

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Сумський державний університет

Факультет електроніки та інформаційних технологій

Кафедра електроніки, загальної та прикладної фізики

«До захисту допущено»

Завідувач кафедри

Лариса ОДНОДВОРЕЦЬ

21.05.2024 р.

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на здобуття освітнього ступеня «магістр»

зі спеціальності 171 – Електроніка освітньо-наукової програми «Електронні інформаційні системи»

на тему: **«Електронні властивості високоентропійних металевих матеріалів»**

Здобувача групи *ЕП.м-21н Крицького Валерія Володимировича*

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

Керівник *канд.фіз.-мат.наук., доцент кафедри ЕЗПФ*

Наталія ШУМАКОВА

Суми – 2024

СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ФАКУЛЬТЕТ ЕЛЕКТРОНІКИ ТА ІНФОРМАЦІЙНИХ ТЕХНОЛОГІЙ
Кафедра електроніки, загальної та прикладної фізики
Спеціальність 171 – Електроніка, освітньо-наукова
програма
«Електронні інформаційні системи»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Зав. кафедри ЕЗПФ

Лариса ОДНОДВОРЕЦЬ

«01» травня 2024 року

ІНДИВІДУАЛЬНЕ ЗАВДАННЯ
НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ МАГІСТРА

Крицького Валерія Володимировича

Тема роботи: **ЕЛЕКТРОННІ ВЛАСТИВОСТІ**
ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ МЕТАЛЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

затверджена наказом по університету від «16» квітня 2024 р., № 0394-VI

2. Термін здачі студентом закінченої роботи 22 травня 2024 року

3. Вихідні дані до роботи (актуальність, мета)

Високоентропійні сплави порушують дизайн звичайних сплавів, які базуються на одному основному елементі. ВЕС визначаються як квазі- або еквімолярні сплави, що складаються щонайменше з п'яти елементарних компонентів з атомним відсотком, що змінюється.

Метою кваліфікаційної роботи магістра було проаналізувати відомі в літературі результати, в тому числі і отримані на кафедрі електроніки, загальної та прикладної фізики Сумського державного університету, під кутом зору ефективності використання плівкових ВЕС у пристроях електроніки.

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

1. Кристалічна структура, фазовий склад і фізичні властивості багатокомпонентних металевих матеріалів

2. Експериментальні методи та методика дослідження металевих систем на основі Fe, Ni, Co, Cu, Cr ТА Al

3. Електрофізичні властивості багатокомпонентних металевих матеріалів

та плівкових твердих розчинів.

6. Висновки.

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

Слайди № 1-2. Актуальність і мета роботи, методи досліджень

Слайди № 4-5. Загальна характеристика високоентропійних сплавів.

Методика отримання високоентропійних сплавів.

Слайди № 6-7. Фазовий, елементний склад і мікроструктура

Слайди № 8-9. Питомий опір високоентропійних сплавів.

Слайди № 10-11. Використання принципу адитивності при вивченні електронних властивостей високоентропійних матеріалів

Слайд №12. Висновки.

Слайд №13. Подяка.

6. Дата видачі завдання 01.05.2024 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№	Назва етапів виконання кваліфікаційної роботи	Термін виконання етапів роботи	Примітка
1.	Аналіз літературних даних	до 04.05.2024 р.	<i>вик.</i>
2.	Проведення експерименту, моделювання, розрахунків, обробка результатів	до 14.05.2023 р.	<i>вик.</i>
3.	Оформлення тексту кваліфікаційної роботи.	до 16.05.2023 р.	<i>вик.</i>
4.	Попередній захист роботи	17.05.2024 р., онлайн	<i>вик.</i>
5.	Захист кваліфікаційної роботи	23.05.2024 р., 11-40 онлайн	<i>вик.</i>

Здобувач вищої освіти

Крицький В.В.

Науковий керівник

Шумакова Н.І.

АНОТАЦІЯ

Обсяг роботи: 34 сторінки, 13 рисунків, 25 використаних джерел.

Актуальність теми роботи.

Більшість досліджень високоентропійних сплавів (ВЕС) зосереджені на їх фазовому складі, мікроструктурі та механічних властивостях. Поряд із цим великий інтерес представляють дослідження електронних властивостей, які нещодавно започатковані дослідниками різних країн та поступов йде накопичення результатів. Це і обумовлює актуальність тематики кваліфікаційної магістерської роботи.

Мета роботи: Проаналізувати відомі в літературі результати, в тому числі і отримані на кафедрі електроніки, загальної та прикладної фізики Сумського державного університету, під кутом зору ефективності використання плівкових ВЕС у пристроях електроніки.

Методи: Аналітичний огляд літературних даних, порівняння розрахункових і експериментальних результатів різних авторів, узагальнення проаналізованих результатів.

Отримані результати:

1. Здійснено аналіз загальних характеристик ВЕС, описано методики , отримання високоентропійних сплавів, проведено аналіз електронних та механічних властивостей.
2. Установлено, що для отримання ВЕС у масивному стані ефективними методиками є магнетронне розпилення або дугове плавлення. При конденсації плівкових ВЕС ефективними методиками, запропонованими на кафедрі ЕЗПФ, можуть бути одночасна конденсація усіх компонентів або пошарова конденсація з наступною термообробкою.
3. Розрахунки питомого опору масивних ВЕСів у залежності від концентрації допіруючого елемента вказують на те, що питомий опір може змінюватися в широкому інтервалі; це може бути використано при конструюванні елементів електроніки на основі ВЕС.
4. Багатьма авторами відмічається унікальність механічних властивостей ВЕС, що визначається, в першу чергу, електронними властивостями, а також мікро- та дислокаційною структурою.

Ключові слова: Загальна характеристика ВЕС; Методи отримання; Фазовий склад; Електронні властивості; Питомий опір; Механічні властивості.

ЗМІСТ

АНОТАЦІЯ	4
ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1. КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА, ФАЗОВИЙ СКЛАД І ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ МЕТАЛЕВИХ МАТЕРІАЛІВ	7
1.1. Загальна характеристика високоентропійних сплавів.....	7
1.2. Методика отримання високоентропійних сплавів.....	10
1.3. Механічні та електронні властивості	15
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТАЛЕВИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ Fe, Ni, Co, Cu, Cr ТА Al	17
2.1. Методика отримання плівкових ВЕС шляхом одночасної або пошарові конденсації.....	17
2.2. Інші методи одержання ВЕС.....	18
РОЗДІЛ 3. ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ МЕТАЛЕВИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ПЛІВКОВИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ	20
3.1. Фазовий і елементний склад.....	20
3.2. Електрофізичні дослідження високоентропійних сплавів.....	24
3.3. Використання принципу адитивності при вивченні електронних властивостей високоентропійних матеріалів.....	30
ВИСНОВКИ	32
ЛІТЕРАТУРНІ ПОСИЛАННЯ	33

ВСТУП

Високоентропійні сплави (ВЕС) є новим класом металевих матеріалів із чіткою стратегією дизайну. На відміну від звичайних сплавів, які зазвичай розроблені на основі одного або двох основних елементів, ВЕС складаються з більш ніж п'яти основних елементів. Повідомлялося, що ВЕС мають багато привабливих властивостей, таких як висока твердість, видатна зносостійкість, хороші характеристики опору втоми, чудова міцність при високій температурі, хороша термічна стабільність і, загалом, хороша стійкість до окислення і корозії.

Ці властивості передбачають великий потенціал у широкому спектрі застосувань. Таким чином, ВЕС приділили значну увагу в останні роки. До теперішнього часу розроблено більше 300 ВЕС, що формує новий рубіж металевих матеріалів. Більшість досліджень ВЕС зосереджено на взаємозв'язках між фазою, мікроструктурою та механічними властивостями. Хоча менше уваги приділялося фізичним властивостям ВЕС, вони насправді також є досить обнадійливими.

У процесі підготовки слід враховувати правильну послідовність плавлення різних елементів і вибір проміжного сплаву. Дугове плавлення використовує високу температуру дуги для нагрівання та плавлення металів. Це підходить для приготування вогнетривких ВЕС через високу температуру дуги.

РОЗДІЛ 1

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА, ФАЗОВИЙ СКЛАД І ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ МЕТАЛЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

1.1. Загальна характеристика високоентропійних сплавів

Високоентропійні сплави порушують дизайн звичайних сплавів, які базуються на одному основному елементі. ВЕС визначаються як квазі- або еквімолярні сплави, що складаються щонайменше з п'яти елементарних компонентів з атомним відсотком, що змінюється від 5 до 35 ат. % [1]. Вони стають чудовою дослідницькою точкою в галузі металевих матеріалів. Повідомлені ВЕС часто виявляють однофазний твердий розчин, вільний від інтерметалічних фаз. У літературі ці конкретні сплави називаються Multi-element Alloys MEA, Complex Component Alloys CCA або Multielement High Entropy MHE.

