

## СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ НИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА TiHfZrVNb

С.В. Константинов, Ф.Ф. Комаров

Научно-исследовательское учреждение «Институт прикладных физических проблем имени А.Н. Севченко» Белорусского государственного университета,  
г. Минск, Республика Беларусь

*Рассмотрен и проанализирован новый класс материалов – высокоэнтروпийные сплавы и покрытия на их основе. Приведено теоретическое обоснование актуальности их разработки и создания. Проведен теоретический расчет параметров высокоэнтропийного сплава TiHfZrVNb. Исследованы структурно-фазовые характеристики и морфология сформированного на основе данного сплава наноструктурированного покрытия (TiHfZrVNb)N. Теоретическая модель, предложенная для анализа характеристик однофазных высокоэнтропийных сплавов и покрытий на их основе подтверждена экспериментально.*

**Ключевые слова:** высокоэнтропийный сплав TiHfZrVNb, наноструктурированное покрытие (TiHfZrVNb)N, структура, фазовый состав, морфология

## STRUCTURAL-PHASE STATE OF NANOSTRUCTURED NITRIDE COATINGS BASED ON THE HIGHLY ENTROPY ALLOY TiHfZrVNb

S.V. Konstantinov, F.F. Komarov

A.N. Sevchenko Institute of Applied Physical Problems of Belarusian State University  
Minks, Republic of Belarus

*A new class of materials – high-entropy alloys and coatings based on them – is considered and analyzed. Theoretical substantiations of the urgency of their development and creation are given. A theoretical calculation of the parameters of the high-entropy alloy TiHfZrVNb was carried out. The structural-phase characteristics and morphology of the nanostructured coating (TiHfZrVNb) N formed on the basis of this alloy are studied. The theoretical model proposed for analyzing the characteristics of single-phase high-entropy alloys and coatings based on them has been confirmed experimentally.*

**Keywords:** high-entropy alloy TiHfZrVNb, nanostructured coating (TiHfZrVNb) N, structure, phase composition, morphology

**E-mail:** mymail3000@tut.by komarovF@bsu.by

## Введение. Литературный обзор

Высокоэнтропийными являются сплавы, состоящие из 5 и более элементов с примерно равными концентрациями около 5–35 ат. %. Такое определение было дано впервые в 2004 году Йехом (Yeh) и др. [1]. Традиционные сплавы обычно состоят из основного элемента и легирующих, каждый из которых по отдельности изменяет структурные характеристики материала для достижения нужных эксплуатационных свойств. В такой парадигме было разработано многообразие сталей, сплавов алюминия, титана, никеля и прочих. При разработке концепции высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) ученые руководствовались термодинамическими характеристиками сплава как замкнутой системы и влиянием этих характеристик на структуру и эксплуатационные свойства сплавов. В частности, речь идет об энтропии смешения  $\Delta S_{\text{mix}}$  и энтальпии смешения  $\Delta H_{\text{mix}}$  [2]. В соответствии с уравнением Больцмана энтропия определяется как

$$S = k \cdot \ln w, \quad (1)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана равная  $1,38 \cdot 10^{-23}$  Дж·К<sup>-1</sup>,

$w$  — число равновесных микросостояний, посредством которых возможна реализация макросостояния.

Изменение энтропии системы при формировании твердого раствора из  $n$  элементов с долей  $X_i$  каждого элемента будет равно

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \cdot \sum_{i=1} X_i \ln X_i. \quad (2)$$

Уравнение (2) можно представить в виде ряда

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \left( \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \dots + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} \right) = -R \ln \frac{1}{n} = R \ln n, \quad (3)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная равная 8,314 Дж/моль·К [3].

Для пятиэлементного сплава с равными долями элементов  $\Delta S_{\text{mix}} = 1,61R$ , как это показано в табл. 1.

Исследователями по данной тематике было принято соглашение обозначать традиционные сплавы как низкоэнтропийные, если  $\Delta S_{\text{mix}} \leq R$ , среднеэнтропийные, когда  $1,5R \geq \Delta S_{\text{mix}} \geq R$ . Высокоэнтропийными принято обозначать сплавы при условии, что  $\Delta S_{\text{mix}} \geq 1,5R$  [3].

Табл. 1

**Энтропия смешения  $\Delta S_{\text{mix}}$  в сплавах, включающих от 1 до 10 элементов с равными их долями [3]**

Число элементов	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\Delta S_{\text{mix}}$	0	0,69R	1,1R	1,39R	1,61R	1,79R	1,95R	2,08R	2,2R	2,3R

Важнейшим параметром при образовании твердого раствора является свободная энергия Гиббса

$$G = \Delta H_{\text{mix}} - T \Delta S_{\text{mix}}, \quad (4)$$

где  $G$  — разность свободных энергий жидкого расплава и затвердевшей фазы,

$\Delta H_{\text{mix}}$  — энтальпия смешения,

$\Delta S_{\text{mix}}$  — энтропия смешения,

$T$  — температура.

Если среди всех возможных состояний фаза твердого раствора имеет минимальную свободную энергию, то наиболее вероятно образование именно твердого раствора как единственной фазы системы. Из уравнений (2) и (3) следует, что при увеличении числа элементов в сплаве энтропия смешения изменяется по логарифмическому закону, как это изображено на рис. 1.

При высокой энтропии смешения наиболее вероятно образование одной фазы неупорядоченного твердого раствора либо с ОЦК, либо с ГЦК решеткой, иных типов кристаллических решеток пока получить не удалось. При высокой отрицательной энтальпии смешения возможно образование сложной многофазной структуры с выделениями интерметаллидов и упорядоченных фаз при кристаллизации расплава [4].

Однако влияние энтальпии смешения не так однозначно: при её высоком положительном значении меньше степень смешения, что приводит к сегрегации элементов в сплаве. Лишь нулевое или малое значение энтальпии смешения способствует случайному распределению атомов в узлах кристаллической решетки и формированию неупорядоченного твердого раствора [5].

Кроме рассмотренных термодинамических параметров важную роль в формировании структуры высокоэнтропийных сплавов играет концентрация валентных электронов, обозначаемая в литературе  $VEC$ , и соотношения атомных радиусов элементов в сплаве —  $\delta$  [6–8].

Исследователи выделяют 4 основные особенности ВЭС [3–5]:

- 1) высокая энтропия смешения;
- 2) искажение кристаллической решетки;
- 3) замедленная диффузия;
- 4) эффект перемешивания.

