

**Л. Р. Шагинян\*, В. Ф. Горбань\*\*, Н. А. Крапивка,  
С. А. Фирстов\*\*\*, И. Ф. Копылов**

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича  
НАН Украины, г. Киев

\*lrshag@yandex.ru

\*\*gvf@ipms.kiev.ua

\*\*\*fsa@ipms.kiev.ua

### **Свойства покрытий из высокоэнтروпийного сплава Al–Cr–Fe–Co–Ni–Cu–V, получаемых методом магнетронного распыления**

*Установлено, что покрытия высокоэнтропийного эквипотенциального сплава Al–Fe–Co–Ni–Cu–Cr–V, полученные магнетронным распылением, имеют нанокристаллическую микроструктуру, текстурированы и представляют собой твердый двухфазный раствор, кристаллизующийся в фазах ОЦК ( $a = 2,91 \text{ \AA}$ ) и ГЦК ( $a = 3,65 \text{ \AA}$ ). Ионная бомбардировка растущего покрытия, создаваемая прикладываемым к подложке напряжением смещения (0–(–200) В) снижает скорость роста конденсата и влияет на его состав и структуру. Показано, что состав покрытий, осажденных без ионной бомбардировки, совпадает с составом мишени, а повышение интенсивности ионной бомбардировки приводит к его обеднению по Al, Cu, и Ni и увеличивает микротвердость покрытий. Выявлена анизотропия полученных покрытий.*

**Ключевые слова:** сплавы, покрытия, распыление, дифракция электронов, сканирующая электронная микроскопия, механические свойства.

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Уже больше десяти лет назад была предложена концепция нового класса металлических многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) [1]. Для достижения высокой энтропии смешения сплав должен, как правило, состоять из пяти и более основных элементов с атомной концентрацией между 5 и 35 %. Многокомпонентный сплав в состоянии однофазного твердого раствора замещения является одновременно более высокопрочным и термодинамически устойчивым по сравнению с многофазным [2–9]. В [10, 11] отмечается влияние электронной концентрации на фазовый состав высокоэнтропийных сплавов. При правильном подборе компонентов ВЭС являются твердыми растворами, обладают простой кристаллической решеткой типа ГЦК и/или ОЦК и обладают повышенной прочностью и термостабильностью [2, 4].

Новизна этого класса материалов и колоссальное число возможных сочетаний компонентов ВЭС обусловили их крайне слабую изученность, хотя потенциально перспективные эксплуатационные свойства таких материалов открывают широкие возможности для их исследований.

Известно, что покрытия сегодня являются наиболее востребованной формой различных материалов. Вместе с тем получению покрытий ВЭС и исследова-

дованию их свойств посвящено относительно немного работ по сравнению с объемными сплавами. При этом даже относительно немногочисленные исследования покрытий на основе ВЭС показывают, что они обладают свойствами, отличными от объемных высокоэнтропийных сплавов, при сохранении термостабильности [12, 13].

Целью данной работы является исследование некоторых свойств полученных покрытий из ВЭС в зависимости от параметров процесса и выявление связи между составом покрытий и их свойствами.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения покрытий сплава состава Al–Cr–Fe–Co–Ni–Cu–V была изготовлена механическим способом мишень (диск диаметром 55 мм и толщиной 4 мм) из слитка, выплавленного методом вакуумно-дуговой плавки в атмосфере высокочистого аргона. Плавку проводили нерасходуемым вольфрамовым электродом в медной водоохлаждаемой подине. Полученный слиток переплавляли 6–7 раз для гомогенизации состава. Охлаждение слитка проводили со скоростью  $\sim 50$  К/с.

В качестве подложек использовали полированные пластины кремния с ориентацией (001) и диски из жаростойкой стали ЖС-36 диаметром 20 мм, одновременно размещаемые на подложкодержателе с целью осаждения покрытия на разные подложки в идентичных условиях. Перед осаждением подложки очищали в ультразвуковой ванне в растворе ацетона с этиловым спиртом. Подложки располагали на расстоянии 50 мм от мишени в центре подложкодержателя. Перед заполнением камеры рабочим газом (Ar) ее откачивали до давления  $\sim 2 \cdot 10^{-3}$  Па, после чего заполняли аргоном до рабочего давления  $\sim 0,3$  Па. Перед осаждением покрытия мишень и подложка независимо подвергали ионной очистке в течение 10–15 мин. Очистку подложки осуществляли бомбардировкой ионами аргона, вытягиваемыми из плазмы отрицательным напряжением смещения  $U_b = -500$  В, прикладываемым к подложкодержателю. Плотность ионного тока на подложку составляла  $j \approx 1-1,5$  мА/см<sup>2</sup>, а ее температура через 10 мин после начала чистки возрастала от комнатной до  $\sim 210-230$  °С. После чистки фиксировали ионный ток на мишень (ток разряда) на требуемой величине (в диапазоне 0,2–0,5 А) как независимый параметр, тогда как соответствующие напряжение разряда  $U_d$ , являясь функцией тока, изменялось в пределах  $U_d = -300-(-450)$  В.

