

УДК 539.216.2: 544.02

DOI: 10.15587/1729-4061.2018.126545

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО ФАКТОРА НА СОСТАВ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВЫХ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ $AlTiVCrNbMo$ ПОКРЫТИЙ

**О. В. Соболев**

Доктор физико-математических наук, профессор\*

E-mail: sool@kpi.kharkov.ua

**А. Е. Бармин**

Кандидат технических наук, доцент\*

**С. В. Григорьева**

Инженер\*

**В. Ф. Горбань**

Доктор технических наук

Институт Проблем Материаловедения им. И. Н. Францевича НАНУ

ул. Кржижановского, 3, г. Киев, Украина, 03680

**А. Е. Вуец**

Младший научный сотрудник\*

**А. В. Субботин**

Научный сотрудник\*

\*Кафедра материаловедения

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

ул. Кирпичева, 2, г. Харьков, Украина, 61002

*На основі аналізу елементного складу матеріалів мішені з високоентропійного шестиелементного сплаву  $AlTiVCrNbMo$  і електронно-променевого покриттів на його основі встановлено критичний параметр (питома теплота випаровування елемента), який визначає селективну зміну елементного складу. Показано, що формування однофазного покриття високоентропійного сплаву відбувається, коли до складу покриття входить не менше 5 елементів. Отримані результати дозволяють обґрунтувати принципи підбору компонент для досягнення оптимальних елементного та фазового складу високоентропійних сплавів*

*Ключові слова: високоентропійний сплав  $AlTiVCrNbMo$ , електронно-променево покриття, термічний фактор, елементний склад, фазовий склад*

*На основе анализа элементного состава материалов мишени из высокоэнтропийного шестиеlementного сплава  $AlTiVCrNbMo$  и электронно-лучевых покрытий на его основе установлен критичный параметр (удельная теплота испарения элемента), определяющий селективное изменение элементного состава. Показано, что формирование однофазного покрытия высокоэнтропийного сплава происходит, когда в состав покрытия входит не менее 5 элементов. Полученные результаты позволяют обосновать принципы подбора ком-*

понент для достижения оптимальных элементного и фазового состава высокоэнтروпийных сплавов

*Ключевые слова:* высокоэнтропийный сплав  $AlTiVCrNbMo$  электронно-лучевое покрытие, термический фактор, элементный состав, фазовый состав

## 1. Введение

Структурная инженерия в последние годы стала базовым методом для достижения необходимых функциональных свойств материалов [1, 2]. Благодаря структурной инженерии удалось создать новые типы материалов. К таким материалам относятся псевдосплавы [3], нанопериодные композиты на основе различных переходных металлов [4, 5], пересыщенные в результате ионной имплантации твердые растворы на основе металлов [6] или фаз внедрения [7]. Также за счет выбора условий формирования материалов удается стабилизировать метастабильные структурные состояния [8].

Отдельным направлением структурной инженерии является создание искусственных материалов на основе многоэлементных композитов [9], а также многослойных структур с чередованием металлических и керамических слоев [10]. Такие искусственные материалы обладают уникально высокими функциональными характеристиками [11]. Особенно большое увеличение функциональных характеристик выявлено для материалов, формирование которых осуществлялось в сильно неравновесных условиях [12, 13]. К этому приводит ионная бомбардировка при конденсации, которая происходит при осаждении покрытий в вакууме [14]. В этом случае может быть достигнута большая селективность по элементному составу [15].

В последние годы особое внимание обращено к покрытиям на основе многоэлементных (высокоэнтропийных) сплавов [16]. Это обусловлено тем, что высокоэнтропийные сплавы обладают уникальным свойством упорядочения в металлической решетке при высоких температурах [17]. Упорядочение обусловлено тем, что в высокоэнтропийных сплавах в результате эффекта интенсивного перемешивания возрастает вклад энтропийного фактора [18], что стабилизирует образование твердого раствора с простой кристаллической структурой [19] или аморфоподобного состояния [20]. Это позволяет достичь высокотемпературной стабильности к окислению при сохранении высоких физико-механических свойств. Такие свойства материалов являются чрезвычайно актуальными и востребованными для деталей и элементов современной авиакосмической техники, а также энергомашиностроительных технологий.

## 2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Для повышения термической стабильности материала предложена и доказана экспериментально концепция многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) [21, 22]. В соответствии с этой концепцией, высокая энтропия смешения может стабилизировать образование неупорядоченной твердорастворной фазы и предотвратить образование интерметаллических фаз в процессе кристаллизации [23].

Главной отличительной особенностью высокоэнтروпийных сплавов является наличие разнородных атомов элементов в решетке твердого раствора [24]. Атомы многоэлементных высокоэнтропийных сплавов обладают разным электронным строением, размерами и термодинамическими свойствами в кристаллической решетке твердого раствора замещения. При неупорядоченном расположении происходит значительное искажение кристаллической решетки. Появившиеся микроискажения кристаллической решетки способствуют твердо-растворному упрочнению [25]. Пониженная свободная энергия высокоэнтропийных сплавов обеспечивает устойчивость твердого раствора при высоких температурах [26]. Кроме того, большие искажения решетки, вызванные замещением нескольких металлических элементов с различными атомными размерами, приводят к снижению скорости диффузии атомов и усиливают эффект образования и стабилизации твердого раствора [27]. Также большие искажения способствуют уменьшению скорости роста кристаллитов [28]. При этом происходит образование наноразмерной или аморфной структуры [29]. В результате высокой энтропии смешения таких сплавов, деформации решетки и уменьшения диффузии в высокоэнтропийных сплавах происходит образование твердо-растворных фазы с простой кристаллической решеткой [30]. Такими кристаллическими решетками являются гранецентрированная кубическая (ГЦК) или объемноцентрированная – (ОЦК) [31], но при этом двойные или тройные интерметаллические соединения не образуются [32]. Выявлена важность для формируемого структурного состояния разницы в атомных радиусах составляющих компонент [33]. При этом, чем больше составляющих элементов с сильно отличающимися атомными радиусами, тем больше внутрикристаллитная деформация и выше вероятность формирования аморфноподобного состояния [34]. В этой связи все наиболее часто используемые атомы переходных металлов можно условно разделить на несколько групп. К первой группе относятся Si с относительно малым атомным радиусом (0,117 нм). Ко второй группе относятся элементы, атомный радиус которых составляет около 0.125 нм (Cr – 0.125 нм, Co – 0.125 нм, V – 0.132 нм, Fe – 0.126 нм, Cu – 0.128 нм, Ni – 0.124 нм). К третьей группе относятся элементы, атомный радиус которых составляет около 0.145 нм (Al – 0.143 нм, Ta – 0.143 нм, Ti – 0.145 нм, Mo – 0.136 нм, Nb – 0.143 нм). К четвертой группе относятся элементы с относительно большим атомным радиусом (Zr – 0.160 нм, Hf – 0.159 нм), а к пятой группе относится Y с очень большим (0.180 нм) атомным радиусом. Путем использования элементов из разных групп и изменяя их концентрацию, можно в широких пределах изменять структурное состояние и свойства высокоэнтропийных сплавов [35].

