

УДК 669:541.1

## ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЕ СПЛАВЫ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ\*

*Ремпель А.А., академик РАН, д.ф.-м.н., профессор, директор (rempel.imet@mail.ru)*

*Гельчинский Б.Р., д.ф.-м.н., профессор, заведующий лабораторией порошковых,  
композиционных и наноматериалов (brg47@list.ru)*

**Институт металлургии УрО РАН**  
(620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101)

**Аннотация.** В последние годы уникальные физико-механические свойства высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) являются предметом повышенного внимания исследователей. Изучение термодинамических характеристик таких материалов может представлять интерес для формулировки принципов формирования структур с необходимыми функциональными характеристиками. Поскольку процессы структуро- и фазообразования, а также диффузионная подвижность атомов, механизм формирования механических свойств и термическая стабильность существенно отличаются от аналогичных процессов в традиционных сплавах, ВЭС выделены в особую группу материалов. Особенно интересны высокоэнтропийные сплавы на основе переходных тугоплавких металлов, таких как Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta и W. Легкие металлы, такие как Al, Cu и Ni, выбираются для уменьшения плотности, а тугоплавкие, такие как Nb, Ta и W, отвечают, прежде всего, за прочностные характеристики всего материала. В работе представлен краткий обзор результатов исследования высокоэнтропийных сплавов в новой лаборатории ИМЕТ УрО РАН в 2019 г. Изучены две группы сплавов: ВЭС типа AlNbTiVZr, содержащие легкоплавкий алюминий, и ВЭС типа (Ti, V)ZrNbHf(Ta, W), содержащие исключительно тугоплавкие переходные металлы. При вариации соотношения компонентов в первой группе ВЭС установлены пределы существования неупорядоченных областей твердого раствора и интерметаллических соединений, характерных для данной системы. Для второй группы ВЭС сделан прогноз фазового состава, свойств и структуры на основе квантово-химических расчетов с привлечением первопринципной молекулярной динамики. Прогноз показал возможность или маловероятность формирования неупорядоченного твердого раствора в вышеупомянутых системах в присутствии или отсутствии конкретных химических элементов.

**Ключевые слова:** высокоэнтропийные сплавы, синтез, функциональные свойства, применение, компьютерное моделирование.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-3-4-248-253

### ВВЕДЕНИЕ

Термин «высокоэнтропийные сплавы» (ВЭС) относится к сплавам, состоящим из большого количества компонентов (часто не менее пяти) в равных или почти равных долях. При этом полагают, что высокая энтропия смешения многокомпонентного сплава является основным фактором, обеспечивающим формирование однофазного твердого раствора, причем такой твердый раствор будет обладать высокими эксплуатационными характеристиками. Начиная с 2000-х годов уникальные физико-механические свойства ВЭС являются предметом повышенного внимания исследователей [1 – 3]. Изучение термодинамических характеристик таких материалов может представлять интерес для формулировки принципов формирования структур с необходимыми функциональными характеристиками [3 – 7]. Поскольку процессы структуро- и фазообразования, а также диффузионная

подвижность атомов, механизм формирования физико-механических свойств и термическая стабильность существенно отличаются от аналогичных процессов в традиционных сплавах, ВЭС выделены в особую группу. Главная особенность большинства ВЭС заключается в формировании однофазного стабильного термодинамически устойчивого и высокопрочного твердого раствора замещения преимущественно с высокосимметричными решетками, часто ГЦК или ОЦК [2]. Обычно многокомпонентные системы являются многофазными структурами, в которых упорядоченные фазы сосуществуют с неупорядоченными фазами твердого раствора. А ВЭС, в идеале, представляет собой твердый раствор с одним неупорядоченным состоянием [8]. Известно, что типичные ОЦК ВЭС состоят из элементов, которые образуют ОЦК структуру при атмосферном давлении [1]. Особенно интересны высокоэнтропийные сплавы на основе переходных тугоплавких металлов, таких как Nb, Ta, Ti, V, W и Zr. Выбор сплава на основе пяти компонентов системы AlNbTiVZr основывается на уникальности свойств каждого элемента. Легкие металлы, такие как Al и Ti, выбираются для уменьшения плотности и улучшения пластичности [1], тугоплавкие, такие как

\* Авторы благодарны Красикову С.А., Жилиной Е.М., Осинкиной Т.В., Русских А.С., Балякину И.А. за работу над проектом и полученные результаты.

