

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА НАНОЕЛЕКТРОНІКИ ТА МОДИФІКАЦІЇ ПОВЕРХНІ

МАГІСТЕРСЬКА РОБОТА

зі спеціальності 153 – «Мікро- та наносистемна техніка»

на тему:

**«Отримання та характеристика багатокomпонентних градієнтних
багатошарових карбідних покриттів»**

Ганніч Юрій Вячеславович

Завідувач кафедру

_____ проф. О.Д. Погребняк

Науковий керівник

_____ проф. В.І. Перекрестов

«__» _____ 2021 р.

«__» _____ 2021 р.

Суми – 2021

Сумський державний університет

(назва ВУЗу)

Факультет: Електроніки та інформаційних технологій

Кафедра: Наноелектроніки та модифікації поверхні

Спеціальність: 153 – «мікро та наносистемна техніка»

Затверджую:

Зав.кафедрою _____

_____ 20__ р

ЗАВДАННЯ

НА МАГІСТЕРСЬКИЙ ПРОЕКТ (РОБОТУ) СТУДЕНТОВІ

Ганнічу Юрію Вячеславовичу

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема проекту(роботи) «Отримання та властивості багатокомпонентних градієнтних багатопшарових карбідних покриттів»

2. Термін здачі студентом закінченого проекту (роботи) 22 грудня 2021 року

3. Вихідні дані по проекту (роботи): вихідними даними є робота, а саме магістерська робота студента, котра була виконана в рамках переддипломної практики та під час виконання магістерської роботи.

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, що їх належить розробити)

Описано теоретичний матеріал стосовно багатокомпонентних вуглецевмісних покриттів, а також провести широкий літературний огляд останніх досліджень в сфері багатокомпонентних покриттів, отриманих методом магнетронного розпилення. Навести інформацію стосовно методики отримання покриттів та їх дослідження. Дослідити елементні склади покриттів та їх фазовий стан, а також морфологію поверхні та мікротвердість.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень) Графічний матеріал відсутній.

6. Консультанти по проекту (роботі), із зазначенням розділів проекту, що стосуються їх

Розділ	Консультант	Підпис, дата	
		Завдання видав	Завдання прийняв

7. Дата видачі завдання 27 листопада 2021 року

Керівник

_____ (підпис)

Завдання прийняв до виконання

_____ (підпис)

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

Пор №	Назва етапів дипломного проекту (роботи)	Термін виконання етапів проекту (роботи)	Примітка
1	Проведення широкого літературного огляду наявних досліджень в сфері багатокомпонентних, покриттів, отриманих методом магнетронного розпилення (зокрема карбоновмістних).	01.10.21 - 31.10.21	+
2	Опис методики отримання покриттів та видів аналізу, що будуть використовуватись у рамках дослідження.	01.11.21 - 10.11.21	+
3	Дослідження елементного складу покриттів, їх фазової композиції, а також морфології поверхні та мікротвердості.	11.11.21 - 30.11.21	+
4	Оформлення роботи.	01.12.21 - 13.12.21	+

Студент-дипломник _____
(підпис)

Керівник проекту _____
(підпис)

РЕФЕРАТ

Об'єктом дослідження дипломної роботи є багатокомпонентні градієнтні багат шарові карбідні покриття.

Мета роботи полягає у формуванні літературного огляду та проведенні дослідження вказаного вище об'єкту на предмет елементної та фазової композиції, морфології поверхні та мікротвердості.

Під час виконання роботи було використано метод неактивного магнетронного розпилення мішені, що складалась з відповідних матеріалів. та наступні види аналізу: EDX, XRD, TEM, SEM, дослідження на мікротвердість за Вікерсом.

Представлено два нових експериментальних пристрої, що дозволяють отримувати як градієнтні багат шарові композити, так і покриття кожного їх шару окремо. З їх допомогою було отримано широкий спектр композицій багатоконпонентних карбідних покриттів. Серед них виділено три групи - (а) покриття з високим вмістом Cr (b) покриття з високим вмістом Ti та C (c) покриття з високою ентропією змішування та композицією, близькою до еквімолярної. Група (а) характеризується ОЦК-решіткою і видовженими поверхневими структурами. Група (b) має ГЦК-решітку, і при вмісті C > 51 ат. % пористу поверхневу структуру, що негативно впливає на мікротвердість покриття. Для групи (c) характерна переважно аморфна/нанокристалічна або ГЦК-структура, невелика шорсткість поверхні та хороші значення мікротвердості. Багат шарові композити демонструють найкращі механічні властивості - високу адгезію і мікротвердість (23-28 ГПа).

Робота викладена на 62 сторінках, у тому числі містить 14 рисунків, 5 таблиць, список цитованої літератури із 39 джерел.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: Багатоконпонентні покриття, багат шарові покриття, карбідні покриття, елементний склад, фазова композиція, морфологія поверхні, мікротвердість, multicomponent coatings, multilayer coatings, carbide coatings, elemental composition, phase composition, surface morphology, microhardness.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	8
1.1. Виникнення концепції ВЕС (HEA)	9
1.2. Основні ефекти та характеристики, що визначають ВЕС	11
1.2.1. Висока ентропія змішування	12
1.2.2. Викривлення решітки	13
1.2.3. Сповільнена дифузія та «ефект змішування»	16
1.3. Тонкі плівки і покриття ВЕС та методи їх отримання	16
1.3.1. Лазерне наплавлення	17
1.3.2. Магнетронне розпилення	19
1.3.3. Інші методи.....	22
1.4. Теоретичні викладки, стосовно карбідних ВЕС покриттів	22
1.5. Багатокомпонентні покриття, що містять у своєму складі ранні перехідні метали та вуглець (або азот).....	27
1.5.1. (CrNbTaTiW)C покриття, отримані методом неактивного магнетронного розпилення декількох мішеней	28
1.5.2. Багатокомпонентні TiZrNbHfTa покриття та карбідні і нітридні покриття на їх основі, отримані методами магнетронного розпилення.....	35
1.5.3. Багатокомпонентні TiZrNbHfV і TiZrNbHfVTa покриття та карбідні і нітридні покриття на їх основі, отримані методами магнетронного розпилення ...	39
1.5.4. Багатокомпонентні (CrCuNbTiY)C, отримані методом реактивного магнетронного розпилення.....	42
1.5.5. Радіаційна стійкість багатокомпонентних покриттів.	43

1.6. Висновки	45
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ	47
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОКРИТТІВ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.....	51
3.1. Елементний склад покриттів	51
3.2. Фазова композиція та мікроструктура покриттів	52
3.3. Морфологія поверхні покриттів	53
3.4. Механічні властивості покриттів	54
ВИСНОВКИ	56
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	58

ВСТУП

Останні дослідження у сфері модифікації поверхні вказують на значний потенціал практичного використання багатокomпонентних карбідних покриттів, що містять у своєму складі ранні перехідні метали. Ці матеріали демонструють цілий ряд функціональних характеристик, що роблять їх гарними претендентами на роль захисних зносостійких покриттів. В даній роботі проведено дослідження багатокomпонентних градієнтних багатошарових карбідних покриттів з додаванням, переважно, ранніх перехідних металів. Робота містить три основних розділи.

У першому розділі приведена інформація стосовно багатокomпонентних карбідних покриттів, включно з порівнянням їх з нітридними та чистими багатокomпонентними покриттями, а також з монокарбідами відповідних металів. Також цей розділ містить основну інформацію про появу та розвиток багатокomпонентних систем та методи отримання покриттів на їх основі. Зокрема, особлива увага приділяється методу магнетронного розпилення. В цей розділ також включено необхідні теоретичні напрацювання, що краще дають зрозуміти процеси, що відбуваються у багатокomпонентних карбідних покриттях.

Другий розділ містить детальний опис методики отримання зразків та їх вивчення. Покриття були отримані з використанням двох установок, що представляють різні конфігурації методу нереактивного магнетронного розпилення і дозволяють отримати багатокomпонентні градієнтні багатошарові карбідні покриття. Їх було досліджено на елементну та фазову композицію, морфологію поверхні та мікротвердість. Третій розділ включає в себе аналіз експериментальних результатів, отриманих за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDX), рентгенівської дифракції (XRD), просвітлювальної електронної мікроскопії (TEM), растрової електронної мікроскопії (SEM) та досліджень на мікротвердість.

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

Нанесення захисних покриттів є дуже важливим предметом у сфері матеріалознавства. Ця технологія дозволяє захистити певний виріб або інструмент від несприятливих умов у випадку, коли виготовлення усього виробу або інструменту з стійкого до цих умов матеріалу є неможливим або не вигідним. Таким чином, при нанесенні невеликого захисного шару на поверхню більш дешевого матеріалу ми маємо той самий захисний ефект, як і в тому випадку, якби увесь виріб був виготовлений з матеріалу покриття. Ця обставина спонукає вчених до пошуку нових методів модифікації поверхні та нових матеріалів захисних покриттів.

В свою чергу, належні функціональні характеристики захисних покриттів мають забезпечуватись відповідними фізичними характеристиками. Серед них можна виділити мікротвердість, тріщиностійкість, адгезію, корозійну стійкість, трибологічну стійкість, жаростійкість, стійкість до радіаційного випромінювання, тощо. На даний момент технології тонких плівок та покриттів досягли такого рівня, коли ми маємо можливість досить добре підбирати елементний склад та формувати таку структуру покриття, що дозволяє отримати необхідні значення вищевказаних характеристик.

Зокрема, зараз набули широкої популярності рішення пов'язані з багатокомпонентними системами і, так званими, «високоентропійними сплавами». Наявність технологій, що уможливають використання різних комбінацій хімічних елементів у складі сплаву / покриття призвели до проведення цілого ряду експериментальних досліджень з подальшими спробами теоретичного узагальнення. В рамках цього розділу ми звернемося до останніх наукових досліджень у цій сфері, а саме розглянемо появу концепції «високоентропійних сплавів» і основні фактори, що їх визначають, та опишемо основні технології отримання покриттів на їх основі. Після цього ми розглянемо відповідні дослідження, що стосуються багатокомпонентних покриттів, які містять у своєму складі карбон та підведемо деякі підсумки.

1.1. Виникнення концепції ВЕС (HEA)

Історично, вивчення багатокомпонентних систем почалось у 2004 році з двох окремих робіт опублікованих Cantor та ін. [1] та Yeh та ін. [2]. В результаті їх появи, вперше була запропонована концепція «високоентропійних сплавів» (ВЕС, англ. – HEA, high entropy alloys), що розумілись як сплави, що складаються з п'яти основних елементів з близькою до еквімолярної композицією (вміст кожного елемента складав близько 5-35 ат.%).

Так, в першій роботі вивчались зразки литих сплавів з еквіатомною концентрацією багатьох різних металів (до 20-ох). В ході дослідження була виявлена фаза твердого розчину, збагаченого Co, Cr, Fe, Mn та Ni. В подальшому автори досліджували литий сплав лише з цих п'яти елементів і виявили однофазну ГЦК (гранецентровану кубічну) структуру. Таким чином, фаза еквімолярного сплаву CoCrFeMnNi стала найпершою описаною фазою ВЕС, і нині відома як сплав Cantor-а («Cantor alloy»). Проте, слід зазначити, що в даній роботі не було обговорено вплив високої ентропії на фазову стабільність сплаву.

Через кілька місяців була опублікована друга вищезгадана робота, де Yeh та ін. досліджували кілька багатокомпонентних сплавів $Al_xCoCrCuFeNi$ з різним вмістом алюмінію. Для цього було використано метод дугового плавлення з подальшим відпалом. В результаті була виявлена залежність кристалічної структури від кількості алюмінію. Так, варіюючи його, можна було отримати як ОЦК (об'ємоцентровану кубічну) решітку, так і ГЦК, або ж двофазну структуру, що є їх сумішшю. Автори пояснювали формування однофазного сплаву стабілізуючим ефектом високої ентропії змішування. Таким чином, була вперше сформульована концепція сплавів з високою ентропією, що характеризувались як багатокомпонентні однофазні тверді розчини, стабільність яких забезпечується високою ентропією змішування.

Подальші дослідження показували, що ВЕС можуть достатньо легко утворювати однофазну ГЦК, ОЦК, або ГЦП (гексагональну щільноупаковану) структуру на противагу інтерметалічним сполукам. Було також виявлено, що ВЕС демонструють цілий ряд привабливих властивостей, наприклад високу твердість і міцність, високу зносостійкість та стійкість до руйнування і високотемпературного окислення, високу корозійну стійкість та унікальні електричні і магнітні властивості. Цей набір характеристик робив ВЕС чудовими кандидатами для дослідження та використання у якості функціональних матеріалів [3].

По мірі наростання кількості досліджень подібних багатокомпонентних структур з'являлись і спроби їх теоретичного опису. Важливою, у цьому відношенні, узагальнюючою роботою є критичний огляд Miracle та Senkov [4]. Разом з розвитком теоретичних пояснень, переглядались і можливі визначення ВЕС та альтернативні назви для новоутвореного класу матеріалів. Так, хоча спершу було запропоновано розуміти ВЕС як сплави, що містять у своєму складі п'ять або більше елементів з концентрацією кожного в 5-35 ат.% (що передбачає необов'язково еквімолярну концентрацію), деякі автори відстоювали звуження визначення лише до еквімолярних композицій. Дехто ж пропонує вважати основним критерієм саме відповідність ентропії змішування певному інтервалу значень. Так, згідно цього критерію, ентропія змішування ВЕС має бути вищою за відмітку в $1.61R$ (R - універсальна газова стала). В іншому випадку сплав слід вважати «середньоентропійним»[5]. Проте варто розуміти, що це ентропійно-орієнтоване значення є довільним. В дійсності, це те значення ентропії змішування, яке має система, що складається з п'яти елементів еквіатомної концентрації, а тому не зовсім зрозуміло, навіщо обирати саме такий критерій, адже критерій наявності однофазового твердого розчину є більш важливим ніж певне значення ентропії. В такому випадку важливо не конкретне значення ентропії, а лише те, щоб її величина виявилась достатньою для стабільності фази твердого розчину, тобто щоб її енергія Гіббса була меншою за енергію Гіббса утворення інтерметалічних сполук при заданій температурі.

Також, серед альтернативних назв для подібних систем, незалежно від ентропії, в літературі можна зустріти такі найменування, як складні концентровані сплави (ССА - complex concentrated alloys), багато-основно-елементні сплави (МРЕА - multi-principal element alloys), композиційно складні сплави (ССА - compositionally complex alloys), безосновні сплави (baseless alloys), та багатоконпонентні сплави (multicomponent alloys) [3].

Все це може тільки заплутувати, адже основана ідея проста: при додаванні достатньо великої кількості елементів у композицію сплаву, структура схильна до утворення однофазної структури твердого розчину, що має позитивний вплив на властивості отриманого матеріалу. Як видно, для розуміння цього немає необхідності вдаватись до ентропійного критерію, тим більше, що утворення однофазного твердого розчину, як буде показано далі, визначається не тільки цим параметром. Таким чином, **в рамках даної роботи ВЕС, згідно до їх основної властивості, будуть розумітись, як однофазні, стабільні, термодинамічно стійкі і міцні тверді розчини заміщення переважно з ГЦК або ОЦК решіткою, що складаються з не менш ніж п'яти елементів.** Проте, більш корисним терміном може бути і словосполучення «багатоконпонентні сплави», що не апелює до поняття ентропії. Тому в цілому, ці поняття будуть розумітись як взаємозамінні, за виключенням тих випадків, де буде звертатись увага на значення ентропії змішування.

1.2. Основні ефекти та характеристики, що визначають ВЕС

Отже, при змішуванні достатньої кількості елементів можна отримати сплав, що матиме однофазну структуру твердого розчину. Проте які фізичні процеси визначають цю особливість та якими характеристиками можна користуватись для її опису? Це питання буде розглянуте в рамках цього підрозділу.