Таким образом, для многоэлементных (высокоэнтропийных) материалов точность попадания в необходимый состав (до десятых долей процентов) является критически важным параметром и определяет качественное изменение свойств материалов. При этом для достижения высокой дисторсии кристаллической решетки (что существенно уменьшает диффузионную подвижность и повышает стабильность) используются составляющие элементы с сильно отличающимися параметрами. Это определяет большую селективность (избиратель-

ность) влияния технологических условий получения таких материалов на формирование элементного состава.

Поэтому, для получения необходимых свойств материалов высокоэнтропийных сплавов очень важной задачей является разработка методик управления элементным составом. Также большую актуальность для промышленного использования этих материалов имеет установление закономерностей влияния на элементный состав технологических условий получения.

### **3. Цель и задачи исследования**

Целью работы является определение закономерностей влияния температуры подложки при осаждении на элементный и фазовый составы покрытий, получаемых электронно-лучевым испарением высокоэнтропийного сплава AlTiVCrNbMo. Выявление этих закономерностей даст возможность моделировать условия получения необходимого состава из многоэлементных металлических составляющих с сильно отличающимся строением атома.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- сравнить исходный состав мишени испаряемого материала с составом после испарения;
- исследовать особенности формирования элементного состава покрытий, полученных электронно-лучевым испарением высокоэнтропийного сплава AlTiVCrNbMo при изменении температуры подложки от 300 до 700 °С;
- определить особенности фазообразования покрытий на основе высокоэнтропийного сплава AlTiVCrNbMo при разной температуре осаждения;
- описать механизм влияние на элементный состав покрытий на основе высокоэнтропийного сплава AlTiVCrNbMo процессов при электронно-лучевом методе их получения.

### **4. Методика получения слитков высокоэнтропийных сплавов и электронно-лучевых покрытий на их основе**

Высокоэнтропийные сплавы выплавляли в дуговой печи МИФИ-9-3 в атмосфере высокочистого аргона, причем атмосфера дополнительно рафинировалась за счет многократного плавления Zr–Ti гетера. После десятикратного переплава высокоэнтропийные сплавы кристаллизовались со скоростью 20 К/с в виде цилиндра весом по 50 г. На рис. 1 приведена типичная фотография поверхности слитка высокоэнтропийного сплава на котором видна его дендритная структура.

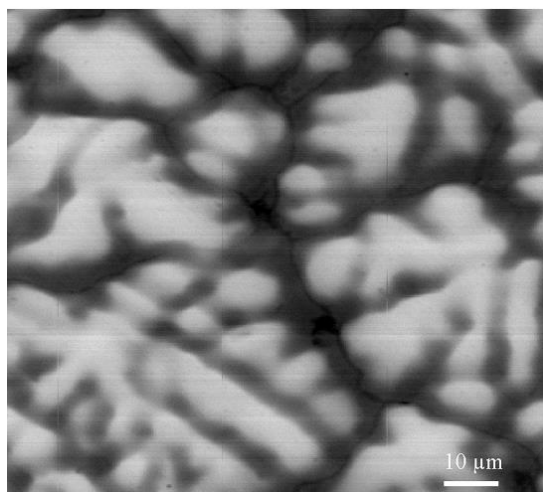


Рис. 1. Поверхность слитка высокоэнтروпийного сплава

Вакуумные конденсаты высокоэнтропийного сплава ( $\text{AlTiVCrNbMo}$ ) толщиной  $3 \dots 5$  мкм получали в вакуумной установке УВН-2М-1 при рабочем вакууме  $5 \cdot 10^{-5}$  мТорр [36]. Схема установки для получения образцов показана на рис. 2.

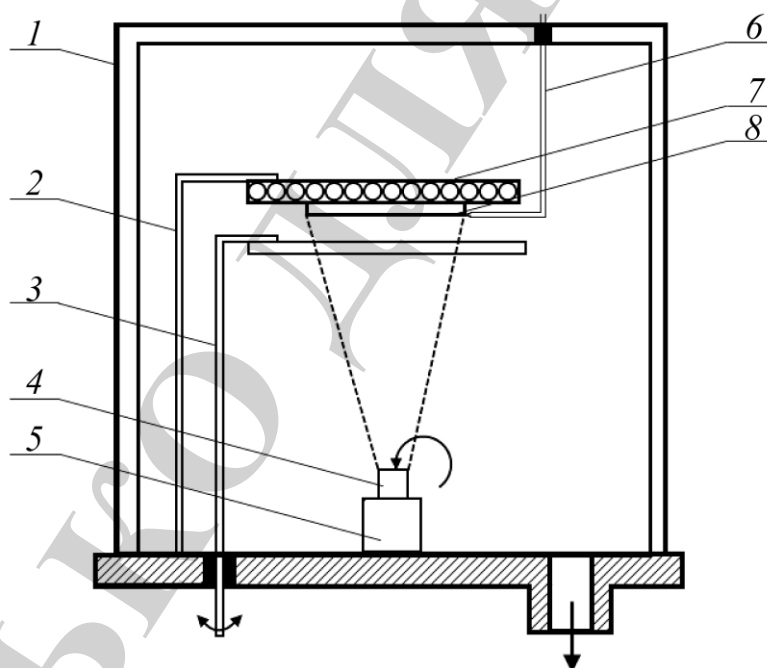


Рис. 2. Схема установки для получения вакуумных конденсатов: 1 – вакуумная камера; 2 – держатель; 3 – заслонка; 4 – водоохлаждаемая изложница; 5 – катодный узел электронной пушки; 6 – термопара; 7 – подложкодержатель; 8 – медная подложка

Испарение сплава производилось из водоохлаждаемой изложницы 4 с помощью электронно-лучевой пушки 5 мощностью 5 кВт. Конденсация паров всех элементов сплава осуществлялась на медные подложки 8 при температурах 300, 500, 700 °С. Скорость конденсации сплава достигала  $\sim 1$  мкм/мин. Рас-

стояние от испарителей до подложки составляло ~100 мм. Температура осаждения контролировалась хромель-алюмелевой термопарой 6.