Работы велись по госзаданию ИМЕТ УрО РАН.

Работа частично поддержана грантом РФФИ № 19-13-50348.

Nb, V и Zr, отвечают за тугоплавкие и прочностные характеристики материала. Несмотря на то, что Al это ГЦК-металл, он, в свою очередь, обладает большой растворимостью во многих ОЦК-металлах и может стабилизировать неупорядоченную структуру с пространственной группой *Im-3m*. Для исследования фазообразования в ВЭС используют параметры, которые заключаются в выявлении граничных условий, определяющих стабильность и тип фаз.

В предлагаемом обзоре прогнозирование свойств и структуры сплава рассмотрено, в первую очередь, на примере твердых растворов следующих составов: AlNbTiVZr<sub>0,25</sub>; AlNbTiVZr<sub>0,5</sub>; AlNbTiVZr; AlNbTiVZr<sub>1,25</sub>, поскольку для них выполнены расчеты феноменологических параметров, выявлены граничные условия, определяющие стабильность и тип фаз.

Во вторую очередь методом первопринципной молекулярной динамики рассчитаны структурные и динамические характеристики многокомпонентных расплавов. На основе данных о структуре расплава сделаны выводы о возможности или маловероятности формирования неупорядоченного твердого раствора в системах TiZrNbHfTa, VZrMoHfW и VZrNbHfTa.

## МЕТОДЫ АНАЛИЗА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ

### СПЛАВОВ

Расчет фазовых диаграмм по методу CALPHAD широко и успешно применяется в материаловедении десятилетиями [3]. При использовании метода CALPHAD интегральная энергия Гиббса, включая энтальпию и энтропию каждой фазы, термодинамически моделируется и оценивается как функция температуры, давления и состава в системах низкого порядка. Термодинамические равновесия определяются минимизацией энергии Гиббса всей системы, включая все возможные фазы. Используя конкретный вычислительный инструмент CALPHAD (например Thermo-Calc [3, 8]) вместе с самосогласованной термодинамической базой данных, термодинамические свойства и фазовые равновесия в бинарной и тройной, а также многокомпонентных системах могут быть рассчитаны на основе гиббсовской термодинамики [3].

Прогнозирование свойств и структуры сплава рассматривается на примере твердых растворов AlNbTiVZr<sub>0,25</sub>, AlNbTiVZr<sub>0,5</sub>, AlNbTiVZr, AlNbTiVZr<sub>1,25</sub> с помощью критериев фазообразования для высокоэнтропийных сплавов, основанных на модифицированных правилах Юм-Розери и термодинамических параметрах [4 – 7]:

– энтальпии смешения ( $\Delta H_{mix}$ )

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N 4\Delta H_{ij} c_i c_j,$$

где  $\Delta H_{ij}$  – энтальпия смешения бинарного эквиатомного *ij* сплава,  $c_i(j)$  – доля *i*-го (*j*-го) компонента;

– энтропии смешения ( $\Delta S_{mix}$ )

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^N c_i \ln(c_i),$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная;

– разнице в атомных размерах ( $\delta$ )

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^N c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2},$$

где  $r_i$  – атомный радиус *i*-го элемента,  $\bar{r}$  – взвешенный средний радиус (с учетом атомных долей);

– обобщенном термодинамическом параметре ( $\Omega$ ), определяемом как энтропийный параметр для средней температуры плавления элементов [7]

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{\Delta H_{mix}},$$

где  $T_m$  – средняя температура плавления многокомпонентной системы. Параметр  $\Omega$  может выступать в качестве достаточно достоверного «инструмента» для разделения между образованием твердых растворов или интерметаллидных фаз в многокомпонентных системах [3]. Высокое значение параметра  $\Omega$  ( $\Omega > 1,1$ ) и малая величина  $\delta_r$  ( $\delta_r < 6,6$ ) предсказывают формирование твердых растворов в ВЭС [3];

– температуре плавления многокомпонентной системы

$$T_m = \sum_{i=1}^n c_i (T_m)_i,$$

где  $(T_m)_i$  – температуры плавления *i*-го компонента системы.

Согласно анализу энтропийного фактора и литературным данным [3 – 7], твердые растворы AlNbTiVZr, т. е. ВЭС, образуются при значениях  $\delta \leq 6,6$ ;  $\Omega \geq 1,1$  [9];  $-22 \leq \Delta H_{mix} \leq 7$  кДж/моль,  $11 \leq \Delta S_{mix} \leq 19,5$  Дж/моль [2].

