измерение электросопротивления при изохронном отжиге. Теоретическое исследование проведено методами атомистического моделирования. Динамика системы описывалась в рамках многомасштабной парадигмы на основе квантово-механических расчетов. Используемый экспериментально-теоретический подход позволил впервые обнаружить начальную стадию распада твердого раствора сплава CoCrFeNi с образованием предвыделений Ni₄Cr и Ni₂Cr.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, первопринципные расчеты, Монте-Карло, атомно-зондовая томография, электросопротивление.

DOI: 10.21883/FTT.2020.03.48995.446

1. Введение

Первые результаты по многокомпонентным эквивалентным металлическим сплавам были получены в 2004 г. Yeh [1] и Cantor [2]. В этих работах было показано, что такие сплавы способны образовывать твердые растворы с высокосимметричными кристаллическими решетками (кубической гранцентрированной или объемноцентрированной). Согласно общепринятой формулировке, к этому классу материалов относятся сплавы, содержащие не менее четырех основных элементов с концентрациями от 5 до 35 at.%. Из-за большой конфигурационной энтропии, возникающей в таких сплавах по сравнению с традиционными, этот класс соединений называют высокоэнтропийными сплавами (ВЭС). Тем не менее, было показано [3–6], что конфигурационная энтропия не всегда является основным фактором, определяющим фазовый состав ВЭС. Также следует учитывать и другие факторы, например, энтальпии смешения компонентов, вклад колебательной и электронной энтропии и т.д. Было предложено несколько методик для прогнозирования фазового состава ВЭС [7–14]. В этих работах предложены различные численные критерии образова-

ния неупорядоченного твердого раствора или выделения вторичных фаз. Эти критерии основаны на энтальпиях образования бинарных соединений [7], энтальпиях образования [8] и энергиях Гиббса [11] интерметаллидов и неупорядоченного твердого раствора, конфигурационной и избыточной энтропии [9], межатомных расстояниях и объемных модулях упругости [10]. Также используется различие в зонной структуре [12], электроотрицательность [13], энтальпии смешения и несоответствие атомных радиусов [14]. Тем не менее, ни один из этих подходов не способен точно определять структуры и фазовые составы ВЭС. Интерес к ВЭС быстро возрастает вследствие уникальных свойств некоторых из исследованных сплавов [4]. Например, эквивалентный сплав Кантора CoCrFeMnNi демонстрирует прекрасное сочетание механических свойств, таких как предельная пластичность [15,16], высокая прочность на растяжение [17,18], твердость [19] и высокая стойкость к разрушению при криогенных температурах [16,18]. Сплав из тугоплавких металлов MoNbTaVW демонстрирует высокую жаропрочность [20]. Al_{0.5}CoCrCuFeNi имеет высокое сопротивление усталости [21], а оба CoCrFeNiTi

и AlCoCrFeNiTi имеют отличную износостойкость [22]. Также было показано, что сплав Кантора и аналогичные ВЭС имеют высокую устойчивость к процессам радиационно-индуцированной деградации, таким как набухание [23,24], упрочнение [24,25] и сегрегация [26]. Сплавы, с составом CoCrFeNi (CCFN), являются одними из наиболее изученных ВЭС. Фазовый состав CCFN был исследован с помощью рентгеноструктурного анализа (XRD) [27] и энергодисперсионным рентгеновским методом (EDX) [28], нейтронографическим исследованием [29] и высокоугловой темнопольной просвечивающей микроскопией (HAADF) [30]. В большинстве работ было продемонстрировано, что CCFN образует однофазный твердый раствор [31,14,32,27]. Однако есть несколько экспериментальных свидетельств более сложного фазового состава CCFN. Например, высокоэнергетический XRD-анализ показал наличие двух решеток FCC с близкими значениями постоянных решетки [29]. Кроме того, анализ HAADF и EDX показали образование преципитатов из атомов Cr [28] и локальное упорядочение Cr [30]. Также было обнаружено образование хром-насыщенных предвыделений с ОЦК и тетрагональной кристаллической решеткой [33]. В работе [34] было показано, что в сплаве CoCrFeMnNi образуются σ -фаза, упорядоченная V_2 фаза и карбиды состава M_{23}C_6 при температурах до 1000 К, 1200 К и 1400 К соответственно. V_2 фаза с ОЦК-решеткой, содержащая никель и алюминий, была обнаружена после пластической деформации [35].

Сплав CCFN также широко исследовался многочисленными теоретическими подходами, такими как термодинамические расчеты [36,3], классическая молекулярная динамика (МД) [37,38], теория функционала электронной плотности (DFT) [7,30,39], квантовый МД (КМД) [40,41] и атомистический Монте-Карло, основанный на DFT расчетах (AIMC) [42]. Основным недостатком термодинамических расчетов является низкая точность, в то время как для МД, КМД и AIMC характерны небольшие временные и пространственные масштабы. Как следствие, результаты, полученные данными методами, зачастую обладают недостаточной достоверностью.

В настоящей работе проводится комплексное экспериментально-теоретическое исследование локального упорядочения в CCFN. Экспериментальными методами являются атомно-зондовая томография и измерение сопротивления при термическом старении исходных и облученных образцов ВЭС. Было неоднократно показано [43,44], что изменение электросопротивления коррелирует со структурными изменениями в многокомпонентных сплавах. При достижении температур, достаточных для диффузионного установления равновесного состояния, электросопротивление следует равновесной зависимости при изменении температуры [45]. Использование облучения для ускорения диффузионных процессов позволяет детектировать структурные изменения при более низких температурах [46,47]. Теоретическая часть исследования проводится с помощью атомистического Монте-Карло с использованием потенциала [48].

Такой подход позволяет проводить расчеты на экспериментально достижимых временных и пространственных масштабах с точностью, близкой к точности DFT.

Структура настоящей работы организована следующим образом. В разделе 2 описаны используемые экспериментальные методики (2.1) и теоретические подходы (2.2). В разделе 3.1 представлены результаты исследования исходного состояния образца CoCrFeNiMn методом атомно-зондовой томографии. В разделе 3.2 описаны результаты измерения электросопротивления при изохронном отжиге в интервале температур от 300 до 900 К для образцов CoCrFeNiMn , CoCrFeNi и CrFeNiMn . Результаты теоретического исследования CoCrFeNi изложены в разделе 3.3.

2. Методы исследования

В работе проведено комбинированное теоретико-экспериментальное исследование эволюции атомной структуры CoCrFeNi , CoCrFeNiMn и CrFeNiMn в процессе термического и радиационного старения. Комбинированный подход позволяет получить наиболее полную информацию об объекте исследования, облегчить интерпретацию экспериментальных данных и верифицировать теоретические результаты.

2.1. Экспериментальные методы

Экспериментальная часть работы заключается в изготовлении образцов ВЭС, их охарактеризации, а также измерении кривых изохронного отжига электросопротивления в исходном состоянии и после электронного облучения. Изготовление образцов всех трех составов производилось по аналогичной методике, на одном и том же оборудовании и с использованием одинаковых исходных материалов. Для охарактеризации состояния полученных образцов использовался метод атомно-зондовой томографии (АЗТ). Ввиду высокой стоимости и трудозатратности АЗТ, с его помощью был исследован только CoCrFeNiMn , поскольку этот сплав имеет наиболее сложный химический состав. Для исследования эволюции атомной структуры ВЭС были измерены зависимости относительного изменения электросопротивления от температуры (т.н. кривых изохронного отжига) для образцов в исходном состоянии и после электронного облучения. Детали каждого из этапов экспериментальной части работы подробно описаны в следующих подразделах.

