

Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе

А.Д.Погребняк,^a А.А.Багдасарян,^a И.В.Якущенко,^a В.М.Береснев^b

^a Сумский государственный университет

Украина, 40007 Сумы, ул. Римского-Корсакова, 2

^b Харьковский национальный университет им. В.Н.Каразина

Украина, 61077 Харьков, пл. Свободы, 4

Проанализированы и обобщены результаты исследований закономерностей формирования структуры и свойств высокоэнтропийных сплавов в зависимости от методов их получения. Рассмотрены особенности синтеза нитридных покрытий на основе многокомпонентных сплавов. Проведен сравнительный анализ основных физико-механических характеристик таких покрытий в зависимости от параметров их осаждения и элементного состава. Библиография — 229 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1027
II. Теоретические исследования высокоэнтропийных сплавов	1028
III. Методы получения высокоэнтропийных сплавов и покрытий на их основе	1039
IV. Свойства высокоэнтропийных сплавов	1044
V. Свойства нитридных покрытий на основе высокоэнтропийных сплавов	1049
VI. Влияние условий осаждения на микроструктуру и свойства нитридных покрытий на основе высокоэнтропийных сплавов	1055
VII. Применение высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе	1056
VIII. Заключение	1057

I. Введение

Развитие теорий и технологий в области создания новых материалов привело к увеличению числа составляющих элементов металлических сплавов свыше трех. В последнее десятилетие разработан новый класс металлических соединений — так называемых высокоэнтропийных сплавов (ВЭС).^{1,2} Такие многокомпонентные сплавы включают не менее пяти основных металлов, содержание каждого из которых составляет от 5 до 35 ат.%. Главная особенность

ВЭС заключается в формировании однофазного стабильного термодинамически устойчивого и высокопрочного твердого раствора замещения преимущественно с ГЦК- или ОЦК-решеткой.³ Стабилизация твердого раствора и предотвращение образования интерметаллических фаз при кристаллизации обеспечиваются высокой энтропией смешения компонентов ($S_{\text{mix}} > 1.61R$, где $R = 8.314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ — газовая постоянная) в исходном (шихте) и жидком (расплаве) состояниях. Максимальное значение энтропии достигается при эквимолярном соотношении элементов. Исходя из гипотезы Больцмана, конфигурационная энтропия (ΔS_{conf}) во время образования твердого раствора с ростом числа элементов увеличивается. Повышение ΔS_{conf} сплава как в жидком, так и в затвердевшем состоянии способствует формированию простой структуры в виде однофазного неупорядоченного твердого раствора замещения (одна кристаллическая решетка), что термодинамически выгодно по сравнению с многофазностью. Поэтому тенденция к образованию упорядоченных структур значительно снижается в виду минимизации свободной энергии Гиббса; также уменьшается вероятность сегрегации элементов во время затвердевания.⁴

Исследования ВЭС показали, что в них возможно формирование наноразмерных структур и даже аморфных фаз^{3,5} вследствие значительных искажений решетки, обусловленных различием атомных радиусов элементов замещения. При этом уменьшается скорость диффузионных процессов и, как следствие, снижается скорость роста кристаллитов.

А.Д.Погребняк (A.D.Pogrebnyak). Доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой нанoeлектроники СумГУ. Телефон: + 38(0686)52–9647, e-mail: alexp@i.ua
А.А.Багдасарян (A.A.Bagdasaryan). Аспирант той же кафедры. Телефон: + 38(0994)02–5493, e-mail: artemsumdu@ukr.net
И.В.Якущенко (I.V.Yakushchenko). Аспирант той же кафедры. Телефон: + 38(0502)20–7114, e-mail: kosist@mail.ru
В.М.Береснев (V.M.Beresnev). Доктор технических наук, профессор кафедры материалов реакторостроения ХНУ. Телефон: + 38(228)26–1281, доб. 261, e-mail: beresnev-scpt@yandex.ua
Область научных интересов авторов: материаловедение, модификация поверхности, нанокompозитные покрытия.

Дата поступления 16 мая 2013 г.

Одним из основных аспектов технического прогресса является разработка принципиально новых материалов с необходимыми физико-химическими и высокими механическими свойствами либо комплексом свойств. В последние годы повышенное внимание уделяется нитридам — соединениям металлов и неметаллов с азотом. Нитриды переходных металлов характеризуются высокой твердостью, стойкостью к окислению и износу, поэтому их используют в основном в качестве защитных материалов.^{6–8} Одним из наиболее распространенных нитридов является TiN, который при температуре $> 500^\circ\text{C}$ быстро окисляется, что ограничивает его применение. В последнее десятилетие стали широко использовать покрытия на основе TiN, легированного Al, $\text{CrTi}_{1-x}\text{Al}_x\text{N}$ и $\text{Ti}_{1-x}\text{Cr}_x\text{N}$, т.е. системы с улучшенными эксплуатационными характеристиками, а именно обладающие более высокой стойкостью к окислению и износу.⁹ Очевидно, универсализация комплекса свойств защитных покрытий достигается путем увеличения числа составляющих элементов (переходных металлов) в нитридных системах.^{10–17} Научно-практический интерес к новым нитридным покрытиям на основе многокомпонентных сплавов обусловлен их превосходными физико-химическими свойствами, проявляющимися за счет деформационного эффекта упрочнения твердых растворов, искажений кристаллической решетки и даже нанокompозитной структуры.^{18–23}

Вариативность элементного состава ВЭС, а также нитридов на их основе способствует появлению у них ряда полезных свойств, таких как высокотемпературная прочность, суперпарамагнетизм, сопротивление износу и коррозии, высокая твердость наряду с пластичностью и др.^{24–27} Эти характеристики позволяют значительно расширить области применения рассматриваемых соединений — возможно их использование для изготовления режущих инструментов, штампов, деталей машин, мишеней для магнетронного распыления, диффузионных барьеров и др.^{3, 28, 29}

За последние несколько лет опубликованы (в основном в зарубежной литературе) несколько обзоров,^{1, 3, 30–34} которые отражают авторский взгляд на наиболее интересные свойства ВЭС. В этих работах описана термодинамика ВЭС, а также рассмотрены результаты моделирования их структуры и обсуждены новые варианты методов получения многокомпонентных сплавов. Особо следует отметить обзорную статью³⁴, в которой, на наш взгляд, хорошо изложены физические принципы получения (изготовления) ВЭС, обсуждена их микроструктура, а также спрогнозированы возможные применения в различных отраслях. Однако в этом обзоре опубликованные в ряде периодических изданий результаты, которые могли бы дополнить физическую картину рассмотренных процессов, не проанализированы, по-видимому, из-за того, что такие результаты не вписывались в общую линию обзора. Кроме того, трудно понять, в чем состоит основное отличие ВЭС от многокомпонентных сплавов. Но даже в этой работе не нашлось места (кроме нескольких строчек) для анализа нитридных или карбидных покрытий на основе высокоэнтروпийных многокомпонентных сплавов и не обозначены их достоинства.

В настоящем обзоре проанализированы работы, которые не были освещены в публикации³⁴, и больше внимания уделено физическим свойствам, микроструктуре и возможному применению нитридных покрытий, полученных на основе ВЭС.

Необходимо отметить интересную работу³⁵, в которой хорошо, а главное на высоком методическом уровне, описаны физические процессы, происходящие в многокомпонентных литых и быстрозакаленных (10 и $10^6 \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$) спла-

вах. Следует отметить также цикл интересных работ российских и украинских исследователей,^{35–47} посвященных изучению свойств ВЭС, однако число этих работ заметно меньше, чем публикаций зарубежных коллег.^{48–184}

II. Теоретические исследования высокоэнтропийных сплавов

Выше отмечалось, что высокоэнтропийные сплавы представляют собой новый класс металлических соединений не менее чем с пятью основными элементами, концентрация которых варьируется от 5 до 35 ат.%. Особенность таких сплавов заключается в преимущественном формировании неупорядоченных твердых растворов, стабилизация которых обеспечивается высокой энтропией смешения. В работе³² выделены следующие основные особенности ВЭС:

- высокая энтропия смешения,
- искажения кристаллической решетки,
- замедленная диффузия,
- эффект перемешивания.

Ниже кратко рассмотрена каждая из этих особенностей.

II.1. Высокая энтропия смешения

Высокоэнтропийные сплавы формируют однофазный стабильный твердый раствор замещения. Такое утверждение противоречит правилу фаз Гиббса, а именно: число фаз, находящихся в сплаве при постоянных давлении и температуре, определяется по формуле

$$P = C + 1 - F$$

где C — число составляющих элементов, F — максимальное число термодинамических степеней свободы в системе. Так, рассматривая систему из пяти элементов, ожидаем получить 6 равновесных фаз. Однако высокоэнтропийные сплавы в основном формируют неупорядоченный твердый раствор, а также упорядоченные соединения (интерметаллиды).

Стабилизация твердого раствора и предотвращение образования интерметаллических фаз в процессе кристаллизации обеспечиваются высокой энтропией смешения в исходном и жидком состояниях. В соответствии с гипотезой Больцмана, уравнение конфигурационной энтропии смешения может быть представлено в следующем виде:

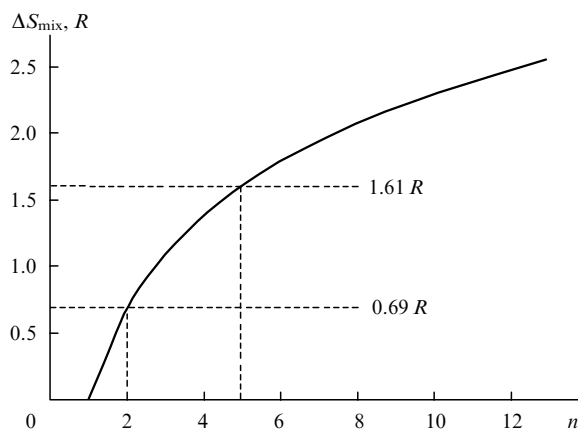


Рис. 1. Изменение энтропии смешения эквимолярного сплава в зависимости от числа составляющих элементов.²

$$\Delta S_{\text{conf}} = -R \left(\frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \dots + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} \right) = -R \ln \frac{1}{n} = R \ln n \quad (1)$$

где n — число элементов. Максимальное значение энтропии достигается при эквимольном соотношении элементов.

Таким образом, конфигурационная энтропия при образовании твердого раствора увеличивается с ростом числа элементов (рис. 1). В свою очередь, интерметаллические соединения, представляющие собой упорядоченную фазу, обладают низкой конфигурационной энтропией, а при стехиометрическом составе она и вовсе равна нулю.

II.2. Искажения кристаллической решетки

Принципиальным отличием разработки ВЭС от традиционной стратегии разработки сплавов (предусматривающей

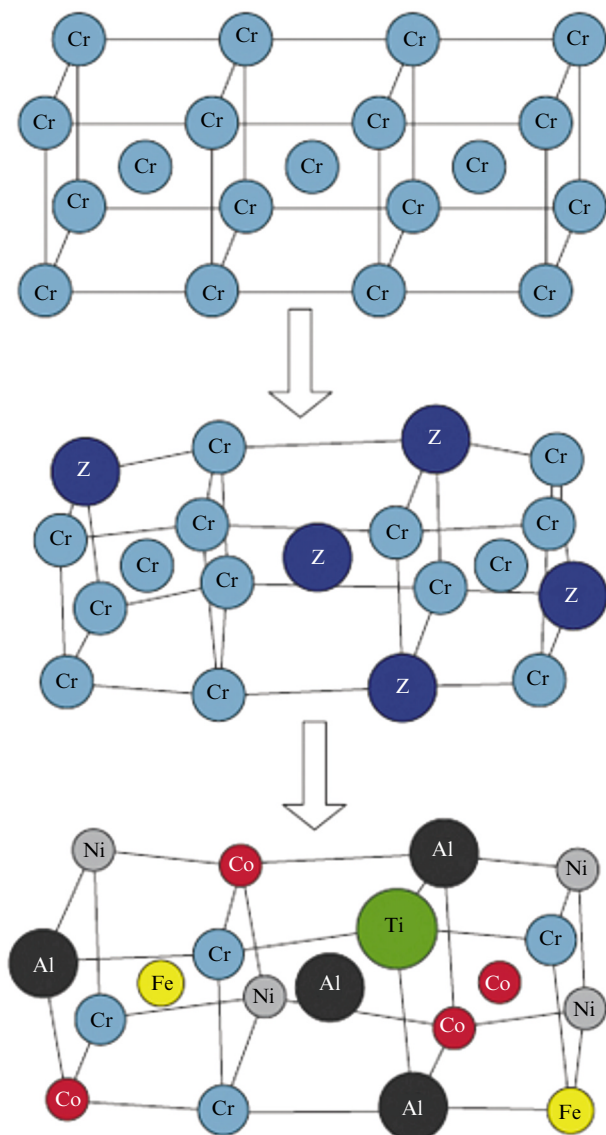


Рис. 2. Схема формирования ОЦК-решетки многокомпонентного сплава $\text{AlCoCrFeNiTi}_{0.5}$.⁴⁸ Z — вакансия.

наличие как растворителя, так и растворенного вещества) является формирование неупорядоченного твердого раствора, в котором атомы составляющих элементов имеют равную вероятность занять тот или иной узел кристаллической решетки. Различное комбинирование составляющих элементов (а соответственно, и разных атомных радиусов) может привести к значительным искажениям решетки (рис. 2), что существенно скажется как на структуре, так и на свойствах получаемых сплавов.

Авторами работы⁴⁹ рассмотрены электрические, магнитные и теплофизические свойства высокоэнтропийного многокомпонентного сплава $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$. Обнаружено значительное возрастание удельного электрического сопротивления с увеличением концентрации алюминия в сплаве. Показано, что за электронный перенос в исследуемой системе отвечают дефекты; по плотности дефектов ВЭС занимают промежуточное положение между аморфными и кристаллическими сплавами. Таким образом, электро- и теплопроводность уменьшаются вследствие электронного и фононного рассеяния.

Рост числа составляющих элементов может сопровождаться заметными изменениями структуры. Так, в работе¹ при исследовании сплавов на основе $\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}$ было обнаружено четкое изменение состояния — от кристаллического к аморфному (рис. 3). Заметим, что с увеличением числа элементов уширение дифракционных пиков сопровождается снижением их интенсивности. Более подробно снижение интенсивности дифракционных пиков высокоэнтропийной системы рассмотрено в работе⁵⁰.

Известно, что с повышением температуры амплитуда колебания атомов (так называемый тепловой эффект) возрастает и вследствие этого снижается интенсивность отраженных рентгеновских лучей.^{185–187} Похожая ситуация наблюдается при деформировании кристаллической решетки, приводящем к искажению атомных плоскостей (рис. 4). В этом случае уменьшение высоты дифракционного пика с увеличением числа составляющих элементов происходит заметно интенсивней, чем при тепловом эффекте. При искажении решетки, вызванном разнородностью составляющих элемен-

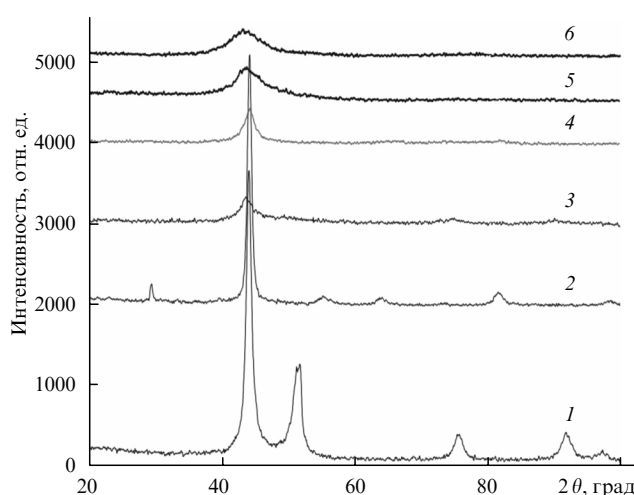


Рис. 3. Рентгенограммы сплавов на основе $\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}$.¹ Сплав: 1 — $\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}$, ГЦК-фаза; 2 — $\text{Cu}_{0.5}\text{NiAl}$, упорядоченная ГЦК-фаза; 3 — $\text{Cu}_{0.5}\text{NiAlCo}$, ГЦК-фаза; 4 — $\text{Cu}_{0.5}\text{NiAlCoCr}$, ОЦК-фаза; 5 — аморфный сплав $\text{Cu}_{0.5}\text{NiAlCoFe}$; 6 — аморфный сплав $\text{Cu}_{0.5}\text{NiAlCoFeTi}$.

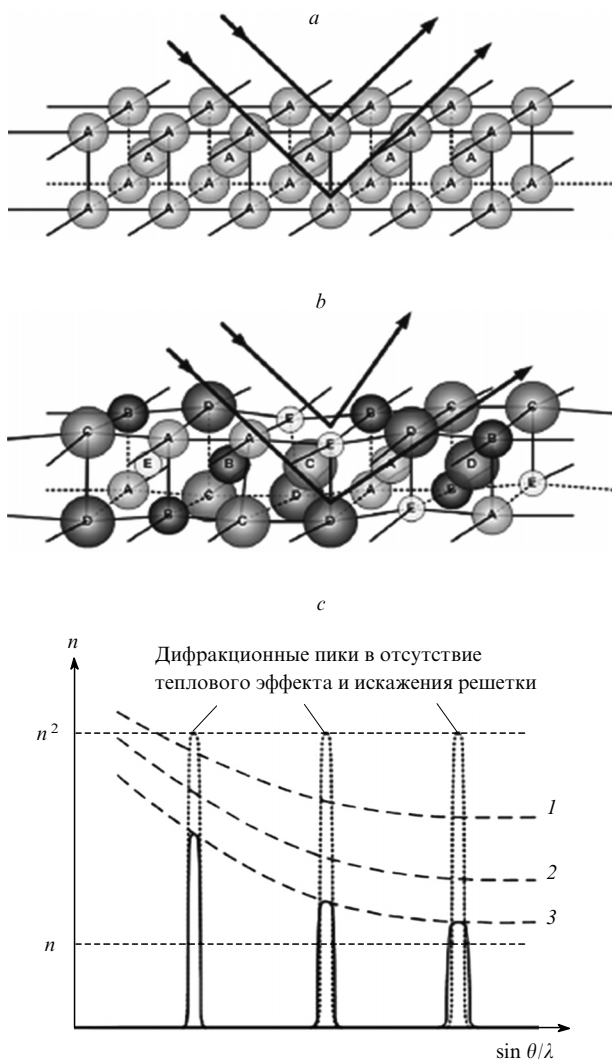


Рис. 4. Схема, иллюстрирующая влияние искажений решетки на величину брегговского рассеяния.⁵⁰
a — идеальная кристаллическая решетка; *b* — деформированная кристаллическая решетка со случайным расположением атомов в узлах; *c* — влияние искажений решетки и теплового эффекта на интенсивность дифракционного пика: 1 — температурный фактор, 2 — искажение решетки; 3 — совместный эффект.

тов, значительно снижаются степень кристалличности и рентгеновское рассеяние, что и приводит к аномальному уменьшению высоты пиков.

II.3. Замедленная диффузия

Выше была отмечена отличительная особенность ВЭС, а именно — каждый атом составляющего элемента имеет одинаковую вероятность занять узел кристаллической решетки. Из-за разнородности атомов потенциальная энергия между узлами кристаллической решетки изменяется. Флуктуации потенциальной энергии межатомной связи значительно влияют на кинетику диффузии и энергию ее активации. Авторы работы⁵¹ впервые предприняли попытку объяснить механизм диффузии в высокоэнтропийной системе Co–Cr–Fe–Mn–Ni. Установлена последовательность элементов по мере уменьшения их коэффициента диффузии:

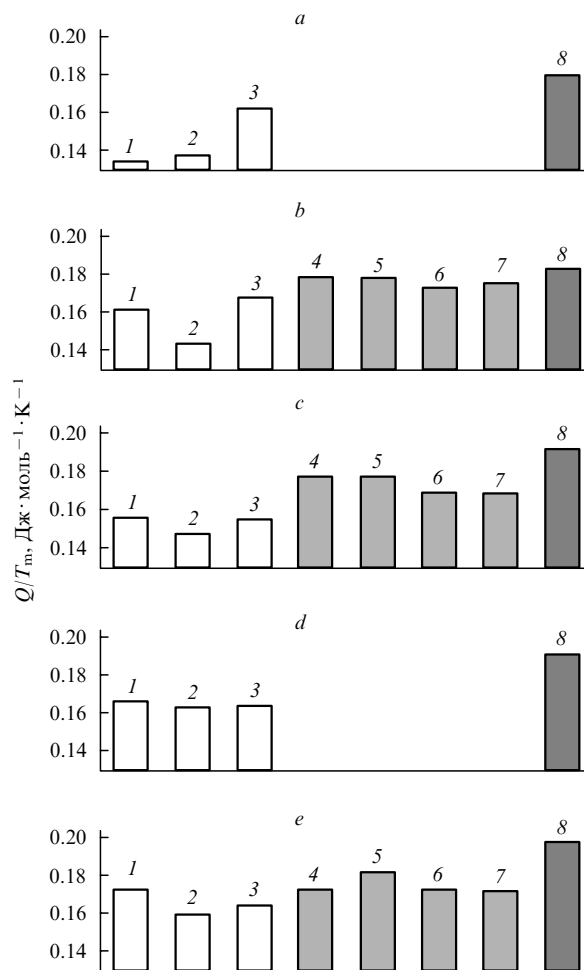
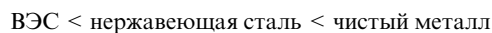


Рис. 5. Значения нормированной энергии активации диффузии (Q/T_m) атомов марганца (*a*), хрома (*b*), железа (*c*), кобальта (*d*) и никеля (*e*) в различных матрицах.⁵¹
 Матрица: 1 — Fe, 2 — Co, 3 — Ni, 4 — Fe–15Cr–20Ni, 5 — Fe–15Cr–20Ni–Si, 6 — Fe–15Cr–45Ni, 7 — Fe–22Cr–20Ni, 8 — Co–Cr–Fe–Mn–Ni.

Результаты расчета энергии активации диффузии элементов в различных матрицах представлены на рис. 5. Видно, что нормированное значение энергии активации диффузии элементов в разных матрицах значительно выше, чем в чистых металлах, а это явный признак замедленной диффузии в высокоэнтропийных системах. Атомы стремятся занять положение с минимальной свободной энергией, поэтому чем больше изменения потенциальной энергии, при которых увеличиваются потенциальный барьер и энергия активации диффузии, тем более вероятен захват атомов ловушками и, как следствие, ниже коэффициент диффузии.

В работе⁵² при сравнении коэффициентов диффузии для чистых металлов, нержавеющей стали и высокоэнтропийных сплавов установлен следующий порядок изменения коэффициентов диффузии:



Низкими значениями коэффициентов диффузии атомов в многокомпонентных системах обусловлены такие их свойства, как медленный рост зерен,⁵³ прочность при высокой температуре,^{54,55} формирование наноструктур и наноразмерных выделений.^{3,5,56,57}

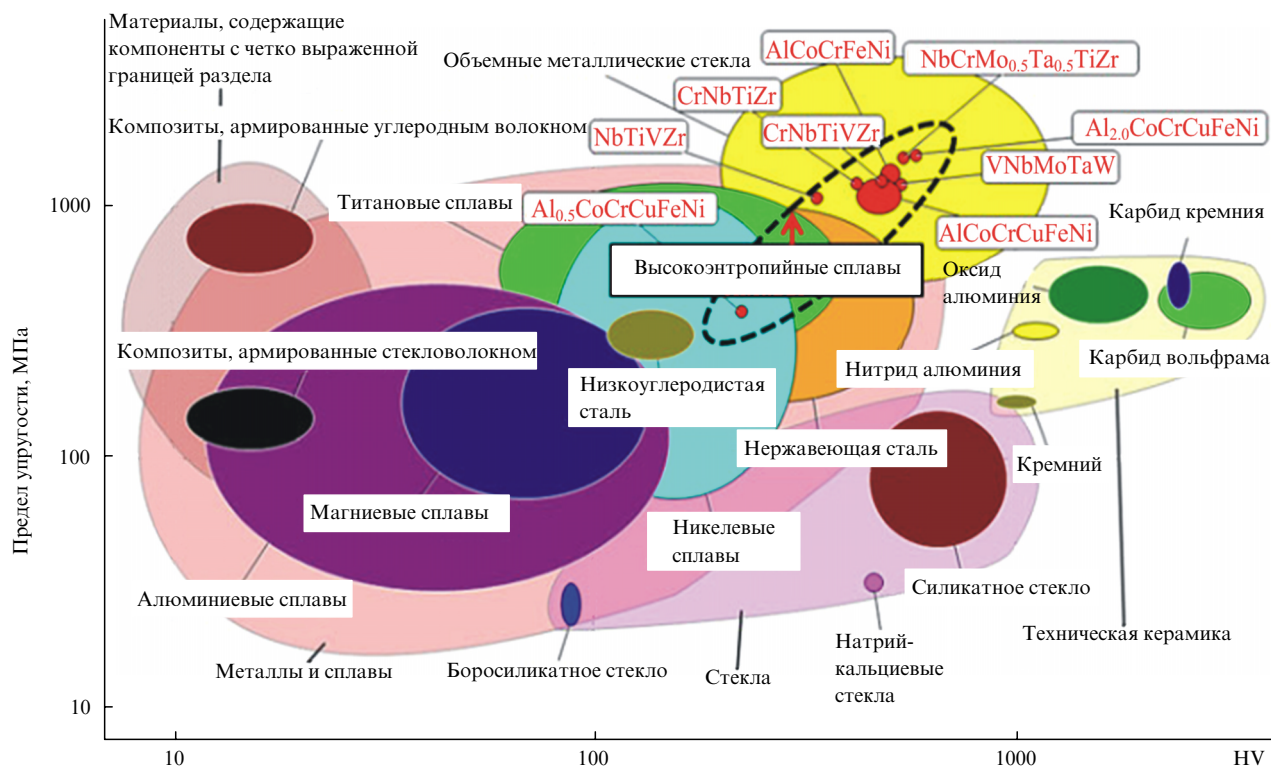


Рис. 6. Корреляция предела упругости и твердости по Виккерсу для композитов, керамик, стекол, металлических и высокоэнтропийных сплавов.⁵⁹

II.4. Эффект перемешивания

Следует отметить, что свойства многокомпонентных сплавов обусловлены свойствами не только составляющих элементов, но и формируемых фаз. В высокоэнтропийных сплавах формируются преимущественно однофазные твердые растворы замещения. Однако, как показано в работах^{5,58}, возможно формирование других упорядоченных и неупорядоченных фаз (в зависимости от состава, метода получения и обработки сплава). Таким образом, в свойства ВЭС вносят вклады как атомы отдельных элементов, так и формируемые фазы (в этом заключается эффект перемешивания). Приведенные ниже примеры иллюстрируют способность ВЭС приобретать (улучшать) различные свойства.

О корреляциях предела упругости и твердости, а также предела текучести и пластичности для различных видов структурных материалов можно судить по данным, представленным на рис. 6 и 7. Видно, что прочность ВЭС выше, чем многих металлических сплавов. Таким образом, можно заключить, что у многокомпонентных систем лучшее сочетание прочности и пластичности, чем у металлических сплавов.

Электрические и магнитные свойства ВЭС подробно рассмотрены в работах^{30,49,60,61}. Согласно исследованиям, представленным, например, в работе⁶⁰, высокоэнтропийная система $\text{FeCoNi}(\text{AlSi})_x$ представляет собой магнитомягкий материал с оптимальным соотношением электрических, магнитных и механических свойств: намагниченность насыщения составляет 1.15 Тл, коэрцитивная сила (H_c) — $1.400 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$, электрическое сопротивление — $69.5 \text{ мкОм} \cdot \text{см}^{-1}$, предел упругости — 320 МПа, деформация без разрушения — 50%.

Авторами публикаций^{62,63} проведен цикл исследований электрохимических свойств высокоэнтропийных сплавов $\text{Cu}_{0.5}\text{NiAlCoCrFeSi}$ и $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$. Исследования AlCrFeCuCo показали,⁶⁴ что данный сплав обладает очень высокой стойкостью к коррозии.

II.5. Термодинамика высокоэнтропийных сплавов

Энтропия является функцией состояния системы и определяет качество энергии:

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

где dQ — количество энергии, поглощенной системой при изотермическом обратимом процессе; T — абсолютная температура.

Для описания макроскопической системы через микроскопические состояния Больцман предложил использовать следующую формулу:

$$S = k \ln W$$

где k — постоянная Больцмана ($1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{K}^{-1}$); W — число равновероятных микросостояний (термодинамическая вероятность), посредством которых возможна реализация макросостояния.