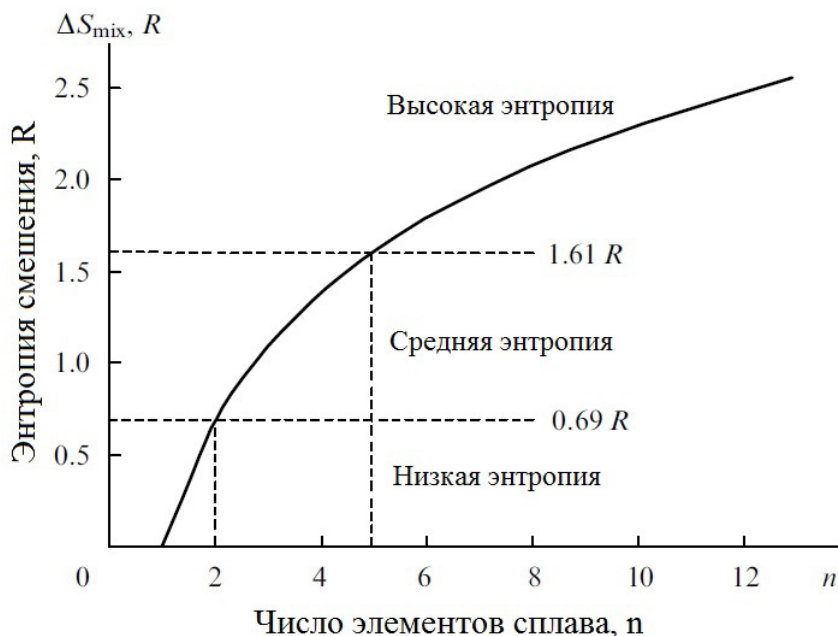


Рис. 1. Зависимость энтропии смешения сплава от числа составляющих элементов [5, 7]

Из уравнения (4) следует, что при увеличении энтропии  $\Delta S_{\text{mix}}$  уменьшается свободная энергия  $G$ , следовательно, стабилизируется фаза формирующегося при кристаллизации из расплава твердого раствора.

Энтальпию смешения можно рассчитать по формуле Миедемы [8]

$$\Delta H_{mix} = \sum \Omega_{ij} c_i c_j, \quad (5)$$

где  $\Omega_{ij}$  — параметр взаимодействия между  $i$ -ым и  $j$ -ым элементом в растворе,  $c_i, c_j$  — концентрации  $i$ -ого и  $j$ -ого элементов в растворе.

Высокая энтропия смешения стабилизирует фазу неупорядоченного твердого раствора, как это обсуждалось выше. Экспериментально установлено, что ВЭС, как правило, формируют одну фазу с ОЦК или ГЦК решеткой. Вследствие замещения атомов с различными атомными радиусами наблюдается сильное искажение кристаллической решетки сплава, как это представлено на рис. 2.

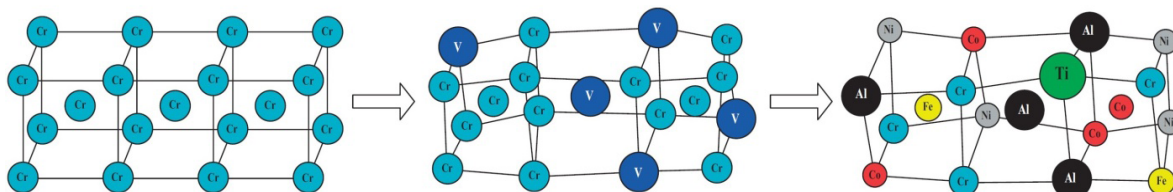


Рис. 2. Схематическое изображение формирования твердого раствора с ОЦК решеткой ВЭС  $\text{AlCoCrFeNiTi}_{0,5}$  [9]

Эффект искажения кристаллической решетки был экспериментально доказан по уменьшению интенсивности рефлексов дифракции рентгеновских лучей [4, 5]. Данный эффект повышает предел прочности и твердость ВЭС по сравнению с традиционными сплавами. Каждый атом в ВЭС равновероятно может занять узел кристаллической решетки. Ввиду этого потенциальная энергия между узлами кристаллической решетки изменяется. Данные флуктуации значительно влияют на кинетику диффузии, увеличивают энергию её активации и, следовательно, замедляют диффузию, как это было показано в [10, 11]. Установлено, что коэффициент диффузии атомов железа увеличивается в ряду материалов: ВЭС < нержавеющая сталь марки 12Х18Н10Т < армко Fe [5].

Низкое значение коэффициента диффузии элементов вызывает проявление целого ряда специфических свойств ВЭС: медленный рост зерен и возможность получения наноструктуры в массиве материала, повышенная прочность при температуре до  $0,7-0,8 T_{пл}$ , стойкость к высокотемпературному окислению [3].

В ВЭС возможно формирование также и многофазных структур. При этом чаще всего формируются интерметаллидные соединения, упрочняющие структуру или изменяющие поведение сплавов при циклических нагрузках, окислении и прочих воздействиях. В этом заключается эффект перемешивания [12].

Существуют и применяются на практике различные методы получения ВЭС: литье, механическое легирование порошков, вакуумно-дуговой переплав, индукционный переплав, лазерная наплавка, метод направленной кристаллизации из расплава [3–5].

По литературным данным отмечено, что ВЭС с ОЦК решеткой, как правило, обладают высокой прочностью, твердостью и низкой пластичностью, в то время как ВЭС с ГЦК решеткой обладают более низкой прочностью и высокой пластичностью [13]. К примеру, сплав  $\text{FeCoNiCrCuTiMoAlSiB}_{0,5}$  обладает твердостью 11,2 ГПа и модулем упругости 187,1 ГПа. Твердость его снижается после отжига при 900 °С только на 12 %. Было показано, что ВЭС обладают значительно большей (в 2–3 раза выше) усталостной прочностью по сравнению со сталями и другими конструкционными сплавами [5].

Кроме этого, было установлено, что ВЭС не имеют температурного порога хладноломкости, как стали и поэтому могут использоваться при любых отрицательных температурах. При пониженных температурах, вплоть до температуры жидкого гелия,

равной 4,2 °С, наблюдается повышение пределов прочности и текучести. Многие исследователи наблюдали переход ВЭС в сверхпластичное состояние [4]. Интерес исследователей привлекают также магнитные, электрические и термические свойства ВЭС [14].

