
УДК 541.1285;44.022.22:[546.3-14:546.3-161]

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СПЛАВЫ И СЛОИСТЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ВОДОРОДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

© 2023 г. В. А. Полухин^а, *, С. Х. Эстемирова^а, Э. Д. Курбанова^а, **

^аИнститут металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: p.valery47@yandex.ru

**e-mail: kurbellya@mail.ru

Поступила в редакцию 26.02.2023 г.

После доработки 31.03.2023 г.

Принята к публикации 05.04.2023 г.

Стабильность высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) имеет большое значение для различных приложений во многих областях. Данный обзор затрагивает одно из наиболее актуальных направлений в этой сфере — создание устойчивых многокомпонентных мембранных сплавов с повышенными рабочими характеристиками. В обзоре представлен анализ результатов исследований эквиатомных и неэквиатомных четырех- и пятикомпонентных сплавов, которые успешно применяются в качестве мембранных сплавов для водородных технологий. Эффективным методом повышения прочности мембранных сплавов является специальная термическая обработка, в результате которой выделяются вторичные упрочняющие фазы, образуются сверхрешетки. Кроме того, формируется необычная морфология микрозерен в виде кубовидных блоков со скругленными вершинами, сфероидальных и эллипсоидных зерен, состоящих из выделенных в процессе термической обработки упрочняющих термодинамически устойчивых γ' и γ -фаз. Легирование является важным фактором упрочнения ВЭСов. Проведен анализ влияния легирования Ni или Cr на механические свойства ряда многокомпонентных составов. Показано, что легирующие пары Al + Ti или Al + Nb, структурированные в матрицы твердых растворов мембранных сплавов, повышают их прочность, термостабильность, кинетику водорода, стойкость к водородному охрупчиванию. В рамках молекулярной динамики исследован эффект деформационного упрочнения мембранных ВЭС многократной деформацией и установлен механизм создания синергетического эффекта. В обзоре также представлены сравнительно недавно полученные гекса- и пентагональные двумерные структуры, обладающие сверхвысокой прочностью и повышенной термостабильностью и превосходными фотокаталитическими свойствами, такие как дихалькогениды MX_2 и их пентагональные конфигурации, а также двумерные сплавы $\text{Cu}_1 - x\text{Ni}_x$, $\text{Ti}_1 - x\text{Ni}_x$ и соединения $\text{Bi}_1 - x\text{Sb}_x$. Все эти материалы являются эффективными катализаторами диссоциации воды и концентрирования водорода. Особое внимание уделено нейросетевому прогнозированию межатомных потенциалов, как эффективному методу теоретических исследований для поиска новых мембранных ВЭС.

Ключевые слова: многокомпонентные ВЭС, аморфные и кристаллические сплавы, мембранные сплавы, кинетика водорода, гидриды, термообработка, фазы B2, B2/L1₂, деформационное упрочнение, морфология, структуры ГЦК и ГПУ, ландшафт-локальные флуктуации, прочность, термостабильность, слоистые композиты, 2D-материалы, пента- и гексагональные координации, фотокатализ, термодинамические расчеты, нейросетевое прогнозирование

DOI: 10.31857/S0235010623040059, EDN: XHJMAJ

ВВЕДЕНИЕ

Создаваемые для водородных технологий многокомпонентные комплексные сплавы с четырьмя или большим числом элементов действительно обладают превосходными рабочими характеристиками по сравнению с традиционными однофазными сплавами [1–6]. Новый класс высокоэнтропийных сплавов обрел и соответствующую аббревиатуру – “ВЭС”. Первым ВЭС был эквиатомный однофазный сплав $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}$ с ГЦК-структурой (“сплав Кантора” [2]), обладающий высокими характеристиками прочности и вязкости даже при низких температурах [7, 8]. Одним из ключевых аспектов получения микро- и нанокристаллических, а также аморфных сплавов, обладающих сверхпрочностью и термостабильностью является такая несоизмеримость радиусов атомов, входящих в состав сплава, которая вызывает сильные решеточные искажения, называемые барьерами Пайерлса [1]. Именно недостаточная прочность при повышенных температурах традиционных сплавов стимулировало разработки композиционно сложных ВЭС в направлении подбора элементов. И действительно разработки авторов [9, 10] эквиатомных или почти эквиатомных ВЭС вызвали необычайную заинтересованность исследователей в улучшении рабочих характеристик ВЭС для использования их в различных областях материаловедения, в том числе в водородных технологиях. Благодаря этим исследованиям удалось реально повысить характеристики прочности и пластичности мембранных сплавов при повышенных температурах (от 400 до 770 °C [11–13]), а также хладостойких сплавов при криогенных температурах [14].

Несмотря на возросший интерес к ВЭС, на сегодняшний день синтез многих конструкционных и функциональных ВЭС, в том числе и мембранных, обладающих повышенными характеристиками прочности и термостабильности, остается сложной задачей. Важнейшим аспектом для последних из них является именно корреляция между рабочей температурой и эффективностью процесса выделения водорода в сочетании с такими характеристиками, как прочность, термостабильность и стойкость к водородному охрупчиванию. Использование ВЭС обещает значительные улучшения с точки зрения механических свойств по сравнению с классическими сплавами. Хорошо изученная зависимость для классических сплавов “структура–свойство” еще не совсем ясна для ВЭС, но очевидно, что превосходные механические характеристики можно формировать подбором химического состава и специальным режимом термообработки. Относительно химического состава, предъявляются требования, как к основным компонентам, так и к легирующим добавкам. Термообработкой добиваются выделения вторичных фаз [15], создания определенной морфологии микроструктуры, придающих повышенную структурную устойчивость и термостабильность.

Некоторые исследователи полагают, что проблемы прочности и термостабильности можно решить контролем фазовых превращений. В первопринципных модельных расчетах на примере ВЭС $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_6\text{Fe}_{34}\text{Co}_{34}\text{Ni}_6$ с ГЦК-структурой было показано, что под действием пластической деформации происходит выделение стабильной упрочняющей фазы с ГПУ-структурой. В рамках молекулярной динамики был представлен механизм деформационного упрочнения с эффектом синергии. Частичная трансформация аустенитной ГЦК-фазы в мартенситную (ГПУ) под действием деформации сопровождалась двойникованием в зернах ГЦК/ГПУ и формированием двухфазной матричной структуры. Однако в реальном эквиатомном сплаве Кантора фаза ГПУ пока не обнаружена [1].

В последнее время исследователями признано, что типичные локальные атомные флуктуации в ВЭС в большинстве случаев влияют на движение дислокаций [16–21]. Действительно, упрочнение ВЭС достигается не только выделением упрочняющих вторичных фаз, но и движением дислокаций, образованных случайными локальными концентрационными флуктуациями в пределах усредненного состава. С рассмотре-

нием позиции каждого элемента, внедренного в эффективную матрицу, окружающую вторичные фазы, авторы в [17] предложили теорию пластической текучести для ВЭСов с ГЦК-структурой. Эта теория была подтверждена молекулярным моделированием на модельных сплавах Fe–Ni–Cr. Был также создан и потенциал межатомных взаимодействий в сплаве Cr–Co–Ni [18] с его последующим легированием до многокомпонентного ВЭС. Было выявлено, что в полученном ВЭС с новым составом изменялось и химическое упорядочение, сопровождающееся не только увеличением волнистости локального энергетического ландшафта, но и образованием активационных барьеров, существенно влияющих на динамику дислокаций.

Что касается недавно сконструированных гекса- и пентагональных двумерных материалов на основе элементов C, Si, Ge, B, а также сплавов $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$, $\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x$ и соединений $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ [19–21], то с их открытием появились новые перспективы развития не только наноэлектроники, спинтроники, но и синтеза сверхпрочных, термостабильных нанокомпозитов. Благодаря специально созданной геометрии эти 2D-материалы обладают уникальными свойствами: сверхпроводимостью, ферромагнетизмом с высокой температурой Кюри, топологическим квантовым состоянием, гигантской внеплоскостной восприимчивостью к генерации второй гармоники, высокими характеристиками термостабильности и прочности сплавов, а также отрицательным коэффициентом Пуассона [22]. Основываясь на групповой симметрии пентагональных структур, появляется возможность получить понимание о зонном вырождении их электронных структур, а также зарядового транспорта и электрон-фононного взаимодействия с фотокаталитическим расщеплением молекул воды [23].

Для экспериментальных исследований всех особенностей структуры разрабатываемых мембранных нанокристаллических сплавов успешно используются такие современные методы, как сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ). Эти методы позволяют всесторонне изучить кристаллическую структуру и фазовое состояние ВЭСов, размещение атомов водорода в координационных полиэдрах, морфологию микроструктуры; наблюдать в реальном времени динамику дислокаций с формированием энергетических рельефов [1–5].

В разделе 3 обсуждается развитие методов моделирования DFT с применением нейросетевого прогнозирования межатомных взаимодействий для поиска многоатомных сплавов для мембранного выделения водорода. В последнее десятилетие машинное обучение успешно используется для конструирования адекватных потенциалов, с применением которых повышается точность модельных расчетов, снижаются расчетные затраты. На примере мембранных сплавов TiZrHfTa и TiZrNbHf показана высокая перспективность применения этого метода искусственного интеллекта.

1. УПРОЧНЯЮЩИЕ МЕХАНИЗМЫ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И АМОРФНЫХ МЕМБРАННЫХ ВЭС, ПРОЧНОСТЬ И ТЕРМОСТАБИЛЬНОСТЬ

1.1. Мембранные сплавы и кинетика водорода

Первоначально создавались молекулярно-динамические модели чистых расплавов, аморфных и нанокристаллических сплавов на основе железа и никеля. Так, при существенном повышении температуры для сплавов Fe–Ni, Cr–Ni с содержанием Ni менее 30 ат. % наблюдалась фазовая трансформация мартенситного типа ГЦК → ОЦК с образованием интерметаллидов [8]. Соединения интерметаллидов Fe–Ni характеризуются четко определенным стехиометрическим составом и кристаллическим порядком, в то время как моделируемый аморфный сплав представляет собой сочетание флуктуационных плотностей. Аморфные сплавы с плотными и менее плотными конфигурациями представляют области “свободного объема”, способствующего интенсивной диффузии водорода [24, 25]. При испытаниях мембранных образцов на удар-

ную вязкость оказалось, что вязкость аморфно- и нанокристаллических сплавов также зависит от доли в них свободного объема [21]. В результате убывания свободного объема и выделяемого при этом тепла увеличивается доля нанокристаллической фазы, вследствие чего повышается их хрупкость.

Затем были выполнены молекулярно-динамические расчеты бинарных сплавов Ni–Fe, легированных Ti и Co, а также сплава Ni–Co, легированного титаном, с образованием в этих сплавах нанокристаллической матричной структурой B2–Ti (Fe, Co) и эвтектическими фазами ОЦК и B2–Ti (Fe, Co). Показано, что в мембранах в сплавах $\text{Fe}_{35-x}\text{Co}_x\text{Ti}_{35}\text{Nb}_{30}$, легированных Ni, который замещает Co, в фазе B2–TiFe проявляется механическая хрупкость со снижением пластичности фазы B2. При этом ослабляется и устойчивость к росту водородного поглощения – вплоть до механического разрушения мембран [8]. Перспективны и другие сплавы, имеющие более сложные составы, с высокой или умеренной энтропией, к примеру, $\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{V}_{0.2}\text{Co}_{0.2}$, $\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{V}_{0.2}\text{Hf}_{0.2}$ и $\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.2}\text{Ta}_{0.2}\text{V}_{0.2}\text{Co}_{0.2}$ [8, 24]. Эти сплавы многофункциональны и, помимо мембранного выделения водорода, они обладают и аккумулирующими свойствами. Так что ВЭС, особенно сплавы с менее плотными конфигурациями, имеют “свободный объем”, способствующий более высокой подвижности диффузии D_{H} и проницаемости водорода Φ_{H} , определяющих интенсивность потока $J = D_{\text{H}}\Phi_{\text{H}}$ [13, 15, 26].

В рамках молекулярной динамики исследован эффект деформационного упрочнения мембранных ВЭС многократной деформацией и установлен механизм создания синергетического эффекта. В результате такого упрочнения происходит частичная трансформация аустенитной фазы в мартенситную с образованием двойникования в их зернах ГЦК/ГПУ и формированием двухфазной матричной структуры (разработки авторов [8, 27–30] на примере эквиатомных или почти эквиатомных композиционно сложных сплавов ВЭС). Повысился и практический интерес исследователей к таким необычным сплавам, с улучшенными характеристиками в области материаловедения [31–33].

Создаются неэквиатомные ВЭС с улучшенными характеристиками прочности и термостабильности. При этом авторами был выбран за основу хорошо изученный тройной сплав Co–Ni–Cr с поэтапным его легированием элементами Al, Mo, Nb и Ti. Предварительно были проведены термодинамические расчеты фазовых превращений (с помощью Thermo-Calc) при варьировании содержания хрома в интервале от 0.1 до 8.4 ат. % [5]. Затем были проведены и экспериментальные исследования семикомпонентного сплава $\text{Co}_{51-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{30}\text{Al}_{10}\text{Mo}_5\text{Nb}_2\text{Ti}_2$ с варьированием концентраций Cr ($x = 2, 5, 8$) [32] с последующей термообработкой и наблюдением выделения вторичных фаз. В результате термообработки в сплавах выявлено существенное перераспределение концентрации элементов и формирование сверхрешеток с необычной морфологией микрозерен в виде кругло- и кубовидных, сфероидальных и эллипсоидных частиц γ' -фазы, окруженных матрицей γ фазы. Отражения сверхрешеток, соответствующих упорядочению L_{12} , а также отражения, характерные для ГЦК-структуры, зафиксированы экспериментально методом SAEDP (selected area electron diffraction pattern) по электронной дифракционной картине выбранной области вдоль кристаллографической оси зоны [001] (рис. 1а).

Было установлено, что не только концентрация Cr влияла на прочностные характеристики, но и изменение морфологии микрозерен γ' -фазы. Твердость таких термообработанных сплавов измерялась методом Виккерса с нагрузкой 500 г и десятисекундной выдержкой. В сплаве с 2 ат. % Cr сумма концентраций Co и Ni в выделенных вторичных фазах составила 76.8 ат. % в позиции “А” кристаллической решетки, в то время как атомы Al, Mo, Nb, Ti и Cr располагались в позициях “В” решетки A_3B . Дальнейшее повышение хрома до 5 и 8 ат. % вызывало снижение концентрации сум-

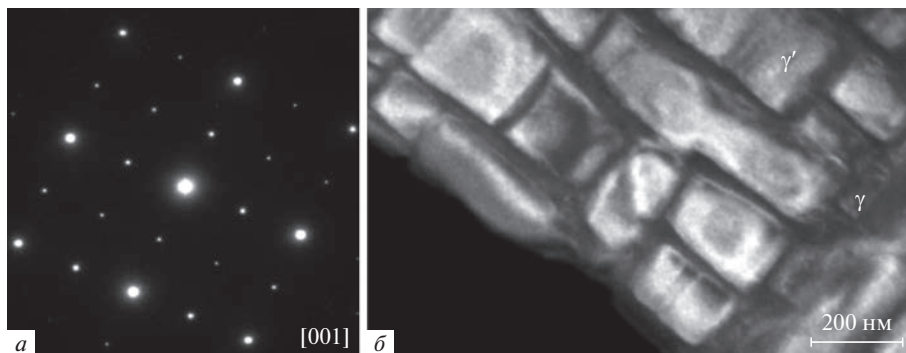


Рис. 1. *а)* Типичная электронная дифракционная картина выбранной области сплава с 2 ат. % Cr от оси зоны [001], показывающая крупные пятна сверхрешетки от выделенной упорядоченной фазы $L1_2$ и более мелкие пятна от основных отражений γ -матрицы; *б)* микрзеренная/кубовидная морфология γ' - и γ -фазы матрицы после 50 часовой закалки при 900°C [33].

мы элементов Co + Ni до 76.0 и 74.2 ат. % соответственно. Поскольку, как установлено, концентрация Ni увеличивается с добавлением Cr, возможно допустить, что атомы Cr замещают атомы Co в позиции “А”. При этом объемная доля упрочняющих выделенных при термообработках вторичных γ' -фаз фактически одинакова во всех трех сплавах. Однако в связи с несоответствием геометрии решеток различных фаз ($L1_2$, γ и γ') формируются дислокации в упругонапряженной матрице, обеспечивающей повышение прочностных характеристик во всех трех рассматриваемых сплавах. Также следует учесть фактор с планарными энергиями разломов во вторичных фазах. Так, в сплаве с 2 ат. % Cr атомы хрома занимают “В”-позиции кристаллических решеток фаз $L1_2$ - A_3B и A_3B - Ni_3Al [34]. Формирование упорядоченных фаз $L1_2$ и γ' -фазы (Ni_3Al и Co_3Ti) связано с поперечным скольжением винтовой дислокации и перестройкой плоскости {111} октаэдрической конфигурации на плоскость {100} кубической конфигурации [15, 34, 35]. Поперечное скольжение дислокаций при пиковой температуре связано именно с наличием упругой анизотропии в решетках с плоскостями {001} в отличие от сплавов с плоскостями {111} [36]. За пределами пиковой температуры падение прочности было объяснено развитием дислокациями типа $1/2\{110\}$ во вторичных фазах [37]. Теоретическими молекулярно-динамическими расчетами были подобраны подходящие концентрации хрома 2, 5 и 8 ат. % во всех трех рассматриваемых сплавах. Эффект легирования Cr был исследован также экспериментально в рамках определенных теоретических концентраций с последующими термообработками. Выявлена [32] морфология микроструктуры сплава после термических обработок и постепенного перераспределения элементов в связи с выделением в твердых растворах вторичных фаз, а также морфология растущих микрзерен γ' -фазы.

Проведенный химический анализ состава выявил четкое разделение элементов Ni, Al, Ti и Nb матричной γ -фазы и γ' -фазы в трех композициях сплава с содержанием хрома 2, 5 и 8 ат. %. Так что, реальное влияние на термостабильность и прочностные характеристики оказывала не только концентрация Cr, но и выделение упрочняющих вторичных фаз: микроструктурной матричной γ -фазы и микрзеренной/кубовидной γ' -фазы. На рис. 1 представлена электронная дифракционная картина выбранной области закаленного сплава с 2 ат. % Cr от кристаллографической оси зоны {00} и точечными отражениями решеточных микроструктур, соответствующих как упрочняющей фазе $L1_2$, так и фундаментальной фазе ГЦК. В темнопольном изображении, полу-

ченном методом ПЭМ (просвечивающий электронный микроскоп), для сплавов 5 и 8 ат. % Cr выделялись четкие отражения сверхрешеток фазы $L1_2$ наряду с отражениями выделенных вторичных γ' -фаз, равномерно окруженными γ -фазой матрицы.

Фазы $L1_2$ и B2 сформировались одновременно с выделением вторичной γ' -фазы Co—Cr, как и во многих бинарных системах при наличии образующихся пространственных плотных упаковок при сверхструктурном сжатии (как и в интерметаллидах Ni—Al). Фазы γ' вполне стабильны при температурах $<720^\circ\text{C}$, но при термообработке сплавов всех трех составов (с 2, 5 и 8 ат. % Cr) суммарно выделенные фазы $\gamma + \gamma'$ также стабильны и при более высоких температурах $<1100^\circ\text{C}$. При этом выделение вторичной фазы γ' в твердом растворе ограничено температурой сольвуса, т.е. ниже 1100°C , и границы солидуса — выше 1250°C во всех трех сплавах [32].

Поскольку стабильность высокоэнтропийных сплавов имеет большое значение как для конструкционных, так и функциональных материалов [2, 38, 39], разрабатывались ВЭС и с другими неэквиатными составами для различных назначений. К ним относится высокоэнтропийный сплав $\text{Co}_{0.18}\text{Cr}_{0.20}\text{Fe}_{0.24}\text{Ni}_{0.19}\text{Ti}_{0.19}$ [40–42], свойства которого формировались ступенчатым легированием и длительной термообработкой (до 204 дней) с температурными вариациями — при 873, 1073 и 1273 К. После одного дня отжига при 873 К сплав оставался метастабильным. В конечном итоге была получена композиция состава $\text{Co}_{0.22}\text{Cr}_{0.23}\text{Fe}_{0.29}\text{Ni}_{0.20}\text{Ti}_{0.06}$. Сплав приобрел стабильное двухфазное состояние с практически неразличимым химическим составом каждой из фаз и сходными параметрами кристаллических решеток (0.3597 и 0.3616 нм). Однако в процессе всех процедур изготовления сплава концентрация атомов Ti в многокомпонентном твердом растворе уменьшилась в три раза. При этом высвобожденные атомы Ti сработали как внутренний геттер для удаления кислорода и выводом оксидов на поверхность. В результате фазовых трансформаций была сформирована микроструктура с ОЦК-структурой (B2-фаза). После испытаний были определены характеристики сплава — сплав обладал не только высокой прочностью, но и важными функциональными свойствами. Стоит отметить, что многофазный ВЭС $(\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{35}\text{Nb}_{20}\text{Hf}_5\text{Ta}_{15})_{95}\text{O}_5$, легированный всего лишь 0.5 ат. % кислорода приобретает высокую пластичность и прочность. Интересно, что именно в подвергнутом термообработке сплаве, содержащем кислород, и были выделены вторичные пластинчатые структуры ОЦК и ГПУ, усиливающие, как термическую стабильность, так и необычайную стойкость к высоким температурам [43]. Для улучшения пластичности в экспериментальный сплав (мас. %) Cr(31–33)—Ni(1–3)—W(0.1–0.4)—V(0.05–0.3)—Ti($\sim$ 0.01) были введены добавки тугоплавких элементов: (мас. %) 0.2Ta–0.2Nb–0.06Hf–0.06Zr, согласно технологии, описанной в [44]. Были проведены испытания на растяжение при температуре 800°C с высоким деформационным растяжением 100 МПа при этом характеристики сплава действительно были существенно улучшены ($\Delta L/L < 30\%$ сгееп). Испытания подтвердили, что разработанный авторами [44] сплав действительно обладал не только термической стойкостью, но и существенным снижением скорости ползучести (на 30% меньше, чем в ранее полученном [45]).

1.2. Характеристики прочности и термостабильности

Заслуживает внимания композиция ВЭС $\text{Zr}_{40}\text{Al}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ti}_{20}$, синтезированная лазерным послойным наплавлением порошков с предварительным их размолотом [2]. Параметры процесса наплавления были оптимизированы в широком диапазоне значений мощности лазера от 50 до 200 Вт, а также скорости послойного наплавления от 50 до 800 мм/с. Анализ показал, что синтезированные образцы представлены аморфной фазой и нанокристаллическими зернами Cu—Ti и Al—Ti, которые играли роль упрочняющих компонентов. Основная причина неполной аморфизации связана со значительной долей недостаточно проплавленного тугоплавкого порошка Zr. Синтезированные

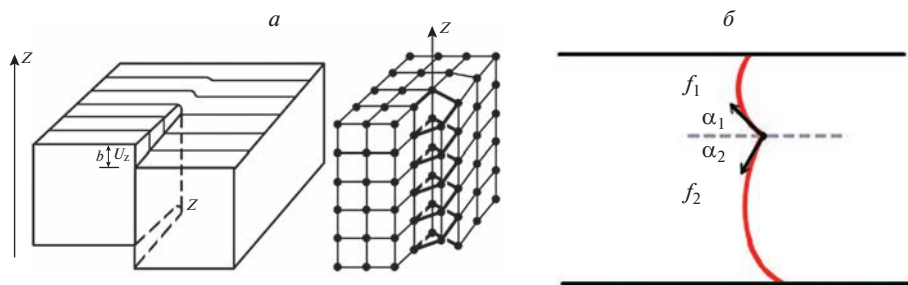


Рис. 2. Схема геометрии дислокации вокруг локального точечного пиннинга. а) упрощенная модель торможения движения линейной и винтовой дислокаций в кристаллах; б) торможение дислокации с приближением к точке пиннинга (указаны стрелками α_1 и α_2), как локального препятствия — потенциального барьера на фоне структурного ландшафта [1].

