

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Сумський державний університет
Факультет Електроніки та інформаційних технологій

(повна назва інституту/факультету)

Кафедра Наноелектроніки та модифікації поверхні

(повна назва кафедри)

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

О.Д.Погребняк

(підпис)

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на здобуття освітнього ступеня бакалавр

(бакалавр / магістр)

зі спеціальності 153 «Мікро- та наносистемна техніка»,

(код та назва)

Освітньо-професійної програми «Нанотехнології та біомедичні системи»

(освітньо-професійної / освітньо-наукової)

(назва програми)

на тему: «Отримання та фізичні властивості високоентропійних сплавів та покриттів»

Здобувача групи ФЕ-91 Кучми Владислава Андрійовича

(шифр групи)

(прізвище, ім'я, по батькові)

Кваліфікаційна робота містить результати власних досліджень.
Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

(підпис)

В.А. Кучма

(Ім'я та ПРІЗВИЩЕ здобувача)

Керівник проф. В.І. Перекрестов

(посада, науковий ступінь, вчене звання Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

(підпис)

Консультант I)

(посада, науковий ступінь, вчене звання Ім'я та ПРІЗВИЩЕ)

(підпис)

Факультет Електроніки та інформаційних технологій Кафедра Наноелектроніки та модифікації поверхні
Спеціальність 153 – «Мікро та наносистемна техніка»

ЗАТВЕРДЖУЮ:
Зав. кафедрою Наноелектроніки та модифікації поверхні
О.Д. Погребняк
«12» червня 2023 р.

ЗАВДАННЯ
НА БАКАЛАВРСЬКУ РОБОТУ СТУДЕНТОВІ

Кучмі Владиславі Андрійовичу

1. Тема проекту (роботи) _____
«Отримання та фізичні властивості високоентропійних сплавів та покриттів»

затверджена наказом по університету від « » _____ 20 р. № _____

2. Термін здачі студентом закінченого проекту (роботи) 27.06.2023

3. Вихідні дані до проекту (роботи) _____ 1) Багатокомпонентні сплави 2) Формування конденсатів
3) Високоентропійні покриття на основі Ti, W, Zr, Mo

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, що їх належить розробити)
1) Магнетронне розпорошення 2) Багатоелементні нітрідні покриття 3) Передумови формування ви
сокоентропійного стану 4) Фазовий склад конденсатів 5) Дослідження структури і морфології
поверхні конденсатів за допомогою ПЕМ і РЕМ 6) _____

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначення обов'язкових креслень) _____
Схема вакуумної комутації ВУП 5М; Основні структурні блоки ПЕМ; Основні елементи дифузій
ного насоса; Схема скануючої системи растрового електронного мікроскопа; Планарний магнетрон
ний розпилювач; Опис магнетронного розряду; Розподіл елементного складу в покриттях;
Вакуумна система та панель її управління РЕМ-102

6. Дата видачі завдання _____

Керівник

(підпис)

Завдання прийняв до виконання

(підпис)

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

Пор. №	Назва етапів дипломного проекту (роботи)	Термін виконання етапів проекту (роботи)	Примітка
1	Методи отримання високоентропійних сплавів	09.05 - 13.05	виконано
2	Опанування основних понять та теоретичні засади	14.05 - 17.05	виконано
3	Опанування питання Синтезу високоентропійних сплавів	18.05 - 21.05	виконано
4	Структура та фазовий склад	24.05 - 25.05	виконано
5	Висновки з теорії та дослідження	26.05 - 01.06	виконано
6	Застосування	01.06 – 27.06	виконано

Студент-дипломник _____ (підпис)

Керівник проекту _____ (підпис)

РЕФЕРАТ

Актуальність теми. Високоентропійні сплави, які складаються з багатьох компонентів, досліджуються для поліпшення матеріалів у різних галузях, таких як авіація, автомобілебудування та енергетика. Дослідження їх фізичних властивостей допоможе визначити їх потенціал та можливості для подальшого вдосконалення.

Об'єкт роботи: Установа ВУП – 5М, схема магнетронного розряду, Основні структурні блоки ПЕМ, Рентгенівська дифрактометрія.

Мета роботи: Дослідити морфологію зразків в залежності від використовуваних умов, їх стабільність та придатність для використання у якості активних елементів газових сенсорів.

Методи дослідження: НЕА, ПЕМ, РЕМ, XRD, елементний аналіз.

Отримані результати: мікрознімки, електроннограми, елементний та структурний аналіз отриманих зразків.

Новизна: Високоентропійні сплави, забезпечують термічну стабільність структур, полікомпонентний підхід суттєво розширив вибір шляхів “корисного” легування з метою свідомого керування пікорівневими дисторсіями для підвищення твердорозчинного зміцнення та, особливо, для заліковування “слабких місць” у межах поділу, а також вибір елементів, які суттєво підвищують жаростійкість матеріалів.

Сфера застосування. Застосовується в різних сферах, зокрема в авіаційній та автомобільній промисловості, машинобудуванні та енергетиці, для поліпшення матеріалів, збільшення їхньої міцності, термічної стійкості та стійкості до корозії.

Ключові слова: високоентропійних сплави магнетронне розпилення, газовий сенсор, морфологія, оксиди металів, стійкість до корозії.

ПЕРЕЛІК СКОРОЧЕНЬ, УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА ОДИНИЦЬ ВИМІРЮВАННЯ

ВУП - вакуумний універсальний пост

РЕМ - растровий електронний мікроскоп

ПЕМ - просвічувальний електронний мікроскоп

XRD - метод рентгенодифракційного аналізу

SEM - скануюча електронна мікроскопія (Scanning Electron Microscope)

MP – магнетронний розряд

ЗМІСТ

ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1: МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ	8
1. Методи отримання високоентропійних сплавів та покриттів	8
1.1 Порошок вихідної сировини та процес холодного розпилення	9
1.2 Метод імпульсного магнетронного розпилення	11
1.3 Механічні властивості високоентропійних сплавів та покриттів сплаву TiZrHfNbTa	14
1.4 Механічні властивості NiAlFeCrMoV	17
1.5 Функціональність сплаву FeCoNiAlTi	21
1.6 Механічні властивості CoCrNi	24
1.7 Застосування	25
РОЗДІЛ 2: МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТА	28
2.1. Фізичні основи роботи магнетронного розпилювача	30
2.2. Методи дослідження за допомогою електронної мікроскопії	36
2.3 Метод дослідження за допомогою дифракції променів	44
3. СТРУКТУРА ТА ФАЗОВИЙ СКЛАД КОНДЕНСАТІВ НА ОСНОВІ	47
3.1 Передумови формування високоентропійного стану	47
3.2 Елементний склад конденсатів	48
3.3 Фазовий склад конденсатів	51
3.4 Дослідження структури і морфології поверхні конденсатів за допомогою ПЕМ і РЕМ	52
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	54
Літературні джерела	55

ВСТУП

У сучасному світі високоентропійні сплави та покриття набувають все більшого значення у багатьох галузях промисловості та науки. Вони представляють собою новий клас матеріалів, які відрізняються від традиційних багатокомпонентних сплавів та покриттів своєю незвичайною мікроструктурою та властивостями. Високоентропійні сплави та покриття характеризуються наявністю значної кількості складових елементів у рівній або наближеній концентрації, що призводить до формування замішаної аморфної або нанокристалічної структури.

Однією з основних переваг високоентропійних сплавів та покриттів є їх унікальна комбінація фізичних та хімічних властивостей. Ці матеріали володіють високою міцністю, жаростійкістю, стійкістю до окислення та корозії, а також демонструють високу твердість, зносостійкість та еластичність. Такі унікальні характеристики високоентропійних матеріалів зробили їх перспективними для застосування у важкій промисловості, авіації, енергетиці, електроніці, медицині та інших галузях.

Однак, несвідоме використання високоентропійних сплавів та покриттів є недоцільним і ефективне використання їх потенціалу вимагає ретельного вивчення їх властивостей.

РОЗДІЛ 1

1. МЕТОДИ ОТРИМАННЯ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ

Отримання вискоентропійних сплавів включає в себе різні методи, але основними з них є наступні: Механічна сплавлення: Цей метод полягає в шаруватому механічному змішуванні порошкових складових сплаву за допомогою шаруватих кульових млинів або іншого механічного обладнання. Під впливом механічного змішування порошки зливаються разом, утворюючи однорідний сплав з високою ентропією. Магнетронний розпилення: Цей метод використовується для отримання плівок вискоентропійних сплавів. Він заснований на процесі розпилення металевих або порошкових матеріалів за допомогою магнітних полів. При розпиленні матеріалу його атоми або молекули осідають на поверхні підкладки, утворюючи тонку плівку сплаву.

Електронно-променеве зварювання: Цей метод використовується для зварювання складних сплавів, таких як вискоентропійні сплави. Він включає в себе використання електронного променя для плавлення поверхні зварювання. При високій температурі та контрольованому охолодженні відбувається зварювання сплавів і формується однорідна структура з високою ентропією.

Метод електродугового плавлення: Цей метод використовується для отримання вискоентропійних сплавів шляхом плавлення різних металевих складових за допомогою високої електричної енергії, що створюється в результаті електродугового розряду. Під впливом електродуги метали плавляться і змішуються, утворюючи сплав з високою ентропією.

Ці методи дозволяють отримати вискоентропійні сплави зі складовими, які мають різні атомні розміри та кристалічні структури. Це призводить до утворення структур з високою ентропією, що можуть мати покращені механічні та фізичні властивості порівняно з традиційними сплавами.

Вискоентропійні сплави (HEAs) — це тип нових сплавів із кількома основними елементами. На відміну від традиційних сплавів, у яких, як правило,

переважає один або два елементи та доповнюється невеликою кількістю металевих або неметалічних елементів для досягнення бажаних властивостей матеріалу, НЕА утворюються шляхом змішування кількох елементів (зазвичай п'яти або більше) з еквіатомними або майже еквіатомними співвідношеннями. Холодне розпилення найбільше відоме як технологія виробництва покриттів за останні десятиліття, а нещодавно перемістилося в сферу адитивного виробництва як процес осадження твердого матеріалу. Під час процесу холодного розпилення порошок мікронного розміру впорскується в конвергентну секцію сопла де Лавалю газом-носієм, а потім прискорюється нагрітим газом під високим тиском (тобто зазвичай N₂ і He) до високих швидкостей (до 1200 м/с) через сопло перед тим, як вдаритися по підкладці. Частинки відчувають екстремальну та швидко пластичну деформацію при ударі завдяки високій кінетичній енергії, викликаючи локалізоване механічне зчеплення та металургійне з'єднання в області сильно деформованих меж частинок. У результаті частинки складаються разом, а тонкі покриття або сипучі компоненти створюються шар за шаром [13]. Доцільність виробництва НЕА холодним розпиленням була поступово доведена, високі параметри обробки (тобто використання високої температури та тиску N₂ або використання He) є незамінними для необхідної пластичної деформації порошків сировини НЕА через їх високу міцність. Це означає, що залишилося вікно для маніпулювання мікроструктурою та механічними характеристиками, зокрема пластичністю відкладень НЕА, шляхом оптимізації параметрів обробки холодним розпиленням, є досить вузьким.

1.1 Порошок вихідної сировини та процес холодного розпилення. В якості вихідної сировини було обрано газорозпилений порошок CoCrFeNi НЕА (Інститут нових матеріалів, Гуандунська академія наук, Китай). Морфологію поверхні (рис. 1.1 а) і мікроструктуру поперечного перерізу (рис. 1 б) порошку CoCrFeNi НЕА охарактеризували за допомогою скануючого електронного мікроскопа.

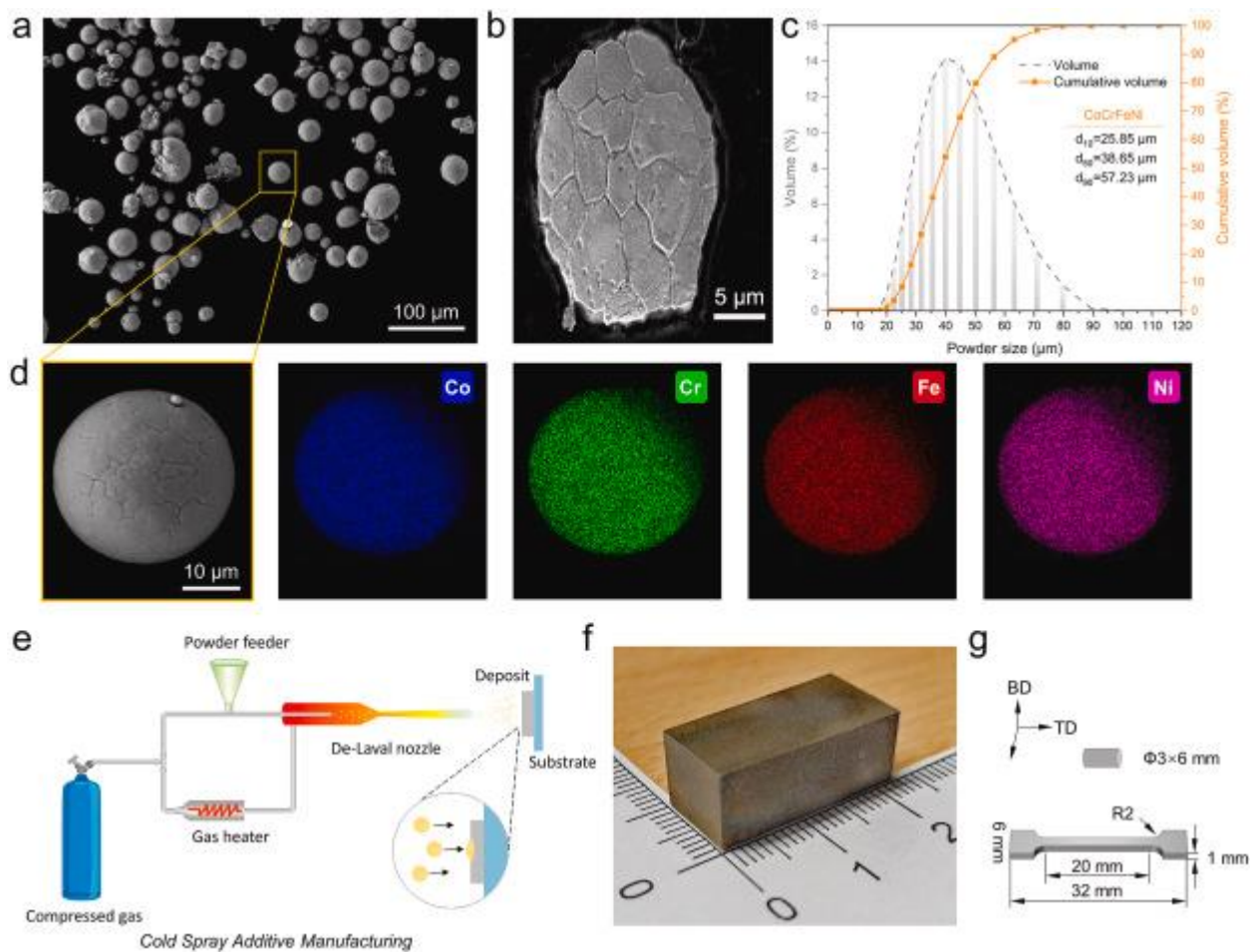


Рис. 1.1: Виготовлення відкладень CoCrFeNi HEA за допомогою процесу виробництва добавок холодним розпиленням. (а) Морфологія поверхні порошку, розпиленого газом, (б) Витравлена мікроструктура окремого порошку з рівновісними зернами, (с) Розподіл розмірів частинок порошку з D50 38,65 мкм, (д) Рівномірний розподіл елементів у порошку, (е) Схема виробництва добавок холодного розпилення, (ф) Невеликий об'єм HEA (22 мм × 10 мм × 9 мм), вироблений із наносу після холодного розпилення, (г) Схематичне зображення вилучених зразків із наносу після розпилення для випробування на розтяг і стиск. BD: Напрямок забудови, TD [23]. Як рушійний газ використовувався стиснений азот, а вхідний тиск і температура підтримувалися на рівні 5,0 МПа і 900 °С відповідно. Під час осадження відстань від виходу сопла до поверхні підкладки Cu залишалася 40 мм. Траєкторія руху сопла дотримувалася зворотно-поступальної зигзагоподібної стратегії, а відстань між двома сусідніми доріжками становила 1,0 мм.