Зазвичай прийнято виділяти чотири основні ефекти, якими забезпечується дана властивість ВЕС [5]:

- Ефект високої ентропії
- Викривлення кристалічної решітки
- Сповільнена дифузія
- Ефект змішування ('cocktail' effect)

1.2.1. Висока ентропія змішування

Ентропію змішування (ΔS_{mix}) довільного багатокомпонентного твердого розчину з n складових, згідно до гіпотези Больцмана, можна визначити наступним чином:

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i \quad (1.1)$$

Де c_i – концентрація i -го елемента;

n – кількість складових елементів;

R – універсальна газова стала (8,31 Дж/мольК).

Можна припустити, що, в першому наближенні, вільна енергія Гіббса ΔG_{ss} залежить лише від ентропії змішування (ΔS_{mix}) та ентальпії змішування (ΔH_{mix}), без урахування, наприклад, вібраційної ентропії:

$$\Delta G_{ss} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (1.2)$$

де ΔH_{mix} – ентальпія змішування;

ΔS_{mix} – ентропія змішування;

T – температура.

Зі співвідношення (1.2) можна зрозуміти, що можна отримати термодинамічно стійку фазу твердого розчину лише у разі, якщо її ентальпія змішування є достатньо невеликою, а ентропія змішування достатньо великою, щоб мінімізувати вільну енергію

Гіббса у порівнянні з відповідними значеннями фаз інтерметалідів. Також видно, що при більш високій ентропії фази твердого розчину, її стабільність порівняно з інтерметалічними сполуками, буде збільшуватись з температурою. Отже при високих температурах скоріше сформується та фаза, чия ентропія змішування більша. Ентальпію змішування ΔH_{mix} , твердого розчину, у свою чергу, можна порахувати як усереднену ентальпію для кожного складового елемента з кожним іншим складовим елементом, з урахуванням їх концентрацій. Вираз матиме вигляд:

$$\Delta H_{mix} = 4 \sum_{i=1, i \neq j}^n \Delta H_{mix}^{ij} c_i r_i \quad (1.3)$$

де ΔH_{mix}^{ij} – ентальпія змішування подвійного рідкого сплаву з, відповідно, і-го та j-го елементів.

1.2.2. Викривлення решітки

При виготовленні звичних сплавів передбачено наявність речовини, що розчинюється та речовини-розчинника. У випадку ВЕС ситуація дещо відмінна – їх принциповою властивістю є утворення неупорядкованого твердого розчину, у якому атоми складових елементів можуть з рівною ймовірністю зайняти місце у вузлах кристалічної решітки. Такий розчин прийнято називати «розчином заміщення». Завдяки цьому, та тому, що атоми різних складових елементів сплаву мають різний розмір (атомний радіус), кристалічна решітка певною мірою викривляється. Цей механізм можна зобразити графічно наступним чином (рис. 1.1). А чисельно, міру викривлення решітки можна охарактеризувати за допомогою, так званого, дельта-параметра (δ -parameter):

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (1.4)$$

де c_i – концентрація і-го елемента, r_i – радіус атома і-го елемента, \bar{r} – середній атомний радіус, який можна підрахувати за формулою: $\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i$.

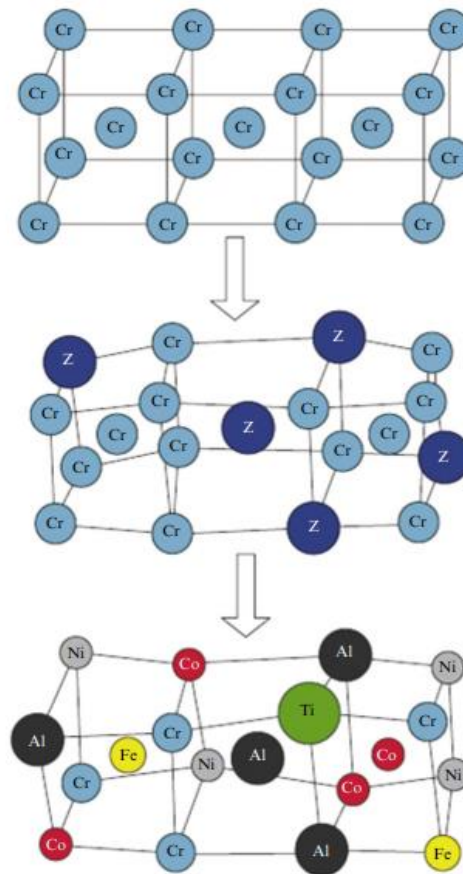


Рис. 1.1. Механізм вкиривлення кристалічної решітки на прикладі ОЦК-структури багатокompонентного сплаву $\text{AlCoCrFeNiTi}_{0.5}$ [6].

Дослідження багатьох сплавів виявило, що для формування твердого розчину значення δ -параметра має бути меншим від 6.4%. У випадку, якщо δ перевищує дане значення, це призводить до аморфізації [7]. Графічно, зв'язок між δ -параметром, ентальпією змішування та сформованою фазовою структурою можна побачити на рис. 1.2. В іншому випадку цей зв'язок дещо уточнюється. Стає зрозумілим, що утворення ВЕС – результат синергії кількох факторів. Дослідження [8] враховують зв'язок дельта-параметра не тільки з ентальпією, а і з ентропією, використовуючи, так званій, Ω -параметр. У цьому випадку встановлено лише трохи відмінні дві умови формування ВЕС, що відображені у табл. 1.1. Численні досліди підтверджують, що δ -параметр є непоганим інструментом прогнозування утворення ВЕС [5].

Умова 1	Умова 2
$-15 < \Delta H_{mix} < 5 \text{ kJ mol}^{-1}$	$\Omega \geq 1.1$
$0\% < \delta < 5\%$	$\delta < 6.6\%$

Табл. 1.1. Емпіричні умови формування ВЕС, залежно від δ -параметра та термодинамічних характеристик сплаву.

Ω -параметр визначають як:

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|} \quad (1.5)$$

де T_m – середня температура плавлення, що обчислюється за формулою:

$$T_m = \sum_{i=1}^n c_i (T_m)_i \quad (1.6)$$

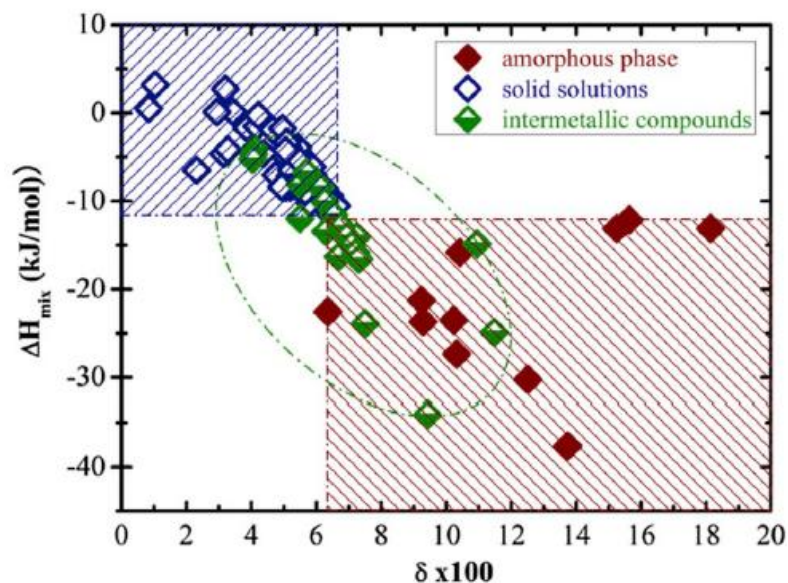


Рис. 1.2. Емпірична кореляція між ентальпією змішування (ΔH_{mix}) і дельта-параметром (δ) у формуванні ВЕС (solid solutions), аморфної фази (amorphous phase) та інтерметалічних сполук (intermetallic compounds) [7].

1.2.3. Сповільнена дифузія та «ефект змішування»

Окрім викривлення кристалічної решітки, ще одним наслідком формування «розчину заміщення» є зміна потенціальної енергії у міжвузлях кристалічної решітки. Внаслідок таких флуктуацій потенціальної енергії міжатомного зв'язку кінетика дифузії сповільнюється. Через низьку динаміку дифузії атомів в багатокomпонентних системах, ВЕС набувають цілого ряду додаткових властивостей, таких як уповільнений ріст кристалічних зерен, підвищена міцність при високих температурах, та утворення наноструктур [5,6].

Говорячи про «ефект змішування» зазвичай мають на увазі властивість ВЕС виявляти непередбачувані властивості, які не прогнозувались з огляду на складові сплаву та їх окремі властивості. Іншими словами, властивості сплаву не є сумою властивостей його складових елементів.

Таким чином, основна властивість багатокomпонентних високоентропійних сплавів – здатність утворювати термодинамічно стабільний однофазний твердий розчин заміщення – є наслідком включення у його склад великої кількості різних елементів, що підвищує ентропію змішування сплаву, спричиняє викривлення решітки та уповільнює дифузію атомів. Розрахувавши параметри, що характеризують ці явища можна прогнозувати, чи матиме місце утворення ВЕС, чи ні.

1.3. Тонкі плівки і покриття ВЕС та методи їх отримання

Дослідження ВЕС рухались переважно у бік вивчення об'ємних зразків, що отримувались шляхом дугового плавлення або лиття, проте згодом, при переході до вивчення ВЕС із більш дорогих металів (перехідні метали та ін.) виявилось, що більш зручним є дослідження плівок та покриттів цих сплавів, нанесених на підкладки з більш дешевих матеріалів. Очевидно, що це буде більш вигідно не тільки з точки зору

досліджень, а й с перспективи індустрії. Тому наступним логічним кроком стала розробка технологій отримання та вивчення характеристик тонких плівок та покриттів високоентропійних сплавів. (Слід зробити невелику термінологічну примітку: поняття «плівка» та «покриття» в загальному випадку мають багато спільного, проте «плівками» прийнято вважати більш тонкі шари, товщиною від долей нанометра до кількох мікронів, в той час як більш товсті шари іменують «покриттями».)

Для ефективного нанесення плівок та покриттів ВЕС виникла необхідність у застосуванні нових методів. Переважно використовують магнетронне розпилення, лазерне плакування, електроосадження, плазмо-переносне дугове наплавлення та ін. Виявилось, що тонкі плівки та покриття ВЕС можуть демонструвати дуже високі показники механічних та фізичних властивостей, наприклад високу твердість та модуль Юнга, хорошу зносостійкість, корозійну та температурну стійкість, а також певні електричні та магнітні властивості [3].

ВЕС у вигляді покриттів мають ще одну перевагу перед об'ємними зразками – т. зв. «ефект швидкого гартування». Він полягає в тому, що покриття більш швидко охолоджуються, що зменшує ймовірність додаткових фазових перетворень, обмежує зародкоутворення, та збільшує шанси на утворення однофазного твердого розчину, у протиположності інтерметалічним фазам. Перейдемо до класифікації та опису основних методів отримання плівок та покриттів ВЕС.

1.3.1. Лазерне наплавлення

Принцип роботи методу лазерного наплавлення (англ. «laser cladding») показано на рис. 1.3. У цьому методі використовується термічна дія лазерного випромінювання. Пучок світла лазера є когерентним, що мінімізує кут розходження, а це дозволяє, в свою чергу, добре керувати пучком. При цьому, завдяки когерентності, теплова дія світла є також однорідною. Таким чином стає можливим точкове розігрівання об'єкта. Якщо

значно розігріти порошок металу або суміші металів, нанесений на поверхню, на ній утвориться покриття відповідного матеріалу. При цьому нанесення порошку можна виконувати двома способами: наносити його на поверхню синхронно з роботою лазера, як на рис. 1.3 (а). або нанести його попередньо на всю поверхню, до початку роботи лазера (б).

Метод лазерного наплавлення використовується лише для отримання більш товстих покриттів (1-5 мм), порівняно з магнетронним розпиленням. При цьому, зв'язок між покриттям і підкладкою в цьому випадку є сильнішим ніж при використанні методу термічного напилення. Також через високу швидкість твердіння покриття, при використанні цього методу, дуже нечасто можна зустріти компоненту сегрегацію. При використанні лазерного наплавлення на поверхні утворюються певні зони – зона наплавлення, зв'язувальна зона, зона теплового впливу та зона підкладки. Суттєвим недоліком цього методу є проникнення атомів матеріалу підкладки (у випадку її низької температури плавлення) до приконтактного шару покриття. Проте над цією проблемою постійно працюють [3].

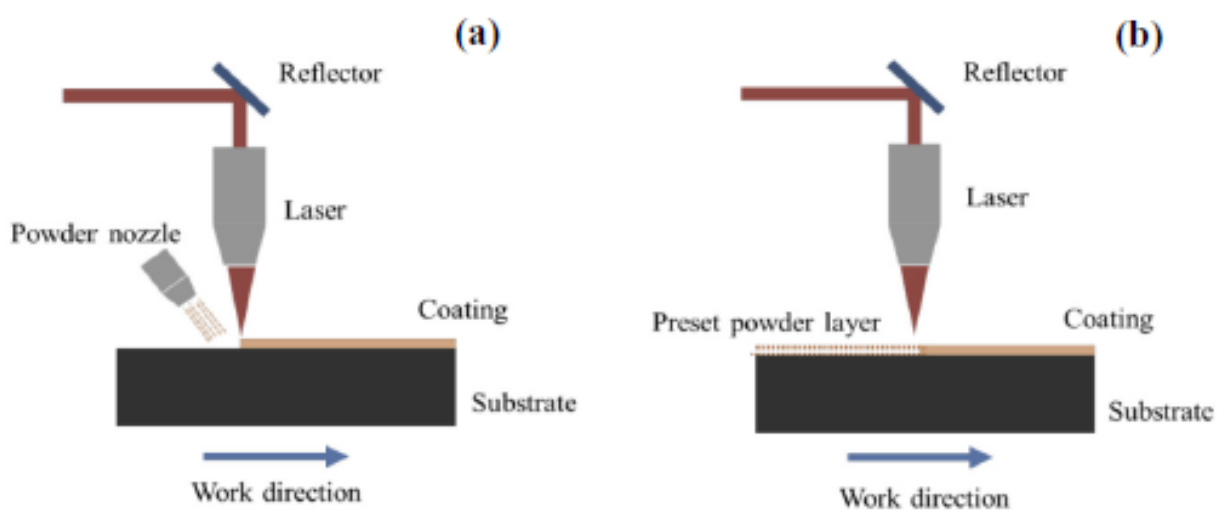


Рис. 1.3. Схема лазерного наплавлення: (а) одночасно з подачею порошку; (б) з попереднім нанесенням порошку [9].

1.3.2. Магнетронне розпилення

Магнетронне розпилення (англ. «magnetron sputtering» або «sputter deposition») є найбільш розповсюдженим методом отримання плівок та покриттів. На це є декілька причин, серед яких відносно легкий контроль елементного складу покриття, шляхом підбору розміру розпилюваної мішені, та легке утворення нітридних, оксидних, чи карбідних покриттів, завдяки використанню реактивної атмосфери, що містить відповідні елементи (N_2 , O_2 , C_2H_2 і т.п.). Цей метод можна віднести до більш загальної групи методів – фізичного осадження з парової фази (англ. PVD – «physical vapor deposition»). Розглянемо принцип роботи магнетронного розпилювача в цілому. Схематично його можна зобразити наступним чином (рис. 1.4).

По-перше, весь процес розпилення має відбуватись у вакуумі, тож розпилювач разом з підкладкою, на яку буде наноситись покриття, та розпилюваною мішенню поміщаються у вакуумну камеру. З камери відкачується повітря, після чого напускається робочий газ. У випадку нереактивного магнетронного розпилення це має бути інертний газ (зазвичай аргон), який не реагуватиме з матеріалом покриття і атоми якого майже не будуть присутніми у покритті. Для випадку реактивного магнетронного розпилення в атмосферу додають реактивний газ, атоми якого будуть інкорпоровані в склад покриття. Завдяки цій технології вперше були отримані покриття високоентропійних нітридів. Так, Chen та ін. розпилювали мішені ВЕС у реактивній атмосфері суміші аргону та азоту, завдяки чому їм і вдалось отримати такий результат [10]. Таким чином ми можемо отримувати високоентропійні нітриди, карбіди, оксиди, тощо, шляхом додавання у атмосферу газів, що містять відповідні цим сполукам елементи.