В термодинамике образование твердых растворов рассматривают с позиции минимума свободной энергии Гиббса¹⁸⁸

$$G_{l-s} = H_{\text{mix}} - TS_{\text{mix}}$$

где G_{l-s} — разность свободных энергий жидкого сплава и затвердевшей фазы; H_{mix} и S_{mix} — соответственно энтальпия и энтропия смешения. Зная значения H_{mix} и S_{mix} , можно оце-

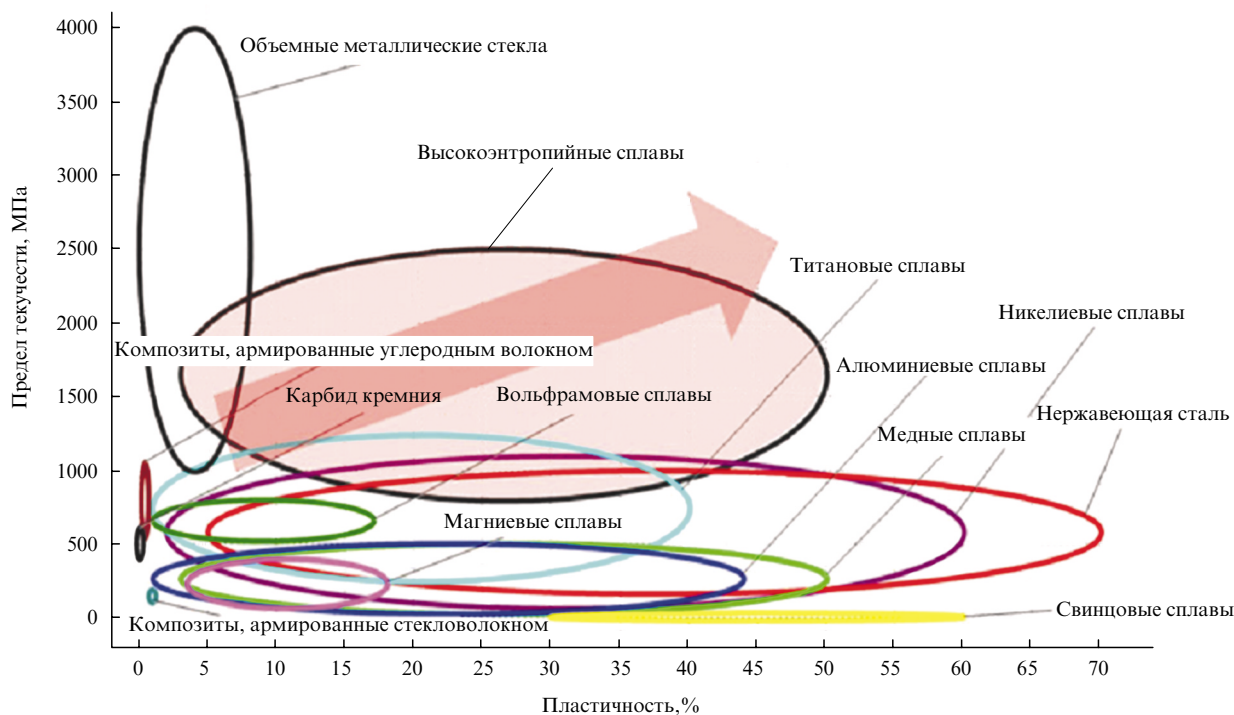


Рис. 7. Корреляция предела текучести и пластичности (растягивающей и сжимающей деформации при комнатной температуре) для композитов, керамики, стекла, металлических и высокоэнтропийных сплавов.⁵⁹

нить свободную энергию Гиббса. Если среди всех возможных фаз фаза твердого раствора имеет минимум свободной энергии Гиббса, то наиболее вероятно образование именно твердого раствора.

В неупорядоченных растворах (в отсутствие ближнего порядка) конфигурационная энтропия смешения определяется выражением

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i,$$

которое в случае равных молярных концентраций каждого элемента (c_i) принимает вид уравнения (1).

Таким образом, с увеличением числа элементов энтропия смешения логарифмически увеличивается (см. рис. 1), что приводит к уменьшению свободной энергии, а в результате — к повышению устойчивости формируемого твердого раствора при последующей термической обработке.³ Конфигурационная энтропия непосредственно связана с числом вариантов размещения атомов элементов в одних и тех же узлах кристаллической решетки (чем больше вариантов, тем больше энтропия). Вклад конфигурационной энтропии смешения в полную энтропию наиболее значим, однако не стоит забывать и о колебательном, магнитном и электронном вкладах. Так, при умеренных температурах значение колебательной энтропии больше, чем конфигурационной, однако если рассматривать переход между фазами, то ΔS_{conf} существенно изменяется по сравнению с конфигурационной энтропией.^{188, 189}

Стандартная энтальпия смешения рассчитывается методом Миедемы^{190, 191}

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i=1, i \neq j}^n \Omega_{ij} c_i c_j$$

где $\Omega_{ij} = 4 \Delta_{\text{mix}}^{\text{AB}}$ — параметр взаимодействия между i -ым и j -ым элементами в растворе ($\Delta_{\text{mix}}^{\text{AB}}$ — энтальпия смешения бинарного жидкого эквиатомного сплава АВ).¹⁹¹

Согласно результатам, полученным в работе³, рост конфигурационной энтропии смешения определяется вероятностью формирования высокоэнтропийными сплавами однофазного твердого раствора. Однако проведенные в работе⁶⁵ исследования структуры высокоэнтропийного сплава CoCrCuFeNiTi показали наличие ГЦК-фазы, фаз Лавеса и даже аморфной фазы. При исследовании сплава AlCoCrCuNiTi обнаружены⁶⁶ три фазы, при этом энтропия смешения имела довольно большое значение. Таким образом, только ВЭС определенного химического состава способны формировать неупорядоченные твердые растворы,^{67, 68} остальные ВЭС могут быть как твердыми растворами или находиться в аморфном состоянии, так и содержать интерметаллические соединения.^{30, 48, 69} Из этого следует, что энтропия смешения не всегда выступает доминирующим фактором, обеспечивающим формирование однофазной структуры и тем более влияющим на микроструктуру. В связи с этим возникают следующие вопросы:

— при каких условиях высокая энтропия смешения будет способствовать формированию твердого раствора, а при каких будет формироваться аморфная фаза?

— достаточно ли значения энтропии смешения как основного критерия, определяющего образование однофазного твердого раствора?

— возможны ли отклонения свободной энергии Гиббса при сохранении устойчивости твердого раствора?

С этих позиций рассмотрены работы, которые в первую очередь связаны с определением сил, обуславливающих вероятность формирования неупорядоченных твердых растворов, и исследованием процессов размещения разнородных атомов в узлах кристаллической решетки.

Таблица 1. Эволюция структур ВЭС после механического сплавления и спекания при 900°C.⁷⁰

Сплав	Структура	
	после механического сплавления	после спекания при 900°C
AlCoCrCuFe	ОЦК и обогащенная медью ГЦК	Упорядоченная ОЦК (B2), обогащенная медью ГЦК, σ -фаза
NiCoCrCuFe	ГЦК и незначительное количество ОЦК	Две фазы ГЦК, σ -фаза
NiCoCrFe	То же	ГЦК, σ -фаза
NiCoCuFe	ГЦК	Две фазы ГЦК
NiCoFe	ГЦК	ГЦК

Согласно результатам работы⁷⁰, при изучении структуры высокоэнтропийных сплавов AlCoCrCuFe и NiCoCrCuFe обнаружено, что конфигурационная энтропия не может полностью отвечать за формирование фаз. Данные о структурах сплавов представлены в табл. 1.

Как видно, в каждом сплаве, за исключением NiCoFe, присутствует не менее двух фаз. Появление фаз, обогащенных медью, по мнению авторов, обусловлено положительной энтальпией при большом числе элементов (Co, Cr и Fe). Сплавы, включающие хром, образуют σ -фазу, которую можно идентифицировать как CoCr или FeCr. Анализ значений энтропий смешения всех сплавов показал, что NiCoFe характеризуется наименьшим значением конфигурационной энтропии; в нем присутствует однофазный твердый раствор, устойчивость которого сохраняется даже после спекания при 900°C. Данное исследование показало, что энтропия смешения — необходимый, но недостаточный критерий формирования однофазного твердого раствора. Подобный вывод сделан и при исследовании высокоэнтропийной системы AlCrFeCoNiCu.⁷¹

Авторы публикации⁷², изучая нанокристаллический высокоэнтропийный сплав AlCrCuFeNiZr, приготовленный механическим сплавлением с последующим горячим прессованием при 600°C, также указали на ограниченность энтропии смешения как критерия формирования однофазного твердого раствора. Так, после механического сплавления структура многокомпонентного сплава представляла собой ОЦК-матрицу с незначительным добавлением ГЦК-фазы. После горячего прессования структура сплава представляла собой чередующиеся твердые Ni–Al- и Cr–Fe-фазы, образующие ОЦК-матрицу, разделенные более пластичной α -фазой. В результате был сделан вывод, что в многокомпонентной системе свободная энергия Гиббса всех конкурирующих фаз определяет термодинамическую стабильность твердого раствора. Для достижения такого состояния, по мнению авторов, необходима высокая степень растворимости составляющих элементов друг в друге.

Использование энтропии смешения в качестве определяющего критерия формирования структуры в высокоэнтропийных системах было поставлено под сомнение после тщательного сопоставления экспериментальных данных.⁷³ Чтобы понять, какие именно факторы влияют на формирование структуры, было сделано следующее предположение: если любой элемент сплава CoCrFeMnNi (см.⁷⁴) можно заменить другим элементом (с близкими значениями электроотрицательности и атомного размера), сохранив при этом общее число составляющих элементов, то конфигурационная энтропия, а, соответственно, и формируемая структура сплава, должны быть постоянными. Электронные микрофотографии отожженных образцов полученных сплавов представлены на рис. 8. Видно, что исходный сплав CoCrFeMnNi состоит только из одной ГЦК-фазы. Наличие больших удлиненных зерен в первую очередь связано с

направленной кристаллизацией во время литья. После замены Co, Cr, Fe и Ni соответственно на Ti, Mo (или V), V и Cu, полученные сплавы характеризовались высоким значением конфигурационной энтропии. Тем не менее однофазная структура была получена лишь в исходной многокомпонентной системе (см. рис. 8,а). Модифицированные сплавы представляли собой смеси нескольких фаз твердого раствора или смеси промежуточных фаз (типа σ , μ , χ) и фаз Лавеса.

Изменения свободной энергии Гиббса анализировали путем сравнения значений энергий бинарных соединений для равновесного состояния и для состояния, соответствующего идеальному твердому раствору.⁷³ Как показали исследования исходного сплава CoCrFeMnNi, свободная энергия Гиббса лишь незначительно отклонялась в сторону отрицательных значений в сравнении с этой величиной для идеального твердого (с ГЦК) раствора (см. рис. 3 в работе⁷³). Из этого следует, что термодинамические свойства сплава CoCrFeMnNi близки к свойствам идеального твердого раствора, конфигурационная энтропия которого препятствует формированию упорядоченных структур. Значения свободных энергий модифицированных сплавов существенно отклоняются от свободной энергии, соответствующей идеальному твердому раствору. Такой результат согласуется с данными по исследованию микроструктур полученных сплавов, которое показало наличие упорядоченных промежуточных структур и интерметаллических соединений (см. рис. 4–7 в работе⁷³).

Таким образом, можно заключить, что энтропия смешения представляет собой необходимый, но недостаточный критерий формирования однофазного твердого раствора: следует учитывать также влияние энтальпии смешения и неконфигурационных вкладов энтропии в свободную энергию Гиббса. Если в качестве составляющих элементов ВЭС используют элементы с отрицательной энтальпией смешения, то это приводит к формированию более сложной структуры (наличию интерметаллических соединений, выделений, упорядоченных фаз и др.), и в этом случае ВЭС обладают большим значением конфигурационной энтропии. Показано,⁷⁵ что формирование неупорядоченного однофазного твердого раствора возможно даже при низком значении энтропии смешения (нет необходимости в увеличении составляющих элементов). Вследствие этого применение такого понятия как «высокоэнтропийный сплав» ставится под сомнение. Лишь при определенном элементном составе^{67,68,74} формируется неупорядоченный раствор, энтропия смешения которого полностью компенсирует влияние как положительного, так и отрицательного значений энтальпии. С учетом этого в термин «высокоэнтропийный сплав» включен не только эффект высокой энтропии смешения, но и способность формировать неупорядоченный твердый раствор; сплавы, не подчиняющиеся такому правилу, разумно было бы называть многокомпонентными.

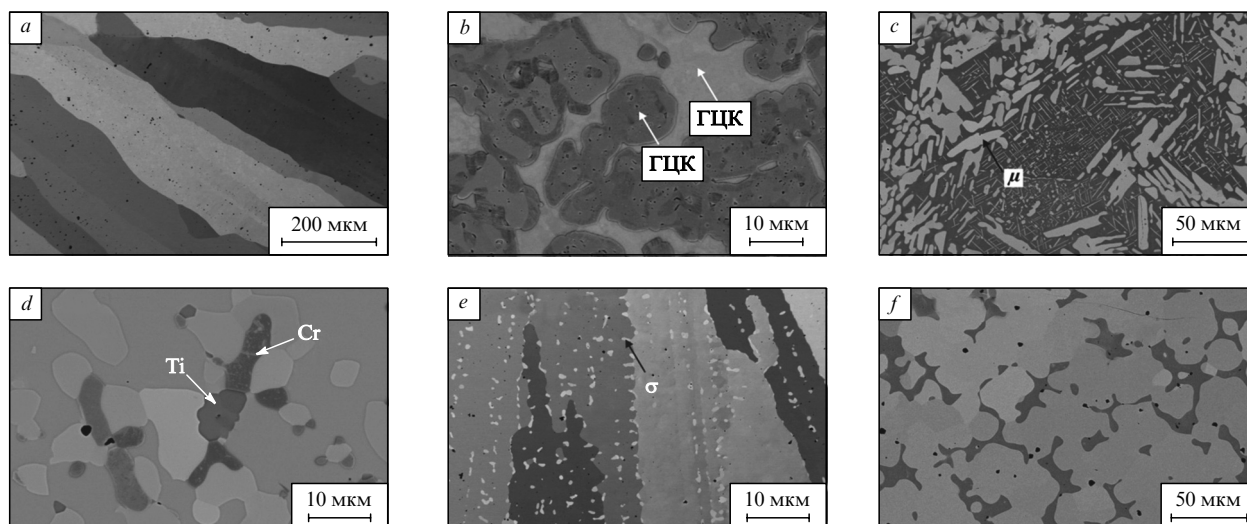


Рис. 8. Электронные микрофотографии отожженных образцов высокоэнтروпийных систем.⁷³
a — однофазная структура CoCrFeMnNi; *b* — CoCrFeMnCu, стрелками указаны две ГЦК-фазы; *c* — CoMoFeMnCu, μ — интерметаллическая фаза, содержащая 38–40% Mo, 20–21% Co и 19% Fe; *d* — TiCrFeMnNi; *e* — CoVFeMnNi; *f* — CoCrVMnNi.

II.6. Условия фазообразования в высокоэнтропийных сплавах

Правила формирования твердых растворов не могут применяться к ВЭС. В соответствии с традиционной стратегией разработки сплавов, предполагается использование одного или двух элементов в качестве основных. Согласно классическому правилу Юм-Розери, для образования твердого раствора составляющие элементы должны обладать близкими значениями атомных радиусов и электроотрицательностей.¹⁹² Нарушение этого принципа с большой вероятностью может привести к формированию упорядоченных соединений, а не твердых растворов. В высокоэнтропийных сплавах каждый атом составляющих элементов имеет равную вероятность занять узел кристаллической решетки, следовательно, каждый элемент может быть рассмотрен как компонент раствора.

В работе⁷⁶ проанализированы структуры ВЭС и сформулированы три принципа образования твердых растворов:

— для получения высокой энтропии смешения необходимо, чтобы число основных составляющих элементов было не менее пяти;

— максимальное различие атомных радиусов элементов не должно превышать 12%;

— энтальпия смешения должна изменяться в диапазоне от -40 до 10 кДж·моль⁻¹.

В дальнейших исследованиях факторов, стабилизирующих процесс формирования твердого раствора, установлены более точные параметры,^{48, 77, 78} а именно коэффициенты Ω и δ . Параметр Ω учитывает влияние энтропии и энтальпии смешения, а также температуры плавления на образование твердого раствора

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

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

где T_m — средняя температура плавления n -элементного сплава, $(T_m)_i$ — точка плавления i -го элемента.

Необходимо отметить, что значение коэффициента Ω используется в качестве оценки способности к формированию твердого раствора. При высоком значении энтропии значительно увеличивается степень смешения и понижается свободная энергия. В соответствии с уравнением Гиббса, снижение свободной энергии приводит к повышению вероятности образования случайных твердых растворов, а не интерметаллических соединений. Очевидно, вклад энтропии смешения в формирование такой структуры становится более весомым при повышенной температуре. Энтальпия смешения также существенно влияет на формирование структуры: при ее отрицательном значении образуются более сложные соединения (интерметаллиды); при положительном значении меньше степень смешения, что приводит к сегрегации элементов в сплаве. Лишь нулевое значение энтальпии способствует случайному расположению атомов в узлах кристаллической решетки, т.е. формированию твердого раствора.

Для описания влияния различий атомных радиусов составляющих элементов параметр δ может быть выражен так:

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

где r_i — атомный радиус i -го компонента, c_i — его концентрация (ат.%)

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i$$

— средний атомный радиус. Большое несоответствие атомных радиусов элементов значительно влияет на формирование твердого раствора. Сильные искажения решетки приводят к увеличению энергии деформации, а следовательно, к повышению свободной энергии, что сопровождается уменьшением вероятности образования твердого раствора.

Для более точной характеристики коллективного поведения составляющих элементов в высокоэнтропийных системах авторы работ^{69, 79} предложили дополнительно два параметра — разность электроотрицательностей ($\Delta\chi$) и концент-

рацию валентных электронов (VEC). Величину $\Delta\chi$ определяют в соответствии с классическим правилом Юм-Розери

$$\Delta\chi = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (\chi_i - \bar{\chi})^2}$$

где χ_i — электроотрицательность Полинга для i -го элемента,

$$\bar{\chi} = \sum_{i=1}^n c_i \chi_i$$

Величина $\Delta\chi$ практически не влияет на формирование твердого раствора или аморфной фазы,⁶⁹ однако недавние исследования показали,⁷⁵ что при большом значении $\Delta\chi$ более вероятно формирование сложных (например, интерметаллических) соединений.

Выше было отмечено, что ВЭС образуют преимущественно однофазные твердые растворы замещения с ГЦК- или ОЦК-решеткой. Попытки получить сплавы с ГПУ-решеткой завершались неудачей.⁸⁰ Концентрацию валентных электронов также можно использовать для прогнозирования образования интерметаллидов (см., например, работы^{193, 194}); она определяется из следующего уравнения:

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

где $(VEC)_i$ — VEC для i -го элемента. Согласно трактовке авторов, VEC представляет собой физический параметр, который контролирует вероятность образования ОЦК- и ГЦК-фаз твердых растворов: при высоком значении VEC (≥ 8) формируется ОЦК-фаза, в интервале $6.87 < VEC < 8$ — смешанная структура ГЦК + ОЦК, а при более низком значении VEC (6.87) — ГЦК-фаза.⁷⁹

На основе анализа структур высокоэнтропийных систем можно утверждать, что формирование твердого раствора вероятно при следующих значениях упомянутых выше параметров: $\Omega > 1.1$ и $\delta \leq 6.6\%$ (рис. 9).

Очень интересны работы^{81, 82}, позволяющие понять критерии, которые могут предсказать формируемую структуру ВЭС. Используя методику CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams), авторы публикации⁸¹ предприняли попытку спрогнозировать формирование ГЦК- или ОЦК-фазы в ВЭС. По результатам их исследования можно заключить, что данный подход позволяет более точно предсказать появление структуры с ОЦК-решеткой; в случаях с более плотно упакованной ГЦК-решеткой проявляются значительные кинетические эффекты, что осложняет прогноз.

Необходимо отметить, что термодинамический анализ образования фаз в ВЭС позволил ввести несколько новых параметров, например таких как энтропия несоответствия ($\Delta S_\sigma/k$) и плавления (ΔS_m).¹⁹⁵ Энтальпия несоответствия характеризует меру различия между составляющими элементами и находится из интегрального уравнения Перкуса–Йевики

$$\frac{\Delta S_\sigma}{k} = \frac{3(\zeta^2 - 1)y_1}{2} + \frac{3(\zeta - 1)y_2}{2} - \left[\frac{(\zeta - 1)(\zeta - 3)}{2} + \ln \zeta \right] (1 - y_3),$$

$$\zeta = \frac{1}{1 - \xi}$$



Рис. 9. Корреляция параметров Ω и δ для высокоэнтропийных систем.⁷⁷

1 — твердый раствор, 2 — интерметаллиды, 3 — твердый раствор + интерметаллиды, 4 — объемные металлические стекла.

где ξ — коэффициент атомной упаковки; коэффициенты y_1, y_2, y_3, k можно найти, например, соответственно по уравнениям (8), (9), (10), (11) в работе⁸¹.

Энтропия плавления определяется как

$$\Delta S_m = \sum_{i=1}^{i=n} \Delta S_{m,i}$$

где $\Delta S_{m,i}$ — энтропия плавления i -го составляющего сплав элемента.

Результаты изучения корреляций энтропии несоответствия и энтальпий смешения, рассчитанных по методу Миедемы (ΔH_M) и с помощью методики CALPHAD ($\Delta H_{CALPHAD}$), представлены на рис. 10. Критерий $\Delta S_\sigma/k$ — один из топологических параметров, описывающих деформацию кристаллической решетки вследствие разнородности составляющих атомов. Из данных, представленных на рис. 10, видно, что ГЦК-структура характерна для систем с более высоким значением ΔH_{mix} и небольшим значением $\Delta S_\sigma/k$; ОЦК-структура характерна для систем с небольшим значением ΔH_{mix} и высоким значением $\Delta S_\sigma/k$; смесь структур ГЦК + ОЦК отвечает средним значениям обоих параметров.

Для оценки формируемой структуры ВЭС в работе⁸² использовали произведение $\Delta H_h \Delta S$ (ΔH_h — энтальпия образования вакансий), которое, по мнению авторов, характеризует тенденцию к формированию интерметаллических соединений. Исходя из значений параметра $\Delta H_h \Delta S$ для существующих ВЭС, можно заключить, что при его небольшом значении проявляется тенденция к формированию однофазного (ГЦК или ОЦК) твердого раствора; при увеличении данного параметра происходит формирование двух (и более) структур, а также аморфной фазы. Необходимо отметить, что марганецсодержащие сплавы не подчиняются этому правилу, что, по-видимому, связано с интенсивным испарением в процессе плавления.

Вероятность формирования структуры с высокой степенью кристалличности уменьшается с увеличением числа составляющих элементов, поэтому возникает вопрос о влиянии энтропии смешения на образование аморфной фазы. Наиболее детально этот вопрос рассмотрен в работах^{69, 83}. Основой подобных исследований стала оценка параметров

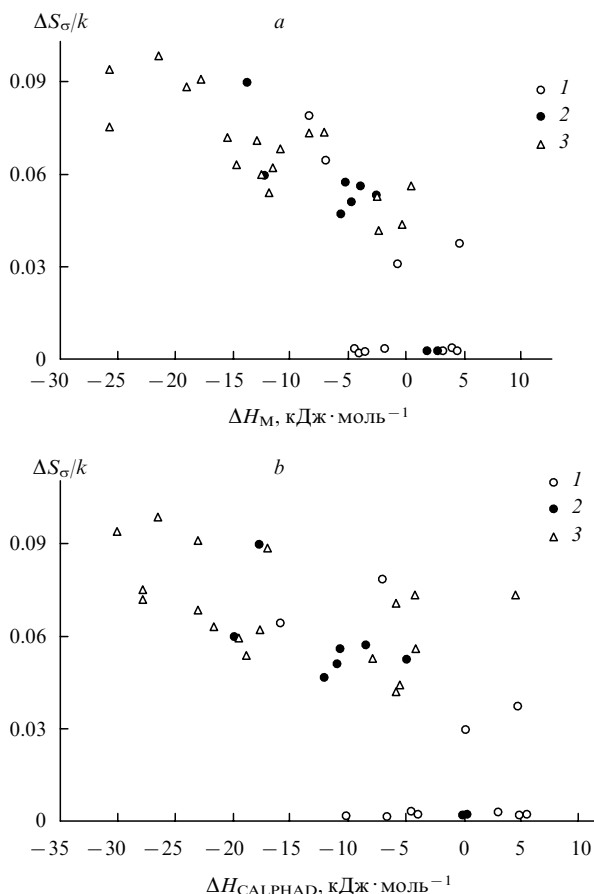


Рис. 10. Корреляции величин энтропии несоответствия и энтальпий смешения, рассчитанных по методу Миедемы (*a*) и с помощью методики CALPHAD (*b*) для эквиатомных сплавов.⁸¹ 1 — ГЦК, 2 — ГЦК + ОЦК, 3 — ОЦК.

ΔH_{mix} , $\Delta\chi$, δ , ΔS_{mix} и VEC для известных высокоэнтропийных систем. На основе представленных в работе⁶⁹ данных было обнаружено, что твердый раствор формируется при небольших (положительных или отрицательных) значениях энтальпии смешения, малой разности атомных радиусов и высокой энтропии смешения. Аморфная фаза формируется при больших отрицательных значениях ΔH_{mix} , существенной разности атомных радиусов и небольшом значении ΔS_{mix} (рис. 11). Следует подчеркнуть, что эквимоллярность составляющих элементов не играет принципиальной роли.

Согласно данным работы⁶⁹, доминирующими критериями образования аморфной фазы являются энтальпия смешения и разность атомных радиусов (чем она больше, тем больше деформируется решетка сплава). При достижении определенного значения упругой деформации, так называемой критической точки, система становится топологически нестабильной и переходит в стеклообразное состояние. Отрицательное значение энтальпии способствует формированию кластеров ближнего порядка. Однако если при этом разность атомных радиусов относительно невелика, то более вероятно образование интерметаллических соединений.

Таким образом, параметров ΔH_{mix} , δ , $\Delta\chi$, ΔS_{mix} и VEC недостаточно для предсказания структуры ВЭС. Очевидно, необходимо использовать и другие рассмотренные выше параметры ($\Delta S_{\sigma}/k$, $\Delta S_{\text{conf}}/\Delta S_f$, $\Delta H_f/\Delta S$), учитывать роль каждого составляющего элемента в формировании той или иной структуры, а также следует более детально изучить влияние

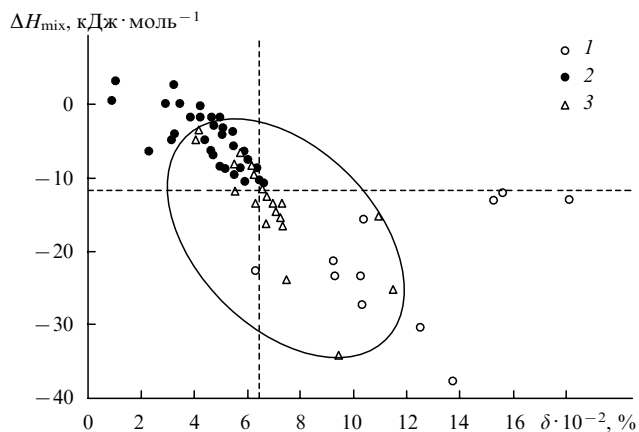


Рис. 11. Соотношение величин ΔH_{mix} и δ для высокоэнтропийных сплавов.⁸³ 1 — аморфная фаза, 2 — твердый раствор, 3 — интерметаллиды.

энтальпии смешения. Неясно влияние количества сильно химически связанных пар атомов на формирование аморфной или интерметаллической фазы и критическую точку перехода в стеклообразное состояние. Дополнительно следует обратить внимание на исследование дестабилизирующего эффекта энтальпии смешения на твердый раствор, если покрытия получают при относительно низкой температуре (несколько сотен градусов по Цельсию).

II.7. Компьютерное моделирование структуры и свойств высокоэнтропийных сплавов

В настоящее время компьютерное моделирование — один из наиболее надежных и эффективных инструментов термодинамического описания систем различного порядка (бинарных, тройных, многокомпонентных сплавов и др.). Так, одними из приоритетных задач в этой области являются построение диаграмм состояния, расчет термодинамических процессов, исследование структурных и электронных свойств различных сплавов.

Выше были рассмотрены основные термодинамические предпосылки формирования ВЭС с учетом экспериментальных данных. К настоящему времени проведены многочисленные работы, посвященные применению компьютерного моделирования при исследовании высокоэнтропийных сплавов, и анализ таких работ полезен для понимания фундаментальных особенностей формирования (получения) ВЭС.

В работе⁸⁴ методом молекулярной динамики изучали процессы роста и термическую стабильность (в интервале от 300 до 1500 К) пленок на основе высокоэнтропийного сплава AlCoCrCuFeNi. При моделировании осаждения 10 000 атомов на подложку Si(100) обнаружено формирование кластеров, размер которых варьировался от 25 до 50 Å. Моделирование отжига в различных температурных условиях показало коалесценцию кластеров. При построении траектории движения атома железа было отмечено, что с повышением температуры возрастает подвижность атомов и это приводит к их еще более значительным смещениям. По достижении 850 К начинается движение атомов внутри кластеров, а по достижении 1400 К среднее квадратичное отклонение атомов достигает максимального значения. В этой же работе⁸⁴ методом рентгеноструктурного анализа при раз-

ных температурах был установлен переход от ОЦК- к ГЦК-структуре.

Диаграмма состояния ВЭС представляет собой графическую интерпретацию фазовых превращений при определенных соотношениях составляющих элементов, а также изменении внешних условий. При наличии фазовых диаграмм нетрудно определить необходимый состав для получения желаемой микроструктуры. Для бинарных и тройных сплавов фазовые диаграммы построить не представляет труда, но в случае многокомпонентных систем — это сложная задача, для решения которой потребуется очень много расчетного времени. Методика расчета фазовых диаграмм CALPHAD^{196,197} позволяет термодинамически описать многокомпонентную систему, а также предсказать ее равновесное состояние.