Подальший розвиток матеріалознавства призвів до формування трьохкомпонентних та чотирьохкомпонентних нітридних систем, функціональні властивості яких суттєво зростали у порівнянні з класичними бінарними нітридами. У останні роки активно досліджуються багатоконпонентні (високоентропійні) нітридні сплави зі змінним хімічним складом, яким властива широка гама різноманітних фізико-механічних, трибологічних та хімічних властивостей [7]. Відомо, що нітрид титану має кристалічну ґратку типу NaCl, є твердим розчином та може містити від 37,5 до 50 ат.% азоту. Спектр його властивостей є досить широким, оскільки покриття на основі нітриду титану мають досить велику твердість, зносостійкість, стійкість до хімічної корозії тощо. Перелічені властивості визначають гарні перспективи промислового використання даного матеріалу, які, на жаль, обмежуються його відносно низькою температурною стабільністю, оскільки вже при температурі 773 К відбувається руйнування матеріалу. Легування покриттів на основі нітриду титану атомами хрому або алюмінію дозволяє отримати системи вигляду $Ti_{1-x}Al_xN$ і $Ti_{1-x}Cr_xN$ [1], що вже демонструють покращену термічну стабільність. У той же час, легування покриттів на основі нітридів титану атомами цирконію веде до покращення їх хімічної стійкості до впливу агресивних кислотних та лужних середовищ, а також до стабілізації їх в'язкості у широкому діапазоні температур.

На відміну від традиційної стратегії легування, яка додає невеликі кількості вторинних елементів до основного елемента, стратегія високоентропійних сплавів (HEAs) передбачає наявність кількох основних елементів у високих концентраціях. Експерименти показують, що HEA мають чудові механічні, фізичні та хімічні властивості [8]. Зокрема, пропонується потенціал HEA, що використовується для конструкційних матеріалів на атомних електростанціях, пояснюючи чудовим поєднанням багатьох ключових властивостей, таких як високотемпературна міцність і стабільність, стійкість до опромінення та стійкість до корозії [1].

1.2 Метод імпульсного магнетронного розпилення. Для дослідження використовувався метод імпульсного магнетронного розпилення за різних умов

генерації плазми : частоти модуляції (10 Гц і 1000 Гц), потужності (600 Вт і 1000 Вт). Процеси досягли двох типів покриттів сплавів, високоентропійних і класичних сплавів. Після процесів осадження використовували скануючу електронну мікроскопію, рентгенівську дифракцію та енергодисперсну рентгенівську спектроскопію для визначення морфології, товщини та хімічного та фазового складу покриттів. Нанотвердість та пов'язані з нею параметри, а саме H^3/E та $2H/E$ вимірювали співвідношення H/E та $1/E$ та $2H$. Метод імпульсного магнетронного розпилення (Pulsed Magnetron Sputtering, PMS) є вдосконаленою версією звичайного магнетронного розпилення, в якому покриття синтезується шляхом випаровування металевих атомів з металевої мишені за допомогою іонного бомбардування [9]. Однак, в PMS застосовуються короткі імпульси електричної потужності для генерації плазми. Це дозволяє контролювати процес синтезу і створювати покриття зі специфічними характеристиками.

Багатокомпонентні металеві покриття мають декілька компонентів, які можуть бути вибрані з різних металів або сполук. Це дозволяє керувати фізичними та хімічними властивостями покриття, такими як твердість, магнітність, електропровідність та стійкість до корозії. Багатокомпонентні покриття зазвичай мають аморфну або нанокристалічну структуру, що сприяє покращенню механічних властивостей. Низькоентропійні покриття відрізняються тим, що метали розташовані в покритті з преобладанням одного або декількох компонентів. Це може сприяти поліпшенню певних властивостей, які властиві основному компоненту. Наприклад, використання низькоентропійних наноструктурних покриттів може покращити міцність, стійкість до стирання або антикорозійні властивості. Високоентропійні покриття характеризуються розташуванням компонентів у випадковому порядку, де кожен атом може знаходитися на будь-якій позиції в структурі. Це створює нові можливості для отримання унікальних властивостей, таких як висока міцність, висока твердість, стійкість до термоокислення та висока стійкість до корозії. Багатокомпонентні високоентропійні металеві покриття, синтезовані методом імпульсного

магнетронного розпилення, застосовуються в різних областях, таких як наноелектроніка, оптика, каталіз та медицина. Вони мають потенціал для подальшого розвитку і вдосконалення функціональних властивостей металевих покриттів. Ці дослідження повідомляють про нерівноважні результати, такі як швидке охолодження, механічне легування та осадження з парової фази. Деякі дослідження також намагалися розширити діапазони появи однофазних нерівноважних ділянок при синтезі двох незмішуваних елементів або синтезі складних металевих покриттів (CoCrAl, FeCoNiAlCuTi) імпульсною плазмою. Потім визначався як еквімолярний сплав з 5 або більше елементів, а тепер прийнятий як сплав з 5 або більше елементів у діапазоні від 5%на до 35% настають наступним кроком у матеріальному дизайні. Незважаючи на те, що ГЕА є відносно новою групою матеріалів, вони мають певні переваги перед класичними сплавами. (PMS) використовується додатковий параметр синтезу — частота модуляції (f_{mod}). Частота модуляції, схематично представлена на рис.1.2 змінює те, як енергія подається в систему розпилення, і, отже, спосіб генерації плазми під час процесів розпилення. Додатково на малюнку показано збільшений фрагмент внутрішньої частоти збудження 100 кГц. Завдяки цьому забезпечується кращий контроль росту покриття, а отже, широкий діапазон можливих структур і властивостей, таких як питомий електричний опір [13] оптичні властивості та твердість, структура, і фазового складу.

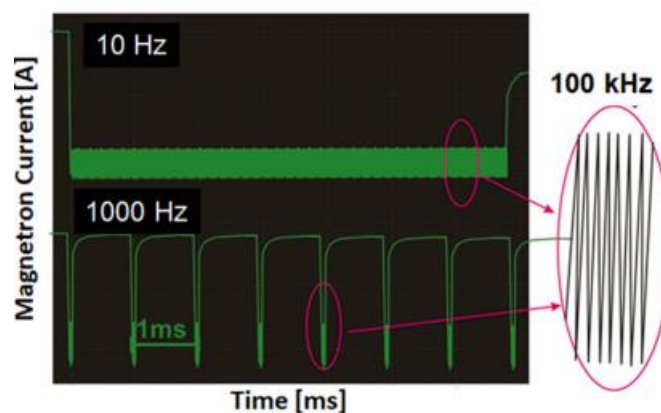


Рис. 1.2: Схематичний вигляд характеристик напруги, характерних для в Процес (PMS) [9]

1.3 Механічні властивості високоентропійних сплавів та покриттів.

Властивості сплаву TiZrHfNbTa. Дослідження було проведено для порівняння електрохімічної корозійної поведінки HEA Ti 70 Zr 20 Nb 7,5 Ta 2,5 з комерційним Ti та традиційним біомедичним сплавом Ti6Al4V у штучному розчині слини (ASS). Досліджений Ti 70 Zr 20 Nb 7,5 Ta 2,5 HEA характеризується чудовими механічними властивостями, такими як відносно висока твердість (330 Hv), низький модуль пружності (46 ГПа) і висока міцність на стиск (2600 Pma), що сприяє його як хороший матеріал для імплантації. Зразки виготовляли методом епоксидного холодного монтажу сплавів з ділянками впливу електроліту 1,0 см 2 для Ti, Ti6Al4V і Ti 70 Zr 20 Nb 7,5 Ta 2,5, відповідно. Для електрохімічних досліджень використовували триелектродну комірку. Зразки трьох матеріалів були надані Japan Coating Center Co. Ltd., Канагава, Японія, які використовувалися як робочі електроди.

На рис. 1.3 показано РРС зразків Ti, Ti6Al4V і Ti 70 Zr 20 Nb 7,5 Ta 2,5 в ASS за аналогічних умов при 37°C. Потенціал реєстрували шляхом сканування потенціалу, починаючи з -1,2 В, де домінує виділення H₂, до анодного потенціалу +3,0 В зі швидкістю розгортки 5 мВс⁻¹. Усі зразки демонструють активно-пасивну поведінку. Великий діапазон пасивності до + 3,0 В свідчить про наявність захисної оксидної плівки на поверхні в кожному випадку. Корозійну поведінку оцінювали з використанням таких параметрів: катодний і анодний нахили Тафеля (β_a , β_c), поляризаційний опір (R_p), струм корозії (i_{corr}), потенціал корозії (E_{corr}), густина пасивного струму (i_{pass}) і швидкість корозії (CR). Порівняли E_{corr} для Ti, Ti6Al4V і Ti 70 Zr 20 Nb 7,5 Ta 2,5 і виявили, що Ti 70 Zr 20 Nb 7,5 Ta 2,5 має вищу E_{corr} , ніж Ti і Ti6Al4V ($-E_{corr} = 0,429, 0,528, \text{ та } 0,642$ для Ti 70 Zr 20 Nb 7,5 Ta 2,5, Ti6Al4V та Ti відповідно) (таблиці 1).

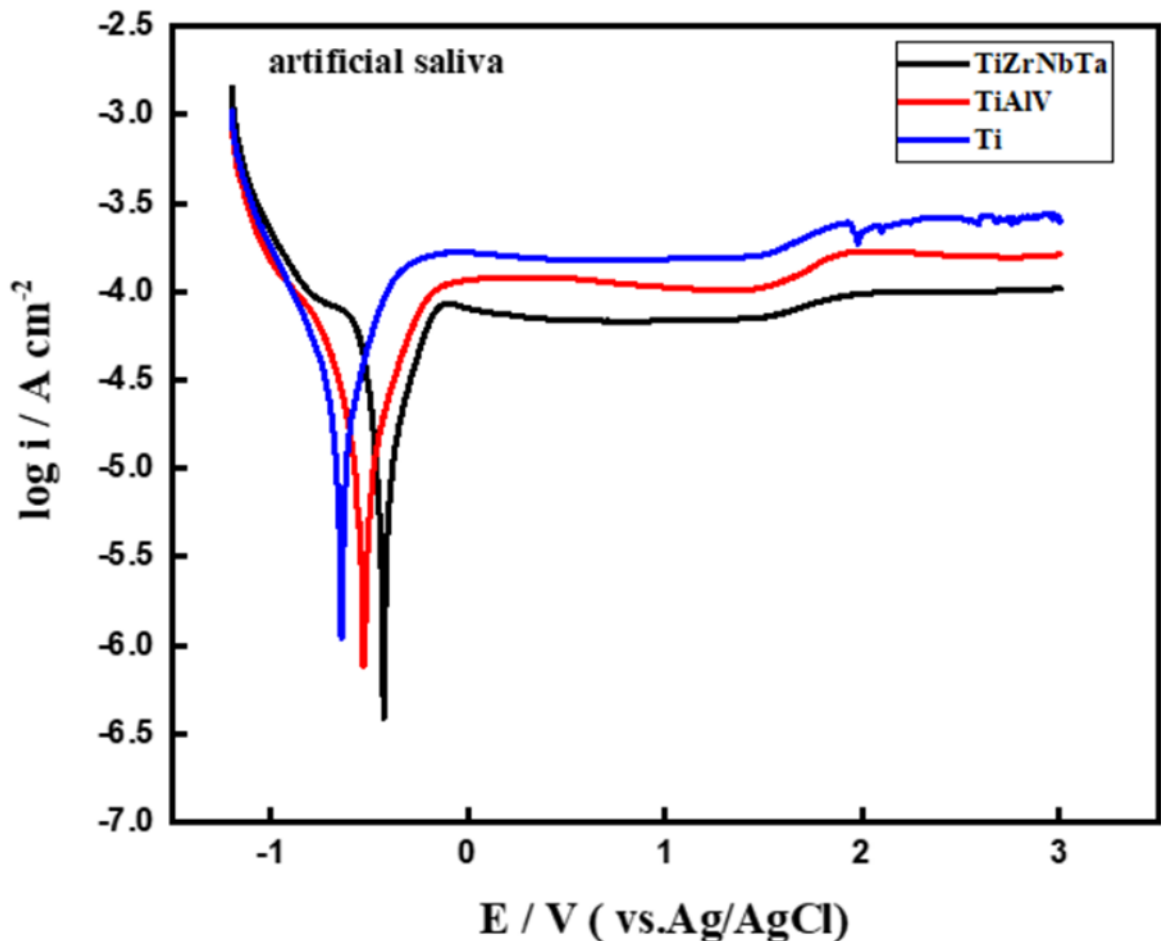


Рис. 1.3: Потенціодинамічні поляризаційні криві електродів Ti, Ti6Al4V та Ti70Zr20Nb7.5Ta2.5 у штучній слині розчин, записаний зі швидкістю сканування 5 мВс⁻¹ при 37°C. [4].

Це означає, що Ti 70 Zr 20 Nb 7,5 Ta 2,5 має більш додатне значення E_{corr} , отже, має найсильнішу стійкість до корозії в ASS при 37 о С. Таку поведінку можна пояснити його мікроструктурою, яка має фазу β -типу. І сприяє створенню спонтанної пасиваційної плівки, витісняючи потенціал корозії на користь більш благородних цінностей. Бул показано, що матеріали схильні до корозії, коли $\beta_a < \beta_c$, а для пасивації, коли $\beta_a > \beta_c$ [4]. З іншого боку, Ti 70 Zr 20 Nb7.5 Ta 2.5 має найнижчий i_{pass} , тоді як Ti має найвищий i_{pass} . Стійкість матеріалу до корозії краща, якщо значення i_{corr} та/або CR, а також i_{pass} низькі, а R_p високе [4]. Беручи до уваги всі ці параметри, зрозуміло, що зразок Ti 70 Zr 20 Nb 7,5 Ta 2,5, занурений в АСЗ при 37 о С, має найвищу корозійну стійкість і найнижчі i_{corr} і i_{pass} значення порівняно з двома іншими зразками сплаву Ti6Al4V та окремого Ti. З усіх

наведених вище даних додавання елементів Nb, Zr і Ta значно покращує корозійну стійкість Ti 70 Zr 20 Nb 7,5 Ta 2,5.

Таблиця 1

Мат.	$A \text{ см}^{-2}$	E Corr /В	$\beta_{\alpha}(Vdec^{-1})$	$\beta_{\alpha}(Vdec^{-1})$	E/В	$mA \text{ см}^{-2}$	CR мру	$R(K\Omega \text{ см}^2)$
Ti	$6,80 \times 10^{-5}$	0,642	0,725	0,907	0,339	0,151	35,43	2,45
Ti6Al4V	$1,76 \times 10^{-5}$	0,528	0,429	0,387	0,154	0,110	9,110	5,03
$Ti_{70}Zr_{20}Nb_{7,5}Ta_{2,5}$	$3,38 \times 10^{-6}$	0,429	0,109	0,072	0,289	0,068	1,755	5,58

Електрохімічні параметри, отримані для сплаву Ti, Ti6Al4V і Ti 70 Zr 20 Nb 7,5 Ta 2,5 у розчині штучної слини при 37 °С. [4].

Корозійну поведінку біомедичного сплаву Ti 70 Zr 20 Nb 7,5 Ta 2,5 було досліджено та зіставлено з комерційним титаном і традиційним біоматеріалом Ti6Al4V у розчині штучної слини. Стаціонарний потенціал ОСР, який узгоджується з результатом кривих РРС, вказує на те, що стійкість до корозії зменшується в тому ж порядку: Ti 70 Zr 20 Nb 7,5 Ta 2,5 > Ti6Al4V > Ti. Було помічено, що Ti 70 Zr 20 Nb 7,5 Ta 2,5 сплав, занурений у слину при високій концентрації іонів фтору (2000 ppm) і низькому рН (рН 2,0), страждає від розтріскування та демонструє найнижчу корозійну стійкість порівняно зі зразком, зануреним у розчин слини без і з низькими концентраціями іонів фтору (0 -1000 ppm) і при високих значеннях рН (5,0 і 7,0). Ці дані показують, що якщо концентрації фторид-іонів підвищуються або рН падає, стійкість сплаву до корозії знижується. Дані EIS показують, що пасивний шар складається з дуплексного зовнішнього та внутрішнього оксидного шару, і що стійкість сплаву до корозії у розчинах, що містять фторид, була значно знижена. Крім того, дані демонструють, що Ti 70 Zr 20 Nb 7,5 Ta 2,5 Корозійна стійкість сплаву зростає зі збільшенням часу занурення як у присутності, так і за відсутності

іонів F – . До захисних пасивних оксидів, за даними XPS (рентгенівської фотоелектронної спектроскопії), відносяться TiO_2 , ZrO_2 , Nb_2O_5 і TaO.