При підключенні напруги, електричне поле іонізує робочий газ (Ar), утворюючи у камері тліючий розряд. Іони аргону є зарядженими частинками, а отже на них можна впливати за допомогою електричних і магнітних полів. Позитивно заряджені йони направляються електричним полем до катода, де їх підхоплюють магнітні поля,

конфігурація яких формується таким чином, щоб іони бомбардували мішень, розміщену на катоді (див. рис. 1.4). В результаті атоми мішені відриваються від поверхні і прямують по підкладки, де осідають, формуючи покриття. Таким чином, за допомогою цього метода ми можемо перенести матеріал мішені у форму покриття, регулюючи при цьому необхідні нам параметри по типу елементного чи фазового складу та ін. Таким чином працює найбільш поширена варіація цього методу – «DC magnetron sputtering» (розпилення при постійному струмі, DC – «direct current»). Існують і інші види, як наприклад імпульсне магнетронне розпилення, проте цей метод тут обговорюватись не буде.

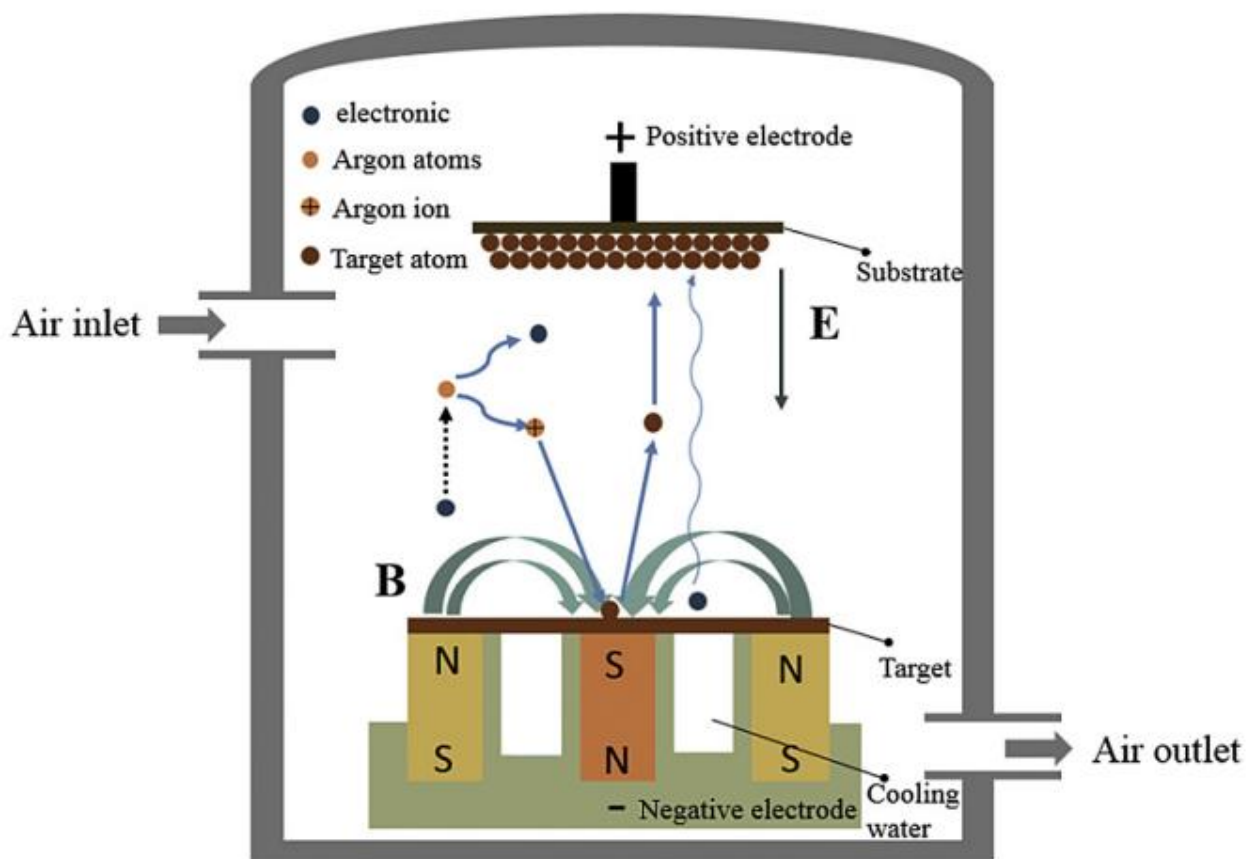


Рис. 1.4. Схема процесу магнетронного розпилювання [9].

Було згадано про можливість використання як нереактивної, так і реактивної атмосфери при розпиленні. Так само існують і різні опції для використовуваних мішеней. По-перше, для отримання покриття ВЕС можна розпилювати готову ВЕС-мішень. Це потребує додаткових часових затрат, через те, що таку мішень буває складно виготовити. Працюючи таким чином, ми діємо в два етапи – спочатку отримуємо високоентропійний сплав, з якого згодом отримуємо покриття. Проте, такий спосіб забезпечує дуже передбачувану стехіометрію покриття, що буде відповідати стехіометрії розпилюваного сплаву.

Другий спосіб вирішує проблему попереднього приготування мішені. Він полягає у використанні кількох мішеней відповідних елементів, що можуть бути інкорпоровані у певну матрицю. При цьому елементний склад покриття контролюватиметься гірше, хоча це і можна робити з певною точністю, регулюючи площу поверхні відповідних мішеней та потужність розрядів (у випадку використання кількох магнетронів).

Третій спосіб вирішує і цю проблему. У ньому використовується порошкова мішень. Все, що треба зробити для її виготовлення – це добре перемішати порошки відповідних металів у потрібній пропорції та спресувати їх. Таким чином елементну композицію регулювати досить легко, а для розпилення достатньо одного магнетрона, проте цей метод також має суттєвий недолік – елементний розподіл у покритті важко зробити рівномірним, адже для цього слід перемішати порошки до однорідного стану, що зробити дуже важко.

Таким чином, усі три способи виготовлення мішеней мають свої недоліки та переваги. Залежно від задачі можна послуговуватись будь-яким з них. Так само для отримання, наприклад, карбідного покриття можна обирати між реактивним розпиленням у атмосфері ацетилену чи іншого вуглецевмісного газу і між розпиленням окремої вуглецевмісної мішені (до прикладу, графітової). Наявність великої кількості варіацій використання методу ϵ , безумовно, його сильною стороною.

1.3.3. Інші методи

Також слід перелічити й інші методи, які хоча і є менш поширеними, теж заслуговують уваги. Серед них, один із перших методів формування тонких плівок і покриттів - метод *термічного напилення*. Цей спосіб є досить простим та інтуїтивним. Все, що треба зробити – добре розігріти матеріал, та конденсувати його з парової фази на підкладку. Термічне напилення використовується для нанесення покриттів на структурні компоненти. Завдяки ньому можна отримувати досить тонкі (~ 50 мкм) тверді покриття з пористою структурою.

Метод *електрохімічного осадження* зазвичай використовують для нанесення плівок ВЕС на підкладки зі складною геометрією. Цей метод є досить дешевим, через низькі енергозатрати. З його допомогою можна отримати дуже тонкі плівки (100 – 200 нм). Ряд переваг, порівняно з іншими методами, має і *метод плазмо-переносно-дугового наплавлення*, серед яких – ефективність енергообміну, низьке теплове спотворення деталі, низьке проникнення матеріалу підкладки до покриття і хороша адгезія. Також для отримання плівок та покриттів ВЕС використовувались такі методи як *електроіскрове нанесення*, *інертно-газове наплавлення*, та *катодно-дугове парове осадження*. З допомогою останнього вдавалось отримати покриття ВЕС з надвисокою твердістю.

1.4. Теоретичні викладки, стосовно карбідних ВЕС покриттів

Значний успіх у дослідженнях високоентропійних сплавів природньо підняв і питання того, чи може концепція ВЕС бути розширеною до сполук металів з р-елементами (13-16 групи періодичної таблиці). Тому, у 2004 році було вперше отримано покриття високоентропійних нітридів (ВЕН) [10], про що вже було частково зазначено у розділі 1.3.2. Згодом з'явилися сполуки з іншими елементами – високоентропійні карбіди (ВЕК), оксиди (ВЕО) та бориди (ВЕБ).

Станом на зараз, переважна більшість досліджень присвячена нітридним та карбідним ВЕС покриттям. Оскільки основним предметом даної роботи є вивчення багатокомпонентних карбідів, звернемо увагу на деякі теоретичні основи, що допоможуть краще розуміти процеси, що мають місце при їх формуванні. Тож, спершу буде корисним розглянути деякі аспекти взаємодії карбону з іншими елементами, що дасть можливість зробити певні прогнози щодо процесів у ході формування ВЕС покриттів, а потім перейдемо до ряду конкретних досліджень, присвячених багатокомпонентним карбідним (та, частково, нітридним, у якості їх основних конкурентів) покриттям.

Для того щоб зрозуміти питання фазової стабільності та утворення елементних сегрегацій в карбоновмісних багатокомпонентних покриттях слід звернути увагу на бінарні взаємодії цих компонентів з карбоном. Особливо важливо розглянути взаємодії перехідних металів в групах 4-11 періодичної таблиці та алюмінію, що часто зустрічається у складі ВЕС. Автори [11] надають хорошу графічну ілюстрацію здатності різних елементів утворювати карбіди (рис. 1.5).

		Carbon affinity											Carbide type					Structure				
		A Strong		A Weak		Covalent		Saline		Metallic		Simple		Complex		Only under extreme conditions						
1	2	13	14	15	16	17	18															
1	H	2	Li	Be	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	B	C	N	O	F	Ne		
2	Li	Be	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	He			
3	Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar				
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
6	Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				

Рис.1.5. Здатність елементів періодичної таблиці до формування карбідів, залежно від їх стійкості та типу [11].

Найсильнішими карбідоутворювачами є, так звані, перехідні метали (англ. «transition metals»). До прикладу можна навести відомі сполуки цього типу, такі як TiC, ZrC, TaC та WC. Як видно з рис. 1.5. міцність зв'язку з карбоном, зазвичай, зменшується від 4-ої до 11-ої групи. Так, ентальпія формування карбіду ZrC є меншою за відповідне значення карбіду вольфраму WC (-103 kJ/mol та -41 kJ/mol , відповідно). Тим не менш, усі елементи груп 4-6 здатні формувати термодинамічно стабільні карбіди. Елементи груп 8-11, у свою чергу, формують термодинамічно нестабільні карбіди.

Також від металу, що входить до складу карбіду, залежить кристалічна структура карбіду. Так, ранні перехідні метали 4-6 груп, за виключенням Mo, W і Cr, зазвичай, формують монокарбіди з NaCl структурою. Mo і W утворюють низку різних фаз, включно з гексагональними фазами структури WC. В свою чергу, Cr, подібно до Fe, Ni та Co, через характерне відношення радіусів $r_C/r_M > 0.59$, схильний до утворення складних карбідних структур типу Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 .

Крім того, для покриттів подвійних карбідів (тобто таких сполук, що включають в себе два елементи та карбон), нанесених методом магнетронного розпилення, виявлено дуже зрозумілу залежність між кількістю додаткового вуглецю чи іншого елемента та формуванням кристалічної структури (див. рис. 1.6). Як видно з рисунка, у випадку додавання до подвійного карбіду вуглецю, формується окрема фаза аморфного карбону, що відділяє кластери карбідної фази. Таким чином нанокластери карбіду розташовуються, подібно до островків, серед аморфного вуглецю (рис. 1.6, верхній ряд). При додаванні додаткового карбідоутворюючого елемента також формується нанокомпозит – кластери сполук металів з вуглецем відділяються аморфною вуглецевою фазою. Та при ще більшій кількості додаткового елемента формується аморфна фаза подвійного карбіду (рис. 1.6, нижній ряд).

Розуміючи це, та наскільки різні елементи періодичної таблиці здатні до утворення карбідів, ми можемо зробити деякі припущення стосовно тенденцій у відповідних високоентропійних системах.

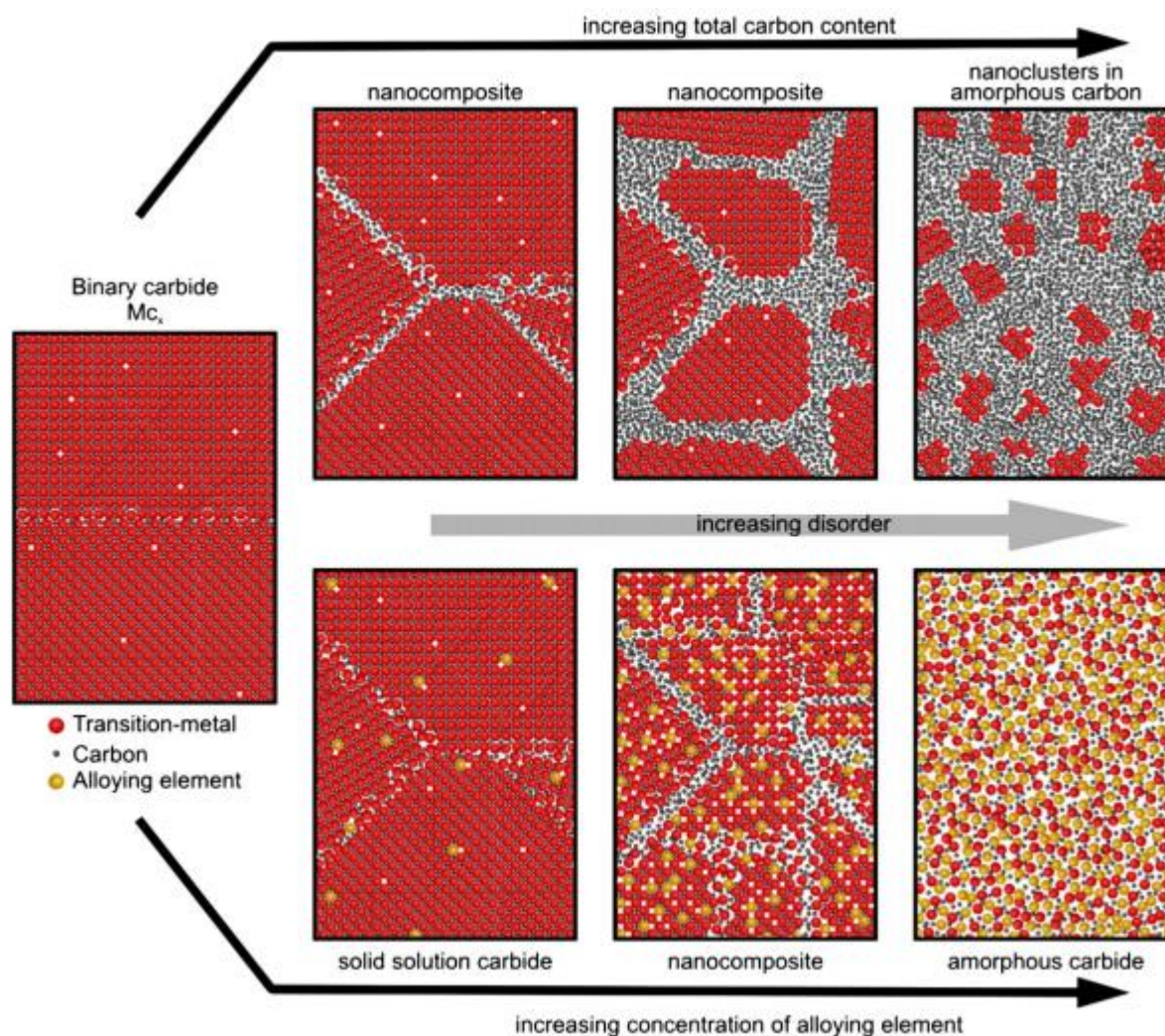


Рис. 1.6. Схематична ілюстрація мікроструктурної еволюції в карбідних покриттях, отриманих методом магнетронного розпилення: (1) зі збільшенням загального вмісту вуглецю (верхній ряд) і (2) зі збільшенням вмісту елемента, що є слабким карбідоутворюючим металом, при постійному загальному вмісті вуглецю близько 50 ат.% (нижній ряд).