Расширяя концепцию получения и использования материалов с высокой энтропией, были предложены нитридные покрытия на основе высокоэнтропийных сплавов [15]. Для получения таких покрытий применяют PVD (physical vapor deposition) методы вакуумно-дугового осаждения и реактивного магнетронного напыления (PMH) с использованием мишеней из ВЭС.

Покрытия (AlCrTaTiZr)N, (TiVCrZrY)N [15], сформированные методом PMH, состояли из одной фазы ГЦК твердого раствора и обладали микротвердостью 32 ГПа и 17,5 ГПа, соответственно. Нанесение указанных покрытий производилось без подогрева подложки и без прикладывания потенциала смещения к подложке. Покрытия (AlCrTaTiZr)N [16], (AlCrNbSiTiV)N [17], (AlMoNbSiTaTiVZr)N<sub>x</sub> [18] также нанесенные методом PMH, но с приложенным потенциалом смещения на подложке и её подогревом, состояли только из одной фазы твердого раствора с ГЦК решеткой. Нанесение производилось с подогревом подложки в диапазоне температур 100–500 °С и с потенциалом смещения на подложке –100 В. Значения микротвердости их составили 35 ГПа, 41 ГПа и 37 ГПа, соответственно.

Установлено, что, как и в случае нитридных покрытий на основе переходных металлов, покрытия на основе высокоэнтропийных сплавов обладают однофазной наноструктурой. При повышении температуры подложки, увеличении давления азота в процессе нанесения и приложении отрицательного потенциала смещения к подложке формируется более плотная структура, морфология перестраивается из столбчатой в равноосную.

В [19] было изучено влияние температуры подложки на структуру и механические свойства покрытия (TiVCrZrHf)N. Обнаружено формирование однофазной структуры с ГЦК решеткой и размером кристаллитов 8–11 нм. При комнатной температуре наблюдалась столбчатая морфология, которая переходила в равноосную при повышении температуры до 250–350 °С. При температуре 450 °С наблюдалось формирование двухслойной структуры: нижний слой покрытия был в аморфном состоянии, а верхний представлял собой равноосные кристаллиты, объединенные в плотные колонки. Структура покрытия (TiVCrZrHf)N показана на рис. 3. При повышении температуры нанесения от комнатной до 450 °С микротвердость и модуль упругости покрытия (TiVCrZrHf)N возрастали от 30 ГПа до 48 ГПа и от 290 ГПа до 316 ГПа, соответственно.

### Теоретический расчет параметров высокоэнтропийного сплава TiHfZrVNb

При формировании однофазных нитридных покрытий на основе высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) чрезвычайно важным является знание специфических параметров мишеней из ВЭС. Как указывается в литературе [3], расчет термодинамических характеристик и соотношений физических свойств элементов ВЭС позволяет с высокой точностью предсказать фазовый состав, стабильность и тип кристаллической решетки сплава.

Как указывалось выше, энтропия смешения, исходя из уравнения Больцмана, описывается выражением

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i, \quad (6)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $c_i$  — концентрация  $i$ -ого элемента сплава.

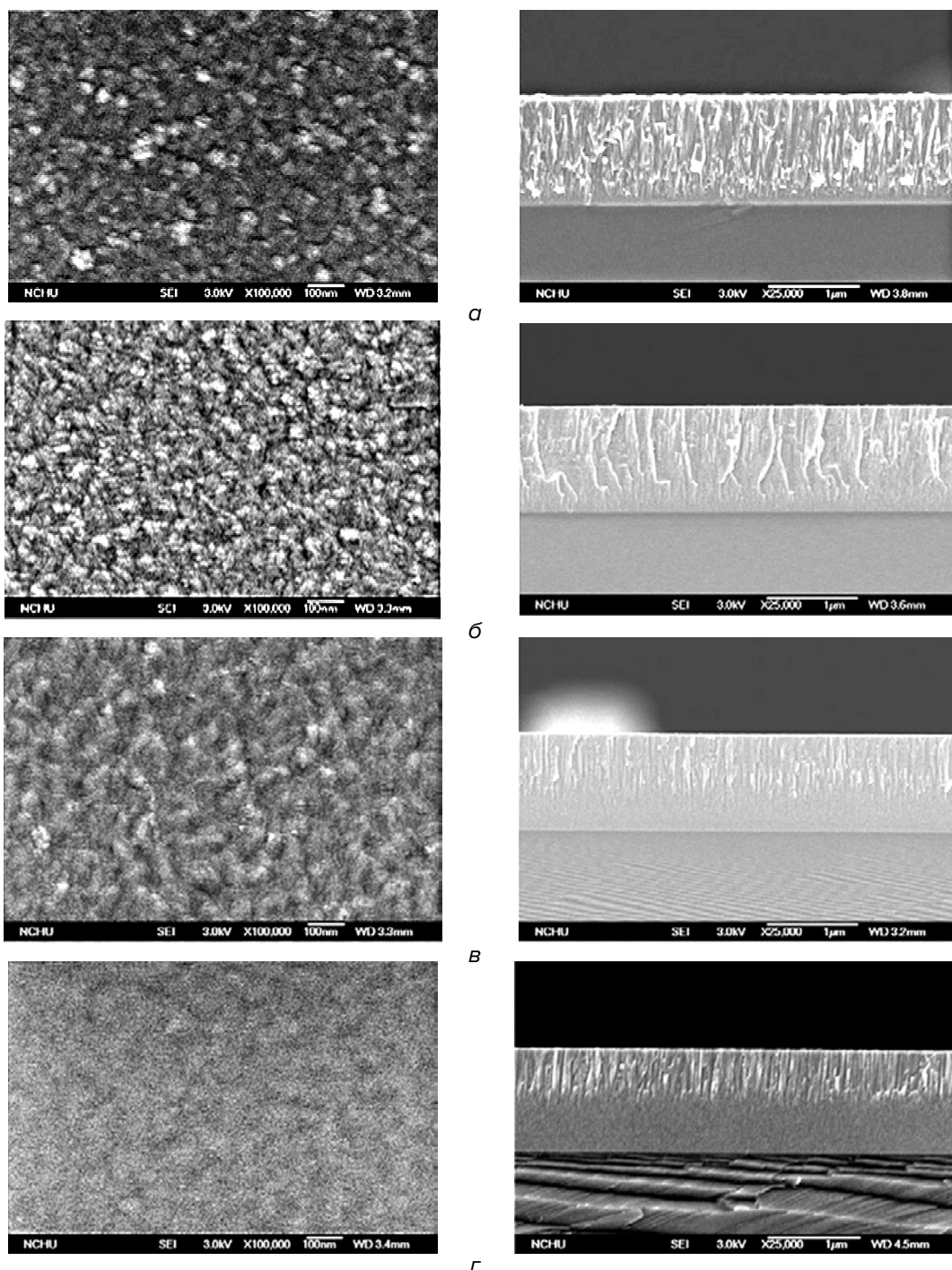


Рис. 3. Микрофотографии поверхности и поперечного сечения покрытий (TiVCrZrHf)N, полученных при различных температурах подложки [19]. Температура подложки: а — комнатная; б — 250 °С; в — 350 °С; г — 450 °С

Увеличение энтропии смешения приводит к уменьшению свободной энергии Гиббса сплава и, следовательно, к увеличению стабильности твердого раствора, в соответствии с уравнением Гиббса

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}, \quad (7)$$

где  $\Delta G_{mix}$  — потенциал Гиббса,  $\Delta H_{mix}$  — энтальпия смешения,  $T$  — температура.