### **5. Методики исследования структуры и элементного состава образцов высокоэнтропийных сплавов**

Элементный состав образцов исследовался с помощью рентгеноспектрального метода на установке СПРУТ-2 (Украина). Установка СПРУТ-2 является сканирующим кристалл-дифракционным спектрометром, который работает в диапазоне длин волн от 0.035 до 7 нм (от бора до урана) [37]. Первичным возбуждающим излучением выступает излучения рентгеновской трубки протекторного типа с Ag анодом при возбуждающем напряжении 42 кВ [38].

Исследование фазово-структурного состояния проводилось на дифрактометре ДРОН-3М (Россия) в излучении  $\text{Cu-K}\alpha$ . Для монохроматизации регистрируемого излучения применялись графитовый монохроматор, который устанавливался во вторичном пучке (перед детектором). Изучение фазового состава, структуры (текстуры, субструктуры) производили с помощью традиционных методик рентгеновской дифрактометрии путем анализа положения, интенсивности и формы профилей дифракционных рефлексов.

### **6. Результаты исследования влияния температуры подложки при осаждении на элементный и фазовый составы покрытий**

Данные рентгенфлуоресцентного элементного анализа состава испаряемого многоэлементного материала приведены в таблице 1. Видно, что наиболее тяжелые элементы Nb и Mo с атомными массами 92.91 и 95.96 присутствуют в увеличенном содержании по массе, а более легкие Al, Ti, V, и Cr (с массами, соответственно 26.98, 47.87, 50.94 и 51.99) в массовой доле около 11 %.

Таблица 1

Элементный состав исходного испаряемого материала

Элемент	Al	Ti	V	Cr	Nb	Mo
Содержание, мас. %.	10.01	8.06	11.56	11.47	31.38	29.08

Используемая для получения покрытий схема электронно-лучевого процесса приводит к формированию покрытия на большой площади. Поэтому в эксперименте при  $T_s=700^\circ\text{C}$  (где ожидалась наибольшая неоднородность элементного состава по площади покрытия) проводился анализ элементного состава в двух крайних точках при осаждении. На схеме испарения рис. 3 они показаны в виде точек 1 и 2.

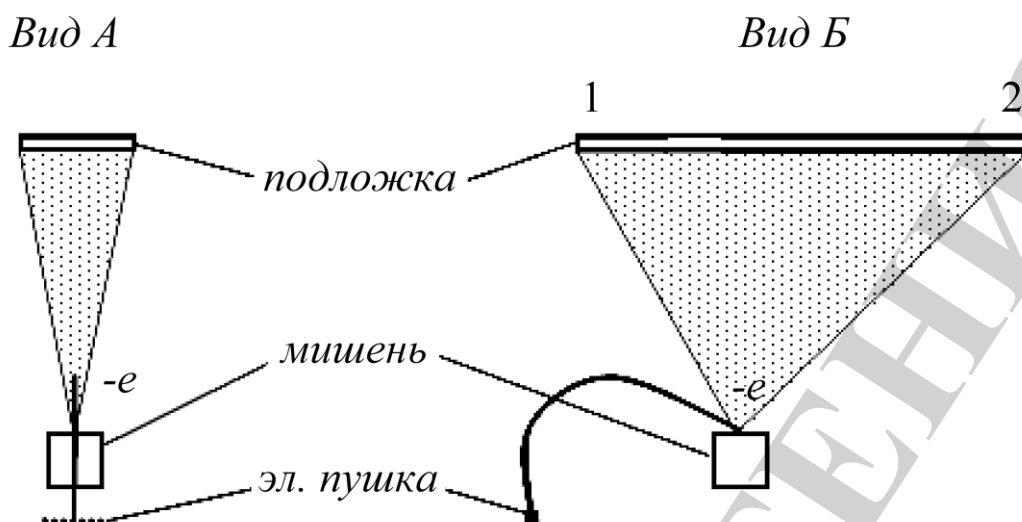
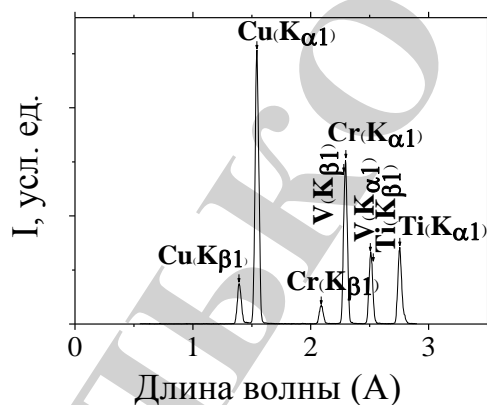
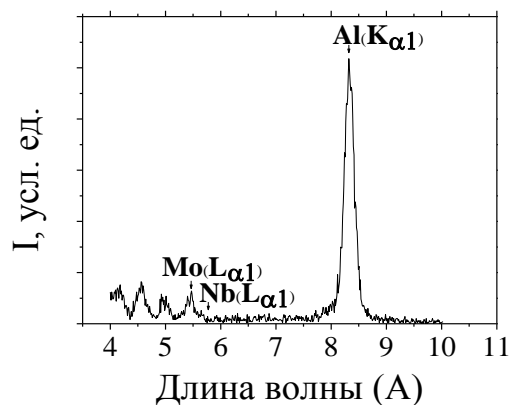


Рис. 3. Схема электронно-лучевого процесса осаждения покрытий: А – вид в плоскости сечения электронного потока от пушки на испаряемый материал, Б – боковое сечение

Исследование элементного состава проводилось на образцах, расположенных на расстоянии 5 см от центра. Типичные спектры рентгенфлуоресцентного анализа элементного состава приведены на рис. 4. Видно, что на спектрах покрытий полученных при наиболее низкой  $T_s=300^\circ\text{C}$  в основном выявляются легкие элементы (Al, Ti, Cr) и медной подложки. В то же время, в элементном составе покрытий, полученных при относительно большой  $T_s=700^\circ\text{C}$ , в основном в спектре присутствуют пики, связанные с тяжелыми составляющими (Nb и Mo) и пики от медной подложки.