Так, у разі додавання невеликої кількості карбону у високоентропійний сплав, утворений на базі перехідних металів 4-6 груп, можна очікувати формування твердого розчину заміщення з атомами С, що будуть займати місця у проміжних областях. Як відомо, більшість таких ВЕС, по типу HfNbTiVZr , будуть кристалізуватись в ОЦК структуру. Тоді атоми вуглецю будуть займати октаедральні області (біля граней навколо центра куба), що є відносно малими. З цієї ж причини розчинність карбону у чистих металах з ОЦК структурою є достатньо малою (до прикладу, розчинність С у Та сягає лише 7%, при температурі в 2843 °С). Тому можна прогнозувати, що розчинність вуглецю буде приблизно такою ж і у ВЕС, що містять у своєму складі відповідні метали. Проте, через ефект спотворення кристалічної решітки, що властивий багатокомпонентним системам, можна розраховувати на наявність ширшого спектру розмірів проміжних областей, що робить питання розчинності менш передбачуваним. Крім того, через наявність різних металів, що мають різну схильність до утворення карбідів, не буде дивною поява ефекту кластеризації, адже атоми карбону матимуть тенденцію займати області поблизу атомів, що мають найбільш виражені карбідоутворюючі властивості, тобто поблизу атомів елементів перехідних металів 4-ої групи. Тим не менш, ефект підвищеної розчинності та ефект кластеризації у системах ВЕС-вуглець ще не були достатньо вивчені і тому залишаються перспективною областю для досліджень.

По мірі збільшення кількості вуглецю у ВЕС системі, буде досягатись значення максимальної розчинності, після чого почнуть формуватись карбіди. Найбільш ймовірним сценарієм буде переважне утворення кристалічних зерен карбідів найміцніших карбідоутворюючих металів (типу TiC). При ще більшій кількості С слід очікувати формування однієї карбідної фази, а при досягненні ще більш високих значень вмісту карбону (> 50 ат.%) почнеться утворення вільних вуглецевих аморфних фаз (напр. графіту), або ж формування аморфної фази вуглецю на границях зерен карбіду

подібно до того, як це можна спостерігати у відповідних бінарних та тернарних системах (див. рис. 1.6).

У разі, якщо ВЕС містить у своєму складі елементи, що мають слабкі карбідоутворювачі властивості (наприклад CoCrFeMnNi - Cantor alloy) слід очікувати зовсім іншої поведінки. У такому випадку, по мірі перевищення вмістом карбону межі розчинності, утворення вільних вуглецевих фаз відбувається одразу. А при умові, якщо ВЕС складається з декількох сильних карбідоутворювачів і декількох слабких, можна очікувати утворення багатофазного матеріалу, що буде включати в себе фази карбідів, металічні і (або) інтерметалічні фази. Проте в деяких випадках можливо тримати метастабільний твердий розчин карбіду. [5]

Таким чином, розуміння здатності окремих складових багатокомпонентного сплаву до утворення карбідів разом з теорією високоентропійних сплавів, дають можливість грубого прогнозування поведінки багатокомпонентної системи у випадку додавання до неї певної кількості вуглецю.

1.5. Багатокомпонентні покриття, що містять у своєму складі ранні перехідні метали та вуглець (або азот)

Після розгляду загальної концепції високоентропійних сплавів, методів отримання покриттів на їх основі, та основних теоретичних засад взаємодії цих систем з вуглецем, можна звернути увагу на деякі окремі дослідження багатокомпонентних карбоновмісних покриттів, отриманих методом магнетронного розпилення. Ці роботи дадуть загальну картину наявних досліджень у цій сфері та дозволять пов'язати теорію з експериментами. Крім того, ми поглянемо на те, як певна мікроструктура багатокомпонентних покриттів відображається на їх властивостях, чого ще не було розглянуто в цій роботі раніше. Також серед розглянутих робіт будуть присутні дослідження чистих ВЕС покриттів з ранніх перехідних металів (без додавання вуглецю)

та з додаванням азоту. Це необхідно в цілях порівняння. Так, порівнюючи карбідні багатокомпонентні покриття на базі ранніх перехідних металів з чистими, ми краще можемо побачити ефект додавання карбону. Порівняння ж з нітридними покриттями необхідне, з урахуванням того, що вони представляють основну альтернативу карбідним покриттям. Перевага буде надаватись тим дослідженням, в рамках яких покриття мали такий склад та метод отримання, який є достатньо схожим на використаний у експериментальній частині цієї роботи.

Говорячи про оглядові статті, можна сказати, що, на даний момент, найбільш корисною узагальнюючою роботою, присвяченою багатокомпонентним карбідним покриттям є стаття [5]. Цю роботу слід особливо відмітити, адже в ній надано всю необхідну інформацію для розуміння даної теми. Тепер перейдемо до конкретних досліджень.

1.5.1. (CrNbTaTiW)C покриття, отримані методом нереактивного магнетронного розпилення декількох мішеней

Автори публікацій [12–14] досліджували високоентропійні плівки (CrNbTaTiW)C, отримані методом нереактивного магнетронного розпилення кількох мішеней при постійному струмі. Було використано наступні мішені: роздільну Ta/W (1:1), попередньо сплавлену Ti/Cr (1:1) та дві окремі мішені Nb та C. Таким чином, з використанням кількох магнетронів було отримано зразки багатокомпонентних плівок завтовшки 600 нм. Для порівняння, було виготовлено як вуглецевмісні плівки, так і зразки, що не містили вуглецю. Слід особливо звернути увагу на ці дослідження оскільки в даній роботі було використано як схожий метод, так і схожий склад покриття.

В роботі [12] досліджувалось питання елементного розподілу у відповідних плівках. Було виявлено вплив вуглецю на мікроструктуру. Так, плівки, що не містили вуглецю, мали полікристалічну структуру, на противагу аморфній структурі

вуглецевмісних аналогів (вміст карбону становив ~ 8 ат.%). Так, за допомогою рентгенівської дифракції (XRD) в першому випадку було виявлено однофазну ОЦК структуру, проте більш детальний аналіз результатів ПЕМ (просвічувальна електронна мікроскопія, TEM) та атомного зондування (АРТ – atomic probe tomography) вказує на наявність значної сегрегації титану та формування Ti(Cr)-збагаченого граничного шару (див. рис. 1.7). Автори пояснюють це дуже високою, в абсолютному значенні, ентальпією формування Ti-Cr сполуки (наприклад, найближче до цього значення ентальпії відповідає сполуці Ta-Cr, що є майже втричі меншим: -130 MeV/атом порівняно з -372). Схожим чином АРТ метод допоміг виявити метал-С кластеризацію у карбідоподібні структури в плівках з вуглецем, якої не було помітно в результатах XRD та TEM. Цей факт робить метод атомного зондування важливою «критичною технікою» для оцінки складних багатоконпонентних сплавів, по типу ВЕС.

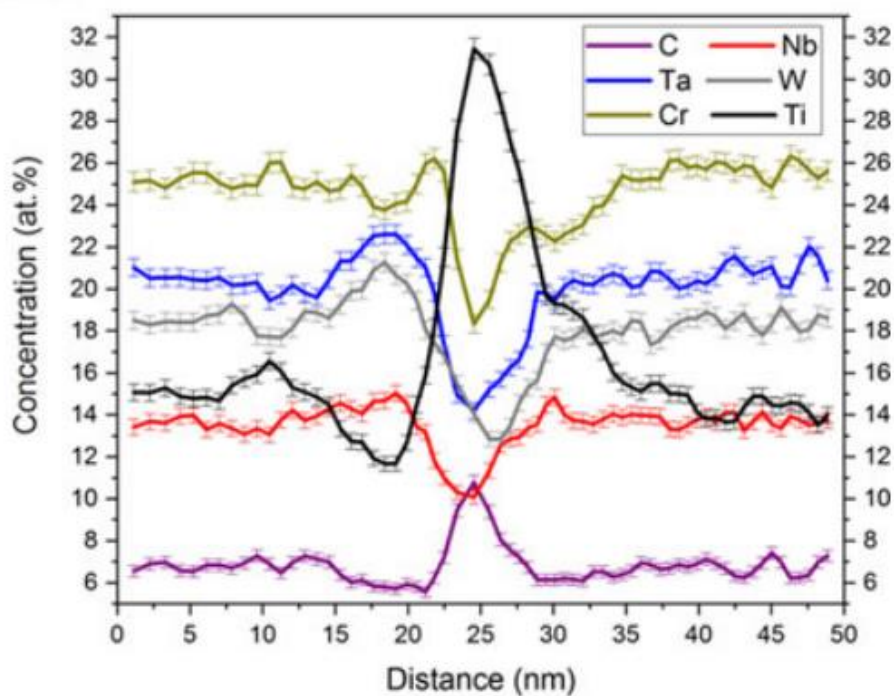


Рис. 1.7. Одномірний профіль елементної композиції покриття поблизу Ti-збагаченої ділянки [12].

Крім того, автори припускають, що виявлені явища сегрегації та кластеризації можна використовувати для покращення експлуатаційних характеристик покриттів. В рамках цієї роботи не було досліджено механічних властивостей покриттів, проте на їх думку, варто очікувати сильного впливу цих ефектів на дані властивості. Таким чином контрольовані процеси сегрегації та кластеризації можуть бути використані для тонкого налаштування властивостей плівок.

У роботі [13] досліджували залежність механізмів структуроутворення та мікротвердості багатокомпонентних покриттів (CrNbTaTiW)C від температури їх підкладок, у процесі нанесення. Було отримано та порівняно три групи плівок при різній температурі підкладки. Всі плівки мали у своєму складі високу частку вуглецю (в межах 30-40 ат.%) і відрізнялись концентрацією перехідних металів. Для порівняння використовувались плівки з концентраціями перехідних металів близькими до еквімолярних при температурах 20, 300, 450 та 600 °C. За таких же температур отримали і плівки збагачені Ta і W (~25 ат.% кожного), а також Nb-збагачені зразки (вміст Nb ~51 ат. %), при температурі підкладки в 300 °C.

Згідно XRD-досліджень, всі покриття мали кубічну або викривлену кубічну решітку. При температурі субстрату 300 °C плівки виявляли типову стовпчасту структуру з товщиною стовпця близько 30-50 нм, де кожен стовпчик складався з одного кристалічного зерна, протягнутого від підкладки до поверхні плівки (див. рис. 1.8). Проте, при збільшенні температури до 600 °C, спостерігалось ущільнення плівок і зменшення стовпців у діаметрі до 20 нм. Таким чином, більш щільні покриття отримуються при вищій температурі і виявляють кращі показники твердості, порівняно з їх низькотемпературними аналогами. Саме мікроструктура має найбільш визначальний вплив на твердість покриттів. Найменшу твердість мали Nb-збагачені плівки, осаджені при температурі 300 °C (11,7 ГПа). Більш твердими були близькі до еквімолярної композиції плівки (19,9-26,5 ГПа), а ще більш твердими – Ta/W-збагачені зразки (20,2-35,5 ГПа). В усіх випадках твердість зростала з підвищенням температури підкладки.

Основним фактором у збільшенні твердості є зменшення зерна, що провокується підвищенням температури субстрату.

В рамках роботи було також підраховано дельта-параметр викривлення кристалічної решітки (δ), що становив, залежно від умов, 3-5,3%, а також середню концентрацію валентних електронів (VEC), що мала значення близько 8 для усіх випадків. При цьому не було виявлено жодної кореляції між цими параметрами та мікротвердістю за Вікерсом.

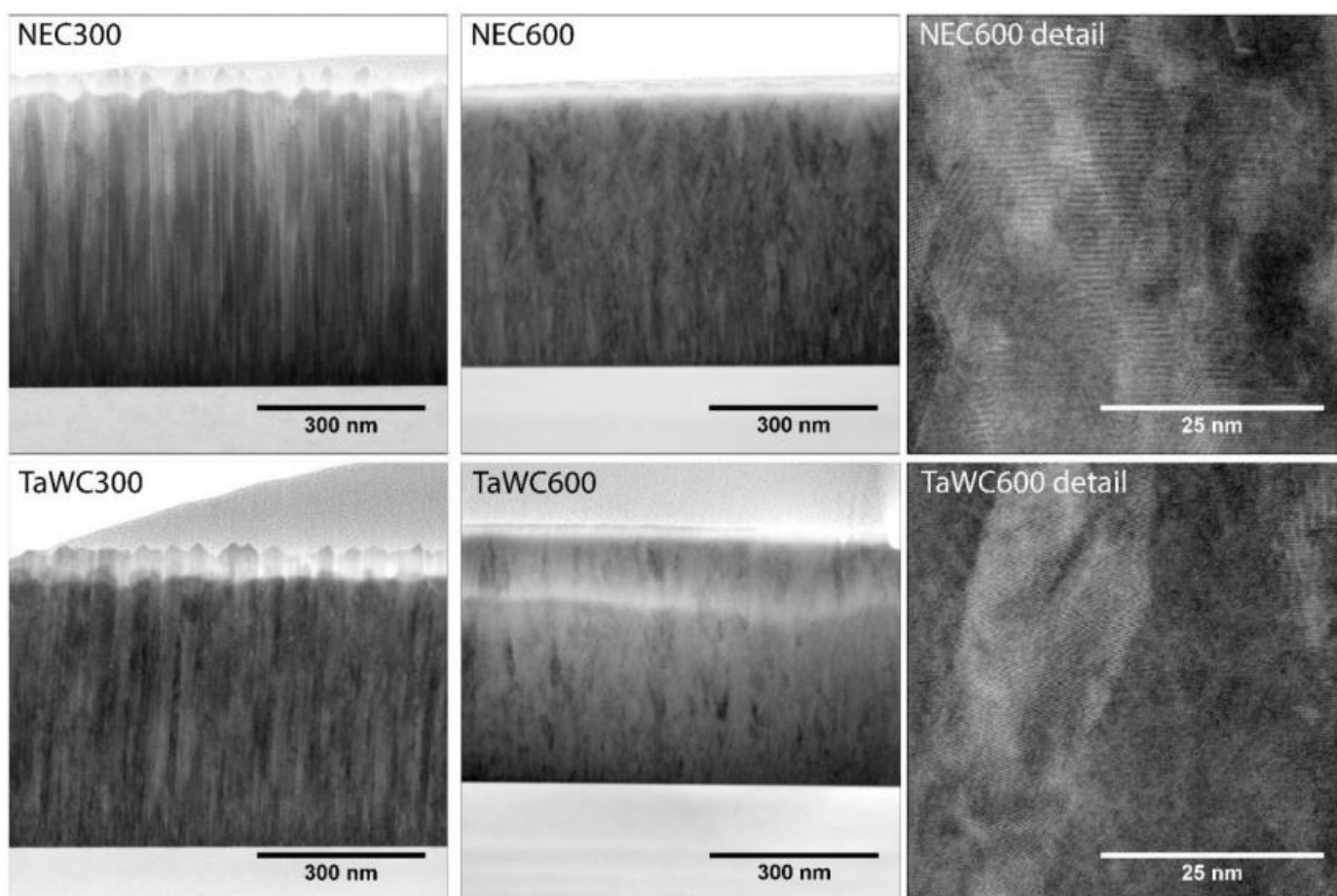


Рис. 1.8. STEM знімки поперечного перерізу плівок близької до еквімолярної композиції та збагачених Ta/W, при температурах 300 та 600 °C, отримані у світлопольному режимі.

Автори також дослідили корозійну стійкість отриманих покриттів. Усі покриття виявили хороші показники, серед яких найкращими виявились Ta/W-збагачені плівки. Комбінація високої твердості та корозійної стійкості цих плівок робить їх гарними кандидатами на роль захисних зносостійких покриттів.