Здатність ВЕС утворювати прості фази твердого розчину (ВСС, FCC, HCP або суміш) робить їх стабільними і, отже, значно знижує вільну енергію. Було проведено різноманітні дослідження для вивчення їхніх фізико-хімічних властивостей, які виявили потенційні особливості у використанні деяких застосувань. Вони демонструють чудові механічні та фізичні властивості, такі як зносостійкість, корозійна стійкість і термічна стабільність. Ось чому ВЕС є потенційними кандидатами в різних критичних секторах: аерокосмічній, турбінній чи ядерній промисловості [2].

Оскільки вони розглядалися як перспективний матеріал порівняно з традиційними сплавами, вони були досліджені для застосування при високих температурах. Подібно масовим ВЕС, тонкі плівки з п'яти або більше елементів розроблені та демонструють високі фізико-хімічні властивості.

Нещодавно почалися інтенсивні дослідження високоентропійних сплавів (ВЕС), які викликають значний інтерес через їх унікальні механічні та фізичні властивості [2-3].

Особливість цих сплавів полягає у їх складі, що включає п'ять або більше металів (іноді чотири), і вмісті, що наближається до еквіатомного. Це відрізняє ВЕС від традиційних сплавів, де головні компоненти - це один або два метали, а всі інші - легуючі добавки. Незважаючи на такий склад, ВЕС мають досить просту кристалічну структуру, яку розглядають як просту структуру твердого розчину, головним чином у гексагональній або кубічній ґратках. Конфігураційна ентропія (ентропія змішування) вважається основним фактором стабілізації структури твердого розчину, хоча інші критерії стабілізації однофазного стану ВЕС також важливі. Крім конфігураційної ентропії, увагу приділяють ентальпії змішування, атомним радіусам, електронегативності [4-6].

Серед багатьох ВЕС особлива увага приділяється сплавам, що містять 3d-перехідні метали. Наприклад, еквіатомний сплав CuFeCoNiCr має ГЦК структуру неупорядкованого твердого розчину і відзначається відмінною комбінацією механічних властивостей, таких як твердість, межа міцності на розрив, ковкість і опір утворенню тріщин, при низьких температурах [7-10].

На прикладі роботи [11], цього сплаву у деяких дослідках показано тонкий баланс між ентропією та ентальпією при стабілізації стану твердого розчину. Отже, високоентропійні сплави (ВЕС) є сплавами, що містять п'ять або більше елементів, кожен з яких сконцентрований в діапазоні від 5 до 35 атомних відсотків. Вони відрізняються від звичайних сплавів значно кращим набором властивостей, таких як висока твердість, міцність при стисненні та розтягуванні, пластичність, висока стійкість до зношування та корозії і т. д. Ці унікальні властивості ВЕС пов'язані з ефектами викривлення ґратки, сповільненням дифузії, високою ентропією та комбінацією інших факторів. На сьогоднішній день ВЕС є перспективним класом матеріалів завдяки своїм

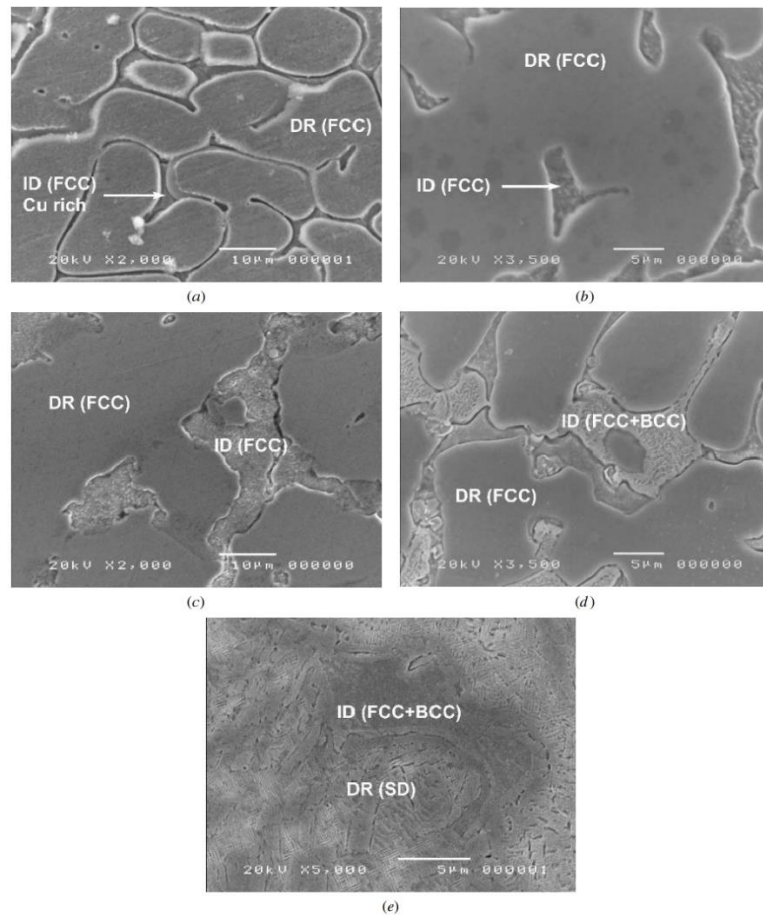


Рисунок 1.1 – SEM мікроструктури відлитих сплавів $Al_xCoCrCuFeNi$ з різним вмістом алюмінію (значення x): (a) 0, (b) 0.3, (c) 0.5, (d) 0.8 і (e) 1.0 (DR: дендрит, ID: міждендрит, і SD: спінове відкладення).

Адаптовано з роботи [11]

На прикладі роботи [11], цього сплаву у деяких дослідках показано тонкий баланс між ентропією та ентальпією при стабілізації стану твердого розчину. Отже, високоентропійні сплави (ВЕС) є сплавами, що містять п'ять або більше елементів, кожен з яких сконцентрований в діапазоні від 5 до 35 атомних відсотків. Вони відрізняються від звичайних сплавів значно кращим набором властивостей, таких як висока твердість, міцність при стисненні та розтягуванні, пластичність, висока стійкість до зношування та корозії і т. д. Ці унікальні властивості ВЕС пов'язані з ефектами викривлення ґратки, сповільненням дифузії, високою ентропією та комбінацією інших факторів. На сьогоднішній день ВЕС є перспективним класом матеріалів завдяки своїм

унікальним характеристикам та можливості складу, оскільки можуть бути використані різні хімічні елементи.

1.2 Методика отримання високоентропійних сплавів

В останні роки було застосовано кілька технологій для виготовлення плівок і покриттів ВЕС, включаючи магнетронне напилення, лазерне наплавлення, обприскування, електроосадження, плазово-дугове наплавлення та інші техніки. Порівняно з технологіями приготування сипучих матеріалів ВЕС, такими як технологія дугового плавлення або методи лиття, синтетичні методи плівок і покриттів ВЕС легше досягти швидкої швидкості охолодження, так званого ефекту «швидкого гарту», через їх меншу товщину, що дуже важливо, оскільки ВЕС може зазнавати різних фазових перетворень під час повільного охолодження через зменшення термодинамічної рушійної сили при нижчих температурах. Крім того, швидка швидкість охолодження може обмежити дифузію елементів, а також стримувати зародження і ріст інтерметалічних сполук, що сприяє утворенню фази твердого розчину ВЕС.

Розпилення є найпоширенішим методом виготовлення плівок ВЕС. Стехіометрію можна легко контролювати, змінюючи хімічний склад даної мішені та параметри процесу під час розпилення. Крім того, завдяки зручності включення реакційноздатного газу під час осадження, такого як N_2 , O_2 або C_2H_2 , нітридні, оксидні або карбідні плівки ВЕС легко синтезуються, що забезпечує нам ефективний спосіб дослідження нових систем ВЕС.

Відповідно до різних форм мішеней для розпилення плівки НЕА зазвичай наносять трьома різними способами. По-перше, плівка ВЕС може бути безпосередньо виготовлена за допомогою мішені ВЕС, яка добре контролює стехіометрію плівки і, таким чином, є найбільш часто використовуваним способом синтезу плівок ВЕС. Нанесені плівки легко мати

ту саму стехіометрію, що й оригінальний цільовий сплав, навіть незважаючи на те, що окремі елементи мають різну продуктивність напилення, оскільки склад поверхні мішені врівноважується після етапу попереднього напилення. Однак виготовлення мішені ВЕС є трудомістким процесом.

Магнетронне розпилення. Магнетронне розпилення - метод, що використовується для нанесення тонких плівок на підкладку шляхом збудження катодного розпилення мішені в плазмі магнетронного розряду, або діодного розряду в схрещених полях. Цей метод дозволяє отримувати покриття з нітридів або карбідів високоентропійних матеріалів. Підготовка мішеней включає вакуумне дугове плавлення високоентропійних сплавів, їх подальше розрізання на диски і полірування. Нанесення покриття відбувається в робочій камері магнетрона з використанням суміші газів Ar + N₂. Метод магнетронного розпилення має кілька переваг порівняно з аналогічними методами, таких як висока швидкість розпилення при низькій напрузі і тиску газу, мала ступінь забруднення плівок, відсутність перегріву підкладки та можливість отримання рівномірних покриттів на великій площі підкладки. На рис. 1.1 показана мікроструктура сплаву в скануючому електронному мікроскопі (SEM зображення).