таким образом аморфно-нанокристаллические сплавы были отчасти схожи со сплавом Кантора $\text{Fe}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.2}$ [14–16] наличием нанозерен, а также плотных ГЦК-структур из спрессованных нанокристаллических порошков. Порошки для этих сплавов также были подготовлены механохимическим методом с применением планетарных мельниц [2]. Полученные послойным лазерным наплавлением ВЭС обладают как большим пределом упругой деформации, так и высокой прочностью, термопластической формруемостью, стойкостью к износу и коррозии. В прессованных и термообработанных нанокристаллических, как и в аморфных сплавах, важно отсутствие действующих трансляционных симметрий и кристаллических дефектов, как точечных, так дислокационных. Но в аморфных фазах также возможны вихревые нанодискликации [46–48]. В экспериментальных и теоретических исследованиях предполагается, что в ВЭС сильные точки пиннинга препятствуют движению дислокаций по их плоскости скольжения. Точки пиннинга возникают в результате сильных решеточных искажений. Таким образом, прослеживается дислокационное развитие/движение отдельных дислокаций и их коллективных скоплений, создающих векторы развития сдвиговых пластических деформаций (рис. 2), создающих искажения нанометрового масштаба в структурной матрице. При этом результаты коллективных сдвигов в скоплениях дислокаций фиксируются во временных интервалах *in-situ* с помощью ПЭМ; анализируется, каким образом дислокационные сдвиговые слои воспроизводят своеобразный ландшафт по мере деформации из выстроенных дислокационных атомных линий. Но локальные барьеры, препятствующие распространению дислокаций, создающие умеренный деформационный ландшафт, собственно, и определяют механизмы упрочнения в сплаве Кантора. На форму дислокации влияет взаимодействие ее с другими дислокациями; а по мере приближения ее к свободной поверхности при наличии внешней деформационной нагрузки может быть реализован и локальный эффект пиннинга. Так, ядро дислокации состоит, как минимум, из двух частичных дислокаций Шокли, энергетически разделенных дефектами упаковки ОЦК, ГЦК и ГПУ решеток.

Развитие как винтовых, так и линейных дислокаций, “высота” которых сопоставима с толщиной образцов, может закончиться разрушением образцов (согласно снимкам ПЭМ [49–54]). Налагаемое напряжение дислокационного сдвига оценивается с помощью простой модели дислокационного масштаба с испытанием модуля сдвига и фиксации величины распространения — радиуса вектора Бюргерса [55–58]. Но, с другой стороны, дислокации можно рассматривать как зонды, соизмеримые с локальной конфигурацией рассматриваемого сплава и фиксированным сигналом локального ис-

кривления дислокационных линий в атомных конфигурациях. При этом, используя дислокацию как зонд, “сканирующий” всю плоскость, фокусируясь всего лишь на двух вышеуказанных “сигналах”, можно четко выявить локальные точки пиннинга. В областях скопления дислокаций с точками пиннинга как раз и идут дислокационные развития по направлениям векторов Бюргерса. Пространственное расположение препятствий для пиннинга изменяется вдоль направления вектора Бюргерса. В принципе, можно идентифицировать каждую отдельную точку пиннинга. К сожалению, подробное диагностирование точек пиннинга в пространстве и времени пока еще ограничено недостаточной частотой кадров видеоборудования.

Нами проведены молекулярно-динамические расчеты с применением многочастичных потенциалов и выполнен анализ собственных результатов теоретических исследований [20, 21, 59, 60], а также результатов теоретических и экспериментальных исследований литературных данных [61–64]. Это позволило продвинуться в понимании структуры мембранных сплавов: расположение атомов в координационных полиэдрах, межатомные расстояния, кинетика водорода — диффузия и проницаемость. Для создания как мембранных, так и аккумулирующих сплавов с составами переходных металлов в зависимости от назначения — выделение водорода или его аккумулирование применяется легирование элементами V группы, а также Ti, Cr, Zr, Cu, Mb и Al [25]. Разработки таких эквиатомных или близких к эквиатомным высокоэнтропийных композиционно сложных сплавов направлены на улучшение характеристик прочности и пластичности при низких криогенных температурах [65], а также при повышенных температурах: от 400 до 770°C.

Синтезированные эквимоларные и неэквимоларные ВЭС обладают высокой водородопроницаемостью, благодаря хорошо подобранным составам, как с аморфной, так и нано- и микроструктурами. Действительно, в эквимоларных сплавах, как уже говорилось выше, водород менее активен, что и повышает его проницаемость при пониженных температурах (300–350°C). Согласно данным рентгенографии основной фазой в эквимоларном сплаве NbNiTiZrCo является ОЦК-фаза, в то время как в неэквимоларном (Nb–Ni–Ti–Co) наряду с простой ОЦК-фазой выделяются вторичные фазы. Отметим, что именно благодаря выделению вторичных фаз B2–Ni(Ti, Zr) и B2–CoZr, а также γ , γ' и $L1_2$ в неэквимоларных сплавах Nb₄₀Ni₂₅Ti₁₈Zr₁₂Co₅, Cr₂₀Mn₆Fe₃₄Co₃₄Ni₆, как и Co_{51–x}Ni₃₀Al₁₀Mo₅Nb₂Ti₂Cr_x достигается успешная кинетика водорода — его интенсивная подвижность, а также и высокая проницаемость, обеспечивающие высокую производительность выделения водорода — его потока [25, 66, 67]. Однако, согласно молекулярно-динамическим расчетам понижение кинетики выделения водорода обусловлено повышенной концентрацией Nb (40 ат. % Nb!), приводящей к диффузионной активности водорода как в тетра-, так и в окта-центрах [68–73].

Повышение прочности и стабильности высокоэнтропийных многокомпонентных сплавов достигается не только варьированием концентрации элементов, но и формированием упрочняющих аустенитных фаз за счет термических обработок со сложными температурными профилями [24, 28]. Так, влияние на атомную структуру тройных сплавов Fe–Ni–Co оказывают не только добавки Cr, но и добавки Mn, Ti, и Al, что важно при создании высокоэнтропийных сплавов с эквиатомными композициями (например, Fe_{0.2}Ni_{0.2}Cr_{0.2}Co_{0.2}Mn_{0.2}, Fe_{0.2}Cr_{0.2}Co_{0.2}Ti_{0.2}Al_{0.2} [15, 16, 29]). Хотя именно в легированных хромом неэквиватомных композиционных сплавах Co–Ni–Cr–Al–Mo в процессе термообработки выделяются вторичные упрочняющие фазы со структурой ГЦК и улучшенными прочностными характеристиками, а также повышенной термостабильностью и устойчивостью к водородному охрупчиванию. Термообработка способствует улучшению формирования устойчивых матриц с аустенитными фазами и микрокристаллическим упорядочением, как на уровне, собственно, нанозерен, так и на уровне зернограницных фаз, особенно важных для водородных технологий [62–64].

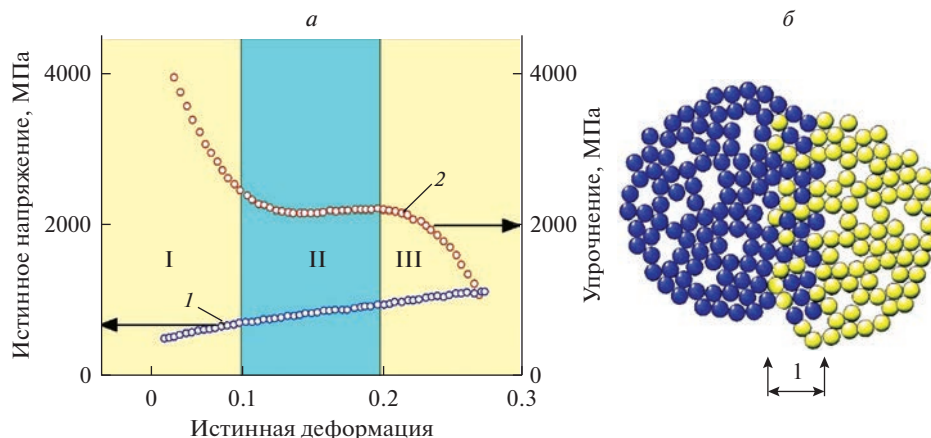


Рис. 3. *а)* деформационная нагрузка (кривая 1) и упрочнение (кривая 2) двухфазных ВЭС, I, II, III – этапы развития упрочнения при нагрузке растяжением: I – резкое падение упрочнения, связанное с преобладанием скольжения в исходной аустенитной фазе; II – медленное падение, связанное с частичной трансформацией ГЦК → ГПУ идеформационным нанодвойникованием ГЦК/ГПУ [61]; III – повышение скорости падения упрочнения и разрушение материала. *б)* зональная сдвиговая нагрузка (STZ – Share Transformation Zones) [21].

Нами также применялись подходы с моделированием деформационного упрочнения мембранных ВЭС в рамках метода молекулярной динамики [34, 61]. Так, применение многочастичных потенциалов с учетом механизма синергии многократного деформационного упрочнения с частичной трансформацией аустенитной фазы в мартенситную также было реализовано в экспериментах с деформационным упрочнением в двухфазных сплавах с двойникованием (ГЦК/ГПУ) [7, 15–18]. Методом молекулярной динамики также исследовались прочностные характеристики метастабильных ВЭС разных составов с приложением деформационных нагрузок. Были реализованы структурные превращения по типу релаксаций в матричных фазах зональных сдвиговых нагрузок (STZ – Share Transformation Zones), а также трансформации и уплотнения дендритно-упрочненных нанокристаллитов, плоскостных дислокационных решеточных скольжений в нанозернах при частичной трансформации ГЦК в ГПУ, рис. 3.

Установлено, что в рассматриваемых сплавах происходят деформационные трансформации дислокационного скольжения Шокли $(1/6 \langle 112 \rangle \{111\})$ с “диссоциацией” дислокации $1/2 \langle 110 \rangle \{111\}$. При этом, в нанозернах образуются дефекты со взаимным наложением координат из упаковок ГЦК/ГПУ (в каждом нанозерне). Такое образование дефектов упаковки на каждой второй плоскости $\{111\}$ приводит к мартенситному переходу γ (ГЦК → ϵ (ГПУ) [55]. При идеальном соотношении параметров c/a мартенситных ГПУ-фаз после деформационной механообработки растяжением получается высокоэнтропийный сплав с пониженным значением соотношения параметров (c 1.625 до 1.60). Еще более низкое соотношение c/a способствует активности “небазального” скольжения плоскостей в дополнение к обычному межплоскостному скольжению $\{0001\} \langle 1210 \rangle$. Для ВЭС характерно [2, 55] снижение скорости деформационного упрочнения и начала как пластичности, так и текучести при деформационных нагрузках, особенно на начальной стадии. Тогда как в мембранных сплавах с преимущественно металлическими межатомными связями в отсутствии трансляционной симметрии (периодичности) деформационные нагрузки ведут к диссипации напряже-

ний и их “размыванию”, перестройке возникших структурных кластерных неоднородностей, классифицируемых как “ τ -дефекты” (или “flowdefects”), а также зоны деформационного сдвига — “STZ-дефекты” (“shear deformation zones”, [74–76]) и их последующей плавной релаксации на атомном уровне с реформированием ближнего топологического порядка. Зоны же деформационного сдвига представлены планарными слоями из атомных рядов, сдвинутых со своих первоначальных местоположений с началом формирования теплового фронта в результате приложенной нагрузки [77].

Деформационные механизмы в кристаллах, в отличие от аморфных сплавов с дисклинационными дефектами, не так сложны, и могут быть детально отслежены, как диффузионный транспорт атомов, точечных дефектов, а также линейных скольжений дислокаций. Согласно аналитическим оценкам в рамках классической механики пластических процессов и молекулярно-динамическим расчетам, а также опытным данным [78, 79] зона деформационного напряжения включает порядка сотни атомов. Для аморфных сплавов на основе переходных металлов энергия деформационного напряжения в STZ-конфигурационном объеме в точке стеклования T_g составляет от 1 до 5 эВ. Для аморфных сплавов с активированными в них деформациями (например, нагревом), которые реализуются в атомных, точечных и дислокационных движениях, меняется их термодинамическое состояние с переходом через ряд метастабильных состояний, следуя подобию потенциального “ландшафта” с энергетическими барьерами. Интенсивность атомных движений ограничивается только релаксацией с невысокой диффузионной активностью, а, поскольку потенциальные барьеры атомами фактически не преодолены, то изменения конфигураций возможны только в результате кристаллизационных процессов, рис. 3 [80–82].

1.3. Мультислоевые и объемные микрокристаллические высокоэнтропийные мембранные сплавы, морфология

Химически и композиционно сложные материалы в виде наномультислоев (НМС) создаются методом магнетронного распыления с осаждением паровой фазы (PVD). В отличие от гетероструктурных материалов, получаемых методом CVD (химическое осаждение из газовой фазы), материалы, получаемые PVD, представляют собой гетероструктурные наномультислои, которые обладают более высокой прочностью и термостабильностью до 800°C (несмотря на внутренние напряжения). Наномультислои (НМС) получают путем чередования нанослоев металла или сплава с наличием химически инертного барьера (например, оксидов, нитридов или тугоплавких материалов). Они являются важным и инновационным решением для низкотемпературных технологий соединения двух или более металлических поверхностей, в частности для пайки твердым припоем [83, 84]. В этих материалах именно “ростовое напряжение” создает упрочнение наномультислоистых высококомпрессионных упорядоченных структур. Получаемые наномногослойные пакеты востребованы ввиду высоких характеристик, таких как термическая стабильность, теплопроводность. Таким же методом синтезируются и бинарные наномультислоевые материалы Cu/W с важными прочностными свойствами и эффектом противоположных напряженных состояний — растягивающими и сжимающими высокими нагрузками [85–88]. Наномультислой Cu/W были выращены и на подложках Si(001), имеющих сверху 90 нм аморфного слоя. Этот слой создает защиту от диффузионной проницаемости между подложкой Si во время высокотемпературного отжига, в процессе которого могут образоваться интерметаллиды Si–Cu [89]. НМС-материалы обладают выдающимися функциональными характеристиками и высокой надежностью [90], поэтому они востребованы в качестве полупроводниковых устройств [91, 93], радиационностойких покрытий [94], теплозащитных экранов, а также в компьютерных технологиях [95].

При создании мультислоевого композита необходимо учитывать диффузионную подвижность элементов. Согласно классификации элементов и соединений по диффузионной подвижности, к I категории относятся элементы с низкой диффузионной подвижностью, такие как W, Ta, Cr и Fe, которые также обладают высокими температурами плавления и высокой пластичностью при сжатии и растяжении [21]. Ко II категории относятся элементы Cu, Al, Ag и Au. Для этой категории характерна, наряду с высокой пластичностью, высокая подвижность атомов, а температуры плавления этих металлов по сравнению с I категорией не высоки [96]. Так, при деформациях на растяжение или сжатие наномультислойных материалов из металлов II категории происходит почти 2.5-кратное изменение длины образцов. А мультислойные материалы на основе элементов обеих категорий (I и II), а также других несмешивающихся систем, таких как Cu/Mo, Ag/Cu, Cu/Cr, Cu/Nb при термообработках фактически превращаются в нанокompозит (NC) [83–88]. Далее с применением оборудования СЭМ и РФЭС исследуется влияние напряженного состояния и микроструктуры на термическую стабильность наномультислоев Cu/W при сжатии и растяжении. Необходимо отметить, что напряжения вольфрама и меди одинаковы и имеют тенденцию к релаксации. При этом параметры Пуассона, характеризующие внутрислойное смещение атомов, существенно не изменяются с температурой, а остаточное напряженное состояние микроструктуры влияет на термическую стабильность и теплопроводность наномультислойных материалов. Критическая взаимосвязь между внутренним напряжением и микроструктурой была четко показана в отношении таких свойств, как термическая стабильность, теплопроводность и прочность. При оптимально настроенном выборе параметров осаждения магнетронным распылением свойства наномультислойных материалов будут зависеть в том числе от деформационного напряжения и микроструктуры исходных наномультислойных образцов, учитывая, что режим температурного перехода от наномультислойных пакетов к нанокompозиту все же определяется именно свойствами наномультислойных образцов и, следовательно, может контролироваться.

Как и мультислоевые композиты нано- и кристаллические сплавы Nb–Ti–Ni и V–Ti–Ni [8, 29], легированные титаном, имеют сложный фазовый состав и морфологию зерен. Они представлены нанокристаллическими и кристаллическими фазами в виде комбинаций твердых растворов, включающих первичные ОЦК фазы Nb(V) и Ti, а также и эвтектические фазы {ОЦК – [Nb(V), Ti] + B2 – TiNi}. Эвтектическая фаза в обоих сплавах Nb–Ti–Ni и V–Ti–Ni – это часть дуплексной матричной структуры, предотвращающей водородную хрупкость материала. При этом необходимо включать и некоторые другие элементы в качестве фазовых стабилизаторов для формирования как аустенитных фаз (ГЦК), так и мартенситных (ОЦК) [40, 41]. Помимо варьирования состава многокомпонентных высокоэнтальпийных сплавов требуется также выполнение термообработок со сложными температурными профилями для формирования упрочняющих аустенитных фаз [43]. В мембранах легированных сплавах $\text{Fe}_{35-x}\text{Co}_x\text{Ti}_{35}\text{Nb}_{30}$ ($x = 0, 5, 10, 15$), где доля Fe превышает таковую кобальта, в фазе B2–TiFe проявляется механическая хрупкость и снижение пластичности фазы B2, рис. 4 [29, 34]. Тогда как в суперсплавах на основе Ni сплава “MAR-M-247” [96], как и в упрочненных термообработкой сплавах $\text{Co}_{37.6}\text{Ni}_{35.4}\text{Al}_{9.9}\text{Mo}_{4.9}\text{Cr}_{5.9}\text{Ta}_{2.8}\text{Ti}_{3.5}$ [14, 97, 98] $\text{Co}_{51-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{30}\text{Al}_{10}\text{Mo}_5\text{Nb}_2\text{Ti}_2$ [32] при нагреве существенно снижается прочность.

После термических обработок сплавов $\text{Co}_{51-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{30}\text{Al}_{10}\text{Mo}_5\text{Nb}_2\text{Ti}_2$ ($x = 2, 5, 8$) были проведены механические испытания на сжатие, рис. 4б. График показывает три различных стадии изменения напряжения в зависимости от температуры во всех трех сплавах. На первом этапе напряжение уменьшается с ростом температуры до 670°C. При температурах выше 670°C напряжение нарастает с пиковым значением при 770°C. На последней стадии значение прочности снижается с повышением температуры

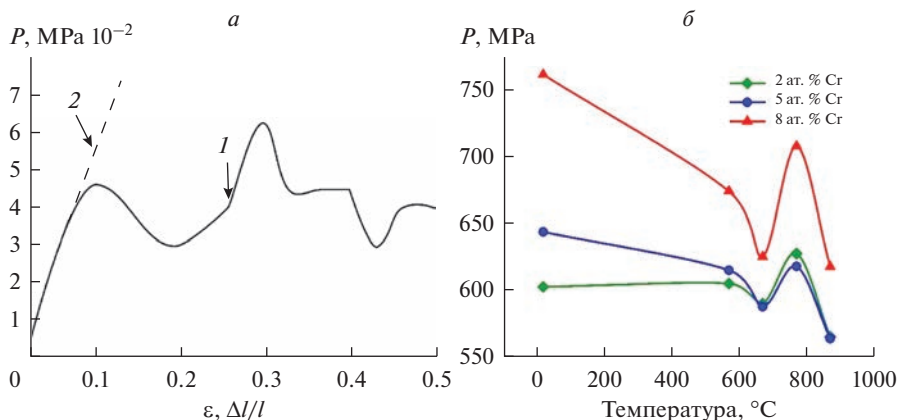


Рис. 4. Деформационные нагрузки: а) деформационные нагрузки со сменой режима от плавного на скачкообразный при ударной нагрузке $P \sim 4.5 \cdot 10^{-2}$ МПа со скоростью $d\epsilon/dt \sim 10^{-2}$ /с при температуре $T \sim 650$ К; 1 – стекло $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22}$ [46]; 2 – аморфный сплав того же состава, армированный слоями графена [20]; б) – зависимость напряжения от температуры в пиково-состаренных сплавах $\text{Co}_{51-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{30}\text{Al}_{10}\text{Mo}_5\text{Nb}_2\text{Ti}_2$ ($x = 2, 5, 8$) [32].

вплоть до 900 $^{\circ}\text{C}$. Увеличение содержания Cr снижает прочность при комнатной температуре с 761 МПа для сплавов с 2 ат. % Cr до 645 и 604 МПа для сплавов с 5 и 8 ат. % Cr соответственно. При 770 $^{\circ}\text{C}$ сплав с 2 ат. % Cr показывает максимальное значение прочности 707 МПа. Таким образом, рост содержания Cr снижает прочность для всех трех рассматриваемых сплавов. При более умеренных температурах вблизи границ сольвуса выделяются обе вторичные фазы $\gamma + \gamma'$, которые усиливают стабильность и прочность всех трех сплавов, что важно для мембранных сплавов.

Установлено также, что устойчивость к росту водородного поглощения резко снижается вплоть до механического разрушения в мембранных высокоэнтропийных эквивалентных сплавах $\text{Fe}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}$ (рис. 5а), $\text{Fe}_{35-x}\text{Co}_x\text{Ti}_{35}\text{Nb}_{30}$ (рис. 5б) [15, 16, 29]. Для сплавов $\text{Fe}_{35-x}\text{Co}_x\text{Ti}_{35}\text{Nb}_{30}$ с содержанием Fe от 5 до 15 ат. % повышенная объемная доля фазы ОЦК-(Nb, Ti) способствует незначительному укрупнению эвтектической структуры, учитывая, что первичные ОЦК-(Nb, Ti) образуются преимущественно на границах эвтектических колоний [12]. Для аккумуляции водорода также разработаны сплавы (как емкостей его хранения) с составами, включающими элементы Ti, Cr, V, Nb, Ta, из которых формируются фазы Лавеса на основе кластеров Фриауфа. Кластеры образованы из тетраэдров с усеченными вершинами, образующими гексагональные грани из атомов Cr [5, 20]. При гидрировании сплава $(\text{TiCr}_2\text{H}_x)$ с учетом того, что в междоузлиях размещены атомы Ti, а в вершинах гексагонов – атомы Cr (соотношение их радиусов: $R_{\text{Ti}}/R_{\text{Cr}} > 1/4$), в гексагонах ячеек Лавеса C14 возможно размещение до 18 атомов H (в одном кластере!).