С использованием подобного подхода авторами работы⁸⁵ были построены фазовые диаграммы для CoCrFeMnNi ,⁷³ CoCrFeMnCu ,⁷³ CrNbTiVZr (см.¹⁸⁴) и показано влияние каждого составляющего элемента на стабильность структуры сплава. Более детальное исследование фазовой диаграммы высокоэнтропийного сплава $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ проведено в работе⁸⁶.

Фазовая диаграмма сплава $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ представлена на рис. 12. Видно, что при $x < 0.75$ затвердевшая фаза имеет ГЦК-структуру, тогда как при $x > 0.75$ формируется ОЦК-структура. Это полностью согласуется с экспериментальными данными работ^{87–89}. Используя метод термодинамического моделирования неравновесного затвердевания (модель Шейля), авторы исследовали структуру сплава в зависимости от температуры и концентрации алюминия. Результаты представлены на рис. 13. Видно, что при малой концентрации алюминия формируется преимущественно ГЦК-структура (при $x = 0.3$ доля ОЦК-структуры составляет лишь 2.3%), а при $x > 0.8$ затвердевшая фаза имеет ОЦК-структуру. В соответствии с расчетными данными, наличие ГЦК-структуры возможно даже при $x = 2$, что, однако, не подтверждено экспериментально. Исследование влияния концентраций других элементов показало стабилизирующий эффект атомов хрома на неупорядоченную ОЦК-структуру и дестабилизирующий — на упорядоченную ГЦК-структуру; атомы кобальта, железа и никеля являются ста-

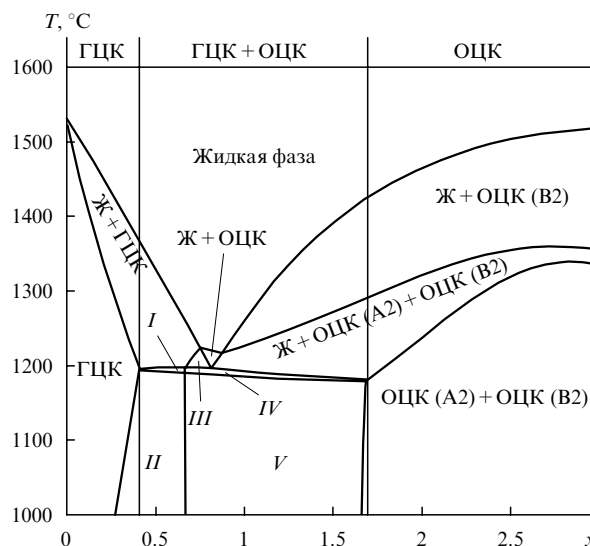


Рис. 12. Фазовая диаграмма высокоэнтропийного сплава $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$, построенная с использованием методики CALPHAD.⁸⁶
 I — Ж + ГЦК + ОЦК + B2, II — ГЦК + ОЦК (B2), III — Ж + ГЦК + ОЦК (A2), IV — Ж + ГЦК + ОЦК (A2) + ОЦК (B2), V — ГЦК + ОЦК (A2) + ОЦК (B2).

билизаторами ГЦК-фазы при относительно низкой концентрации алюминия.

Анализ структуры и свойств многокомпонентных сплавов NbTiVZr , NbTiV_2Zr , CrNbTiZr , CrNbTiVZr , проведенный в работе¹⁹⁰ с использованием модели Шейля и расчета равновесных фазовых диаграмм, показал, что при неравновесном затвердевании сплавы NbTiVZr и NbTiV_2Zr формируют однофазный неупорядоченный твердый раствор с ОЦК-структурой с содержанием вторичной фазы $< 1\%$. В сплавах, содержащих хром, вторичная фаза состоит из фаз Лавеса на основе хрома и циркония ($\sim 91\%$). Расчет равновесных фаз показал во всех сплавах наличие одной фазы с неупорядоченной ОЦК-структурой при температуре

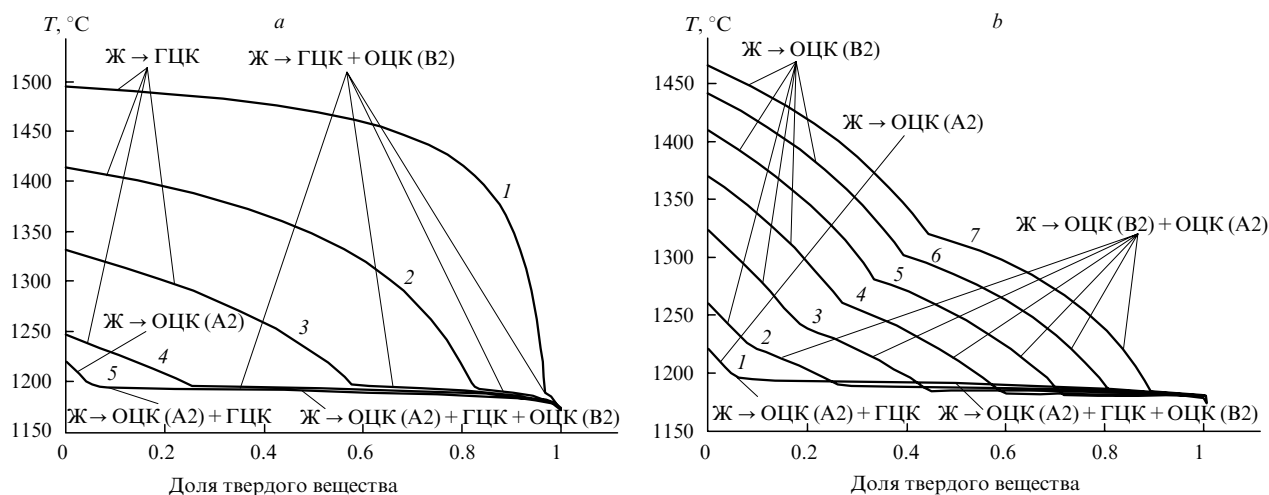


Рис. 13. Траектории затвердевания, рассчитанные с помощью модели Шейля, для сплава $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ при различных температурах.⁸⁶
 а: $x = 0.1$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.4 (4), 0.5 (5); б: $x = 0.8$ (1), 1 (2), 1.2 (3), 1.4 (4), 1.6 (5), 1.8 (6), 2 (7).

ниже точки плавления. При снижении температуры обнаружено появление небольшого количества вторичных фаз, а также фаз Лавеса. Сравнение диаграмм и экспериментальных данных показало, что объемные доли и составы ОЦК-фаз, определенные для данных сплавов при комнатной температуре, приблизительно соответствуют этим показателям для равновесных фаз при температуре в интервале от ~ 600 до 750°C .

Результаты, полученные методом CALPHAD, для эквивалентных сплавов CrCoCuNi и CrCuMnNi в работе⁹⁰, соответствуют экспериментальным данным. Авторам удалось не только предсказать структуры формируемых фаз, но и оценить их объемные доли и составы.

При моделировании ВЭС в работах^{91,92} применен метод молекулярной динамики. Авторами публикации⁹¹ продемонстрирована возможность использования гибридного метода Монте-Карло/молекулярной динамики (исследовалась эволюция химического порядка в системе Mo–Nb–Ta–W в зависимости от температуры). В работе⁹² методом молекулярной динамики проведено моделирование сплава NiAlCuCoTiVZnZr после его быстрого охлаждения. Отмечено, что степень беспорядка увеличивается с ростом числа составляющих элементов. Количественный анализ построен-

ных функций радиального распределения показал, что в сплаве, закаленном из расплава, с числом элементов ≤ 4 формируется в основном аморфная фаза, тогда как при числе элементов ≥ 5 — жидкоподобная фаза.

Методом моделирования (расчеты *ab initio*) в работе⁹³ исследовано влияние интерметаллических соединений на ВЭС. На основе расчетов параметров решетки, энтальпии образования, энергии связи, плотности электронных состояний и упругих констант авторами были охарактеризованы интерметаллические соединения, возникающие в ВЭС определенного химического состава.

Атомистическое моделирование (математическое описание межатомных взаимодействий) использовано в работе⁹⁴ при количественном исследовании перехода в высокоэнтропийное состояние. Показано, что в случае высокоэнтропийного сплава (WNbMoTa) V_n на параметры его решетки, энергию связи, а также объемный модуль упругости значительно влияет концентрация ванадия.

В работе⁹⁵ с использованием методов AIMD (*ab initio* Molecular Dynamics) и CALPHAD разработан подход к прогнозированию однофазных стабильных структур в ВЭС. С помощью AIMD-моделирования исследована природа межатомных взаимодействий, а с помощью метода

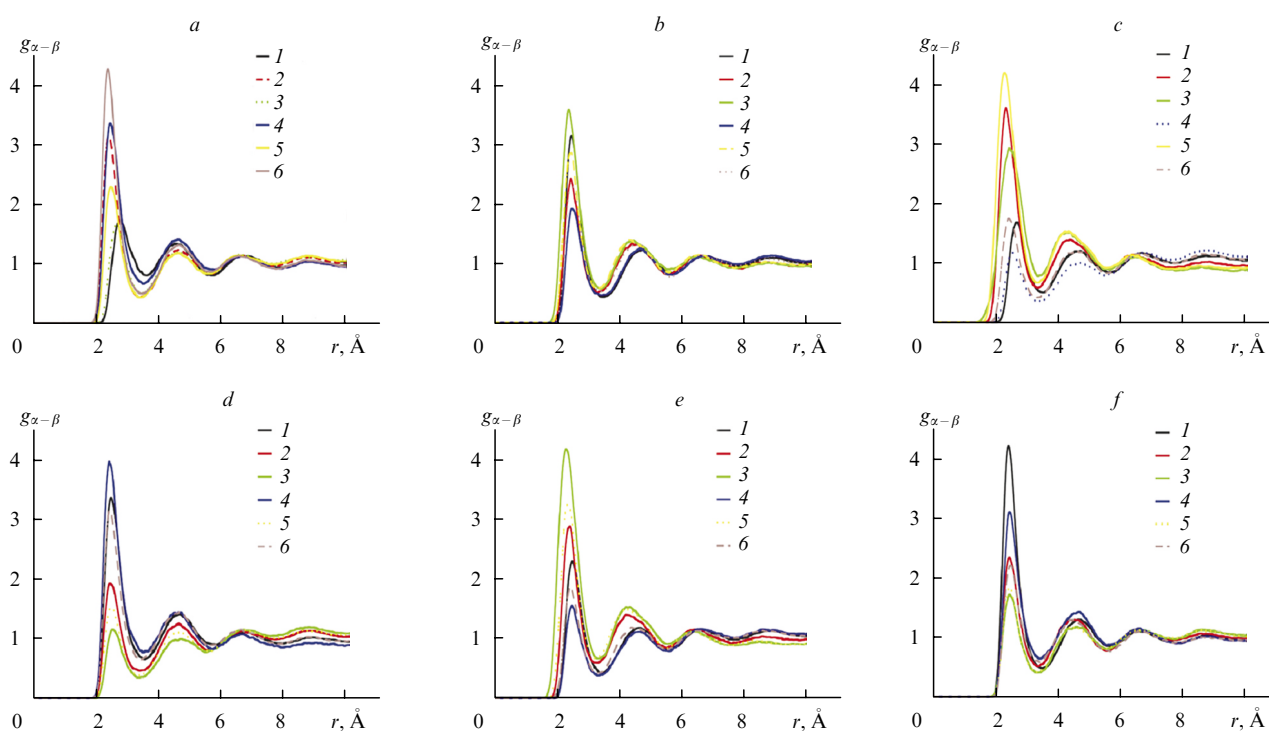


Рис. 14. Парциальные парные корреляционные функции ($g_{\alpha-\beta}$, где $\alpha-\beta$ — пары атомов), рассчитанные методом AIMD, для высокоэнтропийного сплава $\text{Al}_{1.3}\text{CoCrCuFeNi}$ при 1873 K .⁹⁵

Рисунок	Пары атомов $\alpha-\beta$					
	1	2	3	4	5	6
a	Al–Al	Al–Co	Al–Cr	Al–Cu	Al–Fe	Al–Ni
b	Co–Al	Co–Co	Co–Cr	Co–Cu	Co–Fe	Co–Ni
c	Cr–Al	Cr–Co	Cr–Cr	Cr–Cu	Cr–Fe	Cr–Ni
d	Cu–Al	Cu–Co	Cu–Cr	Cu–Cu	Cu–Fe	Cu–Ni
e	Fe–Al	Fe–Co	Fe–Cr	Fe–Cu	Fe–Fe	Fe–Ni
f	Ni–Al	Ni–Co	Ni–Cr	Ni–Cu	Ni–Fe	Ni–Ni

CALPHAD рассчитаны фазовые диаграммы. Парциальные парные корреляционные функции, найденные методом AIMD для высокоэнтропийного сплава $Al_{1.3}CoCrCuFeNi$, представлены на рис. 14. Видно, что максимальные пики парных корреляционных функций соответствуют ближайшему порядку атомных пар Al–Ni, Co–Cr и Cr–Fe в жидкости. Как следствие, во время затвердевания происходит формирование фаз NiAl (B2) (см.⁵⁸) и CrCoFe (см.⁶¹). Небольшой пик пары Cu–Cu соответствует формированию фазы, обогащенной медью, что подтверждено экспериментально.^{5, 58}

Парциальные парные корреляционные функции высокоэнтропийного сплава HfNbTaTiZr распределены более равномерно, это дает основание предположить случайное распределение атомов в узлах кристаллической решетки и, как следствие, возможность формирования однофазного твердого раствора с ОЦК-структурой. Таким образом, в отсутствие ближнего порядка и сегрегации элементов в жидкости более вероятно формирование однофазного твердого раствора.

III. Методы получения высокоэнтропийных сплавов и покрытий на их основе

Во многих работах (см., например,^{58, 67, 96–99}) особое внимание уделено исследованию взаимосвязи структуры и характеристик ВЭС в зависимости от методов и условий их получения. При анализе экспериментальных результатов обнаружена зависимость требуемых характеристик от вариации элементного состава, методов получения, изменения концентрации составляющих элементов и многих других факторов.

III.1. Методы получения высокоэнтропийных сплавов

Существует множество способов получения ВЭС: метод литья,^{36, 56, 58, 74, 96, 100–104} механическое легирование,^{70, 72, 99, 105–113} лазерное плакирование^{114–116} и др.^{117–119}

Наиболее распространенным является метод литья в комбинации с разновидностями метода плавления — дугового,^{56, 57, 96} индукционного,¹²⁰ электродугового.¹⁰⁴ В соответствии с литературными данными, при использовании литья формируются простые твердые растворы с типичной

дендритной структурой с областями сегрегации, которые присутствуют как в дендритах, так и в интердендритах.

В работе¹⁰⁰ при исследовании микроструктуры высокоэнтропийного сплава $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$ обнаружены дендритная и интердендритная (обогащенная медью) области. Согласно предположению авторов, сегрегация меди происходит за счет низкой степени ее смешения с другими составляющими элементами. Подобные результаты получены также при исследовании $Al_x(TiVCrMnFeCoNiCu)_{100-x}$,¹²¹ $Al_{0.5}CoCrCuFeNiTi_x$,¹²² $FeCoCuNiSn_x$.¹²³ Стоит отметить, что с изменением концентрации титана в интердендритной области сплава $Al_{0.5}CoCrCuFeNiTi_x$ формируются осадки игольчатой формы (иголки нанометрового размера). Сплав $FeCoCuNiSn_x$ имеет типичную дендритную кристаллическую структуру, в которой дендриты обогащены в основном железом и кобальтом, а интердендриты — медью и оловом. Увеличение концентрации олова приводит к более значительному насыщению им интердендритной области. По достижении критического значения $x \geq 0.07$ формируются наноразмерные осадки, представляющие собой интерметаллическое соединение $Cu_{81}Sn_{22}$.

Отметим, что отрицательная энтальпия смешения способствует формированию интерметаллических соединений; иными словами, при отрицательной энтальпии смешения (или более сильной энергии связи) и высокой концентрации соответствующих элементов могут формироваться различные упорядоченные структуры. Например, при исследовании эволюции микроструктуры высокоэнтропийного сплава $Al_{0.5}CoCrFeNi$ в зависимости от температуры старения (350–950°C) установлено формирование матрицы (ГЦК + ОЦК), а также каплеподобной пластинчатой и иглоподобной фракций.¹⁰¹ Каплеподобная фракция представляла собой фазу, обогащенную алюминием и никелем, это отвечало высокому химическому родству данных элементов (отрицательная энтальпия смешения). С повышением температуры старения размер каплеподобной фракции уменьшался, что, очевидно, связано с увеличением коэффициентов диффузии. Формирование интерметаллических соединений обнаружено при повышении концентрации титана в высокоэнтропийном сплаве $Al_{0.5}CoCrCuFeNiTi_x$.¹²² При $x = 1.2$ в дендритной фазе формируются CoCr и Ti_2Ni .

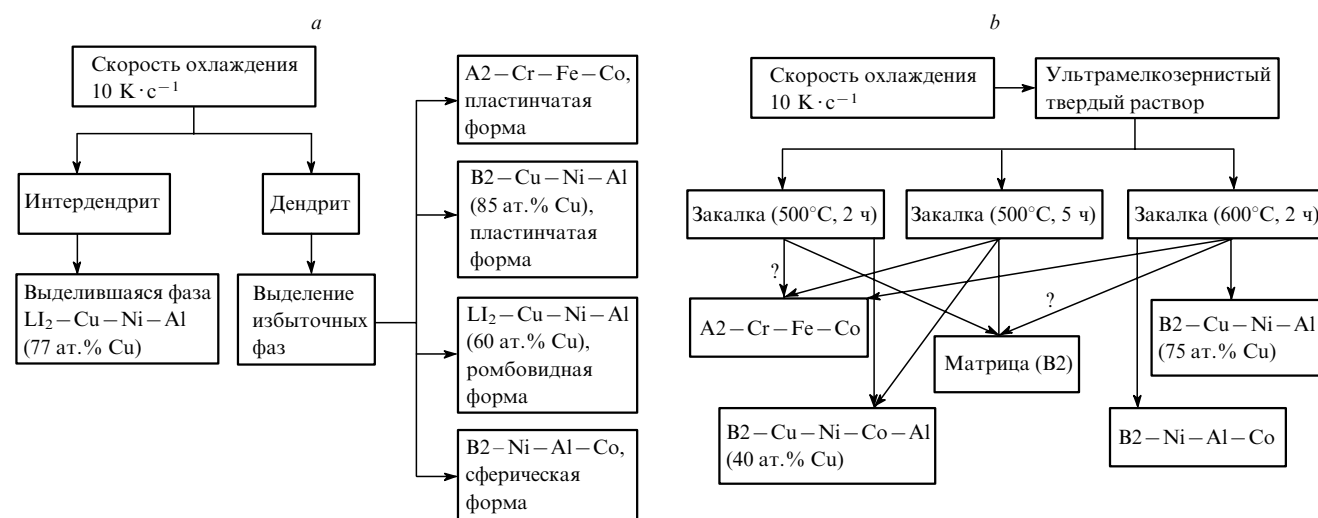


Рис. 15. Схема распада сплавов AlCrFeCoNiCu: литого (a) и после быстрой закалки из расплава (b).³⁵

Наиболее интересны и полезны исследования ВЭС, полученных различными методами, в которых проанализирована зависимость формируемой структуры от скорости кристаллизации. Достаточно подробно такие исследования проведены в работах^{35,61}. Высокоэнтропийный сплав AlCrFeCoNiCu был выплавлен в атмосфере аргона, далее его пятикратно переплавляли (для повышения химической однородности) и охлаждали со скоростью $10 \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$. Затем часть сплава подвергали быстрой закалке из расплава со скоростью охлаждения $10^6 - 10^7 \text{ K} \cdot \text{c}^{-1}$. Обнаружено следующее: при медленном охлаждении вначале формируются дендритная (ОЦК) и интердендритная (ГЦК) фазы, которые претерпевают спинодальный распад с выделением кубических фаз A2, B2, L1₂ (рис. 15,а). Данные фазы отличаются как элементарным составом, так и морфологией.

При сверхбыстрой закалке из расплава с последующей термообработкой формируется ультрамелкозернистая структура без дендритов (рис. 16). С помощью метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) установлено наличие нанодоменной сверхструктуры B2. Последующий термический отжиг приводит к образованию небольшого числа кристаллических многокомпонентных кубических фаз (как упорядоченных, так и разупорядоченных), а также к формированию ряда других особенностей структурного и фазового состояния.³⁵

Метод направленной кристаллизации Бриджмена заключается в кристаллизации материала в печи с неравномерно распределенной температурой по длине. Эволюция микроstructures ВЭС при использовании метода Бриджмена изучалась в работах^{30, 124, 125}. На микрофотографиях CoCrFeNiAl, представленных на рис. 17, четко видно, что при использовании литья формируется типичная дендритная микроstructure, а применение метода направленной кристаллизации приводит к формированию равноосных зерен. Согласно интерпретации авторов, переход от дендритной микроstructure к равноосным зернам происходит, во-первых, вследствие роста и укрупнения первичных дендритов (ввиду относительно низкой точки плавления интердендритов); во-вторых, из-за высокого соотношения градиента тем-

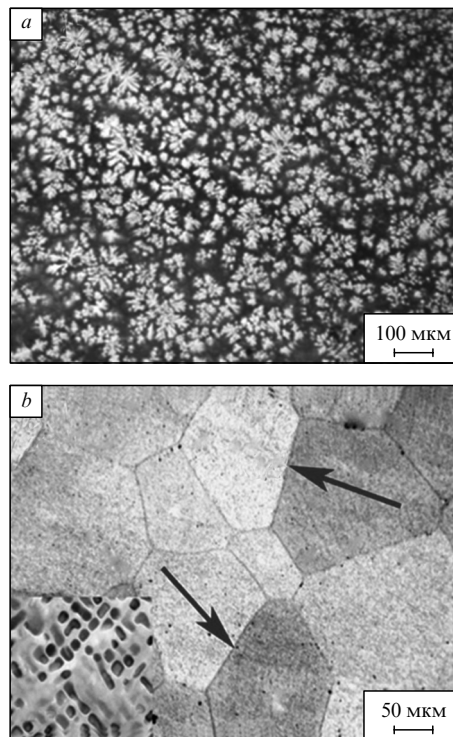


Рис. 17. Микрофотографии высокоэнтропийного сплава CoCrFeNiAl, полученного методами литья (а) и Бриджмена (b).¹²⁵ Границы зерен указаны стрелками. На вставке в нижнем левом углу рис. b — увеличенная часть зерна.

пературы и скорости роста; в-третьих, за счет остаточного теплового напряжения.¹²⁴

Еще одним распространенным методом получения ВЭС с более однородной и стабильной нанокристаллической структурой является механическое легирование. Данная технология получения сплавов заключается в использовании компонентов в виде порошков и их последующей обработке в высокоэнергетической шаровой мельнице. В мельнице происходят повторяющиеся процессы разрушения частиц порошка и холодной сварки, что позволяет получать однородный порошок.^{70, 72, 99, 109, 106–111}

ПЭМ-Изображения высокоэнтропийного порошкового сплава CoCrFeNiTiAl, полученного при разном времени измельчения, представлены на рис. 18.¹⁰⁶ Заметны выраженные процессы разрушения агломератов до более мелких частиц по мере увеличения времени измельчения. После 30-часового измельчения средний размер частицы $< 5 \text{ мкм}$. Стоит отметить, что применение 60-часового измельчения привело лишь к сглаживанию морфологии поверхности, а также к формированию сферических частиц.

В работе¹⁰⁵ экспериментально исследована эволюция микроstructure сплавов на основе Cu, Ni, Al, Co, Cr, Fe, Ti, Mo. Рентгенограммы порошков сплавов, полученных при разном времени измельчения, представлены на рис. 19. Обнаружено преимущественное формирование ГЦК-структуры. Пошаговое добавление таких элементов, как Cr, Fe, Ti и Mo, а также увеличение времени измельчения приводят к формированию аморфной фазы. Согласно трактовке авторов, такой переход связан с полной растворимостью элементов лишь при длительном измельчении (Fe — 36 ч, Cr — 60 ч). Таким образом, при продолжительном измельчении в сплавах, включающих от 4 до 8 элементов, происходит

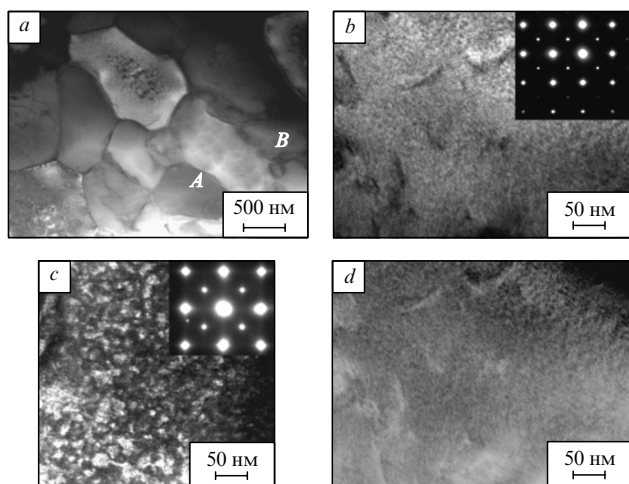


Рис. 16. Типичные светло- (a, b) и темнопольные (c, d) ПЭМ-изображения сплава AlCrFeCoNiCu после быстрой закалки из расплава.³⁵

c — область A, в рефлексе $100_{\text{B}2}$, d — область B, в рефлексе $200_{\text{B}2}$. На вставках — микроэлектроннограммы, соответствующие оси зоны отражающих плоскостей $[001]_{\text{B}2}$.

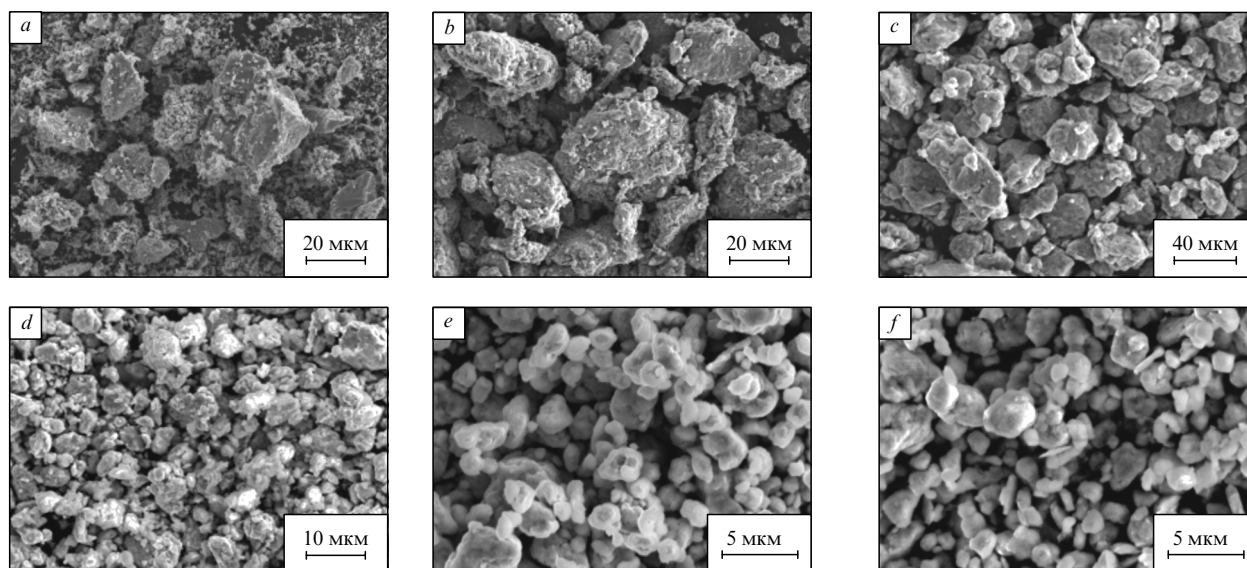


Рис. 18. ПЭМ-Изображения высокоэнтропийного порошкового сплава CoCrFeNiTiAl .¹⁰⁶ Время измельчения, ч: *a* — 0, *b* — 6, *c* — 18, *d* — 30, *e* — 60, *f* — 60 (плюс 2 ч мокрого размола).

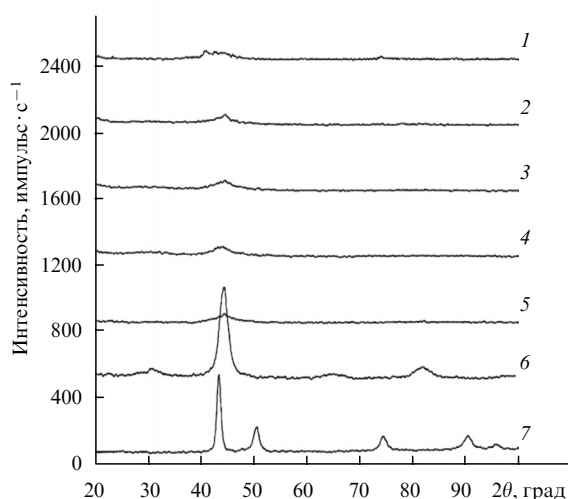


Рис. 19. Рентгенограммы порошков сплавов, полученных при продолжительности измельчения 60 (*1, 3, 5–7*) и 36 ч (*2, 4*).¹⁰⁵ *1* — $\text{Cu}_{0.5}\text{NiAlCoCrFeTiMo}$, Mo + аморфная фаза; *2* — $\text{Cu}_{0.5}\text{NiAlCoCrFeTi}$, аморфная фаза; *3* — $\text{Cu}_{0.5}\text{NiAlCoCrFe}$, аморфная фаза; *4* — $\text{Cu}_{0.5}\text{NiAlCoCr}$, аморфная фаза; *5* — $\text{Cu}_{0.5}\text{NiAlCo}$, аморфная фаза; *6* — $\text{Cu}_{0.5}\text{NiAl}$, упорядоченная ОЦК-структура; *7* — $\text{Cu}_{0.5}\text{Ni}$, ГЦК-структура.