1.4 Механічні властивості NiAlFeCrMoV. Щоб досягти синергії між щільністю, міцністю, пластичністю та властивостями зносу, серія нових низькощільних NiAlFeCrMoV ЕНЕА розроблена та виготовлена з урахуванням наступних двох причин: (1) попередні дослідження показали, що фаза B2, що складається з елементів Ni та Al і фаза ОЦК, що складається з елементів Fe і Cr, можуть утворювати не тільки евтектичну структуру, але й когерентну межу розділу фаз; і (2) додавання тугоплавких елементів Mo і V може не тільки збільшити міцність, але також уникнути утворення фаз ТСП (таких як σ або фази Лавеса) завдяки стратегії нескінченного твердого розчину [12]. Щоб додатково продемонструвати обґрунтованість цієї дизайнерської ідеї, у цій роботі серія (NiAl) 100-x (FeCrMoV) x (x = 35, 40 і 45) ЕНЕА готують методом дугового плавлення. Систематично досліджено мікроструктуру, фазовий склад, механічні властивості та властивості зношування, механізми деформації ЕПВО. Злитки (NiAl) 100- x (FeCrMoV) x (x = 35, 40 і 45) отримують шляхом плавлення елементів із чистотою вище 99,95 мас.% за допомогою вакуумної дуги, що не витрачається, в атмосфері високочистого аргону, отриманого Ti, поглинається титаном, щоб запобігти окисленню, а потім затверділи в охолоджуваних водою мідних формах. Усі злитки повторно розплавляють і перевертають щонайменше шість разів, щоб забезпечити однорідний розподіл елементів. Розміри затверділих зливків становили приблизно 40 мм у діаметрі та 15 мм у висоту та важили приблизно 100 г. Усі зразки, які використовуються для випробувань та аналізу, вирізаються з внутрішньої частини зливків за допомогою дротяної електроерозійної обробки (WEDM), а потім шліфуються та поліруються.

Щоб дослідити морфологію мікроструктури ЕНЕА, ми показуємо на рис.1.4 їхні SEM-зображення. На рис 1.4 видно, що всі ЕНЕА є двофазними (позначеними фазами А і В) композитами, що узгоджується з результатами XRD. Зі збільшенням x об'ємна частка фази В (евтектична структура) збільшується, а частка фази А

(матриця) зменшується, що означає, що фаза В має структуру ОЦК. Як показано на рис. 3 (a) і (b), ЕНЕА з $x = 35$ демонструє типову доевтектичну мікроструктуру. 2 (c) і (d) показують повну евтектичну мікроструктуру як $x = 40$, що належить до евтектичної дендритної моделі затвердіння морських водоростей. Якщо x додатково збільшити до 45, можна спостерігати типову заевтектичну структуру, як показано на рис. 2 € і (f). У таблиці 2 наведено детальний хімічний склад фаз А (матриця) і В (евтектична структура) за допомогою аналізу SEM-EDS, де видно, що фаза А містить В2, багату Ni та Al, тоді як фаза В містить ВСС. У Fe, Cr, Mo та V, що головним чином можна пояснити різницею в ентальпіях змішування між елементами [12]. На основі SEM-зображень об'ємні частки фаз ВСС і В2 приблизно оцінюються за допомогою програмного забезпечення Image J .(a), де вміст фази ВСС для випадків $x = 35, 40$ і 45 становить 38,81%, 45,06% і 62,74% відповідно.

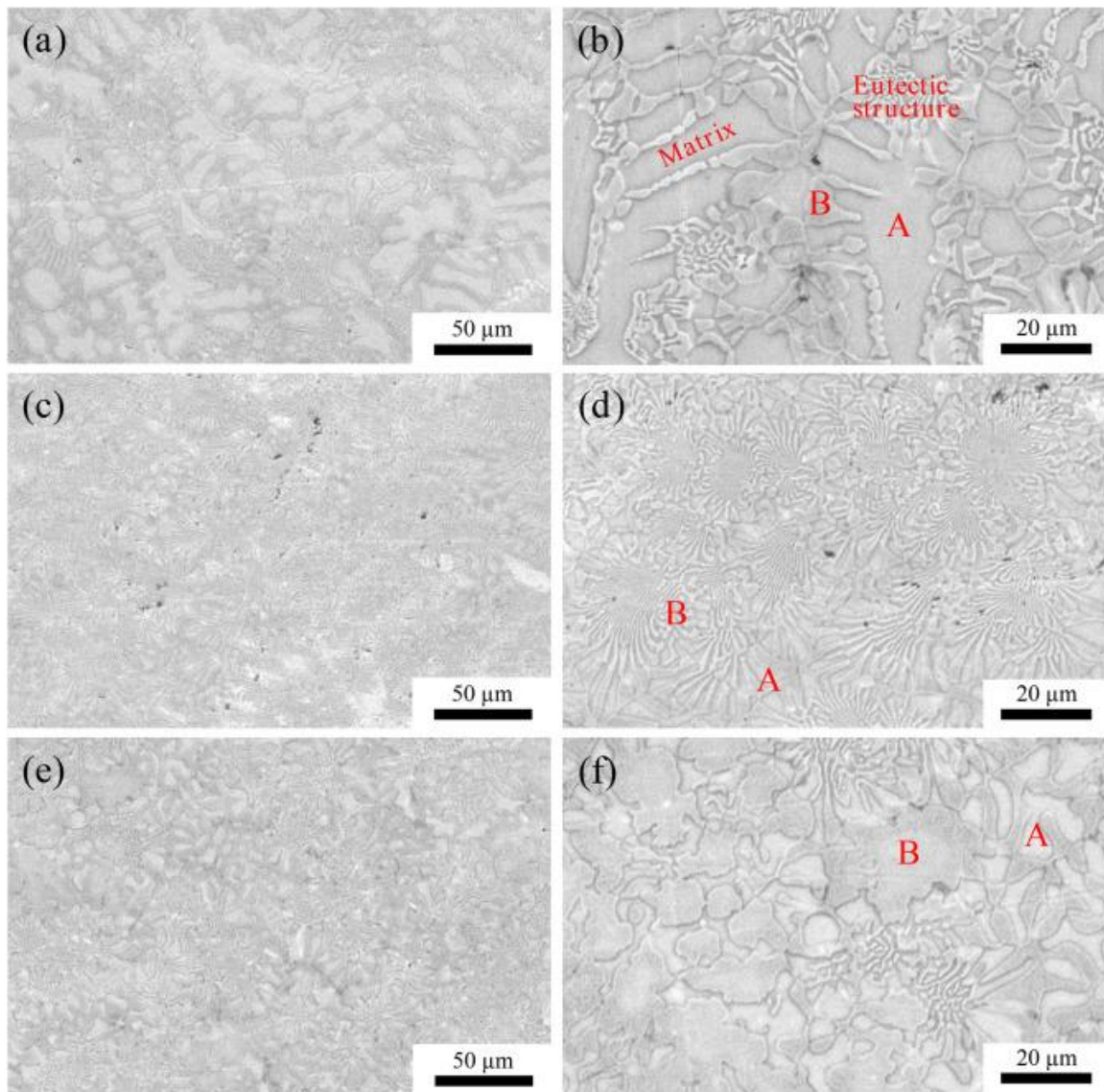


Рис. 1.4: SEM зображення $(\text{NiAl})_{100-x}(\text{FeCrMoV})_x$ EHEAs: (a) і (b) $x = 35$; (c) і (d) $x = 40$; € і (f) $x = 45$. [12]

Таблиця 2 Хімічний склад у різних регіонах ЄПВО (отримано аналізом SEM-EDS)

ЄПВО	Регіони	Хімічний склад					
		Ni	Al	Fe	Cr	Mo	V
$x = 35$	A	42,49	44,79	5,69	3,17	0,69	3,17
	Б	7,58	15,32	13,00	19,94	24,82	19,34
$x = 40$	A	41,23	43,87	6,40	3,42	0,99	4,09
	Б	8,21	13,90	15,34	22,82	19,35	20,38
$x = 45$	A	40,37	42,21	7,49	3,94	0,98	5,01
	Б	6,85	12,34	14,48	21,94	23,82	20,57

Фазова структура і елементний склад відіграють вирішальну роль у механічних властивостях сплавів. Як правило, чим більше елементів складають сплав, тим

складніша взаємодія між елементами, що призводить до легшого утворення складних фазових структур (наприклад, фази TCP) [12]. Однак наведена вище характеристика показує, що (NiAl) 100-х (FeCrMoV) х ЕНЕАs мають просту структуру твердого розчину, що складається з фаз ВСС і В2, що є дуже важливим і значущим для дослідження фазоутворення та стабільності ЕНЕАs. Кілька термодинамічних параметрів були висунуті для прогнозування утворення та стабільності фаз у НЕА, включаючи ентальпію змішування ΔH_{mix} , середню концентрацію валентних електронів VEC , ентропію змішування ΔS_{mix} , різницю розмірів атомів δ та співвідношення між ентальпією змішування та ентропією Ω яка може бути виражена таким чином:

$$1) \Delta H_{mix} = 4 \sum_{i=1, i \neq j}^n \Delta H_{ij}^{mix} C_i C_j$$

$$2) VEC = \sum C_i VEC_i$$

$$3) \Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n (C_i \ln C_i)$$

$$4) \delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2}$$

$$5) \Omega = T_m \Delta \frac{S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|}$$

де n – кількість елементів у системі НЕА, c_i та c_j – атомний відсоток елементів i та j , r_i – атомний радіус елемента i , ΔH_{mix} та ΔS_{mix} – ентальпія змішування та ентропія змішування між елементами i та j відповідно, $R = 8,314$ ДжК⁻¹ моль⁻¹ газова стала, T_m температура плавлення елемента i .

Усі три ЕНЕА складаються з фази ВСС, багаті на Fe–Cr–Mo–V, і фази В2, багаті на Ni–Al. Мікроструктури ЕНЕА з $x = 35, 40$ і 45 зазвичай доевтектичні, евтектичні та заевтектичні відповідно. ЕНЕА з $x = 45$ має відмінні механічні та зносостійкі властивості, кращі за більшість НЕА з фазами ВСС та (або) В2, про які повідомляється в існуючій літературі, що можна пояснити невеликою невідповідністю ґрат між фазами ВСС та В2 та високою твердістю. Механізм деформації ЕПВО з $x = 45$ є переважно пластичною деформацією, яка регулюється дислокаціями. У фазах ОЦК і В2, а також на межі розділу фаз є багато дислокацій.

1.5 Функціональність сплаву FeCoNiAlTi. Розкриваємо унікальну біфункціональність L1 2 2-структуровані нанопреципітати у високоентропійному сплаві типу FeCoNiAlTi, що забезпечує комбіноване підвищення міцності на розрив і пластичності. Результати показують, що загартовані матричні сплави без виділень піддаються термічно індукваному мартенситному перетворенню та утворюють об'ємноцентровану кубічну мартенситну фазу з обмеженою пластичністю при розтягуванні. На мал. Представленом (IQ) за допомогою дифракції зворотного розсіювання електронів (EBSD), накладену на карту зворотної полюсної фігури (IPF) Al8Ti6 HEA, витриманого при 740 °C протягом 4 годин, показуючи повністю рекристалізовану структуру з середній розмір зерна ~50 мкм. Ідентифікованалише двофазна структура FCC + L1 2 , і не було виявлено ВСС мартенситу. Показове зображення, отримане з просвічуючого електронного мікроскопа (ТЕМ) у темному полі.

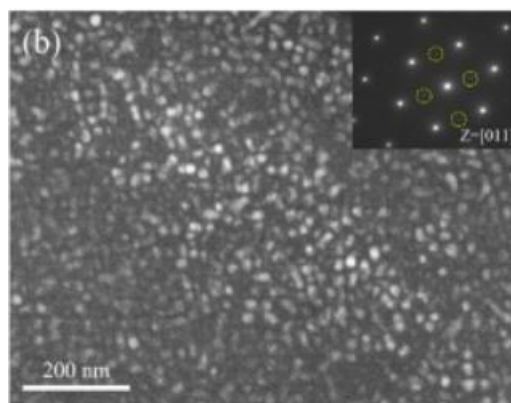


Рис. 1.5: Двофазна структура, що складається з фази FCC і фази L1 2 [7].

Через значно вищий вміст Co та відносно нижчий вміст Ni температура Ms матриці Al8Ti6 може бути оцінена приблизно в 500 °C (значно вище кімнатної температури), що пояснює повне мартенситне фазове перетворення, що відбулося в Al8Ti6. Матриця кімнатної температури. Очевидно, порівняно зі сценарієм Al8Ti6 HEA з щільними L1 2 наночастинками, можна зробити висновок, що присутність цих наночастинок може значною мірою пригнічувати інакше сприятливе мартенситне перетворення і, таким чином, тимчасово стабілізувати FCC матрицю в Al8Ti6 HEA під час загартування водою. Така поведінка була подібна до поведінки деяких

сплавів з пам'яттю форми на основі Fe, що містять виділення [7]. Межа текучості та рівномірне подовження Al8Ti6 HEA становлять 974 ± 15 МПа та $\sim 40\%$ відповідно, тоді як межа плинності Al8Ti6 Matrix становить 986 ± 21 МПа, майже без рівномірного подовження. Очевидно, порівняно з сильною пластичною нестабільністю, яку демонструє матриця Al8Ti6, L1 2-зміцнений Al8Ti6 HEA демонструє гарне поєднання міцності [7] та пластичності, високого зміцнення при деформації та чудової рівномірної деформації без передчасного руйнування. Крім того, вставки показують поверхні руйнування з низьким збільшенням, відповідно, де матриця Al8Ti6 демонструє очевидну локальну поведінку перешийків, тоді як серйозних макроскопічних перешийків у Al8Ti6 HEA не відбувається.

Щодо впливу біфункціональних L1 2 -структурованих частинок на сплави узагальнені та схематично проілюстровані на мал . Можна побачити, що фаза аустеніту без нанопреципітатів (матриця Al8Ti6) при підвищеній температурі безпосередньо перетворюється на термічно індукований ВСС [22] мартенсит після загартування до кімнатної температури та залишається мартенситною структурою після руйнування. Однак фаза аустеніту, прикрашена нанопреципітатами L1 2 (Al8Ti6 HEA) при цій температурі, може добре підтримуватися як мікроструктура аустеніт плюс осад після загартування до кімнатної температури, що можна пояснити перешкоджаючим ефектом щільного L1 2 осідає при термічно індукованому мартенситному фазовому перетворенні. В умовах високого навантаження навантаження, хоча виділення L1 2 все ще пригнічують більшу частину спричиненого напругою мартенситу, численні мікросмуги та супутній спричинений напругою мартенсит стають додатковим режимом деформації в Al8Ti6 HEA.

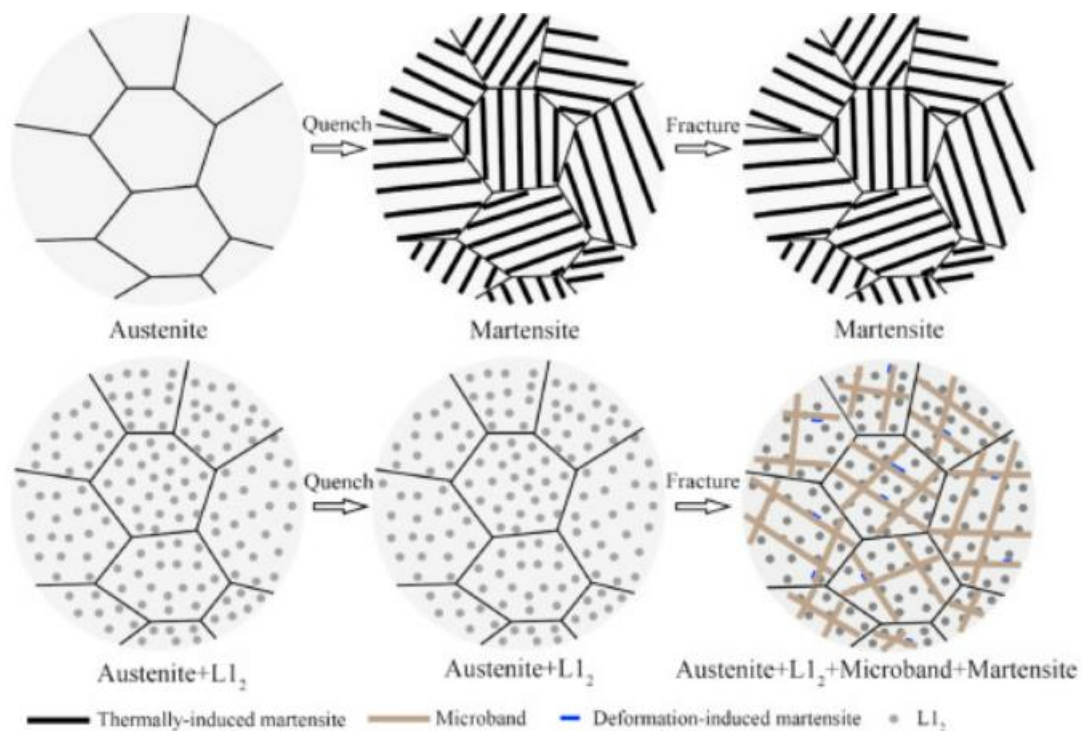


Рис. 1.6: На схематичному зображенні аустенітна фаза без виділень (матриця Al₈Ti₆) при високій температурі перетворюється на термічно індукований мартенсит після загартування до кімнатної температури та залишається мартенситом після руйнування. Фаза аустеніту, декорована нанопреципітатами L1₂ (Al₈Ti₆ HEA) при високій температурі все ще зберігає мікроструктуру аустеніт плюс осад після загартування до кімнатної температури, численні мікросмуги та супутній мартенсит, спричинений деформацією, з'являються після руйнування [7].