1.4. Механические свойства

Для улучшения эксплуатационных свойств мембранных сплавов (прочность, термостабильность, кинетика водорода) предпринимаются различные подходы, включая микролегирование хромом и никелем, а также и тугоплавкими металлами Ta, Nb, Hf и Zr. Так, наиболее широко используемый сплав имеет следующий состав Cr–Ni–W–

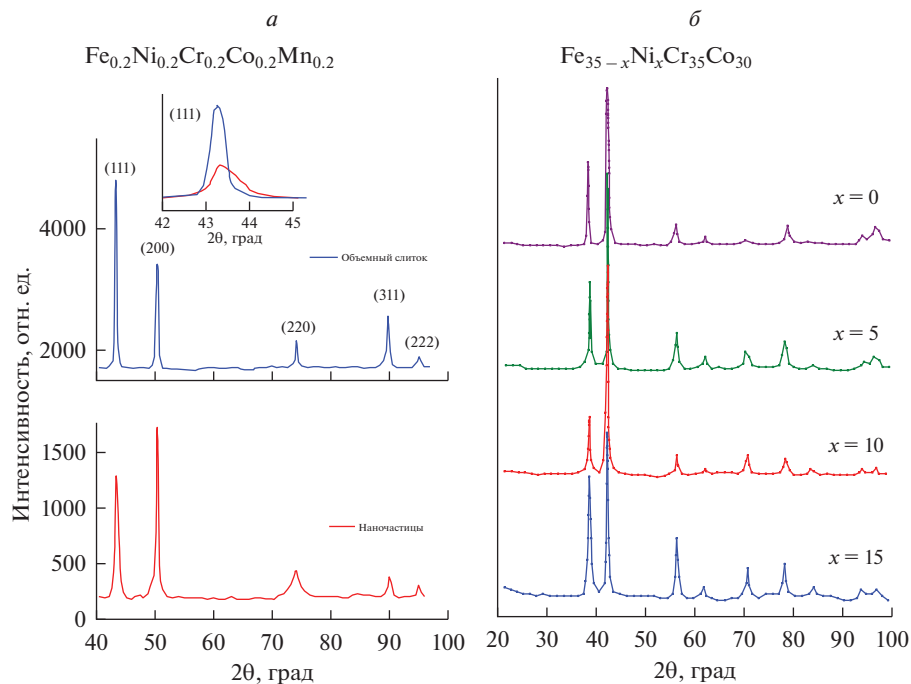


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы сплавов: а) высокоэнтропийного сплава $\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Cr}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}$ в виде наноразмерного порошка и объемного слитка [2]; б) нанокристаллического сплава $\text{Fe}_x\text{Co}_{35-x}\text{Nb}_{30}\text{Ti}_{35}$ ($x = 0, 5, 10, 15$) [80].

V–Ti [96–102]. Обобщая результаты теоретических расчетов, мы можем сказать, что Ta, Hf и Nb, а также Zr в паре с Ni, являются эффективными добавками [80, 82, 98]. Но Zr, Hf, Ta и Nb увеличивают межатомные связи, способствуя упрочнению суперсплавов. Однако следует отметить, что расчеты справедливы только для однофазных “модельных” γ -сплавов. Как было выявлено исследованиям SEM, а также электронно-зондовый микроанализом (РСМА) тантал действительно был замечен в никелевой фазе. Обобщая эту информацию, можно сделать вывод, что легирование сплавов Cr–32Ni–3W небольшими добавками Ta, Nb, Hf и Zr способствует улучшению термостойкости и прочности. При этом термостойкость сплавов связана со скоростью диффузии, которая увеличивается с увеличением коэффициентов диффузии. Заметим, что термообработка при 900°C приводит к дисперсному упрочнению сплава за счет осаждения стабильных фаз на основе хрома и никеля, что подтверждается теоретическим расчетом [9, 34, 103].

Сплавы Cr–Ni–W–V–Ti с варьируемым составом являются двухфазными, представленными α -Cr- и γ -Ni-фазами, граничащими с α и γ эвтектическими фазами [43]. При этом объем никелевой γ -Ni-фазы составляет ~30%. Согласно фазовой диаграмме Cr–Ni, растворимость Cr в никелевой фазе линейно уменьшается, начиная с температуры эвтектического превращения. Тогда как растворимость никеля в фазе α -Cr резко уменьшается с повышением температуры от ~1200 до 1100°C, но при понижении температуры содержание Ni убывает очень медленно [43].

Так, в процессе термической обработки многокомпонентных сплавов происходит выделение упрочняющих вторичных фаз – γ и γ' нано- и микроструктур [10, 12, 15].

Испытаниями было показано, что этот ВЭС обладает повышенной стойкостью к ползучести при температуре 800°C и напряжении 100 МПа. В этих разработанных ВЭС преобладают нано- и микроструктуры с упрочняющими выделенными вторичными фазами B2/L1₂ непосредственно в твердые растворы при рекристаллизации после применения термической или термомеханической обработки [10, 12, 15, 103]. Несмотря на то, что упрочняющая фаза L1₂ (из выделяемых вторичных фаз) была обнаружена лишь недавно, она вызвала значительный интерес именно из-за ее превосходных механических свойств — прочности, пластичности и термостабильности [102, 104, 105]. Фаза L1₂ в высокоэнтропийных сплавах, к примеру, CoNiCrFe/CoNiCr, при их легировании Al, Ti и Nb на основе пар Al + Ti или Al + Nb [106]. А фазы B2 формируются как ОЦК сверхструктуры в матрице твердого раствора и повышают рабочие характеристики мембранных сплавов: прочность, термостабильность, стойкость к образованию гидридов. Анализируя солидусную диаграмму рассматриваемых сплавов, можно видеть [106, 107], что с понижением температуры до ~800°C выделяются вторичные фазы (до 12.7%), что может отрицательно повлиять на микроструктурную стабильность и механические свойства этих сплавов, а также гидридообразование.

Возможно, такое усиление вызвано фазовым превращением, поскольку модели первого принципа предполагали стабильную фазу ГПУ при низких температурах [103, 106]. Авторы [106] наблюдали, что доля более прочной фазы ГПУ постепенно увеличивается в процессе пластической деформации в кантороподобном сплаве Cr₂₀Mn₆Fe₃₄Co₃₄Ni₆. Однако фаза ГПУ пока не обнаружена в эквивалентном сплаве Кантора [2]. В последнее время все больше исследователей склоняются к выводу, что локальные химические флуктуации (LCF) являются общей чертой в ВЭС [17] и, как считается, влияют на движение дислокаций [107, 108]. В статье [17] предложена теория для объяснения предела текучести при пластической деформации для ВЭС со структурой ГЦК, которая была подтверждена молекулярным моделированием на модельных сплавах Fe–Ni–Cr. Авторы [17], рассматривая каждый элементарный компонент как растворенное вещество, встроенное в эффективную матрицу окружающего сплава, пришли к выводу, что упрочнение в основном достигается за счет развития дислокаций. В этих исследованиях отслеживалось движение дислокаций с торможением скольжения или остановкой в точке пиннинга (рис. 2) как результат локальных искажений решеточных плоскостей. Так, движущиеся дислокации вызывают сдвиговые деформации с масштабами сдвигов от междоатомных (движение одиночной дислокации) до плоскостных (движение дислокационных скоплений).

Так что, в результате движений дислокаций может быть либо локальное разупорядочение, либо масштабные дислокационные плоскостные сдвиги вплоть до разрушения фаз. Реально даже одно наблюдаемое методом *in-situ* ПЭМ движение дислокации среди скопления движущихся дислокаций и ее вектора представляет собой идеальный зонд для изучения искаженных пластической деформацией ландшафтов [2, 109–111]. Упрочнение сплавов может быть усиленно разбиением скоплений дислокаций деформационными нагрузками неоднократной прокаткой. Так что связь между структурой и свойствами еще не до конца ясна, но принято считать, что хорошие характеристики термостабильности и прочности в значительной степени связаны с взаимодействием дислокаций со сложным энергетическим ландшафтом, образующимся в результате легирования [32].

Также были разработаны объемные высокоэнтропийные аморфные сплавы для различных применений, включая биомедицинские устройства, топливные элементы, конструкционные или инструментальные материалы [1, 2]. Так сплавы на основе Ti [14–20] и Zr [21–26] показали превосходную удельную прочность, высокие значения упругой деформации, практически значимые магнитные и оптические свойства [27]. Хорошо зарекомендовали себя металлические стекла BMGCS (bulk metallic glass com-

posites) [24, 46, 57], которые уже производятся компанией LPBF fabrication [86, 90] для различных применений.

Для синтеза сплава состава $Zr_{40}Al_{20}Cu_{20}Ti_{20}$ были выбраны обычные порошки металлов Zr, Al, Cu и Ti с чистотой выше 99.5% и размерами зерен <45, <45, <63 и 53–105 мкм соответственно [57]. Эти порошки были обработаны механически с применением планетарных мельниц с получением однородного состава и с механическим легированием. Для синтеза аморфного высокоэнтропийного сплава $Zr_{40}Al_{20}Cu_{20}Ti_{20}$ был разработан метод лазерного послойного сплавления порошков с быстрой закалкой, который имеет преимущество перед способами спекания и горячего прессования, используемыми для получения сплавов Кантора. Таким же методом, оптимизируя морфологию исходных порошков и распределение частиц по размерам, были созданы и другие высокоэнтропийные суперсплавы [112–120] с очень тонкой микроструктурой, высокой микротвердостью и превосходным качеством однородных объемных деталей. Для изучения микроструктуры ВЭС, была проведена оценка микротвердости. Согласно полученным данным диапазоны твердости, соответствующие различным фазам, составили от 220 до 870 HV. В структуре также представлены хорошо выраженные области с неоднородностью и с минимальной твердостью по диапазону 500–600 HV [119, 120], соответствующей соединениям ZrCu [129] и CuTi [57]. Достигнутое значение твердости по Виккерсу (870 HV) характеризует исключительно высокое упрочнение аморфного ВЭС $Zr_{40}Al_{20}Cu_{20}Ti_{20}$ [120], хотя он и не является однородным по всему объему из-за присутствия незначительных интерметаллических соединений [14, 121].

2. ДВУМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: СПЛАВЫ И НАНОКОМПОЗИТЫ

2.1. Синтез и моделирование 2D-материалов

Хорошо зарекомендовали себя в водородных технологиях наноккомпозиты – материалы, искусственно созданные из двух или более компонентов, отличающиеся по составу и имеющие выраженные межфазные границы (Si/Ag, в виде сэндвича 4H/Si₂C₄/4H, включая фазы: α -, β -, α' -, β' -, α'' - β'' -фазы). В качестве примера мы рассмотрим гекса- и пентагональные двумерные материалы на основе элементов Si, C, Ge, Ag, B, а также сплавы $Cu_{1-x}Ni_x$, $Ti_{1-x}Ni_x$ и соединения $Bi_{1-x}Sb_x$ [122, 123]). Их разработки открывают новые перспективы развития наноэлектроники, спинтроники, водородной энергетики [19].

Благодаря специальной геометрии эти 2D-материалы обладают уникальными свойствами: высокой каталитической способностью, сверхпроводимостью, ферромагнетизмом с высокой температурой Кюри и топологическим квантовым состоянием, гигантской внеплоскостной восприимчивостью к генерации второй гармоники [23, 124, 125]. Анализ 2D-электронных структур на основе пятиугольников имеет решающее значение для выявления в них зарядопереноса вблизи состояний равновесия. Для удобства все рассматриваемые материалы будут далее обозначены префиксом “пента” [23], а для простоты латинской буквой *p*- или *P* (например, пентаграфен или *PG*).

В работах [16, 126] рассмотрены прочностные и функциональные характеристики комплекса материалов, созданных с применением теории DFT (Density Functional Theory) модельных пентагональных монослоев *p*-Si₂C₄ с адсорбированным на их обоюдосторонних поверхностях водорода: водород/*p*-Si₂C₄/водород. Основываясь на групповой симметрии пентагональных структур, можно получить представление о зонном вырождении в их электронных структурах, а также зарядового транспорта и электрон-фононного взаимодействия с применением теории деформационного потенциала. Вслед за гексагональным графеном были выстроены альтернативные пентагональные 2D-структуры типа графена [127–129] с другими элементами из неидентичных пятиугольников (как их сторон и углов), а также из идентичных копий пятиугольников.

Создаваемые альтернативные пентагональные 2D-структуры классифицированы как варианты мозаичных плоскостей MX_2 из фаз α - и β -фаз с подобранными химическими элементами. Эти структуры имеют сходство их геометрических мозаик с тройными координационными узлами, состыкованных пятиугольников: $p\text{-CNP}$ [132, 130] и $p\text{-BCN}$ [131, 132] с моноклинной пространственной симметрией. Они получены заменой одних элементов на димеры поляризованных радикалов BN и NP в мозаиках α -фаз PG и пента- CN_2 , соответственно, а также их производных, классифицированных как " α' -фазы". С помощью такой процедуры были созданы конфигурации тройных структур на основе β -фазы: пентагональные конфигурации Pd-S-Se и Pd-Se-Te [130, 133]. На основе β' -фазы были созданы структуры с другой симметрией, отличающиеся от компоновки α' -фазы. Отличие состоит в том, что в конфигурации поляризованных радикалов S-Se и Se-Te внедрены атомы Pd. Они внедрены непосредственно в плоскости их пентагональных решеток уже, в итоге, обновленных конфигураций. В то время как другая пентагональная структура Pd-S-Se с ионной симметрией и другой пространственной симметрией [134], отличающаяся от β' -фазы Pd-S-Se [130, 135, 136] с поляризацией, классифицируется как β'' -фаза.

Таковыми же заменами можно получить троичные плоскостные пентагональные структуры, заменив атом M и его соседей по вектору решетки b в суперячейке α -фазы пента- MX_2 , и получив, в результате, соединение с формулой MNX_4 , классифицируемой как α'' -фаза. Элементарная ячейка такой структуры содержит атом металла, два атома N и восемь атомов X и обладает ромбической пространственной симметрией [127, 140–144]. Существует еще один вариант получения производной MX_2 -замена димеров X_2 [137–144, 133] в пента-слоях (два атома $\text{X}_2 = \text{C}_2\text{P}_2$) (например, пента- $\text{Zn}_2\text{C}_2\text{P}_2$) [143, 144]. Тем же методом – заменой каждого второго димера поляризованным радикалом BN – была создана и пентагональная 2D-фаза $p\text{-BN}_2$ [139, 147, 148]. Этой же процедурой можно получить 2D-пентагональные мозаики, но уже с частичной заменой в составе атомов B и N.

В статье [130] подобными методами были получены в общей сложности 23 пентагональные мозаики, но среди них не было 2D-пентагональных конфигураций, содержащих более шести атомов в элементарных ячейках по типу α'' -фазы.

2.2. Деформация и прочность 2D-материалов

Механические свойства листов на основе пятиугольников были тщательно изучены (модуль Юнга и коэффициент Пуассона) [23]. Механическая устойчивость материала описывается критериями Борна–Хуанга [149, 150], основанными на компонентах тензора упругости C_{ij} со значениями i и j от 1 до 6 в обозначениях Фойгта [151–153]. Эти критерии применимы для обозначения типов (растяжение и сдвиг), и направлений (векторов напряжения и деформации). Для двумерной системы все компоненты тензора вне плоскости равны нулю, и только C_{11} , C_{12} , C_{22} и C_{66} отличны от нуля. В результате критерии сводятся к $C_{11} > 0$, $C_{22} > 0$, $C_{66} > 0$, а $C_{11} \cdot C_{22} > C_{12}^2$. Для двумерных структур с орторомбической симметрией, компоненты тензора могут быть дополнительно сведены к значениям $C_{11} > 0$, $C_{66} > 0$ и $C_{11} > C_{12}$, характерных для тетрагональных двумерных систем. При этом характеристики 2D-материалов обычно описываются в единицах ГПа · нм (эквивалентно Н/м), а не в ГПа.

Выявлено, что в структурах, созданных из элементов с малыми радиусами (более легкие), при механических нагрузках преобладают высокие значения модулей Юнга. Например, для изоэлектронных листов пента- MX_2 модули Юнга α -фазы пента- CN_2 и пента- XC (X: P, As, Sb) составляют 315, 60.33, 37.32 и 8.65 ГПа · нм [154–156], а для фазы пента- PdX_2 (X: S, Se, Te) вдоль направлений x/y 56.5/78.3, 37.7/61.5 и 23.2/51.0 ГПа · нм

соответственно [157, 158]. Значения уменьшаются по мере увеличения атомной массы атомов X. Это также относится и к атомам M. Например, модули Юнга пента-SiN₂ [154] и *p*-GeC₂ [140] ниже, чем у пента-CN₂ [154] и PG [140, 159] соответственно. Основная причина этой тенденции заключается в том, что легкие элементы обычно имеют меньший размер атома, что приводит к более сильному связыванию и, следовательно, к более высоким силовым константам, которые в сумме приводят к высоким модулям Юнга. Напротив, атомы X с большими радиусами (As, Se) в узлах с трехкратными координациями, не могут эффективно образовывать π -связи из-за большой длины связи X–X. А атомы M тяжелых переходных металлов (такие как Pd и Pt) в узлах с четырехкратными координациями могут привести к обратному донорству, когда их *d*-электроны заполняют орбитали X-димеров. Таким образом, структуры на основе пятиугольников из легких элементов с малыми радиусами (с короткими межатомными расстояниями), имеют более высокие модули Юнга и, следовательно, обладают более высокой прочностью.

Для однофазных листов MX₂, за исключением их гидрированных производных (PtP₂H₂ и H-Pt₂N₄), модуль Юнга вдоль оси *Y* больше, чем вдоль оси *X* до 100%. Например, модули Юнга фазы *p*-PdSe₂ вдоль векторов решетки *a* и *b* составляют 37.7 и 61.5 ГПа · нм [157, 160] соответственно, что свидетельствует о значительной анизотропии жесткости. В то же время в соединениях MX₂ (например, M = S, M = Ni, Zn, Ag и Cd), представленных листами α - и β -фазы [161], модули Юнга листов α -фазы (за исключением фазового листа *p*-NiS₂), выше, чем у листов β -фазы в обоих осевых направлениях. Это легко объясняется на основе характера длины межатомных связей в этих структурах. Так, в соединениях с одинаковой химической формулой MX₂, имеющих слои α - и β -фаз, *sp*³-орбитали межатомной связи M–X α -фазы более локализованы вокруг атома M, чем в *dsp*²-орбиталях в листах β -фазы. Именно короткая длина межатомных связей M–X создает более прочные химические связи в листах α -фазы, что дает высокие значения модуля Юнга.

Были проведены эксперименты [159, 162] по определению такой механической характеристики как коэффициента Пуассона σ [156, 157]. Коэффициент Пуассона (σ), как показатель деформация сжатия в перпендикулярном приложенной нагрузке направлении, согласно Фейнману, является положительной величиной менее 1/2. Однако, для ряда пентагональных 2D- материалов коэффициент Пуассона отрицателен [148].

2.4. Катализ с применением 2D-пентагональных сплавов

Все упомянутые выше 2D-пентагональные сплавы являются эффективными фотокатализаторами расщепления воды, в следствие чего они считаются наиболее перспективными для создания аккумуляторов солнечной энергии. Одним из наиболее исследованных материалов в этом направлении является пентагональный 2D-слоевой дихалькогенид PdSe₂ [162], обладающий высокой стабильностью и хорошими рабочими характеристиками. Для PdSe₂ были проведены исследования электронных и оптических свойств монослоя PdSe₂ с применением теории функционала плотности (DFT). Результаты показывают, что монослой PdSe₂ проявляет анизотропные оптические, электронные и механические свойства из-за низкой степени симметрии решетки. Кроме того, получены подходящие положения полосовой щели и края полосы, что приводит к высокой эффективности преобразования солнечной энергии в водород (STH) до 12.59%. Используя неадиабатическую молекулярную динамику (NA-MD) в сочетании с зависящей от времени DFT (TD-DFT), оценивается шкала времени рекомбинации электрон–дырка. По сравнению с обычными материалами [25, 155], а также с рассмотренными выше гекса- и пентагональными 2D-материалами, именно

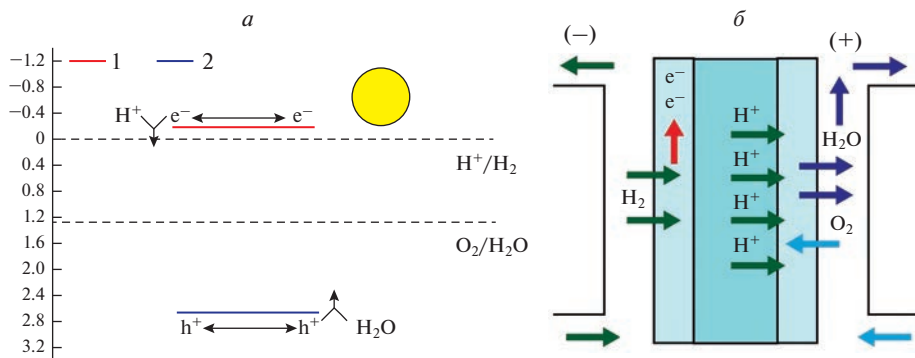


Рис. 6. а) краевая полоса зонной структуры V_S (эВ); схематическая диаграмма положения края полосы монослоя $p\text{-Si}_2\text{C}_4\text{-4H}$, рассчитанная на основе DFT-функционала [19, 162]; б) принцип действия водородного электрогенератора, основанный на реакции окисления водорода [163].

монослойный 2D-PdSe₂ материал, не смотря на медленный процесс электронно-дырочной рекомбинации (с временной шкалой порядка 1.9 нс), в действительности представляется перспективным кандидатом для расщепления воды ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+$ и O^{2-}).

Теоретическим методом скрининга в рамках теории функционала плотности [19] с размещением атомов водорода на обеих поверхностях 2D-пентагонального материала была построена модель монослоя $p\text{-Si}_2\text{C}_4$, в виде сэндвича $\text{Si}_2\text{C}_4/4\text{H}$. При его исследовании выявилось, что такой материал может быть реально применим в качестве полупроводника с запрещенной зоной, варьирующейся от 2.06 до 3.41 эВ, рис. 6а [19] и использоваться в генераторах водорода. Принцип действия водородного электрогенератора, основанный на реакции окисления водорода (H^+/H_2), показан на рис. 6б.

Существуют и другие 2D-пентагональные сплавы из переходных металлов, демонстрирующие хорошие каталитические свойства. Соединения $p\text{-NiSe}_2$ [162], $p\text{-PdS}_2$, $p\text{-NiTe}_2$ [162], $p\text{-PdSSe}$ [134], $p\text{-ZnS}_2$ [163] при абсорбировании имеют почти идеальное значение химического потенциала -0.03 эВ. Что касается $p\text{-PdSe}_2$, то его первичная 2D-конфигурация не пригодна для катализа [162], однако его пентагональная морфология может быть эффективно изменена процессом литирования/делитирования с созданием гетероструктур и существенным улучшением его фотокаталитических характеристик. В работе [23] также показано, что и 2D-пентагональный SiAs₂ может быть использован для расщепления воды [23]. А с применением 2D-пентагонального TiP катализатора реализовалась реакция восстановления соединения NH₃ [164].

Теоретически методом DFT были созданы 2D-материалы на примере пентагональных монослоев $p\text{-Si}_2\text{C}_4$ с адсорбированным на их обоюдосторонних поверхностях водородом: водород/ $p\text{-Si}_2\text{C}_4$ /водород. Выявлено, что динамически наиболее стабильным из них является слой $p\text{-Si}_2\text{C}_4\text{-4H}$ с его двухсторонней водородной адсорбцией и хорошими фотокаталитическими свойствами [19]. В работе также представлены гекса- и пентагональные двумерные материалы (элементы C, Si, Ge, B, сплавы $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$, $\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x$ и соединения $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, CN_2 , BN_2 , PdSe_2), а также наноленты 2D: $p\text{-Si}$ и $p\text{-Ge}$ [4], а также Si/Ag [165].

С созданием новых уникальных двумерных материалов открываются перспективы развития мембранных технологий выделения и концентрирования водорода, наноэлектроники, спинтроники, компьютерной техники; они могут быть использованы в

качестве портативных тензодатчиков, датчиков давления, газовых датчиков и катализаторов при диссоциации воды с выделением водорода и кислорода.

3. НЕЙРОСЕТЕВОЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ МЕЖАТОМНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В МЕМБРАННЫХ ВЭС

В настоящее время поиск многоатомных сплавов, включая сплавы для мембранного выделения водорода, ведется при помощи моделирования DFT с применением нейросетевого прогнозирования межатомных взаимодействий. Главным фактором, определяющим быстродействие является корректный подбор дескрипторов [3] — параметров подобия электронных состояний атомов, структур и др., их числовым преобразованием для дальнейших нейросетевых расчетов. Полученные методом DFT характеристики моделируемого сплава преобразуются в числовые ряды логической или математической обработкой, с последующим описанием дескрипторами. Эффективность прогнозирования межатомных взаимодействий полностью зависит от качества дескрипторов, т.е. ошибок моделирования и числовых рядов.