2.1.1. Изготовление образцов. Образцы высокоэнтропийных сплавов изготавливались из чистых элементов (железо ОСЧ, электролитический никель и кобальт, переплавленные в вакууме, электролитические хром и марганец предварительно переплавлялись в дуговой печи для очистки), методом дуговой плавки с нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере аргона, очищенного предварительной переплавкой циркониевого геттера. Слитки сплавов эквиатомного состава

массой 60 g переворачивались и переплавлялись не менее 7 раз для повышения гомогенности. Полученные слитки проковывались в прямоугольные плитки и отжигались 3 h в атмосфере аргона при температуре 1000°C для гомогенизации твердого раствора. Для того чтобы предотвратить испарение марганца, сплавы заворачивались в молибденовую фольгу. После отжига с образцов снимался внешний слой толщиной 0,5 mm и производилась холодная прокатка материала в ленты различной толщины. После этого из лент изготавливались образцы для исследований. Изготовленные образцы отжигались в вакууме 0,5 h при температуре 800°C для снятия напряжений и рекристаллизации.

2.1.2. Характеризация исходной структуры. Для исследования исходной структуры образцов был проведен атомно-масштабный анализ распределений атомов химических элементов в исследуемых сплавах. Этот анализ проводился с использованием установки для атомно-зондовой томографии ПАЗЛ-3D (ИТ-ЭФ) [49]. При проведении исследований температура образцов составляла порядка 50 K. Данные были собраны при постоянном напряжении на образцах $1 \div 9$ kV, длительности одного лазерного импульса — 300 fs, частоте лазерных импульсов — 25 kHz, энергии одного импульса — $0.1 \div 5$ mJ, с длиной волны гармоники лазерного излучения — 515 nm. Вакуум в процессе исследования находился на уровне $(5 \div 7) \cdot 10^{-10}$ Torr. Интенсивность испарения составляла ~ 5 атомов на 1000 воздействий лазера.

Для анализа локальной однородности раствора и степени ближнего порядка использовался „метод анализа локальных химических обогащений“ (Local chemical enrichment method), общие принципы применения которого описаны в работе [50]. Данный метод позволяет анализировать полный набор атомно-зондовых данных на предмет наличия или отсутствия областей, отвечающих начальным стадиям зарождения вторичных фаз. Суть алгоритма заключается в составлении распределения концентраций химических элементов в сферических областях вокруг атомов выбранного сорта. При этом для всех атомов выбранного сорта строится частотное распределение концентраций различных компонент в сфере, охватывающей ближайших соседей. Затем анализируется полученное частотное распределение в сравнении с биномиальным распределением, отвечающим случайному расположению атомов в материале. Отклонение частотного распределения от биномиального свидетельствует о распаде неупорядоченного твердого раствора.

2.1.3. Измерение температурной зависимости электросопротивления. Для измерения остаточного электросопротивления в жидком гелии использовали нановольтметр В2-39 и стабилизатор тока П320. Измерения проводились с помощью стандартного четырехконтактного метода, погрешность которого составляла 0.02%. Для отсутствия искажений результатов, связанных с контактами, образцы в виде фольг толщиной около 200 μ m имели потенциальные выводы

из того же материала. Равномерность облучения по глубине образцов обеспечивалась пробегом электронов, превышавшим их толщину более чем на порядок.

Изохронные отжиги проводились в печи, смонтированной на транспортном сосуде Дьюара СТГ-40 в атмосфере гелия, очищенного титановым геттером. Концентрация кислорода составляла не выше 10^{-10} %. Точность поддержания температуры при изохронных отжигах 0.1 K. Образцы были смонтированы в держателе образцов содержащем также хромель-алюмелевую термопару для контроля температуры. Держатель позволял быстро перемещать образцы в печь и в жидкий гелий, время охлаждения после каждого отжига до комнатной температуры составляло около 1–2 s.

Для ускорения диффузионных процессов исследуемые материалы были облучены до дозы 10^{-4} dpa (смещения на атом). Облучение образцов было проведено электронами с энергией 5 MeV на линейном ускорителе электронов ЛУЭ-5 в проточном криостате в атмосфере очищенного гелия. При этом применялось сканирование пучка электронов для достижения равномерности облучения, которая составляла около 10%. Температура облучения поддерживалась за счет термостатирования проточного гелия и изменения его расхода и составляла 270 ± 10 K.

2.2. Теоретические методы

Теоретическая составляющая работы состоит в исследовании эволюции структуры ВЭС методами атомистического моделирования. Необходимо отметить, что из-за сложного химического состава ВЭС (много компонентов с высокими концентрациями) эта задача не решается методами молекулярно-динамического моделирования.

Действительно, исследование ВЭС-методами классической молекулярной динамики сильно затруднено, поскольку полуэмпирические потенциалы межатомного взаимодействия, используемые в этом подходе, не в состоянии обеспечить необходимую точность описания многокомпонентных систем. Этому недостатку лишены квантово-механические расчеты в рамках теории функционала электронной плотности (сокращенно DFT), однако они очень затратны с вычислительной точки зрения. Как следствие, молекулярная динамика на основе DFT может использоваться для моделирования процессов длительностью не более сотен пикосекунд. Очевидно, что этого недостаточно для исследования диффузионно-контролируемой эволюции атомной структуры ВЭС в диапазоне температур, интересном с практической точки зрения (300–1000 K).

Для преодоления описанных ограничений в работе используется итерационный многомасштабный подход, его концептуальная схема представлена на рис. 1. Как видно из рисунка, эта схема включает четыре основных этапа:

1. На первом этапе производятся DFT-расчеты большого количества репрезентативных структур ВЭС. Полученные результаты объединяются в базу данных.

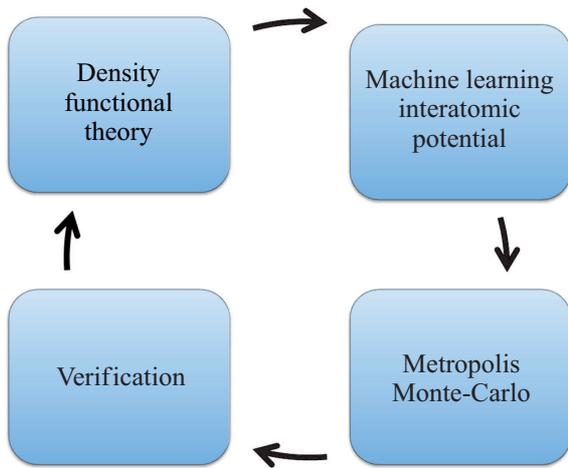


Рис. 1. Концептуальная схема проведения атомистических расчетов ВЭС.

2. На следующем шаге на основе базы квантово-механических расчетов производится параметризация машиннообучаемого многокомпонентного потенциала на решетке (кратко LRP).

3. Далее, полученный потенциал используется для моделирования эволюции атомной структуры ВЭС методом атомистического Монте-Карло (MC).

4. По результатам моделирования отбираются наиболее репрезентативные конфигурации ВЭС. Затем для них определяется ошибка LRP по отношению к результатам DFT-расчетов. Если ошибка превосходит 5 meV/atom, то цикл самосогласования изображенный на рис. 1 переходит на следующий виток. А именно, база данных дополняется новым набором репрезентативных конфигураций, на обновленной базе происходит обучение потенциала и т.д.

Параметры расчетов из пунктов 1–3 подробно изложены ниже в подразделах 2.2.1, 2.2.2 и 2.2.3 соответственно. Помимо этого, в подразделе 2.2.4 описаны используемые методы охарактеризации атомной структуры ВЭС.

2.2.1. Квантово-механические расчеты. Квантово-механические расчеты в рамках теории функционала электронной плотности проводились с помощью вычислительного кода Vienna Ab-Initio Simulation Package (VASP) [51,52]. При этом использовались PAW псевдопотенциалы [53,54], сформулированные в обобщенном градиентном приближении PBE [55]. В псевдопотенциалах для Fe, Cr, Ni и Co число электронов вне кора составляло 8, 6, 10 и 9 соответственно.