За допомогою багатомасштабних методів характеристики ми продемонстрували, що щільний L1₂ преципітати в Al₈Ti₆ HEA можуть не тільки забезпечувати звичайне дисперсійне зміцнення, але й пригнічувати появу термічно індукованого мартенситу під час гартування водою та тимчасово стабілізувати FCC структуру матриці. Крім того, від середнього до високого SFE Al₈Ti₆ HEA робить можливим часте перехресне ковзання дислокацій на пізній стадії деформації, що призводить до режиму деформації з домінуванням мікросмуг при вищих пластичних деформаціях. Мартенсит нанорозмірного розміру, спричинений напругою, з'являється поблизу мікросмуг, що, у свою чергу, може полегшити зняття

напруги та додатково підвищити стійку здатність до зміцнення та рівномірну деформацію, затримуючи початок нестабільності шийки. Наші висновки не тільки поглиблюють фундаментальне розуміння біфункціональності нанопреципітації в HEA, механічні властивості, засновані на нанопреципітаційному фазовому перетворенні.

1.6 Механічні властивості CoCrNi. Для отримання сплавів CoCrNi та (CoCrNi) 87 Al 13 використовували попередньо легований сферичний порошок CoCrNi та порошок чистого Al; обидва порошки мали фракцію частинок 50–110 мкм. Прямокутні зразки з розмірами 24 (X) × 10 (Y) × 8 (Z) мм³ були виготовлені на підкладці FeCoCrNiMn за допомогою системи 1-DED із системою подвійної подачі порошку [11]. На мал. (а) і (б) показано механічні властивості сплавів 2 AM. Після додавання Al YS збільшився на 67% з 346 до 578 МПа, межа міцності на розрив зросла на 58,7% з 605 до 960 МПа, швидкість зміцнення (WHR) одночасно покращилася, а кінцеве подовження залишилося на рівні 24%. Для сплаву AM CoCrNi межа зерен ($\Delta\sigma_G$) і дислокаційне зміцнення ($\Delta\sigma_D$) є двома основними механізмами зміцнення; для (CoCrNi) 87 Al 13 зміцнення твердого розчину ($\Delta\sigma_S$) Al та зміцнення другої фази ($\Delta\sigma_P$) також слід враховувати. Детальні розрахунки збільшення YS, викликаного різними механізмами зміцнення, наведені в Додаткових матеріалах, а результати показані на рис.

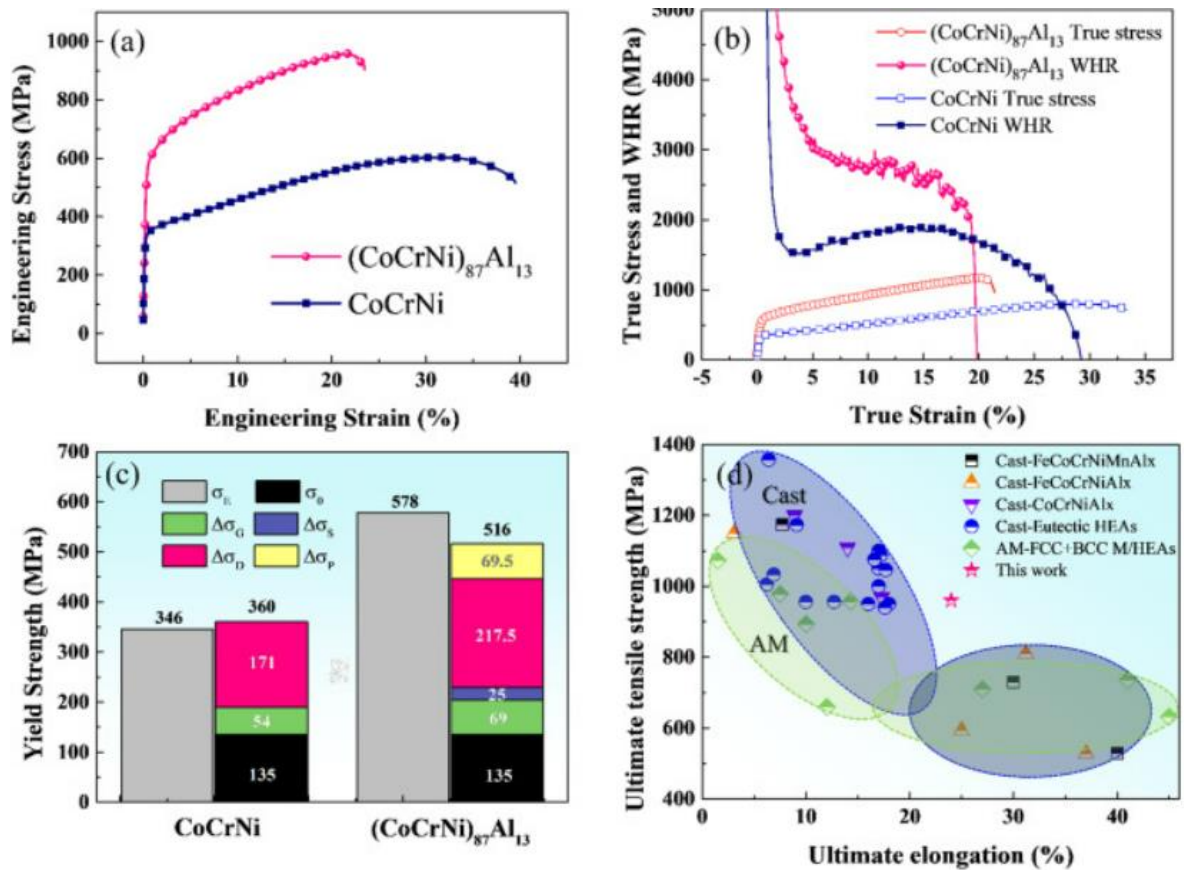


Рис. 1.7: Механічні властивості сплавів АМ: (а) технічні криві напруги проти деформації, (b) справжня напруга та швидкість зміцнення (WHR) проти кривих справжньої деформації, (c) внески міцності від різних механізмів зміцнення, (d) механічні властивості діаграма порівняння [33]. Теоретичний YS ($\sigma_T = \sigma_0 + \Delta\sigma_G + \Delta\sigma_D + \Delta\sigma_S + \Delta\sigma_P$) CoCrNi ($\sigma_T - \text{CoCrNi} = 360$ МПа) вище, ніж експериментальний YS ($\sigma_E - \text{CoCrNi} = 346$ МПа), що вказує на що $\Delta\sigma_G$ і $\Delta\sigma_D$ переоцінені в цьому дослідженні. Однак $\sigma_T - (\text{CoCrNi})_{87}\text{Al}_{13}$ (516 МПа) менше, ніж $\sigma_E - (\text{CoCrNi})_{87}\text{Al}_{13}$ (578 МПа), це тому, що $\Delta\sigma_P$ $(\text{CoCrNi})_{87}\text{Al}_{13}$ недооцінюється, оскільки зміцнення ОЦК у В2 не враховується у рівнянні S7. $\Delta\sigma_P$ має бути вище $131,5 \text{ МПа} = \sigma_E - (\text{CoCrNi})_{87}\text{Al}_{13} - (\sigma_0 + \Delta\sigma_G + \Delta\sigma_D + \Delta\sigma_S) (\text{CoCrNi})_{87}\text{Al}_{13}$. Отже, $\Delta\sigma_D$ і $\Delta\sigma_P$ є двома основними механізмами зміцнення в АМ $(\text{CoCrNi})_{87}\text{Al}_{13}$.

1.7 Застосування високоентропійних сплавів. Високоенергетичні або високоентропійні сплави є новим напрямком у матеріалознавстві, який виник в останні десятиліття. Вони відрізняються від традиційних сплавів, де кількість

компонентів зазвичай обмежується на кілька основних елементів. У високоенергетичних сплавах присутні багато компонентів, розташованих у розчині без чіткої домінування одного або декількох основних компонентів. Це призводить до створення надзвичайно складної та розмаїтої структури. Одна з головних переваг високоенергетичних сплавів полягає в їх властивостях. Такі сплави можуть мати поєднання високої міцності, жаростійкості, корозійної стійкості та інших бажаних характеристик. Це робить їх привабливими для використання в різних сферах.

Аерокосмічна промисловість: Високоенергетичні сплави можуть використовуватись для виготовлення легких та міцних структурних компонентів у космічних апаратах та літаках. Їх висока міцність і відмінні механічні властивості дозволяють зменшити вагу обладнання і покращити його продуктивність.

Енергетика: Високоенергетичні сплави можуть бути використані у виробництві ефективних теплообмінників, які використовуються в теплових електростанціях та інших системах з високою температурою. Їх властивості дозволяють забезпечити кращу стійкість до окислення та високу теплопровідність. Експлуатаційні сплави на основі Zr для ядерних реакторів поділу не мають достатньої міцності та корозійної стійкості при підвищенні температури до 600 °C [8]. Для найперспективніших сплавів на основі W в термоядерних ядерних реакторах низька в'язкість руйнування та малий вміст тритіюутримування обмежує їх робоче температурне вікно та ускладнює їх підготовку та обробку . Широко використовувані окисно-дисперсійні зміцнюючі сталі також страждають від властивих їм низьких температур плавлення. Незважаючи на те, що були докладені значні зусилля для покращення радіаційної стійкості експлуатованих сплавів, розвиток все ще значно нижче попиту ядерних держав. Ці виклики спонукають до дослідження абсолютно нових систем сплавів. Таким чином, сплав AM (CoCrNi) 87 Al 13 складається з фаз FCC (збагачених Co/Cr) + B2 (збагачених Ni/Al) + BCC (збагачених Co/Cr), у яких пористий B2 має середню ширину 567 нм, а пластинчасті та сферичні BCC розподілені в центральній та крайовій областях B2 із середніми

розмірами 73 нм та 15 нм відповідно. Ця неоднорідна багатофазна мікроструктура може ефективно перешкоджати поширенню тріщин під час деформації та покращувати міцність і WHR сплаву, що робить АМ (CoCrNi) 87 Al 13 кращий баланс між міцністю та пластичністю, ніж інші АМ і литі FCC + BCC/B2 М/НЕА. Таким чином, це ефективний метод для отримання АМ М/НЕА з відмінними механічними властивостями шляхом утворення фази B2/BCC з використанням легування Al.

Медицина: Високоенергетичні сплави можуть бути використані в стоматології для виготовлення біометалевих імплантатів та зубних протезів. Їх міцність, біологічна сумісність та корозійна стійкість роблять їх привабливим варіантом для медичних застосувань. Іони фтору, що містяться в зубних пастах, слині та будь-яких комерційних рідинах для полоскання рота, які щодня використовуються для запобігання карієсу, посилюють проблеми корозії. На думку кількох дослідників, іони фтору пошкоджують захисні оксидні покриття, що утворюються на поверхні металевого стоматологічного сплаву [1]. Крім того, оскільки іони фториду проникають через оксидну плівку, кисла фторидна слина ($pH \leq 3,5$) сприяє виникненню точкової корозії. Як наслідок, для визначення корозійної поведінки Ti 70 Zr 20 Nb 7,5 Ta 2,5 все ще потрібні деякі фундаментальні дослідження сплаву в середовищі ротової порожнини. Стоматологічне лікування, що містить фтор, зазвичай використовується для запобігання утворенню карієсу та зубного нальоту. Концентрація фтору у фторованих продуктах коливається від 1000–1500 частин на мільйон у зубній пасті до 10 000–20 000 частин на мільйон у гелях і 200 частин на мільйон у рідинах для полоскання ротової порожнини, причому рівень рН змінюється від нейтрального до кислого. Існування низького рН і фторидів призводить до створення форм HF 2 - і HF , які можуть розчиняти захисні пасивні шари на титанових сплавах і створювати комплекси фториду Ti або оксифториду.

Електроніка: Високоенергетичні сплави можуть знайти застосування в електроніці, зокрема виготовленні елементів для сонячних батарей, транзисторів та

інших електронних пристроїв. Їх властивості можуть поліпшити ефективність та надійність таких пристроїв.

РОЗДІЛ 2

1 МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТА

У наших дослідженнях, для отримання тонких зразків, використовувалась установка ВУП – 5М.

На рис. 2.1 наведена схема вакуумної камери ВУП-5М. Вона складається із робочого об'єму (CN), дифузійного насоса (ND), форвакуумного насоса (NL), форвакуумного балона (BF), клапанів комутації вакуумної системи (V1,...,V8), датчиків термопарних ПМТ-2 (P1,P2,P4) та іонізаційного датчика ПМІ (P3).

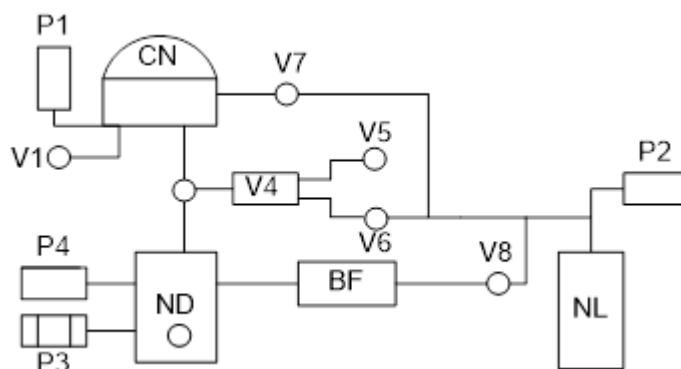


Рис. 2.1 – Схема вакуумної комутації ВУП-5М.

Принцип роботи полягає в наступному. По-перше, у дифузійному насосі створюється попередній вакуум (близько 10-2 мм рт. ст.) за допомогою форвакуумного насоса. Далі, у дифузійному насосі активується нагрівач (8) (дивись малюнок 2.2), який розігріває дифузійне масло (6). Пари цього масла (5) піднімаються вгору по паропроводу (2) і потім, відбиваючись від зонтичного ковпака (7), вибухають у вигляді струменя (3). При цьому нормальний розподіл швидкостей молекул змінюється, тобто збільшується компонента швидкості у напрямку розширення пари, причому направлена швидкість перевищує теплову швидкість залишкового газу, що знаходиться у спокої. Цей факт має велике значення, оскільки молекули, що виходять з нормальним розподілом швидкостей, розповсюджуються дифузійно і не викликають ефекту відкачування. Молекули газу

з високовакуумної частини (10) дифундують через випускний отвір (9) і при зіткненні з молекулами робочого пару набувають складову швидкості у напрямку форвакуумної частини насоса. У результаті неподалік від сопла утворюється зона зниженого тиску газу, і в напрямку цієї зони посилюється дифузія газу з високовакуумної області. Залишкові гази, що накопичуються під струменем, відкачуються форвакуумним насосом через трубку (4), а пари робочої рідини, попадаючи на охолоджуваний корпус (1), що охолоджується, конденсуються, а потім у рідкому стані стікають вниз.