В зависимости от условий эксперимента напряжение на подложкодержателе изменяли от  $U_{\text{плав}} = -17-(-20)$  В (напряжение не прикладывали) до максимального  $-U_b = -200$  В, после чего открывали заслонку, экранирующую мишень от подложкодержателя и покрытие осаждалось в течение требуемого времени. В зависимости от условий эксперимента температура подложки возрастала до 170–280 °С, а скорость роста покрытий была равной 0,5–2,5 нм/с. Номинальная толщина исследованных покрытий находилась в диапазоне 1,5–7 мкм.

Изучение кристаллографических свойств покрытий проводили с помощью традиционных методик рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр ДРОН-3М (“Буревестник”, Россия) с фильтрованным  $\text{CuK}\alpha$ -излучением) и в ряде случаев электронографии методом “на отражение” (электронограф ЭМР-100). Для расшифровки дифракто- и электронограмм использовали таблицы дифракционных данных Powder Diffraction File. Точность определения межплоскостных расстояний по электронограмме в режиме “на отражение”

слабо зависела от радиуса дифракционной линии и составляла  $\pm 0,03 \text{ \AA}$  для линий малого ( $< 13 \text{ \AA}$ ) радиуса и  $\pm 0,01 \text{ \AA}$  для всех последующих.

Химический состав мишени и покрытий исследовали методами спектроскопии энергии потерь электронов (JSM-6U90LV фирмы JEOL, Япония) и рентгеноспектрального анализа (САМЕВАХ S300 фирмы САМЕСА, Франция). Отметим, что заметной разницы в результатах, полученных обоими методами, обнаружено не было. Микроструктуру поперечных сечений образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (JSM-6U90LV фирмы JEOL, Япония).

Микроиндентирование проводили на установке “Микрон-гамма” [14] при нагрузке до  $F = 0,05 \text{ Н}$  алмазной пирамидой Берковича с углом заточки  $65^\circ$ , с автоматически выполняемыми нагружением и разгрузением на протяжении 30 с. Одновременно проводили запись диаграммы нагружения, выдержки и разгрузки в координатах  $F-h$ . Точность определения силы  $F$  составляла  $10^{-3} \text{ Н}$ , глубины внедрения  $h$  индентора –  $\pm 2,5 \text{ нм}$ . Значения показателей диаграммы  $F$ ,  $h_{\max}$ ,  $h_{\text{ост}}$ ,  $h_c$ ,  $h$  фиксировали по данным 2000 точек на диаграмме индентирования и, кроме того, автоматически вычислялись такие характеристики материала, как твердость при инструментальном индентировании  $H_{\text{и.и}}$  и приведенный модуль упругости  $E_r$  в соответствии с международным стандартом ISO 14577-1:2002(E).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Состав

Прежде всего, отметим, что влияния природы подложки (монокристаллический кремний и жаростойкая сталь ЖС-36) на свойства покрытий замечено не было.

Химический состав и структура являются фундаментальными характеристиками любого материала, полностью определяющими все остальные его свойства. В методе магнетронного распыления обе эти характеристики являются функцией технологических параметров, наиболее эффективным из которых является ионная бомбардировка (ИБ) покрытия в процессе его формирования. Она была применена с целью исследования возможности ее влияния на свойства покрытий состава Al–Cr–Fe–Co–Ni–Cu–V.

Химический состав мишени и покрытий, осажденных в отсутствие на подложке напряжения смещения и при максимальном его значении ( $U_b = -200 \text{ В}$ ), приведены в таблице, а зависимость состава покрытий, как функции напряжения смещения, представлены на рис. 1. Из таблицы и рис. 1 следует, что их состав изменяется с увеличением энергии ионов, бомбардирующих растущее покрытие (с увеличением напряжения смещения на подложке), а покрытие, полученное при энергии ионов 200 эВ, сильно обеднено алюминием, медью и никелем.