а



б

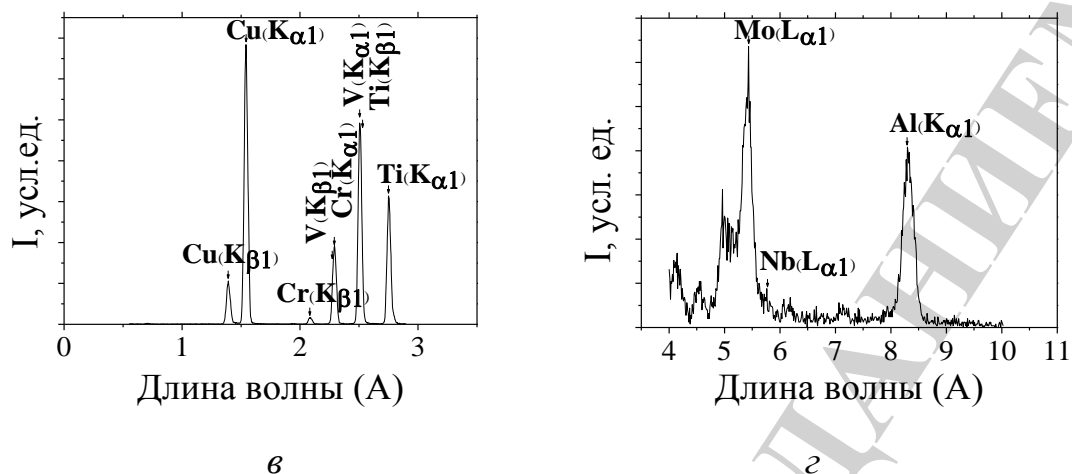


Рис. 4. Рентгенфлуоресцентные спектры с разных участков длин волн для покрытий, полученных при разной температуре: *a* и *б* – при  $T_s=300$  °С, *в* и *г* – при  $T_s=700$  °С

В обобщенном виде результаты элементного анализа покрытий приведены в табл. 2. Из полученных данных следует, что содержание алюминия в покрытии максимально при  $T_s=300$  °С. При большей температуре содержание алюминия резко падает. Следует отметить, что ближе к центру подложки (позиция 1) относительное уменьшение содержания алюминия происходит в большей мере по сравнению с позицией удаленной от центра (позиция 2).

Таблица 2

Элементный состав покрытий (мас. %), полученных при разной температуре подложки ( $T_s$ )

$T_s$ , °С	Al	Ti	V	Cr	Nb	Mo
300	24.36	20.47	13.7	41.5	–	–
500	6.8	34.5	31.5	24.3	0.1	2.6
700 (1-е положение)	6.38	37.38	41.36	9	0.23	5.6
700 (2-е положение)	9.1	33	37.2	15.2	0.1	4.8

Подобным образом изменяется в покрытиях содержание хрома. В то же время содержание титана и ванадия при всех температурах осаждения остается достаточно большим. Однако с повышением  $T_s$  для этих элементов наблюдается обратный процесс (по сравнению с алюминием и хромом). Видно, что с повышением  $T_s$  содержание Ti и V увеличивается. В то же время содержание в покрытиях близких к центру (положение 1 на рис. 3) несколько превышает содержание на удаленном участке 2.



Содержание наиболее тяжелых и тугоплавких ниобия и молибдена низко при всех температурах подложки. Содержание молибдена не превышает 5.6 мас. %, а ниобия – 0.23 мас. %.

Для наглядного представления о виде концентрационных зависимостей удобно графическое представление. На рис. 5 приведен графический вид зависимостей содержания элементов от температуры подложки при осаждении. Из рисунка видно, что все полученные зависимости можно условно разделить на 3 типа (по их изменению). К первому типу относятся зависимости 2 и 3 (для титана и ванадия), ход которых характеризует постоянное увеличение содержания с повышением  $T_s$  (тип I на рис. 5).

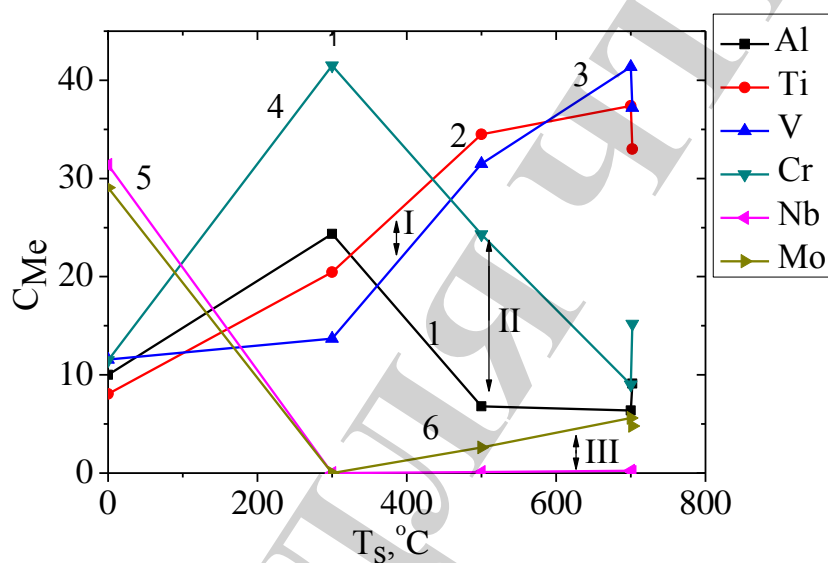


Рис. 5. Обобщенные зависимости элементного состава покрытий ( $C_{Me}$ ) от температуры подложки ( $T_s$ ): 1 – Al, 2 – Ti, 3 – V, 4 – Cr, 5 – Nb, 6 – Mo. Цифрами I, II, III – обозначены характерные типы изменения содержания элементов от  $T_s$ .