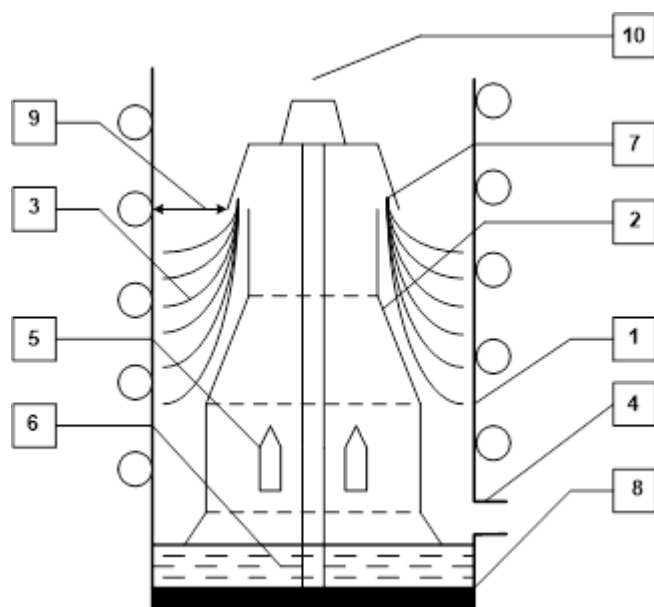


Рис. 2.2 – Основні елементи дифузійного насоса.

Як уже було зазначено, всі наші зразки були отримані за допомогою методу магнетронного розпилення. Ми використовували аргон як робочий газ з тиском приблизно 3 Па.

Давайте розглянемо деякі етапи нашого експерименту. Після прогрівання технологічної камери і досягнення в ній вакууму близько 10^{-4} Па, система відкачування вимикалася, і ми проводили одноразове наповнення аргонем без струму до необхідного тиску для проведення експерименту. Потім ми активували два магнетронні розпилювачі титану, які були розташовані безпосередньо в робочій

камері і відокремлені екранами від розпилювача цинку. Під час розпилення титану відбувалося поглинання хімічно активних залишкових газів. В результаті очищення робочого газу сумарний частковий тиск всіх хімічно активних залишкових газів складав $8 \cdot 10^{-8}$ Па. Також одночасно проводилося розпилення металів, таких як титан, молібден, цирконій, нікель, тантал і вольфрам, за допомогою магнетронного розпилення зі складеної мішені з відповідних металів. Крім того, для дослідження в ПЕМ деякі зразки були напиляні на підкладку з KCl, яку потім розчиняли у воді. Саме покриття вилучалося за допомогою спеціальних сіточок.

2.1 Фізичні основи роботи магнетронного розпилювача. Магнетронний розпилювач ґрунтується на фізичних принципах, які ми зараз розглянемо. Перша схема магнетронного розряду була запропонована Пенінгом близько 70 років тому. Згодом ця схема була модифікована для прикладних цілей. Головна особливість магнетронного розряду полягає в тому, що електрони знаходяться під впливом магнітного поля і замкнуті в області навколо катода. З іншого боку, радіус Лармора для іонів значно більший, ніж розмір замкненої області. Це означає, що електрони не приймають участь у підтримці розряду неподалік від катода, а струм розряду забезпечується емісією електронів з поверхні катода, під дією іонного бомбардування. Для досягнення емісії електронів з поверхні катода необхідна значна енергія іонів, які бомбардують його, що становить кілька сотень електрон-вольт. Під час бомбардування катода іонами розряду відбувається також розпилення матеріалу катода. Магнетронний розряд використовується для технологічних застосувань, зокрема для створення покриттів, включаючи мікроелектроніку, а також для отримання нових матеріалів.

Цікаво порівняти магнетронний розряд з тліючим розрядом, оскільки в обох випадках розряд підтримується шляхом бомбардування катода іонами, і значення напруги катода в обох типах розрядів є приблизно однаковим і становить сотні вольт. Проте, тиск в магнетронному розряді нижчий, ніж у тліючому, що призводить до більшої кінетичної енергії іонів у магнетронному розряді, які бомбардують катод. Це зменшує кількість вторинних електронів, які виходять з катода у тліючому

розряді, але компенсується іонізаційними процесами, що відбуваються за участю електронів і атомів робочого газу у прикатодній області тліючого розряду. У магнетронному розряді електрони замкнені в прикатодній області і не беруть участі у процесах іонізації, тому баланс між утворенням електронів і виходом іонів з розряду зберігається, оскільки ймовірність вторинної емісії електронів при бомбардуванні поверхні катода (з урахуванням наступної іонізації) практично дорівнює одиниці. Таким чином, у прикатодній області тліючого розряду іони розсіюються, їхня енергія зменшується, що призводить до зниження ймовірності генерації вторинних електронів. Однак це компенсується іонізаційними процесами, в яких беруть участь електрони і атоми робочого газу, що підтримують горіння розряду. У магнетронному розряді захоплені електрони майже не впливають на підтримку розряду, оскільки ймовірність генерації вторинних електронів при взаємодії іонів з катодом практично дорівнює одиниці. Зрозуміло, що взаємодія швидких іонів з поверхнею катода призводить не тільки до генерації вторинних електронів, але і до емісії (розпилення) атомів з катода, що є ключовим у розглянутих процесах. У найпростішій схемі застосування магнетронного розряду мішені розташовуються поблизу катода так, що розпилені атоми катода рухаються прямо в напрямку об'єкта і частково розсіюються на атомах робочого газу. Типова схема МР наведена на рис. 2.3 Два постійних циліндричних магніти створюють магнітне поле над катодом з максимумом напруженості в області між магнітами. Електрони захоплені магнітним полем і знаходяться в області максимальної напруженості, а їх ларморовський радіус малий.

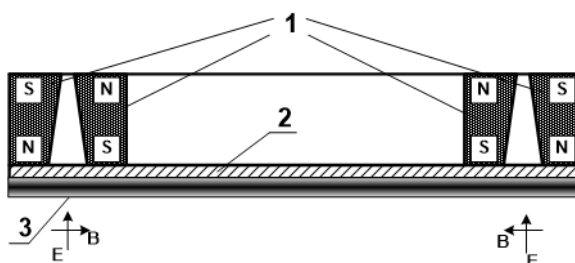


Рис. 2.3 – Планарний магнетронний розпилювач: 1–магнітна система; 2–тримач мішені; 3–мішень.

Якщо електричне поле направлене перпендикулярно до магнітного поля і має величину, достатню для відхилення електронів, то вони почнуть дрейфувати поперек полів. Цей ефект називається "електронним дрейфом". Його можна описати як рух електронів у поперечному напрямку під дією сил E і B , що відхиляють їх від прямолінійного шляху. Цей ефект використовується в магнетронних розпилювачах, де магнітне поле практично паралельне поверхні катода, а електричне поле перпендикулярне до магнітного поля. Це дозволяє електронам дрейфувати вздовж поверхні катода, при цьому вони відхиляються від лінійного руху і проникають у прикатодну область. Таким чином, електрони замкнені в прикатодній області, тоді як іони бомбардують катод і сприяють вторинній емісії електронів. Електронний дрейф в магнетронному розпилювачі забезпечує ефективну роботу розряду і генерацію потоку електронів, необхідного для розпилення катода та іонізації газу. Це дозволяє використовувати магнетронні розпилювачі для виготовлення покриттів, мікроелектроніки та інших технологічних процесів. Диференціальне рівняння:

$$m_e \frac{dv}{dt} = eE + \frac{e}{c} [v_e H]$$

де m - маса електрона, v - його швидкість, t - час, e - заряд електрона, E - електричне поле, B - магнітне поле.

Видно, що в стаціонарному режимі електрон дрейфує в напрямку, перпендикулярному електричному й магнітному полям, тобто перебуває в торі, показаному на рис. 2.4 а. Звичайно, це вірно не тільки в стаціонарному, але й у будь-якому іншому випадку, коли частота обертання електрона в торі менше, ніж характерний час зміни поля. Відзначимо, що величина магнітного поля різко зменшується при віддаленні від катода, отже область сильного магнітного поля локалізована поблизу катода (рис. 2.4 б). Нижче поданий наближений опис магнетронного розряду, що при всій простоті дозволяє зрозуміти його фізичну суть.

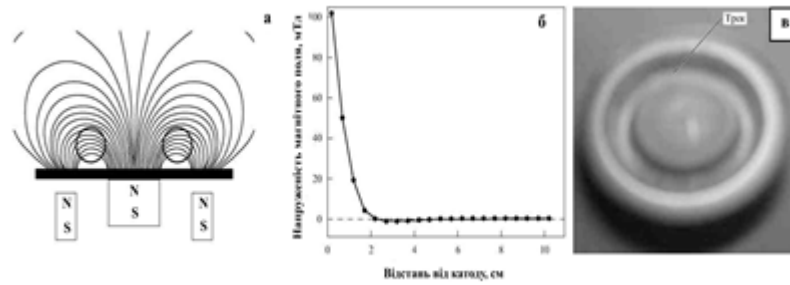


Рис. 2.4 – а) магнітні силові лінії в магнетронному розряді. У відзначеній області електрони захоплені полем у магнетронному розряді й рухаються уздовж кільцевих траєкторій; б) розподіл напруженості магнітного поля при відділенні від області максимальної напруженості в перпендикулярному до катода напрямку; в) характер ерозії катода в магнетронному розряді. Можна виділити три основні області МР, а саме область поблизу катода, де іони прискорюються й бомбардують катод, область підвищеного магнітного поля, де локалізовані захоплені електрони, і область між "пасткою" та стінками, де іони репродукуються в результаті іонізації атомів робочого газу електронним ударом. Відзначимо, що енергія, затрачена на іонізацію атома робочого газу електронним ударом, у кілька разів перевищує потенціал іонізації атома; отже, напруга в області, де протікають іонізаційні процеси за участі атомів робочого газу й електронів, становить кілька десятків електронвольт, що на порядок менше, ніж напруга в прикатодній області генерації вторинних електронів. Таким чином, основну частку енергії іони одержують в цій вузькій області. Відома емпірична формула, показує зв'язок між напругою розряду й кінетичною енергією іонів,

$$E_i = 0,73U$$

Крім цього, можна збільшити зону, в якій утворюються іони через іонізацію електронним ударом, так що кількість іонів, що утворюються на один вторинний електрон, в цій зоні значно перевищує одиницю. Прикатодна зона МР - це проміжок між зоною "пасток" і катодом, ширина якого мала порівняно з середньою довжиною вільного пробігу іонів. У цій зоні іони прискорюються та б'ють по катоду. Важливо, що відповідно до характеру процесів, що відбуваються в прикатодній зоні,

вимкнення магнітного поля може призвести до падіння напруги. Припускаючи, що весь потенціал прискорювального проміжку перетворюється на енергію швидкого іона, ми отримуємо, що товщина проміжку мала порівняно з середньою довжиною вільного пробігу іонів у буферному газі. Крім того, напруга некомпенсованого іонного заряду в цій зоні менша за падіння напруги поблизу катода.

Проаналізуємо параметри прискорювального проміжку з погляду некомпенсованого іонного заряду, що створює додаткову напругу в цьому проміжку, яка викликає підвищення повної напруги розряду. Використаємо закон трьох других Чайлда-Ленгмюра, що зв'язує густину струму насичення i , напругу в прискорювальному проміжку U і його товщину d

$$i = \frac{2}{9\pi} \sqrt{\frac{e}{2m_i}} \frac{U^{3/2}}{d^2}$$

де m_i – маса іона. У випадку, коли буферним газом є аргон, для характерних значень густини струму 10 mA cm^{-2} і напруги 300 V одержуємо критичний розмір проміжку $0,2 \text{ mm}$. Важливо, що якщо розмір прискорювального проміжку менше отриманого значення, то величина напруги не залежить від густини струму розряду. Відзначимо, що такі умови відповідають сильним електричним полям у проміжку: $E = 10^4 - 10^5 \text{ V cm}^{-1}$. Таким чином, користуючись спрощеними уявленнями про прикатодну область МР, у якій прискорюються іони, ми одержали важливий результат: прикатодна область вузька, але в основному, саме вона визначає напругу розряду, а на величину напруги впливає ефективність генерації електронів. Якщо не враховувати вплив просторового заряду в цій області, то напруга розряду V не залежить від струму розряду I . У дійсності, електричний струм розряду сильно залежить від напруги, і цей зв'язок дається такою формулою:

$$I = kU^n (n > 5)$$

Для демонстрації цієї залежності на рис. 2.5 наведені вольт-амперні характеристики МР в аргоні з алюмінієвими й мідними катодами.

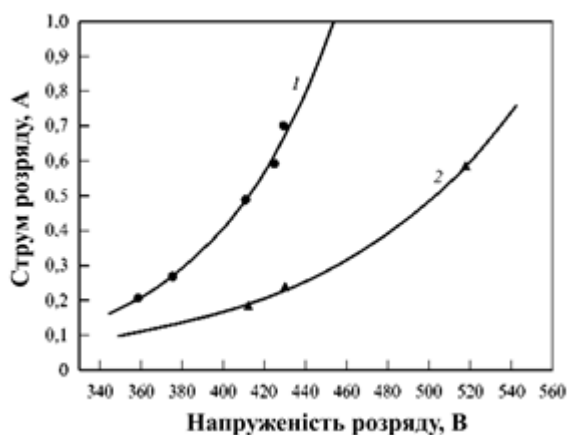


Рис. 2.5 – Вольт-амперна характеристика магнетронного розряду з буферним газом аргонем при тиску 5 мтор для алюмінієвого (1) та мідного катодів(2).

Більша частина напруги розряду використовується в області біля катода, де іони прискорюються і бомбардують катод. Розмір цієї області залежить від некомпенсованого іонного заряду, який виникає в результаті іонного струму і не перевищує значення, розраховане за формулою. Крім того, розмір цього проміжку невеликий порівняно з середньою довжиною вільного пробігу іонів у робочому газі. Тому потрібний низький тиск робочого газу. У наступній області розряду, де має місце підвищене магнітне поле, електрони захоплюються магнітним полем. Через великий просторовий заряд захоплених електронів, теплові іони притягуються в цю область і компенсують заряд електронів. Як результат, ця область характеризується високою концентрацією заряджених часток і, відповідно, високою провідністю плазми. Крім того, ця область розряду є джерелом іонів, які бомбардують катод. Характер проходження розрядного струму через область з захопленими електронами, що утворює воронку, впливає на профіль ерозії катода в магнетронному розряді (див. рис. 2.4 в). Давайте оцінимо глибину потенційної ями, яка утворюється полем, спрямованим паралельно катоду. Глибина цієї ями дорівнює $\Delta U = \mu H$, де магнітний момент захоплених електронів визначається формулою.

$$\mu = \frac{JS}{c}$$

Тут $J = ev_e / 2\pi r$ – електричний струм окремо взятого електрона, a – його дрейфова швидкість; r – радіус тора, обумовлений геометрією магнітного поля, S – площа круга, обмеженого траєкторією електрона. У результаті маємо:

$$\Delta U = \mu H = \frac{eEr}{2}$$

Звідси випливає, що глибина потенційної ями для захопленого електрона не залежить від напруженості магнітного поля, а визначається напруженістю електричного поля. У середньому напруженість електричного поля для даного типу розряду, якщо виключити малу область поблизу катода, дорівнює $\sim 10 \text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$. Напруженість електричного поля в області захоплених електронів менше даного значення через високу провідність цієї області. У реальних умовах в області захоплених електронів $E > 0,1 \text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$ глибина потенційної ями значно вище теплової.

2.2 Методи дослідження за допомогою електронної мікроскопії. Одним з етапів дослідження був ПЕМ 125К. Схематично ПЕМ описуваного типу наведено на рис. 2.6 У його електронно-оптичній системі (колоні) за допомогою вакуумної системи створюється глибокий вакуум (тиск до $\sim 10^{-5} \text{ Па}$).