Этот эффект явился достаточно неожиданным, поскольку в нескольких работах по получению покрытий ВЭС другого состава в условиях ИБ подобное явление не обнаружено (Ti–V–Cr, Ti–V–Cr–Zr–Y [12],  $(\text{Al}_{1,5}\text{–Cr–Nb}_{0,5}\text{–Si}_{0,5}\text{–Ti})\text{N}_x$  [15]). Как правило, состав покрытий, осаждаемых при распылении сплавов, близок к исходному. Однако в некоторых случаях это правило нарушается, и состав покрытий отклоняется от состава мишени. Ответственными за это явление могут быть следующие факторы:

– преимущественное распыление некоторых элементов с поверхности растущего покрытия энергетическими частицами (в [16] было показано, что покрытия сплава W–Ti заметно обеднены титаном из-за его распыления с по-

верхности конденсации быстрыми нейтральными атомами  $Ar^0$ , отраженными от мишени и/или ионами плазмы, ускоренными приложенным к подложке напряжением смещения);

- рассеянием распыленных с мишени атомов в процессе их движения к подложке на атомах рабочего газа [17];
- за счет распыления мишени в форме атомных кластеров [18–20].

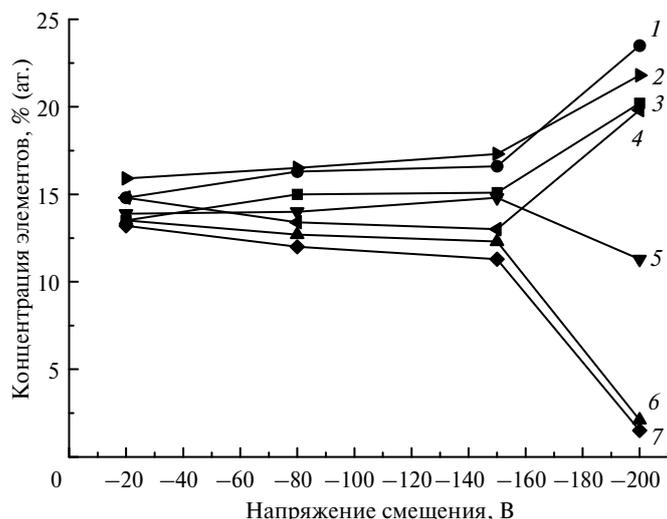


Рис. 1. Состав покрытий Al–Cr–Fe–Co–Ni–Cu–V как функция напряжения смещения: Cr (1), Fe (2), V (3), Co (4), Ni (5), Cu (6), Al (7).

### Химический, фазовый состав и параметры решетки мишени и покрытий сплава Al–Cr–Fe–Co–Ni–Cu–V, осажденных при двух напряжениях смещения на подложке

Элемент	Химический состав, % (ат.)			Параметр решетки, Å	
	Мишень	Покрытие при $U_b$ , В		Мишень	Покрытие (0 В)
		0	-200		
V	16,8	13,5	20,2	2,900 (ОЦК)	2,91 (ОЦК)
Cr	17,0	14,8	23,5	3,638 (ГЦК)	3,65 (ГЦК)
Cu	10,6	13,5	2,1		
Ni	13,5	13,9	11,3		
Co	12,5	14,8	19,8		
Fe	15,2	15,9	21,8		
Al	14,4	13,2	1,5		

Анализ условий осаждения покрытий показывает, что первые два фактора не реализуются, потому наиболее вероятной причиной обнаруженного обеднения покрытий состава Al–Cr–Fe–Co–Ni–Cu–V под действием ИБ является ее распыление, по крайней мере, частично, в виде кластеров типа Cr–Fe, Cr–V, Cr–Co. Предположение об именно таком составе кластеров основано на том факте, что отношение концентраций  $C$  элементов, формирующих такие кластеры, –  $C_{Cr}/C_V$ ,  $C_{Cr}/C_{Fe}$ ,  $C_{Cr}/C_{Co}$ , сохраняется постоянным ( $\sim 1,1 \pm 0,1$ ) для всех используемых величин  $U_b$ .

## Кристаллическая структура

Все исследованные покрытия состава Al–Cr–Fe–Co–Ni–Cu–V были текстурированными и представляли собой двухфазный ОЦК ( $a = 2,91 \text{ \AA}$ ) и ГЦК ( $a = 3,65 \text{ \AA}$ ) твердый раствор, что было показано как рентгенографическим, так и электронографическим структурным анализом (рис. 2). В отличие от химического состава покрытий, влияния ИБ на фазовый состав и параметры решеток ОЦК- и ГЦК-фаз обнаружено не было и они в пределах точности метода исследования были близки к таковым для мишени (см. таблицу).