Исходя из литературных данных,  $\Delta S_{\text{mix}}$  для ВЭС обычно находится в диапазоне 12–19 Дж/моль·К. Благодаря высокой конфигурационной энтропии смешения, ВЭС, как правило, являются твердыми растворами с ГЦК или ОЦК кристаллическими решетками. Однако, чтобы избежать появления иных фаз таких как интерметаллиды, фазы Лавеса, аморфные фазы и прочие была разработана теория  $\Omega$ -параметра [6].  $\Omega$ -параметр определяется выражением

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{\text{mix}}}{|\Delta H_{\text{mix}}|}, \quad (8)$$

где  $T_m$  — температура плавления сплава, которую можно определить выражением

$$T_m = \sum_{i=1}^n c_i (T_m)_i, \quad (9)$$

где  $(T_m)_i$  — температуры плавления каждого элемента сплава.

Энтальпия смешения сплава ( $\Delta H_{\text{mix}}$ ) определяется по формуле

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i=1, j \neq i}^n \Omega_{ij} c_i c_j, \quad (10)$$

где параметр  $\Omega_{ij}$  каждой пары элементов сплава вычисляется в соответствии с выражением

$$\Omega_{ij} = 4 \Delta H_{\text{mix}}^{AB}, \quad (11)$$

где  $\Delta H_{\text{mix}}^{AB}$  — энтальпия смешения бинарного сплава АВ. Данный параметр можно рассчитать по формулам и модели Миедемы [8].

Также важным параметром для формирования ВЭС является параметр  $\delta$ , определяющий различие элементов сплава по атомным радиусам [4]. Он описывается выражением

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2}, \quad (12)$$

где  $r_i$  — атомный радиус  $i$ -ого элемента сплава.  $\bar{r}$  представляется выражением

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i. \quad (13)$$

В соответствии с [3–5] ВЭС способны формировать твердые растворы без интерметаллидов и аморфной фазы при  $\Omega \geq 1,1$  и  $\delta \leq 6,6$ . При выполнении условий  $-15$  кДж/моль  $< \Delta H_{\text{mix}} < 5$  кДж/моль и  $\delta \leq 4,6$  формируется неупорядоченный твердый раствор.

Еще одним важным параметром в определении фазовой стабильности и фазового состава ВЭС является концентрация валентных электронов (VEC) [3–5]. VEC определяется выражением

$$\text{VEC} = \sum_{i=1}^n c_i (\text{VEC})_i, \quad (14)$$

где  $(\text{VEC})_i$  — концентрация валентных электронов  $i$ -ого элемента.

Как указывается в [3], при  $\text{VEC} \geq 8$  в сплаве формируется одна ГЦК фаза, при  $6,87 \leq \text{VEC} \leq 8$  в сплаве присутствует смесь ГЦК и ОЦК фаз, при  $\text{VEC} < 6,87$  в сплаве присутствует только одна фаза с ОЦК решеткой.

На основании приведенной теории нами были рассчитаны параметры  $\Delta H_{\text{mix}}$ ,  $\Delta S_{\text{mix}}$ ,  $\delta$ , VEC,  $\Omega$  ВЭС TiHfZrVNb пяти различных составов, указанных в табл. 2. В данной табли-

це указаны элементные составы исходных мишеней, использованных для нанесения покрытий (TiHfZrVNb)N. В табл. 3 указаны атомные радиусы и концентрации валентных электронов элементов сплава TiHfZrVNb. В табл. 4 приведены величины энтальпии смешения бинарных сплавов элементов ВЭС TiHfZrVNb, полученные в расчетах по модели Миедемы [20]. В табл. 5 приведены рассчитанные величины параметров  $\Delta H_{mix}$ ,  $\Delta S_{mix}$ ,  $\delta$ , VEC,  $\Omega$  сплавов TiHfZrVNb различного состава.

**Табл. 2**

**Элементные составы мишеней из сплава TiHfZrVNb**

Образец	Концентрация элементов, ат. %				
	Ti	Hf	Zr	V	Nb
1	32,71	22,14	16,07	11,62	17,46
2	51,77	14	11,66	9,66	12,91
3	31,92	16,85	22,5	5,23	23,5
4	31,47	10,84	26,77	3,56	27,36
5	31,47	6,94	28,98	2,56	30,05

**Табл. 3**

**Атомные радиусы и концентрации валентных электронов (VEC) элементов сплава TiHfZrVNb [21]**

Элемент	Ti	Hf	Zr	V	Nb
Атомный радиус, нм	0,147	0,158	0,16	0,134	0,146
VEC	4	4	4	5	5

**Табл. 4**

**Величины  $\Delta H_{mix}^{AB}$ , рассчитанные по модели Миедемы [20]**

Элемент	Энтропия смешения элементов $\Delta H_{mix}^{AB}$ , кДж/моль			
	Hf	Zr	V	Nb
Ti	0	0	-2	2
Hf	-	0	-2	4
Zr	-	-	-	4
V	-	-	-	-1
Nb	-	-	-	-

По результатам проведенных расчетов следует, что сплав TiHfZrVNb указанных в табл. 2 составов действительно является высокоэнтропийным по критерию, указанному в работах [3–5]. Также выполняются условия  $\Omega \geq 1,1$  при  $\delta \leq 6,6$  и  $-15$  кДж/моль  $< \Delta H_{mix} < 5$  кДж/моль, указанные в этих работах, необходимые для формирования неупорядоченного твердого раствора без интерметаллидных и аморфных фаз. Как видно из табл. 5, для всех составов сплава TiHfZrVNb VEC < 6,87, что указывает на то, что в сплаве будет присутствовать только одна фаза с ОЦК кристаллической решеткой. На основании анализа литературных данных [1–20] и проведенных расчетов можно предположить, что при нанесении нитридных покрытий с использованием мишеней из ВЭС TiHfZrVNb с ОЦК решеткой будет формироваться также однофазная структура с ГЦК кристаллической решеткой.