Начальные координаты атомов задавались в соответствии с положениями узлов гранецентрированной кубической решетки. Расчетная ячейка представляла собой куб размером $2 \times 2 \times 2$ периода решетки и, таким образом, содержала 32 атома. Энергия обрезания базиса плоских волн составляла 350 eV. Для интегрирования по зоне Бриллюэна использовалась сетка $3 \times 3 \times 3$,

построение сетки в обратном пространстве производилось методом Monkhorst-Pack [56]. Использование указанных параметров позволило достигнуть сходимости абсолютной величины энергии конфигураций в пределах 1 meV/atom.

После задания начальных условий производилась минимизация потенциальной энергии системы методом сопряженных градиентов. В процессе расчета при этом релаксировались положения ионов и объем расчетной ячейки. Магнитные степени свободы не учитывались, поскольку точка Кюри исследуемого сплава лежит существенно ниже комнатных температур (около 130 K) [57].

В качестве исходной базы данных использовались результаты расчетов конфигураций, представляющих собой неупорядоченный твердый раствор. То есть выбор химического элемента (Fe, Co, Ni или Cr), который будет занимать данный узел решетки, производился случайным образом. При этом концентрация каждого из элементов в расчетной ячейке могла изменяться в пределах от 6 до 90 at.%. Таким образом была построена база данных из 1000 конфигураций, которая затем итерационно дополнялась в соответствии со схемой на рис. 1.

2.2.2. Малоранговый потенциал взаимодействия.

Для моделирования эволюции атомной структуры необходимо описывать зависимость энергии системы от конфигурации атомных окружений. В данной работе для этой цели использовался малоранговый потенциал межатомного взаимодействия на решетке (выше был обозначен LRP) [48]. LRP относится к классу машиннообучаемых потенциалов, его основной задачей является интерполяция результатов квантово-механических расчетов.

Как и другие потенциалы межатомного взаимодействия, LRP использует ряд предположений. Во-первых, допускается, что полная энергия системы (E_{total}) представима в виде суммы вкладов отдельных атомных окружений (E_i)

$$E_{total} = \sum_{i=1}^N E_i, \tag{1}$$

где N — число атомов в системе. Далее, предполагается, что атомы исследуемой системы не сильно смещены относительно узлов идеальной решетки. „Не сильно“ означает, что все атомы системы имеют одинаковое число ближайших соседей, в нашем случае (ГЦК-решетка), 12. Тогда вклад i -го атомного окружения в энергию системы однозначно определяется набором типов (Fe, Cr и т.д.) ближайших соседей атома i , а также типом самого атома i . Иными словами

$$E_i = V(\sigma_1 \dots \sigma_n), \tag{2}$$

где $\sigma_1 \dots \sigma_n$ — набор, характеризующий тип атома i и типы его ближайших соседей ($n = 13$ для ГЦК-решетки); $V(\sigma_1 \dots \sigma_n)$ — потенциал межатомного взаимодействия. Наконец, считается, что $V(\sigma_1 \dots \sigma_n)$ с достаточной точностью представим в виде произведения малоранговых

тензоров. Таким образом, V имеет следующую форму:

$$V(\sigma_1 \dots \sigma_n) = \prod_{i=1}^n A^{(i)}(\sigma_i), \quad (3)$$

где $A^{(i)}(\sigma_i)$ — матрица размером $r_{i-1} \times r_i$, причем $r_0 = r_n = 1$. В данной работе r_1 и r_{n-1} принимались равными 4, а остальные $r_i = 8$. Элементы матриц $A^{(i)}(\sigma_i)$ определялись путем минимизации среднеквадратичной ошибки

$$\frac{1}{K} \sum_{k=1}^K |E(\theta^{(k)}) - E^{\text{DFT}}(\theta^{(k)})|^2, \quad (4)$$

где K — это число конфигураций в обучающем множестве, $\theta^{(k)}$ — k -ая конфигурация, $E(\theta^{(k)})$ и $E^{\text{DFT}}(\theta^{(k)})$ — энергии соответствующей конфигурации, рассчитанные с помощью LRP и DFT соответственно.

2.2.3. Атомистический Монте-Карло. Для моделирования эволюции структуры ВЭС в данной работе использовался метод атомистического Монте-Карло на решетке (MC), реализованный в программном пакете SPPARKS [58]. Последовательность конфигураций системы генерировалась с помощью алгоритма Метрополиса [59]. Энергия каждой конфигурации рассчитывалась с помощью LRP, обученного на актуальной базе данных квантово-механических расчетов.

Моделирование ВЭС проводилось в кубической расчетной ячейке с длиной ребра в 20 периодов решетки. Таким образом, ячейка содержала 32000 атомов, расположенных в узлах ГЦК-решетки. Следует отметить, что вычислительная эффективность MC позволяет моделировать системы и большего размера, однако дополнительные тесты показали, что для рассматриваемой системы это нецелесообразно, поскольку расчеты в больших ячейках дают идентичный результат.

2.2.4. Параметр ближнего порядка и теплоемкость. Для количественного анализа степени упорядочения рассматриваемой системы использовался параметр ближнего порядка (SRO) Уоррена–Коули [60]. Для бинарного соединения параметр порядка α_{A-B} определяется согласно формуле

$$\alpha_{A-B} = 1 - \frac{P_{AB}}{c_B}, \quad (5)$$

где P_{AB} — это условная вероятность наличия атома типа B среди ближайших соседей атома типа A, c_B — концентрация атомов типа B в расчетной ячейке.

Корреляцию между параметром порядка SRO и локальным распределением атомов можно проиллюстрировать следующими примерами. Если атом типа A окружен преимущественно атомами того же типа, то P_{AB} близка к нулю, и SRO близок к единице. Если атомы типа A и B распределены случайно в расчетной ячейке, то P_{AB} близка к c_B , и SRO близок к нулю. Если атом типа A окружен преимущественно атомами типа B, то SRO имеет отрицательное значение.

Параметр порядка в формуле (5) определен для пары элементов типа A и B. Поэтому сплав, в котором N компонент, характеризуется набором из $\frac{N(N-1)}{2}$ параметров порядка. Аналогично описанному выше случаю бинарного соединения, параметр порядка α_{A-B} характеризует распределение атомов типа A и B в многокомпонентной системе.

Следует отметить, что SRO удобен для описания процессов локального упорядочения, однако он не всегда позволяет точно определить температуру фазового перехода. Для этой цели намного удобнее использовать интегральные параметры, характеризующие состояние системы как целого. Одним из таких параметров является теплоемкость, она определяется из дисперсии флуктуаций энергии системы в состоянии термодинамического равновесия. Формула для расчета теплоемкости выглядит следующим образом:

$$C_p(T) = \frac{\langle E_i^2 \rangle - \langle E_i \rangle^2}{kT^2}, \quad (6)$$

где E_i — энергия i -й конфигурации; k — постоянная Больцмана; T — температура. Угловые скобки обозначают усреднение по i , которое проводится после выхода системы на равновесие.

3. Результаты и обсуждение

Обсуждение результатов, полученных в рамках данной работы, организовано следующим образом. Сначала описываются результаты атомно-зондового томографического исследования исходной структуры образцов. Затем обсуждаются измеренные кривые отжига электросопротивления. Дальнейшая часть раздела посвящена обсуждению результатов моделирования и интерпретации экспериментальных данных.

3.1. Анализ исходного состояния образцов

В таблице приведен химический состав образца CoCrFeMnNi, который исследовался с помощью АЗТ. Согласно полученным данным, концентрации различных компонентов отличаются на несколько атомных процентов. В частности, концентрация хрома и железа в образце больше эквиатомной, а концентрации никеля, марганца и кобальта — меньше. Суммарное содержание углерода и кремния составляет около 2%. Влияние этих примесей на результаты экспериментальных исследований не будет рассматриваться в настоящей работе.