Классические потенциалы могут иметь фиксированную функциональную форму, которая имеет определенное физическое значение. В этой связи можно упомянуть знаменитый потенциал Леннарда-Джонса или Менделева [167], или другие создаваемые различными группами ученых “математические” потенциалы без фиксированной формы, но с превосходными характеристиками. Потенциалы могут быть приспособлены не только к экспериментальным характеристикам, но к теоретическим данным, смоделированным методом *ab initio*, включающим информацию о структурах, электронных связях, кинетике атомов, и др. Примером “математических” потенциалов, основанных на данных *ab initio*, является потенциал нейронной сети высокой размерности, предложенный Белером и Паринелло в 2007 году [164].

В настоящее время методом DFT-моделирования и нейросетевого прогнозирования разрабатываются адекватные потенциалы (прежде всего в многоатомных системах) для высокоэнтропийных материалов (сплавы, керамика). Этим методом были выполнены *ab initio* расчеты характеристик многокомпонентных сплавов TiZrHfScMo, TiZrHfMoNb, VZrNbHfTa и др. [3, 169] в разных конденсированных состояниях. На основе рассчитанных характеристик (т.е. численных значений, называемых дескрипторами) с применением нейросетевого прогнозирования были сконструированы аналитические потенциалы, что существенно повысило производительность классического МД-моделирования [170]. Также в работах [171, 172] на основе данных *ab initio* расчетов в рамках DFT, с последующим компьютерным “обучением” были получены ВЭС IrPdPtRhRu, CoCuGaNiZn и AgAuCuPdPt, которые разрабатывались как эффективные катализаторы для реакций восстановления O₂, CO₂ и CO.

Целью дальнейшего моделирования является выбор наилучших составов и структурных атомных композиций с наиболее оптимальной синергией каталитической активности. Так, в работе [173] были проведены *ab initio* расчеты сплавов TiZrHfTa и TiZrNbHf с ОЦК-структурой. Эти сплавы, как альтернатива суперсплавам на основе никеля, демонстрируют превосходные свойства, такие как высокая прочность, термостабильность и мембранные характеристики. При таких высоких прочностных характеристиках сплавы не пластичны в связи с локальными искажениями решеточных ОЦК-структур. И чтобы достичь сдвиговой пластичности были подобраны составы, обладающие ближним порядком и локальными решеточными искажениями. Как показал эксперимент [174], при тщательном подборе состава можно достичь хорошей пластичности с эффектом индуцированной трансформации-фазового перехода ОЦК → ГПУ. Экспериментальные результаты были близки к предварительно проведенным теоретическим исследованиям — моделированию DFT и нейросетевому прогнозированию. Возможно, упомянутый выше ближний порядок может кардинально

изменить некоторые механические свойства ВЭС, реализуя доминирующее деформационное поведение: от мартенситного превращения до двойникования в решеточных ячейках ОЦК–ГПУ, а также появления дислокационного скольжения (например, CrMnFeCoNi [173–177]).

С применением нейросетей – конструированием потенциалов методом машинного обучения – была воссоздана модель высокоэнтропийного сплава ($Zr_{20}Hf_{20}Ti_{20}Nb_{20}Ta_{20}$) с прогнозированием энергией межатомного взаимодействия [178]. При конструировании потенциала были подтверждены не только межатомные взаимодействия, но и определены константы ячеек и их упругость. Присутствием монофазных твердых растворов были объяснены несколько увеличенные константы 0.46 до 0.47 нм, уменьшение фоновой проводимости, а также изменение других параметров [179]. При варьировании термодинамических параметров были предсказаны такие характеристики, как деформация, прочность, которые впоследствии совпали с экспериментом. С введением потенциалов машинного обучения, решаются многие сложные проблемы для сплавов (упрочнение, термостабильность и др.) не только в реальных экспериментах, но и в теоретических исследованиях с применением традиционных методов классического моделирования. Необычайные характеристики были обнаружены в керамических высокоэнтропийных системах [180] – боридах [181], карбидах [182], силицидах [183], оксидах (например, $Mg_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2}Zn_{0.2}O$) [184]. Так что машинное обучение, как одно из направлений искусственного интеллекта, является весьма перспективным методом в атомистическом моделировании, которое бурно развивается в последние годы [168, 169].

4. ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотренные эквимоллярные и неэквимоллярные ВЭС обладают высокой водородопроницаемостью, которая зависит от их микроструктуры и фазового состава. Так, ВЭС состава $Nb_{20}Ni_{20}Ti_{20}Zr_{20}Co_{20}$ обладал высокой устойчивостью к гидридообразованию, благодаря мелкодисперсной структуре, представленной фазами B2 и $L1_2$ и обогащенной ниобием фазой ОЦК [3, 12, 24, 29]. Поскольку эквимоллярный сплав обладает меньшей энергией активации при выделении водорода необходимо снижение его рабочей температуры до 570–630 К и повышение давления. Как диффузия, так и проницаемость зависят от многих факторов, наиболее важными из которых являются открытые структуры упомянутых фаз – ОЦК, B2 и $L1_2$ [12, 20, 28]. Однородная пластинчатая микроструктура сплава $Nb_{20}Ni_{20}Ti_{20}Zr_{20}Co_{20}$ с ОЦК-симметрией способствует как активному диффузионному движению, так и активной проницаемости водорода [8, 24, 29]. Исходя из результатов молекулярно-динамического моделирования молекулярный водород адсорбируется на поверхности мембран с диссоциацией $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ и последующим продвижением H^+ через междоузлия кристаллических решеток фаз ОЦК, B2 и $L1_2$ [8, 25, 41]. Также через эти же фазы B2 и $L1_2$ в сплавах на основе Nb–Cr и Ni–Cr идет каналирование водорода, обеспечивая кинетические характеристики диффузии (D_H) и проницаемости (Φ_H), которые характеризуют водородный поток ($J = D_H \Phi_H$). К примеру, металлы V группы имеют большой параметр ОЦК-решетки (порядка 0.306 нм) и обладают большим свободным объемом, тогда как значения параметра элементарной ячейки эквимоллярных сплавов на основе Ni, Ti, Zr, Co немного уступают. Низкая энергия связи водорода в промежуточных узлах эквимоллярных сплавов может обеспечить лучшую диффузионную подвижность водорода D_H в их решетках и меньшее поглощение водорода, что снижает риск водородного охрупчивания.

Тройные аморфные, нано- и микроструктурные сплавы Nb–Ti–Co и Nb–Ti–Ni, как известно, также обладают высокой устойчивостью к водородному охрупчиванию по сравнению с кристаллическими сплавами [24, 26–28].

Основываясь на данных рентгенографии, основной фазой в эквимольном сплаве NbNiTiZrCo является ОЦК-фаза. Эта же ОЦК-фаза преобладает в неэквимольном сплаве на основе элементов Nb–Ni–Ti–Co [68]. Следует также отметить, что присутствие вторичных фаз B2-(Ni–Ti–Zr) и B2-CoZr в неэквимольном сплаве брутто состава Nb₄₀Ni₂₅Ti₁₈Zr₁₂Co₅ может негативно повлиять на его водородопроницаемость [25]. При этом, предполагается, что высокая проницаемость сплава Nb₄₀Ni₂₅Ti₁₈Zr₁₂Co₅ при более высоких температурах (400–500°C) обеспечивается, главным образом, более проницаемой ОЦК-решеткой фаз на основе Nb, в то время как для эквимольного сплава ОЦК-NbNiTiZrCo высокая диффузионная способность водорода обеспечивают меньшую энергию активации и более высокую проницаемость при более низких температурах. Кроме того, следует отметить, что искажения кристаллической решетки в ВЭС из-за разницы в размерах атомов в структуре вносят дополнительный вклад в увеличение растворимости водорода.

Как следует из теоретических расчетов, легирующие элементы Ta, Hf и Nb являются важным фактором в создании высокоэнтропийных сплавов, и особенно в создании мембранных сплавов на основе Zr–Ni [31, 69]. Аналогичные расчеты были проведены и для создания мембранных сплавов на основе матрицы ОЦК хрома и фаз B2 и L1₂ [17, 24, 29]. В работах [8–10] проведен расчет по поиску элементов, повышающих когезионную прочность твердого раствора на основе никеля, который имеет тенденцию к сегрегации на границах зерен. При этом именно наличие когезионной прочности α -Ni и α -Cr, легированных переходными металлами Ta, Nb и Hf, позволило создать высокоэнтропийные суперсплавы, а также и мембранные сплавы с тем же набором элементов, соответствующие всем необходимым для мембран требованиям [29].

Важнейшим фактором при создании многокомпонентных мембранных сплавов с повышенными прочностными характеристиками является выделение упрочняющих вторичных фаз. В статье [8] для ВЭС с составом NiFeCrAlCu была проведена рекристаллизация с применением термообработки ~930°C с целью выделения вторичных упрочняющих фаз, включая разупорядоченную ГЦК-фазу, с менее высокой когерентностью прочности и пластичности [65]. Установлено, что разупорядочение оказывает влияние на качество механических характеристик при повышенных температурах.

В многокомпонентных сплавах, содержащих Cr, в результате нагрева и рекристаллизации также выделяются вторичные фазы: ГЦК, γ , а также нанокристаллическая γ' -фаза в объеме микроструктурной матрицы [120, 175]. При этом, в γ - и γ' -фазах преобладает Cr. Например, в сплаве CoNiCrAlMo в результате термообработки выделилась упрочняющая γ' -фаза со структурой ГЦК, а в легированных бинарных сплавах Ni–Cr после термообработки выделенная вторичная фаза была представлена γ' -фазой, которая образовалась непосредственно в матрице сплава. Таким образом, именно Cr способствует выделению вторичных фаз, которые создают сильный упрочняющий эффект [8]: повышают качественные механические характеристики, усиливают термическое упрочнение, термостабильность, а также оптимальные параметры и мембранных сплавов [66, 69, 118, 119] что и было предсказано расчетом DFT [11].

Выделение упрочняющих вторичных фаз наблюдалось также в сплавах, созданных легированием элементами Ni, Al, Ti и Nb тройного Co–Ni–Cr. Поэтапным варьированием состава были получены многокомпонентные сплавы, в которых при последующей термической обработке выделялись вторичные упрочняющие фазы. Вторичные фазы также образуются при легировании этого же тройного сплава Co–Ni–Cr элементами Al, Mo, Nb, Ti [28]. После термообработки в этих сплавах были зафиксированы вторичные нанофазы γ' с преобладанием кобальта и хрома в матричных структурах.

Например, в сплаве CoNiCrAlMoNbTi были обнаружены фазы Ti_2Cr_2 , Ti_2Cr_5 , Ti_2Cr_8 после термообработки $<720^\circ\text{C}$. При более высоких температурах в интервале сольвуса $1050\text{--}1100^\circ\text{C}$ были обнаружены выделенные вторичные фазы γ и γ' [3, 28, 30].

Поскольку сплавы двухфазные, то расчеты на основе многочастичных потенциалов выполнялись, соответственно, для структур $\alpha\text{-Cr}$ и $\gamma\text{-Ni}$, также включая и эвтектические α - и γ -фазы на основе никеля и хрома. В суперсплавах ВЭС на основе никеля и кобальта при термообработке с выделением вторичных фаз γ и γ' было зафиксировано образование зародышей наносферических кластеров с последующим формированием нанокубических кристаллитов [15, 29, 34]. Такие синергетические превращения определяются межфазной энергией и энергией упругой деформации [35–37]. По мере выделения вторичных γ и γ' фаз нарастает упруго-анизотропная деформация кубических образований в относительно нежесткой матричной структуре. Изначально жесткие стыки ребер нанокубиков становятся скругленными; происходит искажение координационных трансляций [100] наряду со структурной анизотропией [40, 41].

С помощью “Thermo-Calc 2021a” проведено термодинамическое моделирование высокоэнтропийных сплавов с использованием базы данных “High Entropy Alloy Database” и определением температур сольвуса и ликвидуса на примере $\text{Co}_{51-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{30}\text{Al}_{10}\text{Mo}_5\text{Nb}_2\text{Ti}_2$ ($x = 2, 5, 8$). В результате анализа сплавов были установлены температуры сольвуса в интервале $1050\text{--}1100^\circ\text{C}$. Отмечено, что увеличение содержания Cr в $\text{Co}_{51-x}\text{Ni}_{30}\text{Al}_{10}\text{Mo}_5\text{Nb}_2\text{Ti}_2\text{Cr}_x$ коррелирует с уменьшением энергии деформационной упругости и изменением морфологии упрочняющих вторичных γ' -фаз от кубовидных микрозерен до сфероидальных [33]. А при дальнейшем легировании до 8 ат. % Cr наблюдается рост вторичных фаз (γ и γ') и возникают решеточные трансформации с образований эллипсоидальных форм в изотропной матрице.

В сплавах $\text{Co}_{51-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{30}\text{Al}_{10}\text{Mo}_5\text{Nb}_2\text{Ti}_2$ методом SAEDP (Selected Area Electron Diffraction Pattern [32]) были обнаружены другие особенности морфологии – тонкие пластинчатые микроструктуры. Подобный тип структуры зафиксирован также в ВЭС: $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_6\text{Fe}_{34}\text{Co}_{34}\text{Ni}_6$, $\text{Nb}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{20}\text{Co}_{20}$, $\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cr}_{15}\text{Si}_5$, $\text{Zr}_{40}\text{Al}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ti}_{20}$, $\text{Zr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Hf}_{20}$, $\text{Zr}_{41.2}\text{Ti}_{13.8}\text{Cu}_{12.5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22.5}$, $\text{Co}\text{--}30\text{Ni}\text{--}10\text{Al}\text{--}5\text{V}\text{--}4\text{Ta}\text{--}2\text{Ti}$. Такая структура положительно влияет на диффузию и проницаемость в связи с развитой зернограничной поверхностью [32, 180, 181]. При этом, как растворимость, так и кинетика (диффузия и проницаемость) водорода зависят от симметрии кристаллической структуры, причем предпочтительными являются фазы на основе ОЦК (например, ОЦК-(Nb–Ni–Ti–Zr–Co), B2 и L1₂ кристаллических решеток [28, 182]. Металлы V группы (Nb, Ta, V) обеспечивают высокую диффузионную подвижность через тетраэдрические междоузлия и хорошую проницаемость водорода (параметры решеток: Nb – 0.3306, Cr – 0.306 нм) [29, 30].

Прочностные характеристики ВЭС, к примеру, сдвиговые деформации, зависят от трех основных факторов [7, 1]: дефекты структуры, включая несоответствия размера атомов, занимаемых ими пор; развитие дислокаций; значение модуля прочности. Разберем это на примере сплавов $\text{Co}_{51-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{30}\text{Al}_{10}\text{Mo}_5\text{Nb}_2\text{Ti}_2$ ($x = 2, 5, 8$). Все три сплава обладают высоким пределом прочности ~ 707 МПа в пиковой температуре 770°C . Сдвиговые деформации и дислокации напрямую связаны с несоответствием параметров решетки в γ и γ' фазах, которое обеспечивает напряженное состояние. Увеличение содержания Cr увеличивает несоответствие параметров кристаллических структур и приводит к ослаблению когерентности. Второй фактор касается взаимодействия дислокации с упругонапряженной матрицей, которое обеспечивает повышение прочностных характеристик всех трех рассматриваемых сплавов. Третий фактор связан с прочностными характеристиками выделенных вторичных фаз (γ и γ' -фаз), формированием микрозеренной морфологии. Пониженная прочность (при КТ) сплавов с 5 и 8 ат. % Cr по сравнению со сплавом с 2 ат. % Cr обусловлена снижением когерентно-

сти и энергии структурных упаковок. В рассмотренных ВЭС с 5 и 8 ат. % Cr выявлено три стадии изменения пределов прочности в зависимости от температуры включая аномалию в диапазоне температур 670–870°C, как промежуточную стадию. Аналогичная аномалия предела прочности также наблюдалась и в ВЭС-ах на основе Co–Al–W и Co–Ti–Cr [15, 17, 25, 61]. Наличие аномалии предела прочности в упорядоченных по типу $L1_2$ γ -Ni₃Al и γ -Co₃Ti сплавах было объяснено развитием поперечного скольжения винтовой дислокации со смещением октаэдрических плоскостей {111} в кубические плоскости {100} [63, 64]. Сегмент с поперечным скольжением закрепляется в плоскости {100}, что и приводит к известным дефектам Кира–Вильсдорфа (KW). Аномалия в сплаве Co–Al–W была вызвана активацией множества мод внутри γ -вторичных фаз при повышенных температурах [61]. Напротив, в некоторых сплавах (MAR-M-247 [62] и Co–30Ni–10Al–5V–4Ta–2Ti [23]) изменение предела прочности с нагревом происходит только в две стадии, когда прочность первоначально увеличивается с температурой, достигая пикового значения, за которым следует снижение.

Существенное улучшение механических свойств ВЭС по сравнению с таковыми для “классических” сплавов, тесно связаны с дислокационными движениями, формирующими энергетический ландшафт и факторами, препятствующими этим движениям – межплоскостным трениям. Значение таких сдвиговых плоскостных трений определяется силой межатомных взаимодействием в кристаллической структуре, а также химическим составом. При рассмотрении механизмов упрочнения в ГЦК-металлах и сплавах необходимо учитывать и решеточные трения. Трение решетки, или барьер Пайерлса, считается одним из ключевых аспектов, определяющих прочностные характеристики. Наличие в кристаллической ГЦК-структуре пяти различных атомов обуславливает существенные локальные искажения решетки, в результате чего изменяется энергетический ландшафт и формируются дислокационные скопления. Движение дислокации может образовать плоское ядро из двух частичных дислокаций, сформированных в структурах ГЦК.

Дислокации могут восприниматься как “зонды” при определении локальных энергетических максимумов с дислокационным торможением, а иногда и как точечный пиннинг (точкой “закрепления”). С применением просвечивающей электронной микроскопии *in situ* (ПЭМ) появилась возможность изучения динамики развития дислокаций: их движения, торможения, возможный точечный пиннинг, пересечение потенциальных локальных барьеров с фиксируемой структурой, формирование композиционно-пространственного “ландшафта”. Такие непосредственно наблюдаемые геометрические траектории дислокационных движений, хотя и являются лишь качественными, но все же дают нам представление об их сложном развитии с трехмерными траекториями и со взаимодействиями в дислокационных скоплениях [1]. Одним из наиболее изученных ГЦК-сплавов [7] вышеуказанными методами является сплав CoCrFeMnNi (сплав “Кантор” [2]), обладающий высокой прочностью и ударной вязкостью даже при криогенной температуре [9]. Однако даже с применением экспериментальных методов, основанных на дифракции электронов, STEM-EDS (сканирующая просвечивающая электронная микроскопия – энергодисперсионная спектроскопия) и АРТ (атомно-зондовая томография), трудно наблюдать какую-либо химическую неоднородность, упорядоченные структуры, движение медленных дислокационных на атомном уровне при криогенных температурах даже в сплаве CoCrFeMnNi [1].

Так что плоскостные решеточные трения, а также наличие элементов с несоизмеримыми атомными радиусами, существенно затрудняют диффузионные обмены, что повышает прочностные характеристики. Это особенно верно для сплавов, где локальный порядок может быть изменен последовательными сдвигами дислокаций, скользящими по одной и той же плоскости, а, в конечном счете, образованием дислокационных ядер. При этом 3D-реконструкция микроструктуры дислокаций на снимке ТЕМ по сути являются проекцией реальных линейных дислокаций на экспериментальный

экран. Дислокации можно рассматривать как зонды, которые при движении “собирают” информацию о локальной конфигурации структуры сплава. Действие дислокации представляет “реакцию” на локальное расположение атомов в поле напряжений, и траектория дислокации реагирует изгибом линии. Внутри каждого пикселя сигналы (кривизна и скорость) усредняются как по пространству, так и по времени. Пространственное усреднение сигналов всех рассматриваемых дислокаций приводит к так называемым крупнозернистым дислокационным полям среди микроструктурных ландшафтов.

Исследуя процессы термической активации на основе измерений напряженно-деформированного состояния при различных температурах и скоростях деформации для семейства высокоэнтропийных однофазных сплавов с твердым раствором из эквивалентных ГЦК, установлено [9], что упрочнение сплава достигается не влиянием решеточных трений, а деформационной обработкой. Выявлено также что в двухфазном неэквивалентном сплаве $\text{Co}_{34}\text{Fe}_{34}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_6\text{Mn}_6$ доля более прочной фазы ГПУ постепенно увеличивается при пластической деформации фазы ГЦК [16, 17]. При этом какой-либо химической неоднородности или упорядочения в этих фазах не наблюдалось [6].

Проведен также анализ двумерных слоистых нанокмпозитов. Определено влияние функционализации поверхности (с адсорбированными атомами водорода, фтора и хлора) на структурные, электронные и оптические свойства монослоя $p\text{-Si}_2\text{C}_4$ на основе результатов, полученных с использованием теории функционала плотности (DFT). При этом, выявлено, что гидрированный монослой PSG динамически стабилен, в то время как фторированные и хлорированные монослои динамически нестабильны. Установлено, что синтезированный монослой $p\text{-Si}_2\text{C}_4\text{-4H}$ представляет собой полупроводник с непрямой шириной запрещенной зоны 2.06 эВ с PBE (3.01 и 3.41 эВ с HSE06 и GW соответственно). Тогда как монослой $p\text{-Si}_2\text{C}_4\text{-4H}$ обладает поглотительной способностью УФ видимой области. Это создает потенциальную применимость монослоя $p\text{-Si}_2\text{C}_4\text{-4H}$ в качестве антиотражающего слоя в солнечных элементах — детекторах поглощения вредных ультрафиолетовых излучений, оставляя только спектр видимой области. Кроме того, положение краев полосы монослоя гидрированного $p\text{-Si}_2\text{C}_4$ могут полностью удовлетворять окислительно-восстановительным потенциалам фотокаталитического расщепления воды. Следовательно, открывается возможность управлять шириной запрещенной зоны с помощью двухосной деформации, положением края полосы. Учитывая оптические свойства монослоя $p\text{-Si}_2\text{C}_4\text{-4H}$, а также его высокие фотокаталитические характеристики монослоевой $p\text{-Si}_2\text{C}_4\text{-4H}$ является перспективным кандидатом для применения в новом поколении нано- и оптоэлектроники, особенно в защите от УФ-излучения, солнечных элементах и фотокаталитическом расщеплении воды (для производства водорода и кислорода).

Исследования высокоэнтропийных мембранных сплавов ведутся с помощью машинного обучения в настоящее время. Было выявлено, что высокоэнтропийные сплавы со структурами ОЦК, B2, L12 [3] являются более перспективными для мембранных технологий, чем интерметаллические соединения, обладающие высокой объемной плотностью (например, Mg_3TiNi_2 [185] и $\text{Zr}(\text{Cr}_{0.5}\text{Ni}_{0.5})_2$ [5]). В работе [186] исследованы процессы успешного наводороживания высокоэнтропийного сплава TiZrHfScMo с ОЦК структурой. Проведены также DFT и нейросетевые расчеты для полного рассмотрения процессов гидридообразования и размещения водорода в специфических междоузлиях с высокими энергетическими потенциалами и ковалентными связями $\text{Me}-\text{H}$. Поскольку процесс поглощения водорода идет по типу химической сорбции, между водородом и некоторыми элементами могут образовываться ковалентные связи. При этом процентное содержание водорода в образуемых энергетически стабильных гидридах варьируется от 0.05 до 2.14 мас. %. Однако процесс не является линейным, поскольку зафиксировано снижение энтальпии с ростом концентрации водорода

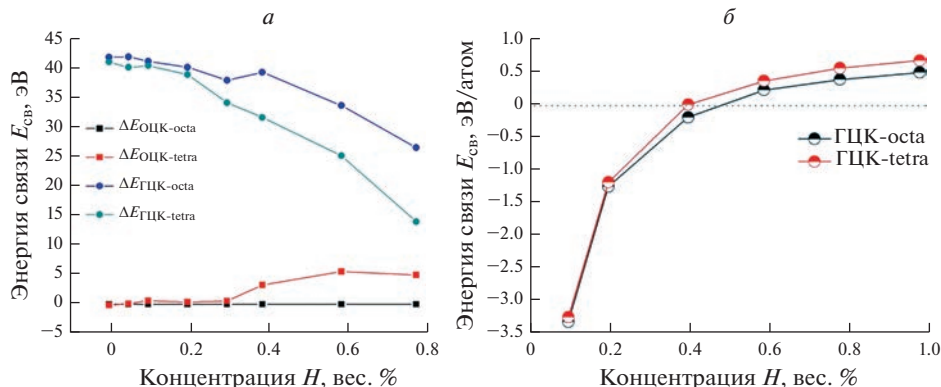


Рис. 7. а) различие энергий связи как функция содержания водорода для ОЦК и ГЦК структур, обозначения ОЦК-octa., ОЦК-tetra., ГЦК-octa. и ГЦК-tetra. относятся к заполнению водородом октаэдрических/тетраэдрических междоузлий ОЦК/ГЦК TiZrHfMoNb; б) расчетная энергия связи для ГЦК гидридов TiZrHfMoNb (обозначение те же) [177].