фазовый переход от ГЦК-структуры к аморфному состоянию. Подобный переход — процесс первого рода † в формировании аморфного состояния.¹⁹⁸

† При исследовании структуры сплава, приготовленного механическим легированием в различных условиях, установлены¹⁹⁸ следующие три типа процессов, приводящих к аморфному состоянию: непрерывное уменьшение эффективного размера зерна (как следствие, происходит уширение дифракционного пика и его смещение); снижение интенсивности брегговского отражения элементов и увеличение интенсивности более широкого пика; формирование интерметаллических соединений с их дальнейшим преобразованием в однородный аморфный сплав.

В некоторых работах описана структура ВЭС, полученных нетрадиционными методами, например лазерным плакированием ($\text{Al}_2\text{CrFeNiCoCuTi}_x$ (см.¹¹⁴), $\text{Al}_2\text{CrFeCoCuTiNi}_x$ (см.¹¹⁵), AlCoCrCuFeNi (см.¹¹⁶)), селективной лазерной сваркой (ZrTiVCrFeNi (см.¹¹⁸)), термическим напылением ($\text{Ni}_x\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Cr}_y\text{Si}_z\text{AlTi}_{0.2}$ (см.¹¹⁹)). Для ВЭС, полученных методом лазерного плакирования, характерно формирование трех разных областей, состоящих из зоны плакирования, ограничивающей зоны и зоны термического влияния. Зона плакирования состоит из нанокристаллических тонких белых кристаллов,¹¹⁵ равноосных зерен и столбчатых кристаллов.¹¹⁴ При этом сплавы имеют ОЦК- или ГЦК-структуру,¹¹⁵ а также включают фазы Лавеса.¹¹⁴ Ограничивающая зона представляет собой переход (стык) между слоем плакирования и подложкой, а зона термического влияния — область, в которой подложка находится близко к ограничивающей зоне.

III.2. Методы получения нитридных покрытий на основе высокоэнтропийных сплавов

Наличие нескольких составляющих элементов в составе ВЭС позволяет получать разнообразные нитриды на их основе с требуемыми физическими и химическими свойствами, необходимыми, например, для применения в особых условиях. Нитридные покрытия на основе многокомпонентных сплавов представляют собой твердые растворы с ГЦК-структурой. За счет сильных искажений решетки и твердорастворного упрочнения можно получать нитридные покрытия с превосходными прочностными характеристиками, что значительно увеличивает диапазон областей их применения.

Одним из основных методов получения тонких пленок нитридов ВЭС является осаждение путем магнетронного распыления.^{9, 19, 27, 126–132} Используя данный метод, можно контролировать размеры, ориентацию (текстуру) зерен и наноструктуру в целом.

Отметим следующие преимущества магнетронного распыления перед другими методами:

— высокая скорость распыления при сравнительно низком напряжении (порядка 600–800 В) и использование небольшого давления газа в рабочей камере (0.5–10 Па);

- отсутствие перегрева подложки;
- малая степень загрязнения получаемых пленок;
- возможность получения равномерных по толщине пленок на сравнительно большой площади подложки.¹⁹⁹

Характерной чертой этого метода получения нитридных ВЭС является то, что сначала подготавливают мишени высокоэнтропийного сплава путем сплавления смеси (зачастую эквимольной) из необходимых металлов. Этот процесс повторяют не менее пяти раз, чтобы достичь максимально однородного распределения элементов в сплаве. Затем мишени разрезают на диски и полируют. Нитридное покрытие получают непосредственно в камере магнетрона. В качестве рабочих газов используют в основном смесь $\text{Ar} + \text{N}_2$. Условия магнетронного распыления мишени на предварительно подготовленную подложку могут быть разными — варьируют давление рабочего газа в камере, расстояние от мишени до подложки, значение потенциала на подложке. Все эти параметры влияют на качество и свойства получаемых покрытий.

При помощи метода магнетронного распыления можно также получать и карбидные пленки на основе ВЭС, используя иную по составу смесь реактивных газов, а именно $\text{Ar} + \text{CH}_4$. В остальном технологический процесс не отличается от получения нитридных покрытий.

Особенности формируемой структуры рассмотрим на примере покрытия $(\text{AlCrMnMoNiZrB}_{0.1})\text{N}$, полученного методом реактивного магнетронного распыления на постоянном токе.¹³³ Во время синтеза пленок с использованием $\text{AlCrMnMoNiZrB}_{0.1}$ -мишени отношение потоков $\text{N}_2 : \text{Ar}$ (R_N) изменялось от 0 до 1.0. Влияние парциального давления на скорость осаждения иллюстрирует рис. 20.

При высоком парциальном давлении аргона учащаются столкновения между частицами и вследствие этого теряется их энергия, которой становится недостаточно для попадания частиц на подложку. При добавлении азота парциальное давление аргона снижается и повышается скорость осаждения. Дальнейшее увеличение параметра R_N приводит к значительному уменьшению скорости осаждения за счет травления мишени. Также существенно снижается эффективность распыления ионами азота в сравнении с эффективностью распыления ионами аргона.

Дифрактограммы покрытия $(\text{AlCrMnMoNiZrB}_{0.1})\text{N}$ при разных значениях R_N представлены на рис. 21. При $R_N = 0 - 0.2$ получается аморфная пленка, что, по предположению авторов, обеспечивается высокой энтропией смешения (за счет которой усиливается взаимная растворимость металлических элементов), а также диффузией дальнего

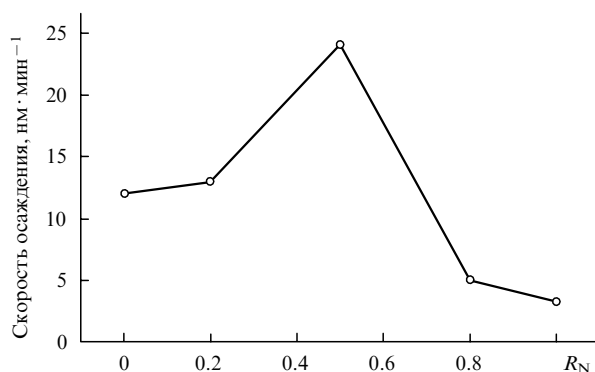


Рис. 20. Зависимость скорости осаждения пленок $(\text{AlCrMnMoNiZrB}_{0.1})\text{N}$ от параметра R_N .¹³³

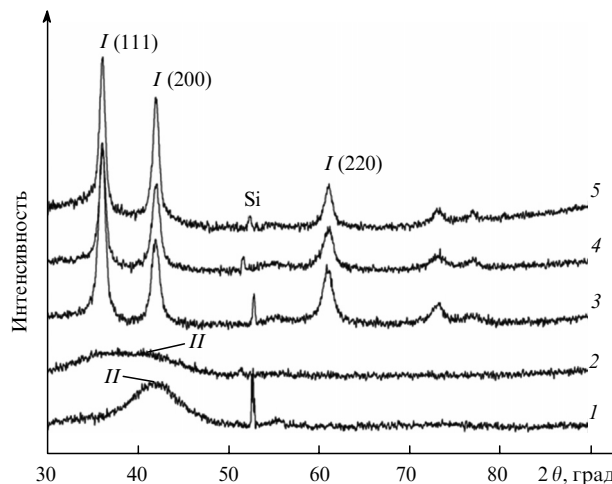


Рис. 21. Дифрактограммы пленок $(\text{AlCrMnMoNiZrB}_{0.1})\text{N}$, полученных при различных значениях параметра R_N .¹³³ $R_N = 0$ (1), 0.2 (2), 0.5 (3), 0.8 (4), 1.0 (5); I — ГЦК-фаза, II — аморфная фаза.

порядка (вследствие которой сохраняется состояние твердого раствора). При изменении R_N в интервале от 0.5 до 1 нитридные покрытия имеют простую ГЦК-структуру типа NaCl . По-видимому, подобную структуру можно рассматривать в качестве твердого раствора на основе бинарных нитридов. Отчетливо видно изменение интенсивности пиков, отвечающих различным плоскостным ориентациям. С увеличением параметра R_N возрастают пики плоскостей (200) и (220). Стоит отметить, что на формирование преобладающей кристаллографической ориентации в основном влияют кинетические ограничения (подвижность адатомов, эффекты каскадных столкновений, анизотропия поверхностных диффузионных процессов).^{200–202} Таким образом, изменение содержания азота приводит к неоднократному изменению структуры пленок от аморфной к смешанной и к кристаллической. Подобные данные получены и при исследовании нитридных покрытий $(\text{AlCrTaTiZr})\text{N}_x$,²² $(\text{TiAlCrSiV})\text{N}_x$,¹³⁴ $(\text{AlCrMoTaTiZr})\text{N}_x$,²¹ $(\text{AlCrMoTaTi})\text{N}_x$.¹³⁵

Изменение нанесенных на кремниевую подложку морфологии покрытий $(\text{AlCrMnMoNiZrB}_{0.1})\text{N}$, полученных при различных значениях R_N , иллюстрирует рис. 22. Видно, что покрытие, полученное при $R_N = 0$, состоит из многочисленных кластеров, размерами от 100 до 200 нм и имеет столбчатую структуру с микропористыми дефектами. С дальнейшим увеличением парциального давления азота характер морфологии поверхности покрытия сохраняется, при этом размер кластеров уменьшается. Так, при $R_N = 1.0$ размер кластера составляет ~ 50 нм, а столбчатая структура становится более плотной. Отчетливо заметно наличие гладкого поверхностного слоя у покрытия, полученного при $R_N = 1.0$.

Применение метода высокочастотного магнетронного распыления для получения нитридных покрытий на основе многокомпонентных сплавов показано в работе²¹ на примере $(\text{AlCrMoTaTiZr})\text{N}_x$. Исследовано влияние изменения параметра

$$R_N = \frac{\text{N}_2}{\text{Ar} + \text{N}_2}$$

на морфологические и структурные изменения покрытия (рис. 23).

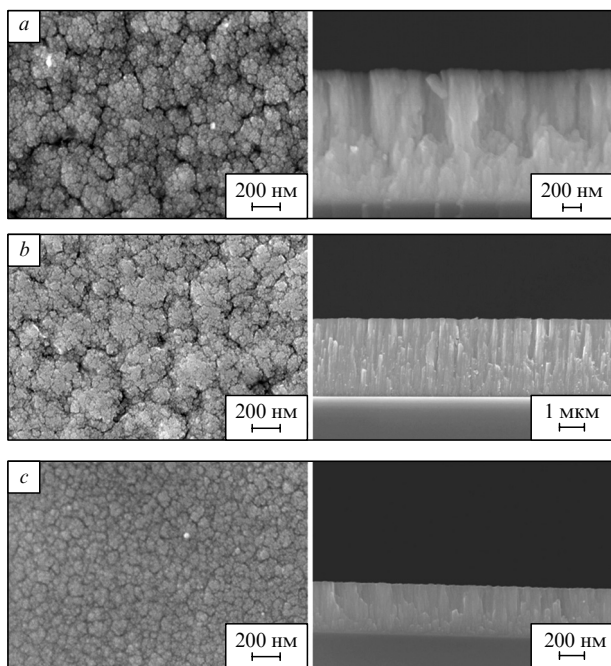


Рис. 22. Микрофотографии покрытий $(\text{AlCrMnMoNiZrB}_{0.1})\text{N}$, нанесенных на кремниевую подложку при $R_N = 0$ (a), 0.5 (b), 1.0 (c), иллюстрирующие изменение морфологии (слева) и структуры (справа).¹³³

В отсутствие азота поверхность аморфной пленки AlCrMoTaTiZr получается очень гладкой (шероховатость 0.2 нм). Увеличение параметра R_N до 0.1 привело к образованию наноразмерных граненых зерен с шероховатостью 7.8 нм. Дальнейший рост параметра R_N сопровождался последовательными изменениями морфологии от граненых зерен до структуры, состоящей из многочисленных кластеров размерами 80–150 нм, при этом шероховатость уменьшалась и достигала минимального значения 0.9 нм. Более

детальный анализ кластеров методом рентгенофазового анализа показал наличие нанозерен размерами 15–20 нм.

ПЭМ-Изображение поперечного сечения нитридного покрытия AlCrMoTaTiZr , нанесенного при $R_N = 0.5$, приведено на рис. 24. Отчетливо видно, что оно обладает столбчатой структурой с шириной столбцов 15–25 нм. Размер субзерен, определенный с помощью темнопольного изображения, составляет 10–20 нм. Выбранная область дифракции (см. вставку на рис. 24) показывает набор дифракционных колец, соответствующий плоскостям (111), (200), (220) и (311) ГЦК-структуры. Наличие разрывов в кольце с пролетом 15° указывает на существование ориентации формируемых субзерен.

В работе³⁸ при получении нитридных покрытий из многокомпонентного сплава $(\text{TiAlCrZrNb})\text{N}$ использовался метод электродугового физического осаждения из газовой среды. Одно из основных отличий этого метода от магнетронного напыления заключается в более высокой энергии напыляемых частиц. Исследования фазового состава покрытий показали, что они состоят из двух фаз — на основе ZrN и TiN , видимо, остальные металлы (Al, Cr и Nb) растворяются в указанных нитридах. Изменение условий осаждения (а именно увеличение тока на цирконий-ниобиевом катоде до 120 А) привело к формированию однофазного (на основе TiN) покрытия.

Авторы работы³⁹ для получения нитридных покрытий из высокоэнтропийного сплава TiZrHfVNb применяли метод вакуумно-дугового испарения катода. При использовании данного метода с наименьшим давлением азота формировались однофазные нетекстурованные покрытия с ГЦК-решеткой. В зависимости от потенциала смещения размер кристаллитов увеличивался от 35 до 50 нм. Постепенное повышение давления азота привело к образованию текстурованных однофазных покрытий, а увеличение отрицательного потенциала на подложке — к увеличению размеров кристаллитов.

Результаты исследований структуры и фазового состава нитридных покрытий на основе многокомпонентных сплавов представлены в табл. 2.

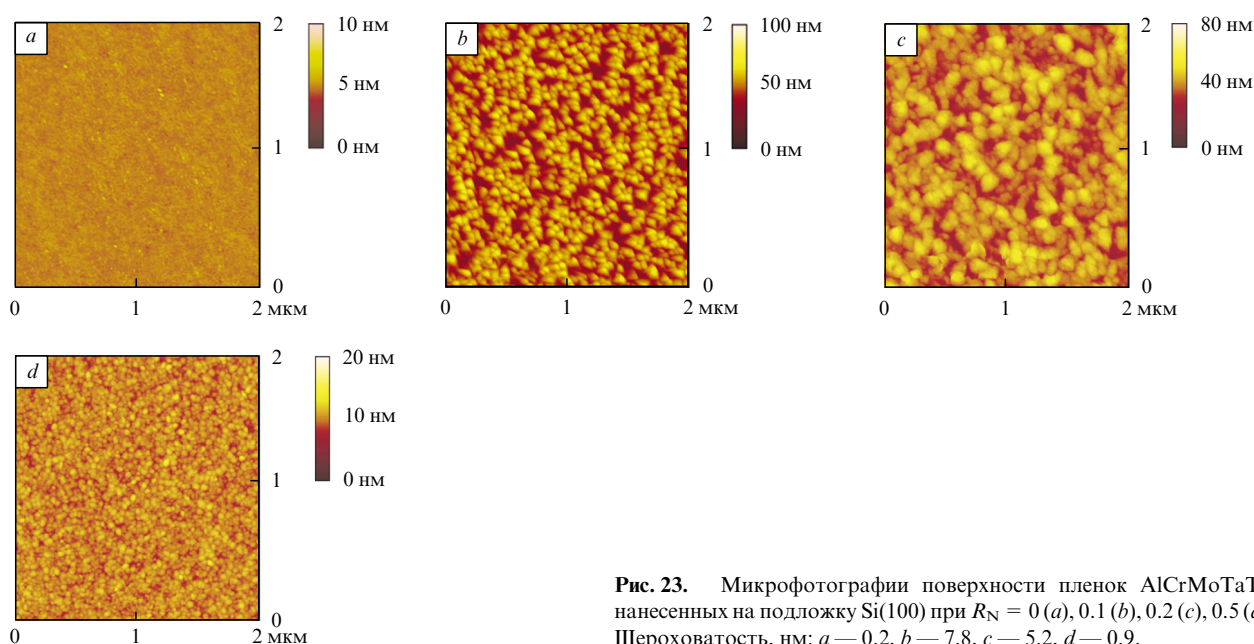


Рис. 23. Микрофотографии поверхности пленок AlCrMoTaTiZr , нанесенных на подложку $\text{Si}(100)$ при $R_N = 0$ (a), 0.1 (b), 0.2 (c), 0.5 (d).²¹ Шероховатость, нм: a — 0.2, b — 7.8, c — 5.2, d — 0.9.

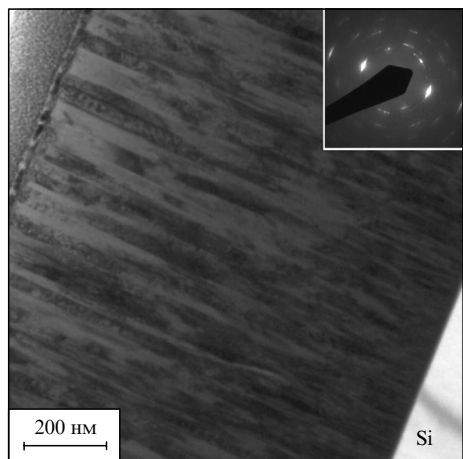


Рис. 24. ПЭМ-Изображение поперечного сечения и отдельно выбранные зоны дифракции (на вставке) пленки AlCrMoTaTiZr , полученной при $R_N = 0.5$.²¹

Таблица 2. Структура высокоэнтропийных нитридных покрытий.

Покрытие	Состояние	Ссылки
$(\text{AlCrMoSiTi})\text{N}$	Твердый раствор	27
$(\text{TiZrNbHfTa})\text{N}$	Кристаллическое (нано-кристаллы)/твердый раствор	132, 133
$(\text{AlCrTaTiZr})\text{N}$	Твердый раствор	22, 137, 142–146
$(\text{AlCrNbSiTiV})\text{N}$	То же	19, 134
$(\text{AlCrMoSiTi})\text{N}$	Аморфное/твердый раствор	136
$(\text{TiVCrZrHf})\text{N}$	Твердый раствор	138
$(\text{AlCrSiTiZr})_{100-x}\text{N}_x$	Аморфное/кристаллическое	147
$(\text{TiVCrZrTa})\text{N}$	Кристаллическое (поликристаллы)	148
$(\text{AlCrMoTaTiZr})\text{N}_x$	Твердый раствор	21
$(\text{AlCrMnMoNiZr})\text{N}_x$	То же	149
$(\text{AlCrMnMoNiZrB}_{0.1})\text{N}_x$	То же	139
$(\text{TiVCrZrAl})\text{N}$	Кристаллическое	150

Примечание. У всех покрытий в кристаллическом состоянии и в состоянии твердого раствора тип решетки ГЦК.

IV. Свойства высокоэнтропийных сплавов

IV.1. Механические свойства

Свойства ВЭС определяются их структурой и элементным составом. Так, высокоэнтропийные сплавы с ОЦК-решеткой имеют преимущественно высокую прочность и низкую пластичность, тогда как у материалов с ГЦК-решеткой низкая прочность и высокая пластичность. В качестве примера на рис. 25 представлена зависимость твердости $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ от концентрации алюминия. Видно, что фазы с ГЦК-структурой обладают низкой твердостью (120 HV). Твердость резко увеличивается при изменении x от 0.4 до 0.9. Максимальной твердостью обладает однофазный сплав с $x = 0.9$, имеющий ОЦК-структуру. По мнению авторов, увеличение относительного содержания ОЦК-фазы — главный фактор повышения твердости. Увеличение площади границ раздела фаз способствует уменьшению длины свободного пробега дислокаций в смешанной области. Незначительное снижение твер-

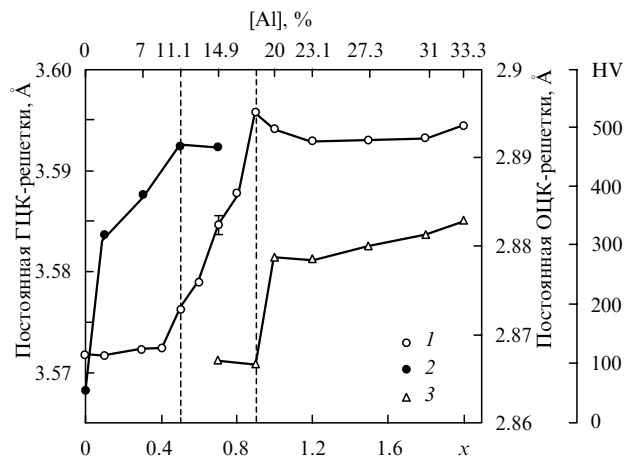


Рис. 25. Зависимости твердости (1) и параметров решеток ОЦК- (2) и ГЦК-фаз (3) сплава $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ от содержания алюминия.¹⁴⁵

дости в сплавах с $x = 1.0$, а затем ее увеличение с повышением концентрации алюминия, исходя из предположений авторов, происходят за счет изменения размера частиц в сформированной спиновальной структуре. Частицы сплавов с $x = 1.8$ и 2 по сравнению с частицами остальных сплавов меньше, что подтверждает небольшой прирост твердости. Тем не менее такие сплавы обладают относительно небольшой твердостью (500–540 HV).

Большое значение твердости получено в работе¹⁴⁶ при исследовании высокоэнтропийного сплава $\text{FeCoNiCrCuTi}_2\text{MoAlSiB}_{0.5}$. Согласно приведенным результатам, твердость и модуль упругости достигали значений 11.3 и 187.1 ГПа соответственно. Следует отметить лишь незначительное снижение твердости (12%) после отжига при 900°C.

Работы^{37, 40, 147, 148} посвящены исследованию механических свойств ВЭС при растяжении. Так, в работе⁴⁰ при изучении механических свойств высокоэнтропийного сплава AlCrCuNiFeCo , подвергнутого интенсивной пластической деформации, обнаружено улучшение его прочностных характеристик после высокотемпературной обработки (всестороннейковки) по сравнению с характеристиками этого сплава в литом состоянии при комнатной температуре. Типичные кривые напряжение–деформация для данного сплава, полученные в ходе испытаний на растяжение при различных температурах, представлены на рис. 26. Обнаружен хрупко-вязкий переход в интервалах от 700 до 800°C для литого сплава и от 600 до 700°C после термического воздействия. Стоит отметить, что при температурах выше температуры хрупко-вязкого перехода разупрочнение ковкого сплава более заметно, чем литого. Например, предел прочности уменьшается от 350 МПа при 700°C до 180 МПа при 800°C и до 44 МПа при 1000°C. Снижение прочности ковкого сплава происходит более резко: от 350 МПа при 600°C до 91 МПа при 700°C и 14 МПа при 1000°C. Любопытно, что хрупко-вязкий переход происходит при одинаковых значениях предела прочности (350 МПа) для обоих состояний.

Снижение предела прочности сплава после высокотемпературной обработки сопровождается переходом в сверхпластичное состояние (рис. 27). Видно, что литой сплав имеет область локальной деформации, при этом разрушение происходит при небольшом относительном удлинении. Кованный сплав деформируется более однородно без образования

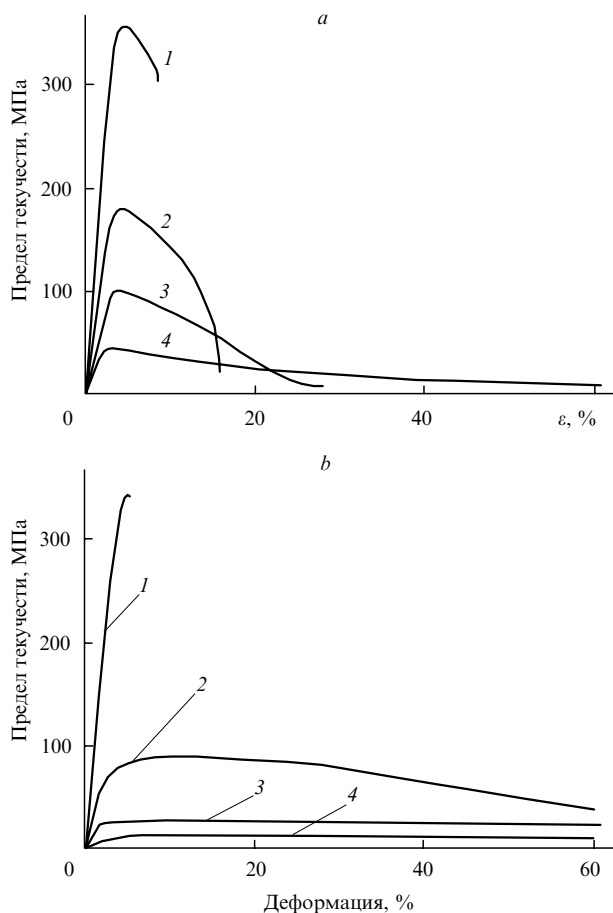


Рис. 26. Типичные кривые напряжение–деформация для литого (а) и ковального (b) высокоэнтропийного сплава AlCrCuNiFeCo, деформированного при различных температурах.⁴⁰
 а: $T = 700$ (1), 800 (2), 900 (3), 1000°C (4); б: $T = 600$ (1), 700 (2), 800 (3), 900°C (4); ε — относительное удлинение.

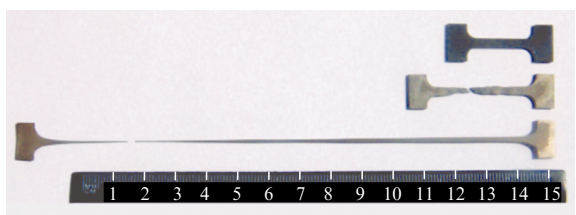


Рис. 27. Фотографии образцов после деформации при 1000°C .⁴⁰
 1 — недеформированный образец, 2 — литой сплав ($\varepsilon = 77\%$), 3 — ковальный сплав ($\varepsilon = 864\%$).

шейки и с большим относительным удлинением, что свидетельствует о его сверхпластичности.

Ниже рассмотрены наиболее интересные и любопытные, на наш взгляд, результаты многочисленных исследований механических свойств ВЭС при разных температурах. В работе¹⁴⁷ при изучении механических свойств сплавов CrMnFeCoNi и CrFeCoNi, подвергавшихся растяжению в диапазоне температур от -196 до 1000°C , выявлена их высокая пластичность при комнатной температуре. Так,

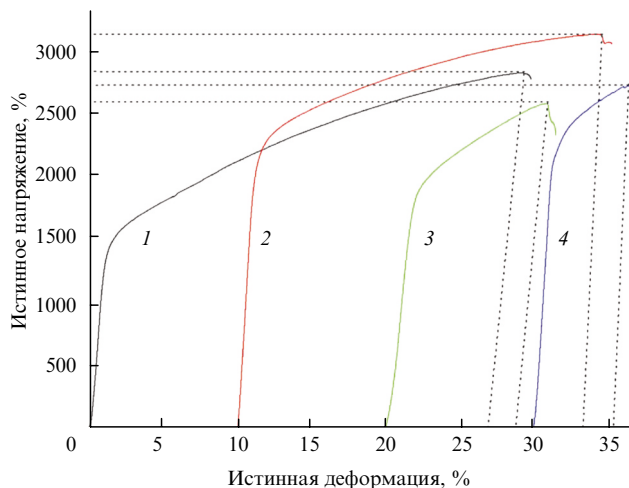


Рис. 28. Зависимости истинное напряжение–истинная деформация[‡] для высокоэнтропийного сплава AlCoCrFeNiTi_x.¹⁴⁹
 $x = 0$ (1), 0.5 (2), 1.0 (3), 1.5 (4).

пластичность и твердость при снижении температуры повышались, при этом предел прочности возрастал практически вдвое, а относительное удлинение до разрушения — в 1.5 раза (до 60%).

Превосходные механические свойства высокоэнтропийного сплава AlCoCrFeNiTi_x при комнатной температуре описаны в работе¹⁴⁹. Улучшение механических характеристик с учетом большого радиуса атома титана авторы объяснили твердорастворным упрочнением. Наилучшие механические характеристики показал сплав AlCoCrFeNiTi_{0.5}: предел текучести — 2.26 ГПа, прочность на разрыв — 3.14 ГПа, пластическая деформация — 23.3% (рис. 28).

Детальное рассмотрение механических характеристик ВЭС при низких температурах проведено в работах^{45,150}. Авторы статьи¹⁵⁰, сравнив механические свойства сплава AlCoCrFeNi при разных температурах, показали, что он обладает превосходными механическими характеристиками как при комнатной, так и при криогенной температурах. Обнаружено увеличение пределов текучести и прочности соответственно на 29.7 и 19.9% при снижении температуры от 298 до 77 К. Согласно интерпретации авторов, механические характеристики улучшаются при наличии однофазной ОЦК-структуры твердого раствора. В таком случае каждый атом рассматривается в качестве «растворенного» в кристаллической решетке. В результате взаимодействия «растворенных» атомов кристаллическая решетка деформируется и образуются локальные поля упругих напряжений. Твердорастворное упрочнение сводится к взаимодействию полей упругих напряжений дислокаций с аналогичными полями «растворенных» атомов, которое препятствует движению атомов и дислокаций. Преодоление возникающего энергетического барьера возможно за счет повышения температуры даже при недостаточном внешнем напряжении. Вероятность преодо-

[‡] Истинное (действительное) напряжение определяется отношением прилагаемой нагрузки к действительной площади поперечного сечения образца. Истинная (действительная) деформация определяется отношением силы в любой конкретной точке испытания к площади образца. При определении этих параметров используется площадь образца в данный, а не в первоначальный момент времени.