Табл. 5

Величины параметров  $\Delta H_{\text{mix}}$ ,  $\Delta S_{\text{mix}}$ ,  $\delta$ , VEC,  $\Omega$  сплавов TiHfZrVNb различного состава

Сплав	$\Delta H_{\text{mix}}$ , кДж/моль	$\Delta S_{\text{mix}}$ , Дж/моль·К	$\delta$	VEC	$\Omega$
1	0,33	12,87	5,41	4,29	88,07
2	0,18	11,28	4,77	4,23	135,48
3	1,32	12,43	4,8	4,29	21,42
4	1,79	11,9	4,64	4,31	15,13
5	2,09	11,33	4,53	4,33	12,34

### Экспериментальные результаты и их обсуждения

Покрyтия (TiHfZrVNb)N были нанесены методом сепарируемого вакуумно-дугового осаждения (СВДО) с различным потенциалом смещения на подложке  $U_b$  и при различном парциальном давлении азота  $P$  в вакуумной камере [22]. Структура покрытий исследовалась методом рентгеноструктурного и фазового анализа на установке ДРОН-3 с фокусировкой по Брэггу-Брентано [23]. Морфология покрытий исследовалась методом сканирующей электронной микроскопии на электронном микроскопе Hitachi SU3400, ускоряющая электроны разность потенциалов была равна 15 кВ [22].

На рис. 4 представлены рентгеновские дифрактограммы от покрытий (TiHfZrVNb)N. Цифрами приведены номера образцов, указанные в табл. 2.

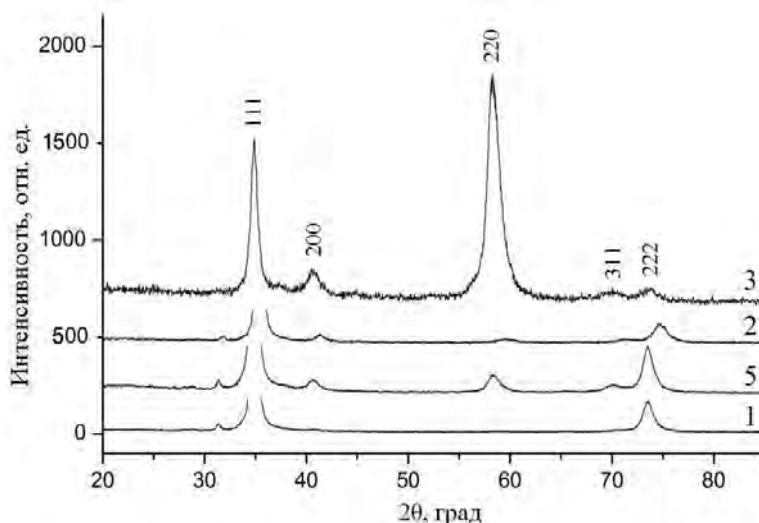


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы от покрытий (TiHfZrVNb)N

Были зарегистрированы дифракционные рефлексы от следующих плоскостей: (111), (200), (220), (311), (222). Установлено, что в покрытиях (TiHfZrVNb)N присутствует одна фаза с ГЦК решёткой. Данная фаза представляет собой твёрдый раствор замещения на базе нитридов металлов IV, V групп таблицы Д.И. Менделеева с решёткой типа NaCl [24]. Металлы Ti, Hf, Zr, V, Nb замещают друг друга в металлической подрешётке, азот внедряется в октаэдрические поры кристаллической решётки, образуя подрешётку, смещённую относительно подрешётки металла на половину периода в направлении пространственной диагонали куба, так что узел  $[[0\ 0\ 0]]$  азотной ячейки совпадает с узлом  $[[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]]$  металлической ячейки. Параметр решётки варьируется в диапазоне 0.4362–0.4435 нм в зависимости от элементного состава покрытий, как

это указано в табл. 2. Различные положения пиков на дифрактограммах объясняются различным периодом кристаллической решётки покрытий с различным элементарным составом – атомы Hf, Nb, Zr увеличивают параметр решетки, атомы Ti, V – уменьшают его [22, 23]. Для сравнения, при исследовании высокоэнтропийных сплавов (TiHfZrVNb) было установлено формирование ОЦК решётки с преимущественной ориентацией кристаллитов (110) [25]. Как отмечают исследователи данного типа сплавов, при создании нитридных покрытий из ВЭС формируется только ГЦК решетка [3, 5]. При этом все металлические элементы, составляющие покрытие, находятся в фазе твердого раствора [4].

Из рентгеновских дифрактограмм следует, что максимальной интенсивностью обладает рефлекс от плоскости (111) в образцах 1, 2 и 5, а у образца 3 максимальная интенсивность рефлекса от плоскости (220). Объясняется это преимущественной ориентацией кристаллитов покрытия. Движущей силой ориентации кристаллитов является минимум свободной энергии системы. Наименьшей поверхностной энергией в ГЦК решётке обладают плоскости с ориентацией (200), наименьшей энергией упругой деформации обладают плоскости (111) [26]. Из этого следует, что преимущественная ориентация кристаллитов в наносимом покрытии формируется под воздействием термодинамической движущей силы, имеющей конечную цель достижения минимума свободной энергии. В зависимости от конкретного состава наносимого покрытия изменяется кинетика нанесения и изменяется преимущественная ориентация кристаллитов – в образцах покрытий (TiHfZrVNb)N номер 1, 2, 5 – 111, в образце 3, у которого сумма концентраций тяжелых элементов Zr, Nb, Hf максимальна – 220.

Уширение дифракционных максимумов свидетельствует о наноструктурированности покрытий. Рассчитанный по формуле Селякова-Шеррера [27] размер кристаллитов покрытий составил величину 240–250 нм. Однако установлено, что кристаллиты покрытия имеют развитую внутреннюю субструктуру, со средним размером блоков мозаики 30–50 нм. Наличие такой субструктуры покрытий из ВЭС в кристаллитах субмикронного размера отмечали также авторы работ [4, 5].

На рис. 5 показаны микрофотографии поверхностей покрытий (TiHfZrVNb)N с различным составом, полученные методом СЭМ.