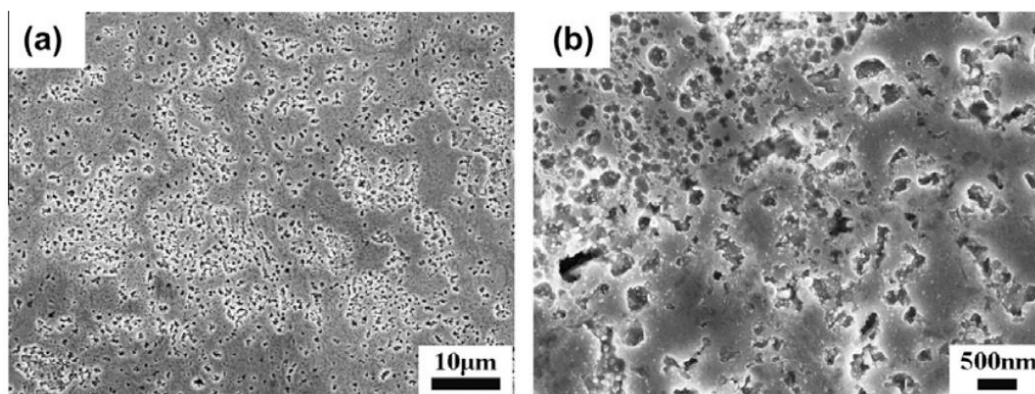


Рисунок 1.2 – SEM зображення високоентропійного сплаву CoFeNiCrAl_{0.6}Ti_{0.4} після SPS. (а) Зображення з низьким збільшенням, (б) зображення з високим збільшенням. Адаптовано з роботи [12]

Експеримент проводився шляхом заливки розплаву в кокіль з різними діаметрами (2 мм, 5 мм, 8 мм і 10 мм), при цьому довжина утвореного стрижня залишалася постійною (70 мм). Результати рентгеноструктурного аналізу показали, що зміна швидкості кристалізації не мала впливу на фазовий склад сплаву.

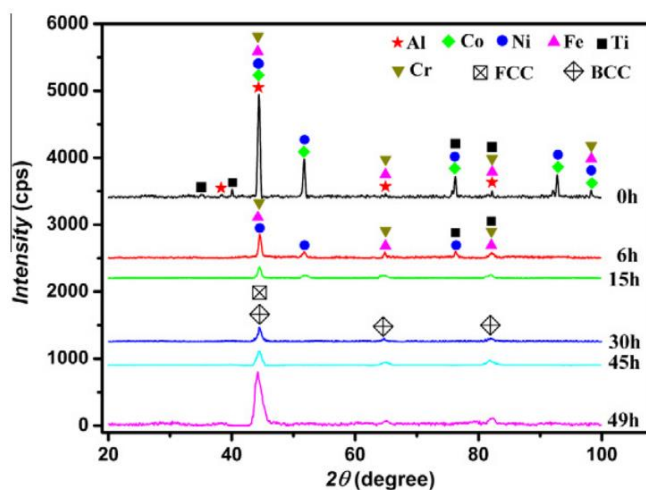


Рисунок 1.3 – XRD-дифракційні зразки порошку ВЕС CoNiFeCrAl_{0.6}Ti_{0.4} з різним часом осадження. Адаптовано з роботи [12]

Метод литва. Для виробництва високоентропійних сплавів переважно використовується метод дугової плавки, який є найбільш розповсюдженим. Більшість наукових досліджень базується на використанні сплавів, отриманих шляхом аргонно-дугової плавки, яка є економічною, технологічною та ефективною. Цей метод дозволяє контролювати температуру дуги в широкому діапазоні, регулюючи силу струму до 5273 К.

Більшість сплавів, які були вироблені за цим способом, відзначаються притаманною їм структурою дендритного розплавлення.

По-друге, плівки ВЕС можна виготовити шляхом спільного осадження з кількома металевими мішенями та мозаїчними мішенями. Ця техніка дозволяє осаджувати плівки ВЕС у широкому діапазоні хімічних складів,

уникаючи складного процесу підготовки мішені. Стехіометрією можна керувати, змінюючи цільові потужності та відносну частку поверхні кожного елемента на даній мішені. Однак отримати бажаний склад плівки шляхом зміни параметрів осадження складніше. Автори [12, 13] осадили плівки ZrNbTaTiW шляхом незбалансованого магнетронного спільного розпилення. Максимальна твердість і модуль пружності плівок сплаву ZrNbTaTiW досягали значень 11,5 і 190,4 ГПа відповідно.

По-третє, тонкі плівки ВЕС можна наносити за допомогою порошкових мішеней. Порошкова мішень легко виготовляється шляхом вибору необхідних металевих порошоків, зважування, змішування та, нарешті, холодного пресування порошкової суміші. Це швидкий і гнучкий метод, оскільки кількість магнетронів зменшено до одного, а цільовий склад регулюється простою зміною вагових часток окремих порошоків. Недоліком цього методу є те, що порошки повинні бути дуже добре змішані, щоб забезпечити однорідну композицію по всій цілі. Автор [13] успішно осадив високоентропійні тонкі плівки AlCoCrCuFeNi шляхом напилення з пресованих порошкових мішеней з різними композиціями та виявив, що напилені тонкі плівки можна топологічно розглядати як бінарні сплави форми Al-(CoCrCuFeNi). Виявлено перехід від ГЦК до ОЦК фаз із збільшенням вмісту Al, що можна пояснити критичним спотворенням ґратки. Критична концентрація Al і відповідна різниця розмірів атомів були розраховані за допомогою теорії напружень на атомному рівні.

Лазерне наплавлення – це швидко розроблений метод обробки поверхні, який має чудову перевагу у високій швидкості затвердіння ($10^3 - 10^6 \text{ K s}^{-1}$). Цей тип процесу лазерного затвердіння дозволяє уловлювати нерівноважну розчинену речовину та уникає сегрегації компонентів. Технологію можна використовувати для виготовлення покриттів ВЕС товщиною приблизно 1–5 мм, що набагато товщі, ніж плівки, отримані магнетронним напиленням. Лазерне нанесення забезпечує міцність

металургійного зв'язку між покриттям і підкладкою, яка є міцнішою, ніж з'єднання, отримане за допомогою техніки термічного напилення. наплавлення.

Як нам добре відомо, загальною проблемою, яка виникає при лазерній обробці для отримання покриття на підкладці з низькою температурою плавлення, є те, що часто відбувається значне розведення елементів з підкладки. Автори [11,12] створили покриття AlCoCrCuFeNi на чистих магнієвих підкладках за допомогою лазерного наплавлення. Було виявлено, що елемент Mg у матриці плавиться в нижньому шарі покриттів ВЕС. Автори [12,13] синтезував покриття AlFeCoCrNi за допомогою лазерної інженерії поверхні на підкладці з Al і виявив, що лазерна обробка призвела до покриття композитної мікроструктури фази, збагаченої ВСС ВЕС, вбудованої в збагачену Al матрицю.

Технологія термічного напилення зазвичай використовується для виготовлення захисних плівок або покриттів на поверхнях структурних компонентів.

Деякі дослідники застосовували технологію атмосферно-плазмового напилення (APS) для виготовлення плівок і покриттів ВЕС, яка має багато переваг, таких як висока температура полум'я, концентрація енергії, висока міцність зв'язку, менше розведення покриття, висока ефективність осадження та низька вартість. Автори [14] повідомили про виготовлення покриття AlCoCrCuFeNi на магнієвій підкладці за допомогою двоетапного методу з використанням плазмового напилення та лазерного плавлення поверхні. Було виявлено, що нанесене покриття містить мікропори розміром близько 50 мкм. Однак після лазерного переплавлення в покритті не спостерігалось видимої пористості. Результати дифракції рентгенівських променів (XRD) показали, що як напилене, так і розплавлене лазером покриття склалися переважно з ВСС-фази з невеликою кількістю FCC-фази.

Покриття AlCoCrFeNiTi одержано методом APS, використовуючи як вихідну сировину механічно леговані порошки. Типова мікроструктура поперечного перерізу нанесеного покриття показана на рисунку 1.4.