ления препятствий дислокациями (P) описывается следующим уравнением:²⁰³

$$P \propto \left(-\frac{Q - V\tau^*}{kT} \right)$$

где Q — энергетический барьер, V — активационный объем, τ^* — эффективное напряжение для преодоления препятствий дислокациями.

Очевидно, при снижении температуры до 77 К энергетический барьер возрастает, при этом затрудняется движение дислокаций. Следовательно, характеристики высокоэнтропийного сплава AlCoCrFeNi намного лучше при сверхнизких температурах, чем при комнатной. Однако, по нашему мнению, необходимы дальнейшие исследования природы этих препятствий, а также их распределения в сплавах с различным элементарным составом.

В работе¹⁵¹ для высокоэнтропийного сплава Al_{0.5}CoCrCuFeNi не только установлены превосходные усталостные характеристики (предел выносливости колебался от 540 до 945 МПа, а его отношение к пределу прочности при растяжении — от 0.402 до 0.703), но и проведено их сравнение с характеристиками традиционных сплавов, например стали, сплавов на основе Ni, Cu, Mg, объемных металлических стекол. Кривые усталости высокоэнтропийного сплава Al_{0.5}CoCrCuFeNi и различных традиционных сплавов, а также зависимости предела выносливости и коэффициента усталости от предела прочности при растяжении представлены на рис. 29 и 30. Видно, что ВЭС обладают превосходными усталостными характеристиками, и это, вероятно, в первую очередь связано с замечательными механическими свойствами при растяжении (например, с повышением предела прочности при растяжении предел выносливости увеличивается линейно (см. рис. 30,а)). Таким образом, высокоэнтропийные сплавы можно рассматривать в качестве перспективных материалов для использования в областях, где усталостные характеристики имеют важное значение. Очевидно, для более полной информативности рис. 29 и 30 необходимы дальнейшие исследования ВЭС различного элементного состава.

Работы^{46, 152} посвящены изучению механических свойств высокоэнтропийных сплавов при повышенных температурах. Свойства сплава TaNbHfZrTi исследованы в диапазоне от 296 до 1473 К.⁴⁶ Обнаружены три температурных интервала с разными механизмами деформации:

- в области 296–873 К деформационное упрочнение не зависит от температуры; наблюдаются деформация двойникованием, образование полосы сдвига (673–873 К), высокий предел текучести (929 МПа), сильное деформационное упрочнение (3360 МПа);

- при 1073 К формируются очень мелкие равноосные зерна по границам деформированных зерен, отсутствует деформация двойникованием;

- в области 1273–1473 К резко снижается деформирующее напряжение, отсутствуют трещины, во время деформации протекают процессы рекристаллизации.

Особое внимание исследователей привлекли ВЭС на основе тугоплавких элементов.^{39, 46, 47, 55, 153}

Анализ зависимостей напряжение–деформация для высокоэнтропийного сплава V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ при различных температурах (рис. 31) показал, что у него при комнатной температуре высокий предел текучести (1246 МПа) и ограниченная пластичность (1.5%). В диапазоне от комнатной температуры до 600°C сплав претерпевает

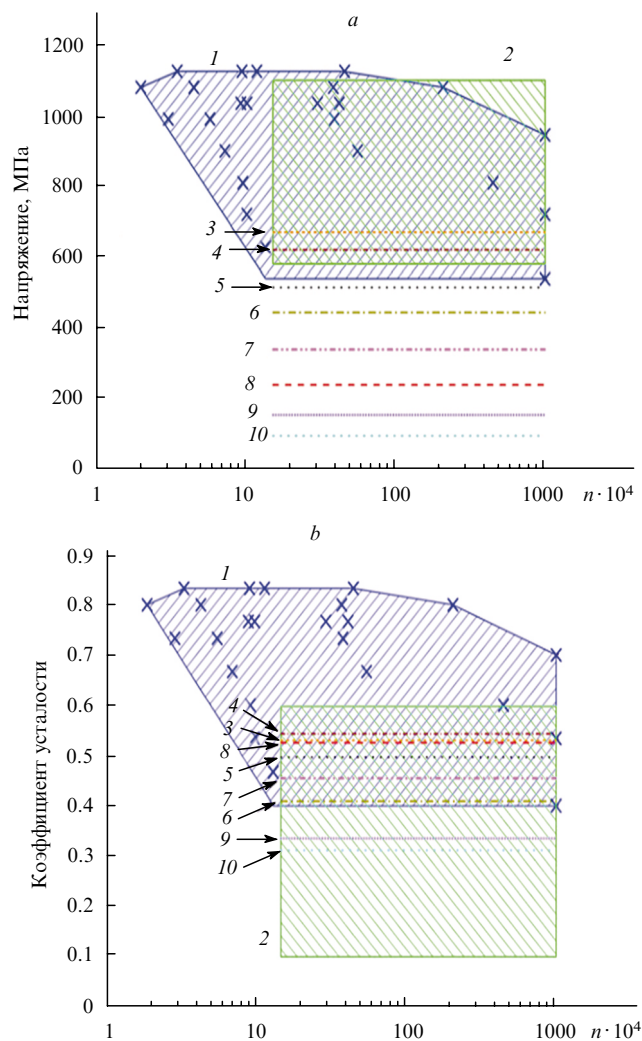


Рис. 29. Кривые усталости высокоэнтропийного сплава Al_{0.5}CoCrCuFeNi и традиционных сплавов.¹⁵¹ *a* — предел выносливости, *b* — коэффициент усталости; 1 — ВЭС, 2 — объемные металлические стекла, 3 — сталь 4340, 4 — нержавеющей сталь 15-5PH, 5 — Ti-6Al-4V, 6 — инконель 625, 7 — отожженная сталь 4340, 8 — отожженная сталь 1015, 9 — циркониевый сплав 702, 10 — алюминиевый сплав 6061; n — число циклов до разрушения.

хрупко-вязкий переход, который сопровождается снижением прочности. С дальнейшим повышением температуры предел текучести снижается от 1246 до 477 МПа. В температурном диапазоне 1400–1600°C происходит размягчение сплава. По мнению авторов, в тугоплавких высокоэнтропийных сплавах ввиду слабой диффузии элементов сильно сопротивлению высокотемпературному размягчению.

Таким образом, при рассмотрении механических свойств ВЭС установлен ряд любопытных эффектов, таких как наличие хрупко-вязкого перехода и сверхпластичного состояния, увеличение пределов прочности и текучести при низких температурах; также обнаружены высокие значения пластичности, предела текучести, прочности на разрыв при комнатной температуре, высокая удельная прочность при повышенных температурах, многообещающие усталостные характеристики.

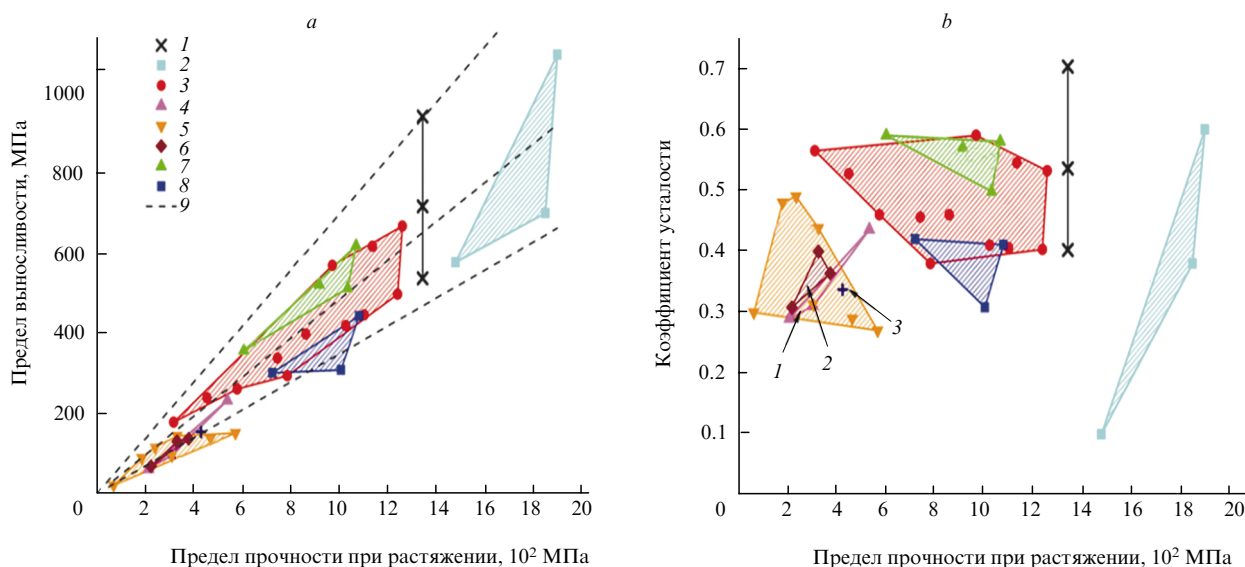


Рис. 30. Зависимости предела выносливости (*a*) и коэффициента усталости (*b*) от предела прочности при растяжении для высокоэнтропийного сплава $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$ и различных традиционных сплавов.¹⁵¹
a: 1 — ВЭС, 2 — Zr, 3 — сталь, 4 — Cu, 5 — Al, 6 — Mg, 7 — Ti, 8 — Ni, 9 — линейная аппроксимация.
b: сплавы на основе Cu (1), Mg (2), Zr (3).

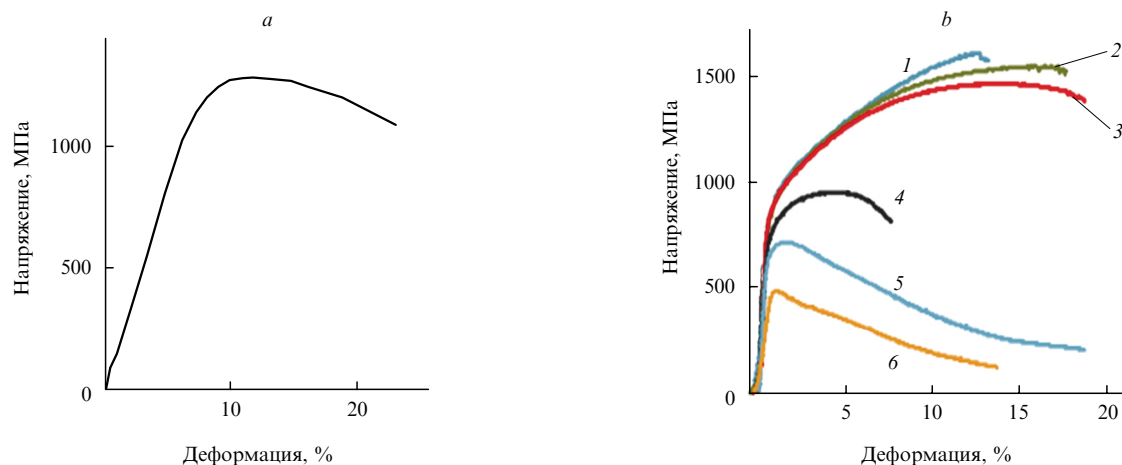


Рис. 31. Зависимости напряжение–деформация для высокоэнтропийного сплава $\text{V}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Mo}_{20}\text{Ta}_{20}\text{W}_{20}$ при различных температурах.⁵⁵
a: $T = 25^\circ\text{C}$; *b*: $T = 600$ (1), 800 (2), 1000 (3), 1200 (4), 1400 (5), 1600°C (6).

IV.2. Магнитные свойства

Особый интерес представляют работы, посвященные изучению магнитных свойств ВЭС.^{30, 49, 60, 61, 65, 154} Так, в работе⁶⁵ при исследовании микроструктуры и магнитных свойств высокоэнтропийного сплава CoCrCuFeNiTi_x в зависимости от концентрации титана обнаружено, что сплавы CoCrCuFeNi и $\text{CoCrCuFeNiTi}_{0.5}$ с ГЦК-структурой — типичные парамагнетики. С повышением концентрации титана формируется суперпарамагнитное состояние, переход к которому, согласно интерпретации авторов, происходит за счет формирования аморфной фазы с внедренными в нее наночастицами.

В работе⁶¹ исследовано влияние процессов распада формируемых фаз на магнитные свойства высокоэнтропийного сплава AlCoCrCuFeNi . Магнитные характеристики (намагниченность)

данного сплава после термического старения оказались лучше, чем того же сплава в литом состоянии (рис. 32). При этом стоит подчеркнуть, что образцы проявляют ферромагнетизм. По мнению авторов, при термическом старении за счет распада Cr–Fe-области на ферромагнитные (Fe–Co) и антиферромагнитные (Cr) домены улучшаются магнитные характеристики. При охлаждении путем разбрызгивания (распыления) появлялись магнитные характеристики, присущие магнитомягким материалам. При комнатной температуре сплав характеризовался наибольшим значением намагниченности, которое резко уменьшалось с повышением температуры.

Исследование магнитных характеристик сплава $\text{FeCoNi}(\text{AlSi})_x$ показало,⁶⁰ что намагниченность насыщения (M_s) в первую очередь зависит от химического состава сплава и с увеличением x характеризуется монотонным спадом

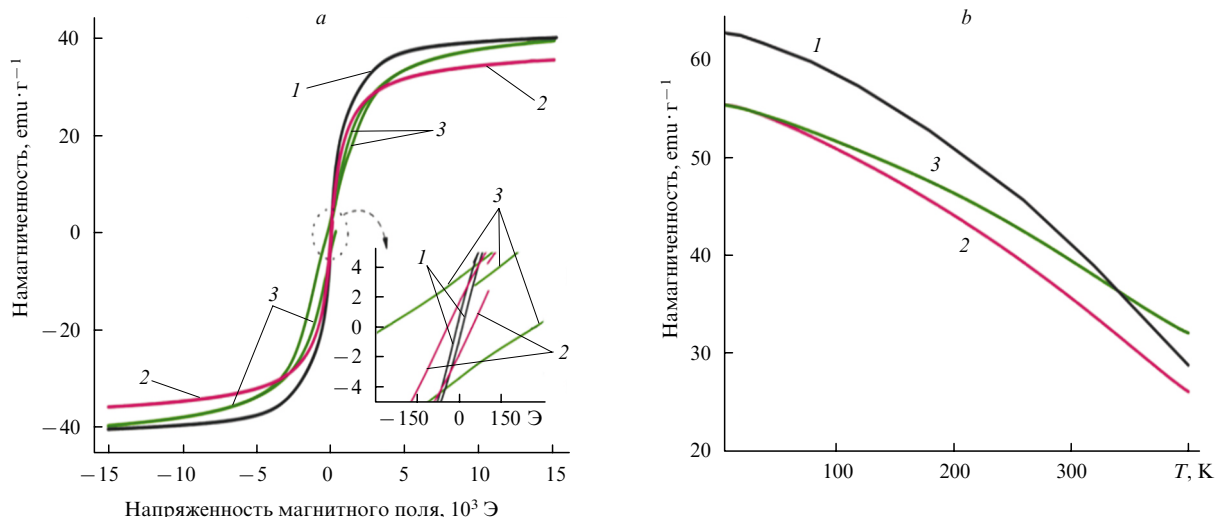


Рис. 32. Зависимости намагниченности от напряженности магнитного поля (а) и температуры (б) для высокоэнтропийного сплава AlCoCrCuFeNi .⁶¹
1 — после закалки, 2 — в литом состоянии, 3 — после термической обработки.

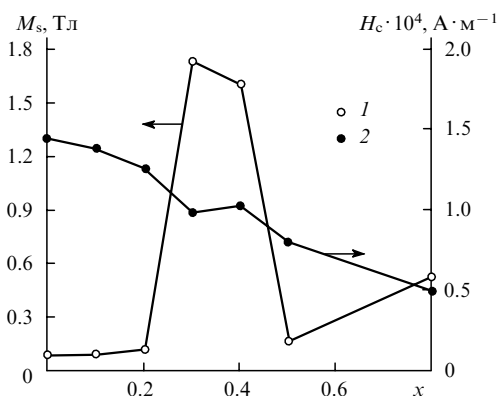


Рис. 33. Концентрационные зависимости намагниченности насыщения (1) и коэрцитивной силы (2) для высокотемпературного сплава $\text{FeCoNi}(\text{AlSi})_x$.⁶⁰

(рис. 33). Для данного сплава получены более высокие значения намагниченности насыщения ($M_s = 1.151$ Тл), чем для сплава $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ ($M_s = 0.106$ Тл),⁴⁹ что делает его более перспективным для применения в качестве магнитомягкого материала. Согласно данным, опубликованным в работе⁶⁰, низкое значение намагниченности насыщения связано с вхождением в состав сплава $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ атома хрома, который имеет антипараллельный магнитный момент по сравнению с другими элементами, а также с наличием ОЦК-решетки. Высокоэнтропийные сплавы с ГЦК-решеткой обладают высоким значением M_s , в отличие от сплавов с ОЦК-решеткой. Данная особенность обусловлена более высокой плотностью атомной упаковки в ГЦК-решетке, а также высоким содержанием ферромагнитных элементов (Fe, Co, Ni).

IV.3. Коррозионные свойства

Возможность варьирования составляющих элементов и способность формировать аморфную фазу — основные преимущества ВЭС, позволяющие получать у них хорошие механические и электрохимические характеристики. Очевидно,

проблема достижения высокой коррозионной стойкости ВЭС решается путем подбора необходимого химического состава.^{62, 64, 155–161} В работах^{62, 161} проведен комплексный анализ коррозионных характеристик сплава $\text{Cu}_{0.5}\text{NiAlCoCrFeSi}$ в сравнении с аналогичными характеристиками нержавеющей стали AISI 304.

Значения электрохимических параметров, полученные при исследовании образцов в различных средах, представлены в табл. 3. Видно, что в хлоридной и сернокислотной средах сплав $\text{Cu}_{0.5}\text{NiAlCoCrFeSi}$ проявляет более высокую

Таблица 3. Электрохимические характеристики высокоэнтропийного сплава $\text{Cu}_{0.5}\text{NiAlCoCrFeSi}$ и нержавеющей стали в дезаэрированных растворах NaCl и H_2SO_4 при комнатной температуре.⁶²

Параметр	ВЭС		Нержавеющая сталь AISI 304	
<i>Дезаэрированный раствор NaCl</i>				
Концентрация, моль·л ⁻¹	0.1	1	0.1	1
U_{cor} , В (см.а)	0.01	-0.53	-0.25	-0.59
U_d , В (см.а)	0.58	-0.25	0.46	0.17
ΔU_{pas} , В	0.45	0.16	0.71	0.62
i_{cor} , мкА·см ⁻²	0.178	3.16	1.59	4.37
r_{cor} , мм·г ⁻¹	0.0013	0.0239	0.0165	0.0454
<i>Дезаэрированный раствор H₂SO₄</i>				
Концентрация, моль·л ⁻¹	0.1	1	0.1	1
U_{cor} , В (см.а)	-0.06	-0.17	-0.05	-0.22
U_d , В (см.а)	0.11	0.09	1.12	1.06
ΔU_{pas} , В	0.12	—	1.13	0.90
i_{cor} , мкА·см ⁻²	10.7	251	50.1	501
r_{cor} , мм·г ⁻¹	0.0810	1.8996	0.5209	5.2093

Примечание. Приняты следующие обозначения: U_{cor} — потенциал коррозии, U_d — потенциал разрушения, ΔU_{pas} — потенциал пассивации, i_{cor} — плотность тока коррозии, r_{cor} — скорость коррозии.

^a Относительно нормального каломельного электрода.

коррозионную стойкость при комнатной температуре, чем нержавеющая сталь. Об этом в первую очередь свидетельствует более низкая скорость коррозии, при подсчете которой учитываются значения плотности тока коррозии, валентности ионов, плотности сплавов и др. Очевидно, лучшие значения коррозионных характеристик обеспечиваются при практическом отсутствии границ зерен в ВЭС, а также его состоянием, близким к аморфному. Однако в сплаве $\text{Cu}_{0.5}\text{NiAlCoCrFeSi}$ проявляется тенденция к разрушению отдельных участков поверхности и появлению питтингов, обусловленная более узким потенциальным диапазоном в пассивной области и меньшим потенциалом питтингообразования при разрушении пассивной пленки. Сравнение значений потенциалов разрушения (см. табл. 3) показало, что растворение пассивных пленок больше присуще ВЭС в кислотной среде.

В работе¹⁶¹ особое внимание уделено исследованию электрохимического поведения сплава $\text{Cu}_{0.5}\text{NiAlCoCrFeSi}$ при повышенных температурах. Показано, что с повышением температуры коррозионная стойкость образцов снижается. Степень снижения более значительна в 1 М растворе H_2SO_4 , чем в 1 М растворе NaCl . Стоит отметить, что ВЭС обладает более высокой коррозионной стойкостью в кислотной среде при любой температуре, чем сталь AISI 304, однако отсутствие пассивной пленки приводит к более интенсивной коррозии. В 1 М растворе NaCl при повышенной температуре ВЭС более подвержены коррозии, чем сталь AISI 304, из-за более низкой энергии активации.

Особого внимания заслуживает работа¹⁶⁰, в которой проведены исследования коррозионного поведения высокоэнтропийного сплава CuCrFeNiMn в зависимости от концентраций входящих в него элементов. Обнаружено, что хорошая коррозионная стойкость данного ВЭС обусловлена в основном концентрацией меди, степенью ее сегрегации и структурой сплава. Лучшие коррозионные характеристики, найденные у сплава $\text{CuCr}_2\text{Fe}_2\text{Ni}_2\text{Mn}_2$, очевидно, обусловлены низкой концентрацией меди (у сплава $\text{Cu}_2\text{CrFe}_2\text{NiMn}_2$ такие характеристики худшие). Согласно интерпретации авторов, негативное влияние меди обусловлено склонностью этого элемента к формированию ГЦК-структуры, при которой снижается коррозионная стойкость.

IV.4. Термическая стабильность

Отжиг существенно влияет на микроструктуру и свойства ВЭС.^{41, 51, 100, 101, 162–171} Эволюция структуры высокоэнтропийного сплава $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$ в результате термического отжига при 700, 900, 1100 °С в течение соответственно 1.5 и 20 сут рассмотрена в работе¹⁶⁵.

С увеличением времени отжига при 700 °С постепенно изменяется микроструктура: от вытянутых дендритов до полизернистой структуры (рис. 34). По результатам фазового анализа авторы предположили возможность формирования интерметаллического соединения — σ -фазы, которой, возможно, отвечают стержнеобразные выделения, обозна-

ченные стрелками на рис. 34,а–с. Более детальный анализ показал, что такие выделения могут представлять собой твердые растворы на основе CrFe и CoCr . При повышении температуры до 900 °С структура становится мелкозернистой без стержнеобразных выделений и вытянутых дендритов. Отжиг при 1100 °С привел к формированию фазового состава, схожего с фазовым составом образцов после литья, причем в отожженном образце полностью сформировалась мелкозернистая структура.

Одним из наиболее эффективных инструментов определения фазовой устойчивости состояния является фазовая диаграмма. Для оценки стабильности фаз в высокоэнтропийном сплаве $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$, формируемых в результате термического воздействия, авторы публикации¹⁶⁵ провели термодинамические расчеты (табл. 4). Было предположено, что при соответствующей температуре фазы, полученные в результате отжига, являются равновесными. Предпосылками для такого предположения стали следующие факты: во-первых, наличие равновесных фаз в определенных температурных условиях (что согласуется с экспериментальными результатами); во-вторых, процессы отжига ВЭС эквивалентны процессам закалки традиционных сплавов. Вследствие слабой диффузии в ВЭС охлаждение протекает быстро, что не позволяет завершить фазовое превращение с формированием новых фаз.

В работе¹⁶⁴ при исследовании влияния высокотемпературного отжига на микроструктуру и свойства показана высокая стойкость сплава CoCrFeNiTiAl_x к размягчению. Обнаружено повышение твердости по Виккерсу у отожженных образцов в сравнении с литыми. Изменение твердости литого и отожженного сплавов CoCrFeNiTiAl_x в зависимости от концентрации алюминия иллюстрирует рис. 35. Видно, что образцы с $x = 1.0$ проявляют максимальную твердость — 720 и 740 HV соответственно. Согласно интерпретации авторов, твердость увеличивается за счет формирования интерметаллидов, обладающих более высокой твердостью, чем традиционные сплавы, а также вследствие эффекта твердорастворного упрочнения.

Исследование зависимостей напряжения–деформация показало чрезвычайно высокие значения прочности на сжатие (2.6 ГПа) у отожженного образца с $x = 0.5$ при комнатной температуре и пластичности (13%). Дальнейшее увеличение содержания алюминия приводит к резкому снижению прочности (до 1.5 ГПа) и пластичности, т.е. высокая концентрация алюминия отрицательно сказывается на прочностных характеристиках.

V. Свойства нитридных покрытий на основе высокоэнтропийных сплавов

V.1. Механические свойства

Анализ литературных данных показал, что основными факторами, влияющими на твердость нитридных покрытий на основе многокомпонентных сплавов, являются число нитри-

Таблица 4. Фазовые составы в высокоэнтропийном сплаве $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$, наблюдаемые в экспериментах и полученные в термодинамических расчетах.¹⁶⁵

T , °С	Эксперимент	Термодинамический расчет
~ 1300–1400	Жидкость	Жидкость
1100 – ~ 1300	ГЦК + упорядоченная ГЦК	ГЦК1 + ГЦК2 + упорядоченная ГЦК
~ 800–1100	ГЦК + упорядоченная ГЦК + упорядоченная ОЦК	ГЦК1 + ГЦК2 + ОЦК + упорядоченная ОЦК
300 – ~ 800	ГЦК + упорядоченная ГЦК + упорядоченная ОЦК + σ	ГЦК1 + ГЦК2 + ОЦК + упорядоченная ОЦК + σ
0 – 300	ГЦК + упорядоченная ГЦК + упорядоченная ОЦК + ОЦК	ГЦК1 + ГЦК2 + упорядоченная ОЦК + ОЦК

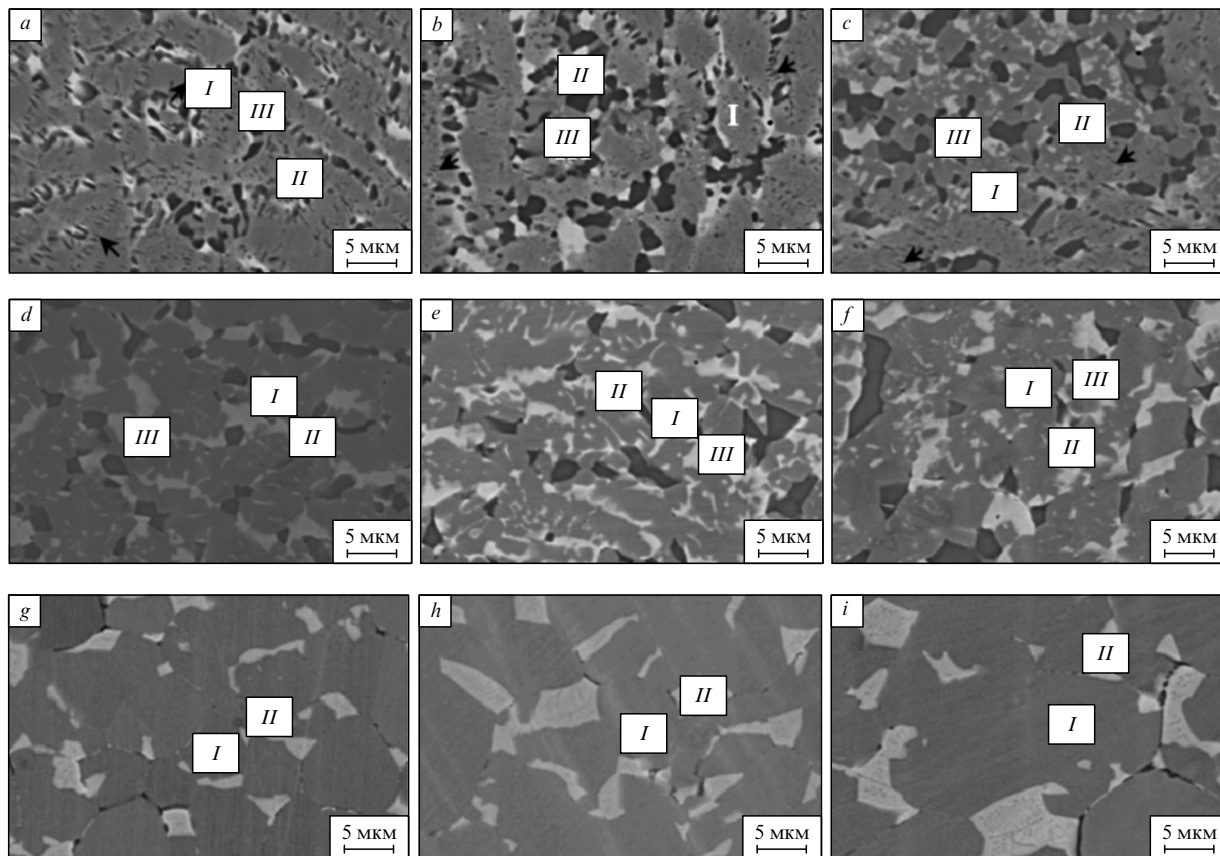


Рис. 34. Микрофотографии высокоэнтропийного сплава $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$ после термического отжига.¹⁶⁵
I–III — области с наиболее различающимся химическим составом.