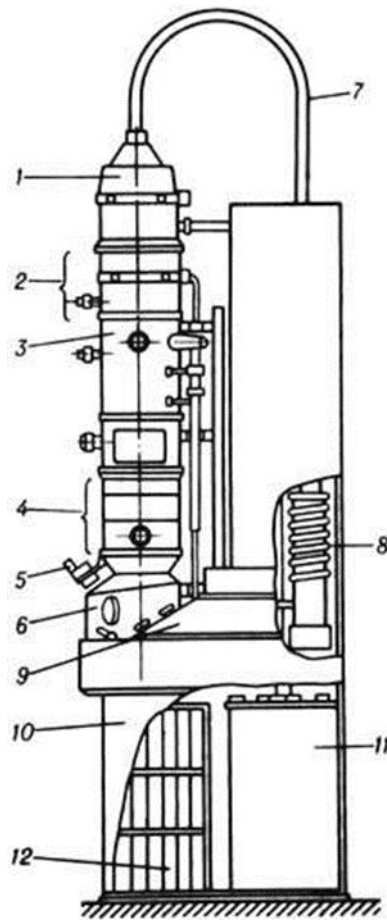


Рис. 2.6 – Основні структурні блоки ПЕМ. На цьому рисунку: 1-електронна гармата з прискорювачем; 2-конденсорні лінзи; 3-об'єктивна лінза; 4 - проєкційні лінзи; 5- світловий мікроскоп, додатково збільшує зображення, спостережуване на екрані; 6- тубус з оглядовими вікнами, через які можна спостерігати зображення; 7- високовольтний кабель; 8 - вакуумна система; 9 - пульт управління; 10-стенд; 11 - високовольтний пристрій живлення; 12 - джерело живлення лінз.

Схема електронно-оптичної системи ПЕМ представлена на рис. 2.7

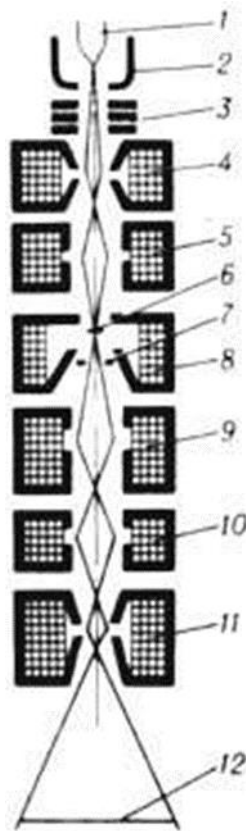


Рис. 2.7 - Електронно-оптична схема ПЕМ: 1-катод; 2 - фокусує циліндр; 3-прискорювач; 4-перший (короткофокусний) конденсор, що створює зменшене зображення джерела електронів; 5 - другий (довгофокусний) конденсор, який переносить зменшене зображення джерела електронів на об'єкт; 6-об'єкт; 7-апертурна діафрагма об'єктиву; 8 - об'єктив; 9, 10, 11-система проєкційних лінз; 12-катодолюмінесцентний екран. Пучок електронів, який формується за допомогою термокатоду в електронній гарматі та високовольтному прискорювачі, проходить два фокусує конденсатори і створює електронну "пляму" на об'єкті малих розмірів (діаметр плями може змінюватися від 1 до 20 мкм).

Після проходження через об'єкт, частина електронів розсіюється та зупиняється апертурною діафрагмою. Нерозсіяні електрони проходять через отвір діафрагми та фокусується об'єктивом в проміжній електронній лінзі, де формується перше збільшене зображення. Послідуючі лінзи створюють друге, третє та інші зображення. Остання лінза, яка є проєкційною, формує зображення на

катодолюмінесцентному екрані, який світиться під впливом електронів. Розсіяння електронів залежить від товщини, щільності, структури та хімічного складу об'єкта, що змінюється від точки до точки. Це призводить до зміни кількості електронів, які проходять через апертурну діафрагму, і, отже, змінює щільність струму на зображенні. Це призводить до виникнення амплітудного контрасту, який перетворюється на світловий контраст на екрані. Для тонких об'єктів превалює фазовий контраст, що виникає внаслідок зміни фази де Бройля хвиль, які розсіюються в об'єкті та взаємодіють у площині зображення. Для досягнення найкращої роздільної здатності мікроскопа об'єктивна лінза повинна працювати при обмеженому апертурному куті. У мікроскопах використовуються рухомі та налаштовувані діафрагми з молібдену. Діафрагми встановлюються в щілину полюсного наконечника. Для ПЕМ-125К доступні діафрагми з діаметрами 30, 60 та 90 мкм. Нижче обмоток лінзи розташований тубус, в якому знаходиться механізм для налаштування та селекторна діафрагма.

Недоліками ПЕМ є необхідність спеціальної підготовки матеріалів перед прямими дослідженнями, оскільки потрібно створити зразок, який дозволяє достатньо електронам проникати через нього. Поле зору ПЕМ обмежене, що ускладнює оцінку всієї поверхні зразка. У нашому випадку для отримання зразків використовували підкладку з KCl, яку потім розчиняли. Крім того, в наших дослідженнях використовувався РЕМ – 102. На відміну від ПЕМ, у РЕМ більш низька роздільна здатність. Але на відміну від РЕМ, для ПЕМ, як вже зазначалось, потрібно виготовляти досить тонкі зразки, а враховуючи те, що в ПЕМ використовуються досить великі енергії електронів, це часто приводить до нагрівання зразка, а інколи до його руйнування й випаровування. Більш універсальним для практичного застосування є растровий електронний мікроскоп (РЕМ), який призначений для дослідження масивних об'єктів з роздільною здатністю більш низькою ніж у ПЕМ, - від 5 до 20 нм. Структурна схема РЕМ приведена на рис. 2.8.

шляхах. Ці взаємодії можна поділити на два класи: пружні процеси, які впливають на траєкторії електронів всередині зразка без зміни їхньої енергії, і непружні процеси, де енергія передається твердому тілу. Пружне розсіювання відбувається, коли електрон взаємодіє з ядром атома, що призводить до зміни напрямку швидкості, але не змінює його кінетичну енергію. Під час такого розсіювання передається лише незначна енергія електрона зразку, менше 1 еВ, що значно менше його початкової енергії, яка становить 10 кеВ або більше. Кут відхилення від напрямку падіння електрона при пружному розсіюванні позначається як φ , і зазвичай його значення становить близько 5° . Перетин пружного розсіювання описується за допомогою моделі Резерфорда:

$$\Theta (> \varphi_0) = 1,62 \times 10^{-20} \frac{Z^2}{E^2} \text{ctg}^2 \frac{\varphi_0}{2} \frac{N}{G}$$

де Θ – ймовірність розсіювання на кут, що перевищує φ_0 , Z – атомний номер розсіюючого атома, E – енергія електрона (кеВ), N – кількість зіткнень електронів за одиничний проміжок часу, G – потік електронів. Дослідження рівняння показує на його сильну залежність від атомного номера і енергії пучка, причому перетин розсіювання збільшується як квадрат атомного номера і зменшується обернено пропорційно квадрату енергії пучка. При проходженні крізь різні матеріали однакової товщини ймовірність пружного розсіювання більша для матеріалів з більшим атомним номером і при низьких енергіях пучка.

Другий тип взаємодій, який називається непружним розсіюванням, включає різні процеси, що відбуваються в растровому електронному мікроскопі. Деякі з цих процесів, які є особливо цікавими для растрової електронної мікроскопії, включають:

а) Збудження плазмонів: Електрон пучка може стимулювати хвилі в "вільному електронному газі", який існує між іонами в твердому тілі. Це є досить ймовірним процесом непружного розсіювання. Наприклад, в металі, такому як алюміній, збудження плазмонів відбувається при передачі енергії приблизно 15 еВ твердому тілу.

б) Збудження електронів провідності і випромінювання вторинних електронів: Взаємодія електрона пучка з твердим тілом може призвести до вивільнення слабко зв'язаних електронів з зони провідності. Ці електрони, які вилітають, називаються вторинними електронами, і більшість з них має початкову кінетичну енергію в діапазоні 0-50 eV.

в) Іонізація внутрішніх оболонок: Електрон з достатньо високою енергією, при взаємодії з атомом, може вивільнити сильно зв'язаний електрон з внутрішніх оболонок, залишаючи атом іонізованим у високоенергетичному стані. Релаксація цього збудженого стану може призвести до випромінювання характеристичного рентгенівського випромінювання або випромінювання оже-електронів.

г) Гальмівне або неперервне рентгенівське випромінювання: Електрон пучка з високою енергією може сповільнюватись у кулонівському полі атома. Втрата енергії електрона під час цього сповільнення перетворюється на кванти рентгенівського випромінювання, яке називається гальмовим рентгенівським випромінюванням. Таке випромінювання має безперервний спектр з енергією, що варіюється від нуля до енергії електронів пучка. Розподіл випромінювання є анізотропним через залежність від напрямку падіння електронів пучка.

д) Збудження фононів: Значна частина енергії, передана зразку від електронного пучка, передається твердому тілу через збудження коливань решітки, які називаються фононами. Це призводить до підвищення температури. Якщо пучок електронів падає на масивну мішень, то область, в якій відбувається передача енергії, знаходиться в тепловому контакті з усім зразком і функціонує як ефективний тепловий стік. Тому значне підвищення температури в області бомбардування спостерігається тільки для тонких зразків або при високих струмах пучка (1 мкА). Електронний пучок характеризується такими параметрами як d – діаметр пучка, i_z – струм пучка, α – розходження пучка, входить у камеру об'єкта й потрапляє на певне місце зразка.

В області взаємодії відбувається як пружне, так і непружне розсіювання, у результаті чого в детекторах виникають сигнали за рахунок пружних, вторинних і поглинених електронів, характеристичного й безперервного рентгенівського випромінювання, а також катодолюмінесцентного випромінювання. Вимірюючи величину цих сигналів за допомогою відповідних детекторів, можна визначити деякі властивості об'єктів у місці падіння електронного пучка, наприклад, локальну топографію, хімічний склад й т.д. Щоб досліджувати об'єкт не тільки в одній точці, пучок потрібно переміщати від однієї точки до іншої за допомогою системи сканування, як показано на рис. 2.8. Оскільки РЕМ як і будь який електронний мікроскоп є вакуумним приладом, то для його роботи необхідно створити відповідні умови. В РЕМ – 102 для отримання високого вакууму використовується магніторозрядний насос. Схема вакуумної системи РЕМ – 102 приведена на рис. 2.9.

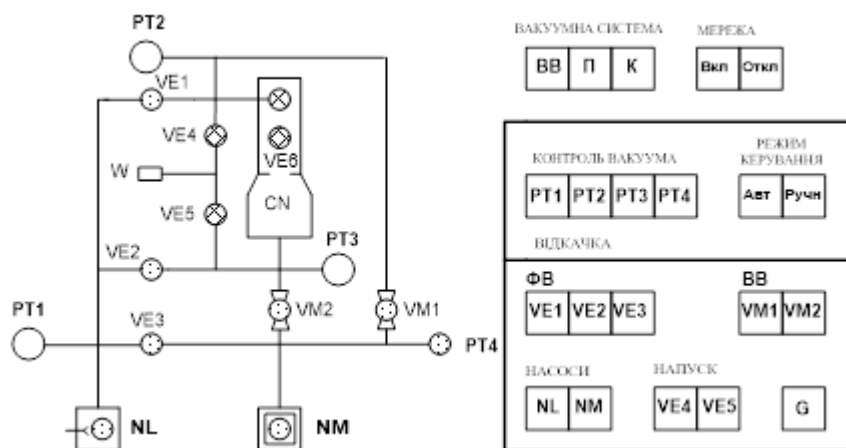


Рис. 2.9 –Вакуумна система та панель її управління РЕМ-102. (CN) - робочий об'єм, (NM) - магніторозрядний насос, (NL) - форвакуумний насос, клапани комутації вакуумної системи (VE1,...,VE6; VM1, VM2), датчики вакуума ПМТ-2 (PT1,.....,PT4)

Вакуум створюється поетапно. Спочатку створюється вакуум в об'ємі форвакуумного насоса, після чого підключається магніторозрядний насос. Наступним етапом отримується попередній вакуум в колоні мікроскопа шляхом підключення до нього форвакуумного насоса. Останнім етапом до колони

підключають магніторозрядний насос, яким отримують робочі показники вакуума. Якщо на якомусь з етапів відбувається падіння вакуума, то необхідно повторити попередній етап, доки наступний не призведе до покращення показників.

2.3 Метод дослідження за допомогою дифракції рентгенівських променів.

Також, одним з етапів дослідження було використання рентгеноструктурного аналізу. Рентгенівська дифрактометрія (рентгенодифракційний аналіз, XRD - X-ray diffractometry) заснована на здатності рентгенівських променів відбиватися від плоских сіток, утворених атомами в кристалічній решітці матеріалу. Це призводить до виникнення дифракційних відображень (дифракційних максимумів), кожен з яких характеризується певною міжплощинною відстанню і інтенсивністю. Виникнення дифракції відбувається відповідно до закону Брегга-Вульфа.

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

де n - ціле число, яке описує порядок дифракційного відображення, λ - довжина хвилі, d - міжплощинна відстань між відбиваючими площинами, θ - кут, який становить падаючий або дифрагований промінь з відбиваючою площиною. Установки для рентгенівської дифрактометрії називаються рентгенівськими дифрактометрами. Основними складовими частинами дифрактометра є:

- джерело рентгенівського випромінювання;
- гоніометр;
- детектор, реєструючий дифраговане випромінювання.

У лабораторному джерелі рентгенівського випромінювання, електрони прискорюються за допомогою напруги близько 45 кВ в напрямку до твердої мішені. Після зіткнення з мішенню, вони гальмуються, що призводить до утворення спектра з лінійними випромінюваннями на фоні неперервного (гальмівного) випромінювання. Одним з найпоширеніших лабораторних джерел рентгенівського випромінювання є рентгенівська трубка. Катодом є нагріта вольфрамова спіраль, через яку протікає електричний струм. Підвищення температури спіралі

призводить до збільшення кількості випущених електронів, тобто сила струму трубки залежить від температури нагрітої спіралі (розжарення трубки). Рентгенівські трубки можуть бути запаяними або розбірними. На Рис. 2.10. приведена схема запаяної рентгенівської трубки. Довжина хвилі рентгенівського випромінювання залежить від матеріалу анода. Мідні аноди набули найбільшого поширення через їх високу інтенсивність та зручну довжину хвилі, яка відповідає більшості міжплощинних відстаней. Мідну мішень легко охолоджувати за рахунок її високої теплопровідності, і її продуктивність обмежена тільки відведенням тепла. Охолодження може здійснюватись повітрям, водою або комбінованим способом, включаючи обертання анода для більш ефективного розсіювання тепла.

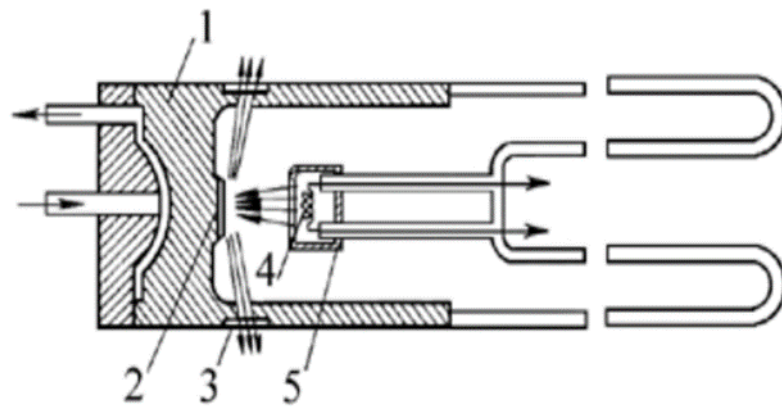


Рис. 2.10 - Запаяна рентгенівська трубка складається з скляного циліндра, повітря з якого відкачано до 10^{-5} - 10^{-6} мм рт. ст., і електродів - анода і катода. Катод являє собою вольфрамову спіраль 4, електрично з'єднану з катодним фокусуючим ковпачком 5. Заземлений анод являє собою металеву пластинку 2, напаяну на масивну мідну основу 1. У корпусі трубки навпроти анода розташовані вікна 3 з слабо поглинаючого матеріалу для виходу рентгенівських променів. Гоніометр є основним вузлом дифрактометра, на якому встановлено деталі (щілини, монохроматор, тримач зразків), що створюють оптимальну геометрію для отримання і реєстрації дифракційної картини. Гоніометр служить для приведення в рух власника зразків і повороту приймальні щілини детектора, а так само для точного відліку кутів і відстаней. Ось гоніометра ω відповідає повороту (хитанню)

зразка, вісь 2θ відповідає повороту детектора. Детекторами служать найчастіше пропорційні або сцинтиляційні лічильники.