да до 1.72 мас. %, а потом идет опять увеличение энтальпии с ростом концентрации водорода 2.14 мас. % [8]. Константы решетки для вычислительных моделей соответствовали результатам рентгенографии. Для чистого сплава TiZrHfMoNb было показано, что фаза ОЦК энергетически более выгодна, чем фаза ГЦК, поскольку общая энергия фазы ОЦК на 0.25 эВ/атом ниже, чем у фазы ГЦК. Что касается гидрированного TiZrHfMoNb, то рассматривались как октаэдрические, так и тетраэдрические пустоты для размещения H с различным их заполнением. Показано, что чем больше энергия связи, тем сильнее взаимодействие между водородом и атомами ВЭС. При этом в сплаве TiZrHfMoNb со структурами фаз ОЦК и ГЦК в окта- и тетра-координациях содержание водорода варьируется от 0.1 до 0.98 мас. %. Концентрационная зависимость энергии связи в различных координациях в ОЦК и ГЦК структурах для гидридов TiZrHfMoNb с различным содержанием водорода показана на рис. 7а и 7б соответственно.

Как показано на рис. 7а, наблюдается снижение энергии связи с увеличением содержания водорода в октаэдрических и тетраэдрических пустотах, т.е. взаимодействие между водородом атомов сплава TiZrHfMoNb становится слабее при увеличении концентрации водорода. Как показано на рис. 7б, изменение энергии связи в октаэдрических координациях фазы ГЦК отличается от таковой в тетраэдрических координациях фазы ОЦК. В условиях низкого содержания водорода гидриды ГЦК проявляют отрицательные энергии связи как для окта-координации, так и для тетра-координации. Когда содержание водорода увеличивается, взаимодействие между водородом и атомами сплава TiZrHfMoNb становится сильнее, на что указывают увеличенные энергии связи [176]. Когда заполнение водородом достигает порядка 0.59 мас. % для октаэдров и менее 0.39 мас. % для тетраэдров значения энергии связи $E_{\text{св}}$ становятся положительными. Высокие значения энергии связи в ГЦК-фазе означают и более высокую склонность образования гидридов. Так что и образования гидридов существенно больше в ГЦК-фазе. Что касается гидрированного TiZrHfMoNb, то рассматривались как октаэдрические, так и тетраэдрические позиции для H с различным содержанием. Установлено, что с увеличением содержания водорода нарастает неупорядоченность атомов водорода и реализуется нестабильность ОЦК-структуры с последующим ее превращением ОЦК $\rightarrow$ ГЦК [176].

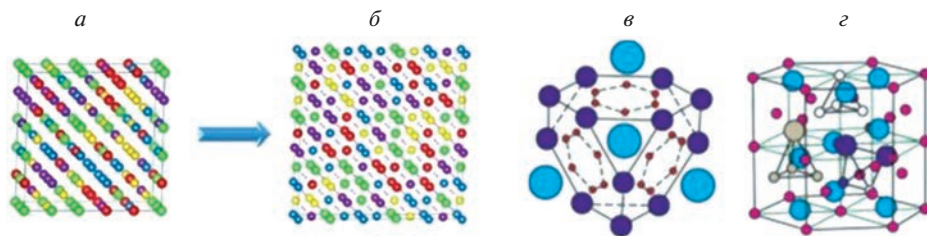


Рис. 8. Схематическое фазовое превращение в высокоэнтропийном сплаве TiZrHfMoNb: ОЦК (а) → ГЦК (б) [177] → кластер Фриауфа (в) → ячейки фаз Лавеса C14 [8] (г).

Учитывая, что атомы Ti и Sc в гидрированном сплаве TiZrHfScMo отдают электроны, а атомы Mo и Hf их приобретают, то с ростом концентрации H силы связей $\langle \text{Ti}-\text{H} \rangle$ снижаются, в то время как связи $\langle \text{Hf}-\text{H} \rangle$ и $\langle \text{Mo}-\text{H} \rangle$ усиливаются [9, 176]. Можно констатировать, что в сплаве TiZrHfScMo реализуется химическая сорбция с наличием и ковалентных связей, что безопасно использование этого сплава для хранения водорода. Для аккумулялирования водорода также разработаны сплавы с составами, включающими элементы Ti, Cr, V, Nb, Ta, из которых формируются фазы Лавеса на основе кластеров Фриауфа, рис. 7. Эти кластеры образованы упаковкой тетраэдров с усеченными вершинами, в узлах которых размещены атомы Ti и Cr ($R_{\text{Ti}}/R_{\text{Cr}} > 1/4$) (к примеру, сплав $\text{Ti}_{0.35}\text{Nb}(\text{V})_{0.40}\text{Cr}_x$ [23, 187]).

Моделирование процессов наводороживания как чистых металлов, так и ВЭС может быть эффективно с применением нейросетевого прогнозирования межатомных взаимодействий, а также и в виде аналитических потенциалов. Так в статье [187] были проведены расчеты *ab initio* молекулярной динамики для жидкого галлия в диапазоне температур от 303 до 1400 К (в суперячейке использовалось 500 атомов и для каждой температуры выполнялось 10000 шагов по 1 фс). Полученные данные для поверхности потенциальной энергии и сил, действующих на атомы, были использованы в качестве обучающего набора для построения нейросетевого потенциала высокого качества с почти идеальным воспроизведением структуры *ab initio* на уровне парных корреляций — функции радиального распределения, а также коэффициента самодиффузии. Полученные теоретические данные хорошо совпали с экспериментальными результатами других авторов [188]. На основе нейросетевого потенциала (с использованием в расчетах 4000) атомов с применением классического МД были проведены расчеты температурной зависимости вязкости с использованием 10 независимых траекторий (каждая 200000 фс); полученные компьютерные хорошо совпали с экспериментальными данными [189, 190].

Нейросетевое прогнозирование межатомных взаимодействий в многокомпонентных сплавах, включая ВЭС, имеет возможность на основе данных DFT воссоздавать реальные потенциалы межатомных взаимодействий в системах с последующим классическим МД моделированием, детально рассчитывать практически все свойства в масштабах пространства и времени [191–195]. Именно с применением потенциалов, полученных нейросетевым методом, имеющих точность подобную таковой в *ab initio* расчетах, значительно, на 5 порядков, увеличивается производительность МД метода.

С точки зрения вычислительных затрат машинное обучение сопоставимо с моделированием методом МД, но его точность сравнима с методом DFT. К тому же, многие структурные задачи (например, точечные дефекты, дислокации, границы раздела, границы зерен, расплавы), которые трудно решить традиционными методами, могут быть решены с помощью машинного обучения. Кроме того, получение с примени-

ем нейросетевого прогнозирования универсальных потенциалов значительно снизило вычислительные затраты по сравнению с методами, основанными на DFT. Типичные масштабы пространства и времени моделирования с использованием потенциалов машинного обучения составляют десятки тысяч атомов и наносекунд, что намного больше, чем с использованием МД методов, основанных на DFT. Однако они все еще намного меньше, чем в моделировании с традиционными потенциалами, где миллионы или даже миллиарды атомов могут быть практически обработаны. Поэтому, развитие возможностей машинного обучения, повышение точности, минимизация вычислительных затрат является актуальной задачей [196–198]. Этот метод является пока единственным, позволяющим корректно описывать особенности важнейших характеристик, чувствительных к набираемой статистике, к примеру, структурных факторов, диффузии атомов, температурной зависимости вязкости [169].

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Проведен анализ высокоэнтропийных многокомпонентных сплавов ВЭС и выявлено влияние легирования на характеристики прочности и термостабильности. В сплавах Co–Ni–Cr–Fe или Co–Ni–Cr, с эквимоллярными и неэквимоллярными составами при их легировании Al, Ti, и Nb формируется фаза $L1_2$ на основе пар Al + Ti или Al + Nb, которая повышает прочность, термостабильность, улучшает кинетику водорода (диффузию, проницаемость), а также стойкость к водородному охрупчиванию. Были изучены их микроструктура, фазовый состав, энергия связи водорода в междоузлиях, а также водородопроницаемость при 570–630 К. Выявлено, что в рассматриваемых ВЭС (Co–Ni–Cr–Fe или Co–Ni–Cr) после термической обработки образуется микрораззеренная структура с выделенными под влиянием Cr вторичными фазами. Основная матрица микрораззерен представлена фазами: $L1_2$ -фаза упорядоченного типа, B2 – также упорядоченная фаза и разупорядоченная ОЦК-фаза.

Показано, что в ОЦК-сплавах на основе Nb, Ni, Ti, Zr, Co водород имеет сильные связи с атомами металлов и высокую растворимость в фазовых областях, обогащенных Nb. Но с уменьшением энергии связи водорода, как в тетраэдрических, так и в октаэдрических междоузлиях решетки ОЦК, водород развивает более высокую кинетику – диффузии и проницаемости. Установлено, что в аморфном сплаве $Nb_{20}Ni_{20}Ti_{20}Zr_{20}Co_{20}$, температура выделения водорода ниже (300–350°C), чем в кристаллическом сплаве Кантора $Co_{20}Cr_{20}Fe_{20}Mn_{20}Ni_{20}$. Кроме того, водород в аморфном сплаве обладает более низкой энергией активации, более высокой кинетикой, а также более высокой устойчивостью к водородному охрупчиванию.

Важным моментом для повышения прочности мембранных сплавов является специальная термическая обработка, в результате которой выделяются вторичные упрочняющие фазы и формируется морфология, также способствующая упрочнению материалов. На примере ВЭС $Co_{51-x}Cr_xNi_{30}Al_{10}Mo_5Nb_2Ti_2$ ($x = 2, 5, 8$) было показано, что снижение концентрации элементов с большими радиусами атомов (замещение сравнительно меньшими атомами Cr) способствует сокращению концентрации вторичной γ -фазы и увеличению доли вторичной γ' -фазы (включающей Co и Cr) в процессе термообработки. Увеличение концентрации вторичной γ' -фазы сопровождается ростом микрораззерен и изменением их морфологии от кубовидной до сфероидальной и эллипсоидальной. Происходит перегруппировка элементов Ni, Al, Ti и Nb внутри и между фазами. При высоких температурах образуется стабильное поле фаз $\gamma + \gamma'$. Обе выделенные вторичные фазы $\gamma + \gamma'$ способствуют усилению стабильности и прочности сплавов. А также зафиксированы аномалии прочности в упорядоченных фазах $L1_2$, γ' - Ni_3Al и γ' - Co_3Ti , которые были вызваны поперечным скольжением винтовых дислокаций со сменой плоскостей в октаэдрической структуре [198], с замыканием Ке-

ар–Вилсдорфа (Kear–Wisdorfa). Поперечное скольжение дислокаций при максимальной температуре объясняется наличием упругой анизотропии и понижением противофазной граничной энергии плоскостей $\langle 100 \rangle$, по сравнению с плоскостями $\langle 111 \rangle$. Именно термическая обработка сплавов с составами Co–Al–W и Co–Ni–Al–W повлияла на улучшение их структуры – снижения искажений решеток в упаковках плоскостей.

Особо отметим, что с ростом концентрации Cr в $\text{Co}_{51-x}\text{Cr}_x\text{Ni}_{30}\text{Al}_{10}\text{Mo}_5\text{Nb}_2\text{Ti}_2$ ($x = 2, 5, 8$) изменяется морфология микроструктуры выделенных упрочненных вторичных γ и γ' фаз: в сплаве с 2 ат. % Cr наблюдаются кубовидные кристаллиты с острыми вершинами, в сплаве с 5 ат. % Cr – кубовидные со скругленными вершинами, в сплаве с 8 ат. % Cr – сфероидальные и эллипсоидальные кристаллиты. Показано, что все три сплава обладают положительным пределом текучести при температуре 770°C. Сплав с 2 ат. % Cr показал наиболее высокий предел прочности ~707 МПа при 770°C.

В сплавах с вариативными составами (мас. %) Cr(31–33)–Ni(1–3)–W(0.1–0.4)–V(0.05–0.3)–Ti(~0.01), легированных тугоплавкими элементами Ta, Nb, Hf и Zr, зафиксирован эффект высокой термостойкости с существенным снижением скорости ползучести.

Проведен также анализ 2D-материалов с прочностными и функциональными характеристиками с применением теории DFT и построением моделей с адсорбированным на их обоюдосторонних поверхностях водородом: водород/ $p\text{-Si}_2\text{C}_4$ /водород. Выявлено, что наиболее динамически стабильным из них был слой $p\text{-Si}_2\text{C}_4\text{-4H}$ с его двухсторонней водородной адсорбцией и хорошими свойствами. Также проведен анализ новых слоистых нанокомпозитов, гекса- и пентагональных 2D-материалов со сверхпрочными, термостабильными характеристиками (на основе C, Si, Ge, B, $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$, $\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x$, $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$, CN_2 , BN_2 , PdSe_2). Показано, что армирование как гекса- так и пентагональных решеток графена, силицена, германена, селена и др. при их послойной упаковке возможно формирование 2D-материалов с заданными свойствами. Таким образом разработки 2D-материалов на основе гекса- и пентагональных двумерных структур перспективны для дальнейшего развития наноэлектроники, спинтроники, компьютерной техники, а также фотокаталитического расщепления воды.

Большие успехи в поиске новых мембранных высокоэнтропийных сплавов достигнуты с помощью одной из новейших технологий искусственного интеллекта – нейросетевого прогнозирования межатомных взаимодействий. На примере мембранного ВЭС TiZrHfMoNb показаны преимущества этого метода для конструирования межчастичных потенциалов без потери точности результатов, но со значительным выигрышем в вычислительных затратах. С помощью этого метода было показано, что фаза ОЦК в сплаве TiZrHfMoNb энергетически более выгодна, чем фаза ГЦК, поскольку общая энергия фазы ОЦК ниже, чем у фазы ГЦК. Гидрирование сплава происходит как в окта-, так и в тетраэдрических пустотах ОЦК и ГЦК структур, причем гидридообразование в тетра-пустотах ГЦК структуры имеет наибольшую вероятность.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhang C., Song H., Oliveros D. Fraczkiewicz A., Legros M., Sandfeld S. // *Acta Materialia*. 2022. **241**. № 12. P. 118394 (1–9).
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118394>
2. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. // *Mater Sci Eng A*. 2004. **375–377**. P. 213–218.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
3. Gelchinski B.R., Balyakin I.A., Yuryev A.A., Rempel A.A. // *Russ. Chem. Rev.* 2022. **91**. P. RCR5023.
<https://doi.org/10.1070/RCR5023>

4. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Kurbanova E.D., Belyakova R.M. // *Russ. Metall.* 2022. № 8. P. 797–817.
<https://doi.org/10.1134/S0036029522080110>
5. Zepón G., Leiva D.R., Strozi R. B., Bedoch A., Figueroa S.J.A., Ishikawa T.T., Botta W.J. // *Int. J. Hydrogen Energy* 2018. **43**. № 3. P. 1702–1708.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.106>
6. Zhang M., George E.P., Gibeling J.C. // *Acta Mater.* 2021. **218**. P. 117181.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117181>
7. Oliveros D., Fraczkiewicz A., Dlouhy A., Zhang C., Song H., Sandfeld S., Legros M. // *Mater. Chem. Phys.* 2021. **272**. P. 124955.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124955>
8. Sidorov N.I., Estemirova S.K., Kurbanova E.D., Polukhin V.A. // *Russ. Metall.* № 8. 2022. P. 887–897.
<https://doi.org/10.1134/S0036029522080158>
9. Tong Y., Chen D., Han B., Wang J., Feng R., Yang T., Zhao C., Zhao Y.L., Guo W., Shimizu Y., Liu C.T., Liaw P.K., Inoue K., Nagai Y., Hu A., Kai J.J. // *Acta Mater.* 2019. **165**. P. 228–240.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.11.049>
10. Zhao Y.L., Yang T., Tong Y., Wang J., Luan J.H., Jiao Z.B., Chen D., Yang Y., Hu A., Liu C.T., Kai J.-J. // *Acta Mater.* 2017. **138**. P. 72–82.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.07.029>
11. Baler N., Mv A.S., Godha A., Makineni S. K. // *Materialia*. 2022. **22**. P. 101424.
<https://doi.org/10.1016/j.mtla.2022.101424>
12. Gwalani B., Gorsse S., Choudhuri D., Styles M., Zheng Y., Mishra R.S., Banerjee R. // *Acta Mater.* 2018. **153**. P. 169–185.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.05.009>
13. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Vatolin N.A. // *Russ. Metall.* 2018. № 9. P. 95–109.
<https://doi.org/10.1134/S0036029518020167>
14. Li D.Y., Zhang Y. // *Intermetallics* 2016. **70**. P. 24–28.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2015.11.002>
15. Gwalani B., Soni V., Choudhuri D., Lee M., Hwang J.Y., Nam S.J., Ryu H., Hong S.H., Banerjee R. // *Scr. Mater.* 2016. **123**. P. 130–134.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.06.019>
16. Pandey P., Kashyap S., Palanisamy D., Sharma A., Chattopadhyay K. // *Acta Mater.* 2019. **177**. P. 82–95.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.07.011>
17. Varvenne C., Luque A., Curtin W.A. // *Acta Mater.* 2016. **118**. P. 164–176.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.07.040>
18. Ma E. // *Scr. Mater.* 2020. **181**. P. 127–133.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.02.021>
19. Maymoun M., Oukahou S., Elomrani A., Lamhani M., Bahou Y., Hasnaoui A., Sbiai K. // *Appl. Surf. Sci.* 2022. **590**. P. 152972 (1–9).
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152972>
20. Polukhin V.A., Vatolin N.A. // *Russ. Metall.* 2018. № 6. 2018. P. 685–699.
<https://doi.org/10.1134/S0036029518080153>
21. Polukhin V.A., Estemirova S.K., Kurbanova E.D. // *AIP Conf Proc.* 2020. **2315**. P. 050019.
<https://doi.org/10.1063/5.0036724>
22. Shen Y., Wang Q. // *Physics Reports* 2022. **964**. № 6. P. 1–42.
<https://doi.org/10.1016/j.physrep.2022.03.003>
23. Zheng K., Cui H., Luo H., Yu J., Wang S., Tan C., Wang L., Li X., Tao L.-Q., Chen X. // *J. Mater. Chem. C*. 2020. **8**. P. 11980–11987.
<https://doi.org/10.1039/D0TC01206H>
24. Kashkarov E., Krotkevich D., Koptsev M., Ognev S., Svyatkin L., Travitzky N., Lider A. // *Membranes*. 2022. **12**. P. 1157.
<https://doi.org/10.3390/membranes12111157>
25. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Kurbanova E.D., Belyakova R.M. // *Russ. Metall.* 2022. № 8. P. 869–880.
<https://doi.org/10.1134/S0036029522080122>
26. Jiang P., Sun B., Wang H., Peng G., Ma Y., Song G., Dolan M. // *Mater. Res. Express*. 2020. **7**. P. 066505.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab98ca>
27. Chen S., Oh H.S., Gludovatz B., Kim S.J., Park E.S., Zhang Z., Ritchie R.O., Yu Q. // *Nat. Commun.* 2020. **11**. P. 826.
<https://doi.org/10.1038/s41467-020-14641-1>
28. Pandey P., Raj A., Baler N., Chattopadhyay K. // *Materialia*. 2021. **16**. P. 101072.
<https://doi.org/10.1016/j.mtla.2021.101072>

29. Belyakova R.M., Kurbanova E.D., Sidorov N.I., Polukhin V.A. // *Russ. Metall.* 2022. № 8. P. 851–860.
<https://doi.org/10.1134/S0036029522080031>
30. Zhou H.J., Xue F., Chang H., Feng Q.E. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2018. **34**. P. 799–805.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.04.012>
31. Han Z., Liu X., Zhao S., Shao Y., Li J., Yao K. // *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 2015. **25**. P. 365–369.
<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2015.09.001>
32. Pandey P., Pantawane M. V., Baler N., Ravi R., Makineni S.K., Chattopadhyay K. // *Materials Science and Technology*. 2022. № 7. P. 2114615(1–15).
<https://doi.org/10.1080/02670836.2022.2114615>
33. Mehta A., Sohn Y. // *Metall Mater Trans A*. 2020. **51**. P. 3142–3153.
<https://doi.org/10.1007/s11661-020-05742-z>
34. Breidi A., Allen J., Mottura A. // *Acta Mater.* 2018. **145**. P. 97–108.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.11.042>
35. Yang T., Zhao Y.L., Fan L., Wei J., Luan J.H., Liu W.H., Wang C., Jiao Z.B., Kai J.J., Liu C.T. // *Acta Mater.* 2020. **189**. P. 47–59.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.02.059>
36. Yamaguchi M., Umakoshi Y. // *Prog. Mater. Sci.* 1990. **34**. P. 1–148.
[https://doi.org/10.1016/0079-6425\(90\)90002-Q](https://doi.org/10.1016/0079-6425(90)90002-Q)
37. Suzuki A., Pollock T.M. // *Acta Mater.* 2008. **56**. P. 1288–1297.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.11.014>
38. Zhang Y. *High-Entropy Materials. A brief introduction*. Singapore: Springer Nature. 2019.
39. Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Kovalev D.Yu., Kochetov N.A., Zhukovskiy M., Orlova T., Mukasyan A.S. // *J. Alloys Compd.* 2022. **931**. P. 167470.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167470>
40. Mishra R.K., Shahi R.R. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. **442**. P. 218–223.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.06.124>
41. Linden Y., Pinkas M., Munitz A., Meshi L. // *Scr. Mater.* 2017. **139**. P. 49–52.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.06.015>
42. Liu D., Wang Q., Wang J., Chen X.F., Jiang P., Yuan F.P., Cheng Z.Y., Ma E., Wu X.L., // *Mater. Today Nano*. 2021. **16**. P. 100139.
<https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2021.100139>
43. Rumyantseva S.B., Simonov V.N. // *Russ. Metall.* 2022. № 6. P. 649–653.
<https://doi.org/10.1134/S0036029522060209>
44. Iroc L.K., Tukac O.U., Tanrisevdi B.B., El-Atwani O., Tunes M.A., Kalay Y.E., Aydogan E. // *Mater. Des.* 2022. **223**. P. 111239.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111239>
45. Razumovskiy V.I., Scheiber D., Razumovskii I.M., Butrim V.N., Trushnikova A.S., Varlamova S.B., Beresnev A.G. // *Adv. Condens. Matter Phys.* 2018. **2018**. P. 9383981.
<https://doi.org/10.1155/2018/9383981>
46. Vatolin N.A., Polukhin V.A., Sidorov N.I. // *Russ. Metall.* 2021. № 9. P. 905–907.
<https://doi.org/10.1134/S0036029521080206>
47. Agraval P., Haridas R.S., Agraval P., Mishra R.S. // *Addit Manuf.* 2022. **60**. P. 103282.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.103282>
48. Polukhin V.A., Belyakova R.M., Rigmant L.K. // *Russ. Metall.* 2010. № 6. P. 681–688.
<https://doi.org/10.1134/S0036029510080045>
49. Yu H.Z., Mishra R.S. // *Mater. Res. Lett.* 2021. **9**. P. 71–83.
<https://doi.org/10.1080/21663831.2020.1847211>
50. Lee S., Duarte M.J., Feuerbacher M., Soler R., Kirchlechner C., Liebscher C.H., Oh S.H., Dehm G. // *Mater. Res. Lett.* 2020. **8**. P. 216–224.
<https://doi.org/10.1080/21663831.2020.1741469>
51. Mompou F., Xie R.-X. // *J. Microsc.* 2021. **282**. № 1. P. 84–97.
<https://doi.org/10.1111/jmi.12982>
52. Bobylev S.V., Gutkin M.Yu., Ovid'ko I.A. // *Phys. Rev. B*. 2006. **73**. P. 064102(1–8).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.064102>
53. Galashev A.Y., Polukhin V.A. *Computer investigation of the stability and structure of Si and SiO₂ nanoparticles*. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2011.
54. Sandfeld S., Hochrainer T., Gumbsch P., Zaiser M. // *Philos. Mag.* 2010. **90**. № 27–28. P. 3697–3728.
<https://doi.org/10.1080/14786430903236073>
55. Otto F., Dlouhy A., Somsen Ch., Bei H., Eggeler G., George E.P. // *Acta Mater.* 2013. **61**. № 15. P. 5743–5755.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.06.018>
56. Sandfeld S., Po G. // *Model Simul Mat Sci Eng.* 2015. **23**. P. 085003.
<https://doi.org/10.1088/0965-0393/23/8/085003>