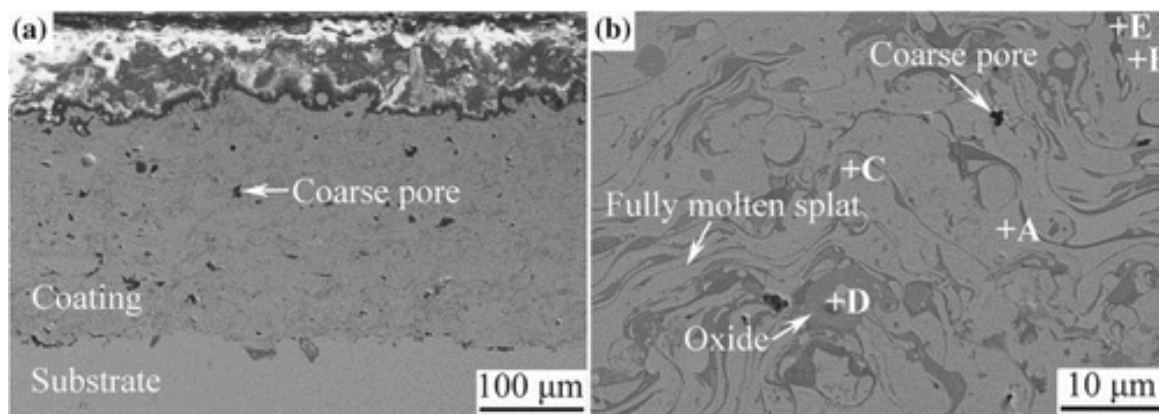


Рис. 1.4 Зображення поперечного перерізу напиленого покриття AlCoCrFeNiTi за допомогою скануючої електронної мікрокопії (FESEM): (a) мале збільшення та (b) велике збільшення [14]

1.3 Механічні та електронні властивості

На даному етапі досліджень властивостей високоентропійних сплавів основна увага приділяється їх механічним особливостям. Але, можна відмітити, що механічні властивості безпосередньо залежать від фазового складу ВЕС, а фазовий склад повністю визначається електронними властивостями. З такої точки зору механічні властивості можна розглядати як похідну від електронної структури сплаву.

Встановлено, що кристалічна структура ВЕС є домінуючим фактором у визначенні механічних властивостей. ВСС ВЕС зазвичай мають високу межу текучості та низьку пластичність, і навпаки для ГЦК ВЕС. Деякі сплави були особливо відомі своїми винятковими механічними властивостями. Тугоплавкий сплав VNbMoTaW зберігає високу межу текучості (>600 МПа (87 ksi)) навіть при температурі 1400°C (2550°F), значно перевершуючи звичайні суперсплави, такі як Inconel 718. Однак пластичність при кімнатній

температурі низька, менше відомо про інші важливі високотемпературні властивості, такі як опір повзучості, і щільність сплаву вища, ніж у звичайних суперсплавів на основі нікелю.

Було виявлено, що CrMnFeCoNi має виняткові низькотемпературні механічні властивості та високу в'язкість до руйнування, при цьому як пластичність, так і межа текучості збільшуються, коли температуру випробування знижують від кімнатної до 77 K ($-321,1^{\circ}\text{F}$). Це було пов'язано з початком утворення нанорозмірних подвійних меж, додаткового механізму деформації, який не діяв при вищих температурах. При наднизьких температурах повідомлялося про неоднорідну деформацію зубцями. Як такий він може мати застосування як конструкційний матеріал при низьких температурах або, через його високу міцність, як матеріал, що поглинає енергію. Однак пізніші дослідження показали, що сплави з нижчою ентропією з меншою кількістю елементів або нееквіатомних складів можуть мати вищу міцність або вищу в'язкість. Жодного переходу від пластичної до крихкої не спостерігалось в ОЦК сплаві AlCrFeCoNi під час випробувань при низькій температурі 77 K.

Автори [15,16] досліджували серію четвертинних нееквімолярних високоентропійних сплавів Al x Cr 15x Co 15x Ni 70-x з діапазоном x від 0 до 35%. Гратчаста структура переходила від FCC до BCC, коли вміст Al збільшувався, і при вмісті Al у діапазоні від 12,5 до 19,3 ат%, фаза γ' утворювала та зміцнювала сплав як при кімнатній, так і при підвищеній температурах. Загалом тугоплавкі високоентропійні сплави мають виняткову міцність при підвищених температурах, але крихкі при кімнатній температурі. Винятком є сплав TiZrNbHfTa з пластичністю понад 50% при кімнатній температурі. Однак його міцність при високій температурі недостатня. Обидва сплави мають просту структуру ОЦК.

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТАЛЕВИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ FE, NI, CO, CU, CR ТА AL

2.1. Методика отримання плівкових ВЕС шляхом одночасної або пошарової конденсації.

Оскільки плівкові матеріали мають різний ступень ентропійності то для компонентів на основі Cr, Fe, Co, Ni, Cu та Al була використана вакуумна установка ВУП-5М з тиском приблизно 10^{-3} - 10^{-4} Па, структура робочої камери якої зображена на рис. 2.1.

Процес нанесення плівок виконувався шляхом одночасного та пошарового конденсавання з застосуванням двох типів випарників: молібденових човників та електронно-променевої гармати.

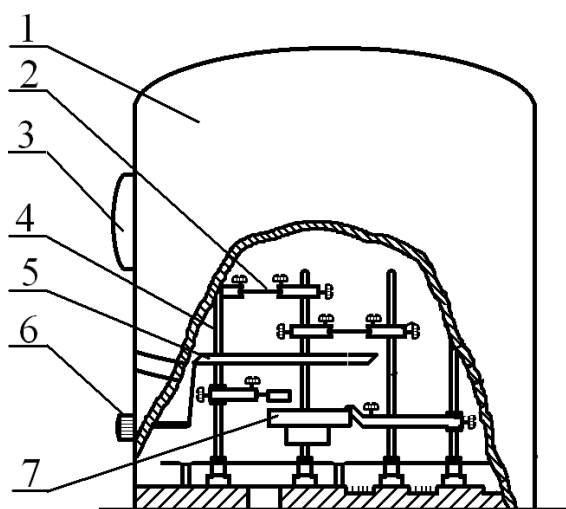


Рисунок 2.1 – Конструкція робочої камери ВУП-5М (а): 1 – корпус робочої камери; 2 – випарувачі; 3 – спостережувальне віконце; 4 – стійка; 5 – захисна маска; 6 – обертова ручка маски; 7 – столик для відпалювання зразків. Адаптовано з роботи [17]

Мультикомпонентні плівкові високоентропійні сплави виготовлялись шляхом пошарової, а також одночасної конденсації п'яти або шести металів на підкладки із ситалу або SiO₂/Si. Це досяглося за допомогою випарників двох типів: молібденових човників і електронно-променевих гармат. Загалом температура підкладки коливалась від 310 до 550 К, а температура відпалювання – від 310 до 920 К. Використання методів електронно-променевого (Co) та терморезистивного (Fe, Ni, Cr, Al, Cu) випарування чистих металів (чистота 99,9%) дозволяло отримувати плівки з товщина шарів була від 11 до 35 нм. В гарматі швидкість випарування металів варіювалась діапазоном від 0,11 до 11 нм/хв, швидкість осадження складалася 3-5 нм/хв кожного металу.

Терміни відпалювання при максимальній температурі становив 15-20 хвилин, а швидкість охолодження — 3-4 К/хв. Опір плівок температура підкладки (з точністю ± 1 К) і (з точністю $\pm 0,05\%$) контролювалися за допомогою цифрових мультиметрів UT70D та UT70B відповідно, з застосуванням хромель-алюмелевої термопари. Експериментальне дослідження даних з мультиметрів зчитувалися комп'ютером через інтерфейс RS232 (RS485). Товщини плівок контролювалися *in situ* за допомогою методу кварцового резонатора (з точністю 10%), застосовуючи промисловий резонатор типу РГ-08 з частотою 10 МГц, генератор електричних коливань і частотомір ЧЗ-54.

2.2. Інші методи отримання плівкових ВЕС

При застосуванні дугового плавлення у процесі підготовки слід враховувати правильну послідовність плавлення різних елементів і вибір проміжного сплаву. Дугове плавлення використовує високу температуру дуги для нагрівання та плавлення металів. Це підходить для приготування вогнетривких ВЕС через високу температуру дуги. Спочатку готують чисті

метали відповідно до розробленого складу сплаву. Їх поміщають у водяне охолодження мідний тигель. Потім відбувається прокачування топкової камери. Після того, як ступінь вакууму досягає необхідного ступеня вакууму, висока чистота газоподібний аргон заповнюється у вакуумну камеру як захисний газ і газ для ініціювання дуги.

Індукційне левітаційне плавлення (ILM). Використання індукційного струму для нагрівання та плавлення металів є ефективним і швидким, оскільки метали зазвичай демонструють добру провідність. Як правило, мідний тигель із водяним охолодженням із зовнішньою індукційною котушкою застосовують для генерування індукованого струму в металах.

По-перше, необроблені чисті метали поміщають у мідний тигель у камері вакуумної печі. Газ аргон високої чистоти заповнює камеру як захисний газ. Потім сплав розплавляють індукційним нагріванням (рис. 2.2) У той же час, завдяки ефекту перемішування індукційного електромагнітного поля, це дуже корисно для гомогенізації складу сплаву

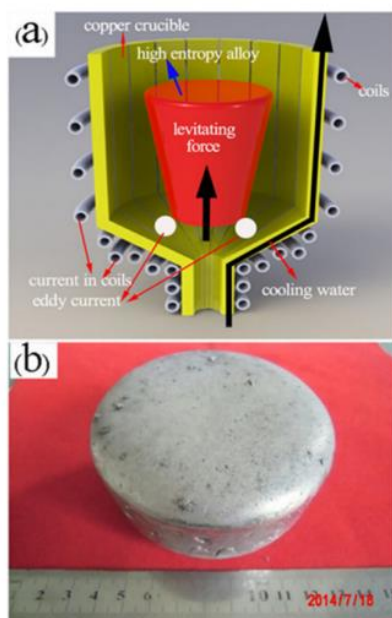


Рис. 2.2 Схема індукції-левітації-плавлення; (b) об'ємний зразок ВЕС, отриманий методом індукції-левітації-плавлення [17]

РОЗДІЛ 3

ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ МЕТАЛЕВИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ПЛІВКОВИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ

3.1 Фазовий, елементний склад і мікроструктура

Високоентропійні сплави створюють однофазний стійкий твердий розчин (т.р.), головним чином з ГЦК та ОЦК ґраткою, який володіє високою міцністю та стійкістю до термодинамічних показників. Велика ступінь ентропії змішування є основною причиною цього, що сприяє стабілізації т.р. і запобігає створенню міжметалевих фаз під час кристалізації.