По правилу Юм-Розери [3, 10] концентрация валентных электронов (*VEC*) предсказывает тип кристаллической решетки. Так, при  $VEC \geq 8,0$  формируется однофазная ГЦК структура, при  $6,87 \leq VEC < 8,0$  ОЦК и ГЦК фазы сосуществуют вместе, при  $VEC < 6,87$  наблюдается однофазная ОЦК структура [1]. Концентрация валентных электронов рассчитывается по следующей формуле:

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

где  $(VEC)_i$  – концентрация валентных электронов *i*-го элемента.

Еще одним методом анализа высокоэнтропийных сплавов является первопринципная молекулярная динамика (*abinitio molecular dynamics* или *AIMD*). В работе [11] показано, что существует корреляция между парциальными радиальными функциями распределения (*partial radial distribution functions* или *PRDFs*), по-

лученными AIMD для многокомпонентной металлической системы в жидком состоянии, и фазовым составом системы данного состава при температуре ниже температуры плавления этой системы. Вышеупомянутая корреляция заключается в том, что если для  $N$ -компонентной системы все  $N \times \frac{N-1}{2}$  PRDFs близки друг к другу, то вероятность формирования однофазного неупорядоченного раствора в такой системе велика.

AIMD дает возможность получить информацию о траекториях каждого атома, следовательно позволяет рассчитывать PRDFs:

$$g_{ab}(r_n) = \frac{V}{N_a N_b} \sum_{i=1}^{N_a} \sum_{j=1}^{N_b} \frac{\delta(r_{ij})}{4\pi r_n^2 \Delta r},$$

где  $V$  – объем сверхъядчейки;  $N_{a(b)}$  – число атомов типа  $a(b)$ ;  $r_n = n\Delta r$ ;  $n$  – натуральное число;  $\Delta r$  – пространственный шаг;  $r_{ij}$  – расстояние между  $i$ -ым и  $j$ -ым атомами;  $\delta$  – функция, равная единице, если  $r_n \leq r_{ij} < r_{n+1}$ , и равная нулю во всех других случаях.

Из PRDFs могут быть рассчитаны парциальные координационные числа

$$Z_{ab} = c_b \rho \int_0^{r_{\min}} g(r)_{ab} 4\pi r^2 dr,$$

где  $c_b$  – доля атомов  $b$ -типа;  $\rho$  – средняя численная плотность;  $r_{\min}$  – положение первого минимума на функции  $g_{ab}(r)$ .

На основе парциальных координационных чисел могут быть рассчитаны параметры ближнего химического порядка Уоррена-Каули

$$\alpha_{ab} = 1 - \frac{Z_{ab}}{Z_{a-total} c_b}.$$

Помимо информации о структуре расплава, AIMD позволяет анализировать динамические свойства моделируемых систем. Для многокомпонентных расплавов интерес представляет коэффициент диффузии каждого компонента в отдельности. Коэффициент диффузии был рассчитан двумя способами – по соотношению Грина-Кубо и по наклону линейной части зависимости среднеквадратичного смещения атомов от времени.

Для расчета коэффициента диффузии по формуле Грина-Кубо для каждого сорта атомов рассчитывалась автокорреляционная функция скорости (АКФС)

$$\Psi_i(t_n) = \frac{1}{T_{\max} - T_{VACF}} \sum_{t_m=0}^{T_{\max} - T_{VACF}} v_i(t_m) v_i(t_m + t_n) \Delta t,$$

где  $T_{\max}$  – время расчета AIMD траекторий;  $T_{VACF}$  – отрезок времени, на котором рассматривается АКФС;  $v_i$  – скорость  $i$ -го атома. АКФС были рассчитаны для каждого атома и затем усреднены по атомам каждого сорта.

Коэффициент диффузии может быть получен из АКФС следующим образом:

$$D_a = \frac{1}{3} \int_0^{T_{VACF}} \Psi_a(t) dt.$$

Зависимость среднеквадратичного смещения атомов от времени рассчитывается по уравнению

$$MSD_i(t_n) = \frac{1}{T_{\max} - T_{MSD}} \sum_{t_m=0}^{T_{\max} - T_{MSD}} [r_i(t_m) r_i(t_m + t_n)]^2 \Delta t,$$

где  $T_{MSD}$  – отрезок времени, на котором рассматривается среднеквадратичное смещение.