Параметры отжига:

Рис.	a	b	c	d	e	f	g	h	i
T, °C	700	700	700	900	900	900	1100	1100	1100
τ, сут	1	5	20	1	5	20	1	5	20

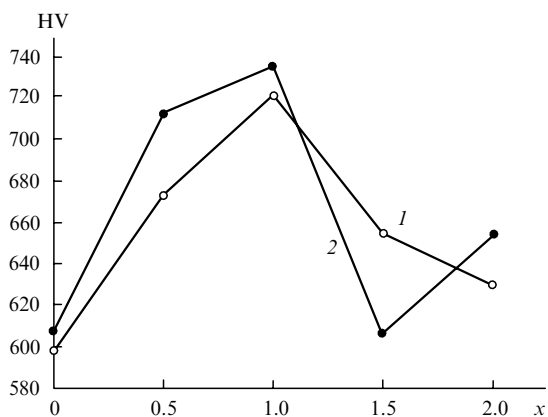


Рис. 35. Зависимости твердости по Виккерсу для литого (1) и отожженного образцов (2) высокоэнтропийного сплава CoCrFeNiTiAl_x от концентрации алюминия.¹⁶⁴

дообразующих элементов, а также условия осаждения. В работах^{84,98} при исследовании прочностных характеристик нитридных покрытий $(\text{FeCoNiCrCuAlMn})\text{N}$, $(\text{FeCoNiCrCuAl}_2)\text{N}$, $(\text{SiNiCrTiAl})\text{N}$ получены низкие значения твердости, по-видимому, из-за включения элементов, не

образующих нитридов. Значения твердости нитридных покрытий многокомпонентных сплавов представлены в табл. 5.

В работе¹²⁸ исследованы механические свойства покрытия $(\text{AlCrNbSiTiV})\text{N}$, состоящего из шести нитридообразующих элементов, в зависимости от концентрации азота в смеси инертных газов. Результаты представлены на рис. 36. Видно, что в металлическом сплаве $(\text{AlCrNbSiTiV})\text{N}_x$ ($x = 0$), осажденном при $R_N = 0$, значения модуля Юнга и твердости составляют 177 и 10.4 ГПа соответственно. Твердость таких металлических пленок обусловлена наличием аморфной фазы, которая не содержит дислокаций скольжения, а также значительными искажениями решетки, вызванными включением элементов с разными атомными радиусами. С увеличением концентрации азота прочностные характеристики покрытия существенно повышаются, в первую очередь за счет образования нитридов. При дальнейшем увеличении R_N твердость возрастает от 35 до 41 ГПа, а модуль Юнга — от 300 до 360 ГПа. Понижение механических характеристик при $R_N = 40\%$, по мнению авторов, связано с возникновением чрезмерного соотношения азота и металлических элементов,²⁰⁴ а также возможностью получения высокой плотности дефектов и даже пористого строения.

Изменение остаточных напряжений в зависимости от параметра R_N иллюстрирует рис. 37. Видно, что с повышением концентрации азота в смеси инертных газов сжимаю-

Таблица 5. Максимальные значения твердости нитридных покрытий на основе многокомпонентных сплавов.

Нитридное покрытие	Максимальная твердость, ГПа	Ссылки
(FeCoNiCrCuAlMn)N	12	172
(FeCoNiCrCuAl _{0.5})N	10	172
(SiNiCrTiAl)N	15	129
(AlCrNbSiTiV)N	41	128
(AlCrTaTiZr)N	35	18
(TiVCrZrHf)N	48	132
(AlCrMoSiTi)N	33	27
(AlMoNbSiTaTiVZr)N	37	20
(TiAlCrSiV)N	31	134
(TiVCrZrY)N	18	173
(TiAlCrZrNb)N	36	38

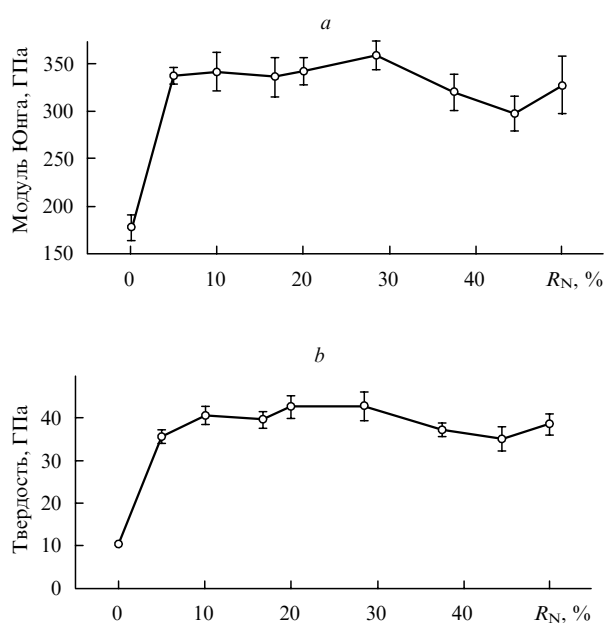


Рис. 36. Зависимости модуля Юнга (а) и твердости (б) от параметра R_N , для нитридных покрытий $(\text{AlCrNbSiTiV})\text{N}_x$, осажденных при различной скорости потока азота.¹²⁸

щие напряжения становятся постоянными, достигнув по абсолютной величине максимального значения 4.5 ГПа. Возникновение сжимающих остаточных напряжений во время осаждения тонких пленок обусловлено наличием внутренних напряжений, которые появляются в результате несоответствия параметров решеток подложки и покрытия, а также из-за ионной бомбардировки. Так как высокие остаточные напряжения стимулируют отделение покрытия от подложки, то оптимальными, по нашему мнению, можно считать покрытия, осажденные при $R_N = 10\%$ с твердостью 40 ГПа и величиной остаточных напряжений 3.2 ГПа.

Исследование механических характеристик нитридных покрытий на основе многокомпонентных сплавов, полученных методом электродугового физического осаждения из газовой среды, проведено в работах^{38,42}. Полученные авторами покрытия $(\text{TiAlCrZrNb})\text{N}$ имели высокую твердость (H), изменяющуюся в диапазоне от 26.1 до 36.6 ГПа с увеличением отрицательного потенциала смещения подложки от -80 до -120 В. При изменении напряжения смещения до

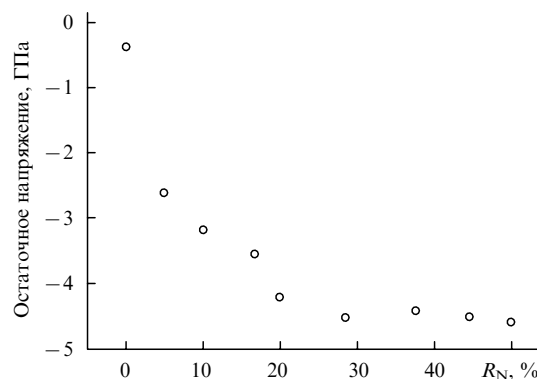


Рис. 37. Остаточные напряжения в нитридных покрытиях $(\text{AlCrNbSiTiV})\text{N}_x$, осажденных при различных потоках азота.¹²⁸

-160 В твердость покрытий уменьшалась вследствие релаксации внутренних напряжений, вызванных повышением температуры, которое обусловлено увеличением энергии напыляемых ионов. Исследования таких покрытий показали высокое значение коэффициента износостойкости (до 5.45). Авторы рассчитали параметры, по которым можно оценить индекс пластичности (H/E , где E — модуль Юнга) и сопротивление материала пластической деформации (H^3/E^2). Показано, что данные параметры коррелируют с коэффициентом износостойкости.

Влияние варьирования параметра R_N на трибологические свойства рассмотрено в работе²¹ на примере покрытия $(\text{AlCrMoTaTiZr})\text{N}_x$. Изменение коэффициента трения данного покрытия, нанесенного на твердосплавную основу при $R_N = 40$ и 50% , иллюстрирует рис. 38. После обкатки (путь трения 3–5 м) коэффициент трения быстро достигает стационарного значения, и в зависимости от значения R_N он составляет 0.74 и 0.80 соответственно. Подобные результаты получены и для покрытия $(\text{AlCrTaTiZr})\text{N}$ (см.¹⁷⁴). После теста на износ при $R_N = 40$ и 50% изношенные объемы покрытия составили $2.8 \cdot 10^{-6}$ и $2.9 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ соответственно. С учетом данных, приведенных в работе¹⁴⁰, где изношенный объем для данного покрытия найден равным $(3.7–6.5) \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, можно говорить о высокой износостойкости покрытий $(\text{AlCrMoTaTiZr})\text{N}_x$. Согласно проведенным исследованиям, это связано с присут-

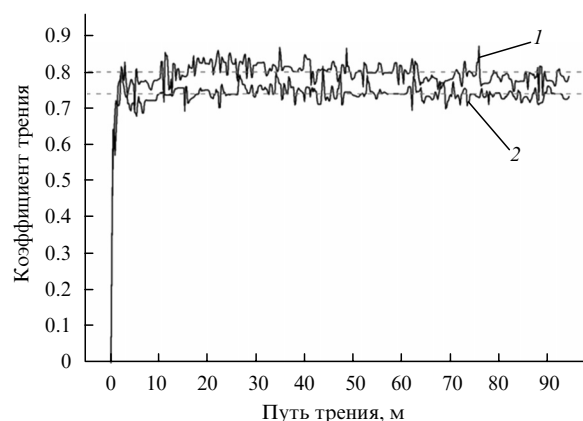


Рис. 38. Изменение коэффициента трения нитридного покрытия $(\text{AlCrMoTaTiZr})\text{N}_x$, нанесенного на твердосплавную основу при $R_N = 40$ (1) и 50% (2).²¹

ствием в составе покрытий молибдена, который уменьшает коэффициент трения и степень изнашиваемости.

К сожалению, в литературе отсутствуют данные о сверхтвердости нитридных ВЭС, которая зафиксирована, например, для таких систем, как $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$, $\text{TiN}/\text{Si}_3\text{N}_4$. Стоит отметить, что работы, касающиеся нитридных покрытий на основе ВЭС, ограничены поиском новых многокомпонентных систем и исследованием влияния различных параметров получения и обработки на их свойства. С нашей точки зрения, целесообразно для модифицирования механических и трибологических свойств использовать такой традиционный метод, как ионная имплантация, а также применять многослойные и комбинированные покрытия.^{205, 206}

V.2. Влияние отжига на микроструктуру и свойства нитридных покрытий на основе многокомпонентных сплавов

Стойкость и стабильность структуры материалов при высокотемпературном отжиге позволяют прогнозировать их свойства при высоких температурах. Публикации^{43, 175–178} посвящены исследованию изменений микроструктуры и физико-механических свойств нитридов многокомпонентных сплавов при высокотемпературном отжиге. В работах^{175, 176} на примере нитридного покрытия $(\text{TiVCrZrHf})\text{N}$, приготовленного радиочастотным магнетронным распылением, показана эволюция его структуры и свойств при отжиге в вакууме и на воздухе. Дифрактограммы покрытия при отжиге в вакууме при различных температурах представлены на рис. 39. Видно, что покрытие имеет ГЦК-структуру со случайно распределенными атомами Ti, V, Cr, Zr и Hf. Формирование стабильного твердого раствора из всех составляющих нитридов подтверждает влияние высокой энтропии смешения на образование простой кристаллической решетки. Твердый раствор с ГЦК-структурой термодинамически стабилен и не распадается даже во время отжига при 1173 К в течение двух часов. Незначительное уменьшение параметра решетки, очевидно, связано с устранением точечных дефектов, появившихся во время распыления. Обнаружено небольшое увеличение размера кристалла (от 7.4 до 12.8 нм).

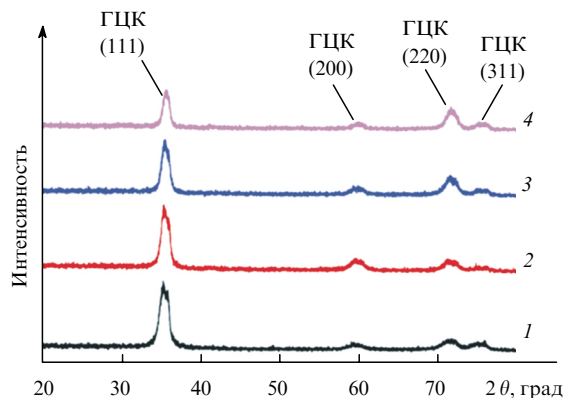


Рис. 39. Дифрактограммы покрытия $(\text{TiVCrZrHf})\text{N}$ после отжига в вакууме при различных температурах.¹⁷⁵ 1 — без отжига; $T_{\text{отж}} = 973$ (2), 1073 (3) и 1173 К (4).

Механизм, препятствующий укрупнению зерна при высокотемпературном отжиге, детально описан в работе¹⁷⁷. Отмечено, что стабильность структуры и размеров зерен обусловлена низкой энергией границ зерен (укрупнения зерен не происходит) и неинтенсивной диффузией. При существенных искажениях решетки значительно повышается свободная энергия, снижается энергия границ зерен, а следовательно, движущая сила их укрупнения. За счет высокой плотности упаковки эффективные диффузионные расстояния уменьшаются, что приводит к торможению роста зерен. Авторы не обнаружили видимых изменений микроструктуры во время отжига при 1073 К. Однако повышение температуры до 1173 К привело к образованию осадков CrSi_3 с алмазоподобной структурой. За счет взаимной диффузии атомов хрома и кремния значения механических и электрических характеристик покрытия практически не изменялись.

ПЭМ-Изображения многокомпонентного сплава $(\text{TiVCrZrHf})\text{N}$ после отжига при 1173 К в вакууме представлены на рис. 40. При температуре 1173 К аморфное твердое тело трансформируется в поликристаллическое (зона E).

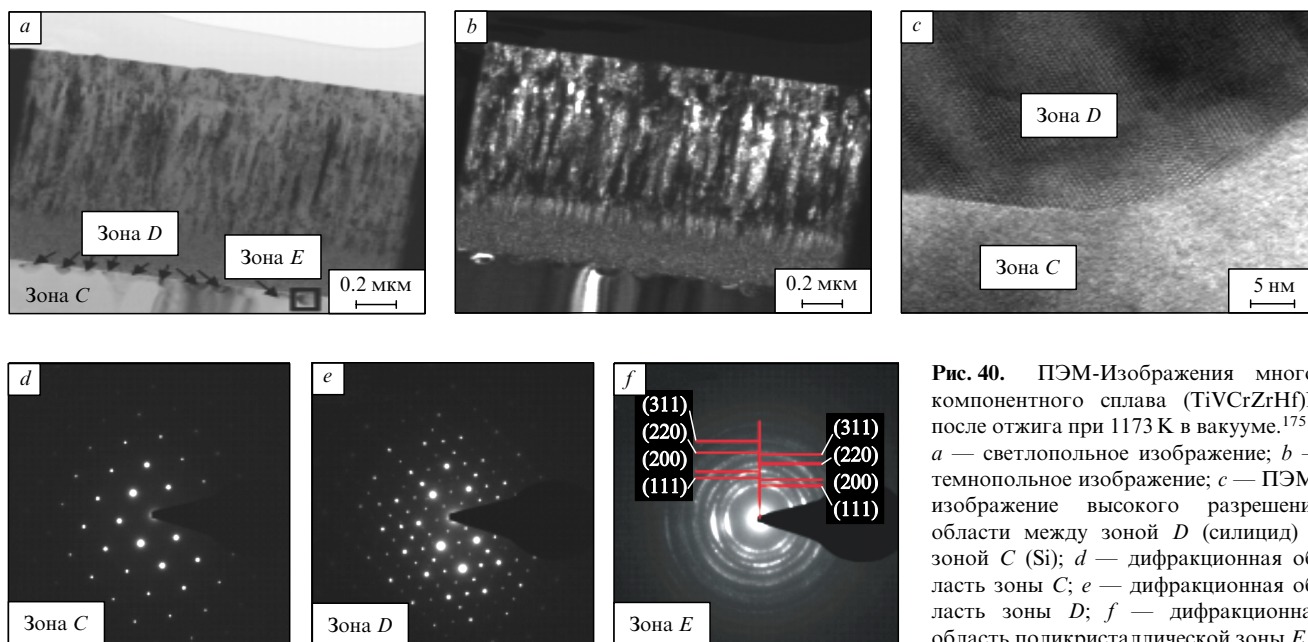


Рис. 40. ПЭМ-Изображения многокомпонентного сплава $(\text{TiVCrZrHf})\text{N}$ после отжига при 1173 К в вакууме.¹⁷⁵ a — светлопольное изображение; b — темнопольное изображение; c — ПЭМ-изображение высокого разрешения области между зоной D (силицид) и зоной C (Si); d — дифракционная область зоны C; e — дифракционная область зоны D; f — дифракционная область поликристаллической зоны E.

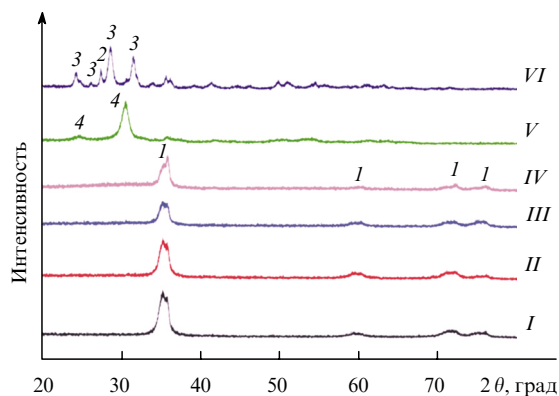


Рис. 41. Дифрактограммы покрытия (TiVCrZrHf)N после отжига на воздухе при различных температурах.¹⁷⁶
 1 — ГЦК-структура, 2 — TiO₂, 3 — ZrO₂, 4 — ZrTiO₄; I — без отжига; T_{отж} = 300 (II), 400 (III), 500 (IV), 600 (V), 700°С (VI).

Стоит отметить, что дифракция зоны *E* показывает наличие двух ГЦК-фаз, растворение которых возможно при значительно более высокой температуре. Также было обнаружено множество кристаллических выделений на границе подложка/покрытие. Согласно анализу данных, полученных методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, такие выделения включали хром и кремний в соотношении 3 : 1. Межфазный слой, по-видимому, состоял из метастабильной фазы — силицида CrSi₃. Согласно интерпретации авторов, одной из возможных причин формирования такого слоя является различие энтальпий образования нитридов и силицидов составляющих элементов.

Дифрактограммы нитридного покрытия (TiVCrZrHf)N после отжига на воздухе представлены на рис. 41. Обнаружено отсутствие пиков, отвечающих оксидам, даже при температуре отжига 500°С. Однако по достижении 600°С покрытие полностью окисляется, при этом появляются

пики, соответствующие гексагональной фазе ZrTiO₄.[§] Дальнейшее повышение температуры до 700°С привело к распаду ZrTiO₄ на моноклинный диоксид циркония и диоксид титана со структурой рутила. Согласно полученным результатам, образование таких фаз связано с разной склонностью каждого из элементов образовывать из нитрида оксид. С учетом этого очевидно, что TiN, ZrN и HfN имеют более выраженную тенденцию к окислению.

ПЭМ-Изображения шлифа покрытия (TiVCrZrHf)N после отжига при 400°С представлены на рис. 42. Видно, что на его поверхности формируется оксидный слой толщиной ~95 нм с пустотами и порами. Результаты дифракционного анализа свидетельствуют о том, что оксидный слой представляет собой аморфную фазу (см. рис. 42, *f*). Других структурных изменений зафиксировано не было. Образование пор и пустот в оксидном слое авторы объяснили «освобождением» азота и большим объемным расширением во время окисления. Примечательно, что оксидный слой, примыкающий к нитриднему слою, сохраняет некоторое количество нитридных кристаллитов (см. рис. 42, *g*). Подобное наблюдается и для покрытия (TiVCrZrHf)N после отжига при 500°С (см. рис. 6, *d* в работе¹⁷⁶). Это свидетельствует о том, что окисление контролируется диффузионными процессами. Повышение температуры отжига сопровождается увеличением толщины оксидного слоя и его пористости, что обусловлено не только объемным расширением, о котором упоминалось выше, но и различием коэффициентов термического расширения оксидного и нитридного слоев, которые даже после отжига при 600°С сохраняются вблизи подложки (рис. 43, *a* и *d*).

§ По мнению авторов, в работе¹⁷⁶ неправильно идентифицирован тип решетки: вместо ГЦК- должна быть ОЦК-структура. Также стоит отметить, что при достижении температуры 600°С появляются пики, соответствующие тетрагональной (а не гексагональной) фазе ZrTiO₄.

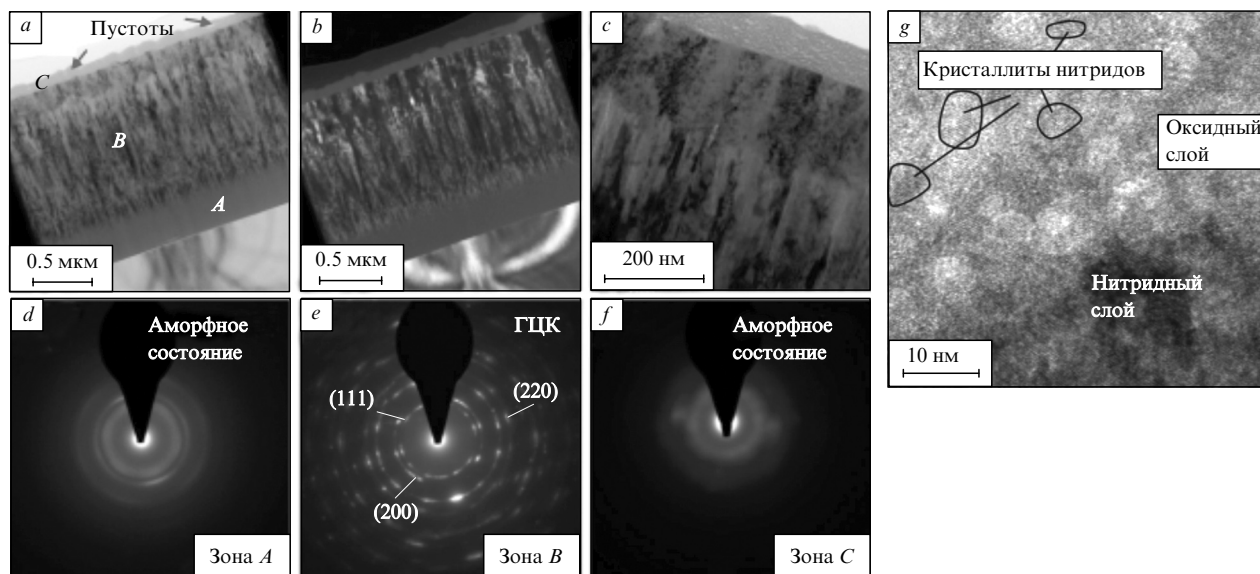


Рис. 42. ПЭМ-Изображения шлифа покрытия (TiVCrZrHf)N после отжига при температуре 400°С на воздухе.¹⁷⁶
a — светлопольное изображение, *b* — темнопольное изображение, *c* — ПЭМ-изображение с большим увеличением, *d* — дифракционные кольца зоны *A*, *e* — дифракционные кольца зоны *B*, *f* — дифракционные кольца зоны *C*, *g* — изображение кристаллической решетки, полученные методом ПЭМ высокого разрешения.

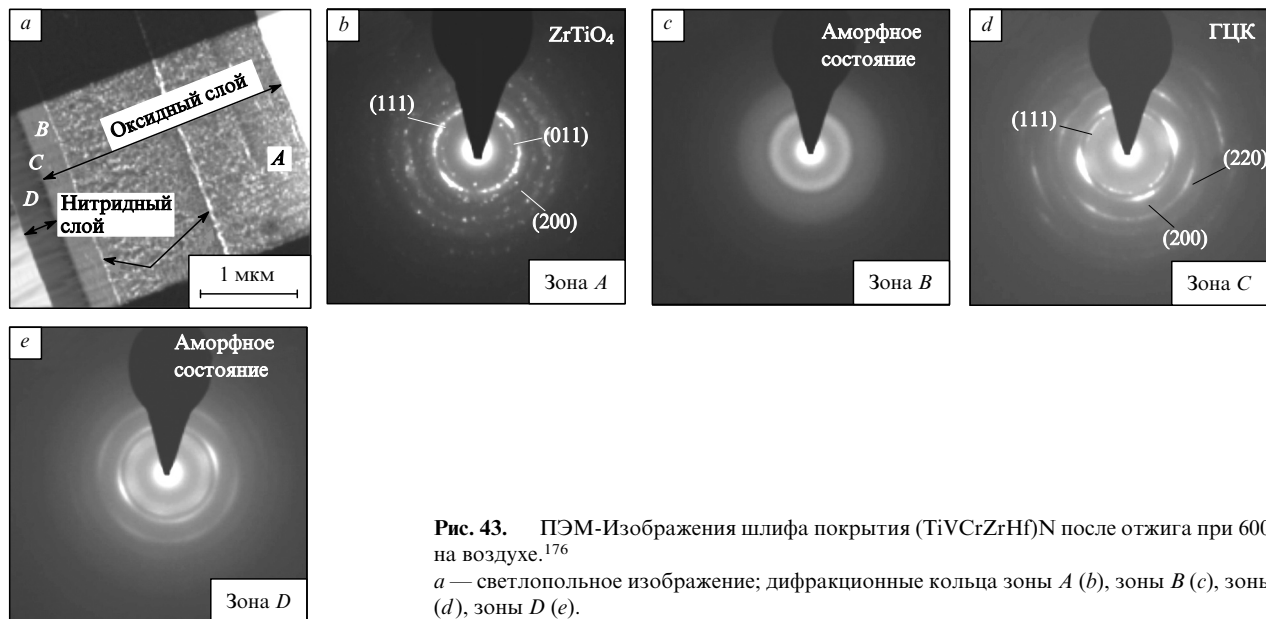


Рис. 43. ПЭМ-Изображения шлифа покрытия $(\text{TiVCrZrHf})\text{N}$ после отжига при 600°C на воздухе.¹⁷⁶

a — светлопольное изображение; дифракционные кольца зоны *A* (*b*), зоны *B* (*c*), зоны *C* (*d*), зоны *D* (*e*).

Дифракционный анализ зоны *A* (рис. 43,*b*) показал наличие пиков от плоскостей (011), (111) и (200), которые свидетельствуют о формировании оксида ZrTiO_4 , что подтверждено результатами исследования кристаллической структуры покрытия (см. рис. 41), однако при этом основным направлением роста кристаллитов нитридов остается плоскость (111).

Отжиг при 700°C приводит к полному окисдению покрытия, толщина которого после отжига составила 3160 нм (см. рис. 3,*f* в работе¹⁷⁶). Стойкость к окисждению $(\text{TiVCrZrHf})\text{N}$ снижается уже при температуре отжига 600°C .

Зависимости твердости и модуля Юнга от температуры отжига представлены на рис. 44. При температуре отжига до 300°C не выявлено изменений механических характеристик образцов, однако при дальнейшем повышении температуры обнаружено резкое снижение прочностных характеристик. По достижении 600°C (и выше) твердость достигает минимального значения 2.5 ГПа ввиду полного окисления. Очевидно, пагубным влиянием окисления обусловлены более низкие значения механических характеристик оксидов по

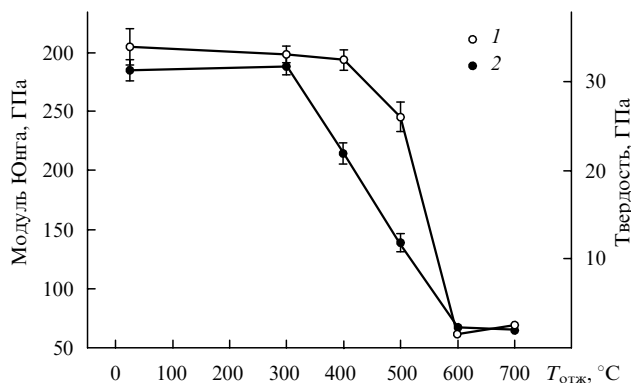


Рис. 44. Зависимости твердости (1) и модуля Юнга (2) нитридного покрытия $(\text{TiVCrZrHf})\text{N}$ после отжига на воздухе при различных температурах.¹⁷⁶

сравнению с характеристиками нитридов, а также наличие толстого оксидного слоя на поверхности.

В работе¹⁷⁸ показана высокая термическая стойкость к окислению нитридных покрытий $(\text{Al}_{23.1}\text{Cr}_{30.8}\text{Nb}_{7.7}\text{Si}_{7.7}\cdot\text{Ti}_{30.7})_{50}\text{N}_{50}$ и $(\text{Al}_{29.1}\text{Cr}_{30.8}\text{Nb}_{11.2}\text{Si}_{7.7}\text{Ti}_{21.2})_{50}\text{N}_{50}$ после отжига при температуре 900°C на воздухе. Покрытия осаждали при высоком потенциале смещения, это сделало их структуру более компактной. Авторы утверждают, что толщины сформированных оксидных пленок на поверхности образцов составили соответственно 100 ± 12 и $80 \pm 7\text{ нм}$; это указывает на их высокую стойкость к окислению. Высокая стойкость к окислению (термоокислительная стабильность), по мнению авторов, обусловлена в первую очередь плотной структурой без каналов, по которым может транспортироваться кислород.