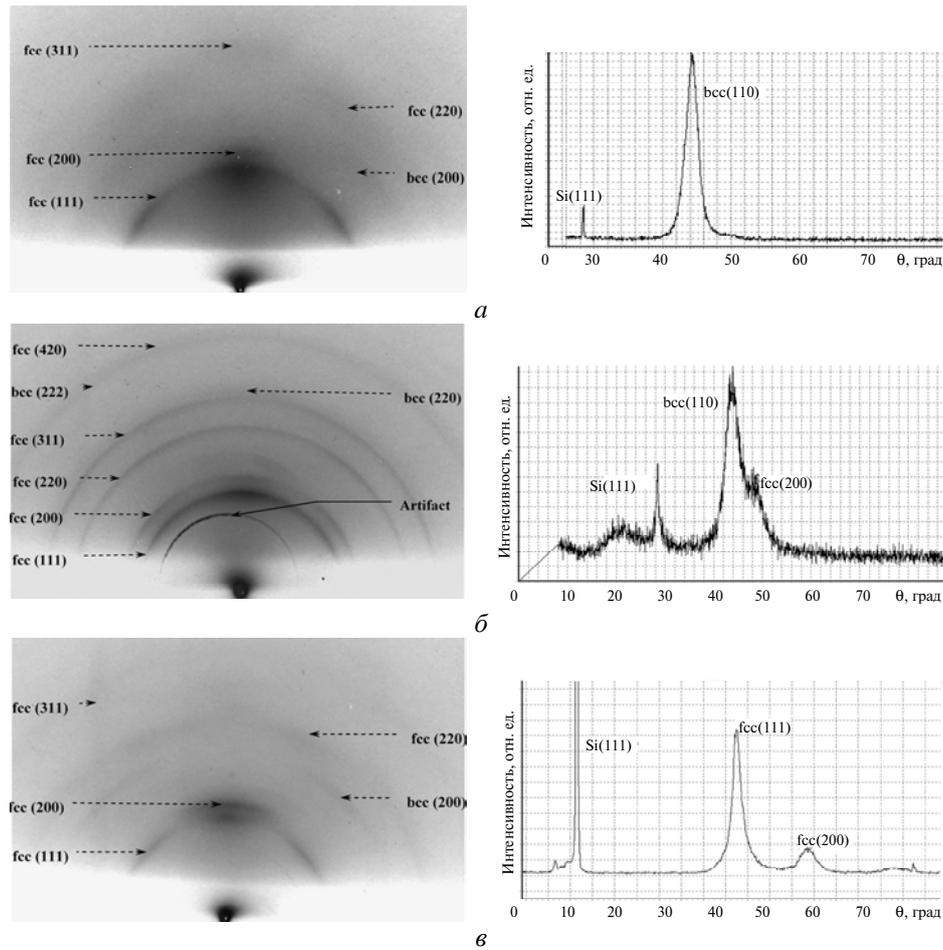


Рис. 2. Электронограммы на отражение и рентгеновские дифрактограммы, снятые от покрытий, осажденных при различных напряжениях смещения на подложке: без напряжения (а),  $U_b = -100$  (б),  $-200$  (в) В.

Необходимо отметить следующую особенность структуры полученных покрытий. При исследовании результатов рентгеноструктурного анализа (метод съемки “ $\theta-2\theta$ ”), видно, что на дифрактограмме от покрытия, осажденного без ИБ, присутствует только одна линия, соответствующая ОЦК-фазе (см. рис. 2, а); на дифрактограмме, снятой от покрытия, выращенного при  $U_b = -200$  В видна только линия ГЦК-фазы (см. рис. 2, в), а на осажденной при  $U_b = -100$  В наблюдаются линии обеих фаз (см. рис. 2, б). Таким образом, ИБ влияет на фазовый состав покрытий.

Однако электронографический анализ показывает, что на электронограммах от всех этих покрытий присутствуют линии обеих фаз (левая часть рис. 2, а, б). Это означает, что основываясь только на данных рентгенографии легко ошибиться, предположив, что существует зависимость фазового состава покрытий от энергии ионов, ее бомбардирующих.

Причиной этой аберрации служит текстурированность покрытия, которая в примененном методе съемки рентгеновской дифрактограммы не выявляется, но скрадывает присутствие гораздо более слабых отражений. Наличие текстуры также не позволило с помощью рентгенодифракционного анализа определить количественное соотношение фаз в покрытие и размеры ОКР. Хотя по электронограммам можно качественно определить, что размеры ОКР максимальны в покрытии, полученном при  $U_b = -100$  В.