Ко второму типу можно отнести зависимость с максимумом содержания при низкой температуре  $T_s=300$  °C. Этот тип зависимости характерен для алюминия и хрома (тип II на рис. 5). К третьему типу зависимостей можно отнести изменения (в зависимости от  $T_s$ ) содержания в покрытиях наиболее тугоплавких элементов ниобия и молибдена (тип III на рис. 5).

Важным для анализа полученных результатов является состав испаряемой мишени после проведенных экспериментов. Полученный состав приведен в табл. 3. Видно, что после испарения основными элементами мишени остались тугоплавкие Nb и Mo. В наибольшей мере по сравнению с первоначальным составом мишени (табл. 1) после испарения уменьшилось содержание легкоплавкого алюминия. Также значительным образом уменьшилось содержание в испаряемой мишени хрома.

Таблица 3  
Элементный состав мишени после испарения

Элемент	Al	Ti	V	Cr	Nb	Mo
Содержание, мас. %.	0.33	3.7	6.82	1.48	43.7	44

Для определения фазового состава в работе использовался XRD-метод. По данным рентгенодифракционных спектров (рис. 6) при низкой температуре осаждения  $T_s=300$  °С (когда в покрытиях только 4 элемента) образуется неоднородное двухфазное состояние (в предположении на основе ОЦК решеток с периодами 0.3075 нм и 0.3024 нм). Исходя из элементного состава (табл. 2), такие фазы могут быть образованы на основе хрома и смеси титана с алюминием (с большим периодом).

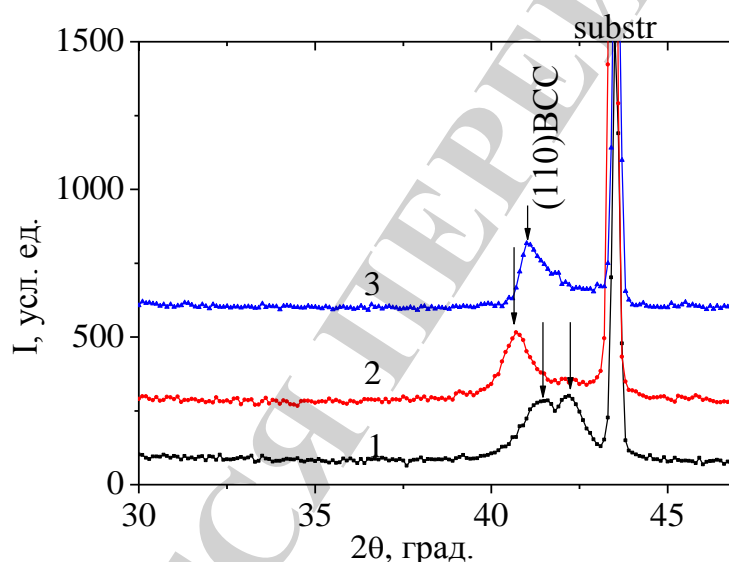


Рис. 6. Участки рентгенодифракционных спектров покрытий, полученных при разной  $T_s$ : 1 – 300 °С, 2 – 500 °С, 3 – 700 °С

При большой температуре осаждения  $T_s=500$  °С и  $T_s=700$  °С происходит формирование однофазного состояния. Это состояние проявляется в виде одного пика (показан стрелкой на рис. 6) на дифракционном спектре покрытия, полученного при  $T_s=500$  °С. Положение пика соответствует отражению от плоскости (110) ОЦК решетки с периодом 0,313 нм. При  $T_s=700$  °С на спектре выявляется пик (положение максимума которого соответствует периоду 0,3108 нм) и «подшерсток» со стороны больших углов (рис. 6, спектр 3), определяемый неоднородностью элементного состава. Если сопоставить с элементным составом, то видно, что при  $T_s=500$  °С и  $T_s=700$  °С число элементов в покрытии уже 6. При этом содержание пяти элементов превышает 2.5 мас. %.

Следует отметить, что в образцах с увеличением температуры подложки уменьшается содержание хрома и увеличивается содержание титана и ванадия,

а также появляется Mo. Так как титан имеет наибольший радиус атома, то именно с увеличением этого содержания можно связать увеличение периода твердого раствора.

Наличие большой асимметрии дифракционного профиля на спектре покрытия, полученного при наибольшей  $T_s=700$  °С (спектр 3 на рис. 6) свидетельствует о его элементной неоднородности по объему. В этом случае даже малое относительное содержание элементов с большой массой и отражательной способностью (Nb и Mo) из-за их большой разницы в атомном радиусе приводит к значительному увеличению спектрального диапазона и, соответственно, появлению сложного профиля (из нескольких накладывающихся линий) дифракционного спектра.

### **7. Обсуждение результатов элементного и фазового анализов покрытий, полученных при разных $T_s$**

Как следует из представленных результатов, температура осаждения играет важную роль в формировании элементного и фазового составов. Исходя из условий формирования материалов, полученные результаты можно разделить на определяемые условием испарения и условиями осаждения. Для этого в табл. 4 обобщены данные о наиболее важных характеристиках составляющих высокоэнтропийный сплав элементов (с точки зрения процесса электронно-лучевого испарения и конденсации).

Для анализа влияния условий испарения важным является сопоставление результатов исследования элементного состава мишени до и после испарения. Для этого воспользуемся табл. 1 и 3. Сравнение показывает, что после испарения относительное содержание алюминия в мишени уменьшилось в 30 раз (было 10.01, а стало 0.33 мас. %), титана в 2.2 раза (было 8.06, а стало 3.7 мас. %), ванадия в 1.7 раза (было 11.56, а стало 6.82 мас. %), хрома в 7.75 раз (было 11.47, а стало 1.48 мас. %). В то же время, увеличилось относительное содержание ниобия в 1.4 раза (было 31.38, а стало 43.7 мас. %) и молибдена в 1.5 раза (было 29.08, а стало 44.0 мас. %). Таким образом, видно, что по характеру испарения составляющие высокоэнтропийный сплав элементы можно условно разделить на три группы. К первой группе относятся тугоплавкие Nb и Mo. Для этих элементов использование мощности электронно-лучевой пушки 5 кВт приводит к недостаточному подогреву материала необходимого для интенсивного их испарения. Как следует из данных, приведенных в табл. 4, удельная теплота испарения этих материалов наибольшая и составляет 590...680 кДж/моль. Ко второй группе относятся Al и Cr, для которых характерна наименьшая удельная теплота испарения 284.1...342 кДж/моль. Можно увидеть, что это приводит к относительному уменьшению содержания в 30 раз для алюминия и в 7.75 раз для хрома. И к третьей группе можно отнести Ti и V, удельная теплота испарения которых 422.6 и 460 кДж/моль, соответственно. Это привело к относительному уменьшению содержания в 2.2 и 1.7 раза, соответственно.