Дослідження підтверджують можливість формування нанорозмірних кристалічних або аморфних структур у ВЕС. Це відбувається через значні деформації ґраток внаслідок чого відмінності атомних радіусів складових у сплаві. Властивості (ВЕС) значно визначаються такими процесами, як деформація кристалічної ґратки створеного розчину, ентропія змішування, уповільнена дифузія та ефект перемішування.

У випадку 6- або 7- елементних систем очікується утворення мінімум семи або восьми рівноважних фаз відповідно.

Це правило зазвичай не має силу для ВЕС через дію ентропії змішування на саме формування фазового складу. Згідно з аксіомами термодинаміки, утворення т.р. в матеріалі відбувається за рахунок мінімізації вільної енергії системи.

Потрібно взяти до уваги, що для стабілізації утвореного т.р. та запобіганню створення інтерметалідів зазвичай необхідна висока ентропія з'єднання у початковому та розплавленому стані. Загальний розмір конфігураційної ентропії змішування визначається співвідношенням Больцмана в наступному вигляді:

$$\Delta S_{\text{зМ}} = R \sum_{i=0}^n c_i \ln c_i, \quad (3.1)$$

де $\Delta S_{\text{зМ}}$ – конфігураційна ентропія змішування; R – газова постійна (універсальна);

c_i – концентрація компонент.

Отже, конфігураційна ентропія всієї системи з ростом складових компонентів збільшується (рис. 3.1). Параметр δ [23] застосовується для висвітлення впливу відмінності у атомних радіусах елементів і має таке значення:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2}, \quad (3.2)$$

де r_i – атомний радіус i -го елементу; c_i – концентрація i -го елементу; \bar{r} – середній атомний радіус, можна описати наступною формулою:

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i, \quad (3.3)$$

На рис. 3.1 предствалена розрахункова залежність ентропії змішування (в одиницях R) для низько- ($n=2$), середньо- ($n=2-4-5$) та високоентропійних сплавів ($n \geq 4-5$). Слід відмітити, що класифікацію ВЕС зручніше проводити за величиною ентропії змішування, хоча більш загально прийнятою є класифікація за числом компонент n .

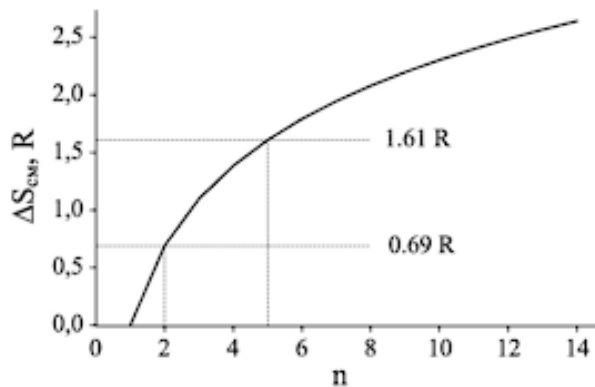


Рисунок 3.1 – Ентропія змішування еквімолярного сплаву залежно від кількості складових[18]

На підставі мікроструктурного аналізу з використанням дифракції рентгенівських променів (XRD), скануючої електронної мікроскопії (SEM) і атомно-зондової томографії (APT), після гомогенізації при відносно високих температурах (>1000 °C) було показано, що ВЕС є єдиним -фазний твердий розчин із структурою ГЦК у відповідних масштабах довжини цих методів аналізу. Невеликі включення (рис. 3.2 а), яких важко уникнути при нормальній практиці плавлення, коли сплави містять реакційноздатні елементи, присутні в більшості оцінених виливків (і вони залишаються навіть після термомеханічної обробки).

На основі результатів хімічного аналізу за допомогою енергетичної дисперсійної спектроскопії і того факту, що вони значною мірою відсутні в четвертинному сплаві FeCoNiCr, що не містить Mn, вони виявляються Mn-вмісними оксидами. Дослідження трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) з дифракцією вибраних ділянок ще не було проведено, щоб повністю охарактеризувати їх структуру та покращити наше розуміння їх походження.

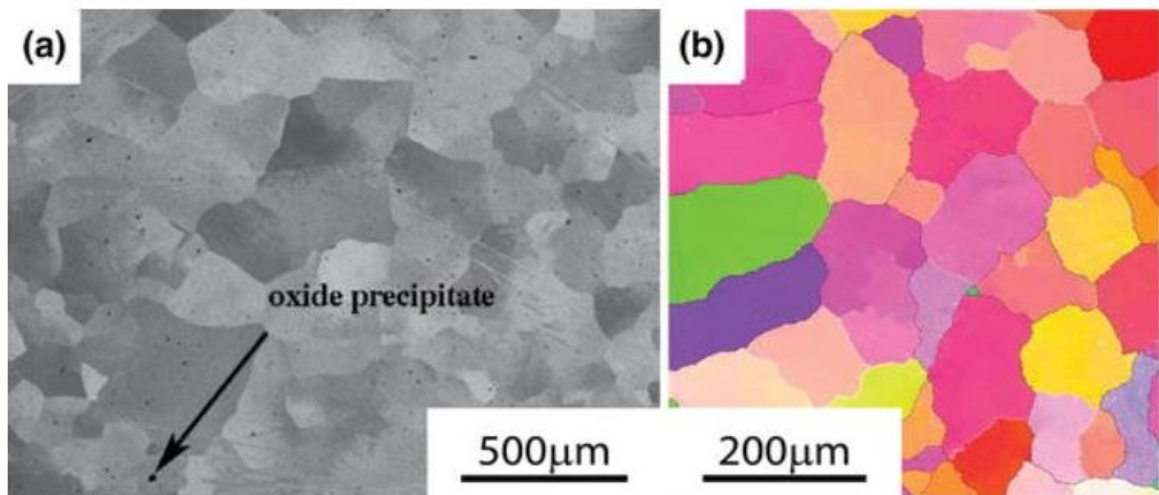


Рис 3.2 Розмір зерен і структура гомогенізованого сплаву CrMnFeCoNi. (а) Після гомогенізації зерна були рівновісними і мали розмір кілька сотень мікрометрів з невеликими включеннями оксиду. (b) Подальша незначна деформація та короткочасний відпал після гомогенізації [19]

Тим часом, через його чудову пластичність більшість механічних випробувань на сьогоднішній день проводилися на кованих матеріалах. Щоб отримати оброблений матеріал, сплав CrMnFeCoNi можна піддавати деформації різними способами, включаючи прокатку при підвищеній температурі, кімнатній температурі, криогенній температурі, тиснення при кімнатній температурі і сильну пластичну деформацію (SPD) шляхом кручення під високим тиском. (НРТ) при кімнатній температурі.

Після прокатки при кімнатній температурі рекристалізація шляхом відпалу при підвищених температурах ($>800^{\circ}\text{C}$) призводить до отримання майже ідеально рівновісних однофазних зерен, що містять численні двійники відпалу (рис. 3.3 а) і дуже низькі щільності дислокацій, як показано на ТЕМ. мікрофотографія на рис. 3 б. Розміри зерен залежать від ступеня холодної обробки, а також від температури/часу відпалу, і результати можна узагальнити наступним чином.

Після повної рекристалізації та подальшого росту зерна орієнтації зерен стали близькими до випадкових із лише слабкою текстурою, що нагадує текстура деформації.