На рис. 3 для сравнения приведена дифрактограмма, полученная от мишени, видны наиболее интенсивные линии обеих фаз: ОЦК – 76 % и ГЦК – 24 %.

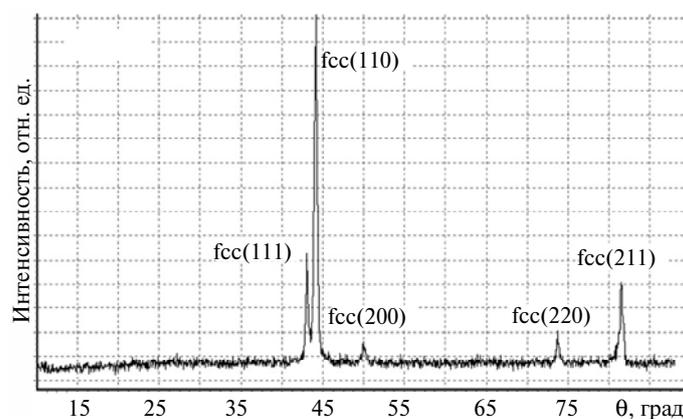


Рис. 3. Дифрактограмма, полученная от мишени состава Al-Cr-Fe-Co-Ni-Cu-V.

В покрытиях металлов, выращенных в условиях ИБ, часто встречается преимущественная ориентация плоскостей типа (110) и (111), параллельных поверхности подложки [21]. Этот же эффект наблюдается и в полученных покрытиях, что видно по усилению интенсивности (110) и (111) линий и появлению на них текстур-максимумов ОЦК- и ГЦК-фаз на электронограммах от покрытий, осажденных при ИБ (см. рис. 2, б, в). Наиболее вероятной причиной этого эффекта является то, что при ИБ растущего покрытия “выживают” кристаллографические плоскости с большей атомной плотностью и меньшей поверхностной энергией.

Связь между химическим и фазовым составом ВЭС была исследована в ряде работ как для объемных материалов с составом, очень близким к исследованному (AlCrFeCoNiCu) [22], так и для покрытий [23]. Было установлено [22], что сплав, полученный дуговой плавкой бывает однофазным в двух случаях: при содержании в нем меди ( $Cu_{0,5}$  и меньше) – ОЦК, и алюминия ( $Al_{0,5}$  и меньше) – ГЦК. Структура эквиатомного сплава, а также сплавов с половинным содержанием прочих элементов, двухфазна – ОЦК + ГЦК. Микроструктура таких сплавов сформирована дендритными образованиями с междендритными областями. При этом медь сегрегирует в междендритных областях сплава, что объясняется малой энергией связи между медью и другими компонентами сплава, тогда как в дендритах сосредоточены все осталь-

ные элементы. Вместе с тем, дендриты также неоднородны по составу и структуре. Детальные исследования структуры и состава дендритов показывают, что в них присутствуют области, сильно обогащенные твердыми растворами типа  $\text{AlNi}$  и  $\text{Al}_2\text{Ni}$ , в которых межатомные связи наиболее сильны [24].

Фазовый состав покрытий, полученных магнетронным распылением мишеней  $\text{Al}_2\text{FeCoNiCuCr}$ , имевших смешанный ГЦК + ОЦК фазовый состав, и  $\text{Al}_{0,5}\text{FeCoNiCuCr}$  с чистой ГЦК-фазой [25], принципиально совпадал с таковым для мишеней.

Приведенные литературные данные свидетельствуют, что корреляция между химическим и фазовым составами ВЭС с элементным составом, близким к исследованному, существует. Вместе с тем, многократное и одновременное (с 13 до 1,5–2,0 % (ат.), см. таблицу) снижение концентрации алюминия и меди в составе полученных покрытий, осажденных при интенсивной ИБ, не повлияло на их фазовый состав, он оставался смешанным – ГЦК + ОЦК. По-видимому, это связано с тем, что, во-первых, концентрация обоих элементов, ответственных за формирование ГЦК- (медь) и ОЦК- (алюминий) фаз, снизилась приблизительно в одной пропорции, что не существенно повлияло на электронную концентрацию покрытий.

### Микроструктура

Анализ микроструктуры покрытия, осажденного без ИБ, показывает, что оно неоднородно вдоль толщины. Часть его, прилежащего к подложке, не имеет выраженной микроструктуры, поскольку состоит из структурных элементов крайне малых размеров (рис. 4, *а*). По мере роста покрытия размеры элементов увеличиваются и верхняя его часть уже сформирована хорошо выраженными зернами (см. рис. 4, *б*, *в*). Явление структурной неоднородности покрытий вдоль толщины хорошо известно [17, 21]. Одной из его причин является повышение температуры поверхности конденсации в процессе роста покрытия, следствием чего является совершенствование ее структуры вдоль толщины [26].