Зазначимо також, що у всіх випадках спостерігалась сегрегація Cr поблизу границі зерен, що досить добре видно на рис. 1.10. Дивлячись лише на дифрактограми покриттів може скластись враження, що отримана плівка є плівкою багатокмпонентного, чи «високоентропійного» карбиду. Проте, як видно з рис. 1.10, енергодисперсійний аналіз (EDX) вказує на нерівномірний розподіл атомів перехідних металів. При цьому, не було виявлено жодних ознак окремої фази карбиду хрому на межі стовпців. Таку сегрегацію Cr можна пояснити, порівнявши здатності до утворення карбідів та радіуси атомів відповідних металів. Так, Nb, Ta і Ti всі утворюють стабільні подвійні монокарбіди зі структурою B1. На противагу цьому, W і Cr кристалізуються в інших кристалічних структурах і утворюють структуру B1 лише в якості метастабільної фази. Крім того, Cr є набагато меншим атомом (радіус атома близько 1,29 Å) порівняно з іншими металами, і через несприятливе співвідношення радіусу C/Cr, Cr більш схильний до утворення карбідів зі складною структурою і низьким вмістом вуглецю, таких як Cr₂₃C₆ і Cr₇C₃. Це означає, що повна енергія системи може бути зменшена шляхом витіснення цього металу від основної маси зерен карбиду до границі стовпця. Таким чином, системі більш вигідна саме така структура, з енергетичної точки зору, і тому, цілком імовірно, що будь-яка багатокмпонентна карбідна плівка, в складі якої присутні сильні карбідоутворюючі елементи груп 4–5 та Cr, Mn, і інші слабкі карбідоутворюючі метали, буде виявляти сегрегацію останніх до меж зерен або стовпців [5].

Таким чином, дослідження [13] дає деякі орієнтири стосовно елементів перехідних металів, яким слід надати перевагу, при нанесенні карбідних багатокмпонентних покриттів, а також, щодо умов процесу осадження, і підтверджує перспективи їх використання у якості захисних покриттів.

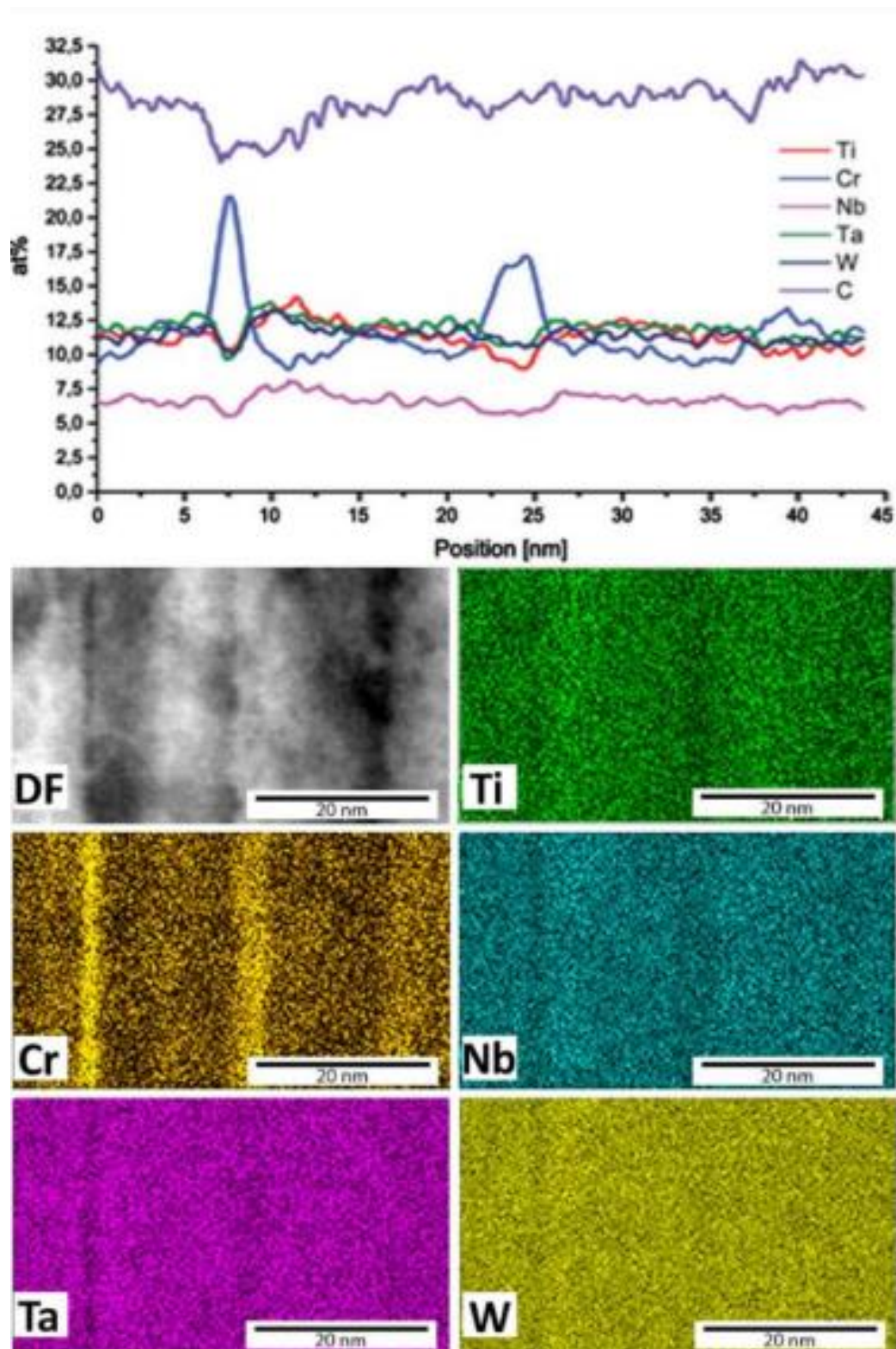


Рис. 1.10. Результати STEM-ADF та EDX аналізу однієї і тієї ж області для зразка, з близькою до еквімолярної композицією, отриманого при 300°C [13].

За допомогою того ж методу [12,13], авторами публікації [14] було отримано багатокомпонентні покриття (CrNbTaTiW)C з різним вмістом карбону та металів для дослідження їх на предмет твердості та тріщиностійкості. Загальний огляд результатів представлено у табл. 1.2. Так, видно, що додавання невеликої кількості вуглецю до Ta/W-збагачених плівок підвищує їх твердість від 14,7 до 19,1 ГПа без зміни фазової структури. Завдяки додаванню карбону формується твердий розчин без утворення карбідів. Атоми вуглецю займають октаедральні місця у ОЦК решітці, розчинюючись у сплаві, що призводить до значного зменшення зерна (діаметр стовпців скорочується від 35 до 10 нм), що, в свою чергу, є причиною збільшення твердості. Додавання тієї ж кількості вуглецю у високоентропійних зразках призводить до аморфізації через низьку розчинну здатність складових елементів та велику різницю в їх атомних радіусах по відношенню до С. При ще більшій концентрації вуглецю обидва типи плівок набувають більш міцної B1 структури та покращеної твердості, що свідчить про позитивний вплив додавання карбону до складу багатокомпонентних плівок. Відповідні значення модуля пружності є також досить гарним показником.

Sample	Metal content [at.%]					C [at.%]	Structure	H [GPa]	E _r [GPa]	H/E _r
	Cr	Nb	Ta	Ti	W					
TaW	3	12	41	3	41	0	A2 (bcc)	14.7 ± 0.3	321 ± 5	0.046
TaW(C)	4	12	40	4	40	8	A2 (bcc)	19.1 ± 0.3	322 ± 3	0.059
TaWC	6	10	39	6	39	38	B1 (NaCl type)	26.8 ± 2	390 ± 34	0.069
NE	26	19	16	21	18	0	A2 (bcc)	13.3 ± 0.3	185 ± 3	0.072
NE(C)	29	17	16	17	21	8	amorphous	14.9 ± 0.4	210 ± 5	0.071
NEC	21	13	22	22	22	40	B1 (NaCl)	15.7 ± 2	287 ± 34	0.055

Табл. 1.2. Назва зразка, його хімічний склад, згідно ERDA та TEM EDS, структура, згідно до XRD, твердість (H), модуль пружності (E_r), і відношення H/E_r, згідно наноіндентації [14].

Крім того, експерименти з наноіндентації показали, що плівки TaW(C) поєднують у собі керамічну твердість з високою стійкістю до тріщин, що пояснюється унікальною мікроструктурою (дрібні зерна з когерентними границями зерен). А отже, ці результати показують, що додавання до навіть крихких металів (наприклад, W) вуглецю і утворення перенасичених твердих розчинів має значний потенціал для створення нових міцних та тріщиностійких захисних тонких плівок.

1.5.2. Багатокомпонентні TiZrNbHfTa покриття та карбідні і нітридні покриття на їх основі, отримані методами магнетронного розпилення

В роботах [15,16] вивчались наноструктуровані багатокомпонентні покриття (TiZrNbHfTa)C та (TiZrNbHfTa)N, отримані шляхом реактивного магнетронного розпилення чистих мішеней Ti, Zr, Nb, Hf і Ta в атмосфері Ar+N₂ та Ar+CH₄, відповідно. Вміст карбону та нітрогену у покритті регулювався часткою відповідного газу у реактивній атмосфері, а вміст перехідних металів потужністю відповідних п'яти магнетронних розпилювачів. При температурі підкладки 300 °C було отримано покриття з різним елементним складом завтовшки в 2 μm, протягом 120-140 хв. процесу.

В рамках дослідження [15] було отримано п'ять зразків для порівняння: покриття високоентропійного сплаву TiZrNbHfTa, відповідні карбідне та нітридне покриття, а також поширені покриття карбиду та нітриду титану (див. табл. 1.3). Це, в свою чергу, надає можливість для порівняння механічних властивостей, залежно від основи покриття (сплав, або титан) та від виду елемента сполуки (вуглець чи азот).

Coating type	Elemental composition (at.%)								Non-metal/metal
	Ti	Zr	Nb	Hf	Ta	C	N	O	
(TiZrNbHfTa)N	8.3 ± 0.3	9.1 ± 0.3	9.9 ± 0.4	9.2 ± 0.3	11.1 ± 0.4	-	49 ± 1.5	3.4 ± 0.2	1.10
(TiZrNbHfTa)C	8.6 ± 0.2	9.1 ± 0.3	9.6 ± 0.4	8.4 ± 0.4	9.9 ± 0.3	52 ± 1.5	-	2.4 ± 0.2	1.19
TiZrNbHfTa	18.6 ± 0.7	20.3 ± 0.7	19.6 ± 0.8	18.9 ± 0.8	19.4 ± 0.8	-	-	3.2 ± 0.2	0
TiN	48 ± 1.2	-	-	-	-	-	49 ± 1.5	3.0 ± 0.2	1.08
TiC	45 ± 1.2	-	-	-	-	53 ± 1.5	-	2.1 ± 0.2	1.23

Табл. 1.3. Елементний склад зразків [15].

У випадку багатокомпонентного карбідного та нітридного покриттів було виявлено нанокристалічну ГЦК структуру твердого розчину з вираженою (111) текстурою та середнім розміром кристалітів 5-7 нм. Структура металічних багатокомпонентних плівок дещо відрізнялась. Вони мали композитну структуру твердого розчину з ГЦК решіткою, (111) текстурою та розміром кристалітів близько 18 нм, та бінарних і тернарних інтерметалідів. Основними характеристиками для порівняння цих плівок, а також плівок подвійних нітриду та карбіду, були механічні властивості такі як твердість, коефіцієнт тертя та швидкість зносу. Отримані дані представлено у таблиці 1.4.

Як бачимо багатокомпонентний нітрид твердіший майже на 10 ГПа (фактично має місце зростання у 1,5 рази) за плівку TiN. Аналогічно, твердість зросла і для карбідних плівок, проте тільки на 6 ГПа, що також є непоганим результатом. Також в обох випадках спостерігалось покращення зносостійкості – більш ніж в 10 разів для карбідних плівок і в 2 рази для нітридних. Коефіцієнт тертя незначно покращився у випадку карбідів та незначно погіршився для нітридів. Ці результати свідчать, що багатокомпонентні покриття карбідів та нітридів є більш перспективними для застосування у якості зносостійких захисних покриттів, порівняно з покриттями TiC та TiN, відповідно. Чисте високоентропійне покриття, при цьому, продемонструвало найгірші механічні показники.

При порівнянні карбідного та нітридного багатокомпонентних покриттів видно певні переваги кожного з них. Так, нітридне покриття виявилось найтвердішим, з показником 33 ГПа, в той час як карбідне має 27,5 ГПа. Проте є очевидними переваги карбідного покриття у трибологічній поведінці. Так, коефіцієнт тертя для покриття з азотом перевищує відповідне значення для карбідного покриття у понад 6 разів, а швидкість зносу у більш ніж 3 рази. З огляду на важливість показників тертя та зносу для захисного покриття, слід визнати, що карбідні покриття, у більшості випадків, є кращими кандидатами на цю роль, ніж нітридні, хоча вони і є дещо твердішими.

Film type	a (nm)	d (nm)	ϵ	t (μm)	H (GPa)	μ	K ($\times 10^{-6} \text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$)
TiZrNbHfTa	0.420 ± 0.01	18 ± 1.0	0.004	2.1 ± 0.1	5.4 ± 0.2	0.87 ± 0.05	17 ± 1
(TiZrNbHfTa)N	0.446 ± 0.01	7 ± 0.8	0.013	2.0 ± 0.1	32.9 ± 1.3	0.96 ± 0.05	2.9 ± 0.2
(TiZrNbHfTa)C	0.460 ± 0.03	5 ± 0.6	0.024	1.9 ± 0.1	27.5 ± 1.3	0.15 ± 0.02	0.8 ± 0.05
TiN	0.424 ± 0.005	17 ± 0.9	0.004	2.1 ± 0.1	23.1 ± 0.8	0.84 ± 0.05	4.4 ± 0.2
TiC	0.425 ± 0.003	9 ± 0.7	0.010	1.9 ± 0.1	21.6 ± 0.8	0.18 ± 0.02	9.4 ± 0.6

Табл. 1.4. Параметр решітки a , розмір кристалітів d , деформація ϵ , товщина t , твердість H , коефіцієнт тертя μ і швидкість зношування плівок K [15].

Дослідження та порівняння карбідних та нітридних покриттів з такою ж загальною композицією отримало своє продовження у роботі [16]. Так було отримано покриття з еквімолярною концентрацією відповідних перехідних металів з додаванням 44 ат.% нітрогену в першому випадку та 39 і 53 ат.% вуглецю у другому та третьому випадку, відповідно. У всіх покриттях було виявлено фазу твердого розчину з ГЦК решіткою та розміром кристалітів 7,2-13,5 нм. При цьому, карбідне покриття, продемонстрували найкращу твердість (~ 32 ГПа), що є близьким до відповідного значення нітридного покриття (~ 31 ГПа) і перевищує це значення для покриття з меншим вмістом вуглецю на майже 10 ГПа. Крім того, покриття з більшим вмістом вуглецю продемонструвало найкращий коефіцієнт тертя ($\mu = 0,12$) та найкращий показник зносостійкості ($K = 0,2 \times 10^{-6} \text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$).

Усі покриття виявили хороші антикорозійні властивості, причому у випадку карбідних покриттів вони покращувались зі збільшенням вмісту вуглецю. Також усі покриття є біосумісними. Таким чином, проведене дослідження показало, що механічні, трибологічні та антикорозійні характеристики біосумісного сплаву $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ (що слугував підкладкою для нанесених покриттів) можна значно покращити, використовуючи багатокомпонентні нітридні або карбідні захисні покриття. Усі вони мають високу твердість, низький коефіцієнт тертя та чудову корозійну та зносостійкість, а також хороші біосумісні властивості.