Для охарактеризации исходного состояния сплава были получены распределения элементов в исследуемом образце согласно методике, описанной в 2.1.2. Атомные карты основных элементов сплава представлены на рис. 2. Представленные данные свидетельствуют об отсутствии предвыделений или сегрегации компонентов. Таким образом, исходное состояние сплава представляет

Концентрации химических элементов в исследованном объеме CoCrFeNiMn

| Элемент | Fe | Ni | Cr | Mn | Co | C | Si |
|---------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|
| at.% | 23.1 ± 0.2 | 18.9 ± 0.2 | 19.8 ± 0.2 | 18.6 ± 0.2 | 19.5 ± 0.2 | 0.73 ± 0.03 | 0.11 ± 0.03 |

собой твердый раствор без визуально наблюдаемых неоднородностей.

Тем не менее, в сплаве может происходить локальное упорядочение элементов. Для его выявления был проведен количественный анализ распределения основных компонентов сплава относительно друг друга. В частности, определялись вероятности различных значений концентраций атомов железа, никеля и хрома в ближайшем окружении атомов хрома. Для этого вокруг каждого атома хрома строилась сфера радиусом 2 nm и вычислялась концентрация второго элемента (железа, хрома или никеля) в этой сфере. Для различных значений концентрации второго компонента определялась доля атомов хрома, вокруг которых было найдено это значение концентрации второго компонента в ближайшем окружении. В неупорядоченном твердом растворе эта зависимость имеет вид нормального распределения, центр которого совпадает с концентрацией второго компонента в исследуемом объеме. Отклонение полученной кривой от нормального распределения указывает на наличие локальных неоднородностей в ближнем порядке атомов.

На рис. 3 представлены распределения содержания атомов Ni (квадраты), Fe (треугольники) и Cr (круги). Пунктирные линии обозначают параметризацию данных с помощью функции Гаусса. Сплошными линиями в нижней части графика показана разница между экспериментальными данными и результатами парамет-

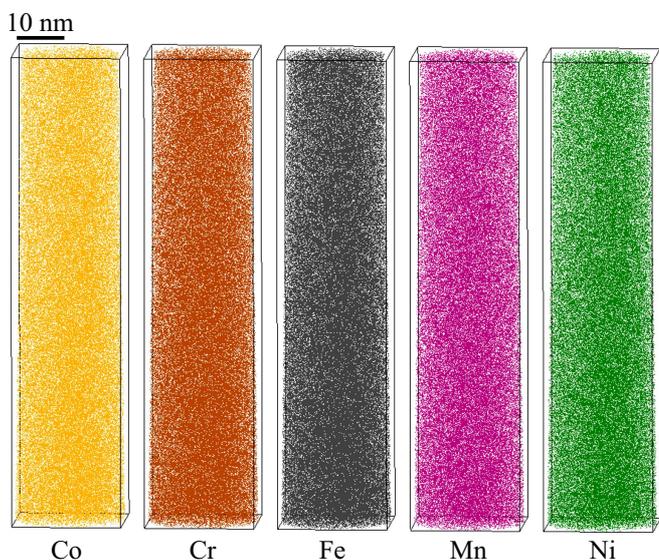


Рис. 2. Атомные карты сплава CoCrFeNiMn в исходном состоянии.

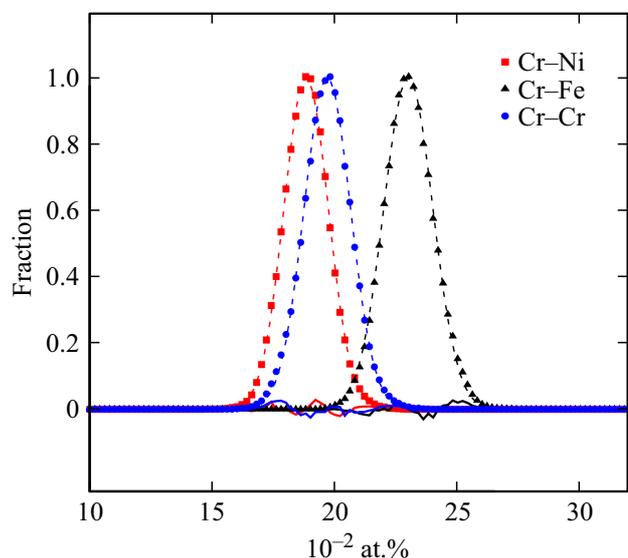


Рис. 3. Зависимость доли атомов Ni (квадраты), Fe (треугольники) и Cr (круги) от их концентрации в сфере радиусом 2 nm вокруг атомов хрома. Пунктирные линии — параметризация экспериментальных точек нормальной функцией распределения, сплошные линии — разница между экспериментальными данными и параметризованной функцией распределения.

ризации кривой. Из представленных данных следует, рассматриваемые распределения близки к нормальному распределению. Это означает, что в исследуемом объеме не происходит упорядочения элементов и образования предвыделений. Таким образом, начальное состояние CoCrFeNiMn представляет собой неупорядоченный твердый раствор.

3.2. Электросопротивление образца

Исследование эволюции атомной структуры ВЭС было проведено путем измерения зависимости остаточного электросопротивления от температуры при изохронном отжиге. На рис. 4 представлены полученные результаты для облученных (темные символы) и необлученных (светлые символы) образцов CoCrFeNiMn (1), CoCrFeNi (2) и CrFeNiMn (3). Из представленных данных можно заключить, что температурная зависимость электросопротивления облученных и необлученных образцов значительно отличаются. В частности, для необлученных образцов заметного изменения электросопротивления не происходит до 550 К. После этого наступает практически линейный рост электросопротивления, который достигает максимума при 750–770 К.

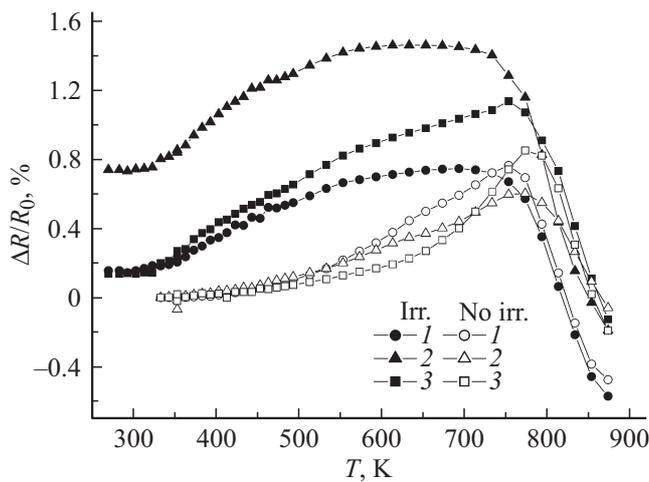


Рис. 4. Температурная зависимость относительного изменения электросопротивления для образцов CoCrFeNiMn (1), CoCrFeNi (2) и CrFeNiMn (3). Облученные образцы обозначены темными символами, необлученные — светлыми символами.

Дальнейшее повышение температуры приводит к резкому падению электросопротивления.

Для облученных образцов температурный профиль электросопротивления отличен от описанного выше. Для этих образцов рост электросопротивления начинается при температурах выше 350 К. Аналогично необлученным образцам, наблюдается увеличение электросопротивления, достигающее некоторого постоянного значения при 550 К (для CoCrFeNiMn и CoCrFeNi). При увеличении температуры до 750 К величина электросопротивления для этих образцов практически не меняется. Дальнейшее повышение температуры выше 770 К приводит к резкому падению электросопротивления, как и для необлученных образцов. Видно, что выше 800 К для каждого сплава наблюдается слияние графиков для облученного и для необлученного состояния в единую зависимость. Это указывает на равновесный характер этой зависимости, определяемой температурой отжига и обеспечиваемой термической диффузией.