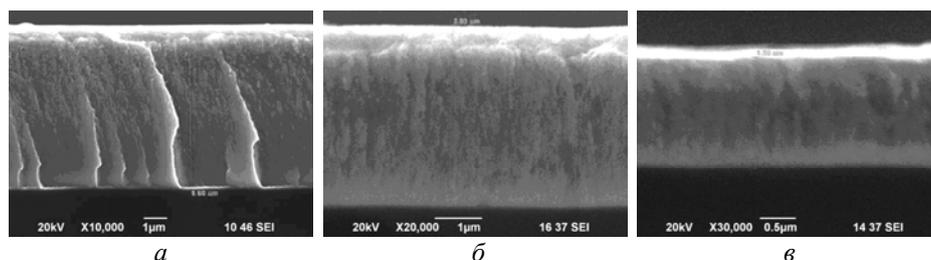


Рис. 4. Поперечные сечения покрытий, осажденных без ИБ (*а*), с напряжением смещения – 100 (*б*) и 200 (*в*) В; хорошо заметно уменьшение их толщины с повышением напряжения смещения (время осаждения покрытий одинаково).

Неоднородность микроструктуры и размеры субструктурных элементов покрытия уменьшаются, а столбчатая структура становится менее выраженной с увеличением энергии ионов (см. рис. 4 *б*, *в*). Эти изменения являются следствием комбинации и конкуренции динамического и кинематического действий высокоэнергетичных ионов. С одной стороны, ионы передают свою энергию пленкообразующим атомам, формирующим жидкоподобный слой на поверхности конденсации [26], что повышает его температуру, способствуя

формированию более плотного покрытия (динамический эффект). С другой стороны, ионы расплывают слабосвязанные атомы в жидкоподобном слое за счет передачи им своего импульса (кинематический эффект). Это снижает скорость роста покрытия, препятствует росту и слиянию островков на начальных стадиях его формирования, что, соответственно, сказывается и на конечном размере его зерна [27]. Именно эти изменения и наблюдаются как на электронограммах (см. рис. 2), так и на поперечных сечениях покрытий (см. рис. 4, *a–в*). Аналогичные наблюдения были сделаны в [28] при получении и исследовании покрытий ВЭС, где изучали покрытия  $(Al-Cr-Nb-Si-Ti)N_x$ , осаждаемые в условиях ИБ.

### Микротвердость

Зависимости микротвердости и модуля Юнга от напряжения смещения, приведенные на рис. 5, возрастают с увеличением напряжения смещения (энергии ионов, бомбардирующих растущее покрытие).

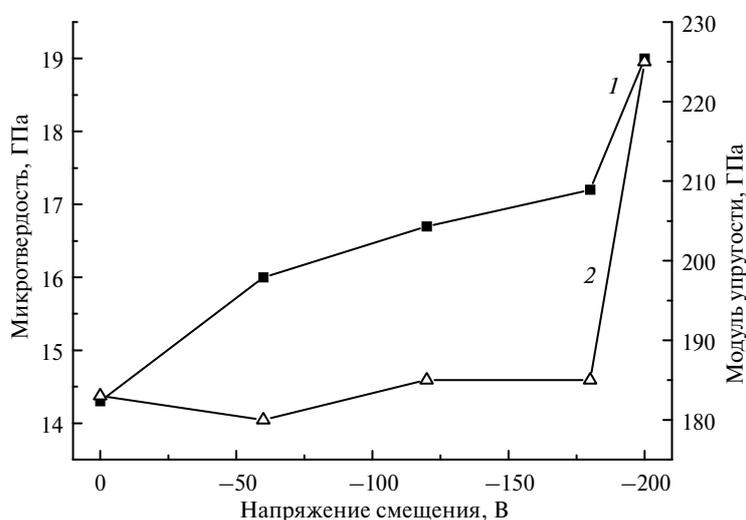


Рис. 5. Зависимость микротвердости и модуля упругости покрытий от напряжения смещения на подложке: 1 – микротвердость; 2 – модуль упругости.