В останній роботі отримані покриття не порівнювались з чистими ВЕС покриттями. Тим не менш ми можемо дізнатись про їх поведінку з нещодавньої публікації [17]. В рамках цієї роботи високоентропійні покриття такого ж складу TiZrNbHfTa наносились на підкладки такого ж матеріалу. Адже сплав $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$ широко використовується в медицині по причині його біосумісності та хороших характеристик. Проте середовище організму може відносно швидко руйнувати матеріал, тому нанесення захисного біосумісного покриття є хорошим рішенням у цьому випадку. Виявилось, що при нанесенні відповідного покриття значно покращуються механічні властивості матеріалу. Так, твердість зростає майже в 4 рази (від 3,5 до 12,5 ГПа), покращуються значення модуля пружності, зносостійкість та фрикційні характеристики, що роблять ці покриття перспективними для використання у біомедичних цілях для захисту матеріалу від зносу та тріщин, що особливо важливо для довгострокових протезів. Тим не менш, порівнявши ці результати з відповідними показниками у [15], видно, що вони є кращими, причиною чому може бути інша мікроструктура, що, в свою чергу, залежить від методу нанесення. У [17] було використане радіочастотне магнетронне розпилення однієї мішені сплаву TiZrNbHfTa . Проте навіть в такому випадку, характеристики чистого покриття суттєво поступаються нітридним та карбідним аналогам з [16].

З цих досліджень можна зробити висновок про більшу перспективу покриттів подвійних сполук з титаном перед чистими покриттям ВЕС перехідних металів, а також про більшу перспективу багатокomпонентних карбідів та нітридів перед відповідними монокарбідами та мононітридами. Багатокomпонентні нітридні та карбідні покриття виявляють найкращі показники тих характеристик, що необхідні для функціонування захисних покриттів. Проте слід зазначити, що для вирішення цієї задачі карбідні покриття виглядають більш привабливо, через наявність ширшого спектру функціональних характеристик, серед яких, у тому числі, зносостійкість та поведінка при терті.

1.5.3. Багатокомпонентні TiZrNbHfV і TiZrNbHfVTa покриття та карбідні і нітридні покриття на їх основі, отримані методами магнетронного розпилення

Були також проведені дослідження, дуже схожих, за складом, до попередніх, покриттів, де замість Ta було використано V, або ж використовувались обидва метали. В роботі [18] досліджувалась фазова структура багатокомпонентних покриттів TiZrNbHfV, в залежності від температури підкладки, при нанесенні. Зразки були отримані методом неактивного магнетронного розпилення чотирьох мішеней, а саме Hf, Ti, V та роздільної мішені Zr/Nb, у атмосфері аргону при постійному струмі. В усіх випадках отримані зразки мали еквімолярну композицію, а тому за цим критерієм їх можна було б вважати «високоентропійним». Тим не менш, умова наявності однофазною структури з кубічної решіткою виконувалась лише при певних умовах. Як виявилось, мікроструктура покриття демонструє сильну залежність від температури підкладки. Так, у випадку осадження на підкладку кімнатної температури, формувалась аморфна структура з досить низьким значенням мікротвердості (~ 6,5 ГПа). При температурі підкладки 300 °C покриття кристалізувались в однофазну ОЦК структуру, тож отриманий сплав можна цілком вважати високоентропійним. При цьому переході, твердість покриття незначно покращувалась (до ~ 7,9 ГПа). При подальшому підвищенні температури підкладки до позначки 450 °C фазова композиція покриття включала в себе окрім ОЦК фази, додатково C14 та C15 фази Лавеса, а твердість покриття досягала максимального значення у 9,2 ГПа.

Таким чином, була виявлена чітка залежність між температурою підкладки та процесом фазоутворення у плівках ВЕС TiZrNbHfV. Це вказує на певну різницю в механізмах фазової еволюції тонких покриттів та плівок, порівняно з об'ємними зразками, і дозволяє виконувати фазовий відбір покриттів вже на етапі їх формування, без подальшої обробки, що як правило використовується у випадку об'ємних зразків.

Авторами [19] було досліджено нітридне покриття на основі того ж самого сплаву. Мішені, ідентичні до використаних у попередньому дослідженні, розпилювались у реактивній атмосфері $\text{Ar}+\text{N}_2$, в результаті чого було отримано ряд зразків покриттів товщиною 1,0–1,4 μm з вмістом азоту близько 43-44 ат. % та змінним вмістом Hf (0-18 ат. %), що регулювався струмом розряду, який розпилював мішень гафнію. Виявилось, що на мікроструктуру та твердість покриття може значно впливати концентрація Hf. Так, за наявності невеликої його кількості (до 7 ат. %) утворювалась однофазна структура твердого розчину з B1 (NaCl) решіткою. При збільшенні концентрації гафнію (10-18 ат. %), відбувалось формування двофазної структури – кубічної ГЦК-решітки та тетрагональної об'ємо-центрованої, подібно до рисунку 1.11. Для усіх випадків було підраховано дельта-параметр викривлення кристалічної решітки, проте не було виявлено суттєвої кореляції між ним та механічними властивостями, чого не можна сказати про мікроструктуру, роль якою була визначальною у підвищенні твердості покриттів з більшим вмістом Hf.

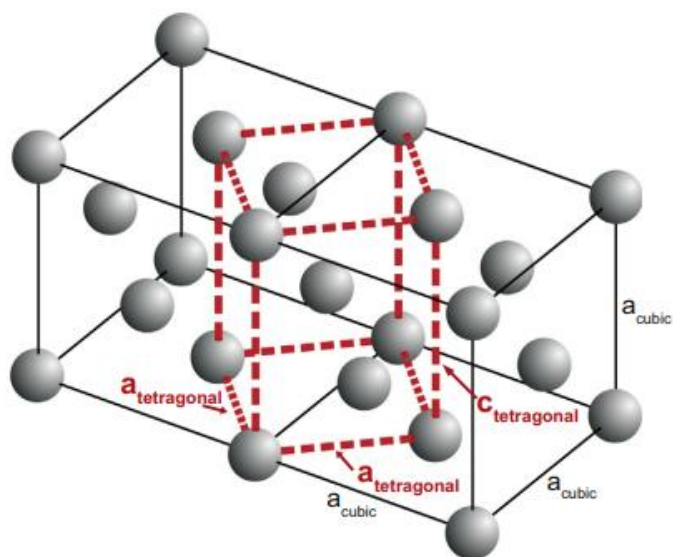


Рис. 1.11. Схематичне зображення двох елементарних комірок ГЦК-решітки по відношенню до решітки ОЦТ (об'ємо-центрована тетрагональна) [19].

Збільшення мікротвердості від 8 до 19 ГПа обумовлювалось зменшенням кристалічних зерен. Так, покриття кристалізувались у типову стовпчасту мікроструктуру з пошарпаними границями зерен, де кожен окремих стовпчик представляє окремий кристаліт. При збільшенні вмісту Hf, стовпчики зменшувались у ширині, що добре видно на зображеннях, отриманих за допомогою електронної мікроскопії. Таким чином, вміст окремого елемента може в значній мірі регулювати мікроструктуру та механічні властивості багатокомпонентних покриттів.

Для порівняння корисним буде розглянути механічні властивості карбідних покриттів на основі високоентропійного сплаву TiZrNbHfVTa, отриманих в рамках дослідження [20]. Високоентропійні карбідні покриття отримувались шляхом розпилення ВЕС мішені TiZrNbHfVTa вакуумно-дуговим розрядом у атмосфері суміші аргону та ацетилену, який слугував джерелом атомів вуглецю. У розпиленні мішені атоми карбону майже не брали участь, через їх низьку масу, проте наявність вуглецю в атмосфері з часом погіршувала швидкість розпилення, через утворення приповерхнеого шару карбиду на мішені. В результаті, покриття отримані, при вмісті ацетилену в атмосфері починаючи з 12,5 об. %, демонстрували однофазну ОЦК решітку високоентропійного твердого розчину, а при 15 об. % було досягнуто максимальне значення твердості – 48 ГПа. Максимальне значення модулю пружності складало 337 ГПа та відповідало покриттю з мікротвердістю 43 ГПа, що також є дуже високим результатом. Отримані покриття також демонструють чудову поведінку при терті. Коефіцієнт тертя складав 0,14-0,16.

Таким чином, багатокомпонентні карбідні покриття на основі вищевказаних перехідних металів виявляють найкращі механічні характеристики. Вони перевищують відповідні значення як монокарбідів металів, що входять до складу покриття, так і показники відповідних нітридних та чистих багатокомпонентних/високоентропійних покриттів.

1.5.4. Багатокомпонентні (CrCuNbTiY)C, отримані методом реактивного магнетронного розпилення

Робота [21] представляє дослідження структури та властивостей карбідних покриттів, на основі елементів Cr, Cu, Nb, Ti і Y, залежно від температури підкладки, у процесі осадження, та від вмісту вуглецю. Зразки з різним вмістом вуглецю (~ 51 ат.% та 71 ат. %, відповідно) отримувались шляхом реактивного магнетронного розпилення окремих мішеней п'яти вищевказаних металів в атмосфері суміші аргону з метаном. Температура підкладок приймала значення в межах 80-650 °C, а товщина отриманих покриттів становила близько 2 μm .

Фазова композиція покриттів включала в себе наноструктурований твердий розчин карбіду суміші металів з ГЦК-решіткою та вільні вуглецеві фази. Усі покриття мали щільну стовпчасту мікроструктуру, що добре видно на зображеннях поперечного перерізу зразків. Головне питання роботи про вплив температури підкладки та вмісту вуглецю на структуру та механічні властивості має свою чітку відповідь. При зростанні їх значень, обидва ці фактори позитивно впливають на необхідні характеристики.

Мікротвердість покриттів покращувалась зі збільшенням температури підкладки, при цьому її значення для покриттів з більшим вмістом вуглецю були завжди більшими за тієї ж температури субстрату. Те саме можна сказати і про швидкість зносу, за виключенням температури 650 °C, коли покриття з меншим вмістом карбону мають дещо кращі значення. Покриття, більш збагачені вуглецем, мають дрібнішу структуру, що пояснює їх кращу твердість. Так, розмір їх кристалітів становив 2-5 нм, залежно від температури, у той час як відповідні значення для їх конкурентів сягали 8-20 нм. Зміни у мікроструктурі та механічних властивостях обумовлені появою вільних вуглецевих фаз. Таким чином, можна зробити висновок, що підвищена температура підкладки та підвищений вміст вуглецю значно покращують твердість та трибологічні характеристики заданих покриттів.

1.5.5. Радіаційна стійкість багатокомпонентних покриттів.

Серед робіт, присвячених багатокомпонентним покриттям, присутня окрема категорія досліджень, що вказує на перспективи їх використання для захисту від високоенергетичного опромінення частинками. У 2013 році Egami та ін. вперше звернули увагу на це питання [22]. Автори відмічають, що через відмінності в атомних радіусах складові елементи ВЕС мають високі напруження на атомному рівні, які, в свою чергу, сприяють їх аморфізації, за умов опромінення частинками. Опромінення також привносить велику кількість тепла, внаслідок чого матеріал локально плавиться, після чого одразу рекристалізується, з високою швидкістю. Через високі напруження на атомному рівні та хімічну неоднорідність дислокаціям важче формуватись у ВЕС, тому рекристалізовані сплави будуть мати низьку щільність дефектів. Тому можна припустити, що ВЕС, при об'ємній деформації на атомному рівні, близькою до 0,1 будуть самовідновлюватись і демонструвати високу стійкість до опромінення. Моделювання та наявні експериментальні результати з потрійними сплавами перехідних металів ZrHfNb, що продемонстрували високу стійкість при опроміненні високоенергетичними електронами, підтверджують це припущення.

В роботах [23,24] представлено експериментальні результати опромінення покриттів подвійних та потрійних нітридів TiZrN та TiZrAlN [23] та високоентропійних нітридів ранніх перехідних металів (TiHfZrVNb)N [24] альфа-частинками. В першому випадку іонів He⁺ складала 40 кеВ, у другому – 500 кеВ. Усі представлені покриття продемонстрували гарну стійкість до опромінення.

При опроміненні покриттів (TiZrHfVNbTa)N більш важкими іонами Au⁻ з енергією 60 кеВ та дозою випромінювання 10¹⁷ см⁻² результати були наступними [25–27]. Механічні характеристики покриттів, в цілому, покращились в результаті опромінення, завдяки змінам у структурі покриття. Нанотвердість та індекс у опроміненій області підвищується, так само як і індекс пластичності, що служить

індикатором хорошої зносостійкості покриттів. При порівнянні даних наноструктурованих багатокомпонентних нітридних покриттів з монокристаллами та полікристаллами, перші виявляють набагато кращі показники радіаційної стійкості, що вказує на значний потенціал застосування таких матеріалів у ядерній галузі.

У дослідженні [28] приведено результати опромінення ідентичних покриттів атомами високою дозою (10^{18} см^{-2}) N^+ іонів з енергією 60 кеВ. Іонна імплантація мала значний вплив на мікроструктуру, елементний склад, фазову композицію та механічні властивості. Так, у приповерхневому шарі покриття, в результаті дії іонів, утворилась структура з трьох шарів - аморфного, нанокристалічного і наноструктурованого. Концентрація азоту у цій зоні досягала 90 ат. % зі зменшенням по глибині проникнення іонів. Твердість цього приповерхневого шару також зазнає змін, зменшуючи своє значення з 23 ГПа до 12 ГПа. При заглибленні на відстань більше глибини проектування іонів, твердість відновлює початкове значення.

Особливий інтерес, з огляду на тему даної роботи, має представляти нещодавно опублікована робота [29], в рамках якої досліджувався вплив опромінення важкими 3 МеВ іонами (Zr^{2+}) на зразки високоентропійних карбідів (ZrTaNbTi)C, з еквімолярною концентрацією відповідних перехідних металів, отриманих методом SPS («spark-plasma sintering» - іскро-плазмове спікання). Отримані об'ємні зразки сплаву були стоншені до 1 мм та якісно відполіровані. Сплав виявив однофазну B1 структуру, що не зазнала змін в результаті опромінення. Радіаційно-індуковані мікроструктури склалися з кластерів дефектів діаметром в кілька нанометрів, без утворення пустот або радіаційно-індукованої сегрегації. Наноіндентація показала збільшення твердості, в результаті опромінення, що, можливо, було викликано дислокаційними петлями та деформацією решітки. Загалом, висока стійкість до опромінення, поряд з іншими відмінними фізичними властивості роблять високоентропійні карбіди перспективним конструкційним матеріалом для передових конструкцій реакторів.

Таким чином, на основі приведених вище досліджень можна судити, що багатоконцентні (здебільшого нітридні) покриття мають непогані перспективи для використання у ролі радіаційно-стійких захисних покриттів. Теоретичні викладення у роботі [22] та дані для об'ємних зразків високоентропійних карбідів [29] дають можливість припускати, що карбідні багатоконцентні покриття також будуть виявляти хорошу стійкість до опромінення, хоча експериментальних підтверджень цьому на разі немає.

1.6. Висновки

В даному літературному огляді були розглянуті питання виникнення та сутності концепції високоентропійних сплавів, методи нанесення покриттів відповідних матеріалів, та теоретичні відомості необхідні для розуміння взаємодії складових елементів багатоконцентних сплавів з вуглецем. Також було проведено широкий огляд наявних досліджень багатоконцентних карбідних покриттів у порівнянні з нітридними та чистими багатоконцентними покриттями, отриманими, переважно, за допомогою різних варіацій методу магнетронного розпилення.

Описані результати дають підставу вважати, що багатоконцентні карбідні покриття мають значні перспективи практичного застосування у якості захисних зносостійких покриттів. Вони здатні забезпечити широкий спектр різноманітних функціональних характеристик, таких як висока твердість у поєднанні з хорошою стійкістю до тріщин, високі характеристики зносостійкості та тертя, тощо. Наявність комбінації усіх вищевказаних характеристик карбідних покриттів надає їм перевагу порівняно з нітридними аналогами та, особливо, з чистими багатоконцентними покриттями. Окрім високої твердості, яку здатні демонструвати нітридні покриття, вони показують високі значення інших необхідних характеристик. Перспективною сферою дослідження, у цьому сенсі, є радіаційна стійкість багатоконцентних карбідних

покриттів. Очікується, що дані матеріали матимуть непогані показники стійкості до опромінення, подібно до нітридних аналогів.