Необходимо отметить, что при величине удельного остаточного электросопротивления облученных образцов на уровне $100 \mu\Omega/\text{cm}$, величины наблюдаемых приростов примерно на два порядка превышают ожидаемое увеличение электросопротивления из-за накопления радиационных дефектов. Таким образом, описанный рост электросопротивления не может быть объяснен накоплением радиационных дефектов в процессе облучения.

Описанное выше поведение электросопротивления может быть объяснено диффузионно-контролируемым образованием предвыделений, которые распадаются при температуре 770 К. Отличие профиля электросопротивления для облученных и необлученных образцов обусловлено ускорением диффузионных процессов, которое вызвано миграцией вакансий, образовавшихся при элек-

тронном облучении сплавов. Это приводит к ускоренному образованию предвыделений в облученных образцах по сравнению с необлученными. Образовавшиеся предвыделения являются термодинамически стабильными до 770 К, поэтому электросопротивление практически неизменно при температурах от 550 до 770 К. При больших температурах происходит распад предвыделений, что значительно понижает электросопротивление. Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что в рассматриваемых многокомпонентных материалах может происходить образование предвыделений при температурах до 770 К. Однако эти данные, также как и результаты АЗТ, не позволяют определить состав этих предвыделений.

3.3. Результаты расчетов

Для определения состава преципитатов, выделяющихся при изохронном отжиге в разделе 3.2, было проведено исследование термодинамической стабильности системы CoCrFeNi. Для данной системы наблюдаются схожие тенденции, что и для CoCrFeMnNi. Однако у CoCrFeNi более простой химический состав, что упрощает решение данной задачи. Результаты теоретических исследований изложены следующим образом в данном разделе. В первой части представлены результаты верификации используемого потенциала на решетке. Далее представлены термодинамически равновесные структуры в CCFN в широком интервале температур. В конце представлены результаты расчетов, в которых исследовалась эволюция атомной структуры CCFN при изохронном отжиге для воспроизведения результатов измерения электросопротивления.

3.3.1. Сопоставление DFT и LRP. Для верификации используемого потенциала проводилось сопоставление потенциальных энергий, полученных с помощью DFT и LRP, для конфигураций из проверочного множества. В этих конфигурациях расположение атомов различного типа по узлам кристаллической решетки было случайным. Кроме того, эти конфигурации не использовались для построения потенциала на решетке. На рис. 5 показана гистограмма распределения ошибок LRP относительно DFT. Согласно представленным данным, распределение ошибок близко к нормальному со среднеквадратичной ошибкой 1.4 meV/atom . Эта ошибка близка к точности расчета потенциальной энергии методами DFT. Таким образом, используемый малоранговый потенциал межатомного взаимодействия воспроизводит величину потенциальной энергии конфигураций с точностью, близкой к точности DFT.

3.3.2. Равновесные структуры CCFN. Для исследования границ однофазного существования CCFN была проведена серия расчетов методом Монте-Карло в интервале температур от 373 до 1600 К. Для каждой температуры начальным состоянием системы являлся неупорядоченный твердый раствор. В процессе вывода

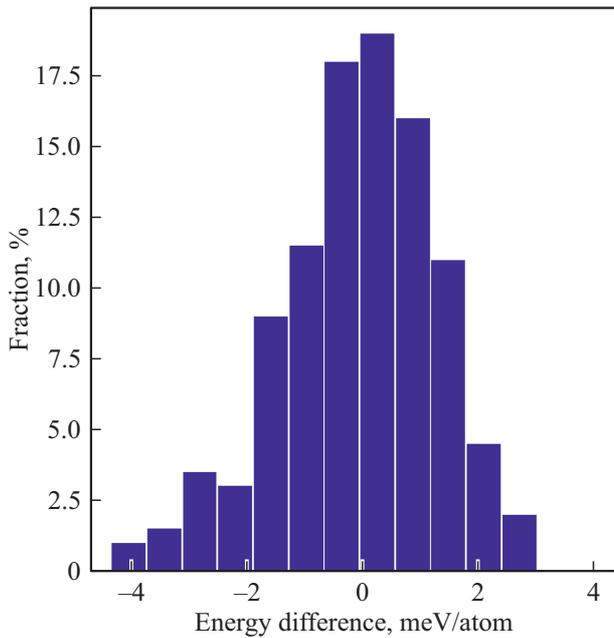


Рис. 5. Гистограмма распределения ошибок потенциальных энергий, рассчитанных с помощью LRP. Среднеквадратичная ошибка составила 1.4 meV/atom.

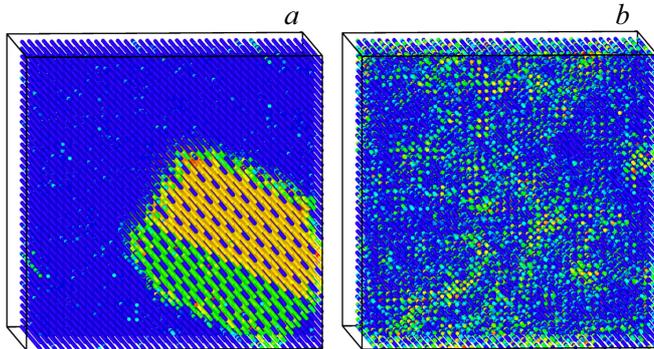


Рис. 6. Образование precipитатов Ni₂Cr (светлая) и Ni₄Cr (темная) при 500 К (a) и неупорядоченного твердого раствора при 950 К (b).

системы на равновесие в расчетной ячейке происходило не менее 104 скачков на атом.

Анализ атомной структуры конечных состояний системы показал, что в CCFN происходит образование двух упорядоченных структур. Во-первых, при температурах до 1000 К образуется простая кубическая решетка, в узлах которой расположены атомы хрома. Это означает, что у атомов хрома, находящихся в подрешетке, среди ближайших соседей нет других атомов хрома. Во-вторых, образуются Ni–Cr преципитаты при температурах меньше 850 К. Состав этих преципитатов изменяется с температурой: до 600 К они состоят из смеси Ni₂Cr и Ni₄Cr, от 600 до 850 К — Ni₄Cr. В качестве примера образования этих предвыделений на рис. 6, a показана

смесь Ni₂Cr (темная область) и Ni₄Cr (светлая область) при температуре 500 К.

На рис. 6, b показано образование неупорядоченного твердого раствора при температуре 950 К для иллюстрации поведения ВЭС при более высоких температурах.

Чтобы проверить описанные выше результаты, были проведены дополнительные DFT-расчеты, целью которых являлось определение энтальпии образования преципитата Ni₄Cr. Для расчета энтальпии рассматривалась реакция распада неупорядоченного твердого раствора CCFN (i) на смесь Ni₄Cr преципитата и системы с подрешеткой хрома (ii). Величина потенциальной энергии для (i) и (ii) определялась путем усреднения величин энергий для 10 различных конфигураций. Согласно полученным результатам, энтальпия образования преципитата Ni₄Cr составляет –27 meV/atom в DFT-расчетах и –36 meV/atom в LRP расчетах. Необходимо отметить, что образование Ni–Cr преципитатов также наблюдалось в других работах [61,62]. В упомянутых работах было показано, что преципитаты на основе Ni₂Cr образуются при температурах до 800 К. Таким образом, проведенные DFT-расчеты подтверждают образование Ni–Cr преципитатов в CCFN при низких температурах и согласуются с результатами, опубликованными в других работах.