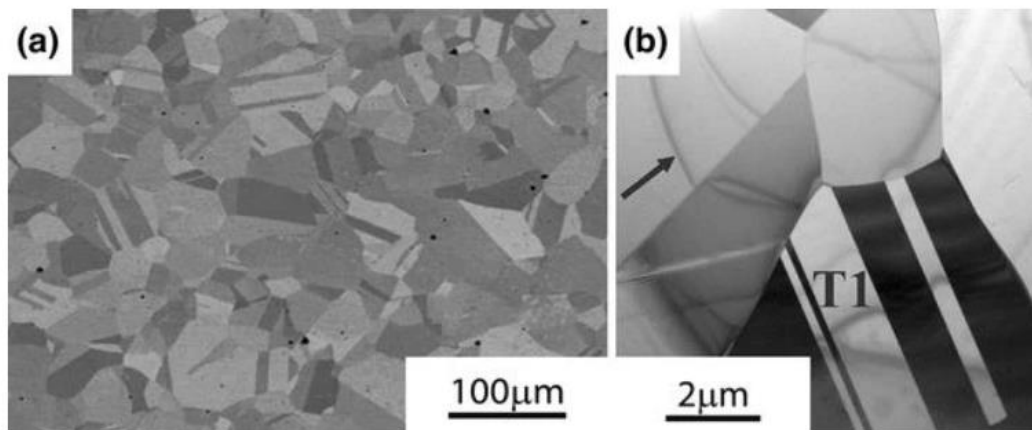


Рис. 3.3 Мікроструктура катаного та рекристалізованого CrMnFeCoNi матеріалу. (a) Сплав демонструє майже ідеально рівновісні зерна з численними двійниками відпалу та (b) дуже низьку щільність дислокацій після рекристалізації [20]

3.2. Електрофізичні дослідження високоентропійних сплавів

Електронна структура. Електронна структура була розрахована для з'ясування феромагнетизму в кожному ВЕС. Було виявлено, що термічна обробка істотно не впливає на фізичні властивості FeCoNiPd і FeCoNiPt. М'яка феромагнітна поведінка спостерігається в обох ВЕС. Порівняння експериментальних і теоретичних значень зроблено для TC, Ms і залишкового питомого опору. Твердість FeCoNiPd та FeCoNiPt не відхиляється від емпіричного співвідношення між твердістю та VEC. Були полікристалічні зразки FeCoNiPd і FeCoNiPt синтезовано в саморобній дуговій печі з використанням складових елементів Fe (99,9 %), Co (99,9 %), Ni (99,9 %), Pd (99,9 %), Pt (99,9 %) в атмосфері Ar.

Зразки у формі кнопки кілька разів переплавляли на охолоджуваній водою мідній подині та щоразу перевертали для забезпечення однорідності. Готові зразки відпалювали в вакуумованій кварцовій трубці при 800°C протягом чотирьох днів.

Картини рентгенівської дифракції (XRD) (рис. 3.4) зразків при кімнатній температурі записували за допомогою рентгенівського дифрактометра з випромінюванням Cu-K α . Використовували тонкі сляби, вирізані зі зразків, завдяки їх високій пластичності. Зображення, отримані скануючим електронним мікроскопом (SEM), збирали за допомогою скануючого електронного мікроскопа з польовою емісією (FE-SEM, JSM-7100F, JEOL). Хімічний склад також оцінювали за допомогою енергодисперсного рентгенівського (EDX) спектрометра, оснащеного FE-SEM. Температурна залежність намагніченості постійного струму χ_{dc} (T) від 50 до 300 K була виміряна за допомогою VersaLab (Quantum Design). Високотемпературний χ_{dc} (T) від 300K до 1173K був вимірний вібраційним магнітометром (TMVSM33483-HGC, TamaKawa) для оцінки TC. Ізотермічна крива намагніченості (M) при 50K була отримана за допомогою VersaLab. Температурну залежність питомого електричного опору ρ (T) від 3 K до 300 K вимірювали традиційним методом чотирьох зондів постійного струму з використанням саморобної системи в холодильнику GM(UW404, Ulvac cryogenics).

Мікротвердість за Віккерсом вимірювали за прикладеного навантаження 0,49, 0,98, 1,96, 2,94 і 4,903 Н відповідно за допомогою мікротвердомера Shimadzu HNV-2T. Час витримки під алмазним індентором 10 с. Автори виконали розрахунок електронної структури з використанням підходу наближення когерентного потенціалу (CPA), оскільки в попередньому дослідженні не було звіту про щільність станів (DOS) [21]. Спін-орбітальна взаємодія не включена в попереднє дослідження [29]. На рис. 3.4 показано рентгенограми литих і відпалених FeCoNiPd і FeCoNiPt.

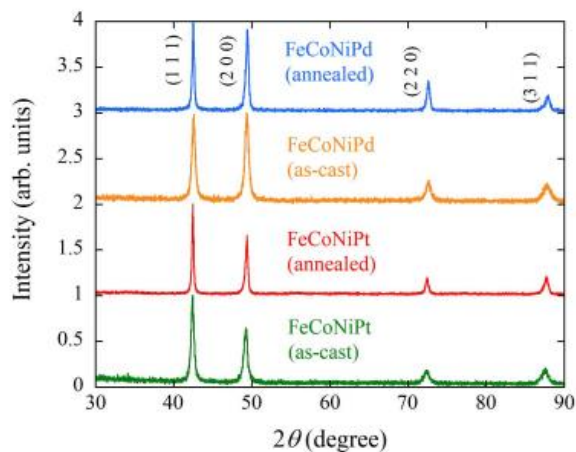


Рис. 3.4 Рентгенограми FeCoNiPd і FeCoNiPt. Початок кожного шаблону зсувається на значення для ясності [21]

Усі шаблони можуть бути проіндексовані ГЦК структурою з індексами Міллера, позначеними на малюнку. SEM-зображення та елементні відображення всіх зразків відображені на рис. 3.5.

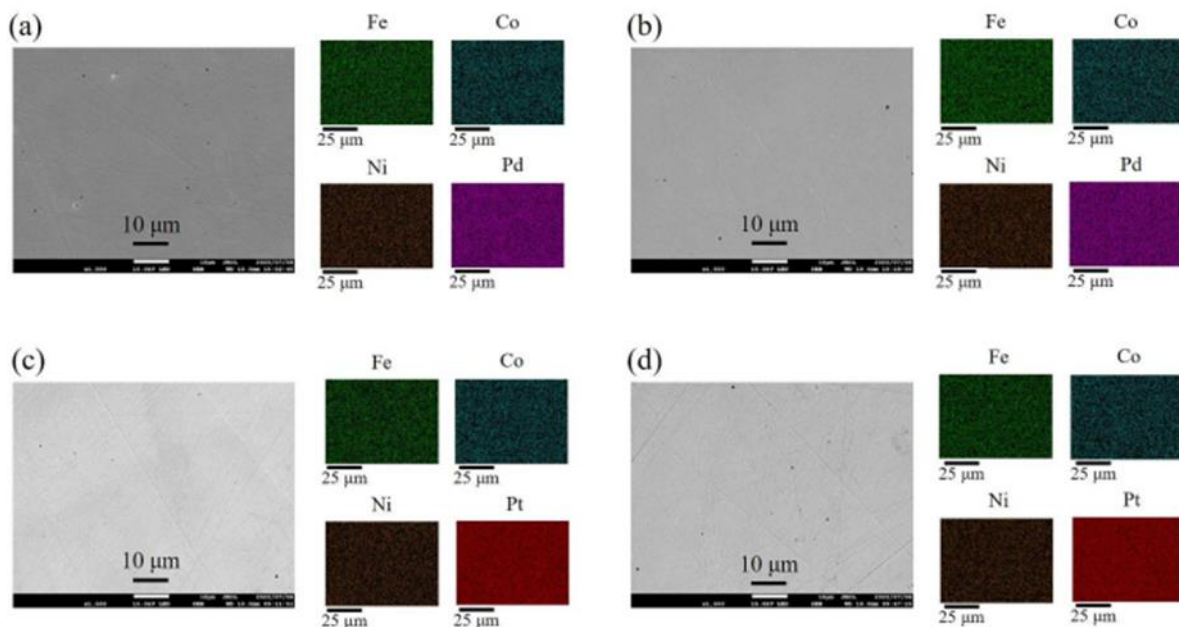


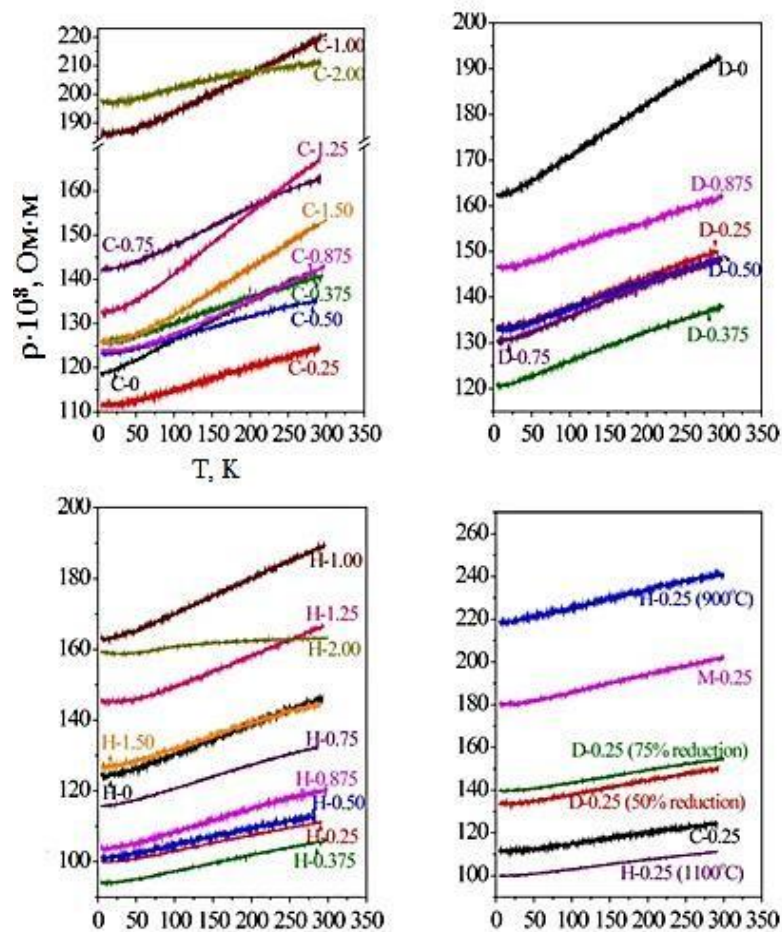
Рис. 3.5 SEM-зображення (а) FeCoNiPd (у литому стані), (б) FeCoNiPd (відпаленому), (в) FeCoNiPt (у литому вигляді) та (д) FeCoNiPt (відпаленому), відповідно. Також показано елементні відображення [22].