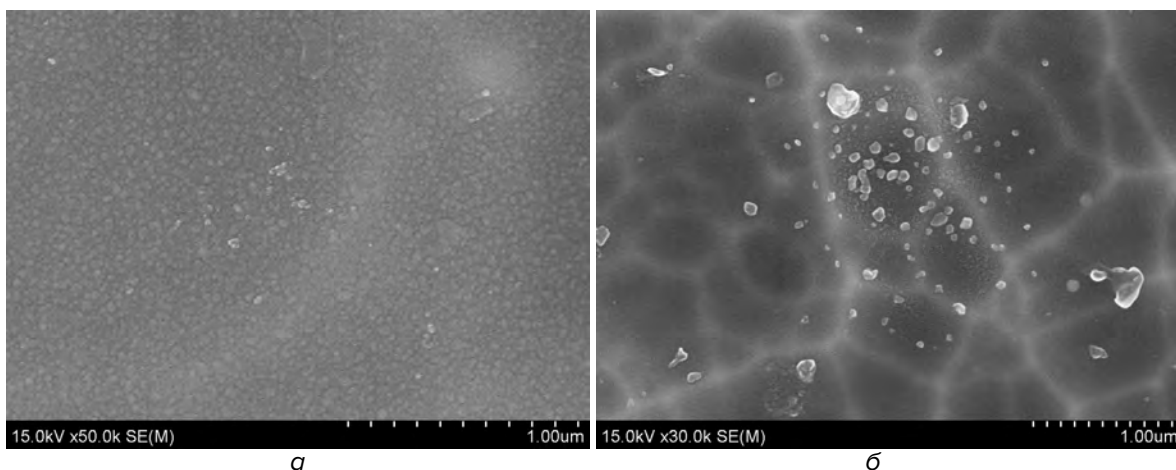


Рис. 5. Микрофотографии СЭМ поверхностей покрытий (TiHfZrVNb)N с различным составом:  
а – образец 1, б – образец 2

По результатам СЭМ установлено, что покрытия имеют однородную структуру с небольшими включениями капельной фракции, на уровне 3–15 % площади поверхно-

сти. Плёнки покрытий сплошные, без разрывов. На микрофотографиях поверхностей чётко различимы отдельные кристаллиты покрытий. Наличие небольшого количества капельной фракции объясняется особенностями применённого метода нанесения покрытия — СВДО. Как известно из литературы [28], магнитная сепарация ионного потока позволяет значительно уменьшить площадь поверхности покрытия, занимаемую капельной фракцией, то есть значительно снизить долю капель в потоке осаждаемого материала.

Установлена различная концентрация капельной фракции на поверхности, равная 10–15 % площади поверхности при напряжении смещения –50 В и 3–5 % при напряжении смещения –110 В. Повышение напряжения смещения, подаваемого на подложку во время нанесения покрытий, позволяет снизить долю капельной фракции за счёт увеличения энергии налетающих ионов материала, которые частично распыляют микрокапли, попавшие на подложку. Эффект распыления плёнки осаждаемого покрытия потоком налетающих ионов известен в литературе [29]. Однако связи между энергией налетающих частиц и концентрацией капельной фракции на поверхности ранее установлено не было.

Обнаружено узкое распределение по размерам кристаллитов покрытия (TiHfZrVNb)N, разброс был небольшим на уровне 10–20 % от средней величины. Установлено, что увеличение напряжения смещения, подаваемого на подложку во время нанесения покрытия с –50 В до –110 В, способствует измельчению кристаллитов формируемой плёнки покрытия с 240–250 нм до 40–50 нм, соответственно, то есть в 5–6 раз. Аналогичный эффект уменьшения размера кристаллитов при увеличении напряжения смещения, подаваемого на подложку, наблюдали авторы [30]. Кроме того, авторы работы [31] сообщали об эффекте увеличения периода кристаллической решетки структуры покрытия TiAlN с 0,418 нм до 0,422 нм при повышении напряжения смещения от 0 до 250 В. Этот факт объясняется конкуренцией процессов зародышеобразования и роста зародышей плёнки покрытия во время нанесения. Одним из лимитирующих факторов скорости зародышеобразования является адсорбция материала на подложке [32]. Движущим фактором роста зародышей является диффузионная подвижность атомов материала осаждаемой плёнки, определяемая температурой процесса нанесения [33]. Из этого следует, что при одной и той же температуре нанесения зародыши покрытия будут образовываться более интенсивно в случае большей энергии налетающих ионов материала, что и наблюдается на практике, вследствие чего формируется нанокристаллическая пленка с меньшим размером кристаллитов.

### **Заключение**

Таким образом, высокоэнтропийные сплавы являются принципиально новым классом материалов с уникальным комплексом физико-химических и механических свойств. Они способны проявлять сверхпластичность, повышенную прочность при высоких и низких температурах, повышенную усталостную прочность, повышенную жаропрочность, не имеют порога хладноломкости, обладают большей прочностью и микротвердостью по сравнению с традиционными сплавами сталей, алюминия, титана. Нитридные и карбонитридные покрытия на основе высокоэнтропийных сплавов, формируемые PVD методами, имеют однофазную наноструктуру, обладают повышенной микротвердостью, износостойкостью, жаростойкостью и жаропрочностью. Изучение и разработка данного уникального класса материалов и установление точных закономерностей влияния состава и параметров нанесения на конечные свойства является актуальной и весьма перспективной задачей современной физики твердого тела и материаловедения.

Установлено, что высокая энтропия системы (TiHfZrVNb)N стабилизирует формирование однофазной системы в виде неупорядоченного твёрдого раствора с ГЦК решеткой и предотвращает формирование интерметаллических соединений в процессе кристаллизации покрытия. Покрытия имеют структуру с размером кристаллитов 240–250 нм и со средним размером блоков мозаики 30–50 нм. Установлено, что увеличение напряжения смещения, подаваемого на подложку во время нанесения покрытия с –50 В до –110 В, приводит к измельчению кристаллитов формируемой плёнки покрытия с 240–250 нм до 40–50 нм.