57. Hadibeik S., Spieckermann F., Nosko M., Khodabakhshi F., Sohi M.H., Eckert J. // *Adv. Eng. Mater.* 2022. P. 2200764.
<https://doi.org/10.1002/adem.202200764>
58. Wang P., Bu Y., Liu J., Li Q., Wang H., Yang W. // *Mater. Today*. 2020. **37**. P. 64–73.
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2020.02.017>
59. Polukhin V.A., Kurbanova E.D. // *Russ. J. Phys. Chem.* 2015. **89**. № 3. P. 531–546.
<https://doi.org/10.1134/S0036024415030243>
60. Galashev A.E., Polukhin V.A. // *J. Surf. Investig.* 2014. **8**. № 5. P. 1082–1088.
<https://doi.org/10.1134/S1027451014050279>
61. Haridas R.S., Agrawal P., Yadav S., Agrawal P., Gumaste A., Mishra R.S. // *J. Mater. Res. Technol.* 2022. **18**. P. 3358–3372.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.04.016>
62. Paglieri S.N., Pal N.K., Dolan M.D., Kim S.-M., Chien W.-M., Lamb J., Chandra D., Hubbard K.M., Moore D.P. // *J. Membr. Sci.* 2011. **378**. № 1–2. P. 42–50.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.04.049>
63. Polukhin V.A., Gafner Yu.Ya., Chepkasov I.V., Kurbanova E.D. // *Russ. Metall.* 2014. № 2. P. 112–125.
<https://doi.org/10.1134/S0036029514020128>
64. Ishikawa K., Tokui S., Aoki K. // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2017. **42**. P. 11411–11421.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.127>
65. Gludovatz B., Hohenwarter A., Catoor D., Chang E.H., George E.P., Ritchie R.O. // *Science*. 2014. **345**. P. 1153–1158.
<https://doi.org/doi:10.1126/science.1254581>
66. Kozhakhmetov S., Sidorov N., Piven V., Sipatov I., Gabis I., Arinov B. // *J. Alloys Compd.* 2015. **645**. P. 36–40.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.242>
67. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Belyakova R.M. // *Met. Sci. Heat Treat.* 2021. **63** № 1–2. P. 3–10.
<https://doi.org/10.1007/s11041-021-00639-z>
68. Fontana A.D., Sirini N., Comaglia M., Laura, A.M., Tarditi A.M. // *J. Membr. Sci.* 2018. **563**. P. 351–359.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.06.001>
69. Li X.Z., Liu D., Chen R., Yan E., Liang X., Rettenmayr M., Su Y., Guo J., Fu H. // *J. Membr. Sci.* 2015. **484**. P. 47–56.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.03.002>
70. Polukhin V.A., Pastukhov E.A., Sidorov N.I. Structure of alloys $\text{Pd}_{1-x}\text{Si}_x$, $\text{Fe}_{1-x}\text{P}_x$ in liquid and amorphous states // *Phys. Met. Metallogr.* 1984. **57**. № 3. P. 176–179.
71. Pastukhov E.A., Sidorov N.I., Polukhin V.A., Chentsov V.P. Short order and hydrogen transport in amorphous palladium materials // *Defect and Diffusion Forum*. 2009. **283–286**. P. 149–154.
72. Ding Q., Zhang Y., Chen X., Fu X., Chen D., Chen S., Gu L., Wei F., Bei H., Gao Y., Wen M., Li J., Zhang Z., Zhu T., Ritchie R.O., Yu. Q. // *Nature*. 2019. **574**. P. 223–227.
<https://doi.org/10.1038/s41586-019-1617-1>
73. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Galashev A.E. // *EPJ Web of Conferences*. 2011. **15**. P. 03002.
<https://doi.org/10.1051/epjconf/20111503002>
74. He F., Zhang K., Yeli G., Tong Y., Wei D., Li J., Wang Z., Wang J., Kai J. // *Scr Mater.* 2020. **183**. P. 111–116.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.03.030>
75. Zhang R., Zhao S., Ding J., Chong Y., Jia T., Ophus C., Asta M., Ritchie R.O., Minor A.M. // *Nature*. 2020. **581**. P. 283–287.
<https://doi.org/10.1038/s41586-020-2275-z>
76. Belyakova R.M., Kurbanova E.D., Polukhin V.A. // Physical and chemical aspects of the study of clusters nanostructures and nanomaterials. 2022. № 14. P. 512–520.
<https://doi.org/10.26456/pcascnn/2022.14.512>
77. Xing W., Kalidindi A.R., Schuh C.A. // *Scripta Materialia*, 2017. **127**. P. 136–140.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.09.014>
78. Miracle D.B., Senkov O.N. // *Acta Mater.* 2017. **122**. P. 448–511.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
79. Laplanche G., Kostka A., Reinhart C., Hunfeld J., Eggeler G., George E.P. // *Acta Mater.* 2017. **128**. P. 292–303.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.02.036>
80. Liu D.M., Li X.Z., Geng H.Y., Chen R., Rettenmayr M., Su Y., Li H., Guo J., Fu H. // *J. Membrane Science*. 2018. **553**. P. 171–179.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.02.052>
81. Zhang Y., Zhang B., Li K., Zhao G.-L., Guo S.M. // *J. Alloys Compd.* 2018. **734**. P. 220–228.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.044>

82. Zhu K., Li X., Liu G., Yang Y., Guo J., Wang Z., Liu D. // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2020. **45**. № 55. P. 30720–30730.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.101>
83. Janczak-Rusch J., Kaptay G., Jeurgens L. // *J. Mater. Eng. Perform.* 2014. **23**. № 5. P. 1608–1613.
<https://doi.org/10.1007/s11665-014-0928-5>
84. Kaptay G., Janczak-Rusch J., Jeurgens L. // *J. Mater. Eng. Perform.* 2016. **25**. № 8. P. 3275–3284.
<https://doi.org/10.1007/s11665-016-2123-3>
85. Lorenzin G., Jeurgens L.P., Cancellieri C. // *J. Appl. Phys.* 2022. **131**. № 22. P. 225304.
<https://doi.org/10.1063/5.0088203>
86. Druzhinin A., Ariosa D., Siol S., Ott N., Straumal B., Janczak-Rusch J., Jeurgens L., Cancellieri C. // *Materialia*. 2019. **7**. P. 100400.
<https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100400>
87. Druzhinin A.V., Rheingans B., Siol S., Straumal B.B., Janczak-Rusch J., Jeurgens L.P.H., Cancellieri C. // *Appl. Surf. Sci.* 2020. **508**. P. 145254.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145254>
88. Ariosa D., Cancellieri C., Araullo-Peters V., Chiodi M., Klyatskina E., Janczak-Rusch J., Jeurgens L.P.H. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. **10**. № 24. P. 20938–20949.
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b02653>
89. Moszner F., Cancellieri C., Chiodi M., Yoon S., Ariosa D., Janczak-Rusch J., Jeurgens L.P.H. // *Acta Mater.* 2016. **107**. P. 345–353.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.02.003>
90. Auciello O., Chevacharoenkul S., Ameen M., Duarte J. // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1991. **9**. № 3. P. 625–631.
<https://doi.org/10.1116/1.577377>
91. Gall D. // *J. Appl. Phys.* 2020. **127**. № 5. P. 050901.
<https://doi.org/10.1063/1.5133671>
92. Basu T.S., Yang R., Thiagarajan S.J., Ghosh S., Gierlotka S., Ray M. // *Appl. Phys. Lett.* 2013. **103**. № 8. P. 083115.
<https://doi.org/10.1063/1.4819454>
93. Gao Y., Yang T., Xue J., Yan S., Zhou S., Wang Y., Kwok D.T.K., Chu P.K., Zhang Y. // *J. Nucl. Mater.* 2011. **413**. № 1. P. 11–15.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.03.030>
94. Wang C., Brault P., Zaepffel C., Thiault J., Pineau A., Sauvage T. // *J. Phys. D*. 2003. **36**. P. 2709.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/21/018>
95. Akhanda S., Matin R., Bashar M., Kowsar A., Rahaman M., Mahmood Z.H. // *J. Fundam. Renew. Energy Appl.* 2017. **7**. P. 222.
<https://doi.org/10.4172/2090-4541.1000222>
96. Schuh B., Völker B., Todt J., Schell N., Perrière L., Li J., Couzinié J.P., Hohenwarter A. // *Acta Mater.* 2018. **142**. P. 201–212.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.09.035>
97. Mukhopadhyay S., Pandey P., Baler N., Biswas K., Makineni S.K., Chattopadhyay K. // *Acta Mater.* 2021. **208**. P. 116736.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116736>
98. Li X., Liu D., Chen R., Yan E., Liang X., Rettenmayr M., Su Y., Guo J., Fu H. // *J. Membr. Sci.* 2015. **484**. P. 47–56.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.03.002>
99. Stepanov N.D., Yurchenko N.Y., Skibin D.V., Tikhonovsky M.A., Salishchev G.A. // *J. Alloys Compd.* 2015. **652**. P. 266–280.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.224>
100. Zhang R., Zhao S., Ding J., Chong Y., Jia T., Ophus C., Asta M., Ritchie R.O., Mino A.M. // *Nature*. 2020. **581**. P. 283–287.
<https://doi.org/10.1038/s41586-020-2275-z>
101. Azzam A., Philippe T., Hauet A., Danoix F., Locq D., Caron P., Blavette D. // *Acta Mater.* 2018. **145**. P. 377–387. <https://doi.org/doi:10.1016/j.actamat.2017.12.032>
102. Chen Y., Wang C., Ruan J., Yang S., Omori T., Kainuma R., Ishida K., Han J., Lu Y., Liu X. Development of low density γ/γ' Co–Al–Ta-based superalloys with high solvus temperature // *Acta Mater.* 2020. **188**. P. 652–664.
103. Zhao Y.L., Yang T., Li Y.R., Fan L., Han B., Jiao Z.B., Chen D., Liu C.T., Kai J.J. Superior high temperature properties and deformation-induced planar faults in a novel L12-strengthened high-entropy alloy // *Acta Mater.* 2020. **188**. P. 517–527.
104. Lass E.A., Souza D.J., Dunand D.C., Seidman D.N. // *Acta Mater.* 2018. **147**. P. 284–295.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.01.034>
105. Zhao Y.L., Li Y.R., Yeli G.M., Luan J.H., Liu S.F., Lin W.T., Chen D., Liu X.J., Kai J.J., Liu C.T., Yang T. // *Acta Mater.* 2022. **223**. P. 117480.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117480>

106. He F., Zhang K., Yeli G., Tong Y., Wei D., Li J., Wang Z., Wang J., Kai J. // *Scr Mater.* 2020. **183**. P. 111–116.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.03.030>
107. Zhao Y.Y., Chen H.W., Lu Z.P., Nieh T.G. // *Acta Mater.* 2018. **147**. P. 184–194.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.01.049>
108. Li Q.-J., Sheng H., Ma E. // *Nat. Commun.* 2019. **10**. P. 1–11.
<https://doi.org/10.1038/s41467-019-11464-7>
109. Bu Y., Wu Y., Lei Z., Yuan X., Wu H., Feng X., Liu J., Ding J., Lu Y., Wang H., Lu Z., Yang W. // *Mater. Today*. 2021. **46**. P. 28–34.
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.02.022>
110. Komarasamy M., Kumar N., Mishra R.S., Liaw P.K. // *Mater. Sci. Eng. del: A*. 2016. **645**. 256–263.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.12.063>
111. Friedbacher G., Fuchs H. // *Pure Appl. Chem.* 1999. **71**. P. 1337–1357.
<https://doi.org/10.1351/pac199971071337>
112. Rowenhorst D., Rollett A., Rohrer G., Groeber M., Jackson M., Konijnenberg P.J., De Graef M. // *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 2015. **23**. № 8. P. 083501.
<https://doi.org/10.1088/0965-0393/23/8/083501>
113. Hochrainer T., Sandfeld S., Zaiser M., Gumbsch P. // *J. Mech. Phys. Solids* 2014. **63**. P. 167–178.
<https://doi.org/10.1016/j.jmps.2013.09.012>
114. Song H., Gunkelmann N., Po G., Sandfeld S. Data-mining of dislocation microstructures: concepts for coarse-graining of internal energies // *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 2021. **29**. № 3. P. 035005.
115. Полухин В.А., Ватолин Н.А. Композиционные мотивы, ближний и дальний порядок в структуре металлических расплавов, стекол и квазикристаллов // *Расплавы*. 1989. **1**. № 5. С. 413–444.
116. Ковнеристый Ю.К. Объемно-аморфизирующие металлические сплавы. М.: Наука, 1999.
117. Suryanarayana C., Inoue A. *Bulk Metallic Glasses. Technology & Engineering*, 2nd ed. CRC Press. Taylor & Francis. 2017.
118. Belyakova R.M., Polukhin V.A., Sidorov N.I. Formation of the structure and the properties of multicomponent iron based alloys as a function of hydrogenated melt solidification conditions // *Russ. Metall.* 2019. № 2. P. 108–115.
119. Sohrabi S., Gholamipour R. // *J. Non-Cryst. Solids*. 2021. **560**. P. 120–128.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120731>
120. Chang Z., Wang W., Ge Y., Zhou J., Dong P., Cui Z. // *J. Alloys Compd.* 2019. **780**. P. 220–227.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.377>
121. Zhang P., Yang X., Wu W., Tian L., Xiong D., Cui H., Chen X., Zheng K., Ye H. // *RSC Adv.* 2018. **8**. P. 11799–11806.
<https://doi.org/10.1039/C8RA00320C>
122. Bafekry A., Sarsari I.A., Faraji M., Fadlallah M.M., Jappor H.R., Karbasizadeh S., Nguyen V., Ghergherehchi M. // *Appl. Phys. Lett.* 2021. **118**. P. 143102.
<https://doi.org/10.1063/5.0046721>
123. Elomrani A., Lamhani M., Oukahou S., Sbiaai K., Lebegue S., Hasnaoui A. // *Mater. Chem. Phys* 2021. **275**. P. 125191.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125191>
124. Sangalli D., Ferretti A., Miranda H., Attaccalite C., Marri I., Cannuccia E., Melo P., Marsili M., Palarì F., Marrazzo A. et al., Many-body perturbation theory calculations using the yambo code // *J. Phys.* 2019. **31**. P. 325902.
125. Bouziani I., Haman Z., Kibbou M., Benhouria Y., Essaoudi I., Ainane A., Ahuja R. // *Superlattices Microstruct.* 2020. **142**. P. 106524.
<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106524>
126. Zhao K., Guo Y., Shen Y., Wang Q., Kawazoe Y., Jena P. Penta-BCN: A new ternary pentagonal monolayer with intrinsic piezoelectricity // *J. Phys. Chem. Lett.* 2020. **11**. P. 3501–3506.
127. Xu Y., Ning Z., Zhang H., Gang Ni, Shao H., Peng B., Zhang X., He X., Zhuc Y., Zhu H. // *RSC Adv.* 2017. **7**. P. 45705–45713.
<https://doi.org/10.1039/C7RA06903K>
128. Wu D., Wang S., Yuan J., Yang B., Chen H. // *Phys. Chem. Chem. Phys* 2017. **19**. P. 11771–11777.
<https://doi.org/10.1039/C6CP08621G>
129. Bafekry A., Mortazavi B., Faraji M., Shahrokhi M., Shafique A., Jappor H.R., Nguyen C., Ghergherehchi M., Feghhi S.A.H. // *Sci. Rep.* 2021. **11**. P. 10366.
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-89944-4>
130. Bravo S., Pacheco M., Nunez V. Two-dimensional Weyl points and nodal lines in pentagonal materials and their optical response // *Nanoscale*. 2021. **13**. № 12. P. 6117–6128.

131. Zhao K., Guo Y., Shen Y., Wang Q., Kawazoe Y., Jena P. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2020. **11**. № 9. P. 3501–3506.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.0c00824>
132. Jia H.-J., Mu H.-M., Li J.-P., Zhao Y.-Z., Wu Y.-X., Wang X.-C. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. **20**. P. 26288–26296.
<https://doi.org/10.1039/C8CP04010A>
133. Zhou L., Dong H., Tretiak S. // *Nanoscale*. 2020. **12**. P. 4269–4282.
<https://doi.org/10.1039/C9NR08755A>
134. Zhou Y., Yang X., He J. // *Vacuum*. 2020. **181**. P. 109649.
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.10964>
135. Togo A., Tanaka I. // *Scr. Mater* 2015. **108**. P. 1–5.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.07.021>
136. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Galashev A.E. // *Russ. Metall.* 2014. **2014**. P. 633–646.
<https://doi.org/10.1134/S0036029514080102>
137. Li J., Fan X., Wei Y., Chen G. // *Sci. Rep.* 2016. **6**. P. 31840.
<https://doi.org/10.1038/srep31840>
138. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Galashev A.E. // *Russ. Metall.* 2012. **2012**. P. 696–704.
<https://doi.org/10.1134/S0036029512080083>
139. Galashev A.E., Polukhin V.A., Izmodenov I.A., Rakhmanova O.R. // *Glass Phys. Chem.* 2006. **32**. № 1. P. 99–105.
<https://doi.org/10.1134/S1087659606010135>
140. Kilic M.E., Lee K.R. // *Phys. Rev. Materials*. 2021. **5**. 065404.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.065404>
141. Polukhin V.A., Vatin N.A. Carbon from melt up to fullerite // *Fizika Goreniyai Vzryva*, 1998. **34**. № 3. P. 3–32.
142. Bafekry A., Shahrokhi M., Shafique A., Shafique A., Jappor H.R., Shojaei F., Fegghi S.A.H., Ghergherehchi M., Gogova D. // *Nanotechnology*. 2021. **32**. P. 215702.
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/abd50c>
143. Ватолин Н.А., Кибанова Е.А., Полухин В.А. Молекулярно-динамическое моделирование различных модификаций углерода (фуллерен C₆₀, алмаз, аморфное состояние) // *Доклады Академии Наук*. 1997. **356**. № 1. С. 57–60.
144. Wu D., Wang S., Yuan J., Yang B., Chen H. // *Phys. Chem. Chem. Phys* 2017. **19**. P. 11771–11777.
<https://doi.org/10.1039/C6CP08621G>
145. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Mitrofanova, N.S. // *Russ. Metall.* 2017. **2017**. P. 116–126.
<https://doi.org/10.1134/S0036029517020112>
146. Cheng Z., Zhang X., Zhang H. et al. // *Nanoscale*. 2022. **14**. P. 2041–2051.
<https://doi.org/10.1039/D1NR08368F>
147. Raval D., Babariya B., Gupta S.K., Gajjar P.N., Ahuja R. // *J. Mater. Sci* 2021. **56**. P. 3846–3860.
<https://doi.org/10.1007/s10853-020-05501-w>
148. Galashev A.E., Polukhin V.A. // *Russ. J. Phys. Chem.* 2014. **88**. P. 995–999.
<https://doi.org/10.1134/S0036024414060120>
149. Born M., Huang K. *Dynamical theory of crystal lattices* Oxford: Oxford University Press, 1954.
150. Liu H., Qin G., Lin Y., Hu M. // *Nano Lett.* 2016. **16**. № 6. P. 3831–3842.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b01311>
151. Voigt W. *Lehrbuch der kristallphysik (mitausschluss der kristalloptik)*. Stuttgart: Springer Fachmedien Wiesbaden, 1966. [In German].
<https://doi.org/10.1007/978-3-663-15884-4>
152. Kurbanova E.D., Polukhin V.A. // *Procedia Structural Integrity*. 2022. **40**. P. 251–257.
<https://doi.org/10.1016/j.prostr.2022.04.034>
153. Kurbanova E.D., Polukhin V.A., Galashev A.E. // *Lett. Mater.* 2016. **6**. № 4. P. 271–275.
<https://doi.org/10.22226/2410-3535-2016-4-271-275>
154. Zhang S., Zhou J., Wang Q., Jena P. // *J. Phys. Chem. C* 2016. **120**. № 7. P. 3993–3998.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12510>
155. Galashev A.E., Polukhin V.A. // *Phys. Solid State*. 2013. **55**. P. 2368–2373.
<https://doi.org/10.1134/S1063783413110085>
156. Sun S., Meng F., Xu Y. et al. // *J. Mater. Chem. A*. 2019. **7**. P. 7791–7799.
<https://doi.org/10.1039/C8TA12405A>
157. Xiong W., Huang K., Yuan S. // *J. Mater. Chem. C*. 2019. **7**. P. 13518–13525.
<https://doi.org/10.1039/C9TC04933A>
158. Bafekry A., Faraji M., Fadlallah M.M., Jappor H.R., Hieu N.N., Ghergherehchi M., Gogova D. // *Appl. Surf. Sci.* 2022. **582**. P. 152356.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152356>
159. Zhang S., Zhou J., Wang Q. // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2015. **112**. № 8. P. 2372–2377.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1416591112>