Таблица 4

Структура и свойства элементов, составляющих покрытие

Элемент	Атомная масса, а. е. м. (г/моль)	Электронное строение	Радиус атома, пм	Температура плавления, К	Энергия ионизации, эВ [41]	Удельная теплота испарения, кДж/моль
Al	26.9815 [39]	[Ne] 3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	143	933,5	18.83	284.1
Ti	47.8673[40]	[Ar] 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>	147	1943	6.83	422.6
V	50.9415[40]	[Ar] 3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>	134	2160	6.74	460
Cr	51.9961 [39]	[Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>	130	2130	6.76	342
Nb	92.9064 [39]	[Kr] 4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup>	146	2741	6.88	680
Mo	95.962 [39]	[Kr] 4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>	139	2890	7.10	590

Таким образом, видно, что удельное испарение элементов из многоэлементной мишени высокоэнтропийного сплава происходит в соответствии с удельной теплотой испарения для составляющих элементов.

Этот параметр зависит от электронной конфигурации элементов (табл. 4). Наименьшая удельная теплота испарения соответствует одному электрону на внешнем уровне 3p или 4s оболочек. В то же время, использование для анализа таких параметров как температура плавления и энергия ионизации, не позволяет прогнозировать все полученные экспериментальные результаты по селективному испарению элементов из многоэлементных материалов.

Вторым фактором, влияющим на состав, являются параметры осаждения (в частности температура подложки при осаждении). Как видно из полученных результатов (табл. 2, рис. 5), элементный состав при осаждении также изменяется в зависимости от удельной теплоты испарения конденсирующихся элементов (такое испарение называется вторичным по отношению к первичному испарению материала мишени). Если сопоставить результаты определения элементного состава, представленные в табл. 1 и 2, то видно, что по сравнению с мишенью содержание алюминия при  $T_s=300$  °С увеличивается в 2.4 раза (сравним уменьшение содержания алюминия в 30 раз в испаренной мишени). Содержание же хрома в покрытии при  $T_s=300$  °С увеличивается более чем в 3.6 раза (сравним уменьшение содержания хрома в 7.75 раз в испаренной мишени). Таким образом, уже наиболее низкая  $T_s=300$  °С является достаточной для интенсивного вторичного испарения алюминия с поверхности роста. Для хрома  $T_s=300$  °С является, по-видимому, оптимальной для наибольшей скорости роста. Для титана и ванадия с большей по сравнению с хромом удельной теплотой испарения,  $T_s=300$  °С тем более является достаточной температурой для эффективного осаждения. В этом случае состав определяется более интенсивным испарением титана из мишени (по сравнению с ванадием).

При наибольшей температуре  $T_s=700$  °С вторичное испарение (испарение во время роста конденсата на подложке) становится значительным и для алю-

миния и для хрома (из-за малой удельной теплоты их испарения), что сказывается на существенном уменьшении их содержания в покрытии.

Для Ti и V температура  $T_s=700$  °C еще не является критической, что определяет непрерывный рост удельного содержания этих элементов в покрытии (рис. 5).

На фоне снижения удельного содержания алюминия и хрома в покрытии повышается удельное содержание ниобия и молибдена (т. е. элементов с наибольшей удельной теплотой испарения).

Анализ результатов исследования фазового состава показывает, что в соответствии с теорией [20] наличие в составе менее пяти элементов (как в случае покрытий, полученных при низкой  $T_s=300$  °C) может не обеспечить однородного перемешивания и формирование однофазного состояния. Однофазное состояние присуще покрытиям, полученным при большей температуре  $T_s=500$  °C и  $T_s=700$  °C, когда в покрытии содержится не менее 5 элементов переходных металлов.

Таким образом, полученные в работе результаты позволяют обосновать принципы подбора компонент для формирования на их основе многоэлементных материалов заданного состава. Эти результаты могут быть обобщены для других методов получения многоэлементных материалов, так как удельная теплота испарения элементов определяет состав в зависимости от общезначимого параметра – температуре нагрева поверхностной области при испарении. Применительно к новому классу материалов – высокоэнтропийным сплавам, это является научной основой для формирования высокотемпературостойких самоупорядочивающихся высокотвердых материалов. Получение таких материалов актуально и востребовано промышленностью для авиакосмической отрасли, общего-, специального- и энергомашиностроения. В этом направлении предполагается дальнейшее развитие полученных в работе результатов, так как в данной работе был проведен анализ для состава одного типа (AlTiVCrNbMo) и использовано одно значение мощности (5 кВт) электронно-лучевой пушки.

## 8. Выводы

1. На основе анализа элементного состава материалов мишени из высокоэнтропийного шестиэлементного сплава AlTiVCrNbMo до и после электронно-лучевого испарения установлен критический параметр (удельная теплота испарения элементов – фундаментальная величина, определяемая строением атома этих элементов), определяющий состав формируемого покрытия в условиях нагрева при электронно-лучевом испарении. В соответствии с удельной теплотой испарения элементов выделено 3 группы элементов с характерным изменением в составе многоэлементного высокоэнтропийного сплава.

2. Определено, что при осаждении покрытия элементный состав зависит от удельной плотности потока элементов с мишени и процессов вторичного испарения элементов с поверхности растущего покрытия. Наибольшая удельная плотность потока с мишени атомов алюминия и хрома, однако даже при  $T_s=300$  °C вторичное испарение снижает удельное содержание в покрытии алюминия.

3. Выявлено, что в случае состава покрытия только из 4-х элементов (при  $T_s=300$  °С) – однофазное покрытие не формируется. Формирование однофазного покрытия высокоэнтропийного сплава (на основе ОЦК кристаллической решетки) происходит при большей температуре  $T_s=500$  °С, когда в покрытии содержится не менее 5 элементов переходных металлов.