З хімічної точки зору найкращими елементами для формування карбідних покриттів є ранні перехідні метали груп 4-6 періодичної таблиці, такі як W, Ta, Hf, Ti, Cr та ін. Вони мають найбільш виражені карбідоутворюючі властивості у порівнянні з іншими елементами, проте дещо відрізняються у питанні взаємодії з вуглецем поміж собою, що може викликати елементні сегрегації більш слабких карбудоутворювачів. Також, слід зазначити, що підвищений вміст вуглецю у покриттях дуже добре впливає на необхідні функціональні характеристики, так само як і підвищена температура підкладки, у процесі нанесення на неї покриття. Наприкінці слід зазначити, що при використанні в покритті проміжного шару Cr, що безпосередньо контактує з підкладкою, адгезія покриття може бути значно покращена, про що свідчать чисельні дослідження [30–33].

Враховуючи усю вищезазначену інформацію, в даній роботі описано дві нові експериментальні методики для отримання відповідних багатокомпонентних карбідних покриттів, та проведено дослідження їх елементного та фазового складу, морфології поверхні та мікротвердості.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для виготовлення багатокомпонентних карбідних покриттів використовувались дві нові конфігурації магнетронних розпилювачів постійного струму. В першому випадку [34–36] було використано спеціальний стрижневий розпилювач, що схематично представлений на рис. 1. Стрижнеподібна мішень, що складається з дисків діаметром 11 мм з різних перехідних металів (і сплаву ВТ6, що містить Al, який використовувався для кращої термостійкості покриття [37]) та графіту була співвісно розташована в трубі. Диски мають різну висоту через різні значення коефіцієнтів розпилення для кожного елемента і тому, що таким чином ми можемо контролювати елементний склад покриттів. Послідовність елементів можна регулювати за потреби. Мішень розпилювалася шляхом іонного бомбардування у тліючому розряді. Потужність розряду становила 380-450 Вт, залежно від експерименту. Стрижень ефективно розпилюється завдяки ефекту порожнистого катода та магнетронному ефекту. В якості робочого газу було використано Ar, що попередньо був глибоко очищений за методикою [37]. Його тиск становив близько 5 Па. Підкладки, розміщені як на рис. 2.1, були попередньо нагріті до 280-350 °С, але їх температури були вищими і під час осадження сягали 540-750 °С за рахунок теплового опромінення розпиленого стрижня.

Зауважимо, що для багатьох застосувань існує дуже важлива проблема нанесення покриттів на внутрішні поверхні труб відносно невеликих діаметрів. Ця експериментальна конфігурація дозволяє нам виконати це завдання. Процес осадження плівок виглядає наступним чином. Спочатку труба розміщується досить низько, щоб усі підкладки були під хромовим диском. Підкладки нагрівають до температури 320 °С і вмикають стрижневий розпилювач. Далі труба разом з підкладками поступово переміщується в положення, що схематично показано на рис. 2.1. В результаті на всіх підкладках утворюється тонкий шар хрому, який відповідатиме за адгезію покриття.

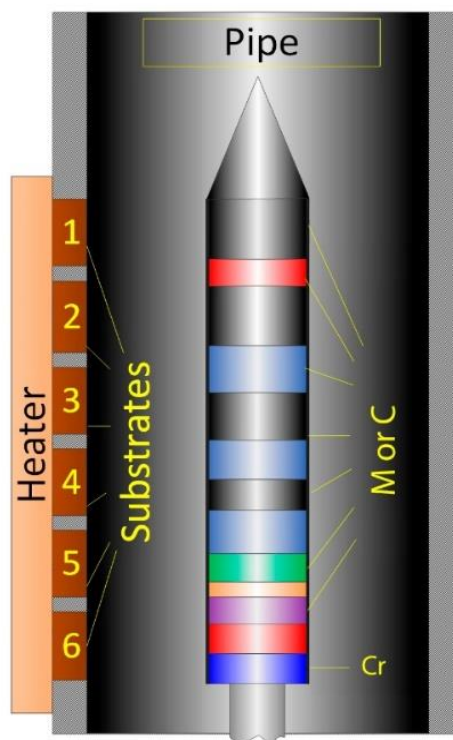


Рис. 2.1. Схематичне зображення розпиленої стрижневої мішені, що складається з різних металів. М – перехідний метал, такий як Ті, Та, Сr, V тощо.

Після цього трубу з підкладками повертають у початкове положення і знову рухають догори, проте тепер дуже повільно. Так, при конструкції стрижня, як на рис. 2.1., при поступовому переміщенні підкладок знизу вгору на підкладках буде утворюватися багатошаровий композит, а в кожному з шарів, починаючи від першого до останнього, буде спостерігатися максимальний вміст елементів, що відповідає порядку розміщення дисків на стержні. Крім того, через дифузійний характер руху розпилених атомів та косинусоїдальний характер розподілу їх напрямків [38], межі композитних шарів будуть розмиті. Це, в свою чергу, забезпечить делокалізацію внутрішніх механічних напружень. Таким чином, можна отримати багатошарове покриття з градієнтною зміною складу шарів. Проте є й інший спосіб використання цієї установки. Так, після нанесення, відповідального за адгезію, шару хрому, ми можемо залишити стержень у положенні, як на рис. 2.1, не рухаючись. У цьому випадку ми

зможемо отримати кожен шар багат шарового градієнтного композиту, послідовно, на окремих підкладках. Таким чином, даний розпилювач дозволяє отримувати багатокомпонентні карбідні покриття з багат шаровою градієнтною структурою на внутрішній поверхні труби відносно невеликого діаметра, а його елементний склад можна налаштувати шляхом зміни розміру шайб елементів. У той же час це дає можливість вивчати як багат шаровий композит в цілому, так і кожен його шар окремо. Більш детально будову та принцип дії цього розпилювального пристрою описано в [38].

Другий розпилювач [39] працює за схожим принципом, проте в даному випадку розпилюваною мішенню є не стрижень з шайбами елементів, а пластини з відповідних металів, що розміщуються в графітовій матриці. Схематично вона зображена наступним чином (рис. 2.2). Завдяки поєднанню ефектів порожнистого катода та магнетронного ефекту, потоки іонів, що розпилюють мішень, розподіляються рівномірно. Таким чином, знаючи коефіцієнти розпилення відповідних матеріалів, можна прогнозувати отримати багат шарові композити з відповідним елементним складом, при русі підкладки з положення 1 в положення 6 (рис. 2.2), змінюючи площі відповідних пластин. Також, подібно до попередньої конфігурації, можна отримати кожен шар такого покриття окремо, в положенні, як на рис. 2.2. В даному експерименті тиск аргону становив 1,5 Па, а потужність розпилювача ~ 90 Вт. Залежно від експерименту температура підкладок була в діапазоні 280–350 °С.

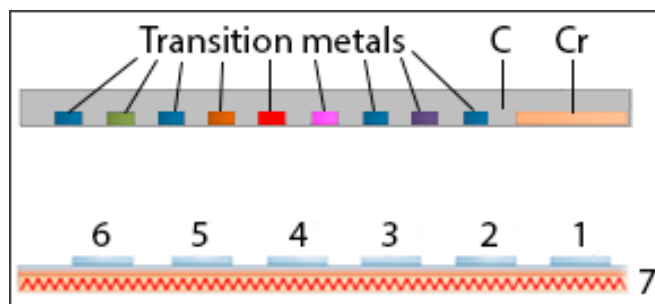


Рис. 2.2 Схематичне зображення другого розпилювача у випадку, коли підкладки 1-6 нерухомі відносно мішені, 7 – нагрівач.

Такі конфігурації розпилювачів дозволяють отримувати багатокomпонентні покриття шляхом розпилення окремих мішеней відповідних елементів, без використання кількох магнетронів. Крім того, вони дають можливість за один дослід отримувати досить широкий композиційний спектр покриттів. Ці задачі були б дуже важкими, у разі використання більш звичних конфігурацій розпилювачів.

У всіх експериментах [34–36,39] покриття досліджувались на елементний склад. Для цього використовувався енергодисперсійний аналіз (EDX) на растровому електронному мікроскопі (SEM) SEM Inspect S50-B. Фазовий склад покриттів досліджували методами рентгенофазового та TEM-аналізу на приладах ДРОН 4 та ПЕМ-125 відповідно. Мікроструктуру досліджували методами SEM та TEM за допомогою тих самих мікроскопів. Для вимірювання мікротвердості (за Віккерсом) покриттів використовували прилад МПТ-3.

Для досліджень TEM (просвічувальна електронна мікроскопія) покриття наносили тонким шаром (50-90 нм або 35-40 нм) на підкладки з KCl. У всіх інших випадках підкладками слугували лабораторне скло та металеві підкладки зі сплаву 12X18H10T або сталі П6М5К5, і в результаті покриття вони мали середню товщину близько 3,8 мкм. При дослідженнях мікротвердості навантаження на індентор у всіх випадках становило 0,196 Н.

РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОКРИТТІВ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Елементний склад покриттів

Як і очікувалось, завдяки даній конфігурації експериментальних установок, вдалося отримати широкий спектр покриттів з різним елементним складом в рамках небагатьох експериментів. Наприклад, у [35] в ході одного досліду було отримано 6 покриттів з достатньо відмінним складом, де вміст вуглецю поступово зменшується з номером підкладки від 55 до 22 ат. %. Схожим чином в рамках одного експерименту [39] було отримано такі ж результати для хрому. Його концентрація зменшувалася з 65 до 8 ат. %, з зростанням номера підкладки. Серед великої кількості отриманих покриттів, з огляду на елементний склад, можна виділити три групи, що привертають увагу – (а) покриття з підвищеним вмістом Cr (b) покриття з підвищеним вмістом Ti та C (c) покриття з високою ентропією змішування і складом ближчим до еквімолярного. Для прикладу приведемо по три елементних розподіли для покриттів кожного типу у вигляді таблиці 3.1.

Наявність певного значення вмісту елемента пояснюється в більшій мірі його коефіцієнтом розпилення та розміром мішені. Так, при однакових розмірах мішеней (товщини дисків, або площі пластин), композиція не буде еквімолярною, через різницю коефіцієнтів розпилення. Таким чином, елементний склад покриттів, отриманий за допомогою описаних установок можна досить легко прогнозувати та налаштовувати. Проте в деяких випадках на елементну композицію можуть вплинути й інші фактори, як от магнітні властивості. Так, у експерименті [34] ними було обумовлено пористу структуру Ni та Co при розпиленні, що значним чином погіршувало процес розпилення. Слід додати, що у дослідях, де у складі стрижня був використаний диск сплаву VT-6, можна було отримати невелике значення вмісту алюмінію в покриттях (до 2,6 ат. %). У цьому випадку покриття містили, на додачу, невелику частку інших металів, що входять до складу цього сплаву, наприклад V, Rb, Sn.

Група	(a)			(b)			(c)		
Хімічний елемент	Номер підкладки [i]-j, де [i] – індекс посилання та j – індекс підкладки у роботі [i]. Наприклад, позначка [36]-1 вказує на покриття, нанесене на підкладку 1 у роботі [36].								
	a1, [39]-1	a2, [34]-6	a3, [34]-5	b1, [36]-2	b2, [35]-2	b3, [35]-4	c1, [34]-3	c2, [35]-6	c3, [39]-4
	At. %	At. %	At. %	At. %	At. %	At. %	At. %	At. %	At. %
C	8.5	7.26	7.55	55.14	51.90	42.87	12.01	22.08	28.5
Ti	12		0.85	38.78	29.78	32.26	17.02	29.81	24
Cr	65	59.22	46.06	0.48	0.29	1.01	16.3	24.42	20.5
Ta	7.5	3.16	6.06	1.04	8.74	6.79	18.39		11.5
W	0.5	4.10	10.49	0.97	5.90	10.75	19.03	0.87	2
Hf	0.5	10.34	12.20	2.05	0.56	4.30	11.41	15.76	6
Zr	5								7.5
Co		6.40	6.95				4.23		
Ni		8.38	9.65						
Al				1.54	2.35				
Mo								3.62	
V								0.48	
Ag		1.14	0.19		0.30	2.02	1.61		
Sn					0.18				
Rb								2.96	
Ентропія змішування, R	1.141014	1.410132	1.678585	0.95763491	1.2440481	1.4109998	1.926704	1.621011	1.715171

Таблиця 3.1. Елементний склад покриттів, розподілених на групи. (a) покриття з підвищеним вмістом Cr (b) покриття з підвищеним вмістом Ti та C (c) покриття з високою ентропією змішування і композицією ближчою до еквімолярної.

3.2. Фазова композиція та мікроструктура покриттів

Фазова структура покриттів виявляє певну залежність від елементного складу. Залежно від групи (a, b чи c) до якої можна віднести покриття за складом, структура схильна формуватись певним чином. Так, для групи (a), при високому вмісті хрому (> 46 at. %), формується характерна для цього елемента ОЦК решітка з незначною від неї відмінністю внаслідок заміщення атомів решітки атомами інших елементів. При значенні рівно в 46 at. % в одному випадку формувалась ОЦК решітка [39], а в іншому утворювалась полікристалічна багатофазна структура з різними сполуками інтерметалідів (табл. 1.3, a3). Розмір кристалітів становив кілька нанометрів.

Для групи (b) з високим вмістом титану та вуглецю в усіх випадках формувалась ГЦК структура з параметрами решітки близькими до TiC, що зазнавали певного

відхилення, яке зростало, при зменшенні концентрації відповідних елементів. В покриттях групи (с) формувалась або аморфна нанокристалічна або ж ГЦК-структура. Відмітимо, що розмір кристалітів для групи (b) знаходився в межах 10-15 нм, проте при переході до покриттів (с) їх розмір скорочувався до кількох нанометрів. В усіх випадках XRD та TEM дані добре корелюють між собою.

3.3. Морфологія поверхні покриттів

РЕМ-зображення морфології поверхонь трьох груп покриттів можна побачити на рис. 3.1. Як видно, з рисунку, при високому вмісті Cr (~ 59 at. %) у покриттях першої групи можна спостерігати розвинену систему продовгуватих поверхневих структур, що все більше заокруглюються і набувають форму круглих опуклостей при поступовому зменшенні концентрації хрому (рис. 3.1, a1-a3).

Для другої групи (b) на поверхні було виявлено розвинену систему пор при високих концентраціях вуглецю (> 51 at. %). При зменшенні вмісту С пористість була відсутня (рис. 3.1, b1-b3). Проте це був не єдиний параметр, що обумовлював структуру поверхні покриттів. В [36] для трьох зразків з вмістом С в межах 52-55 ат. % (зразок 2 – на рис. 3.1, b2) було виявлено шорстку структуру на поверхні, проте не дивлячись на дуже близьку по значенню концентрацію С, шорсткість була різною. Цей факт можна пояснити різною температурою ростової поверхні, адже в області підкладки 1 стержень розігрівається сильніше, ніж в інших місцях стрижня. Наявність пористої структури на поверхні є, ймовірно, причиною деяких змін у твердості покриттів цієї групи. Стосовно групи (с) можна говорити про наявність незначного рельєфу на поверхні цих покриттів. Оскільки їх композиція близька до еквіатомної, цього можна було очікувати, через відсутність великої кількості певних елементів, що схильні до утворення певних поверхневих структур.