По данной зависимости коэффициент диффузии может быть найден как тангенс угла наклона линейного участка, деленный на шесть.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ СИСТЕМЫ AL, TI, ZR, NB И V

Результаты вычислений для композиций AlNbTiVZr<sub>x</sub> ( $x = 0,25; 0,50; 1,00; 1,25$ ) представлены в табл. 1. По показаниям параметров  $\delta_r$  и  $\Delta H_{mix}$ , которые удовлетворяют условиям  $\delta_r \leq 6,6$ ;  $-22 \leq \Delta H_{mix} \leq 7$  кДж/моль [2], вероятность образования неупорядоченного устойчивого твердого раствора очень высока.

Энтальпии смешения бинарных систем  $\Delta H_{ij}$ , рассчитанные по теории Миедемы, а также атомный радиус ( $r$ ), концентрация валентных электронов ( $VEC$ ), температура плавления ( $T_m$ ) представлены в табл. 2 и 3 соответственно.

Вероятность образования твердого раствора вместо Al-содержащих интерметаллидов определяется параметрами:  $\delta < 5,3$ ;  $\Omega = 1,4 - 1,7$  ( $\delta < 6,6$  и  $\Omega > 1,1$  – критерии образования твердого раствора [9]) и  $VEC = 4,2$  ( $VEC < 6,87$  [10]). Как видно из табл. 1 – 3, теоретический анализ высокоэнтропийных сплавов AlNbTiVZr<sub>x</sub> ( $x = 0,25; 0,50; 1,00; 1,50$ ) прогнозирует однофазную структуру на основе неупорядоченной ОЦК решетки.

Получение ВЭС алюминотермическим способом ранее не исследовалось, метод апробируется впервые и основывается на полученном опыте при исследовании

Таблица 1

#### Рассчитанные параметры $\Delta H_{mix}$ , $\Delta S_{mix}$ , $\delta$ , $T_m$ и $\Omega$

Table 1. Calculated parameters of  $\Delta H_{mix}$ ,  $\Delta S_{mix}$ ,  $\delta$ ,  $T_m$  and  $\Omega$

Состав	$\Delta H_{mix}$ , кДж/моль	$\Delta S_{mix}$ , Дж/моль·К	$\delta_r$	$T_m$ , К	$\Omega$
AlNbTiVZr <sub>0,25</sub>	-17,5	13,4	5,3	1987	1,5
AlNbTiVZr <sub>0,5</sub>	-17,9	13,2	4,0	1936	1,4
AlNbTiVZr	-18,3	13,6	4,0	1944	1,5
AlNbTiVZr <sub>1,25</sub>	-18,7	13,8	4,0	1967	1,5

Таблица 2

Энтальпии смешения (кДж/моль) бинарных систем [13]

Table 2. Enthalpies of mixing (kJ/mol) of binary systems [13]

Элемент	Al	Ti	V	Nb	Zr
Al	–	–30,481	–16	–18	–44
Ti	–30,481	–	–1,65	1,975	–0,222
V	–16	–1,65	–	–1,034	–3,629
Nb	–18	1,975	–1,034	–	3,945
Zr	–44	–0,222	–3,629	3,945	–

ях совместного алюминотермического восстановления в системах с титаном, цирконием, ниобием и танталом [18 – 20]. Известные из предыдущих работ [18 – 20] свойства бинарных состояний элементов системы Al–Nb–Ti–V–Zr, а также база данных TCSDIN позволили с помощью программы Thermo-Calc-2019a в рамках метода CALPHAD [21] построить бинарные фазовые диаграммы. Построенные фазовые диаграммы показывают, что титан и цирконий (IV группа) так же, как и ниобий и ванадий (V группа), имеют полную растворимость друг в друге [2]. При этом циркон и титан, так же, как и ниобий и ванадий, существуют в ОЦК-фазе в области высоких температур (до 1600 °С) и во всем твердотельном диапазоне (до 2000 °С) соответственно. Во многих ОЦК-металлах алюминий растворим и может стабилизировать неупорядоченную структуру ОЦК-типа [1]. Эта комбинация элементов демонстрирует сильные тенденции к упорядочению из-за присутствия алюминия, а также демонстрирует тенденции разделения из-за положительных параметров взаимодействия между цирконом и ниобием и между титаном и ниобием. Добавление алюминия как в цирконий, так и в титан также способствует образованию не только фаз ОЦК-типа, но и большого количества интерметаллидов [4].