В работе⁴³ исследовано влияние температуры отжига высокоэнтропийных нитридных сплавов $(\text{TiZrHfVNb})\text{N}$ на изменение концентрационных профилей дефектов по глубине покрытий. Данные покрытия были получены методом вакуумно-дугового осаждения на подложку при отрицательном потенциале смещения в интервале от -100 до -200 В и значениях давления рабочей атмосферы $0.7, 0.3, 0.1$ и $4 \cdot 10^{-2}\text{ Па}$; длительность отжига составляла 30 мин в печи при 600°C и давлении остаточной атмосферы 100 Па . Результаты исследования элементного состава свидетельствуют об уменьшении концентрации азота в покрытии при снижении давления газов в рабочей камере и о незначительном изменении концентрации остальных элементов.

Известно, что метод аннигиляции позитронов — наиболее эффективный, чувствительный и надежный при исследовании свободных объемов в нанокристаллических материалах. С помощью аннигиляционной спектроскопии были получены значения параметра S (характеризующего концентрацию дефектов) по глубине покрытия (рис. 45). Видно, что концентрационные профили дефектов значительно расширяются в зависимости от режима осаждения. Для первой серии образцов (см. рис. 45,*a*) значение параметра S после отжига в основном уменьшается, однако с увеличением энергии позитронов наблюдалось его незначительное увеличение. Для образцов второй серии (см. рис. 45,*b*) ситуация иная. Перед отжигом концентрация дефектов в покрытии

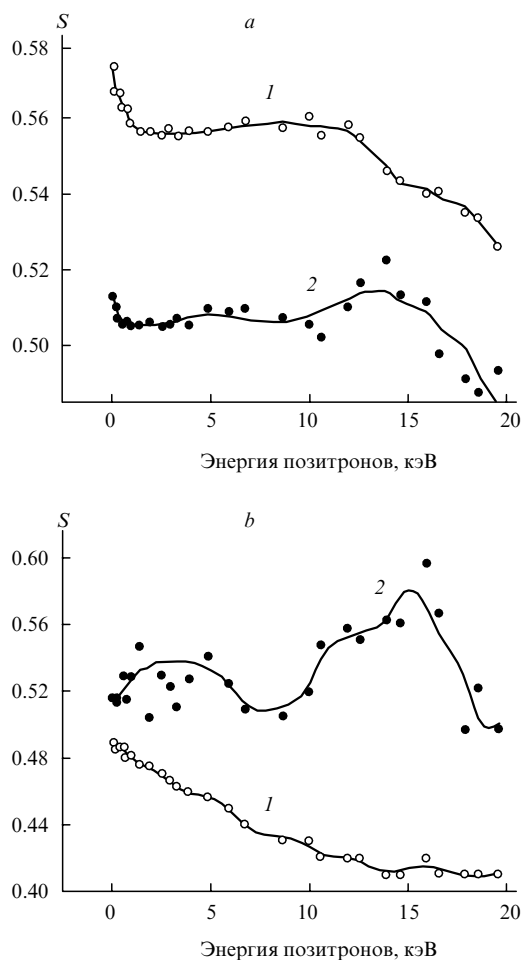


Рис. 45. Зависимости параметра S доплеровского уширения аннигиляционного пика, измеренного по глубине покрытия (TiZrHfVNb)N после осаждения (1) и после отжига при 600°C и 100 Па (2).⁴³
a — потенциал смещения –200 В, давление рабочей атмосферы 0.7 Па; *b* — потенциал смещения –100 В, давление рабочей атмосферы 0.1 Па.

минимальная ($S \approx 0.49$). После отжига его значение в области приповерхностного слоя покрытия возрастает (до 0.53), а после увеличения глубины анализа достигает 0.59. По мнению авторов, увеличение параметра S в области приповерхностного слоя связано с образованием оксидной пленки, а его максимальное значение обусловлено процессами спинодальной сегрегации и формирования новых фаз по границам нанозерен.

Заметим, что рост зерен при отжиге является наиболее очевидным механизмом структурной релаксации. При сегрегации азота по границам зерен рост нанокристаллов притормаживается. Согласно вычислениям, проведенным в работе⁴³, размер нанозерен для образцов первой серии составил 55–58 нм и практически не менялся после отжига. Очевидно, уменьшение параметра S (см. рис. 45,*a*) может быть связано с отжигом вакансий.

Таким образом, показаны влияние миграции дефектов в процессе отжига на торможение роста нанокристаллитов при повышении температуры отжига и возможность изменять термическую стабильность, варьируя условия осаждения.

VI. Влияние условий осаждения на микроструктуру и свойства нитридных покрытий на основе высокоэнтропийных сплавов

VI.1. Изменение температуры подложки при осаждении

Формирование покрытия — сложный процесс, зависящий в первую очередь от энергии ионов, осаждаемых из паровой фазы. Очевидно, температура подложки должна влиять на подвижность и взаимодействие между осаждаемыми ионами, от которых зависят микроструктура, стехиометрия покрытия и в итоге его свойства.

В работе¹³² представлены результаты исследования влияния температуры подложки на структуру и механические свойства нитридного покрытия (TiVCrZrHf)N. В качестве контролирующего параметра при осаждении была выбрана температура, которую варьировали в диапазоне от 23 до 450°C. Показано, что при 450°C концентрация азота снижается и достигает 40 ат.%. По мнению авторов, содержание азота уменьшается вследствие повышения скорости его десорбции с поверхности пленки. Учитывая более высокую подвижность атомов при повышении температуры подложки, несложно заключить, что при этом зерна должны расти. Однако в данной работе размер зерна по достижении 250°C резко уменьшался, очевидно, в результате десорбции атомов азота. Отсутствие атомов азота может привести к возникновению дефектов и искажениям решетки, что, в свою очередь, препятствует росту зерна. При дальнейшем повышении температуры размеры зерна увеличивались.

Исследования микроструктурных изменений в зависимости от температуры связаны в первую очередь с диффузионными процессами. Очевидно, их интенсификация способствует заполнению пор и, соответственно, сглаживанию поверхности, а также уплотнению структуры. Исследование механических характеристик показало, что покрытие обладало экстремально высокой твердостью (48 ГПа). Высокая твердость обусловлена образованием плотной структуры, а именно увеличением объемной доли границ раздела (границ зерен, тройных стыков), когда движение дислокаций затруднено. Подобные результаты получены и в работах^{18,27} на примерах нитридных покрытий (AlCrMoSiTi)N и (AlCrTaTiZr)N.

VI.2. Изменение потенциала смещения подложки во время осаждения

Потенциал смещения подложки — параметр, влияющий на химический состав, микроструктуру и свойства покрытия.²⁰⁷ Работа¹⁷⁴ посвящена исследованию изменений структуры и свойств нитридного покрытия (AlCrTaTiZr)N при разных потенциалах смещения подложки. Незначительные вариации химического состава с увеличением потенциала смещения авторы объяснили повторным распылением более легких атомов (например, азота и алюминия).

Дифрактограммы покрытия при разных потенциалах смещения представлены на рис. 46. Все пики соответствуют ГЦК-решетке типа NaCl. Обнаружен сдвиг рентгеновских пиков в сторону меньших углов с увеличением по абсолютной величине потенциала смещения подложки. Возрастание параметра решетки связано с замещением атомов алюминия элементами с большим атомным радиусом. Из рентгенограммы видно изменение ориентаций кристаллографических плоскостей (см. интенсивный пик, соответствующий плоскости (111)) при максимальном потенциале смещения. Такая

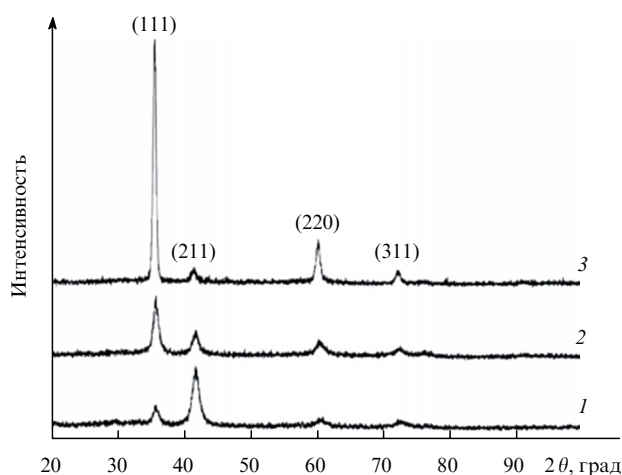


Рис. 46. Дифрактограммы покрытий (AlCrTaTiZr)N при потенциалах смещения подложки 0 (1), –50 (2) и –150 В (3).¹⁷⁴

ориентация реализуется за счет более низкой поверхностной и деформационной энергий в плоскости (111). Использование разных потенциалов смещения подложки приводит к устранению микропустот и формированию плотной столбчатой микроструктуры.

В работе²⁷ исследованы механические характеристики нитридного покрытия (AlCrMoSiTi)N. Показано, что максимальная твердость достигается при потенциале смещения –100 В (см. рис. 47,а). Несмотря на то что покрытия, нанесенные при низком потенциале смещения, обладают меньшим сжимающим напряжением, чем покрытия, полученные при высоком потенциале, твердость таких покрытий одинакова. По мнению авторов, это обусловлено наличием в зернах больших размеров незначительного сжимающего напряжения. Судя по отношению твердости к модулю Юнга (индексу пластичности), такие покрытия можно применять в условиях износа.²⁰⁸

Влияние потенциала смещения на коррозию нитридного покрытия (AlCrSiTiZr)N исследовано в работе¹⁴¹. Значения основных электрохимических параметров приведены в табл. 6. При потенциале смещения –100 В плотность коррозионного тока при использовании алюминиевого сплава 6061 уменьшается до $3.0 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$, а при использовании малоуглеродистой стали плотность тока уменьшается до $3.1 \text{ мкА} \cdot \text{см}^{-2}$. Видно благоприятное влияние потенциала смещения на коррозионную стойкость этого сплава и стали по сравнению с коррозионной стойкостью покрытий, нанесенных при 0 В, а также нержавеющей стали 304. Изменение электрохимических параметров авторы объяснили уплотнением структуры, вызванным применением потенциала смещения, т.е. влиянием радиационного фактора.

Таблица 6. Электрохимические параметры покрытия (AlCrSiTiZr)N, нанесенного на разные подложки при различных потенциалах смещения в 0.1 М растворе H_2SO_4 .¹⁴¹

	Алюминиевый сплав 6061			Малоуглеродистая сталь			Нержавеющая сталь 304
	без покрытия	0 В	–100 В	без покрытия	0 В	–100 В	
$i_{\text{кор}}$, $\text{мкА} \cdot \text{см}^{-2}$	29.1	17.3	3.0	90.4	7.7	3.1	19.1
$U_{\text{кор}}$, мВ	–424	–353	–336	–279	–367	–292	–116

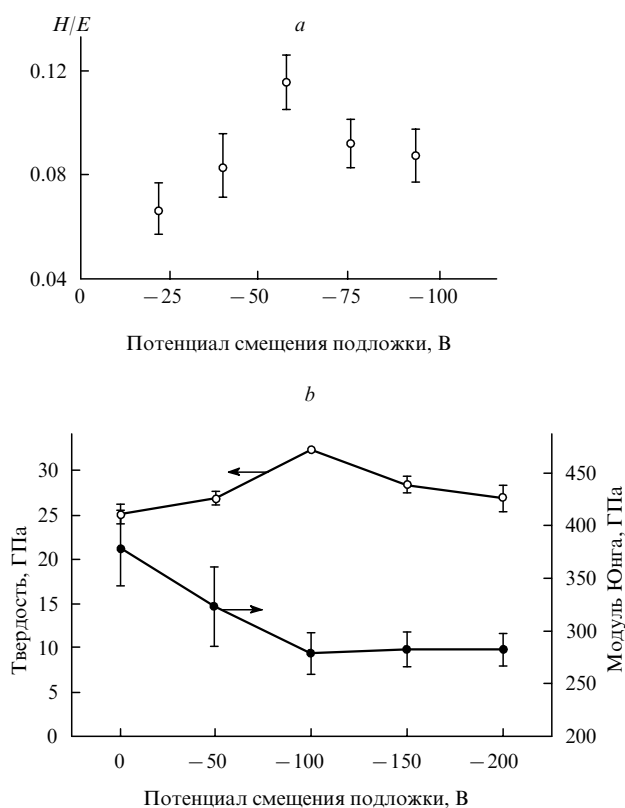


Рис. 47. Зависимости коэффициента H/E (а), твердости и модуля Юнга (б) покрытия (AlCrMoSiTi)N от потенциала смещения подложки.²⁷

VII. Применение высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе

К настоящему времени опубликовано множество работ, в которых содержатся не только результаты исследования уникальных свойств ВЭС, но и приведены примеры их практического применения. Высокоэнтропийные сплавы могут применяться, в частности, в ядерной энергетике, так как обладают высокой стойкостью к облучению,¹⁷⁹ в качестве тугоплавких (за счет высокой прочности при повышенной температуре и стойкости к окислению), магнитомягких материалов (проявляют суперпарамагнитные, ферромагнитные свойства), а также материалов, используемых в инструментальной промышленности (имеют низкий коэффициент трения, стойки к износу, оптимальное соотношение прочности и пластичности), коррозионно-стойких поверхностных слоев, усталостно-стойких материалов, в аэрокосмической промышленности (низкая плотность) и как материалы для хранения водорода.^{118, 180}

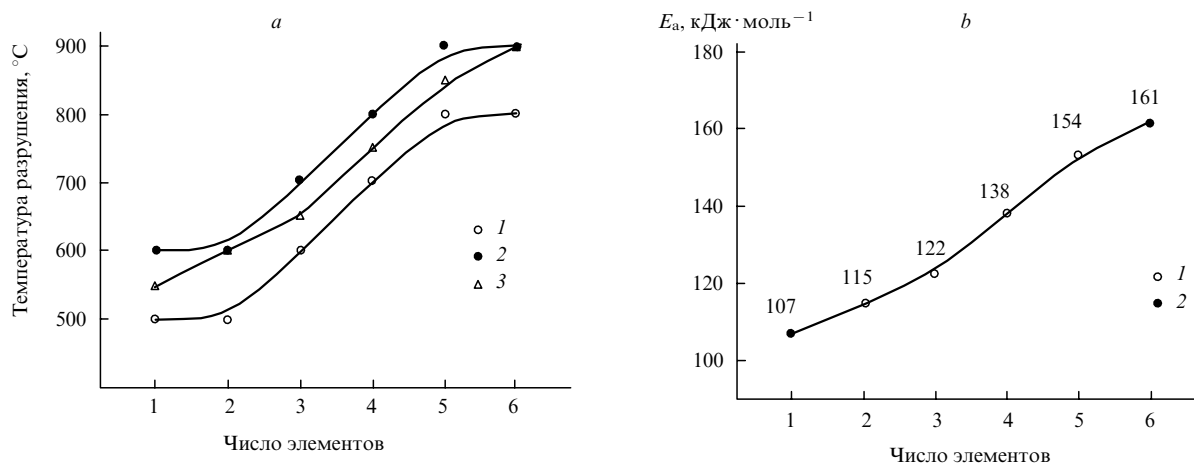


Рис. 48. Зависимости температуры разрушения диффузионных барьеров (а) и энергии активации диффузии меди в системе Si/диффузионный барьер/Cu (b) для нитридов с различным числом металлических элементов.¹⁸³
 а: характеристики барьера: 1 — выносимость, 2 — полное разрушение, 3 — повреждение; b: 1 — интерполирование, 2 — эксперимент; данные для нитридов интерполированы в соответствии с температурой повреждения барьеров.

Одно из основных применений нитридных покрытий на основе многокомпонентных сплавов — в качестве диффузионного барьера для металлизации.^{23, 131, 136, 137, 181–183} Особый интерес представляет работа¹⁸³, в которой исследована диффузионная устойчивость многокомпонентных нитридов — TiN (1N), (TiTa)N (2N), (TiTaCr)N (3N), (TiTaCrZr)N (4N), (TiTaCrZrAl)N (5N) и (TiTaCrZrAlRu)N (6N) (числом обозначено количество металлических элементов в нитридах). Авторам удалось сравнить диффузионную устойчивость материалов при повышенных температурах в зависимости от числа составляющих их элементов. Все шесть нитридных диффузионных барьеров имели одинаковый тип кристаллической решетки (ГЦК) и были твердыми растворами.

Зависимости температуры, при которой исчезает диффузионная стойкость барьеров, и энергии активации диффузии меди в исследуемых нитридах от числа металлических элементов приведены на рис. 48. Видно, что наиболее устойчив шестиэлементный нитрид (TiTaCrZrAlRu)N, разрушение которого начинается лишь при 900°C; для традиционных одно-, двух- или трехэлементных нитридов температура разрушения составляет ~550–650°C. Это также подтверждается полученными значениями энергии активации диффузии меди: чем она больше, тем выше стойкость диффузионных барьеров. Причину такого улучшения диффузионной стойкости авторы объяснили сильными искажениями кристаллической решетки и плотной микроструктурой, что характерно для нитридных покрытий на основе высокоэнтропийных сплавов любого элементного состава.

Одна из перспективных областей применения нитридных покрытий на основе высокоэнтропийных сплавов — биомедицина. Защитные покрытия для биомедицинского применения должны обладать низким модулем эластичности, высокой химической стабильностью, износостойкостью и коррозионной стойкостью в физиологических средах, низким коэффициентом трения, биологической совместимостью и отличной адгезией к поверхности, на которую осаждаются защитные покрытия.

Нитриды и карбиды переходных металлов обладают подобными свойствами, а следовательно, представляют интерес для биомедицины. В работе¹²⁷ исследованы струк-

тура и свойства покрытий (TiZrNbHfTa)N и (TiZrNbHfTa)C, применяемых в биомедицине. В результате испытаний на коррозионную стойкость в среде раствора SBF (Simulated Body Fluids) при комнатной температуре были получены потенциодинамические кривые поляризации покрытий и подложек, по которым были оценены коррозионная стойкость покрытий, их пористость и эффективность защиты. Под коррозионной стойкостью в данном случае подразумевается степень проникновения вещества раствора, в среде которого находится исследуемое покрытие, в само покрытие. Исследования показали, что коррозионная стойкость у нитридных покрытий значительно выше, чем у карбидных, и в два раза выше, чем у подложки. Это объясняется тем, что нитриды формируют более плотную структуру за счет сильных химических связей и имеют меньшую степень пористости, чем карбиды.

Испытания покрытий на биосовместимость (см. рис. 8 в работе¹²⁷) показали, что исследуемые покрытия не вызывают цитотоксических реакций на остеобластах (после испытаний в течение 24 и 72 ч) и наблюдается отличная морфология клеток. Анализ выживаемости клеток показал очень высокое отношение живых клеток к мертвым, это свидетельствует о биосовместимости исследуемых нитридных и карбидных покрытий на основе ВЭС.

VIII. Заключение

Проведен обзор механизмов формирования структуры и физико-механических свойств ВЭС. Показано, что в большинстве случаев ВЭС представляет собой однофазный твердый раствор с ОЦК- или ГЦК-решеткой. Выявлены доминирующие факторы в образовании нанокompозитной или аморфной структуры. Благодаря уникальным физико-химическим свойствам (коррозионной стойкости, высокой термической стабильности, сопротивлению к износу, повышенной прочности и др.) расширяются области применения ВЭС.

При включении азота в состав покрытия на основе ВЭС происходят твердорастворное упрочнение и искажение решетки, что благоприятно сказывается на прочностных характеристиках нитридных покрытий. Проанализировано влияние параметров осаждения на физико-механические

свойства нитридных покрытий; изучены закономерности формирования их структуры в зависимости от температуры и потенциала смещения подложки.

Путем изменения параметров осаждения можно получать экстремально высокие значения прочности и формировать более плотную структуру нитридных покрытий на основе ВЭС, которые будут проявлять высокую коррозионную стойкость и биосовместимость. Следует отметить, что увеличивается число работ в этой быстро развивающейся области; появилось много новых методов синтеза ВЭС и методов их исследования (в частности, широко используют компьютерное моделирование и численные расчеты прогнозирования новых составов и свойств ВЭС, а также нитридов на их основе). Поэтому есть все основания предполагать, что исследования высокоэнтропийных сплавов будут развиваться и будут получены новые сплавы с хорошими физико-механическими свойствами.

В качестве перспективного можно рассматривать такой метод получения ВЭС, как плавление под действием низкоэнергетического электронного пучка²⁰⁹ или мощного интенсивного ионного пучка²¹⁰ порошкового покрытия, а также модификация поверхности с помощью сильнотоочного импульсного электронного пучка.^{211–214} Предложенный метод позволяет получать более равномерное распределение элементов по глубине покрытия, аморфную или нанокристаллическую структуру, при этом он обладает значительно большим КПД (до 50%) по сравнению с лазерным плакированием. Также, по нашему мнению, интересными будут исследования, посвященные анализу структуры и свойств карбидных¹²⁶ и оксидных покрытий²¹⁵ на основе ВЭС. К настоящему времени уже опубликовано несколько работ, посвященных данному направлению, однако их число не позволяет провести систематический анализ.

Особого внимания заслуживает концепция развития нитридных покрытий на основе высокоэнтропийных сплавов в виде покрытий, состоящих из свободных от дислокаций нанокристаллов, разделенных прослойкой аморфной фазы. Ранее было показано,^{216–222} что наноккомпозит, состоящий из матрицы аморфного нитрида с включениями нанокристаллов, проявляет сверхтвердость. По нашему мнению, также будут полезными исследования ВЭС в качестве многослойных покрытий, основой которых являются либо чередующиеся слои из переходных металлов,²¹⁶ либо соответствующие нитриды.^{222–229} Особенность данного класса материалов заключается в возможности регулирования свойств системы путем изменения толщины слоев, а также их числа.

Работа выполнена в рамках научно-технических программ Министерства образования и науки Украины (проект № 946) в сотрудничестве с университетом Пуатье (Institut P', University of Poitiers, Chasseneuil- Futuroscope, France), Национальным институтом материаловедения (National Institute for Material Science, Tsukuba, Japan), а также комплексных государственных бюджетных программ «Разработка основ формирования сверхтвердых наноструктурных многокомпонентных покрытий с высокими физико-механическими свойствами» (проект №01124001382) и «Физические принципы плазменной технологии для комплексной обработки многокомпонентных материалов и покрытий» (проект №0113400137с).

Авторы признательны профессору Харьковского политехнического института О.В.Соболю за представление отписок работ по высокоэнтропийным сплавам и нитридам на их основе.

Литература

- J.W.Yeh, Y.L.Chen, S.J.Lin, S.K.Chen. *Mater. Sci. Forum*, **560**, 1 (2007)
- Y.Zhang, Y.J.Zhou. *Mater. Sci. Forum*, **561–565**, 1337 (2007)
- J.W.Yeh, S.K.Chen, S.J.Lin, J.Y.Gan, T.S.Chin, T.T.Shun, C.H.Tsai, S.Y.Chang. *Adv. Eng. Mater.*, **6**, 299 (2004)
- F.R.De Boer. In *Cohesion in Metals: Transition Metal Alloys*. (Eds F.R.de Boer, D.G.Pettifor). Elsevier, New York, 1988. P. 758
- C.J.Tong, S.K.Chen, J.W.Yeh, T.T.Shun, C.H.Tsai, S.J.Lin, S.Y.Chang. *Metall. Mater. Trans. A*, **36**, 881 (2005)
- R.Hauert, J.Patscheider. *Adv. Eng. Mater.*, **2**, 247 (2000)
- S.PalDey, S.C.Deevi. *Mater. Sci. Eng., A*, **342**, 58 (2003)
- S.Zhang, D.Sun, Y.Q.Fu, H.J.Du. *Surf. Coat. Technol.*, **167**, 113 (2003)
- А.Кавалейро, Д.де Хоссон. *Наноструктурные покрытия*. Техносфера, Москва, 2011
- O.V.Sobol, A.D.Pogrebnyak, V.M.Beresnev. *Phys. Met. Metallogr.*, **112**, 188 (2011) [*Физика металлов и металловедение*, **112**, 199 (2011)]
- A.D.Pogrebnyak, M.M.Danilenok, A.A.Drobyshevskaya, V.M.Beresnev, N.K.Erdybaeva, G.V.Kirik, S.N.Dub, V.S.Rusakov, V.V.Uglov, A.P.Shipilenko, Yu.Zh.Tuleushev. *Russ. Phys. J.*, **52**, 1317 (2009) [*Известия вузов. Физика*, **12**, 61 (2008)]
- A.D.Pogrebnyak, O.V.Sobol', V.M.Beresnev, P.V.Turbin, S.N.Dub, G.V.Kirik, A.E.Dmitrenko. *Techn. Phys. Lett.*, **35**, 925 (2009) [*Письма в ЖТФ*, **35**, 103 (2009)]
- V.Ivashchenko, S.Veprek, A.Pogrebnyak, B.Postolnyi. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **15**, 025007 (2014)
- H.O.Pierson. *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*. Neyes Publ., Noyes, 1969. P. 340
- T.Zhou, P.Nie, X.Cai, P.K.Chu. *Vacuum*, **83**, 1057 (2009)
- M.Uchida, N.Nihira, A.Mitsuo, K.Toyoda, K.Kubota, T.Aizawa. *Surf. Coat. Technol.*, **177–178**, 627 (2004)
- S.M.Kim, B.S.Kim, G.S.Kim, S.Y.Lee, B.Y.Lee. *Surf. Coat. Technol.*, **202**, 5521 (2008)
- C.H.Lai, M.H.Tsai, S.J.Lin, J.W.Yeh. *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 6993 (2007)
- P.K.Huang, J.W.Yeh. *Thin Solid Films*, **518**, 180 (2009)
- M.H.Tsai, C.H.Lai, J.W.Yeh, J.Y.Gan. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **41**, 1 (2008)
- K.H.Cheng, C.H.Lai, S.J.Lin, J.W.Yeh. *Thin Solid Films*, **519**, 3185 (2011)
- C.H.Lai, S.J.Lin, J.W.Yeh, S.Y.Chang. *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 3275 (2006)
- S.Y.Chang, M.K.Chen, D.S.Chen. *J. Electrochem. Soc.*, **156**, G37 (2009)
- Y.S.Huang, L.Chen, H.W.Lui, M.H.Cai, J.W.Yeh. *Mater. Sci. Eng. A*, **457**, 77 (2007)
- C.C.Tung, J.W.Yeh, T.T.Shun, S.K.Chen, Y.S.Huang, H.C.Chen. *Mater. Lett.*, **61**, 1 (2007)
- Y.J.Zhou, Y.Zhang, T.N.Kim, G.L.Chen. *Mater. Lett.*, **62**, 2673 (2008)
- H.W.Chang, P.K.Huang, J.W.Yeh, A.Davison, C.H.Tsai, C.C.Yang. *Surf. Coat. Technol.*, **202**, 3360 (2008)
- P.K.Huang, J.W.Yeh, T.T.Shun, S.K.Chen. *Adv. Eng. Mater.*, **6**, 74 (2004)
- C.Y.Hsu, J.W.Yeh, S.K.Chen, T.T.Shun. *Metall. Mater. Trans. A*, **35**, 1465 (2004)
- Y.Zhang, X.Yang, P.K.Liaw. *JOM*, **64**, 830 (2012)
- J.W.Yeh. *JOM*, **65**, 1759 (2012)
- J.W.Yeh. *Ann. Chim. Sci. Mater.*, **31**, 633 (2006)
- L.S.Zhang, G.L.Ma, L.C.Fu, J.Y.Tian. *Adv. Mater. Res.*, **631–632**, 227 (2013)
- Y.Zhang, T.T.Zuo, Z.Tang, M.C.Gao, K.A.Dahmen, P.K.Liaw, Z.P.Lu. *Prog. Mater. Sci.*, **61**, 1 (2014)