Для более точного определения температуры распада упорядоченных структур (Ni–Cr преципитатов и подрешетки хрома) по формуле (6) была рассчитана теплоемкость системы в рассматриваемом интервале температур. Ее температурная зависимость показана на рис. 7. На представленном графике имеется два различных пика теплоемкости, соответствующие распаду упорядоченных структур: 773 К и 973 К. Анализ атомной структуры соответствующих конфигураций показал, что

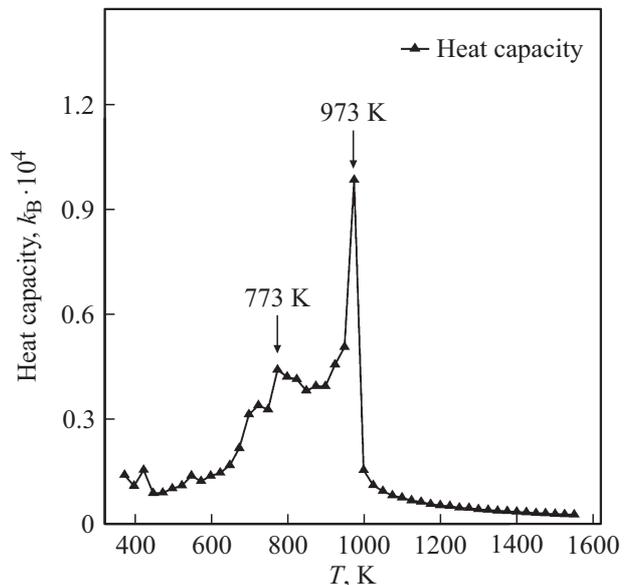


Рис. 7. Температурная зависимость теплоемкости C_p .

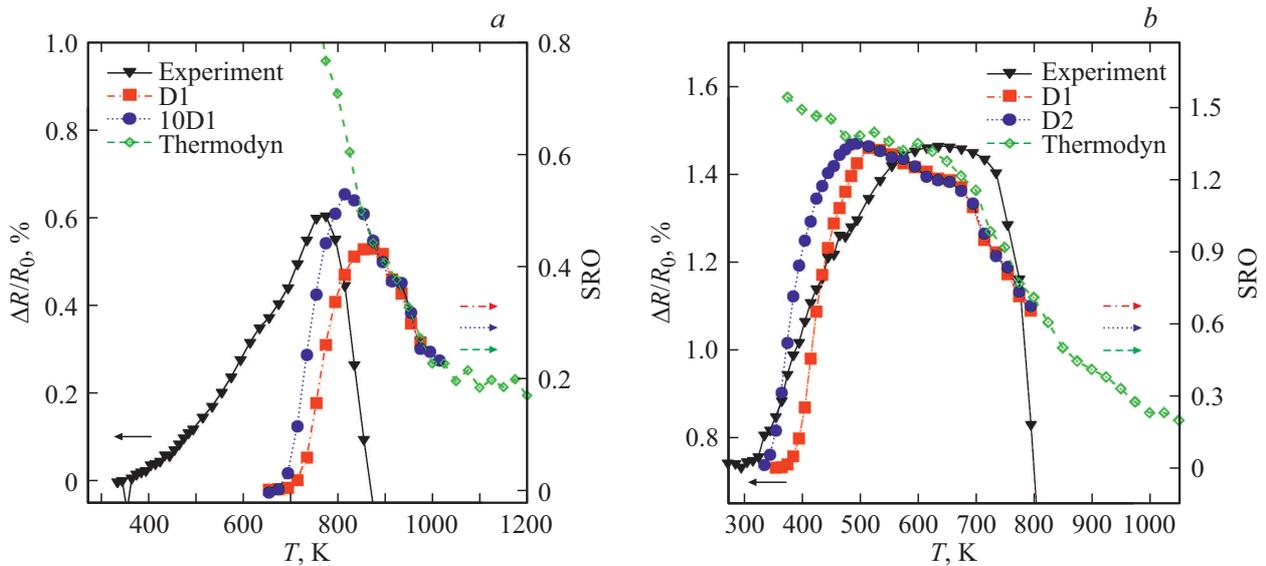


Рис. 8. Температурная зависимость изменения электросопротивления и параметра порядка для атомов Ni для необлученного (a) и облученного (b) образца. Экспериментальные величины электросопротивления обозначены сплошной линией (треугольники), параметр порядка для расчетов с коэффициентом диффузии из [63] — штрих-пунктирная линия (квадраты), при ускоренной диффузии — пунктирная линия, термодинамически равновесный параметр порядка — штриховая линия (ромбы).

при 773 K распадаются Ni–Cr преципитаты, а при 973 K — кубическая хромовая подрешетка.

3.3.3. Концентрация преципитатов при изохронном отжиге. Как было показано выше, для исходного состояния CoCrFeMnNi распределение концентраций элементов вокруг атомов хрома отлично от нормального. Это отклонение может быть связано с начальной стадией образования преципитатов. Это предположение подтверждается результатами измерения электросопротивления при изохронном отжиге. Действительно, при увеличении температуры до 770 K наблюдается рост электросопротивления для трех образцов ВЭС. Этот рост может быть связан с ростом концентрации преципитатов. Однако определить состав этих преципитатов из представленных данных невозможно. Для разрешения данного вопроса была проведена серия дополнительных расчетов для воспроизведения результатов измерений электросопротивления.

При подготовке к расчетам для каждой температуры, при которой определялось электросопротивление, было определено количество скачков на атом, совершенное в системе за время измерения по формуле:

$$N_{jumps} = \frac{6Dt_{anneal}}{\Delta^2}, \quad (7)$$

где N_{jumps} — число скачков на атом в течении времени отжига t_{anneal} , D — это коэффициент самодиффузии атомов, Δ — расстояние между ближайшими соседями. Для расчета коэффициента самодиффузии использовались экспериментально определенные параметры (предэкспоненциальный множитель и энергия активации) [63]. Исходным состоянием системы был неупорядоченный твердый раствор. После этого для каждой температуры

проводился расчет до тех пор, пока не набиралось необходимое количество скачков на атом. Конечное состояние системы принималось в качестве начального для следующего расчета при большей температуре. Для численной оценки степени упорядочения использовался отрицательный параметр порядка для атомов никеля $-\alpha_{Ni-Ni}$.

Результаты проведенных расчетов представлены на рис. 8, a. Как и следовало ожидать, при низких температурах диффузионные процессы замедлены, поэтому исследуемая система не успевает достичь термодинамического равновесия. Поэтому при низких температурах красная кривая расположена ниже, чем термодинамически равновесная. При увеличении температуры эти кривые будут приближаться друг к другу. При определенной температуре параметры порядка в обоих расчетах станут одинаковыми.

Согласно представленным данным, кривые температурной зависимости электросопротивления и параметра порядка имеют схожий профиль. Тем не менее, максимум изменения электросопротивления приходится на 753 K, а параметр порядка достигает максимума при 853 K. Кроме того, заметный рост электросопротивления начинается при 450 K, в то время как $-\alpha_{Ni-Ni}$ начинает расти при 730 K. Это означает, что профиль температурной зависимости параметра порядка смещен в более высокие температуры более, чем на 100 K.

Анализ атомной структуры показал, что рост параметра порядка связан с образованием преципитатов Ni_2Cr и Ni_4Cr при температурах до 850 K. Рост концентрации преципитатов согласуется с увеличением электросопротивления. Однако для объяснения температурного

сдвига кривой параметра порядка по сравнению с кривой электросопротивления необходимо проведение дополнительных расчетов.

Значительная разница между экспериментальными и расчетными данными, судя по-всему, вызвана следующим. Для определения числа скачков на атом, которое совершается при каждой температуре при изохронном отжиге, использовались коэффициенты самодиффузии, определенные экспериментально [63]. Такой подход предполагает постоянную величину энергии миграции вакансий. Однако в многокомпонентных системах эта величина зависит от локального окружения диффундирующего атома. Поэтому скорость самодиффузии может сильно отличаться в неупорядоченном твердом растворе и в преципитате. Эта разница может привести к значительному отличию числа скачков на атом в эксперименте по сравнению с рассчитанной при использовании экспериментального коэффициента самодиффузии.