Поскольку высокотемпературная ОЦК-фаза преобладает в исследуемых элементах, а также в их сплавах, вероятность одиночной фазы с высокой энтропией очень высока. Составы  $AlNbTiVZr_x$  ( $x = 0,25; 0,50; 1,00; 1,25$ ) соответствуют всем вышеперечисленным критериям, установленным для оценки того, может ли данная комбинация элементов сформировать ВЭС.

По результатам теоретического анализа можно с большей вероятностью прогнозировать, что сплавы на основе  $AlNbTiVZr$  представляют собой неупорядоченные однофазные твердые растворы со структурой ОЦК-типа.

**РЕЗУЛЬТАТЫ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ**

**СПЛАВОВ ТУГОПЛАВКИХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Методом AIMD рассчитаны парциальные радиальные функции распределения атомов (PRDF) для жидких

Таблица 3

Характеристики составляющих элементов [12 – 17]

Table 3. Characteristics of the constituent elements [12 – 17]

Элемент	Al	Nb	Ti	V	Zr
$r, \text{Å}$	1,43	1,43	1,45	1,31	1,59
VEC	3	5	4	5	4
$T_m, \text{K}$	933,3	2750	1941	1910	2128

многокомпонентных систем  $TiZrHfNbTa$  и  $VZrMoHfW$  при температурах 2773 и 2944 К [22]. Полученные PRDFs свидетельствуют об отсутствии «привилегированных» пар атомов, что находится в согласии с тем, что обе системы удовлетворяют термодинамическим критериям формирования ВЭС. Однако видно сильное различие в положениях первых пиков для системы  $VZrMoHfW$ , что свидетельствует о нарушении геометрического критерия формирования ВЭС. Это также находится в согласии с полуэмпирическим расчетом величины  $\delta$  для данной системы [23].

Также для данной системы были рассчитаны [22] параметры ближнего порядка Уоррена-Каули. Они, вместе с параметрами парциальных радиальных функций распределения, приведены в табл. 4.

Из анализа данной таблицы видно, что параметры Уоррена-Каули для всех пар вида  $V-Me$  (где  $Me$  – это металлы Zr, Nb, Hf или Ta) положительны. Следовательно атомы ванадия стремятся «оттолкнуться» от всех других атомов, что может помешать формированию однофазного неупорядоченного твердого раствора в данной системе.

**Выводы**

По результатам термодинамических расчетов установлено, что сплавы на основе  $AlNbTiVZr$  представляют собой неупорядоченные однофазные твердые растворы со структурой ОЦК-типа. По результатам квантово-химических расчетов выявлены особенности в структуре и динамике многокомпонентных расплавов  $TiZrNbHfTa$ ,  $VZrNbHfTa$ ,  $VZrMoHfW$ . Первый из указанных сплавов может при охлаждении ниже температуры плавления кристаллизоваться в высокоэнтропийное твердое состояние, т. е. образовать ВЭС.

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Yang X., Zhang Y., Liaw P.K. Microstructure and compressive properties of  $NbTiVTaAl_x$  high entropy alloys // Procedia Engineering. 2012. Vol. 36. P. 292 – 298.
2. Черниченко П.С. Влияние термомеханической обработки на структуру и механические свойства высокоэнтропийного сплава типа  $CoCrFeNiMn$ , содержащего Al и C: Выпускная квалификационная работа ... канд. тех. наук. – Белгород: НИУ БелГУ, 2018.

Таблица 4

Структурные характеристики системы VZrNbHfTa

Table 4. Structural characteristics of the VZrNbHfTa system

Атомная пара	AIMD		
	положение первого пика, пм	парциальное координационное число	параметр ближнего порядка
V–V	248	2,4414	–0,0081
V–Zr	279	2,4666	–0,0185
V–Nb	273	2,3752	0,0193
V–Hf	285	2,4313	–0,0037
V–Ta	267	2,3945	0,0113
Zr–V	–	–	0,1358
Zr–Zr	304	3,1747	–0,1123
Zr–Nb	298	2,9871	–0,0465
Zr–Hf	310	2,9350	–0,0283
Zr–Ta	298	2,7079	0,0513
Nb–V	–	–	0,1229
Nb–Zr	–	–	–0,1031
Nb–Nb	279	2,8293	–0,0448
Nb–Hf	292	2,8792	–0,0632
Nb–Ta	292	2,4694	0,0881
Hf–V	–	–	0,1309
Hf–Zr	–	–	–0,0491
Hf–Nb	–	–	–0,0292
Hf–Hf	304	2,9823	–0,0660
Hf–Ta	298	2,7602	0,0134
Ta–V	–	–	0,0892
Ta–Zr	–	–	–0,0300
Ta–Nb	–	–	0,0607
Ta–Hf	–	–	–0,0499
Ta–Ta	285	2,8131	–0,0700