Выше отмечалось, что механические (как и все прочие) свойства покрытия, являясь функциями его фундаментальных характеристик – химического состава, микроструктуры (размера зерна) и плотности. Микронапряжения, возникающие в покрытии по разным причинам, вносят дополнительный вклад в микротвердость. С повышением напряжения смещения наблюдаются снижение концентрации “мягких” элементов – меди и алюминия (см. рис. 1), уменьшение размера зерна и увеличение плотности (см. рис. 4, *a–в*). Микронапряжения в покрытиях не измеряли, однако факт частичного отслоения от подложки и скручивания некоторых покрытий, осажденных при  $-200$  В, свидетельствует об их присутствии. Вместе с тем известно, что остаточные микронапряжения в покрытиях, полученных распылением, не превосходят 2–3 ГПа [21]. Это позволяет предположить, что роль микронапряжений в формирование механических свойств полученных покрытий невелика.

Учитывая все сказанное, можно предположить, что причиной зависимости механических свойств исследованных покрытий от напряжения смещения на подложке (см. рис. 5) является комбинированный эффект заметного сниже-

ния содержания в них “мягких” элементов (Cu и Al), уменьшение размера зерна и повышение плотности покрытия. Как следствие, покрытия, осажденные при  $-200$  В, обладают необычно высокой для металлических сплавов микротвердостью – до  $\sim 19$  ГПа. Для сравнения, микротвердость покрытий ВЭС состава, близкого к исследованному ( $\text{Al}_2\text{-Co-Cr-Cu-Fe-Ni}$ ) равна  $8,3$  ГПа, или его оксида  $\text{Al-Fe-Co-Ni-Cu}_{0,5}\text{-Cr-O}_{0,3}$ , –  $\sim 17$  ГПа [29]. Столь высокая микротвердость и приведенная к модулю Юнга микротвердость ( $\sim 0,1$ ) исследованных покрытий, осажденных при  $-200$  В, указывает, что их прочность близка к теоретической [30]. Этот эффект может быть обусловлен как формированием в таких образцах ультрадисперсной структуры, так и межграницным упрочнением. В однокомпонентных сплавах с ультрадисперсной структурой часто наблюдается так называемый “обратный” эффект Холла-Петча, состоящий в снижении твердости сплава с дальнейшим уменьшением в нем размеров зерна. Это явление обычно объясняют резким возрастанием объемной доли так называемого “плохого материала”, сосредоточенного на границах зерен. В случае же ВЭС с уменьшением размера зерна упрочнение может происходить за счет взаимопроникновения через границы зерен атомов с разными свойствами, что повышает их когезию, как бы “сшивая” зерна друг с другом [31].

Также была исследована микротвердость покрытия, осажденного без ИБ, в поперечном сечении (рис. 6). Как видно, величина микротвердости покрытия вдоль подложки почти в два раза ниже, чем в направлении, нормальном к подложке, но почти в два раза превышает таковую для подложки (жаропрочная сталь). Подтверждением правильности измерений служит твердость покрытия на границе покрытие–подложка, которая чуть выше, чем у подложки, но ниже, чем у покрытия (см. рис. 6). Такая анизотропия микротвердости, по-видимому, обусловлена анизотропией кристаллической структуры покрытия. Как было указано выше, все полученные покрытия были текстурированы таким образом, что наиболее плотноупакованные плоскости параллельны подложке, следовательно, можно предположить, что в этом направлении покрытия должны иметь максимальную твердость. Неоднородность микроструктуры по толщине (см. рис. 4, а) также может вносить свой отрицательный вклад в микротвердость покрытия.