Для проверки данного предположения были проведены дополнительные расчеты, в которых коэффициент самодиффузии в CCFN и, соответственно, число скачков на атом, были увеличены в 10 раз. Полученные результаты обозначены — кружки кривой на рис. 8, *a*. Согласно полученным данным, температура, при которой достигается максимум параметра порядка $-\alpha_{\text{Ni-Ni}}$, уменьшилась на 40 К. Таким образом, кинетика образования преципитатов в расчетах сильно зависит от скорости диффузионных процессов. Поэтому для достижения лучшего согласия с экспериментальными данными необходимо учитывать зависимость энергии миграции от локального окружения.

Для исследования образования упорядоченных структур в облученных образцах были проведены аналогичные расчеты. В данных расчетах был учтен вклад в диффузию от вакансий, образовавшихся при электронном облучении:

$$D_{\text{irrad}} = D_{\text{thermal}} + f D_V c_V, \quad (8)$$

где D_{thermal} — термический коэффициент самодиффузии, который использовался выше, f — фактор корреляции, D_V и c_V — коэффициент диффузии и концентрация вакансий в облученном образце соответственно. Коэффициент диффузии вакансий рассчитывался из коэффициентов самодиффузии, опубликованных в [63,64]. Энтальпия образования вакансии определялась как среднее арифметическое энтальпий образования вакансий для каждого элемента (Co, Cr, Fe и Ni) в [65].

Результаты проведенных расчетов представлены на рис. 8, *b*. Из указанного рисунка видно, что для облученного образца заметный рост электросопротивления (треугольники) начинается при 330 К и достигает максимума при 600 К. При повышении температуры величина электросопротивления остается постоянной до 730 К, при более высоких температурах электросопротивление уменьшается. В расчетах, в которых использовался коэффициент самодиффузии из работ [64] (кружки) и [63]

(квадраты), заметный рост параметра порядка наступает при 350 и 400 К соответственно. В обоих расчетах максимальное значение параметра порядка достигается при 500 К. Это означает, что образование преципитатов в экспериментах происходит в более широком температурном интервале, чем в расчетах. Тем не менее, проведенные расчеты с высокой точностью предсказывают характерные температуры образования преципитатов Ni—Cr.

При температуре выше 500 К в системе происходит более 10^6 скачков на атом. Этого достаточно для достижения состояния термодинамического равновесия. Поэтому параметр порядка будет соответствовать термодинамически равновесному значению (ромбы) при температуре больше 500 К. Как видно на представленном графике, параметр порядка — это медленно убывающая функция при температуре от 600 до 1000 К. Это означает, что в проведенных расчетах образовавшиеся преципитаты Ni₄Cr постепенно растворяются в этом температурном интервале. Используя эти результаты, можно определить только характерную температуру распада преципитатов. Примем, что при этой температуре значение параметра порядка есть среднее между максимальной и минимальной величиной $-\alpha_{\text{Ni-Ni}}$, которое достигается в этом интервале температур. Таким образом, характерная температура распада преципитатов Ni₄Cr около 800 К.

С другой стороны, из экспериментальных данных следует, что распад преципитатов происходит в узком температурном интервале. Это видно по резкому падению электросопротивления при 770 К. Таким образом, характерная температура распада преципитатов Ni₄Cr, определенная по результатам расчетов, близка к экспериментальной температуре падения электросопротивления. Однако в расчетах распад преципитатов происходит в более широком температурном интервале, чем в эксперименте.

4. Заключение

В данной работе были исследованы процессы образования выделений вторичной фазы в высокоэнтропийных сплавах на основе Co, Cr, Fe, Ni и Mn. Экспериментальная часть работы включает исследования микроструктуры сплава методами атомно-зондовой томографии (АЗТ), а также измерения кривых изохронного отжига остаточного электросопротивления. Теоретическая часть исследования заключается в многомасштабном моделировании эволюции атомной структуры CoCrFeNi. Для этого построена база квантово-механических расчетов (DFT), на ее основе параметризован малоранговый потенциал межатомного взаимодействия, который затем использован в расчетах методом Монте-Карло Метрополиса.

Анализ исходного состояния системы CoCrFeMnNi, проведенный с помощью АЗТ, не выявил визуально

детектируемых предвыделений. Однако увеличение электросопротивления при изохронном отжиге свидетельствует об образовании центров рассеяния электронов при температурах до 770 К. Результаты теоретических исследований показали, что в системе CoCrFeNi образуются преципитаты Ni₂Cr и Ni₄Cr, которые распадаются при 600 и 800 К, соответственно.

Проведенные расчеты также позволили воспроизвести зависимость электросопротивления при изохронном отжиге. Для облученного образца характерные температуры образования и распада преципитатов, определенные в расчетах, близки к экспериментальным величинам. Для необлученного образца расчеты предсказали более высокую температуру образования преципитатов, чем наблюдалось в эксперименте. Это различие может быть вызвано зависимостью барьера миграции вакансий от локального окружения, которая не учитывалась в данной работе.