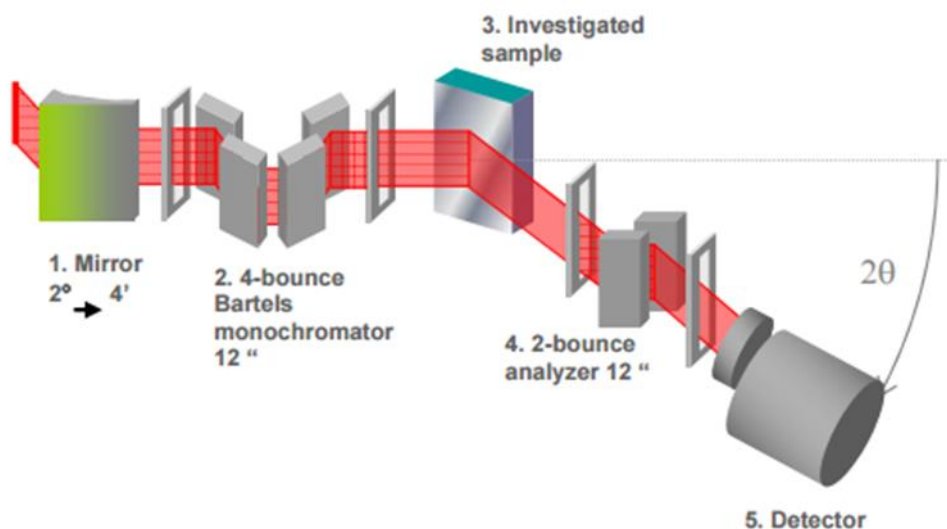


Рис. 2.11 - Оптична схема дифрактометра: 1. - дзеркало Гебеля, 2. - 4х кратний Бартелівський монохроматор (розбіжність пучка 12 "), 3. - досліджуваний зразок, 4. - 2-кратний аналізатор (розбіжність пучка 12 "), 5. – детектор.

Рентгенівська дифрактометрія дозволяє аналізувати полікристалічні і монокристалічні об'єкти, як у вигляді об'ємних матеріалів, так і у вигляді тонких плівок. Для кожного з цих двох типів матеріалів є певний набір параметрів, що визначаються за допомогою рентгенодифракційного аналізу. У полікристалічних об'єктах рентгенівська дифрактометрія дозволяє визначити: фази, що становлять суміш, параметри решітки окремих з'єднань, розмір областей когерентного У монокристалічних зразках XRD дає можливість оцінити орієнтування кристала, параметри кристалічної решітки, товщини шарів, ступінь структурної досконалості (мозаїчність, щільність дислокацій), період надгратки, складу твердого розчину, якість (гладкість) інтерфейсів, напруга решітки і ступінь релаксації.розсіювання.

РОЗДІЛ 3

3. СТРУКТУРА ТА ФАЗОВИЙ СКЛАД КОНДЕНСАТІВ НА ОСНОВІ

3.1 Передумови формування високоентропійного стану. В основній частині дипломної роботи розглянуті питання структуроутворення конденсатів на основі Ti, W, Zr, Mo і Ta. При цьому основна увага спрямована на виявлення умов максимального перемішування компонентів. Для вирішення поставленого завдання конденсація парів відповідних складових проводилася за умов максимального наближення процесу конденсації до термодинамічної рівноваги. Реалізація зазначених умов відбувалася при конденсації надслабких парових потоків при температурі ростової поверхні 600 °С. З метою мінімізації взаємодії конденсату з хімічно активними залишковими газами процес магнетронного розпилення складеної мішені проводився в глибоко очищеному аргоні. Процес зазначеного очищення відбувався шляхом розпилення титану додатковим магнетроном безпосередньо в процесі формування високоентропійного покриття. Сумарний парціальний тиск залишкових хімічно активних газів (водню, азоту, кисню, сполук вуглецю та водню) після очищення не перевищував 10^{-7} Па. Необхідність використання зазначених технологічних умов отримання високентропійних покриттів обумовлена наступними чинниками. Зазвичай надійшли на ростову поверхню атоми мають достатньої для дифузійного руху енергією. Час життя осадженого атома чи молекули визначається середнім часом перебування атома на ростової поверхні τ , що визначається за законом Арреніуса:

$$3.1 \quad \tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E_D}{k_B T_s}\right)$$

Тут $\tau_0 \approx 10^{-12} - 10^{-14}$ с – мінімальное время релаксации; k_B – постійна Больцмана; E_D – енергія десорбції адсорбованого атома; T_s – температура підкладки.

Керуючи потоком атомів, що надходять на ростову поверхню, і температурою підкладки, можна контролювати кількість атомів, які в одиницю часу будуть «вбудовані» в ростову поверхню. Отже, виходячи з рівняння (3.1), змінюючи температуру підкладки можна керувати процесом десорбції атома та швидкістю зростання конденсату.

Адатом, що знаходиться на ростовій поверхні і має надмірну кінетичну енергію, дифундує по поверхні кристала доти, поки не буде «вбудований» у найбільш вигідну, з енергетичної точки зору, позицію. Разом з тим довжина дифузійного руху атома не може бути значною так як час перебування адатома обмежується співвідношенням (3.1). Слід також зазначити, що спонтанне формування зародку конденсату не можливе, оскільки за умов близько рівноважної конденсації дифузійне поле адатомів кількісно обмежене і, відповідно, флуктуаційне об'єднання адатомів мало ймовірне. Таким чином зазначені умови конденсації можливі виключно за мови реалізації адатомами міцних хімічних зв'язків. З іншого боку дифузійне переміщення адатомів обмежене малим часом їх перебування в адсорбованому стані, а також тим багатокomпонентна поверхня конденсації має значну щільність активних центрів закріплення адатомів. Сукупна дія зазначених чинників і визначає максимальне перемішування компонентів в конденсатів, що відповідає високоентропійному стану та його структурній стабільності. Підтвердження цього висновку наведено в наступному розділі.

3.2 Елементний склад конденсатів На першому етапі досліджень елементного складу було встановлено за допомогою характеристичного рентгенівського випромінювання з використанням растрового електронного мікроскопу (ПЕМ) був встановлений їх загальний елементний скла. На рис. 3.1 наведений спектр характеристичного рентгенівського випромінювання, згідно до якого елементний склад має характеристики, що представлені в таблиці 3.1.

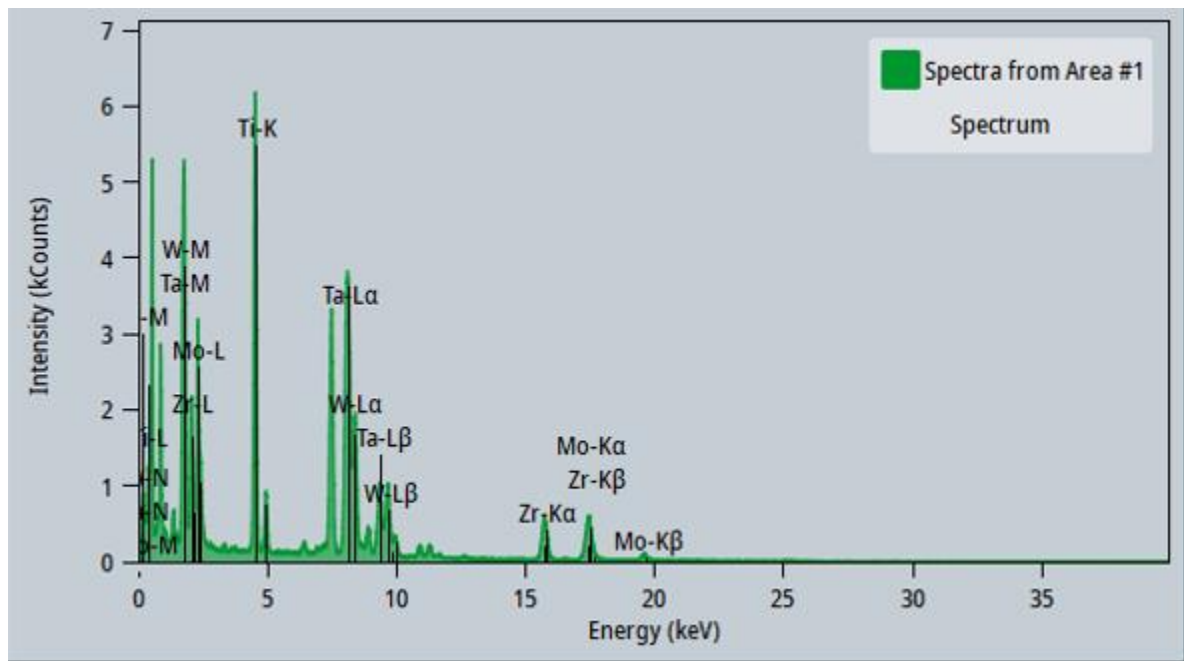


Рис. 3.1 Спектр характеристичного рентгенівського випромінювання отриманий на основі дослідження конденсатів в PEM.

Таблиця 3.1 Елементний склад конденсатів, що визначений на основі спектру характеристичного рентгенівського випромінювання (див. рис. 3.1).

Елемент	Ti	W	Ta	Zr	Mo
Процентний вміст	34	12	23	14	17

На рис 3.2 наведено зображення структури з використанням характеристичного рентгенівського випромінювання. При цьому були використані два варіанти досліджень. В першому із них (рис. 3.2 а) представлені результати досліджень розподілу елементного складу по поверхні покриття. Оскільки кольори, що відповідають за той чи інший метал розподілені рівномірно по поверхні можна вважати, що поставлена в роботі мета досягнута. На рис. 3.2 б представлені результати розподілу хімічних елементів по поверхні в точках сканування електронного зонду. З наведених в цьому випадку результатів зрозуміло, що існують незначні флуктуації елементного складу на рівні приблизно 10 нм.

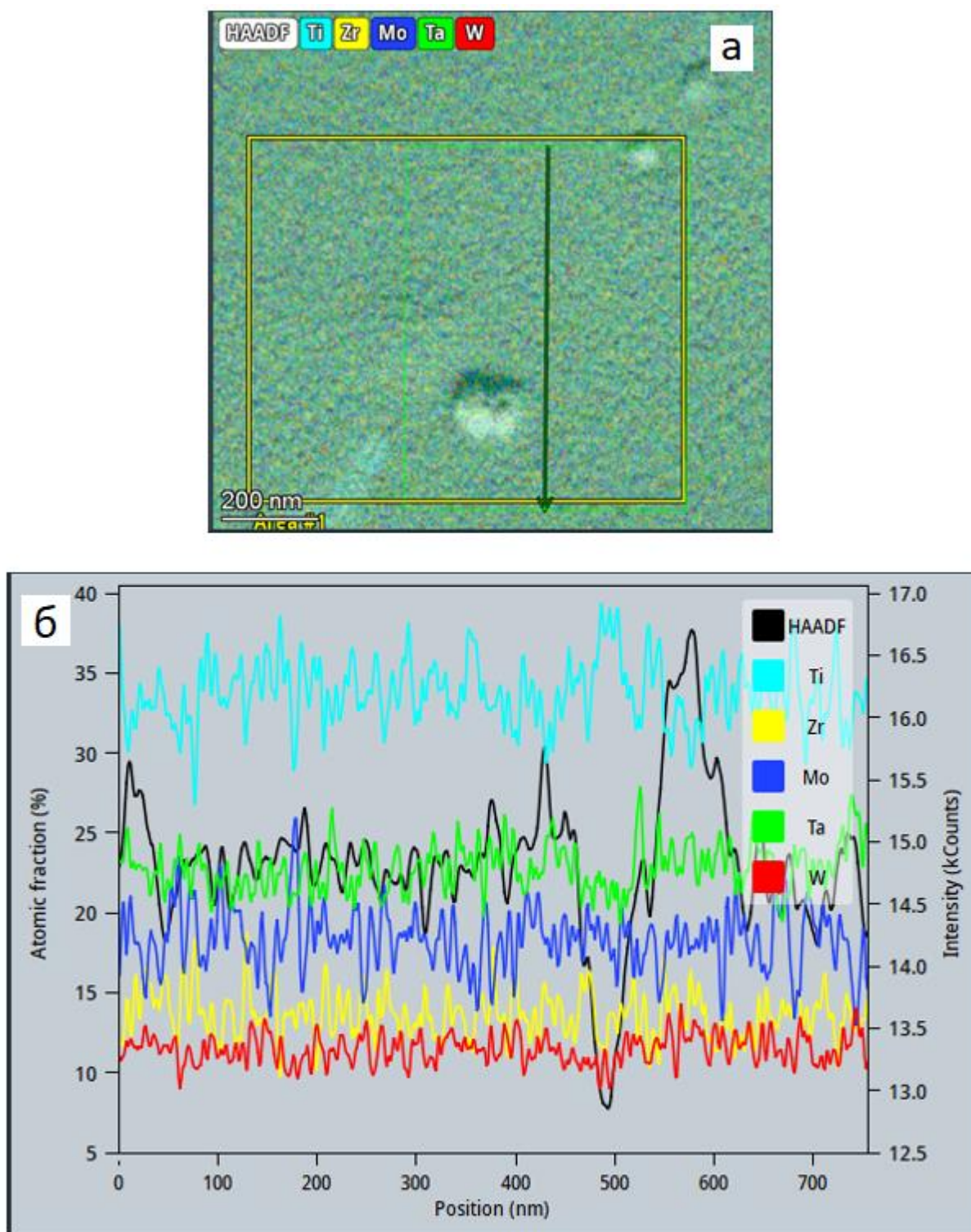


Рисунок 3.2. Розподіл елементного складу в покриттях.

На рис. 3.3 представлені результати досліджень розподілу кожного металу окремо в конденсаті. Виходячи з представлених результатів можна стверджувати, що кожний з хімічних елементів рівномірно розподілений по всьому об'єму

конденсату. Останній висновок базується на використанні енергій електронів 30 кеВ, Що дозволяє отримувати інформацію з глибини більше 2 мкм при товщині покриттів 3 мкм.

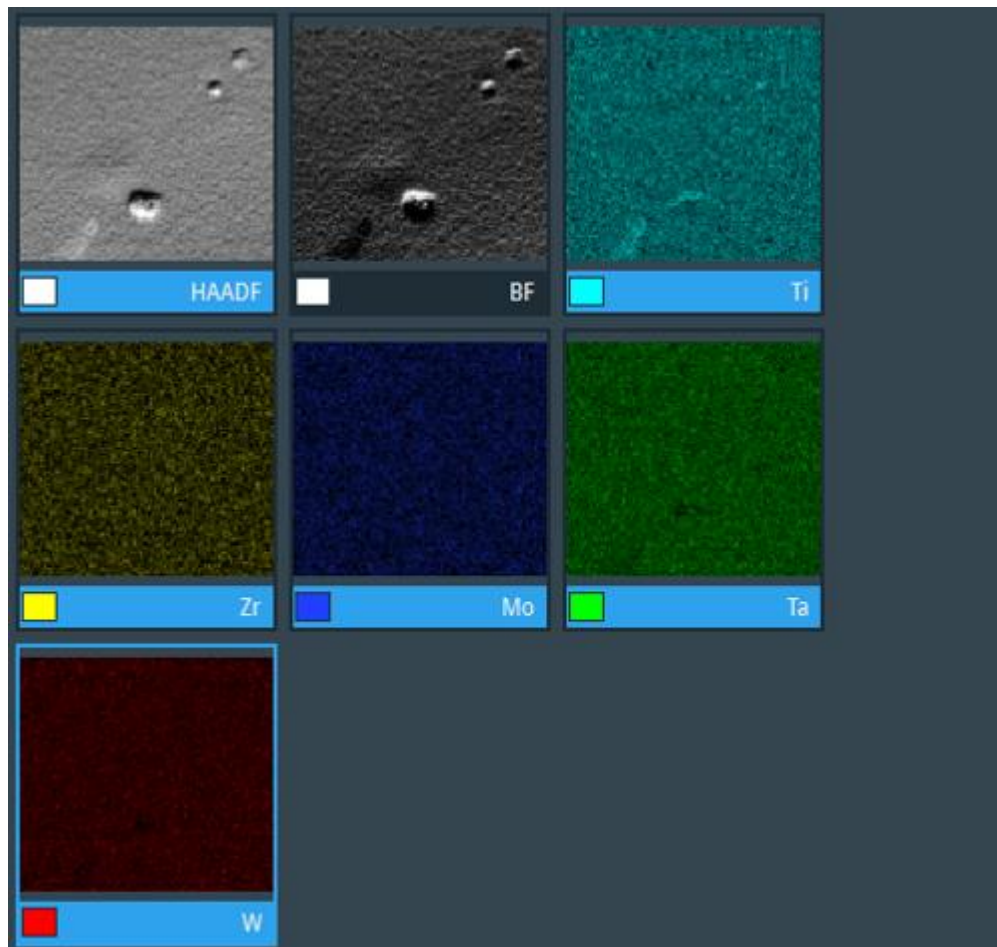


Рис. 3.3. Розподіл елементного складу покриттів по їх об'єму.