Таким образом, теоретическая модель, предложенная для анализа характеристик высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе подтверждена экспериментально.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes / J. W. Yeh [et al.]. – *Advanced Engineering Materials*. – 2004. – Vol. 6, №5. – p. 299–303.
2. High-entropy alloys – a new era of exploitation // J. W. Yeh [et al.]. – *Materials Science Forum*. – 2007. – Vol. 560. – p. –9.
3. Murty, B. S. High-Entropy Alloys / B. S. Murty, J. W. Yeh, S. Ranganathan. – London: Elsevier, 2014. – 213 p.
4. Microstructures and properties of high-entropy Alloys / Y. Zhang [et al.]. – *Progress in Materials Science*. – 2014. – Vol. 61. – p. 1–93.
5. The structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them / A.D. Pogrebnjak, A.A. Bagdasaryan, I.V. Yakushchenko, V.M. Beresnev. – *RUSS. CHEM. REV.* – 2014. Vol. 83 (11). – p. 1027–1061.
6. Jinhong, P. Thermodynamic analysis for microstructure of high-entropy alloys / P. Jinhong, P. Ye. – *Rare Metal Materials and Engineering*. – 2013. – Vol. 42, №2. – p. 232–237.
7. Poletti, M. G. Electronic and thermodynamic criteria for the occurrence of high entropy alloys in metallic systems / M. G. Poletti, L. Battezzati. – *Acta Materialia*. – 2014. – Vol. 75. – p. 297–306.
8. Empirical design of single phase high-entropy alloys with high hardness / F. Tian [et al.]. – *Intermetallics*. – 2015. – Vol. 58. – p. 1–6.
9. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys / B. Y. Zhang [et al.]. – *Advanced Engineering Materials*. – 2008. – Vol. 10, №6. – p. 534–538.
10. Tsai, K.-Y. Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys / K.-Y. Tsai, M.-H. Tsai, J.-W. Yeh. – *Acta Materialia*. – 2013. – Vol. 61. – p. 4887–4897.
11. Grain growth and the Hall–Petch relationship in a high-entropy FeCrNiCoMn alloy / W. H. Liu [et al.]. – *Scripta Materialia*. – 2013. – Vol. 68. – p. 526–529.
12. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy / S. Singh [et al.]. – *Acta Materialia*. – 2011. – Vol. 59. – p. 182–190.
13. An assessment on the future development of high-entropy alloys: Summary from a recent workshop / Z. P. Lu [et al.]. – *Intermetallics*. – 2015. – Vol. 66. – p. 67–76.
14. Tsai, M. H. Physical properties of high entropy alloys / M. H. Tsai. – *Entropy*. – 2013. – Vol. 15. – p. 5338–5345.
15. Preparation and characterization of AlCrTaTiZr multi-element nitride coatings / C. H. Lai [et al.]. – *Surface and Coatings Technology*. – 2006. – Vol. 201. – p. 3275–3280.
16. Influence of substrate temperature on structure and mechanical, properties of multi-element (AlCrTaTiZr)N coatings / C. H. Lai [et al.]. – *Surface and Coatings Technology*. – 2007. – Vol. 201. – p. 6993–6998.
17. Huang, P. K. Effects of nitrogen content on structure and mechanical properties of multi-element (AlCrNbSiTiV)N coating // P. K. Huang, J. W. Yeh. – *Surface and Coatings Technology*. – 2009. – Vol. 203. – p. 1891–1896.
18. Effects of nitrogen flow ratio on the structure and properties of reactively sputtered (AlMoNbSiTaTiVZr)<sub>N<sub>x</sub></sub> coatings / M. H. Tsai [et al.]. – *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2008. – Vol. 41. – p. 235402.
19. Effects of substrate temperature on the structure and mechanical properties of (TiVCrZrHf)N coatings / S.C. Liang [et al.]. – *Applied Surface Science*. – 2011. – Vol. 257. – p. 7709–7713.
20. Takeuchi, A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element / A. Takeuchi, A. Inoue. – *Materials Transactions*. – 2005. – Vol. 46, №12. – p. 2817–2829.
21. Самсонов, Г. В. Тугоплавкие соединения (справочник) 2-е изд. / Г. В. Самсонов, И. М. Виноцкий. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
22. Influence of high-flux ion irradiation on the structure and mechanical properties of coatings made from nanostructured nitrides of high-entropy alloys (Ti, Hf, Zr, V, Nb) / F.F. Komarov, S.V. Konstantinov, A.D. Pogrebnjak // *Reports of the NAS of Belarus*. – 2015. – T. 59, №5. – С. 24–30.

23. Radiation resistance of high-entropy nanostructured (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N coatings / F.F. Komarov, A.D. Pogrebnyak, S.V. Konstantinov // *Technical Physics*, 2015, Vol. 60, No. 10, pp. 1519–1524.
24. Андриевский, Р. А. Прочность тугоплавких соединений / Р. А. Андриевский, А. Г. Ланин, Г. А. Рымашевский. – М.: *Металлургия*, 1974. – 232 с.
25. Microstructure, physical and chemical properties of nanostructured (Ti–Hf–Zr–V–Nb)N coatings under different deposition conditions / A. D. Pogrebnyak // *Materials Chemistry and Physics*. – 2014. – Vol. 147. – p. 1079–1091.
26. Pelleg, J. Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates / J. Pelleg, L. Z. Zevin, S. Lungo. – *Thin Solid Films*. – 1991. – Vol. 197. – p. 117–128.
27. Русаков, А. А. Рентгенография металлов / А. А. Русаков. – М.: *Атомиздат*, 1977. – 480 с.
28. Твердые покрытия Ti–Al–N, осажденные из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы / В. А. Белоус [и др.]. – *Физическая инженерия поверхности*. – 2009. – Т. 7, Вып. 3. – С. 216–222.
29. Microstructural modification of TiN by ion bombardment during reactive sputter deposition / I. Petrov [et al.]. – *Thin Solid Films*. – 1989. – Vol. 169. – p. 299–314.
30. Microstructural evolution during film growth / I. Petrov [et al.]. – *Journal of Vacuum Science and Technology A*. – 2003. – Vol. 21, N°5. – p. S117–S128.
31. Microstructure and physical properties of polycrystalline metastable Ti<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>N alloys grown by D.C. magnetron sputter deposition / D. Hakansson. [et al.]. – *Thin Solid Films*. – 1987. – Vol. 153. – p. 55–65.
32. Костржицкий, А. И. Многокомпонентные вакуумные покрытия / А. И. Костржицкий, О. В. Лебединский. – М.: *Машиностроение*, 1987. – 208 с.
33. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия / А. А. Андреев [и др.]. – Харьков: *ННЦ ХФТИ*, 2005. – 236 с.