3. Юрченко Н.Ю. Разработка и исследование высокоэнтропийных сплавов с высокой удельной прочностью на основе системы Al–Cr–Nb–Ti–V–Zr: Автореф. дис. ... канд. тех. наук. – Екатеринбург: УрФУ, 2019. – 20 с.
4. Vishwanadh B., Sarkar N., Gangil S. etc. Synthesis and microstructural characterization of a novel multicomponent equiatomic ZrNbAlTiV high entropy alloy // Scripta Materialia. 2016. Vol. 124. P. 146 – 150.
5. Sun X., Zhang H., Lu S. etc. Phase selection rule for Al-doped CrMnFeCoNi high-entropy alloys from first-principles // Acta Materialia. 2017. Vol. 140. P. 366 – 374.

6. Zhang Y., Lu Z.P., Ma S.G. etc. Guidelines in predicting phase formation of high-entropy alloys // MRS Communications. 2014. Vol. 4. No. 2. P. 57 – 62.
7. Gao M.C., Yeh J.-W., Liaw P.K., Zhang Y. High-Entropy Alloys. – Switzerland: Springer International Publishing, 2016. – 13 p.
8. Yang X., Zhang Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multicomponent alloys // Materials Chemistry and Physics. 2012. Vol. 132. P. 233 – 238.
9. Guo S., Ng C., Lu J., Lu C.T. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys // Journal of Applied Physics. 2011. Vol. 109. Article 103505.
10. Jiang L., Lu Y.P., Jiang H. etc. Formation rules of single phase solid solution in high entropy alloys // Mater. Sci. Technol. 2016. Vol. 32. No. 6. P. 588 – 592.
11. Gao M.C., Alman D.E. Searching for next single-phase high-entropy alloy compositions // Entropy. 2013. Vol. 15. No. 12. P. 4504 – 4519.
12. Singraber A., Morawietz T., Behler J., Dellago C. Parallel multi-stream training of high-dimensional neural network potentials // Journal of Chemical Theory and Computation. 2019. Vol. 15. No. 5. P. 3075 – 3092.
13. Dębski A., Dębski R., Gašior W. New features of Entall database: comparison of experimental and model formation enthalpies // Archives of Metallurgy and Materials. 2014. Vol. 59. No. 4. P. 1337 – 1343.
14. The periodic table of the elements [Electronic resource]. URL: <https://www.webelements.com> (дата обращения 07.09.2019).
15. Информационный ресурс по свойствам материалов [Электронный ресурс]. URL: <http://thermalinfo.ru/svoystva-materialov/metally-i-splavy/temperatura-plavleniya-i-kipeniya-metallov-plotnost-i-teploprovodnost>.
16. Инженерный справочник DPVA [Электронный ресурс]. URL: <https://dpva.ru/Guide/GuidePhysics/Length/AtomicRadius/> (дата обращения 21.11.2019).
17. Thermo-Calc Software [Electronic resource]. Sweden, 2019. URL: <https://www.thermocalc.com/> (дата обращения 21.11.2019).
18. Жилина Е.М., Красиков С.А., Агафонов С.Н. и др. Термодинамические и кинетические особенности совместного алюминотермического восстановления титана и циркония из оксидов // Бутлеровские сообщения. 2016. Т. 45. № 1. С. 130 – 135.
19. Ведмидь Л.Б., Красиков С.А., Жилина Е.М. и др. Эволюция фазообразования при алюминотермическом восстановлении титана и циркония из оксидов // Расплавы. 2018. № 3. С. 330 – 335.
20. Осинкина Т. В., Красиков С.А., Жилина Е.М. и др. Влияние ниобия и тантала на особенности фазообразования при металлотермическом взаимодействии алюминия с диоксидом титана // Расплавы. 2018. № 5. С. 553 – 560.
21. Allibert M., Gaye H., Geiseler J. etc. Slag Atlas. 2<sup>nd</sup> edition. – Germany: Verlag Stahleisen GmbH, 1995. – 616 p.
22. Balyakin I.A., Gelchinski B.R., Rempel A.A. Ab initio molecular dynamics study of TiZrNbHfTa and VZrMoHfW liquid alloys // Mater. Today Commun. 2019. Vol. 21. Article 100627.
23. Zhang Y., Guo S., Liu C.T., Yang X. Phase formation rules // High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications. Springer International Publishing, 2016. P. 21 – 49.