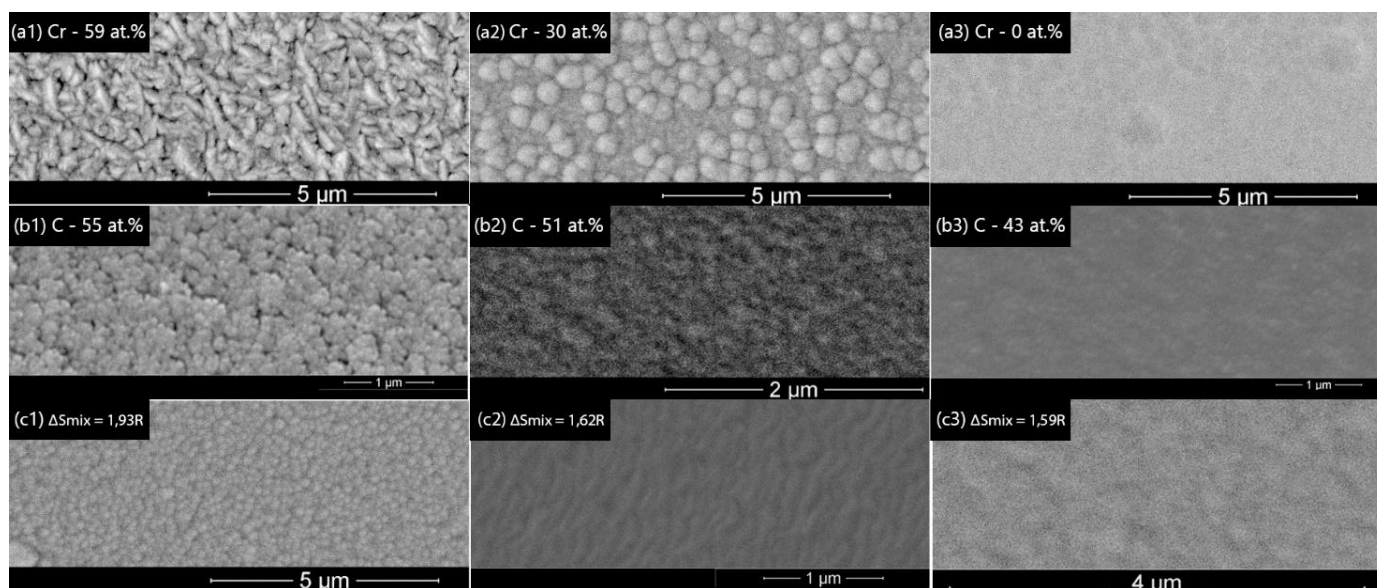


Рис. 3.1. SEM-зображення морфології поверхні трьох груп покриттів. Індекси покриттів не повністю відповідають тим самим індексам у таблиці 1 (наприклад для покриттів a1 та c2).

3.4. Механічні властивості покриттів

Перш за все слід відмітити високу адгезію отриманих покриттів. Про це свідчить відлущування плівки з фрагментами підкладки в дослідах [36,39] від субстратів виготовлених з лабораторного скла. Цей результат став можливим завдяки використанню проміжного приконтактного шару хрому, нанесення якого можна реалізувати досить легко в рамках, описаної у другому розділі, експериментальної процедури.

Виділимо також кілька спостережень щодо мікротвердості покриттів:

(1) Було підтверджено, що підвищений вміст карбону добре впливає на мікротвердість. Таким чином, завдяки збільшенню вмісту С у [34] з 8 до 22 ат. %, вдалося досягти підвищення мікротвердості з, в середньому, 5 до 17 ГПа.

(2) Проте, слід зазначити, що суттєвим фактором для твердості є не стільки сама наявність карбону, скільки формування карбідів. Найтвердішими в усіх дослідах виявлялися ті покриття, в яких утворювався карбід суміші металів, з складом, щов рамках цієї роботи ми відносили до групи (с). Їх мікротвердість досягала 21 ГПа.

(3) Крім того, було виявлено, що в деяких випадках занадто високий вміст карбону може несприятливо впливати на мікротвердість. Так, є підстави вважати, що розвинена система пор, що формувалась в покриттях з вмістом С більше 51 ат. % негативно вплинула на мікротвердість покриттів.

(4) З іншого боку, в черговий раз було підтверджено позитивний вплив підвищеної температури підкладки [36] на механічні характеристики багатокомпонентних карбідних покриттів.

(5) Врешті, відзначимо, що найвищі показники мікротвердості мали багатошарові градієнтні покриття, що формувались за допомогою поступового переміщення підкладок. Їх мікротвердість знаходиться в діапазоні 23-28 ГПа.

ВИСНОВКИ

У ході даної роботи було проведено широкий літературний огляд на тему багатокомпонентних карбідних покриттів та проведено відповідне дослідження градієнтних багатошарових карбідних покриттів на основі багатокомпонентних систем, що включали в себе елементи ранніх перехідних металів.

Перший розділ включав у себе інформацію про високоентропійні сплави та методи отримання покриттів на їх основі, серед яких особлива увага була приділена методу магнетронного розпилення, що найбільш часто використовується у цілях отримання багатокомпонентних карбідних покриттів. Завдяки аналізу тенденцій елементів періодичної таблиці до взаємодії з вуглецем, було зроблено деякі прогнози стосовно структуроутворення у зазначених покриттях та пояснено переважну наявність перехідних металів у них. Це відбувається тому, що ранні перехідні метали мають найбільш виражені карбідоутворюючі властивості. Розуміння цього дозволило, в свою чергу, пояснити наявність елементних сегрегацій більш слабких елементів-карбідоутворювачів у карбідних покриттях. А приведений аналіз досліджень багатокомпонентних карбідних покриттів у порівнянні їх з нітридними та чистими покриттями вказав на найбільший потенціал практичного застосування перших, завдяки комбінуванню таких характеристик як висока твердість, тріщиностійкість, хороша зносостійкість, гарна поведінка при терті, біосумісність, корозійна стійкість та ін.

Крім того, в рамках літературного огляду було виявлено перспективну сферу для дослідження багатокомпонентних покриттів, а саме їх стійкість до опромінення. Також було зроблено три висновки, що використовувались та перевірялись в експериментальній частині роботи. Серед них, позитивний вплив підвищеної температури підкладки, позитивний вплив підвищеного вмісту вуглецю у складі покриття та позитивний вплив проміжного приконтактного шару Cr на адгезію покриття.

У другому розділі було представлено методику отримання покриттів та види їх аналізу. Описано два нових експериментальних підходи для нанесення багатокомпонентних багат шарових градієнтних карбідних покриттів. Вони дають можливість отримати як багат шаровий композит необхідної товщини, в цілому, так і покриття кожного з його шарів, окремо. Описані конфігурації дозволяють отримати широкий спектр елементних композицій в рамках невеликої кількості експериментів, дозволяють зручно наносити адгезійний шар Cr, та, у першому випадку, наносити відповідні покриття на внутрішні поверхні труб відносно малого діаметру, що є важливою прикладною задачею. Отримані, за допомогою вказаних установок, покриття досліджувались на елементний склад за допомогою EDX-аналізу, на фазову композицію за допомогою XRD та TEM аналізів, на морфологію поверхні за допомогою SEM, та на мікротвердість за Вікерсом.

Отримані покриття можна умовно розділити на три групи - (a) покриття з високим вмістом Cr (b) покриття з високим вмістом Cr і C (c) покриття з високою ентропією змішування і композицією, близькою до еквімолярної. Для покриттів групи (a) при вмісті Cr > 46 ат. % характерна ОЦК-решітка і подовжені поверхневі структури. При меншому вмісті Cr вони скруглюються, а згодом зменшуються і зникають. Покриття групи (b) загалом мали ГЦК-решітку з параметрами, близькими до сполуки TiC. При високому вмісті C (> 51 ат. %) на поверхні утворюється система пор, які знижують мікротвердість покриття. Максимальна мікротвердість покриттів цієї групи досягає значення 26 ГПа. Покриття групи (c) переважно демонструють аморфну/нанокристалічну або ГЦК-структуру, характеризуються незначною шорсткістю поверхні і мають хорошу мікротвердість (до 28 ГПа). Кращі механічні властивості були продемонстровані багат шаровими градієнтними композитами. Такі покриття показали високу адгезію, а їх мікротвердість мала значення 23-28 ГПа.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Cantor B. et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2004. Vol. 375–377, № 1-2 SPEC. ISS. P. 213–218.
2. Yeh J.W. et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes // Adv. Eng. Mater. Wiley-VCH Verlag, 2004. Vol. 6, № 5. P. 299–303.
3. Li W., Liu P., Liaw P.K. Microstructures and properties of high-entropy alloy films and coatings: A review // Materials Research Letters. Taylor and Francis Ltd., 2018. Vol. 6, № 4. P. 199–229.
4. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // Acta Materialia. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 122. P. 448–511.
5. Jansson U., Lewin E. Carbon-containing multi-component thin films // Thin Solid Films. Elsevier B.V., 2019. Vol. 688.
6. Pogrebnjak A.D. et al. The structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them // Russ. Chem. Rev. Turpion-Moscow Limited, 2014. Vol. 83, № 11. P. 1027–1061.
7. Guo S. et al. More than entropy in high-entropy alloys: Forming solid solutions or amorphous phase // Intermetallics. 2013. Vol. 41. P. 96–103.
8. Feng R. et al. Design of light-weight high-entropy alloys // Entropy. MDPI AG, 2016. Vol. 18, № 9.
9. Yan X.H. et al. A brief review of high-entropy films // Mater. Chem. Phys. Elsevier Ltd, 2018. Vol. 210. P. 12–19.
10. Chen T.K. et al. Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering // Surf. Coatings Technol. 2004. Vol. 188–189, № 1-3 SPEC.ISS. P. 193–200.
11. Jansson U., Lewin E. Sputter deposition of transition-metal carbide films - A critical review from a chemical perspective // Thin Solid Films. 2013. Vol. 536. P. 1–24.

12. Shinde D. et al. Elemental Distribution in CrNbTaTiW-C High Entropy Alloy Thin Films // *Microsc. Microanal.* Cambridge University Press, 2019. Vol. 25, № 2. P. 489–500.
13. Malinovskis P. et al. Synthesis and characterization of multicomponent (CrNbTaTiW)C films for increased hardness and corrosion resistance // *Mater. Des.* Elsevier Ltd, 2018. Vol. 149. P. 51–62.
14. Fritze S. et al. Hard and crack resistant carbon supersaturated refractory nanostructured multicomponent coatings // *Sci. Rep.* Nature Publishing Group, 2018. Vol. 8, № 1.
15. Braic V. et al. Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings // *Surf. Coatings Technol.* 2012. Vol. 211. P. 117–121.
16. Braic V. et al. Characterization of multi-principal-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C coatings for biomedical applications // *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.* 2012. Vol. 10. P. 197–205.
17. Tüten N. et al. Microstructure and tribological properties of TiTaHfNbZr high entropy alloy coatings deposited on Ti–6Al–4V substrates // *Intermetallics.* Elsevier Ltd, 2019. Vol. 105. P. 99–106.
18. Fritze S. et al. Influence of deposition temperature on the phase evolution of HfNbTiVZr high-entropy thin films // *Materials (Basel).* MDPI AG, 2019. Vol. 12, № 4.
19. Johansson K. et al. Multicomponent Hf-Nb-Ti-V-Zr nitride coatings by reactive magnetron sputter deposition // *Surf. Coatings Technol.* Elsevier B.V., 2018. Vol. 349. P. 529–539.
20. Gorban' V.F. et al. Production and mechanical properties of high-entropic carbide based on the TiZrHfVNbTa multicomponent alloy // *J. Superhard Mater.* Allerton Press Incorporation, 2017. Vol. 39, № 3. P. 166–171.
21. Braic V. et al. Effects of substrate temperature and carbon content on the structure and properties of (CrCuNbTiY)C multicomponent coatings // *Surf. Coatings Technol.* Elsevier B.V., 2014. Vol. 258. P. 996–1005.
22. Egami T. et al. Irradiation resistance of multicomponent alloys // *Metallurgical and*

- Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science. 2014. Vol. 45, № 1. P. 180–183.
23. Uglov V. V. et al. Thermal stability of nanocrystalline (Ti,Zr)_{0.54}Al_{0.46}N films implanted by He⁺ ions // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. Elsevier, 2015. Vol. 354. P. 269–273.
 24. Komarov F.F., Pogrebnjak A.D., Konstantinov S. V. Physics of nanostructures at radiation resistance of high-entropy nanostructured (Ti, Hf, Zr, V, Nb)_nN coatings // Tech. Phys. Maik Nauka-Interperiodica Publishing, 2015. Vol. 60, № 10. P. 1519–1524.
 25. Pogrebnjak A.D. et al. The microstructure of a multielement nanostructured (TiZrHfVNbTa)_nN coating and its resistance to irradiation with Au[–] ions // Tech. Phys. Lett. Maik Nauka-Interperiodica Publishing, 2015. Vol. 41, № 11. P. 1054–1057.
 26. Pogrebnjak A.D. et al. Influence of implantation of Au[–] ions on the microstructure and mechanical properties of the nanostructured multielement (TiZrHf VNbTa)_nN coating // Phys. Solid State. Maik Nauka-Interperiodica Publishing, 2015. Vol. 57, № 8. P. 1559–1564.
 27. Pogrebnjak A.D. et al. Irradiation resistance, microstructure and mechanical properties of nanostructured (TiZrHfVNbTa)_nN coatings // J. Alloys Compd. Elsevier Ltd, 2016. Vol. 679. P. 155–163.
 28. Pogrebnjak A.D. et al. Effect of the high doze of N^{+(1018cm^{–2})} ions implantation into the (TiHfZrVNbTa)_nN nanostructured coating on its microstructure, elemental and phase compositions, and physico-mechanical properties // J. Superhard Mater. Allerton Press Incorporation, 2016. Vol. 38, № 6. P. 393–401.
 29. Wang F. et al. Irradiation damage in (Zr_{0.25}Ta_{0.25}Nb_{0.25}Ti_{0.25})C high-entropy carbide ceramics // Acta Mater. Elsevier BV, 2020. Vol. 195. P. 739–749.
 30. Qiu W.Q. et al. Improved interfacial adhesion between diamond film and copper substrate using a Cu(Cr)-diamond composite interlayer // Mater. Lett. 2012. Vol. 81. P. 155–157.
 31. Li D. et al. Effect of Cr interlayer on the adhesion and corrosion enhancement of

- nanocomposite TiN-based coatings deposited on stainless steel 410 // *Thin Solid Films*. 2011. Vol. 519, № 10. P. 3128–3134.
32. Bouzakis K.D. et al. Adaption of graded Cr/CrN-interlayer thickness to cemented carbide substrates' roughness for improving the adhesion of HPPMS PVD films and the cutting performance // *Surf. Coatings Technol.* 2010. Vol. 205, № 5. P. 1564–1570.
 33. Chang Y.Y., Yang Y.J., Weng S.Y. Effect of interlayer design on the mechanical properties of AlTiCrN and multilayered AlTiCrN/TiSiN hard coatings // *Surf. Coatings Technol.* Elsevier B.V., 2020. Vol. 389.
 34. Perekrestov V.I. et al. Formation and physical properties of multicomponent coatings sputter-deposited from Co-Cr-Ni-Ti-Zr-Hf-Ta-W-C segmented target // *J. Nano-Electron. Phys.* Sumy State University, 2020. № 1.
 35. Космінська Ю.О. et al. Отримання та фізичні властивості покриттівбагатокомпонентних систем на основі W, Ta,Hf, Ti, Mo, Cr, Al та C // *Надтверді Матеріали*. 2020. Vol. 6. P. 30–38.
 36. Perekrestov V.I. et al. Regularities of structure formation and physical properties of multilayered composites based on W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al, and C // *Phys. Chem. Solid State*. Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, 2020. Vol. 21, № 2. P. 347–354.
 37. Perekrestov V.I., Kravchenko S.N. Changes in the composition of residual gases in the chamber during the deposition of the Ti film // *Instruments Exp. Tech.* 2002. Vol. 3. P. 123–126.
 38. Kosminska Y.O., Perekrestov V.I. Mass transfer model of sputtering from rod-like targets for synthesis of multielement nanocoatings. // *Advances in Thin Films, Nanostructured Materials, and Coatings. Lecture Notes in Mechanical Engineering* / ed. Pogrebnjak A., Novosad V. Singapore: Springer, 2019. P. 61–69.
 39. Perekrestov V.I., Kosminska Yu.O., Gannych Yu.V. Structure formation of coatings based on Cr, Hf, Ti, Ta, W, Zr and carbon with gradient change of the components

concentrations // *Funct. Mater.* 2020. Vol. 27, № 4. P. 754–759.