160. Du J., Song P., Fang L., Wang T., Wei Z., Li J., Xia C. // *Appl. Surf. Sci.* 2018. **435**. P. 476–482. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.106>
161. Lv X., Yu L., Li F., Gong J., Heb Y., Chen. Z. // *J. Materials Chemistry A*. 2022. **9**. P. 6993–7004. <https://doi.org/10.1039/D1TA00019E>
162. Long C., Liang Y., Jin H., Huang B., Dai Y. // *ACS Appl. Energy Mater.* 2018. **2**. № 1. P. 513–520. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01521>
163. Belyakova R.M., Kurbanova E.D., Polukhin V.A. // *Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*. 2021. **13**. P. 552–561. <https://doi.org/10.26456/pcascnn/2021.13.552>
164. Zheng K., Cui H., Luo H. et al. // *J. Materials Chemistry C*. 2020. **8**. № 34. P. 11980–11987. <https://doi.org/10.1039/D0TC01206H>
165. Ying Y., Fan K., Luo X., Huang H. // *J. Materials Chemistry A*. 2019. **7**. № 18. P. 11444–11451. <https://doi.org/10.1039/C8TA11605A>
166. Galashev A.E., Polukhin V.A. // *Colloid J.* 2011. **73**. P. 761–767. <https://doi.org/10.1134/S1061933X11050036>
167. Todeschini R., Consonni V. *Molecular Descriptors for Chemoinformatics*. Wiley-VCH, Weinheim, 2009. <https://doi.org/10.1002/9783527628766>
168. Mendelev M.I. Kramer M.J. // *J. Appl. Phys.* 2010. **107**. № 7. P. 073505. <https://doi.org/10.1063/1.3359710>
169. Behler J., Parrinello M. // *Phys. Rev. Lett.* 2007. **98**. № 14. P. 146401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.146401>
170. Balyakin I.A., Yuryev A.A., Gelchinski B.R., Rempel A.A. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2020. **32**. P. 214006. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab6f87>
171. Мирзоев А.А., Гельчинский Б.Р., Ремпель А.А. // *Доклады российской академии наук. химия, науки о материалах*. 2022. **504**. С. 72–102. <https://doi.org/10.31857/S2686953522700066>
172. Batchelor T.A., Pedersen J.K., Winther S.H., Castelli I.E., Jacobsen K.W., Rossmeisl J. // *J.* 2019. **3**. № 3. P. 834–845. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.12.015>
173. Pedersen J.K., Batchelor T.A., Bagger A., Rossmeisl J. // *ACS Catal.* 2020. **10**. P. 2169–2176. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04343>
174. Ikeda Y., Gubaev K., Neugebauer J., Grabowski B., Kormann F. // *Comput. Mater.* 2021. **7**. P. 34. <https://doi.org/10.1038/s41524-021-00502-y>
175. Zhang Y.H., Zhuang Y., Hu A., Kai J.J., Liu C.T. // *Scripta Mater.* 2017. **130**. № 3. P. 96–99. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.11.014>
176. Ikeda Y., Kormann F., Tanaka I., Neugebauer J. // *Entropy*. 2018. **20**. № 9. P. 655. <https://doi.org/10.3390/e20090655>
177. Hu J., Zhang J., Xiao H., Xie L., Shen H., Li P., Zhang J., Gong H., Zu X. // *Inorg. Chem.* 2020. **59**. № 14. P. 9774–9782. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00989>
178. Shen H., Hu J., Li P., Huang G., Zhang J., Zhang J., Mao Y., Xiao H., Zhou X., Zu X., Long X., Peng S. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2020. **55**. P. 116–125. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.08.060>
179. Dai F.Z., Wen B., Sun Y., Xiang H., Zhou Y. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2020. **43**. P. 168–174. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.01.005>
180. Chen H., Dai J.F.Z., Xiang H., Dai F.-Z., Liu J., Zhou Y. // *Mater. Sci. Technol.* 2019. **35**. P. 2404–2408. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.05.059>
181. Ремпель А.А., Гусев А.И. *Нестихиометрия твердом теле*. Изд-во: ФИЗМАТЛИТ. 2018.
182. Feng L., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Zhou Y. // *Scr. Mater.* 2019. **162**. P. 90–93. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.10.049>
183. Gild J., Braun J., Kaufmann K., Marin E., Harrington T., Hopkins P., Vecchio K., Luo J. // *J. Materiomics*. 2019. **5**. P. 337–343. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.03.002>
184. Rost C.M., Sachet E., Borman T., Moballegh A., Dickey E.C., Hou D., Jones J.L., Curtarolo S., Maria J.-P. // *Nat. Commun.* 2015. **6**. P. 8485. <https://doi.org/10.1038/ncomms9485>
185. Sakintuna B., Lamari-Darkrim F., Hirscher M. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2007. **32**. № 9. P. 1121–1140. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.11.022>
186. Khatabi M., Bhihi M., Naji S., Labrim H., Benyoussef A., Kenz A.E., Loulidi M. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. **41**. № 8. P. 4712–4718. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.001>

187. Shen H., Zhang J., Hu J., Hu J., Zhang J., Mao Y., Xiao H., Zhou X., Zu X. // *Nanomaterials*. 2019. **9**, № 2. P. 248.
<https://doi.org/10.3390/nano9020248>
188. Balykin L.A., Yuryev A.A., Filipov V.V., Gelchinski B.R. // *Comput. Mater. Sci.* 2022. **215**. P. 111802.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111802>
189. Blagoveshchenskii N., Novikov A., Puchkov A., Savostin V., Sobolev O. // *EPJ Web Conf.* 2015. **83**. P. 02018.
<https://doi.org/10.1051/epjconf/20158302018>
190. Tippelskirch H.V. // *Phys. Chem.* 1976. **80**. P. 726–729.
<https://doi.org/10.1002/bbpc.19760800813>
191. Тихомиров И.А., Орлов А.А., Видяев Д.Г. Исследования вязкости системы галлий–литий. Изд-во: Томский политех. ун-т. 2003. **306**. № 4. С. 77–80 [In Russian].
192. G.A. Mansoori. *Principles of Nanotechnology*. New Jersey. London. World Scientific Publishing Company. 2005.
193. Lewin E. // *J. Appl. Phys.* 2020. **27**. № 16. P. 160901.
<https://doi.org/10.1063/1.5144154>
194. Miracle D.B., Senkov O.N. // *Acta Mater.* 2017. **122**. P. 448–511.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
195. Mehta A., Sohn Y. // *Mater Res Lett.* 2021. **9**. P. 239–246.
<https://doi.org/10.1080/21663831.2021>
196. Chen Y., Wang C., Ruan J., Omori T., Kainuma R., Ishida K., Liu X. // *Acta Mater.* 2019. **170**. P. 62–74.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.03.013>
197. Thermo-Calc software, High entropy alloys databse (TCHEA5), Thermo-Calc Version 2021b, <https://www.thermocalc.com/products-services/databases/thermodynamic> (n.d.).
198. Zenk C.H., Povstugar I., Li R., Rinaldi F., Neumeier S., Raabe D., Göken M. // *Acta Mater.* 2017. **135**. P. 244–251.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.06.024>

MULTICOMPONENT ALLOYS AND LAYERED COMPOSITE NANOMATERIALS FOR HYDROGEN TECHNOLOGIES

V. A. Polukhin¹, S. H. Estemirova¹, E. D. Kurbanova¹

¹*Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

The stability of high entropy alloys (HEA) is of great importance for various applications in many areas. This review covers one of the most topical areas in this area – the creation of stable multicomponent membrane alloys with improved performance. The review presents an analysis of the results of studies of equiatomic and non-equiatomic four- and five-component alloys, which are successfully used as membrane alloys for hydrogen technologies. An effective method for increasing the strength of membrane alloys is a special heat treatment, as a result of which secondary strengthening phases are precipitated and superlattices are formed. In addition, an unusual morphology of micrograins is formed in the form of cuboid blocks with rounded tops, spheroidal and ellipsoidal grains, consisting of hardening thermodynamically stable γ' and γ -phases isolated during heat treatment. Alloying is an important factor in strengthening HEAs. The influence of alloying with Ni or Cr on the mechanical properties of a number of multicomponent compositions has been analyzed. It is shown that Al + Ti or Al + Nb alloying pairs, structured into matrices of solid solutions of membrane alloys, increase their strength, thermal stability, hydrogen kinetics, and resistance to hydrogen embrittlement. Within the framework of molecular dynamics, the effect of strain hardening of membrane HEAs by multiple deformation has been studied and the mechanism for creating a synergistic effect has been established. The review also presents relatively recently obtained hexa- and pentagonal two-dimensional structures with ultrahigh strength and increased thermal stability and excellent photocatalytic properties, such as MX₂ dichalcogenides and their pentagonal configurations, as well as two-dimensional alloys Cu_{1-x}Ni_x, Ti_{1-x}Ni_x and compounds Bi_{1-x}Sb_x. All these materials are effective catalysts for water dissociation and hydrogen concentration. Particular attention is paid to neural network prediction of interatomic potentials as an effective method of theoretical research for the search for new membrane HEAs.

Keywords: multicomponent HEA, amorphous and crystalline alloys, membrane alloys, hydrogen kinetics, hydrides, heat treatment, B2, B2/L1₂ phases, strain hardening, morphology, fcc and hcp structures, landscape-local fluctuations, strength, thermal stability, layered composites, 2D materials, penta- and hexagonal coordinations, photocatalysis, thermodynamic calculations, neural network prediction

REFERENCES

1. Zhang C., Song H., Oliveros D., Fraczkiewicz A., Legros M., Sandfeld S. // *Acta Materialia*. 2022. **241**. № 12. P. 118394 (1–9).
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118394>
2. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. // *Mater Sci Eng A*. 2004. **375–377**. P. 213–218.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
3. Gelchinski B.R., Balyakin I.A., Yuryev A.A., Rempel A.A. // *Russ. Chem. Rev.* 2022. **91**. P. RCR5023.
<https://doi.org/10.1070/RCR5023>
4. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Kurbanova E.D., Belyakova R.M. // *Russ. Metall.* 2022. № 8. P. 797–817.
<https://doi.org/10.1134/S0036029522080110>
5. Zepón G., Leiva D.R., Strozi R. B., Bedoch A., Figueroa S.J.A., Ishikawa T.T., Botta W.J. // *Int. J. Hydrogen Energy* 2018. **43**. № 3. P. 1702–1708.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.106>
6. Zhang M., George E.P., Gibeling J.C. // *Acta Mater.* 2021. **218**. P. 117181.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117181>
7. Oliveros D., Fraczkiewicz A., Dlouhy A., Zhang C., Song H., Sandfeld S., Legros M. // *Mater. Chem. Phys.* 2021. **272**. P. 124955.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124955>
8. Sidorov N.I., Estemirova S.K., Kurbanova E.D., Polukhin V.A. // *Russ. Metall.* № 8. 2022. P. 887–897.
<https://doi.org/10.1134/S0036029522080158>
9. Tong Y., Chen D., Han B., Wang J., Feng R., Yang T., Zhao C., Zhao Y.L., Guo W., Shimizu Y., Liu C.T., Liaw P.K., Inoue K., Nagai Y., Hu A., Kai J.J. // *Acta Mater.* 2019. **165**. P. 228–240.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.11.049>
10. Zhao Y.L., Yang T., Tong Y., Wang J., Luan J.H., Jiao Z.B., Chen D., Yang Y., Hu A., Liu C.T., Kai J.-J. // *Acta Mater.* 2017. **138**. P. 72–82.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.07.029>
11. Baler N., Mv A.S., Godha A., Makineni S.K. // *Materialia*. 2022. **22**. P. 101424.
<https://doi.org/10.1016/j.mtla.2022.101424>
12. Gwalani B., Gorsse S., Choudhuri D., Styles M., Zheng Y., Mishra R.S., Banerjee R. // *Acta Mater.* 2018. **153**. P. 169–185.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.05.009>
13. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Vatolin N.A. // *Russ. Metall.* 2018. № 9. P. 95–109.
<https://doi.org/10.1134/S0036029518020167>
14. Li D.Y., Zhang Y. // *Intermetallics* 2016. **70**. P. 24–28.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2015.11.002>
15. Gwalani B., Soni V., Choudhuri D., Lee M., Hwang J.Y., Nam S.J., Ryu H., Hong S.H., Banerjee R. // *Scr. Mater.* 2016. **123**. P. 130–134.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.06.019>
16. Pandey P., Kashyap S., Palanisamy D., Sharma A., Chattopadhyay K. // *Acta Mater.* 2019. **177**. P. 82–95.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.07.011>
17. Varvenne C., Luque A., Curtin W.A. // *Acta Mater.* 2016. **118**. P. 164–176.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.07.040>
18. Ma E. // *Scr. Mater.* 2020. **181**. P. 127–133.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.02.021>
19. Maymoun M., Oukahou S., Elomrani A., Lamhani M., Bahou Y., Hasnaoui A., Sbiaai K. // *Appl. Surf. Sci.* 2022. **590**. P. 152972 (1–9).
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152972>
20. Polukhin V.A., Vatolin N.A. // *Russ. Metall.* 2018. № 6. **2018**. P. 685–699.
<https://doi.org/10.1134/S0036029518080153>
21. Polukhin V.A., Estemirova S.K., Kurbanova E.D. // *AIP Conf Proc.* 2020. **2315**. P. 050019.
<https://doi.org/10.1063/5.0036724>

22. Shen Y., Wang Q. // *Physics Reports* 2022. **964**. № 6. P. 1–42.
<https://doi.org/10.1016/j.physrep.2022.03.003>
23. Zheng K., Cui H., Luo H., Yu J., Wang S., Tan C., Wang L., Li X., Tao L.-Q., Chen X. // *J. Mater. Chem. C*. 2020. **8**. P. 11980–11987.
<https://doi.org/10.1039/D0TC01206H>
24. Kashkarov E., Krotkevich D., Koptsev M., Ognev S., Svyatkin L., Travitzky N., Lider A. // *Membranes*. 2022. **12**. P. 1157.
<https://doi.org/10.3390/membranes12111157>
25. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Kurbanova E.D., Belyakova R.M. // *Russ. Metall.* 2022. № 8. P. 869–880.
<https://doi.org/10.1134/S0036029522080122>
26. Jiang P., Sun B., Wang H., Peng G., Ma Y., Song G., Dolan M. // *Mater. Res. Express*. 2020. **7**. P. 066505.
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab98ca>
27. Chen S., Oh H.S., Gludovatz B., Kim S.J., Park E.S., Zhang Z., Ritchie R.O., Yu Q. // *Nat. Commun.* 2020. **11**. P. 826.
<https://doi.org/10.1038/s41467-020-14641-1>
28. Pandey P., Raj A., Baler N., Chattopadhyay K. // *Materialia*. 2021. **16**. P. 101072.
<https://doi.org/10.1016/j.mtla.2021.101072>
29. Belyakova R.M., Kurbanova E.D., Sidorov N.I., Polukhin V.A. // *Russ. Metall.* 2022. № 8. P. 851–860.
<https://doi.org/10.1134/S0036029522080031>
30. Zhou H.J., Xue F., Chang H., Feng Q.E. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2018. **34**. P. 799–805.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.04.012>
31. Han Z., Liu X., Zhao S., Shao Y., Li J., Yao K. // *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 2015. **25**. P. 365–369.
<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2015.09.001>
32. Pandey P., Pantawane M. V., Baler N., Ravi R., Makineni S. K., Chattopadhyay K. // *Materials Science and Technology*. 2022. № 7. P. 2114615(1–15).
<https://doi.org/10.1080/02670836.2022.2114615>
33. Mehta A., Sohn Y. // *Metall Mater Trans A*. 2020. **51**. P. 3142–3153.
<https://doi.org/10.1007/s11661-020-05742-z>
34. Breidi A., Allen J., Mottura A. // *Acta Mater.* 2018. **145**. P. 97–108.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.11.042>
35. Yang T., Zhao Y.L., Fan L., Wei J., Luan J.H., Liu W.H., Wang C., Jiao Z.B., Kai J.J., Liu C.T. // *Acta Mater.* 2020. **189**. P. 47–59.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.02.059>
36. Yamaguchi M., Umakoshi Y. // *Prog. Mater. Sci.* 1990. **34**. P. 1–148.
[https://doi.org/10.1016/0079-6425\(90\)90002-Q](https://doi.org/10.1016/0079-6425(90)90002-Q)
37. Suzuki A., Pollock T.M. // *Acta Mater.* 2008. **56**. P. 1288–1297.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.11.014>
38. Zhang Y. *High-Entropy Materials. A brief introduction*. Singapore: Springer Nature. 2019.
39. Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Kovalev D.Yu., Kochetov N.A., Zhukovskiy M., Orlova T., Mukasyan A.S. // *J. Alloys Compd.* 2022. **931**. P. 167470.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167470>
40. Mishra R.K., Shahi R.R. // *J. Magn. Magn. Mater.* 2017. **442**. P. 218–223.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2017.06.124>
41. Linden Y., Pinkas M., Munitz A., Meshi L. // *Scr. Mater.* 2017. **139**. P. 49–52.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.06.015>
42. Liu D., Wang Q., Wang J., Chen X.F., Jiang P., Yuan F.P., Cheng Z.Y., Ma E., Wu X.L., // *Mater. Today Nano*. 2021. **16**. P. 100139.
<https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2021.100139>
43. Rumyantseva S.B., Simonov V.N. // *Russ. Metall.* 2022. № 6. P. 649–653.
<https://doi.org/10.1134/S0036029522060209>
44. Iroc L.K., Tukac O.U., Tanrisevdi B.B., El-Atwani O., Tunes M.A., Kalay Y.E., Aydogan E. // *Mater. Des.* 2022. **223**. P. 111239.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111239>
45. Razumovskiy V.I., Scheiber D., Razumovskii I. M., Butrim V.N., Trushnikova A.S., Varlamova S.B., Beresnev A.G. // *Adv. Condens. Matter Phys.* 2018. **2018**. P. 9383981.
<https://doi.org/10.1155/2018/9383981>
46. Vatolin N.A., Polukhin V.A., Sidorov N.I. // *Russ. Metall.* 2021. № 9. P. 905–907.
<https://doi.org/10.1134/S0036029521080206>
47. Agraval P., Haridas R.S., Agraval P., Mishra R.S. // *Addit Manuf.* 2022. **60**. P. 103282.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.103282>
48. Polukhin V.A., Belyakova R.M., Rigmant L.K. // *Russ. Metall.* 2010. № 6. P. 681–688.
<https://doi.org/10.1134/S0036029510080045>

49. Yu H.Z., Mishra R.S. // *Mater. Res. Lett.* 2021. **9**. P. 71–83.
<https://doi.org/10.1080/21663831.2020.1847211>
50. Lee S., Duarte M.J., Feuerbacher M., Soler R., Kirchlechner C., Liebscher C.H., Oh S.H., Dehm G. // *Mater. Res. Lett.* 2020. **8**. P. 216–224.
<https://doi.org/10.1080/21663831.2020.1741469>
51. Momprou F., Xie R.-X. // *J. Microsc.* 2021. **282**. № 1. P. 84–97.
<https://doi.org/10.1111/jmi.12982>
52. Bobylev S.V., Gutkin M.Yu., Ovid'ko I.A. // *Phys. Rev. B.* 2006. **73**. P. 064102(1–8).
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.064102>
53. Galashev A.Y., Polukhin V.A. Computer investigation of the stability and structure of Si and SiO₂ nanoparticles. New York. Nova Science Publishers, Inc., 2011.
54. Sandfeld S., Hochrainer T., Gumbsch P., Zaiser M. // *Philos. Mag.* 2010. **90**. № 27–28. P. 3697–3728.
<https://doi.org/10.1080/14786430903236073>
55. Otto F., Dlouhy A., Somsen Ch., Bei H., Eggeler G., George E.P. // *Acta Mater.* 2013. **61**. № 15. P. 5743–5755.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.06.018>
56. Sandfeld S., Po G. // *Model Simul Mat Sci Eng.* 2015. **23**. P. 085003.
<https://doi.org/10.1088/0965-0393/23/8/085003>
57. Hadibeik S., Spieckermann F., Nosko M., Khodabakhshi F., Sohi M.H., Eckert J. // *Adv. Eng. Mater.* 2022. P. 2200764.
<https://doi.org/10.1002/adem.202200764>
58. Wang P., Bu Y., Liu J., Li Q., Wang H., Yang W. // *Mater. Today.* 2020. **37**. P. 64–73.
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2020.02.017>
59. Polukhin V.A., Kurbanova E.D. // *Russ. J. Phys. Chem.* 2015. **89**. № 3. P. 531–546.
<https://doi.org/10.1134/S0036024415030243>
60. Galashev A.E., Polukhin V.A. // *J. Surf. Investig.* 2014. **8**. № 5. P. 1082–1088.
<https://doi.org/10.1134/S1027451014050279>
61. Haridas R.S., Agrawal P., Yadav S., Agrawal P., Gumaste A., Mishra R.S. // *J. Mater. Res. Technol.* 2022. **18**. P. 3358–3372.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.04.016>
62. Paglieri S.N., Pal N.K., Dolan M.D., Kim S.-M., Chien W.-M., Lamb J., Chandra D., Hubbard K.M., Moore D.P. // *J. Membr. Sci.* 2011. **378**. № 1–2. P. 42–50.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2011.04.049>
63. Polukhin V.A., Gafner Yu.Ya., Chepkasov I.V., Kurbanova E.D. // *Russ. Metall.* 2014. № 2. P. 112–125.
<https://doi.org/10.1134/S0036029514020128>
64. Ishikawa K., Tokui S., Aoki K. // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2017. **42**. P. 11411–11421.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.127>
65. Gludovatz B., Hohenwarter A., Catoor D., Chang E.H., George E.P., Ritchie R.O. // *Science.* 2014. **345**. P. 1153–1158.
<https://doi.org/doi:10.1126/science.1254581>
66. Kozhakhmetov S., Sidorov N., Piven V., Sipatov I., Gabis I., Arinov B. // *J. Alloys Compd.* 2015. **645**. P. 36–40.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.242>
67. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Belyakova R.M. // *Met. Sci. Heat Treat.* 2021. **63** № 1–2. P. 3–10.
<https://doi.org/10.1007/s11041-021-00639-z>
68. Fontana A.D., Sirini N., Comaglia M., Laura, A.M., Tarditi A.M. // *J. Membr. Sci.* 2018. **563**. P. 351–359.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.06.001>
69. Li X.Z., Liu D., Chen R., Yan E., Liang X., Rettenmayr M., Su Y., Guo J., Fu H. // *J. Membr. Sci.* 2015. **484**. P. 47–56.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.03.002>
70. Polukhin V.A., Pastukhov E.A., Sidorov N.I. Structure of alloys Pd_{1-x}Si_x, Fe_{1-x}P_x in liquid and amorphous states // *Phys. Met. Metallogr.* 1984. **57**. № 3. P. 176–179.
71. Pastukhov E.A., Sidorov N.I., Polukhin V.A., Chentsov V.P. Short order and hydrogen transport in amorphous palladium materials // *Defect and Diffusion Forum.* 2009. **283–286**. P. 149–154.
72. Ding Q., Zhang Y., Chen X., Fu X., Chen D., Chen S., Gu L., Wei F., Bei H., Gao Y., Wen M., Li J., Zhang Z., Zhu T., Ritchie R.O., Yu. Q. // *Nature.* 2019. **574**. P. 223–227.
<https://doi.org/10.1038/s41586-019-1617-1>
73. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Galashev A.E. // *EPJ Web of Conferences.* 2011. **15**. P. 03002.
<https://doi.org/10.1051/epjconf/20111503002>
74. He F., Zhang K., Yeli G., Tong Y., Wei D., Li J., Wang Z., Wang J., Kai J. // *Scr Mater.* 2020. **183**. P. 111–116.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.03.030>