35. М.В.Ивченко, В.Г.Пушин, N.Wanderka. *Журн. техн. физики*, **84**, 57 (2014)
36. G.A.Salishchev, M.A.Tikhonovsky, D.G.Shaisultanov, N.D.Stepanov, A.V.Kuznetsov, I.V.Kolodiy, A.S.Tortika, O.N.Senkov. *J. Alloys Compd.*, **591**, 11 (2014)
37. А.В.Кузнецов, Г.А.Салищев, О.Н.Сеньков, Н.Д.Степанов, Д.Г.Шайсултанов. *Науч. ведом. Сер. Математика. Физика*, **11**, 191 (2012)
38. И.В.Блинков, А.О.Волхонский, В.Н.Аникин, М.И.Петржик, Д.Е.Деревцова. *Физика и химия обработки материалов*, **4**, 37 (2010)
39. О.В.Соболь, А.А.Андреев, В.Ф.Горбань, Н.А.Крапивка, В.А.Столбовой, И.В.Сердюк, В.Е.Фильчиков. *Письма в ЖТФ*, **38**, 41 (2012)
40. A.V.Kuznetsov, D.G.Shaysultanov, N.D.Stepanov, G.A.Salishchev, O.N.Senkov. *Mater. Sci. Eng. A*, **533**, 107 (2012)
41. С.А.Фирстов, В.Ф.Горбань, Н.А.Крапивка, Э.П.Печковский, Н.И.Даниленко, М.В.Карпец. *Современные проблемы физического материаловедения*, **18**, 140 (2009)
42. А.О.Волхонский, И.В.Блинков, А.В.Елютин, О.Б.Подстяженок. *Металлург*, (6), 55 (2010)
43. A.D.Pogrebnyak, V.M.Beresnev, D.A.Kolesnikov, M.V.Kaverin, A.P.Shyuplyenko, K.Oyoshi, Y.Takeda, R.Krause-Rehberg, A.G.Ponomarev. *Techn. Phys. Lett.*, **39**, 280 (2013)
44. A.D.Pogrebnyak. *J. Nanomater.*, **2013**, 1 (2013)
45. М.А.Лактионова, Е.Д.Табачникова, З.Танг, П.К.Лиану. *Физика низких температур*, **39**, 814 (2013)
46. O.N.Senkov, J.M.Scott, S.V.Senkova, F.Meisenkothen, D.B.Miracle, C.F.Woodward. *J. Mater. Sci.*, **47**, 4062 (2012)
47. O.N.Senkov, S.V.Senkova, D.B.Miracle, C.Woodward. *Mater. Sci. Eng. A*, **565**, 51 (2013)
48. Y.Zhang, Y.J.Zhou, J.P.Lin, G.L.Chen, P.K.Liaw. *Adv. Eng. Mater.*, **6**, 534 (2008)
49. Y.F.Kao, S.K.Chen, T.J.Chen. *J. Alloys Compd.*, **509**, 1607 (2011)
50. J.W.Yeh, S.Y.Chang, Y.D.Hong, S.K.Chen, S.J.Lin. *Mater. Chem. Phys.*, **103**, 41 (2007)
51. K.Y.Tsai, M.H.Tsai, J.W.Yeh. *Acta Mater.*, **61**, 4887 (2013)
52. A.D.Pogrebnoak, I.V.Yakushchenko, A.A.Bagdasaryan, O.V.Bondar, R.Krause-Rehberg, G.Abadias, P.Chartier, K.Oyoshi, Y.Takeda, V.M.Beresnev, O.V.Sobol. *Mater. Chem. Phys.*, **147**, 1079 (2014)
53. W.H.Liu, Y.Wu, J.Y.He, T.G.Nieh, Z.P.Lu. *Scr. Mater.*, **68**, 526 (2013)
54. C.Y.Hsu, C.C.Juan, W.R.Wang, T.S.Sheu, J.W.Yeh, S.K.Chen. *Mater. Sci. Eng. A*, **528**, 3581 (2011)
55. O.N.Senkov, G.B.Wilks, J.M.Scott, D.B.Miracle. *Intermetallics*, **19**, 698 (2011)
56. T.T.Shun, C.H.Hung, C.F.Lee. *J. Alloys Compd.*, **493**, 105 (2010)
57. M.H.Tsai, H.Yuan, G.Cheng, W.Xu, K.Y.Tsai, C.W.Tsai, W.W.Jian, C.C.Juan, W.J.Shen, M.H.Chuang, J.W.Yeh, Y.T.Zhu. *Intermetallics*, **32**, 329 (2013)
58. S.Singh, N.Wanderka, B.S.Murty, U.Glatzel, J.Banhart. *Acta Mater.*, **59**, 182 (2011)
59. Z.Tang, M.C.Gao, H.Diao, T.F.Yang, J.P.Liu, T.T.Zuo, Y.Shang, Z.P.Lu, Y.Q.Cheng, Y.W.Zhang, K.A.Dahmen, P.K.Liaw, T.Egami. *JOM*, **65**, 1848 (2013)
60. Y.Zhang, T.T.Zuo, Y.Q.Cheng, P.K.Liaw. *Sci. Rep.*, **3**, 1455 (2013)
61. S.Singh, N.Wanderka, K.Kiefer, K.Siemensmeyer, J.Banhart. *Ultramicroscopy*, **111**, 619 (2011)
62. Y.Y.Chen, T.Duval, U.D.Hung, J.W.Yeh, H.C.Shih. *Corros. Sci.*, **47**, 2257 (2005)
63. S.-K.Chen. *Corrosion Resistance*. (Ed. H.Shih). (InTech, 2012). Ch. 6; DOI: 10.5772/33892
64. X.W.Qiu, Y.P.Zhang, L.He, C.G.Liu. *J. Alloys Compd.*, **549**, 195 (2013)
65. X.F.Wang, Y.Zhang, Y.Qiao, G.L.Chen. *Intermetallics*, **15**, 357 (2007)
66. Z.Hu, Y.Zhan, G.Zhang, J.She, C.Li. *J. Mater. Des.*, **31**, 1599 (2010)
67. O.N.Senkov, G.B.Wilks, D.B.Miracle, C.P.Chuang, P.K.Liaw. *Intermetallics*, **18**, 1758 (2010)
68. M.S.Lucas, G.B.Wilks, L.Mauger, J.A.Munoz, O.N.Senkov, E.Michel, J.Horwath, S.L.Semiatin, M.B.Stone, D.L.Abernathy, E.Karapetrova. *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 251907 (2012)
69. G.Sheng, C.T.Liu. *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.*, **21**, 433 (2011)
70. S.Praveen, B.S.Murty, R.S.Kottada. *Mater. Sci. Eng. A*, **534**, 83 (2012)
71. Y.P.Wang, B.S.Li, H.Z.Fu. *Adv. Eng. Mater.*, **11**, 641 (2008)
72. K.G.Pradeep, N.Wanderka, P.Choi, J.Banhart, B.S.Murty, D.Raabe. *Acta Mater.*, **61**, 4696 (2013)
73. F.Otto, Y.Yang, H.Bei, E.P.George. *Acta Mater.*, **61**, 2628 (2013)
74. B.Cantor, I.T.H.Chang, P.Knight, A.J.B.Vincent. *Mater. Sci. Eng. A*, **375–377**, 213 (2004)
75. A.K.Singh, A.Subramaniam. *J. Alloys Compd.*, **587**, 113 (2014)
76. J.Y.Yang, Y.J.Zhou, Y.Zhang. *Chin. Mater. Sci. Techn. Equip.*, **5**, 61 (2007)
77. X.Yang, Y.Zhang. *Mater. Chem. Phys.*, **132**, 233 (2012)
78. Y.Zhang. *Mater. Sci. Forum*, **654–656**, 1058 (2010)
79. S.Guo, C.Ng, J.Lu, C.T.Liu. *J. Appl. Phys.*, **109**, 103505 (2011)
80. Y.L.Chen, C.W.Tsai, C.C.Juan, M.H.Chuang, J.W.Yeh, T.S.Chin, S.K.Chen. *J. Alloys Compd.*, **506**, 210 (2010)
81. R.Raghavan, K.C.Hari Kumar, B.S.Murty. *J. Alloys Compd.*, **544**, 152 (2012)
82. P.Jinhong, P.Ye. *Rare Met. Mater. Eng.*, **42**, 232 (2013)
83. S.Guo, Q.Hu, C.Ng, C.T.Liu. *Intermetallics*, **41**, 96 (2013)
84. L.Xie, P.Brault, A.L.Thomann, J.M.Bauchire. *Appl. Surf. Sci.*, **B**, **285**, 810 (2013)
85. F.Zhang, C.Zhang, S.L.Chen, J.Zhu, W.S.Cao, U.R.Kattner. *Calphad*, **45**, 1 (2014)
86. C.Zhang, F.Zhang, S.Chen, W.Cao. *JOM*, **64**, 839 (2012)
87. G.Y.Ke, S.K.Chen, T.Hsu, J.W.Yeh. *Ann. Chim. Sci. Mater.*, **31**, 669 (2006)
88. Y.P.Wang, B.S.Li, M.X.Ren, C.Yang, H.Z.Fu. *Mater. Sci. Eng. A*, **491**, 154 (2008)
89. H.P.Chou, Y.S.Chang, S.K.Chen, J.W.Yeh. *Mater. Sci. Eng. B*, **163**, 184 (2009)
90. A.Durga, K.C.Hari Kumar, B.S.Murty. *Trans. Indian Inst. Met.*, **65**, 375 (2012)
91. M.Widom, W.P.Huhn, S.Maiti, W.Steurer. *Metall. Mater. Trans. A*, **45**, 196 (2014)
92. S.W.Kao, J.W.Yeh, T.S.Chin. *J. Phys.: Condens. Matter*, **20**, 145214 (2008)
93. Z.S.Nong, J.C.Zhu, H.L.Yu, Z.H.Lai. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **22**, 1437 (2012)
94. M.F.del Grosso, G.Bozzolo, H.O.Mosca. *Physica B*, **407**, 3285 (2012)
95. M.C.Gao, D.E.Alman. *Entropy*, **15**, 4504 (2013)
96. C.Li, J.C.Li, M.Zhao, Q.Jiang. *J. Alloys Compd.*, **475**, 752 (2009)
97. M.H.Chuang, M.H.Tsai, W.R.Wang, S.J.Lin, J.W.Yeh. *Acta Mater.*, **59**, 6308 (2011)
98. X.W.Qiu. *J. Alloys Compd.*, **555**, 246 (2013)
99. N.H.Tariq, M.Naeem, B.A.Hasan, J.I.Akhter, M.Siddique. *J. Alloys Compd.*, **556**, 79 (2013)
100. C.W.Tsai, Y.L.Chen, M.H.Tsai, J.W.Yeh, T.T.Shun, S.K.Chen. *J. Alloys Compd.*, **486**, 427 (2009)
101. C.M.Lin, H.L.Tsai. *Intermetallics*, **19**, 288 (2011)
102. A.Munitz, M.J.Kaufman, J.P.Chandler, H.Kalaantari, R.Abbaschian. *Mater. Sci. Eng. A*, **560**, 633 (2013)
103. Y.F.Kao, T.J.Chen, S.K.Chen, J.W.Yeh. *J. Alloys Compd.*, **488**, 57 (2009)
104. C.M.Liu, H.M.Wang, S.Q.Zhang, H.B.Tang, A.L.Zhang. *J. Alloys Compd.*, **583**, 162 (2014)

105. Y.L.Chen, Y.H.Hu, C.W.Tsai, C.A.Hsieh, S.W.Kao, J.W.Yeh, T.S.Chin, S.K.Chen. *J. Alloys Compd.*, **477**, 696 (2009)
106. K.B.Zhang, Z.Y.Fu, J.Y.Zhang, W.M.Wang, S.W.Lee, K.Niihara. *J. Alloys Compd.*, **495**, 33 (2010)
107. Y.L.Chen, Y.H.Hu, C.A.Hsieh, J.W.Yeh, S.K.Chen. *J. Alloys Compd.*, **481**, 768 (2009)
108. Z.Fu, W.Chen, H.Xiao, L.Zhou, D.Zhu, S.Yang. *Mater. Des.*, **44**, 535 (2013)
109. S.Varalakshmi, G.Appa Rao, M.Kamaraj, B.S.Murty. *J. Mater. Sci.*, **45**, 5158 (2010)
110. S.Fang, W.Chen, Z.Fu. *Mater. Des.*, **54**, 973 (2014)
111. C.D.Gymez-Esparza, R.A.Ochoa-Gamboa, I.Estrada-Guel, J.G.Cabanas-Moreno, J.I.Barajas-Villarruel, A.Arizmendi-Morquecho, J.M.Herrera-Ramirez, R.Martinez-Sunchez. *J. Alloys Compd.*, **509S**, S279 (2011)
112. Y.L.Chen, Y.H.Hu, C.W.Tsai, J.W.Yeh, S.K.Chen, S.Y.Chang. *Mater. Chem. Phys.*, **118**, 354 (2009)
113. S.Varalakshmi, M.Kamaraj, B.S.Murty. *J. Alloys Compd.*, **460**, 253 (2008)
114. X.W.Qiu, Y.P.Zhang, C.G.Liu. *J. Alloys Compd.*, **585**, 282 (2014)
115. X.W.Qiu, C.G.Liu. *J. Alloys Compd.*, **553**, 216 (2013)
116. T.M.Yue, H.Xie, X.Lin, H.O.Yang, G.H.Meng. *J. Alloys Compd.*, **587**, 588 (2014)
117. B.A.Welk, R.E.A.Williams, G.B.Viswanathan, M.A.Gibson, P.K.Liaw, H.L.Fraser. *Ultramicroscopy*, **134**, 193 (2013)
118. I.Kunce, M.Polanski, J.Bystrzycki. *J. Hydrogen. Energy*, **38**, 12180 (2013)
119. L.M.Wang, C.C.Chen, J.W.Yeh, S.T.Ke. *Mater. Chem. Phys.*, **126**, 880 (2011)
120. H.H.Yang, W.T.Tsai, J.C.Kuo, C.C.Yang. *J. Alloys Compd.*, **509**, 8176 (2011)
121. Y.J.Zhou, Y.Zhang, Y.L.Wang, G.L.Chen. *Mater. Sci. Eng. A*, **454–455**, 260 (2007)
122. M.R.Chen, S.J.Lin, J.W.Yeh, S.K.Chen, Y.S.Huang, C.P.Tu. *Mater. Trans.*, **47**, 1395 (2006)
123. L.Liu, J.B.Zhu, C.Zhang, J.C.Li, Q.Jiang. *Mater. Sci. Eng. A*, **548**, 64 (2012)
124. S.G.Ma, S.F.Zhang, M.C.Gao, P.K.Liaw, Y.Zhang. *JOM*, **65**, 1751 (2013)
125. Y.Zhang, S.G.Ma, J.W.Qiao. *Metal. Mater. Trans.*, **43**, 2625 (2012)
126. V.Braic, A.Vladescu, M.Balaceanu, C.R.Luculescu, M.Braic. *Surf. Coat. Technol.*, **211**, 117 (2011)
127. V.Braic, M.Balaceanu, M.Braic, A.Vladescu, S.Panseri, A.Russo. *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, **10**, 197 (2012)
128. P.K.Huang, J.W.Yeh. *Surf. Coat. Technol.*, **203**, 1891 (2009)
129. T.K.Chen, M.S.Wong, T.T.Shun, J.W.Yeh. *Surf. Coat. Technol.*, **200**, 1361 (2005)
130. H.W.Chang, P.K.Huang, A.Davison, J.W.Yeh, C.H.Tsau, C.C.Yang. *Thin Solid Films*, **516**, 6402 (2008)
131. S.Y.Chang, D.S.Chen. *Mater. Chem. Phys.*, **125**, 5 (2011)
132. S.C.Liang, Z.C.Chang, D.C.Tsai, Y.C.Lin, H.S.Sung, M.J.Deng, F.S.Shieu. *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 7709 (2011)
133. B.Ren, Z.X.Liu, L.Shi, B.Cai, M.X.Wang. *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 7172 (2011)
134. C.H.Lin, J.G.Duh, J.W.Yeh. *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 6304 (2007)
135. D.C.Tsai, Z.C.Chang, B.H.Kuo, M.H.Shiao, S.Y.Chang, F.S.Shieu. *Appl. Surf. Sci.*, **282**, 789 (2013)
136. S.Y.Chang, D.S.Chen. *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 231909 (2009)
137. S.Y.Chang, M.K.Chen. *Thin Solid Films*, **517**, 4961 (2009)
138. S.Y.Chang, S.Y.Lin, Y.C.Huang, C.L.Wu. *Surf. Coat. Technol.*, **204**, 3307 (2010)
139. S.Y.Chang, S.Y.Lin, Y.C.Huang. *Thin Solid Films*, **519**, 4865 (2011)
140. K.H.Cheng, C.H.Weng, C.H.Lai, S.J.Lin. *Thin Solid Films*, **517**, 4989 (2009)
141. H.T.Hsueh, W.J.Shen, M.H.Tsai, J.W.Yeh. *Surf. Coat. Technol.*, **206**, 4106 (2012)
142. C.T.Lee, W.H.Cho, M.H.Shiao, C.N.Hsiao, K.S.Tang, C.C.Jaing. *Proc. Eng.*, **36**, 316 (2012)
143. B.Ren, Z.Shen, Z.Liu. *J. Alloys Compd.*, **560**, 171 (2013)
144. Z.C.Chang, S.C.Liang, S.Han. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **269**, 1973 (2011)
145. W.R.Wang, W.L.Wang, S.C.Wang, Y.C.Tsai, C.H.Lai, J.W.Yeh. *Intermetallics*, **26**, 44 (2012)
146. H.Zhang, Y.He, Y.Pan. *Scr. Mater.*, **69**, 342 (2013)
147. A.Gali, E.P.George. *Intermetallics*, **39**, 74 (2013)
148. C.Ng, S.Guo, J.Luan, Q.Wang, J.Lu, S.Shi, C.T.Liu. *J. Alloys Compd.*, **584**, 530 (2014)
149. Y.J.Zhou, Y.Zhang, Y.L.Wang, G.L.Chen. *Appl. Phys. Lett.*, **90**, 181904 (2007)
150. J.W.Qiao, S.G.Ma, E.W.Huang, C.P.Chuang, P.K.Liaw, Y.Zhang. *Mater. Sci. Forum*, **688**, 419 (2011)
151. M.A.Hemphill, T.Yuan, G.Y.Wang, J.W.Yeh, C.W.Tsai, A.Chuang, P.K.Liaw. *Acta Mater.*, **60**, 5723 (2012)
152. W.R.Wang, W.L.Wang, J.W.Yeh. *J. Alloys Compd.*, **589**, 143 (2014)
153. X.Yang, Y.Zhang, P.K.Liaw. *Proc. Eng.*, **36**, 292 (2012)
154. M.S.Lucas, L.Mauger, J.A.Mucoz, Y.Xiao, A.O.Sheets, S.L.Semiatiin, J.Horwath, Z.Turgut. *J. Appl. Phys.*, **109**, 07E307 (2011)
155. Y.L.Chou, J.W.Yeh, H.C.Shih. *Corros. Sci.*, **52**, 2571 (2010)
156. H.Cui, Y.Wang, J.Wang, X.Guo, H.Fu. *Res. Dev.*, **8**, 259 (2011)
157. C.P.Lee, C.C.Chang, Y.Y.Chen, J.W.Yeh, H.C.Shih. *Corros. Sci.*, **50**, 2053 (2008)
158. C.P.Lee, Y.Y.Chen, C.Y.Hsu, J.W.Yeh, H.C.Shih. *J. Electrochem. Soc.*, **154**, C424 (2007)
159. O.N.Dopan, B.C.Nielsen, J.A.Hawk. *Oxid. Met.*, **80**, 177 (2013)
160. B.Ren, Z.X.Liu, D.M.Li, L.Shi, B.Cai, M.X.Wang. *Mater. Corros.*, **63**, 828 (2012)
161. Y.Y.Chen, U.T.Hong, H.C.Shih, J.W.Yeh, T.Duval. *Corros. Sci.*, **47**, 2679 (2005)
162. C.W.Tsai, M.H.Tsai, J.W.Yeh, C.C.Yang. *J. Alloys Compd.*, **490**, 160 (2010)
163. Y.X.Zhuang, H.D.Xue, Z.Y.Chen, Z.Y.Hu, J.C.He. *Mater. Sci. Eng. A*, **572**, 30 (2013)
164. K.B.Zhang, Z.Y.Fu, J.Y.Zhang, W.M.Wang, S.W.Lee, K.Niihara. *Mater. Sci. Eng.*, **20**, 012009 (2011)
165. C.Ng, S.Guo, J.Luan, S.Shi, C.T.Liu. *Intermetallics*, **31**, 165 (2012)
166. L.Jiang, Y.Lu, Y.Dong, T.Wang, Z.Cao, T.Li. *Intermetallics*, **44**, 37 (2014)
167. C.M.Lin, H.L.Tsai. *Mater. Chem. Phys.*, **128**, 50 (2011)
168. K.Zhang, Z.Fu. *Intermetallics*, **22**, 24 (2012)
169. P.P.Bhattacharjee, G.D.Sathiaraj, M.Zaid, J.R.Gatti, C.Lee, C.W.Tsai, J.W.Yeh. *J. Alloys Compd.*, **587**, 544 (2014)
170. C.Huang, Y.Zhang, J.Shen, R.Vilar. *Surf. Coat. Technol.*, **206**, 1389 (2011)
171. V.Dolique, A.-L.Thomann, P.Brault, Y.Tessier, P.Gillon. *Surf. Coat. Technol.*, **204**, 1989 (2010)
172. T.K.Chen, T.T.Shun, J.W.Yeh, M.S.Wong. *Surf. Coat. Technol.*, **188–189**, 193 (2004)
173. D.C.Tsai, Y.L.Huang, S.R.Lin, S.C.Liang, F.S.Shieu. *Appl. Surf. Sci.*, **257**, 1361 (2010)
174. C.H.Lai, K.H.Cheng, S.J.Lin, J.W.Yeh. *Surf. Coat. Technol.*, **202**, 3732 (2008)
175. D.C.Tsai, Z.C.Chang, B.H.Kuo, T.N.Lin, M.H.Shiao, F.S.Shieu. *Surf. Coat. Technol.*, **240**, 160 (2014)
176. D.C.Tsai, Z.C.Chang, L.Y.Kuo, T.J.Lin, T.N.Lin, M.H.Shiao, F.S.Shieu. *Thin Solid Films*, **544**, 580 (2013)
177. P.K.Huang, J.W.Yeh. *Scr. Mater.*, **62**, 105 (2010)
178. M.H.Hsieh, M.H.Tsai, W.J.Shen, J.W.Yeh. *Surf. Coat. Technol.*, **221**, 118 (2013)
179. T.Egami, W.Guo, P.D.Rack, T.Nagase. *Metall. Mater. Trans. A*, **45**, 180 (2014)
180. Y.F.Kao, S.K.Chen, J.H.Sheu, J.T.Lin, W.E.Lin, J.W.Yeh, S.J.Lin, T.H.Liou, C.W.Wang. *J. Hydrogen. Energy*, **35**, 9046 (2010)

181. M.H.Tsai, C.W.Wang, C.H.Lai, J.W.Yeh, J.Y.Gan. *Appl. Phys. Lett.*, **92**, 052109 (2008)
182. S.C.Liang, D.C.Tsai, Z.C.Chang, T.N.Lin, M.H.Shiao, F.S.Shieu. *ESL*, **15**, H5 (2012)
183. S.Y.Chang, Y.C.Huang, C.E.Li, H.F.Hsu, J.W.Yeh, S.J.Lin. *JOM*, **65**, 1790 (2013)
184. O.N.Senkov, S.V.Senkova, C.Woodward, D.B.Miracle. *Acta Mater.*, **61**, 1545 (2013)
185. B.D.Cullity. *Elements of X-Ray Diffraction*. (Ed. M.Cohen). Addison-Wesley, Reading, MA, 1978. P. 391
186. W.B.Pearson. *A Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys*. Pergamon Press, New York, 1967. P. 1446
187. K.Lonsdale, N.F.M.Henry. In *International Tables for X-Ray Crystallography*. (Ed. G.D.Rieck). Kynoch Press, Birmingham, UK, 1968. P. 14
188. G.Grimvall. *Thermophysical Properties of Materials*. Elsevier, Amsterdam, 1999
189. B.Fultz. *Prog. Mater. Sci.*, **55**, 247 (2010)
190. A.R.Miedema, P.F.de Chatel, F.R.de Boer. *Physica B*, **100**, 1 (1980)
191. A.Takeuchi, A.Inoue. *Mater. Sci. Eng. A*, **304–306**, 446 (2001)
192. R.W.Cahn, P.Hassen. *Physical Metallurgy*. Elsevier, Amsterdam, 1996. P. 669
193. C.T.Liu. *Int. Met. Rev.*, **29**, 168 (1984)
194. J.H.Zhu, P.K.Liaw, C.T.Liu. *Mater. Sci. Eng. A*, **239–240**, 260 (1997)
195. G.A.Mansoori, N.F.Carnahan, K.E.Starling, T.W.Leland Jr. *J. Chem. Phys.*, **54**, 1523 (1971)
196. L.Kaufman. *Computer Calculation of Phase Diagrams*. Academic Press, New York, 1970. P. 334
197. N.Saunders, A.P.Miodownik. *CALPHAD: A Comprehensive Guide*. (Pergamon Mater. Ser.). (Ed. R.W.Cahn). Elsevier, Oxford, 1998. P. 478
198. A.W.Weeber, H.Bakker. *Physica B*, **153**, 93 (1988)
199. A.D.Pogrebnyak, V.M.Beresnev. *Nanocoatings, Nanosystems, Nanotechnologies-Books*. Bentham Sci. Publ., New York, 2012. P. 147
200. I.Petrov, L.Hultman, J.E.Sundgen, J.E.Green. *J. Vac. Sci. Technol., A*, **10**, 265 (1992)
201. W.Ensinger. *Surf. Coat. Technol.*, **65**, 90 (1994)
202. G.Abadias, Y.Y.Tse, Ph.Guérin, V.Pelosin. *J. Appl. Phys.*, **99**, 113519 (2006)
203. J.Rosler, H.Harders, M.Baker. In *Mechanical Behavior of Engineering Materials*. Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg; New York, 2007. P. 205
204. J.E.Sundgen. *Thin Solid Films*, **128**, 21 (1995)
205. A.D.Pogrebnyak, Yu.N.Tyurin. *Phys.-Usp.*, **48**, 487 (2005)
206. I.Yamada, J.Matsuo, N.Toyoda, A.Kirkpatrick. *Mater. Sci. Eng. R*, **34**, 231 (2001)
207. K.Yamamoto, T.Sato, K.Takahara, K.Hanaguri. *Surf. Coat. Technol.*, **174–175**, 620 (2003)
208. A.Leyland, A.Matthews. *Wear*, **246**, 1 (2000)
209. A.D.Pogrebnyak, S.Bratushka, V.I.Boyko, I.V.Shamanin, Yu.V.Tsvintarnaya. *Nucl. Instrum. Methods*, **145**, 373 (1998)
210. V.Boiko, A.N.Valyaev, A.D.Pogrebnyak. *Phys.-Usp.*, **42**, 1139 (1999)
211. J.Zou, T.Grosdidier, K.Zhang, C.Dong. *Acta Mater.*, **54**, 5409 (2006)
212. A.D.Pogrebnyak, A.D.Mikhaliyov, N.A.Pogrebnyak Jr., Yu.V.Tsvintarnaya, V.I.Lavrentiev, M.Iljashenko, A.N.Valyaev, S.Bratushka, A.Zecca, R.Sandrik. *Phys. Lett. A*, **241**, 357 (1998)
213. A.D.Pogrebnyak, A.G.Ponomarev, A.P.Shpak, Yu.A.Kunitskii. *Phys.-Usp.*, **55**, 270 (2012)
214. A.D.Pogrebnyak, S.N.Bratushka, V.M.Beresnev, N.Levintant-Zayonts. *Russ. Chem. Rev.*, **82**, 1135 (2013) [*Успехи химии*, **82**, 1135 (2013)]
215. C.H.Tsai, Y.C.Yang, C.C.Lee, L.Y.Wu, H.J.Huang. *Proc. Eng.*, **36**, 246 (2012)
216. A.D.Pogrebnyak, V.M.Beresnev, O.V.Bondar, G.Abadias, P.Chartier, B.A.Postol'nyi, A.A.Andreev, O.V.Sobol'. *Techn. Phys. Lett.*, **40**, 215 (2014)
217. A.D.Pogrebnyak, A.V.Pshyk, V.M.Beresnev, B.R.Zholybekov. *J. Friction Wear*, **35**, 55 (2014)
218. A.D.Pogrebnyak, V.M.Beresnev, D.A.Kolesnikov, O.V.Bondar, Y.Takeda, K.Oyoshi, M.V.Kaverin, O.V.Sobol', R.Krause-Rehberg, C.Karwat. *Acta Phys. Pol., A*, **123**, 816 (2013)
219. A.D.Pogrebnyak, M.S.Prozorova, M.G.Kovalyova, O.V.Kolisnichenko, V.M.Beresnev, K.Oyoshi, Y.Takeda, A.S.Kaverina, A.P.Shpylenko, J.Partyka. *Acta Phys. Pol., A*, **123**, 813 (2013)
220. A.D.Pogrebnyak, A.S.Kaverina, M.K.Kylyshkanov. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, **50**, 72 (2014)
221. A.D.Pogrebnyak, G.Abadias, O.V.Bondar. *Acta Phys. Pol., A*, **125**, 1284 (2014)
222. A.D.Pogrebnyak, G.Abadias, P.Chartier. *Acta Phys. Pol., A*, **125**, 1296 (2014)
223. M.H.Tsai, J.W.Yen. *Mater. Res. Lett.*, <http://dx.doi.org/10.1080/21663831.2014.912690>, 1-17, (2014)
224. A.D.Pogrebnyak, V.N.Borisyuk, A.A.Bagdasaryan. *Condens. Matter. Phys.*, **16**, Art. № 33803 (2013)
225. T.N.Koltunowicz, P.Zhukowski, A.K.Fedorov, A.V.Larkin, A.Patryk, B.Andryevskyy, A.Saad, J.A.Fedotova, V.V.Fedotova. *Electron. Electrotechn.*, **9**, 37 (2013)
226. I.A.Lyashenko, A.V.Khomenko, L.S.Metlov. *Techn. Phys.*, **55**, 1193 (2010)
227. A.D.Pogrebnyak, Yu.A.Kravchenko, S.B.Kislitsyn, S.M.Ruzimov, F.Noli, P.Misaelides, A.Hatzidimitriou. *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 2621 (2006)
228. S.P.Zhkowski, C.Karwat, F.F.Komarov. *Phys. Status Solidi, Appl. Res.*, **157**, 2373 (1996)
229. A.V.Khomenko, N.V.Prodanov. *Condens. Matter Phys.*, **11**, 615 (2008)