4. Установлено, что исходя из условий электронно-лучевого процесса формирования материалов, полученные результаты можно разделить на два типа: определяемые условием испарения мишени и условиями осаждения покрытия. Плотность потоков элементов испаряемых из мишени определяется их удельной теплотой испарения. Однако полученное таким образом соотношение атомов в потоке может не сохраняться в формируемом покрытии из-за вторичного испарения элементов с поверхности роста. Полученные результаты позволяют обосновать принципы подбора компонент для формирования на их основе высокоэнтропийных материалов с необходимыми элементным и фазовым составами.

### Литература

1. Microstructural design of hard coatings / Mayrhofer P. H., Mitterer C., Hultman L., Clemens H. // *Progress in Materials Science*. 2006. Vol. 51, Issue 8. P. 1032–1114. doi: 10.1016/j.pmatsci.2006.02.002
2. Sobol' O. V. Structural Engineering Vacuum-plasma Coatings Interstitial Phases // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2016. Vol. 8, Issue 2. P. 02024-1–02024-7. doi: 10.21272/jnep.8(2).02024
3. Structure of vacuum Cu–Ta condensates / Zubkov A. I., Zubarev E. N., Sobol' O. V., Hlushchenko M. A., Lutsenko E. V. // *Physics of Metals and Metallography*. 2017. Vol. 118, Issue 2. P. 158–163. doi: 10.1134/s0031918x17020156
4. Structural Engineering of the Vacuum Arc ZrN/CrN Multilayer Coatings / Sobol' O. V., Andreev, A. A., Gorban' V. F., Meylekhov A. A., Postelnyk H. O. // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2016. Vol. 8, Issue 1. P. 01042-1–01042-5. doi: 10.1134/s1063784216070252
5. Structural Engineering Multiperiod Coating ZrN/MoN / Sobol' O. V., Meylekhov A. A., Stolbovoy V. A., Postelnyk A. A. // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2016. Vol. 8, Issue 3. P. 03039-1–03039-4. doi: 10.21272/jnep.8(3).03039
6. A study of an effect of the parameters of niobium-based ion cleaning of a surface on its structure and properties / Postelnyk H., Knyazev S., Meylekhov A., Stolbovoy V., Kovteba D. // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. Vol. 1, Issue 5 (85). P. 34–39. doi: 10.15587/1729-4061.2017.91788
7. A Computer Simulation of Radiation-Induced Structural Changes and Properties of Multiperiod ZrNx/MoNx System / Sobol O. V., Meylekhov A. A., Bochulia T. V., Stolbovoy V. A., Gorban V. F. // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. Vol. 9, Issue 2. P. 02031-1–02031-5. doi: 10.21272/jnep.9(2).02031
8. Sobol' O. V. The influence of nonstoichiometry on elastic characteristics of metastable  $\beta$ -WC $_{1-x}$  phase in ion plasma condensates // *Technical Physics Letters*. 2016. Vol. 42, Issue 9. P. 909–911. doi: 10.1134/s1063785016090108

9. Structural and mechanical properties of NbN and Nb-Si-N films: Experiment and molecular dynamics simulations / Pogrebnjak A. D., Bondar O. V., Abadias G., Ivashchenko V., Sobol O. V., Jurga S., Coy E. // *Ceramics International*. 2016. Vol. 42, Issue 10. P. 11743–11756. doi: 10.1016/j.ceramint.2016.04.095
10. Structural Engineering of the Multilayer Vacuum Arc Nitride Coatings Based on Ti, Cr, Mo and Zr / Sobol O. V., Postelnyk A. A., Meylekhov A. A., Andreev A. A., Stolbovoy V. A. // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. Vol. 9, Issue 3. P. 03003-1–03003-6. doi: 10.21272/jnep.9(3).03003
11. Nanostructured coatings / A. Cavaleiro, J. T. M. De Hosson (Eds.). Springer, 2006. doi: 10.1007/0-387-48756-5
12.  $\beta$ - (Me 1, Me 2) and MeN<sub>x</sub> films deposited by magnetron sputtering: Novel heterostructural alloy and compound films / Musil J., Kos Š., Zenkin S., Čiperová Z., Javdošňák D., Čerstvý R. // *Surface and Coatings Technology*. 2018. Vol. 337. P. 75–81. doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.12.057
13. Possibilities of structural engineering in multilayer vacuum-arc ZrN/CrN coatings by varying the nanolayer thickness and application of a bias potential / Sobol' O. V., Andreev A. A., Gorban' V. F., Stolbovoy V. A., Melekhov A. A., Postelnyk A. A. // *Technical Physics*. 2016. Vol. 61, Issue 7. P. 1060–1063. doi: 10.1134/s1063784216070252
14. Mixing on the Boundaries of Layers of Multilayer Nanoperiod Coatings of the TiN<sub>x</sub>/ZrN<sub>x</sub> System: Simulation and Experiment / Sobol O. V., Meylekhov A. A., Mygushchenko R. P., Postelnyk A. A., Sagaidashnikov Y. Y. // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. Vol. 9, Issue 6. P. 06021-1–06021-6. doi: 10.21272/jnep.9(6).06021
15. Tuning properties and behavior of magnetron sputtered Zr-Hf-Cu metallic glasses / Zitek M., Zeman P., Zuzjaková Š., Kotrlová M., Čerstvý R. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 739. P. 848–855. doi: 10.1016/j.jallcom.2017.12.301
16. Miracle D. B., Senkov O. N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Materialia*. 2017. Vol. 122. P. 448–511. doi: 10.1016/j.actamat.2016.08.081
17. Raghavan R., Hari Kumar K. C., Murty B. S. Analysis of phase formation in multi-component alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. 2012. Vol. 544. P. 152–158. doi: 10.1016/j.jallcom.2012.07.105
18. Structural and mechanical properties of multi-element (AlCrMoTa-TiZr)N<sub>x</sub> coatings by reactive magnetron sputtering / Cheng K.-H., Lai C.-H., Lin S.-J., Yeh J.-W. // *Thin Solid Films*. 2011. Vol. 519, Issue 10. P. 3185–3190. doi: 10.1016/j.tsf.2010.11.034
19. A new strategy to design eutectic high-entropy alloys using simple mixture method / Jiang H., Han K., Gao X., Lu Y., Cao Z., Gao M. C. et. al. // *Materials & Design*. 2018. Vol. 142. P. 101–105. doi: 10.1016/j.matdes.2018.01.025
20. Guo S., Liu C. T. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase // *Progress in Natural Science: Materials International*. 2011. Vol. 21, Issue 6. P. 433–446. doi: 10.1016/s1002-0071(12)60080-x