У кожному зразку не виявлено слідів домішкової фази, а елементне відображення показує однорідний розподіл елементів. Хімічні склади, оцінені вимірюваннями EDX, добре узгоджуються з ідеальним з 25 ат.% для кожного елемента.

Питомий опір. З огляду на ретельність проведених досліджень щодо температурної залежності сплаву ВЕС $Al_xCoCrFeNi$, важливо відзначити роботу [50]. На рисунку 3.6 наведено основний набір результатів [50], з яких випливає, що при максимальних змінах концентрації x питомий опір лише вдвічі змінюється, в той же час значення температурного коефіцієнта опору (ТКО) зменшується орієнтовно у чотири рази. Особливий вплив структурного стану (початковий стан, після гомогенізації або деформації до 75%) значно менший порівняно з впливом концентрації або температури.

Автори зазначають, що ці особливості пов'язані з різним фазовим складом зразків. Наприклад, у деформованих (D) і гомогенізованих (H) зразках виявлено однофазний стан (ОЦК) лише до $x = 0,30$ Al, тоді як у початкових зразках (C) - до $x = 0,45$ Al. У діапазоні $x = 0,30 - 0,86$ (D) і $x = 0,30 - 0,15$ (H) стабілізується двофазний стан ОЦК+ГЦК, а лише при подальшому збільшенні концентрації до $x = 2,0$ - стабілізується однофазний стан на основі ГЦК решітки. Зразки у початковому стані (C) інтервали стабілізації фаз відбуваються приблизно так само, як і у випадку деформованих зразків. Питомий опір розраховували за наступною формулою:

$$\rho = \sum_{l=1}^n c_l \rho_l + x_i \rho_i + \rho_r \quad (3.4)$$

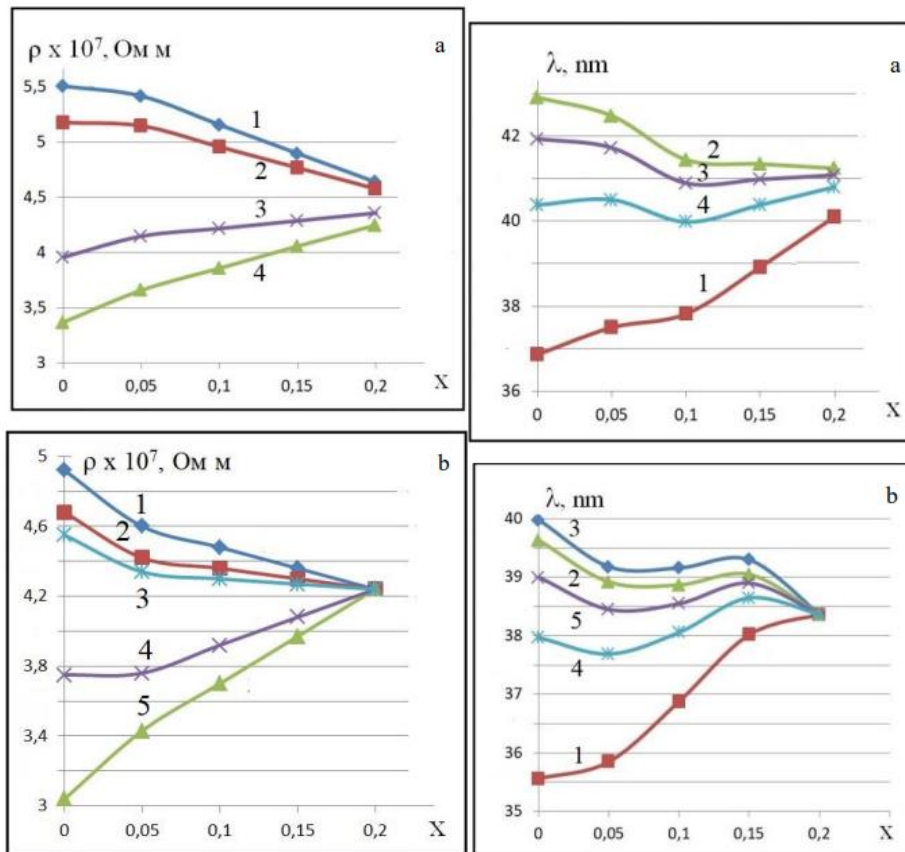


а

б

Рисунок 3.6 – Температурна залежність питомого опору ВЕС $Al_xCoCrFeNi$. Позначення: С – після отримання; Н – після гомонізації; D – після деформації [23]

На рисунку 3.7. показані розраховані дані для сплавів плівкових чотири- та п'ятикомпонентних, які при всіх значеннях x є трьох- або чотирикомпонентними еквіатомними системами. Зауважте, що значення опору добре узгоджуються з такими ж даними для 5-компонентних плівкових сплавів [24].



а

б

Рисунок. 3.7 – Залежність опору ρ (А) і залежність середньої довжини вільного пробігу електронів (СДВП) (б) від концентрації x для 4-компонентних (Б) ВЕС (т.р. з (т.р. $\text{FeCoNi}_{1-x}\text{-Cr}_x$ (52); (т.р. з (т.р. $(\text{FeCoCr})_{1-x}\text{-Ni}_x$ (55); (т.р. з (т.р. $\text{FeNiCr}_{1-x}\text{-Co}_x$ (56); (т.р. з (т.р. $\text{CoNiCr}_{1-x}\text{-Fe}_x$ (57) та для 5-компонентних (б) ВЕС (т.р. з (т.р. $\text{FeCoNiCu}_{1-x}\text{-Cr}_x$ (56); (т.р. з (т.р. $\text{FeCoCrCu}_{1-x}\text{-Ni}_x$ (57); (т.р. з (т.р. $\text{FeCoNiCr}_{1-x}\text{-Cu}_x$ (57); (т.р. з (т.р. $\text{CoNiCrCu}_{1-x}\text{-Fe}_x$ (58) та (т.р. з (т.р. $\text{FeCoNiCr}_{1-x}\text{-Co}_x$) (62) Адаптовано із роботи [25]

До певної міри це може підтвердити правильність нашої гіпотези про адитивність опору плівок однокомпонентних, на підставі яких утворюється високоентропійний сплав (ВЕС). Оскільки це питання для є методологічним, порівняння було здійснено [45] для розрахованих значень та

експериментальних даних для теплового коефіцієнта опору та так званого магнітного коефіцієнта гігантського магніторезистора.

Таким чином були проаналізовані дослідження електронних властивостей плівок високоентропійних сплавів з чотирьох компонентів. Зокрема, обчислені залежності концентрації опору (ρ), середньої довжини вільного пробігу (λ) за умови, що концентрація елемента (x) змінюється в діапазоні від 0.05 до 0.20, а високоентропійний сплав представляє собою розчин змінної концентрації ($1 - x$).

3.3. Використання принципу адитивності при вивченні електронних властивостей високоентропійних матеріалів

У роботі [21] були започатковані дослідження кристалічної структури і електрофізичних властивостей високоентропійних плівкових сплавів на основі Fe, Co, Ni, Cr та Cu. Отримання плівкових зразків здійснювалося шляхом або одночасної конденсації окремих компонент, або пошарової конденсації із наступним термообробленням для гомогенізації фазового складу. У обох випадках основною була ГЦК фаза (параметр $a = 0,360$ нм) із незначною домішкою ОЦК- фази ($a \cong 0,284$ нм). Для проведення порівняння експериментальних результатів стосовно питомого опору (ρ) і термічного коефіцієнту опору (ТКО, β_T) ми скористалися теоретичними співвідношеннями, наведеними у роботі [22]:

$$\rho = \sum_{i=1}^n c_i \rho_i + \rho_r, \quad (3.5)$$

$$\beta_T = \frac{d \ln \rho}{dT} = \frac{\sum_{i=1}^n c_i \rho_i \beta_{Ti}}{\sum_{i=1}^n c_i \rho_i}, \quad (3.6)$$

де ρ_r – залишковий опір, який задовольняє вимозі $\rho_r \ll \rho$; c_i - атомна доля i -го елемента.