Поступила в редакцию 2 марта 2020 г.  
 После доработки 16 апреля 2020 г.  
 Принята к публикации 17 апреля 2020 г.

HIGH-ENTROPY ALLOYS: PREPARATION, PROPERTIES AND PRACTICAL APPLICATION

A.A. Rempel<sup>1</sup>, B.R. Gel'chinskii

Institute of Metallurgy, Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia

**Abstract.** In recent years, the unique physicommechanical properties of high-entropy alloys (HEA) have been the subject of increased attention of researchers. The study of the thermodynamic characteristics of such

materials may be of interest for formulating the principles of formation of structures with the necessary functional characteristics. Since the processes of structure and phase formation, as well as the diffusion mobility of atoms, the mechanism of formation of mechanical properties and thermal stability are significantly different from similar processes in traditional alloys, that is why HEA are allocated to a special group of materials. Of particular interest are high-entropy alloys based on transition refractory metals such as Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, and W. Light metals such as Al, Mg, and Cu are usually selected to reduce the mass density; refractory ones such as Nb, Ta and W, are primarily responsible for the strength characteristics of the entire material. The paper provides a brief overview of results of the study of high-entropy alloys in the new laboratory of Institute of Metallurgy of UB RAS in 2019. Two groups of alloys were studied: HEA of the AlNbTiVZr type containing low-melting aluminum and HEA of the (Ti, V) ZrNbHf (Ta, W) type containing exclusively refractory transition metals. By varying the ratio of components in the first group of HEA, the existence limits of disordered regions of solid solution and intermetallic compounds characteristic of this system were established. For the second group of HEA, a forecast is made of the phase composition, properties and structure based on quantum-chemical calculations involving first-principle molecular dynamics. The forecast showed the possibility or unlikely formation of a disordered solid solution in the above systems with the presence or absence of specific chemical elements.