Таким образом, в данной работе разработана расчетная методика, позволяющая проводить многомасштабное моделирование многокомпонентных систем на экспериментально достижимых пространственных и временных масштабах. Данная методика была верифицирована на примере высокоэнтропийного сплава CoCrFeNi. Было показано, что результаты расчетов согласуются с экспериментальными данными.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований в рамках научного проекта № 18-32-00736. Томографический атомно-зондовый анализ выполнен на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием КАМИКС (<http://kamiks.itep.ru/>) НИЦ „Курчатовский институт“ — ИТЭФ. Конфликт интересов: авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chang. *Adv. Eng. Mater.* **6** 5, 299 (2004).
- [2] B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent. *Mater. Sci. Eng.: A* **375-377**, 213 (2004).
- [3] D.B. Miracle, O.N. Senkov. *Acta Mater.* **122**, 448 (2017).
- [4] E.J. Pickering, N.G. Jones. *Int. Mater. Rev.* **61** 3, 183 (2016).
- [5] F. Otto, Y. Yang, H. Bei, E.P. George. *Acta Mater.* **61** 7, 2628 (2013).
- [6] O.N. Senkov, J.D. Miller, D.B. Miracle, C. Woodward. *Calphad* **50**, 32 (2015).
- [7] M.C. Tropicovsky, J.R. Morris, R. Paul, C. Kent, A.R. Lupini, G.M. Stocks. *Phys. Rev. X* **5**, 011041 (2015).
- [8] O.N. Senkov, D.B. Miracle. *J. Alloys Comp.* **658**, 603 (2016).
- [9] Y.F. Ye, J. Wang, J. Lu, C.T. Liu, Y. Yang. *Scripta Mater.* **104**, 53 (2015).
- [10] I. Toda-Caraballo P.E.J. Rivera-Díaz del Castillo. *Intermetallics* **71**, 76 (2016).
- [11] D.J.M. King, S.C. Middleburgh, A.G. McGregor, M.B. Cortie. *Acta Mater.* **104**, 172 (2016).
- [12] Z. Leong, J.S. Wróbel, S.L. Dudarev, R. Goodall, I. Todd, D. Nguyen-Manh. *Sci. Rep.* **7**, 39803 (2017).
- [13] N. Yurchenko, N. Stepanov, G. Salishchev. *Materials Sci. Technology* **33** 1, 17 (2017).
- [14] Ming-Hung Tsai, Jian-Hong Li, An-Chen Fan, Pei-Hua Tsai. *Scripta Mater.* **127**, 6 (2017).
- [15] G.A. Salishchev, M.A. Tikhonovsky, D.G. Shaysultanov, N.D. Stepanov, A.V. Kuznetsov, I.V. Kolodiy, A.S. Tortika, O.N. Senkov. *J. Alloys Comp.* **591**, 11 (2014).
- [16] A. Gali, E.P. George. *Intermetallics* **39**, 74 (2013).
- [17] Minju Kang, Jong Woo Won, Jun Beom Kwon, Young Sang Na. *Mater. Sci. Eng. A* **707**, 16 (2017).
- [18] B. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor, E.H. Chang, E.P. George, R.O. Ritchie. *Science* **345** 6201, 1153 (2014).
- [19] A.J. Zaddach, C. Niu, C.C. Koch, D.L. Irving. *JOM* **65** 12, 1780 (2013).
- [20] O.N. Senkov, G.B. Wilks, J.M. Scott, D.B. Miracle. *Intermetallics* **19** 5, 698 (2011).
- [21] M.A. Hemphill, T. Yuan, G.Y. Wang, J.W. Yeh, C.W. Tsai, A. Chuang, P.K. Liaw. *Acta Mater.* **60**, 5723–5734 (2012).
- [22] M.-H. Chuang, M.H. Tsai, W.-R. Wang, S.-J. Lin, J.-W. Yeh. *Acta Mater.* **59** 16, 6308 (2011).
- [23] Chenyang Lu, Liangliang Niu, Nanjun Chen, Ke Jin, Taini Yang, Pengyuan Xiu, Yanwen Zhang, Fei Gao, Hongbin Bei, Shi Shi, Mo-Rigen He, Ian M. Robertson, William J. Weber, Lumin Wang. *Nature Commun.* **7**, 13564 EP (2016). Article.
- [24] K. Jin, C. Lu, L.M. Wang, J. Qu, W.J. Weber, Y. Zhang, H. Bei. *Scripta Mater.* **119**, 65 (2016).
- [25] C. Hofer, E. Stergar, S.A. Maloy, Y.Q. Wang, P. Hosemann. *J. Nucl. Mater.* **458**, 361 (2015).
- [26] Chenyang Lu, Taini Yang, Ke Jin, Ning Gao, Pengyuan Xiu, Yanwen Zhang, Fei Gao, Hongbin Bei, William J. Weber, Kai Sun, Yan Dong, Lumin Wang. *Acta Mater.* **127**, 98 (2017).
- [27] M.S. Lucas, G.B. Wilks, L. Mauger, J.A. Muñoz, O.N. Senkov, E. Michel, J. Horwath, S.L. Semiatin, M.B. Stone, D.L. Abernathy, E. Karapetrova. *Appl. Phys. Lett.* **100** 25, 251907 (2012).
- [28] K.A. Christofidou, E.J. Pickering, P. Orsatti, P.M. Mignanelli, T.J.A. Slater, H.J. Stone, N.G. Jones. *Intermetallics* **92**, 84 (2018).
- [29] U. Dahlborg, J. Cornide, M. Calvo-Dahlborg, T.C. Hansen, A. Fitch, Z. Leong, S. Chambreland, R. Goodall. *J. Alloys Comp.* **681**, 330 (2016).
- [30] C. Niu, A.J. Zaddach, A.A. Oni, X. Sang, J.W. Hurt III, J.M. LeBeau, C.C. Koch, D.L. Irving. *Appl. Phys. Lett.* **106** 16, 161906 (2015).
- [31] Y. Brif, M. Thomas, I. Todd. *Scripta Mater.* **99**, 93 (2015).
- [32] Feng He, Zhijun Wang, Qingfeng Wu, Junjie Li, Jincheng Wang, C.T. Liu. *Scripta Mater.* **126**, 15 (2017).
- [33] N.D. Stepanov, D.G. Shaysultanov, M.S. Ozerov, S.V. Zherebtsov, G.A. Salishchev. *Mater. Lett.* **185**, 1 (2016).
- [34] M.V. Klimova, D.G. Shaysultanov, R.S. Chernichenko, V.N. Sanin, N.D. Stepanov, S.V. Zherebtsov, A.N. Belyakov. *Mater. Sci. Eng. A* **740-741**, 201 (2019).

- [35] D. Choudhuri, S. Shukla, W.B. Green, B. Gwalani, V. Ageh, R. Banerjee, R.S. Mishra. *Mater. Res. Lett.* **6** 3, 171 (2018).
- [36] Chuan Zhang, Fan Zhang, Shuanglin Chen, Weisheng Cao. *JOM* **64** 7, 839 (2012).
- [37] Su-Wen Kao, Jien-Wei Yeh, Tsung-Shune Chin. *J. Phys. Condens. Matter* **20** 14, 145214 (2008).
- [38] G. Anand, R. Goodall, Colin L. Freeman. *Scripta Mater.* **124**, 90 (2016).
- [39] D. Ma, B. Grabowski, F. Dormann, J. Neugebauer, D. Raabe. *Acta Mater.* **100**, 90 (2015).
- [40] L.J. Santodonato, Y. Zhang, M. Feygenson, C.M. Parish, M.C. Gao, R.J. Weber, J.C. Neufeind, Z. Tang, P.K. Liaw. *Nature Commun.* **6**, 5964 (2015).
- [41] M. Gao D. Alman. *Entropy* **15** 12, 4504 (2013).
- [42] A. Tamm, A. Aabloo, M. Klintenber, M. Stocks, A. Caro. *Acta Mater.* **99**, 307 (2015).
- [43] H. Heidsiek, R. Scheffel, K. Lücke. *J. Phys. Colloques* **38**, C7 (1977).
- [44] G. Antesberger, W. Kesternich, K. Sonnenberg, B.D. Sharma. *Rad. Effects* **38** 1, 45 (1978).
- [45] K.L. Lücke, H. Haas, H.A. Schulze. *J. Phys. Chem. Solids* **37** 11, 979 (1976).
- [46] C. Dimitrov, M. Tenti, O. Dimitrov. *J. Phys. F* **11** 4, 753 (1981).
- [47] S.E. Danilov, V.L. Arbutov, V.A. Kazantsev. *J. Nucl. Mater.* **414** 2, 200 (2011).
- [48] A. Shapeev. *Comput. Mater. Sci.* **139**, 26 (2017).
- [49] S.V. Rogozhkin, A.A. Aleev, A.A. Lukyanchuk, A.S. Shutov, O.A. Raznitsyn, S.E. Kirillov. *Instrum. Exp. Techn.* **60** 3, 428 (2017).
- [50] J.M. Hyde, A. Cerezo, T.J. Williams. *Ultramicroscopy* **109** 5, 502 (2009). IFES 2008.
- [51] G. Kresse, J. Furthmüller. *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- [52] G. Kresse, J. Furthmüller. *Comput. Mater. Sci.* **6** 1, 15 (1996).
- [53] G. Kresse, D. Joubert. *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- [54] P.E. Blöchl. *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- [55] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- [56] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. *Phys. Rev. B* **13**, 5188 (1976).
- [57] M.S. Lucas, D. Belyea, C. Bauer, N. Bryant, E. Michel, Z. Turgut, S.O. Leontsev, J. Horwath, S.L. Semiatin, M.E. McHenry, C.W. Miller. *J. Appl. Phys.* **113** 17, 17A923 (2013).
- [58] A. Slepoy, A.P. Thompson, S.J. Plimpton. *J. Chem. Phys.* **128** 205101, 1 (2008).
- [59] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller. *J. Chem. Phys.* **21** 6, 1087 (1953).
- [60] J.M. Cowley. *Phys. Rev.* **120** 5, 1648 (1960).
- [61] A. Marucco. *Mater. Sci. Eng. A* **189** 1, 267 (1994).
- [62] E. Lang, V. Lupinc, A. Marucco. *Mater. Sci. Eng. A* **114**, 147 (1989).
- [63] K.-Y. Tsai, M.-H. Tsai, J.-W. Yeh. *Acta Mater.* **61** 13, 4887 (2013).
- [64] M. Vaidya, S. Trubel, B.S. Murty, G. Wilde, S.V. Divinski. *J. Alloys Comp.* **688**, 994 (2016).
- [65] Weiliang Chen, Xueyong Ding, Yuchao Feng, Xiongjun Liu, Kui Liu, Z.P. Lu, Dianzhong Li, Yiyi Li, C.T. Liu, Xing-Qiu Chen. *J. Mater. Sci. Technol.* **34** 2, 355 (2018).

Редактор Т.Н. Василевская