3.3 Фазовий склад конденсатів. Перш за все фазовий склад конденсатів досліджувався за допомогою дифракції рентгенівських променів. На рис 3.4 представлена рентгенограма, згідно до якої конденсати мають аморфну фазу.

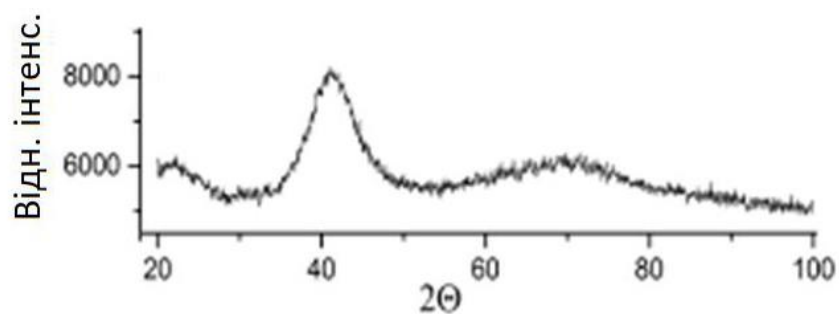


Рис. 3.4 Рентгенограма від покриття на основі Ti. W. Zr. Mo і Ta.

Підтвердження наявності аморфної фази було отримано при дослідженні дифракції електронів від конденсату площею 2-3 мкм (див. рис 3.5 а) і 10 нм (див. рис. 3.5 б).

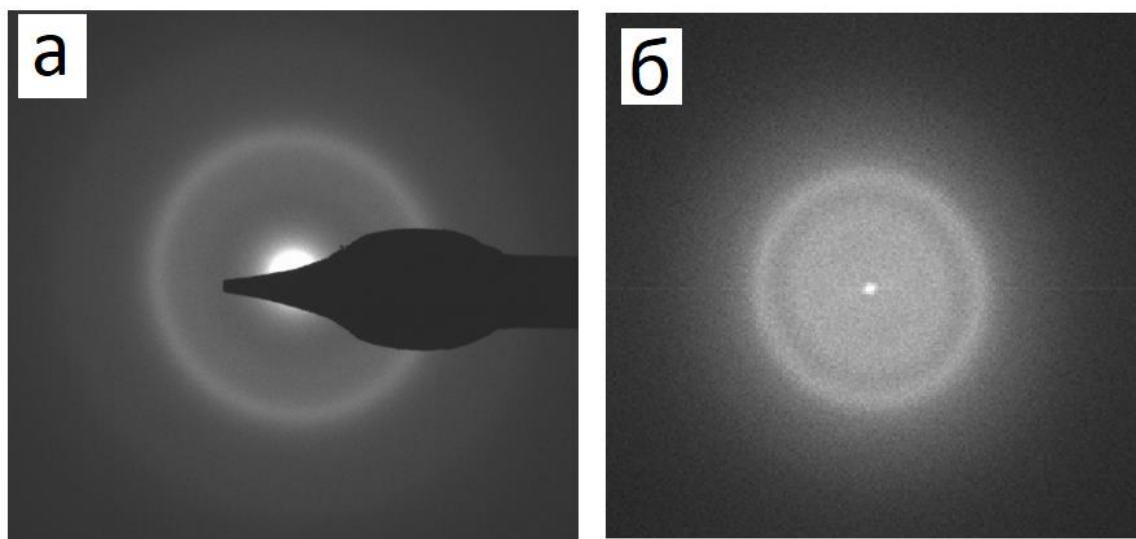


Рис. 3.5 Електронограми від покриттів на основі Ti. W. Zr. Mo і Ta.

Необхідно також акцентувати увагу на те, що конденсати не змінюють фазовий стан при їх відпалюванні навіть при температурі 750 °С. Разом з тим при температурі 800 °С відбувається кристалізація покриттів з утворенням ОЦК фази.

3.4 Дослідження структури і морфології поверхні конденсатів за допомогою ПЕМ і РЕМ. На рис. 3.6 Представлені результати дослідження мікроструктури покриттів на основі Ti. W. Zr. Mo і Ta за допомогою просвітлювальної електронної мікроскопії (ПЕМ). Як показали наведені результати дослідження на зображеннях присутні флуктуації товщини конденсації. При цьому, як показали попередні дослідження розподілу елементного складу, флуктуації товщини покриттів не приводять до відповідної сегрегації елементного складу. Можна зробити припущення про те, що наявність флуктуації товщини пов'язана з дією плазми на ростову поверхню. Разом з тим використання режиму високої роздільної здатності (див. рис. 3.6 в) підтверджує відсутність будь яких кристалічних включень, а також структурну однорідність на нанорівні.

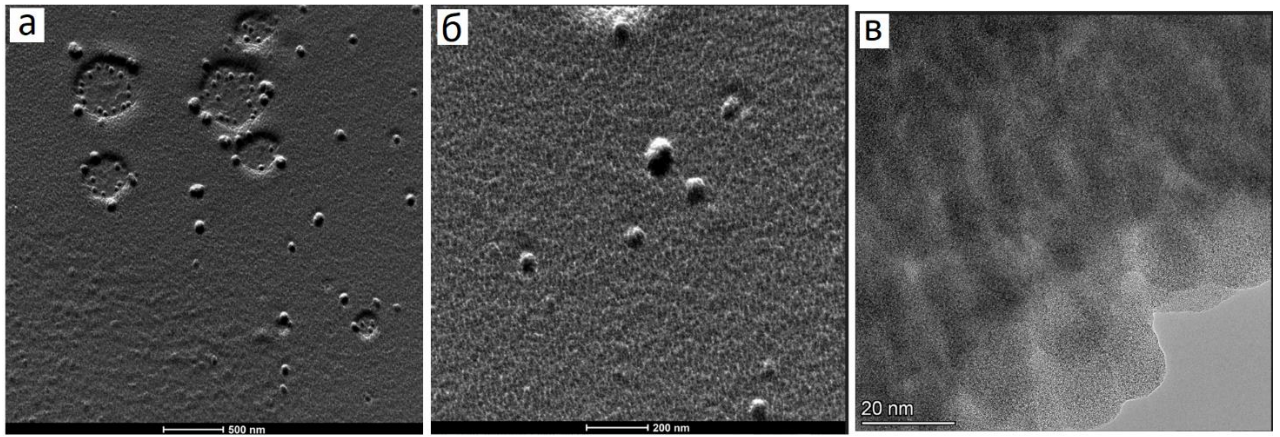


Рис. 3.6 Результати ПЕМ-досліджень покриттів на основі Ti. W. Zr. Mo і Ta.

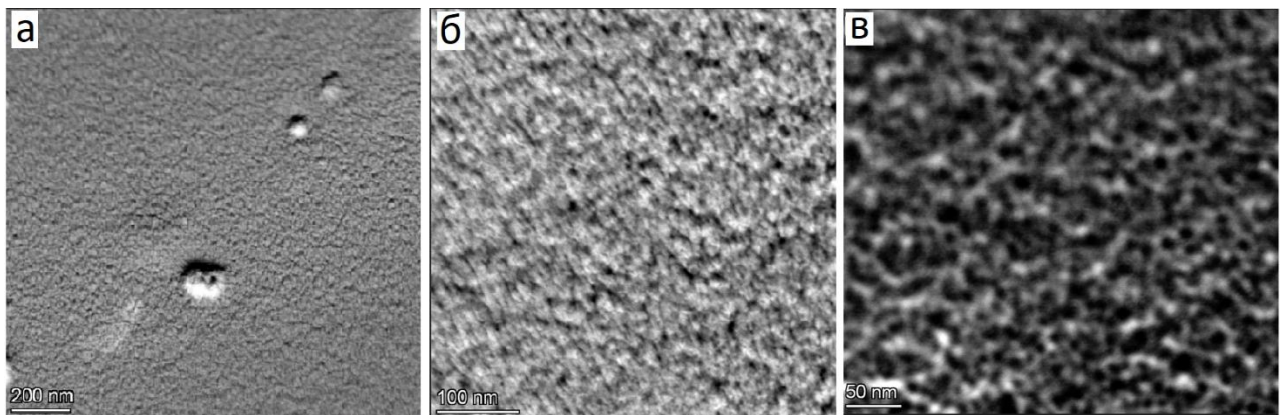


Рис. 3.7 РЕМ-досліджень морфології поверхні покриттів на основі Ti. W. Zr. Mo і Ta.

Наявність певних морфологічних змін на поверхні конденсатів підтверджується також дослідженнями за допомогою растрової електронної мікроскопії (див. рис. 3.7 а). Разом з тим при використанні режимів підвищеної роздільної здатності РЕМ структура конденсатів має більш однорідну будову (див. рис. 3.7 б, в).

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Шляхом магнетронного розпилення складеної мішені в високочистому аргоні були отримані високоентропійні покриття на основі Ti, W, Zr, Mo і Ta з близьким до еквіатомного елементного складу. При цьому наявність домішок у вигляді кисню або азоту не встановлена.
2. Формування конденсатів за умов, наближених до термодинамічної рівноваги дозволяє формувати конденсати з високим ступенем перемішування компонентів, що є передумовою реалізації високої ентропії.
3. Отримані конденсати мають аморфну структуру, яка визначається стійкістю до відпалювання, що є наслідком реалізації адатомами високих енергій хімічних зв'язків.
4. Дослідження структури покриттів за допомогою ПЕМ і РЕМ вказують на наявність локальних флуктуацій товщини покриттів. Зроблено припущення про те наявність флуктуацій визначається дією плазми на ростову поверхню та конденсацією речовини в іонізованому стані.

Літературні джерела

- [1] Ana C. Feltrin, Qiuwei Xing, Akeem Damilola Akinwekomi. Division of Materials Science, Luleå University of Technology, SE 97187 Luleå, Sweden.
- [2] Fusheng Tan, Li Li, Jia Li. a State Key Laboratory of Advanced Design and Manufacturing for Vehicle Body, Hunan University, Changsha, 410082, China.
- [3] Tetsuhiko Miyadera, Yuto Auchi, Tomoyuki Koganezawa. APL Mater 8, 041104 (2020).
- [4] Ibrahim H. Elshamy, Magdy AM Ibrahim, Sayed S. Abdel Rehim Ain Shams University,: Ti70Zr20Nb7.5Ta2.5 HEA, EIS, artificial saliva solution, passivation, XPS, fluoride ions.
- [5] N. Yurchenko, E. Panina, S. Zhrebtsov and N. Stepanov, Oxidation behaviour of eutectic refractory high-entropy alloys at 800-1000C, Corrosion Science, (2022).
- [6] Jianyang Zhang, Zhankun Zhao, Department of Materials Science and Engineering, Mechanical Behavior Division of Shenyang National Laboratory for Materials Science, City University of Hong Kong, Hong Kong, China.
- [7] Jianyang Zhang, Zhankun Zhao Department of Materials Science and Engineering, Mechanical Behavior Division of Shenyang National Laboratory for Materials Science, City University of Hong Kong, Hong Kong, China.
- [8] G.W. Strzelecki, K. Nowakowska-Langier, K. Mulewska. a National Centre for Nuclear Research (NCBJ), Material Physics Department, Andrzej Soltana 7, 05-400 Otwock, Poland.
- [9] G.W. Strzelecki, K. Nowakowska-Langiek, K. Mulewska a National Centre for Nuclear Research (NCBJ), Material Physics Department, Andrzej Soltana 7, 05-400 Otwock, Poland.
- [10] D.D. Zhang, J.Y. Zhang, J. Kuang. State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, People's Republic of China.

- [11] Christina Kainz, Lukas Kolbl, Nina Schalk. Christian Doppler Laboratory for Advanced Coated Cutting Tools at the Department of Materials Science, Montanuniversität Leoben, Franz-Josef-Straße 18, 8700. Leoben, Austria
- [12] Xiao Y, Chang X, Peng X, Low-density NiAlFeCrMoV eutectic high-entropy alloys with excellent mechanical and wear properties, Journal of Materials Research and Technolog.
- [13] Zhaotong Li, Cainian Jing, Yan Feng. School of Materials Science and Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, Shandong, China.
- [14] Bingqing Chen a, Longchao Zhuo, a 3D Printing Research and Engineering Technology Center, AECC Beijing Institute of Aeronautical Materials, Beijing 100095, China.
- [15] B. Schmid, N. Koutná, R. Hahn, et al., Development of TaCbased transition metal carbide superlattices via compound target magnetron sputtering, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials (2023).
- [16] L. Kaserer, J. Braun, J. Stajkovic. Faculty of Engineering Sciences, Department of Mechatronics, Materials Science, Universität Innsbruck, Innrain 52, 6020 Innsbruck, Austria.
- [17] P.A. Ferreira, S.O. von Tiedemann, N. Parkes. School of Metallurgy and Materials, University of Birmingham, Birmingham B15 2TT, UK.
- [18] Hong Ma, Peihao Geng, Guoliang Qin. Institute of Materials Joining, School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China.
- [19] Hariprasad Gopalan, Amalraj Marshal, Marcus Hans. Max Planck Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, Germany.
- [20] Wenjie Lu, Xian Luo, Yafeng Wang. State Key Laboratory of Solidification Processing, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, PR China.

- [21] N. Fan, A. Rafferty, R. Lupoi, W. Li, Y. Xie, S. Yin, Microstructure evolution and mechanical behavior of additively manufactured CoCrFeNi high-entropy alloy fabricated via cold spraying and post-annealing, *Materials Science & Engineering A* (2023).
- [22] Talluri Manoj, Hari Prasanth Perumal, Bibekananda Paikaray. a Department of Materials Science and Metallurgical Engineering, Indian Institute of Technology Hyderabad, Kandi 502284, Telangana, India.
- [23] Ningsong Fan, Aran Rafferty, Rocco Lupo, Department of Mechanical, Manufacturing & Biomedical Engineering, Parsons Building, Trinity College Dublin, The University of Dublin, Dublin, 2, Ireland.
- [24] Y. RAOA, C. BARUFFI, A. DE LUCA. a Laboratory for Multiscale Mechanics Modeling, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1015 Lausanne, Switzerland.
- [25] Q. Xu, D. S. Opu, X. Yuan, D. Kiener, J. Eckert, Interface-related deformation phenomena in metallic glass/high entropy nanolaminates, *Acta Materialia* (2022).
- [26] Shuang Zhaoa, Lu Chenb, Hao Xiaoa. a State Key Laboratory of Nuclear Physics and Technology, Center for Applied Physics and Technology, Peking University, Beijing 100871, China.
- [27] Mingwei Zhanga,b, Qin Yua,c, Carolina Frey. a Department of Materials Science and Engineering, University of California, Berkeley, CA 94720, USA.
- [28] Le Li , Zhenghao Chen , Shogo Kuroiwa , Mitsuhiro Ito , Koretaka Yuge , Kyosuke Kishida , Hisanori Tanimoto , Yue Yu , Haruyuki Inui , Easo P. George , Evolution of short-range order and its effects on the plastic deformation behavior of single crystals of the equiatomic Cr-Co-Ni medium-entropy alloy, *Acta Materialia* (2022).
- [29] Shilei Liu, Kaiguang Luo, Hao Gu. a State Key Laboratory of High Performance Complex Manufacturing, Central South University, Changsha 410083, China.
- [30] Mengyao Zheng, Chuanwei Li a, Zhenhua Ye. a Institute of Materials Modification and Modelling, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China.

[31] Ashok Meghwal, Surinder Singh. Australian Research Council (ARC) Industrial Transformation Training Centre in Surface Engineering for Advanced Materials (SEAM), Swinburne University of Technology, Hawthorn VIC 3122, Australia.

[32] Погребняк А. Д., Якущенко И. В., Abadias G., Chartier P., Бондар О. В., Береснев В. М., Takeda Y., Соболев О. В., Oyoshi K., Андреев А. А., Мукушев Б. А. Влияние параметров осаждения нитридов высокоэнтропийных сплавов (TiZrHfVNb)_N на их структуру, состав, механические и трибологические свойства. Сверхтвердые материалы. 2013. Т. 35, No 6. С. 36–51.

[33] Mengyao Zheng, Chuanwei Li, Zhenhua Ye, Xinyu Zhang a Institute of Materials Modification and Modelling, School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China.