Було отримано, що експериментальні дані для β_T ($\beta_T = 3 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) добре відповідають розрахунковим на основі співвідношення (2). Згідно [23] такі значення β_T відповідають середньоентропійним сплавам. Для вирішення задачі про концентраційну залежність питомого опору ми, по-перше, розглянули масивні багатокомпонентні сплави, оскільки в літературі відомі дуже обмежені експериментальні дані для плівкових матеріалів. У той же час отримані результати для масивних сплавів дозволяють узагальнювати їх і на випадок плівкових сплавів. У основі розрахунків було покладене співвідношення із роботи [24] для концентраційної залежності температури Дебая для масивних високоентропійних сплавів (ВЕС).

$$\rho = \frac{1-x}{n-1} \sum_{i=1}^{n-1} \rho_i + x\rho_n. \quad (3.7)$$

Множник $\frac{1-x}{n-1}$ перед знаком суми означає, що нами розглядаються екіатомні сплави, концентрація (атомна доля) яких поступово зменшується при збільшенні концентрації x допіруючого елемента (він позначається індексом n), у якості якого по чергово виступають усі n елементів ВЕС. Було отримано [25] (див. також [20]) максимальне значення ρ для 5-ти компонентного ВЕС, яке реалізується при $Me_n = Cr$ (змінюється від $4,9 \cdot 10^{-7}$ Ом·м при $x = 0$ до $4,2 \cdot 10^{-7}$ Ом·м при $x = 0,2$), а мінімальне значення отримуємо при $Me_n = Co$ (ρ змінюється від $3 \cdot 10^{-7}$ Ом·м при $x = 0$ до $4,2 \cdot 10^{-7}$ Ом·м при $x = 0,2$). При інших допіруючих елементах величина ρ змінюється у межах значень при $Me_n = Cr$ і $Me_n = Co$. Слід відмітити на хорошу кореляцію величин питомого опору і СДВП (рис. 3.7, А і Б)

Таким чином, можна зробити висновок про можливість варіювання величиною ρ і СДВП у ВЕС при використанні різних допіруючих елементів.

ВИСНОВКИ

1. У літературному огляді здійснено аналіз загальних характеристик ВЕС, описано методики отримання високоентропійних сплавів, проведено аналіз електронних та механічних властивостей.

2. Установлено, що для отримання ВЕС у масивному стані ефективними методиками є магнетронне розпилення або дугове плавлення. При конденсації плівкових ВЕС ефективними методиками, запропонованими на кафедрі ЕЗПФ, можуть бути одночасна конденсація усіх компонентів або пошарова конденсація з наступною термообробкою.

3. Було встановлено, що максимальне значення ρ для 5-ти компонентного ВЕС, яке реалізується при $Me_n = Cr$, змінюється від $4,9 \cdot 10^{-7}$ Ом·м при $x = 0$ до $4,2 \cdot 10^{-7}$ Ом·м при $x = 0,2$, а мінімальне значення віксується при $Me_n = Co$ ρ змінюється від $3 \cdot 10^{-7}$ Ом·м при $x = 0$ до $4,2 \cdot 10^{-7}$ Ом·м при $x = 0,2$. При інших допіруючих елементах величина ρ змінюється у межах значень при $Me_n = Cr$ і $Me_n = Co$.

4. Розрахунки питомого опору масивних ВЕСів у залежності від концентрації допіруючого елемента вказують на те, що він може змінюватися в широкому інтервалі; це може бути використано при конструюванні елементів електроніки на основі ВЕС.

5. Багатьма авторами відмічається унікальність механічних властивостей ВЕС, що визначається, в першу чергу, електронними властивостями, а також мікро- та дислокаційною структурою.

ЛІТЕРАТУРНІ ПОСИЛАННЯ

1. Gao MC, Yeh, J.-W., Liaw PK, et al. High-entropy alloys: fundamentals and applications. Switzerland and New York: Springer International Publishing. – 2016. – P.111 – 245.
2. Diao HY, Feng R, Dahmen KA, et al. Fundamental deformation behavior in high-entropy alloys: An overview. *Curr Opin Solid State Mat Sci.* – 2017. – P.17 – 102.
3. Tang Z, Yuan T, Tsai CW, et al. Fatigue behavior of a wrought Al_{0.5}CoCrCuFeNi two-phase high-entropy alloy. *Acta Mater.* – 201. – P.147 – 158.
4. Chen ST, Tang WY, Kuo YF, et al. Microstructure and properties of age-hardenable Al_xCrFe_{1.5}MnNi_{0.5} alloys. *Mat Sci Eng A-Struct.* – 2010. – P.107 – 134.
5. Liu CM, Wang HM, Zhang SQ, et al. Microstructure and oxidation behavior of new refractory high entropy alloys. *J Alloy Compd.* – 2014. – P.75 – 93.
6. Chen YY, Hong UT, Shih HC, et al. Electrochemical kinetics of the high entropy alloys in aqueous environments—a comparison with type 304 stainless steel. *Corros Sci.* – 2005. – P.178 – 198.
7. Zhang Y, Zuo TT, Cheng YQ, et al. High-entropy alloys with high saturation magnetization, electrical resistivity, and malleability. *Sci Rep.* – 2017. – P.117 – 178.
8. Pickering EJ, Jones NG. High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects. *Int Mater Rev.* – 2016. – P.183 – 202.
9. Tsai M-H. Physical properties of high entropy alloys. *Entropy.* – 2013. – P.153 – 185.
10. Tsai M-H, Yeh J-W. High-entropy alloys: a critical review. *Mater Res Lett.* – 2014. – P.74 – 89.

11. Shi Y, Yang B, Liaw PK. Corrosion-resistant high-entropy alloys: a review. *Metals*. – 2017. – P.84 – 99.
12. Braic M, Braic V, Vladescu A, et al. Solid solution or amorphous phase formation in TiZr-based ternary to quinary multi-principal-element films. *Prog Nat Sci*. – 2014. – P.64 – 78.
13. An Z, Jia H, Wu Y, et al. Solid-solution CrCoCuFeNi high-entropy alloy thin films synthesized by sputter deposition. *Mater Res Lett*. – 2015. – P.98 – 114.
14. Ji X, Duan H, Zhang H, et al. Slurry erosion resistance of laser clad NiCoCrFeAl₃ high-entropy alloy coatings. *Tribol T*. – 2015. – P.114 – 174.
15. Zhang H, Wu W, He Y, et al. Formation of core-shell structure in high entropy alloy coating by laser cladding. *Appl Surf Sci*. – 2016. – P.78 – 104.
16. Das, A. K., Kilty, H .P., et al., Dropwise condensation of steam on horizontal corrugated tubes using an organic self-assembled monolayer coating. *J. Enhanc. Heat Transf.* 7(2), – 2000. – P.19 – 57.
17. Daniel, S., Chaudhury, M.K., Chen, J.C., Fast drop movements resulting from the phase change on a gradient surface. *Science* – 2001. – P.111 – 245.
18. Ma, X., Rose, J.R., Xu, D., Lin, J., Wang, B., Advanced in dropwise condensation heat transfer: Chinese research. *Chem. Eng. J.* – 2000. – P.82 – 145.
19. Renken, K. J. and Raich, M. R., Forced convection steam condensation experiments within thin porous coatings. *Int. J. Heat Mass* – 2016. – P.111 – 245.
20. Krytskyi V.V., Rylova A.K., Shumakova N.I. Supervisor: Prof. Protsenko I.Yu. Using the additivity principle in the study of electronic properties of high-entropy materials. *ФЕЕ ::2024 МАТЕРІАЛІИ та програма міжнародної наукової конференції молодих вчених (Суми, 22–26 квітня 2024 року)* С.- 95-96.
21. Vorobiov S.I., Kondrakhova D.M., Nepijko S.A., Poduremne D.V., Shumakova N.I., Protsenko I.Yu. Crystalline Structure, Electrophysical and Magnetoresistive Properties of High Entropy Film Alloys // *J.Nano- Electron. Phys.* – 2016. – V.8, №3. – P.03026 (5pp).

22. Vasyukhno M.V., Klochok V.S., Shumakova N.I., Rylova A.K., Protsenko I.Yu. Thermo-and magnetoresistive properties of multicomponent film materials based on magnetic and non-magnetic metals // 2021 IEEE p. IDNUM-1. 11 th International Conference on Nanomaterials Applications & Properties '2021, Ukraine.

23. L.V. Odnodvoretz, I.Yu. Protsenko, Y.M. Shabelnyk, N.I. Shumakova, Correlation between the entropy degree and properties of multi-component (high-entropy) film materials, J. Nano- Electron. Phys. 12 (2) (2020) 02014.

24. Protsenko I. Yu. , Odnodvoretz L. V., Shumakova N. I., Protsenko S. I., Shabelnyk, Yu. M. A method of predicting the physical properties of multicomponent materials // Eur. Phys. J. Plus (2024) 139:252.

25. Проценко І.Ю., Однодворець Л.В., Шумакова Н.І Васюхно М.В., Рилова А.К. Concentration effects in the electronic properties of high-entropy film alloys Journal of Nano- and Electronic. – 2022. – V.14(4). – P.04021-1 – 04021-4.