75. Zhang R., Zhao S., Ding J., Chong Y., Jia T., Ophus C., Asta M., Ritchie R.O., Minor A.M. // *Nature*. 2020. **581**. P. 283–287.
<https://doi.org/10.1038/s41586-020-2275-z>
76. Belyakova R.M., Kurbanova E.D., Polukhin V.A. // *Physical and chemical aspects of the study of clusters nanostructures and nanomaterials*. 2022. № 14. P. 512–520.
<https://doi.org/10.26456/pcascnn/2022.14.512>
77. Xing W., Kalidindi A.R., Schuh C.A. // *Scripta Materialia*, 2017. **127**. P. 136–140.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.09.014>
78. Miracle D.B., Senkov O.N. // *Acta Mater*. 2017. **122**. P. 448–511.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
79. Laplanche G., Kostka A., Reinhart C., Hunfeld J., Eggeler G., George E.P. // *Acta Mater*. 2017. **128**. P. 292–303.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.02.036>
80. Liu D.M., Li X.Z., Geng H.Y., Chen R., Rettenmayr M., Su Y., Li H., Guo J., Fu H. // *J. Membrane Science*. 2018. **553**. P. 171–179.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.02.052>
81. Zhang Y., Zhang B., Li K., Zhao G.-L., Guo S.M. // *J. Alloys Compd*. 2018. **734**. P. 220–228.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.11.044>
82. Zhu K., Li X., Liu G., Yang Y., Guo J., Wang Z., Liu D. // *Int. J. Hydrog. Energy*. 2020. **45**. № 55. P. 30720–30730.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.101>
83. Janczak-Rusch J., Kaptay G., Jeurgens L. // *J. Mater. Eng. Perform*. 2014. **23**. № 5. P. 1608–1613.
<https://doi.org/10.1007/s11665-014-0928-5>
84. Kaptay G., Janczak-Rusch J., Jeurgens L. // *J. Mater. Eng. Perform*. 2016. **25**. № 8. P. 3275–3284.
<https://doi.org/10.1016/j.s11665-016-2123-3>
85. Lorenzin G., Jeurgens L.P., Cancellieri C. // *J. Appl. Phys*. 2022. **131**. № 22. P. 225304.
<https://doi.org/10.1063/5.0088203>
86. Druzhinin A., Ariosa D., Siol S., Ott N., Straumal B., Janczak-Rusch J., Jeurgens L., Cancellieri C. // *Materialia*. 2019. **7**. P. 100400.
<https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100400>
87. Druzhinin A.V., Rheingans B., Siol S., Straumal B.B., Janczak-Rusch J., Jeurgens L.P.H., Cancellieri C. // *Appl. Surf. Sci*. 2020. **508**. P. 145254.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145254>
88. Ariosa D., Cancellieri C., Araullo-Peters V., Chiodi M., Klyatskina E., Janczak-Rusch J., Jeurgens L.P.H. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018. **10**. № 24. P. 20938–20949.
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b02653>
89. Moszner F., Cancellieri C., Chiodi M., Yoon S., Ariosa D., Janczak-Rusch J., Jeurgens L.P.H. // *Acta Mater*. 2016. **107**. P. 345–353.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.02.003>
90. Auciello O., Chevacharoenkul S., Ameen M., Duarte J. // *J. Vac. Sci. Technol. A*. 1991. **9**. № 3. P. 625–631.
<https://doi.org/10.1116/1.577377>
91. Gall D. // *J. Appl. Phys*. 2020. **127**. № 5. P. 050901.
<https://doi.org/10.1063/1.5133671>
92. Basu T. S., Yang R., Thiagarajan S.J., Ghosh S., Gierlotka S., Ray M. // *Appl. Phys. Lett*. 2013. **103**. № 8. P. 083115.
<https://doi.org/10.1063/1.4819454>
93. Gao Y., Yang T., Xue J., Yan S., Zhou S., Wang Y., Kwok D.T.K., Chu P.K., Zhang Y. // *J. Nucl. Mater*. 2011. **413**. № 1. P. 11–15.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.03.030>
94. Wang C., Brault P., Zaepffel C., Thiault J., Pineau A., Sauvage T. // *J. Phys. D*. 2003. **36**. P. 2709.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/21/018>
95. Akhanda S., Matin R., Bashar M., Kowsar A., Rahaman M., Mahmood Z.H. // *J. Fundam. Renew. Energy Appl*. 2017. **7**. P. 222.
<https://doi.org/10.4172/2090-4541.1000222>
96. Schuh B., Völker B., Todt J., Schell N., Perrière L., Li J., Couzinié J.P., Hohenwarter A. // *Acta Mater*. 2018. **142**. P. 201–212.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.09.035>
97. Mukhopadhyay S., Pandey P., Baler N., Biswas K., Makineni S.K., Chattopadhyay K. // *Acta Mater*. 2021. **208**. P. 116736.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.116736>
98. Li X., Liu D., Chen R., Yan E., Liang X., Rettenmayr M., Su Y., Guo J., Fu H. // *J. Membr. Sci*. 2015. **484**. P. 47–56.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.03.002>

99. Stepanov N.D., Yurchenko N.Y., Skibin D.V., Tikhonovsky M.A., Salishchev G.A. // *J. Alloys Compd.* 2015. **652**. P. 266–280.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.08.224>
100. Zhang R., Zhao S., Ding J., Chong Y., Jia T., Ophus C., Asta M., Ritchie R.O., Mino A.M. // *Nature*. 2020. **581**. P. 283–287.
<https://doi.org/10.1038/s41586-020-2275-z>.
101. Azzam A., Philippe T., Hauet A., Danoix F., Locq D., Caron P., Blavette D. // *Acta Mater.* 2018. **145**. P. 377–387.
<https://doi.org/doi:10.1016/j.actamat.2017.12.032>
102. Chen Y., Wang C., Ruan J., Yang S., Omori T., Kainuma R., Ishida K., Han J., Lu Y., Liu X. Development of low density γ/γ' Co–Al–Ta-based superalloys with high solvus temperature // *Acta Mater.* 2020. **188**. P. 652–664.
103. Zhao Y.L., Yang T., Li Y.R., Fan L., Han B., Jiao Z.B., Chen D., Liu C.T., Kai J.J. Superior high temperature properties and deformation-induced planar faults in a novel L12-strengthened high-entropy alloy // *Acta Mater.* 2020. **188**. P. 517–527.
104. Lass E.A., Sauza D.J., Dunand D.C., Seidman D.N. // *Acta Mater.* 2018. **147**. P. 284–295.
<https://doi.org/doi:10.1016/j.actamat.2018.01.034>
105. Zhao Y.L., Li Y.R., Yeli G.M., Luan J.H., Liu S.F., Lin W.T., Chen D., Liu X.J., Kai J.J., Liu C.T., Yang T. // *Acta Mater.* 2022. **223**. P. 117480.
<https://doi.org/doi:10.1016/j.actamat.2021.117480>
106. He F., Zhang K., Yeli G., Tong Y., Wei D., Li J., Wang Z., Wang J., Kai J. // *Scr Mater.* 2020. **183**. P. 111–116.
<https://doi.org/doi:10.1016/j.scriptamat.2020.03.030>
107. Zhao Y.Y., Chen H.W., Lu Z.P., Nieh T.G. // *Acta Mater.* 2018. **147**. P. 184–194.
<https://doi.org/doi:10.1016/j.actamat.2018.01.049>
108. Li Q.-J., Sheng H., Ma E. // *Nat. Commun.* 2019. **10**. P. 1–11.
<https://doi.org/doi:10.1038/s41467-019-11464-7>
109. Bu Y., Wu Y., Lei Z., Yuan X., Wu H., Feng X., Liu J., Ding J., Lu Y., Wang H., Lu Z., Yang W. // *Mater. Today*. 2021. **46**. P. 28–34.
<https://doi.org/doi:10.1016/j.mattod.2021.02.022>
110. Komarasamy M., Kumar N., Mishra R.S., Liaw P.K. // *Mater. Sci. Eng. del: A*. 2016. **645**. 256–263.
<https://doi.org/doi:10.1016/j.msea.2015.12.063>
111. Friedbacher G., Fuchs H. // *Pure Appl. Chem.* 1999. **71**. P. 1337–1357.
<https://doi.org/doi:10.1351/pac199971071337>
112. Rowenhorst D., Rollett A., Rohrer G., Groeber M., Jackson M., Konijnenberg P.J., De Graef M. // *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 2015. **23**. № 8. P. 083501.
<https://doi.org/doi:10.1088/0965-0393/23/8/083501>
113. Hochrainer T., Sandfeld S., Zaiser M., Gumbsch P. // *J. Mech. Phys. Solids* 2014. **63**. P. 167–178.
<https://doi.org/doi:10.1016/j.jmps.2013.09.012>
114. Song H., Gunkelmann N., Po G., Sandfeld S. Data-mining of dislocation microstructures: concepts for coarse-graining of internal energies // *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 2021. **29**. № 3. P. 035005.
115. Polukhin V.A., Vatolin N.A. Kompozitsionnyye motivy, blizhniy i dal'niy poriyadok v metallicheskikh rasplavakh, stekolakh i kvazikrystallakh [Composite motifs, short- and long-range disorders in the structure of metallic melts, glasses and quasicrystals] // *Rasplavy*. 1989. **1**. № 5. P. 413–444. [In Russian].
116. Kovneristyi Yu.K. Ob "emno-amorfiziruyushchiesya metallicheskie splavi [Bulk amorphous metal alloys]. Moscow: Nauka Publ., 1999. [In Russian].
117. Suryanarayana C., Inoue A. Bulk Metallic Glasses. Technology & Engineering, 2nd ed. CRC Press. Taylor & Francis. 2017.
118. Belyakova R.M., Polukhin V.A., Sidorov N.I. Formation of the structure and the properties of multicomponent iron based alloys as a function of hydrogenated melt solidification conditions // *Russ. Metall.* 2019. № 2. P. 108–115.
119. Sohrabi S., Gholampour R. // *J. Non-Cryst. Solids*. 2021. **560**. P. 120–128.
<https://doi.org/doi:10.1016/j.jnoncrysol.2021.120731>
120. Chang Z., Wang W., Ge Y., Zhou J., Dong P., Cui Z. // *J. Alloys Compd.* 2019. **780**. P. 220–227.
<https://doi.org/doi:10.1016/j.jallcom.2018.11.377>
121. Zhang P., Yang X., Wu W., Tian L., Xiong D., Cui H., Chen X., Zheng K., Ye H. // *RSC Adv.* 2018. **8**. P. 11799–11806.
<https://doi.org/doi:10.1039/C8RA00320C>
122. Bafekry A., Sarsari I.A., Faraji M., Fadlallah M.M., Jappor H.R., Karbasizadeh S., Nguyen V., Ghergherehch M. // *Appl. Phys. Lett.* 2021. **118**. P. 143102.
<https://doi.org/doi:10.1063/5.0046721>

123. Elomrani A., Lamhani M., Oukahou S., Sbii K., Lebegue S., Hasnaoui A. // *Mater. Chem. Phys.* 2021. **275**. P. 125191.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125191>.
124. Sangalli D., Ferretti A., Miranda H., Attaccalite C., 16, Marri I., Cannuccia E., Melo P., Marsili M., Paleari F., Marrazzo A. et al. Many-body perturbation theory calculations using the yambo code // *J. Phys.* 2019. **31**. P. 325902.
125. Bouziani I., Haman Z., Kibbou M., Benhouria Y., Essaoudi I., Ainane A., Ahuja R. // *Superlattices Microstruct.* 2020. **142**. P. 106524.
<https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106524>
126. Zhao K., Guo Y., Shen Y., Wang Q., Kawazoe Y., Jena P. Penta-BCN: A new ternary pentagonal monolayer with intrinsic piezoelectricity // *J. Phys. Chem. Lett.* 2020. **11**. P. 3501–3506.
127. Xu Y., Ning Z., Zhang H., Gang Ni, Shao H., Peng B., Zhang X., He X., Zhuc Y., Zhu H. // *RSC Adv.* 2017. **7**. P. 45705–45713.
<https://doi.org/10.1039/C7RA06903K>
128. Wu D., Wang S., Yuan J., Yang B., Chen H. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. **19**. P. 11771–11777.
<https://doi.org/10.1039/C6CP08621G>
129. Bafekry A., Mortazavi B., Faraji M., Shahrokhi M., Shafique A., Jappor H.R., Nguyen C., Ghergherechi M., Feghhi S.A.H. // *Sci. Rep.* 2021. **11**. P. 10366.
<https://doi.org/10.1038/s41598-021-89944-4>
130. Bravo S., Pacheco M., Nunez V. Two-dimensional Weyl points and nodal lines in pentagonal materials and their optical response // *Nanoscale.* 2021. **13**. № 12. P. 6117–6128.
131. Zhao K., Guo Y., Shen Y., Wang Q., Kawazoe Y., Jena P. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2020. **11**. № 9. P. 3501–3506.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.0c00824>.
132. Jia H.-J., Mu H.-M., Li J.-P., Zhao Y.-Z., Wu Y.-X., Wang X.-C. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018. **20**. P. 26288–26296.
<https://doi.org/10.1039/C8CP04010A>
133. Zhou L., Dong H., Tretiak S. // *Nanoscale.* 2020. **12**. P. 4269–4282.
<https://doi.org/10.1039/C9NR08755A>
134. Zhou Y., Yang X., He J. // *Vacuum.* 2020. **181**. P. 109649.
<https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.10964>
135. Togo A., Tanaka I. // *Scr. Mater.* 2015. **108**. P. 1–5.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.07.021>
136. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Galashev A.E. // *Russ. Metall.* 2014. **2014**. P. 633–646.
<https://doi.org/10.1134/S0036029514080102>
137. Li J., Fan X., Wei Y., Chen G. // *Sci. Rep.* 2016. **6**. P. 31840.
<https://doi.org/10.1038/srep31840>
138. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Galashev A.E. // *Russ. Metall.* 2012. **2012**. P. 696–704.
<https://doi.org/10.1134/S0036029512080083>
139. Galashev A.E., Polukhin V.A., Izmodenov I.A., Rakhmanova O.R. // *Glass Phys. Chem.* 2006. **32**. № 1. P. 99–105.
<https://doi.org/10.1134/S1087659606010135>
140. Kilic M.E., Lee K.R. // *Phys. Rev. Materials.* 2021. **5**. 065404.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.065404>
141. Polukhin V.A., Vatolin N.A. Carbon from melt up to fullerite // *Fizika Goreniy i Vzryva*, 1998. **34**. № 3. P. 3–32.
142. Bafekry A., Shahrokhi M., Shafique A., Shafique A., Jappor H.R., Shojaei F., Feghhi S.A.H., Ghergherechi M., Gogova D. // *Nanotechnology.* 2021. **32**. P. 215702.
<https://doi.org/10.1088/1361-6528/abd50c>
143. Vatolin N.A., Kibanova E.A., Polukhin V.A. Molekulyarno-dinamicheskoye modelirovaniye razlichnykh modifikatsiy (fulleren C_{60} ,almaz, amorfnoye sostoyaniye) [Molecular-dynamic simulation of various carbon modification (fullerene C_{60} , diamond amorphous state)] // *Doklady Akademii Nauk*, 1997. **356**. № 1. P. 57–60. [In Russian].
144. Wu D., Wang S., Yuan J., Yang B., Chen H. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. **19**. P. 11771–11777.
<https://doi.org/10.1039/C6CP08621G>
145. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Mitrofanova, N.S. // *Russ. Metall.* 2017. **2017**. P. 116–126.
<https://doi.org/10.1134/S0036029517020112>
146. Cheng Z., Zhang X., Zhang H. et al. // *Nanoscale.* 2022. **14**. P. 2041–2051.
<https://doi.org/10.1039/D1NR08368F>
147. Raval D., Babariya B., Gupta S.K., Gajjar P.N., Ahuja R. // *J. Mater. Sci.* 2021. **56**. P. 3846–3860.
<https://doi.org/10.1007/s10853-020-05501-w>
148. Galashev A.E., Polukhin V.A. // *Russ. J. Phys. Chem.* 2014. **88**. P. 995–999.
<https://doi.org/10.1134/S0036024414060120>
149. Born M., Huang K. Dynamical theory of crystal lattices Oxford: Oxford University Press, 1954.

150. Liu H., Qin G., Lin Y., Hu M. // *Nano Lett.* 2016. **16**. № 6. P. 3831–3842.
<https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b01311>
151. Voigt W. *Lehrbuch der kristallphysik (mitausschluss der kristalloptik)*. Stuttgart: Springer Fachmedien Wiesbaden, 1966. [In German].
<https://doi.org/10.1007/978-3-663-15884-4>
152. Kurbanova E.D., Polukhin V.A. // *Procedia Structural Integrity*. 2022. **40**. P. 251–257.
<https://doi.org/10.1016/j.prostr.2022.04.034>
153. Kurbanova E.D., Polukhin V.A., Galashev A.E. // *Lett. Mater.* 2016. **6**. № 4. P. 271–275.
<https://doi.org/10.22226/2410-3535-2016-4-271-275>
154. Zhang S., Zhou J., Wang Q., Jena P. // *J. Phys. Chem. C*. 2016. **120**. № 7. P. 3993–3998.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b12510>
155. Galashev A.E., Polukhin V.A. // *Phys. Solid State*. 2013. **55**. P. 2368–2373.
<https://doi.org/10.1134/S1063783413110085>
156. Sun S., Meng F., Xu Y. et al. // *J. Mater. Chem. A*. 2019. **7**. P. 7791–7799.
<https://doi.org/10.1039/C8TA12405A>
157. Xiong W., Huang K., Yuan S. // *J. Mater. Chem. C*. 2019. **7**. P. 13518–13525.
<https://doi.org/10.1039/C9TC04933A>
158. Bafekry A., Faraji M., Fadlallah M.M., Jappor H.R., Hieu N.N., Ghergherehchi M., Gogova D. // *Appl. Surf. Sci.* 2022. **582**. P. 152356. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152356>
159. Zhang S., Zhou J., Wang Q. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2015. **112**. № 8. P. 2372–2377.
<https://doi.org/10.1073/pnas.1416591112>
160. Du J., Song P., Fang L., Wang T., Wei Z., Li J., Xia C. // *Appl. Surf. Sci.* 2018. **435**. P. 476–482.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.106>
161. Lv X., Yu L., Li F., Gong J., Heb Y., Chen. Z. // *J. Materials Chemistry A*. 2022. **9**. P. 6993–7004.
<https://doi.org/10.1039/D1TA00019E>
162. Long C., Liang Y., Jin H., Huang B., Dai Y. // *ACS Appl. Energy Mater.* 2018. **2**. № 1. P. 513–520.
<https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01521>
163. Belyakova R.M., Kurbanova E.D., Polukhin V.A. // *Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*. 2021. **13**. P. 552–561.
<https://doi.org/10.26456/pcascnn/2021.13.552>
164. Zheng K., Cui H., Luo H. et al. // *J. Materials Chemistry C*. 2020. **8**. № 34. P. 11980–11987.
<https://doi.org/10.1039/D0TC01206H>
165. Ying Y., Fan K., Luo X., Huang H. // *J. Materials Chemistry A*. 2019. **7**. № 18. P. 11444–11451.
<https://doi.org/10.1039/C8TA11605A>
166. Galashev A.E., Polukhin V.A. // *Colloid J.* 2011. **73**. P. 761–767.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X11050036>
167. Todeschini R., Consonni V. *Molecular Descriptors for Chemoinformatics*. Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
<https://doi.org/10.1002/9783527628766>
168. Mendelev M.I. Kramer M.J. // *J. Appl. Phys.* 2010. **107**. № 7. P. 073505.
<https://doi.org/10.1063/1.3359710>
169. Behler J., Parrinello M. // *Phys. Rev. Lett.* 2007. **98**. № 14. P. 146401.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.98.146401>
170. Balyakin I.A., Yuryev A.A., Gelchinski B.R., Rempel A.A. // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2020. **32**. P. 214006.
<https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab6f87>
171. Mirzoyev A.A., Gel'chinskiy B.R., Rempel' A.A. // *Doklady Rossiyskoy Akademii nauk. Khimiya, nauki o materialakh*. 2022. **504**. P. 72–102. [In Russian].
<https://doi.org/10.31857/S2686953522700066>
172. Batchelor T.A., Pedersen J.K., Winther S.H., Castelli I.E., Jacobsen K.W., Rossmeisl J. // *J. Phys. Chem. Lett.* 2019. **3**. № 3. P. 834–845.
<https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.12.015>
173. Pedersen J.K., Batchelor T.A., Bagger A., Rossmeisl J. // *ACS Catal.* 2020. **10**. P. 2169–2176.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04343>
174. Ikeda Y., Gubaev K., Neugebauer J., Grabowski B., Kormann F. // *Comput. Mater. Sci.* 2021. **7**. P. 34.
<https://doi.org/10.1038/s41524-021-00502-y>
175. Zhang Y.H., Zhuang Y., Hu A., Kai J.J., Liu C.T. // *Scripta Mater.* 2017. **130**. № 3. P. 96–99.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.11.014>
176. Ikeda Y., Kormann F., Tanaka I., Neugebauer J. // *Entropy*. 2018. **20**. № 9. P. 655.
<https://doi.org/10.3390/e20090655>
177. Hu J., Zhang J., Xiao H., Xie L., Shen H., Li P., Zhang J., Gong H., Zu X. // *Inorg. Chem.* 2020. **59**. № 14. P. 9774–9782.
<https://dx.doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00989>

178. Shen H., Hu J., Li P., Huang G., Zhang J., Zhang J., Mao Y., Xiao H., Zhou X., Zu X., Long X., Peng S. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2020. **55**. P. 116–125.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.08.060>
179. Dai F.Z., Wen B., Sun Y., Xiang H., Zhou Y. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2020. **43**. P. 168–174.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.01.005>
180. Chen H., Dai J.F.Z., Xiang H., Dai F.-Z., Liu J., Zhou Y. // *Mater. Sci. Technol.* 2019. **35**. P. 2404–2408.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.05.059>
181. Rempel' A.A., Gusev A.I. *Nestikhimetriya tverdom tele* [Nonstoichiometry of solids]. Publisher: FIZMATLIT. 2018. [In Russian].
182. Feng L., Fahrenholtz W.G., Hilmas G.E., Zhou Y. // *Scr. Mater.* 2019. **162**. P. 90–93.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.10.049>
183. Gild J., Braun J., Kaufmann K., Marin E., Harrington T., Hopkins P., Vecchio K., Luo J. // *J. Materiomics*. 2019. **5**. P. 337–343.
<https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.03.002>
184. Rost C.M., Sachet E., Borman T., Moballeghe A., Dickey E.C., Hou D., Jones J.L., Curtarolo S., Maria J.-P. // *Nat. Commun.* 2015. **6**. P. 8485.
<https://doi.org/10.1038/ncomms9485>
185. Sakintuna B., Lamari-Darkrim F., Hirscher M. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2007. **32**. № 9. P. 1121–1140.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.11.022>
186. Khatabi M., Bhihi M., Naji S., Labrim H., Benyoussef A., Kenz A.E., Loulidi M. // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. **41**. № 8. P. 4712–4718.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.01.001>
187. Shen H., Zhang J., Hu J., Hu J., Zhang J., Mao Y., Xiao H., Zhou X., Zu X. // *Nanomaterials*. 2019. **9**. № 2. P. 248.
<https://doi.org/10.3390/nano9020248>
188. Balykin L.A., Yuryev A.A., Filipov V.V., Gelchinski B.R. // *Comput. Mater. Sci.* 2022. **215**. P. 111802.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111802>
189. Blagoveshchenskii N., Novikov A., Puchkov A., Savostin V., Sobolev O. // *EPJ Web Conf.* 2015. **83**. P. 02018.
<https://doi.org/10.1051/epjconf/20158302018>
190. Tippelskirch H.V. // *Phys. Chem.* 1976. **80**. P. 726–729.
<https://doi.org/10.1002/bbpc.19760800813>
191. Tikhomirov I.A., Orlov A.A., Vidyayev D.G. *Issledovaniya vyazkosti sistemy galiy-litiy* [Investigations of the viscosity of the gallium-lithium system]. *Proc. Tomsk Polytechnic University*. 2003. **306**. № 4. P. 77–80 [In Russian].
192. Mansoori G.A. *Principles of Nanotechnology*. New Jersey. London. World Scientific Publishing Company. 2005.
193. Lewin E. // *J. Appl. Phys.* 2020. **27**. № 16. P. 160901.
<https://doi.org/10.1063/1.5144154>
194. Miracle D.B., Senkov O.N. // *Acta Mater.* 2017. **122**. P. 448–511.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
195. Mehta A., Sohn Y. // *Mater Res Lett.* 2021. **9**. P. 239–246.
<https://doi.org/10.1080/21663831.2021>
196. Chen Y., Wang C., Ruan J., Omori T., Kainuma R., Ishida K., Liu X. // *Acta Mater.* 2019. **170**. P. 62–74.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.03.013>
197. Thermo-Calc software, High entropy alloys databse (TCHEA5), Thermo-Calc Version 2021b, <https://www.thermocalc.com/products-services/databases/thermodynamic> (n.d.).
198. Zenk C.H., Povstugar I., Li R., Rinaldi F., Neumeier S., Raabe D., Göken M. // *Acta Mater.* 2017. **135**. P. 244–251.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.06.024>