21. Dense and smooth amorphous films of multicomponent FeCoNiCuVZrAl high-entropy alloy deposited by direct current magnetron sputtering / Liu L., Zhu J. B., Hou C., Li J. C., Jiang Q. // *Materials & Design*. 2013. Vol. 46. P. 675–679. doi: 10.1016/j.matdes.2012.11.001
22. Physical metallurgy of concentrated solid solutions from low-entropy to high-entropy alloys / Cheng C.-Y., Yang Y.-C., Zhong Y.-Z., Chen Y.-Y., Hsu T., Yeh J.-W. // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2017. Vol. 21, Issue 6. P. 299–311. doi: 10.1016/j.cossms.2017.09.002
23. Structure and properties of two Al–Cr–Nb–Si–Ti high-entropy nitride coatings / Hsieh M.-H., Tsai M.-H., Shen W.-J., Yeh J.-W. // *Surface and Coatings Technology*. 2013. Vol. 221. P. 118–123. doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.01.036
24. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy / Senkov O. N., Scott J. M., Senkova S. V., Miracle D. B., Woodward C. F. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2011. Vol. 509, Issue 20. P. 6043–6048. doi: 10.1016/j.jallcom.2011.02.171
25. Oxidation resistance and structural evolution of (TiVCrZrHf)N coatings / Tsai D.-C., Chang Z.-C., Kuo L.-Y., Lin T.-J., Lin T.-N., Shiao M.-H., Shieu F.-S. // *Thin Solid Films*. 2013. Vol. 544. P. 580–587. doi: 10.1016/j.tsf.2012.12.064
26. Linder D., Holmström E., Norgren S. High entropy alloy binders in gradient sintered hardmetal // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2018. Vol. 71. P. 217–220. doi: 10.1016/j.ijrmhm.2017.11.030
27. Aging behavior of the HfNbTaTiZr high entropy alloy / Stepanov N. D., Yurchenko N. Y., Zherebtsov S. V., Tikhonovsky M. A., Salishchev G. A. // *Materials Letters*. 2018. Vol. 211. P. 87–90. doi: 10.1016/j.matlet.2017.09.094
28. Microstructure and properties of novel CoCrFeNiTa x eutectic high-entropy alloys / Huo W., Zhou H., Fang F., Zhou X., Xie Z., Jiang J. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 735. P. 897–904. doi: 10.1016/j.jallcom.2017.11.075
29. Huang P.-K., Yeh J.-W. Effects of substrate bias on structure and mechanical properties of (AlCrNbSiTiV)N coatings // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2009. Vol. 42, Issue 11. P. 115401. doi: 10.1088/0022-3727/42/11/115401
30. Structures and Characterizations of TiVCr and TiVCrZrY Films Deposited by Magnetron Sputtering under Different Bias Powers / Tsai D.-C., Shieu F.-S., Chang S.-Y., Yao H.-C., Deng M.-J. // *Journal of The Electrochemical Society*. 2010. Vol. 157, Issue 3. P. K52. doi: 10.1149/1.3285047
31. Dual-phase high-entropy alloys for high-temperature structural applications / Lim K. R., Lee K. S., Lee J. S., Kim J. Y., Chang H. J., Na Y. S. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. Vol. 728. P. 1235–1238. doi: 10.1016/j.jallcom.2017.09.089
32. Wang S.-P., Xu J. (TiZrNbTa)-Mo high-entropy alloys: Dependence of microstructure and mechanical properties on Mo concentration and modeling of solid solution strengthening // *Intermetallics*. 2018. Vol. 95. P. 59–72. doi: 10.1016/j.intermet.2018.01.017
33. Characterization and modeling of a MoTaVWZr high entropy alloy / Anzorena M. S., Bertolo A. A., Galletti L., Kreiner A. J., Mosca H. O., Bozzolo G.,



del Grosso M. F. // *Materials & Design*. 2016. Vol. 111. P. 382–388. doi: 10.1016/j.matdes.2016.09.006

34. Microstructure and Characterization of Mechanically Alloyed Equiatomic AlCuCrFeMnW High Entropy Alloy / Kumar D., Maulik O., Bagri A. S., Prasad Y. V. S. S., Kumar V. // *Materials Today: Proceedings*. 2016. Vol. 3, Issue 9. P. 2926–2933. doi: 10.1016/j.matpr.2016.09.005

35. Microstructures and transition from brittle to ductile behavior of NiFeCrMoW High Entropy Alloys / Vida Á., Chinh N. Q., Lendvai J., Heczal A., Varga L. K. // *Materials Letters*. 2017. Vol. 195. P. 14–17. doi: 10.1016/j.matlet.2017.02.063

36. Modifying effect of tungsten on vacuum condensates of iron / Barmin A. E., Sobol' O. V., Zubkov A. I., Mal'tseva L. A. // *The Physics of Metals and Metallography*. 2015. Vol. 116, Issue 7. P. 706–710. doi: 10.1134/s0031918x15070017

37. X-ray fluorescence determination of trace gold in an ion-exchange resin / Mikhailov I. F., Baturin A. A., Mikhailov A. I., Fomina L. P. // *Inorganic Materials*. 2014. Vol. 50, Issue 12. P. 1402–1404. doi: 10.1134/s002016851414009x

38. Mamaluy A. A., Mikhailov A. I., Fomina L. P. Optimization for the range of analytical line intensity measurement in energy-dispersion x-ray fluorescent analysis // *Problems of Atomic Science and Technology*. 2015. Issue 5 (99). P. 174–176.

39. Atomic weights of the elements 2011 (IUPAC Technical Report) / Wieser M. E., Holden N., Coplen T. B., Böhlke J. K., Berglund M., Brand W. A. et. al. // *Pure and Applied Chemistry*. 2013. Vol. 85, Issue 5. P. 1047–1078. doi: 10.1351/pac-rep-13-03-02

40. Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report) / Meija J., Coplen T. B., Berglund M., Brand W. A., De Bièvre P., Gröning M. et. al. // *Pure and Applied Chemistry*. 2016. Vol. 88, Issue 3. doi: 10.1515/pac-2015-0305

41. CRC Handbook of Chemistry and Physics / D. R. Lide (Ed.). CRC Press, 2009. 2828 p.