**Keywords:** high-entropy alloys, synthesis, functional properties, application, computer simulation.

**DOI:** 10.17073/0368-0797-2020-3-4-248-253

## REFERENCES

- Yang X., Zhang Y., Liaw P.K. Microstructure and compressive properties of NbTiVTaAlx high-entropy alloys. *Procedia Engineering*. 2012, vol. 36, pp. 292–298.
- Chernichenko R.S. *Vliyanie termomekhanicheskoi obrabotki na strukturu i mekhanicheskie svoystva vysokoentropiinogo splava tipa CoCrFeNiMn, soderzhashchego Al i S: diss. ...kand. tekhn. nauk* [The effect of thermomechanical processing on the structure and mechanical properties of a high-entropy CoCrFeNiMn type alloy containing Al and C: Cand. Tech. Sci. Diss.]. Belgorod: 2018, 102 p. (In Russ.).
- Yurchenko N.Yu. *Razrabotka i issledovanie vysokoentropiinykh splavov s vysokoi udel'noi prochnost'yu na osnove sistemy Al–Cr–Nb–Ti–V–Zr: avtoref. dis. ... kand. tekhn. nauk* [Development and research of high-entropy alloys with high specific strength based on the Al–Cr–Nb–Ti–V–Zr system: Extended Abstract of Cand. Sci. Diss.]. Ekaterinburg: 2019, 20 p. (In Russ.).
- Vishwanadh B., Sarkar N., Gangil S., Singh S., Tewari R., Dey G.K., Banerjee S. Synthesis and microstructural characterization of a novel multicomponent equiatomic ZrNbAlTiV high-entropy alloy. *Scripta Materialia*. 2016, vol. 124, pp. 146–150.
- Sun X., Zhang H., Lu S., Ding X., Wang Y., Vitos L. Phase selection rule for Al-doped CrMnFeCoNi high-entropy alloys from first-principles. *Acta Materialia*. 2017, vol. 140, pp. 366–374.
- Zhang Y., Lu Z.P., Ma S.G., Liaw P.K., Tang Z., Cheng Y.Q., Gao M.C. Guidelines in predicting phase formation of high-entropy alloys. *MRS Communications*. 2014, vol. 4, no. 2, pp. 57–62.
- Gao M.C., Yeh J.-W., Liaw P.K., Zhang Y. *High-Entropy Alloys*. Switzerland: Springer International Publishing, 2016, 13 p.
- Yang X., Zhang Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multicomponent alloys. *Materials Chemistry and Physics*. 2012, vol. 132, pp. 233–238.
- Guo S., Ng C., Lu J., Lu C.T. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys. *Journal of Applied Physics*. 2011, vol. 109, article 103505.
- Jiang L., Lu Y.P., Jiang H. etc. Formation rules of single phase solid solution in high entropy alloys. *Material Science and Technology*. 2016, vol. 32, no. 6, pp 588–592.
- Gao M.C., Alman D.E. Searching for next single-phase high-entropy alloy compositions. *Entropy*. 2013, vol. 15, no. 12, pp. 4504–4519.
- Singraber A., Morawietz T., Behler J., Dellago C. Parallel multi-stream training of high-dimensional neural network potentials. *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2019, vol. 15, no. 5, pp. 3075–3092.
- Dębski A., Dębski R., Gašior W. New features of Entall database: comparison of experimental and model formation enthalpies. *Archives of Metallurgy and Materials*. 2014, vol. 59, no. 4, pp. 1337–1343.
- The periodic table of the elements*. Electronic resource. Available at URL: <https://www.webelements.com> (Accessed 07.09.2019).
- Informatsionnyi resurs po svoystvam materialov* [Information resource on materials properties]. Electronic resource. Available at URL: <http://thermalinfo.ru/svoystva-materialov/metally-i-splavy/temperatura-plavleniya-i-kipeniya-metallov-plotnost-i-teploprovodnost>. (Accessed 15.11.2019) (In Russ.).
- Inzhenernyi spravochnik DPVA* [DPVA Engineering Reference]. Electronic resource. Available at URL: <https://dpva.ru/Guide/Guide-Physics/Length/AtomicRadius/> (Accessed 21.11.2019). (In Russ.).
- Thermo-Calc Software*. Electronic resource. Available at URL: <https://www.thermocalc.com/> (Accessed 21.11.2019).
- Zhilina E.M., Krasikov S.A., Agafonov S.N., Vedmid' L.B., Zhidovinova S.V. Thermodynamic and kinetic features of joint aluminothermic reduction of titanium and zirconium from oxides. *Butlerovskie soobshcheniya*. 2016, vol. 45, no. 1, pp. 130–135. (In Russ.).
- Vedmid' L.B., Krasikov S.A., Zhilina E.M., Nikitina E.V., Evdokimova I.V., Merkushev A.G. Evolution of phase formation during the aluminothermic reduction of titanium and zirconium from oxides. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2018, vol. 2018, no. 8, pp. 733–736.
- Osinkina T.V., Krasikov S.A., Zhilina E.M., Agafonov S.N., Vedmid' L.B., Zhidovinova S.V. Influence of niobium and tantalum on the phase formation during the metallothermic interaction of aluminum with titanium dioxide. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2019, vol. 2019, no. 2, pp. 85–89.
- Allibert M., Gaye H., Geiseler J. etc. *Slag Atlas*. 2<sup>nd</sup> ed. Germany: Verlag Stahleisen GmbH, 1995, 616 p.
- Balyakin I. A., Gelchinski B. R., Rempel A.A. Ab initio molecular dynamics study of TiZrNbHfTa and VZrMoHfW liquid alloys. *Materials Today Communications*. 2019, vol. 21, article 100627.
- Zhang Y., Guo S., Liu C.T., Yang X. Phase formation rules. In: *High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications*. Springer International Publishing, 2016, pp. 21–49.

**Acknowledgements.** The authors are grateful to Krasikov S.A., Zhilina E.M., Osinkina T.V., Russkikh A.S., and Balyakin I.A. for their participation in the work.

**Funding.** The work was carried out on the state assignment of Institute of Metallurgy, UB RAS and was partially supported by the RFBR grant No. 19-13-50348.

### Information about the authors:

**A.A. Rempel**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Academician, Director (rempe1.imet@mail.ru1)

**B.R. Gel'chinskii**, Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Head of the Laboratory of Powder, Composite and Nanomaterials (brg47@list.ru)

Received March 2, 2020

Revised April 16, 2020

Accepted April 17, 2020