## REFERENCES

1. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes / J. W. Yeh [et al.]. *Advanced Engineering Materials*, 2004, Vol. 6, N°5, p. 299–303.
2. High-entropy alloys – a new era of exploitation // J. W. Yeh [et al.]. – *Materials Science Forum*, 2007, Vol. 560, p. 9.
3. Murty B. S., Yeh J. W., Ranganathan S. *High-Entropy Alloys* / London: Elsevier, 2014, 213 p.
4. Y. Zhang [et al.]. *Microstructures and properties of high-entropy Alloys* / *Progress in Materials Science*, 2014, Vol. 61, pp. 1–93.
5. Pogrebnyak A.D., Bagdasaryan A.A., Yakushchenko I.V., Beresnev V.M. The structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them / *RUSS. CHEM. REV.* – 2014. Vol. 83 (11), pp. 1027–1061.
6. Jinhong, P. Thermodynamic analysis for microstructure of high-entropy alloys / P. Jinhong, P. Ye. – *Rare Metal Materials and Engineering*. 2013, Vol. 42, N°2, pp. 232–237.
7. Poletti M. G., Battezzati L. Electronic and thermodynamic criteria for the occurrence of high entropy alloys in metallic systems / *Acta Materialia*, 2014, Vol. 75, pp. 297–306.
8. F. Tian [et al.] Empirical design of single phase high-entropy alloys with high hardness / *Intermetallics*, 2015, Vol. 58. – pp. 1–6.
9. B. Y. Zhang [et al.] Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys / *Advanced Engineering Materials*. – 2008, Vol. 10, N°6, pp. 534–538.
10. Tsai K.-Y., Tsai M.-H., Yeh J.-W. Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys / *Acta Materialia*, 2013, Vol. 61, pp. 4887–4897.
11. Liu W. H. [et al.]. Grain growth and the Hall–Petch relationship in a high-entropy FeCrNiCoMn alloy / *Scripta Materialia*. 2013, Vol. 68, pp. 526–529.
12. Singh S. [et al.]. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy / *Acta Materialia*, 2011, Vol. 59, pp. 182–190.
13. Lu Z.P. [et al.]. An assessment on the future development of high-entropy alloys: Summary from a recent workshop / *Intermetallics*, 2015, Vol. 66, pp. 67–76.
14. Tsai M. H. Physical properties of high entropy alloys / *Entropy*, 2013, Vol. 15, pp. 5338–5345.
15. Lai C. H. [et al.] Preparation and characterization of AlCrTaTiZr multi-element nitride coatings / *Surface and Coatings Technology*, 2006, Vol. 201, pp. 3275–3280.
16. Lai C. H. [et al.] Influence of substrate temperature on structure and mechanical, properties of multi-element (AlCrTaTiZr)N coatings / *Surface and Coatings Technology*, 2007, Vol. 201, pp. 6993–6998.
17. Huang P. K., Yeh J. W. Effects of nitrogen content on structure and mechanical properties of multi-element (AlCrNbSiTiV)N coating // *Surface and Coatings Technology*, 2009, Vol. 203, pp. 1891–1896.
18. Tsai M. H. [et al.] Effects of nitrogen flow ratio on the structure and properties of reactively sputtered (AlMoNbSiTaTiVZr)N<sub>x</sub> coatings / *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2008, Vol. 41, p. 235402.
19. Liang S. C. [et al.] Effects of substrate temperature on the structure and mechanical properties of (TiVCrZrHf)N coatings / *Applied Surface Science*, 2011, Vol. 257, pp. 7709–7713.
20. Takeuchi A., Inoue A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element / *Materials Transactions*. – 2005. – Vol. 46, N°12. – p. 2817–2829.

21. Samsonov G.V., Vinitsky I.M. Tugoplavkie soedineniya [Refractory compounds] (reference book) 2nd ed. / Moscow: Metallurgy, 1976, 560 p. (in Russian)
22. Komarov F.F., Konstantinov S.V., Pogrebnyak A.D. Influence of high-flux ion irradiation on the structure and mechanical properties of coatings made from nanostructured nitrides of high-entropy alloys (Ti, Hf, Zr, V, Nb) // Reports of the NAS of Belarus, 2015, T. 59, N°5, pp. 24–30.
23. Komarov F.F., Pogrebnyak A.D., Konstantinov S.V. Radiation resistance of high-entropy nanostructured (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N coatings // Technical Physics, 2015, Vol. 60, No. 10, pp. 1519–1524.
24. Andrievsky R.A., Lanin A.G., Rymashevsky G.A. Prochnost' tugoplavkih soedinenij [Strength of refractory compounds] / Moscow: Metallurgy, 1974, 232 p. (in Russian)
25. Pogrebnyak A. D. Microstructure, physical and chemical properties of nanostructured (Ti–Hf–Zr–V–Nb) N coatings under different deposition conditions // Materials Chemistry and Physics, 2014, Vol. 147, pp. 1079–1091.
26. Pelleg J., Zevin L. Z., Lungo S. Reactive-sputter-deposited TiN films on glass substrates / Thin Solid Films. – 1991, Vol. 197, pp. 117–128.
27. Rusakov A.A. Rentgenografiya metallov [Radiography of metals]. Moscow: Atomizdat, 1977, 480 p. (in Russian)
28. Tverdye pokrytiya Ti–Al–N, osazhdennye iz fil'trovannoj vakuumno-dugovoj plazmy [Solid Ti–Al–N coating deposited from a filtered vacuum arc plasma] / V.A. Belous [and others]. – Physical surface engineering. 2009, Vol. 7, No. 3, pp. 216–222. (in Russian)
29. Microstructural modification of TiN by ion bombardment during reactive sputter deposition / I. Petrov [et al.]. – Thin Solid Films, 1989, Vol. 169, pp. 299–314.
30. Petrov I. [et al.] Microstructural evolution during film growth / Journal of Vacuum Science and Technology A. 2003, Vol. 21, N°5, pp. S117–S128.
31. Hakansson D. [et al.] Microstructure and physical properties of polycrystalline metastable Ti<sub>0.5</sub>Al<sub>0.5</sub>N alloys grown by D.C. magnetron sputter deposition / Thin Solid Films, 1987, Vol. 153, pp. 55–65.
32. Kostrzytsky A.I., Lebedinsky O.V. Mnogokomponentnye vakuumnye pokrytiya [Multicomponent vacuum coatings] / Moscow, Mechanical Engineering, 1987, 208 p. (in Russian)
33. Andreev A.A. [et al.] Vakuumno-dugovye ustrojstva i pokrytiya [Vacuum-arc devices and coatings] / Kharkov: NSC KIPT, 2005, 236 p. (in Russian)

*Статья поступила в редакцию в окончательном варианте 11.05.18*