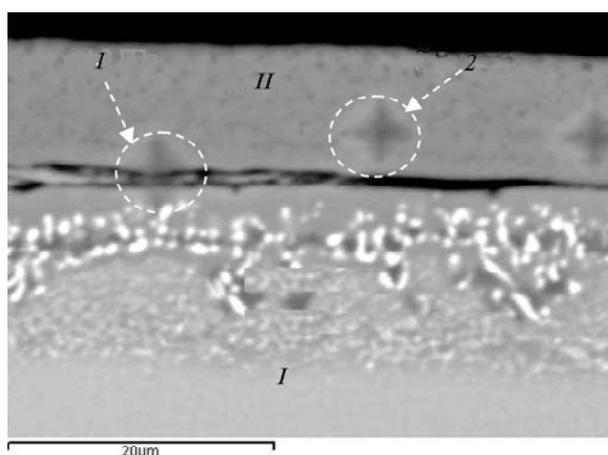


Рис. 6. Поперечное сечение покрытия  $\text{Al-Cr-Fe-Co-Ni-Cu-V}$  с отпечатками индентора (отмечены пунктирными кружками): *I* – подложка (жаропрочная сталь); *II* – покрытие; твердость подложки –  $\sim 3,8$  ГПа, покрытия –  $\sim 4,0$  (*1*) и  $\sim 6,7$  (*2*) ГПа.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все свойства покрытий высокоэнтропийного сплава Al–Fe–Co–Ni–Cu–Cr–V толщиной 1,5–6 мкм, полученных методом магнетронного распыления, заметно зависят от напряжения смещения, прикладываемого к подложке в процессе их роста (от энергии бомбардирующих ее ионов). Состав покрытий, осаждаемых без ИБ, эквиатомный и близок к составу мишени. С повышением энергии ионов он неуклонно обедняется алюминием, медью и никелем. Этот эффект может быть обусловлен тем, что распыление растущего покрытия происходит частично в виде кластеров типа V–Co, Al–Ni, а частично – в атомарном виде (Cu). Все покрытия были нанокристаллическими, текстурированными и кристаллизовались в виде двухфазного твердого раствора – ОЦК ( $a = 2,91 \text{ \AA}$ ) и ГЦК ( $a = 3,65 \text{ \AA}$ ). Изменения микроструктуры покрытий под действием ИБ (уменьшение размеров зерна, подавление столбчатой структуры, повышение плотности) происходили в соответствии с установившимися на данный момент представлениями. Микротвердость покрытий, полученных без ИБ, была равна  $\sim 14$  ГПа, возрастала при увеличении интенсивности ИБ и достигала при энергии ионов  $\sim 200$  эВ исключительно высокого (по сравнению с покрытиями других ВЭС) значения  $\sim 19,0$  ГПа. Предполагается, что этот эффект обусловлен одновременным действием нескольких факторов – высокой энтропией, дисперсной микроструктурой и зернограничным упрочнением.

*It has been found that coatings from an Al–Fe–Co–Ni–Cu–Cr–V high entropy equiatomic alloy produced by the magnetron sputtering have nanocrystalline microstructures, are textured, and present a solid two-phase solution, which crystallizes in the bcc ( $a = 2.91 \text{ \AA}$ ) and fcc ( $a = 3.65 \text{ \AA}$ ) phases. The ion bombardment of a growing coating caused by the bias voltage (0–(–200) V), which has been applied to the substrate, decreases the growth rate of a condensate and affects its composition and structure. It has been shown that the composition of coatings deposited without an ion bombardment coincides with the target composition, whereas an increase of the ion bombardment intensity leads to the depletion of the coating composition in Al, Cu, and Ni and increase the microhardness. The anisotropy of the coating produced has been revealed.*

**Keywords:** alloys, coatings, sputtering, diffraction of electrons, scanning electron microscopy, mechanical properties.

*Встановлено, що покриття високоентропійного еквіатомного сплаву Al–Fe–Co–Ni–Cu–Cr–V, отримані магнетронним розпиленням, мають нанокристалічну структуру, текстуровані і є твердим двофазним розчином, закристалізованим у фазах – ОЦК ( $a = 2,91 \text{ \AA}$ ) і ГЦК ( $a = 3,65 \text{ \AA}$ ). Іонне бомбардування зростаючого покриття, яке створюється напругою зсуву, яка прикладається до підкладки (0–(–200) В), знижує швидкість росту конденсату і впливає на його склад і структуру. Показано, що склад покриттів, осаджених без іонного бомбардування, збігається зі складом мішени, тоді як підвищення інтенсивності іонного бомбардування призводить до його збіднення Al, Cu і Ni та підвищує мікротвердість покриттів. Виявлена анізотропія отриманих покриттів.*

**Ключові слова:** сплави, покриття, розпилення, дифракція електронів, скануюча електронна мікроскопія, механічні властивості.

1. Yeh J. W., Chen S. K., Lin S. J. et al. Microstructural control and properties optimization of high-entropy alloys // Adv. Eng. Mater. – 2004. – 6. – P. 299–303.
2. Zhang Y., Zhou Y. J. Solid Solution Formation Criteria for High Entropy Alloys // Mater. Sci. Forum. – 2007. – 561–565. – P. 1337–1339.
3. Chen M. R., Lin S. J., Yen J. W. et al. Microstructure and properties of  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNiTi}_x$  ( $x = 0\text{--}2,0$ ) high-entropy alloys // Mater. Transact. – 2006. – 47, N 5. – P. 1395–1401.
4. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Крапивка Н. А. и др. Механические свойства литых многокомпонентных сплавов при высоких температурах // Современные проблемы физического материаловедения. – 2008. – Вып. 17. – С. 126–139

5. Li C., Li J. C., Zhao M., Jiang Q. Effect of alloying elements microstructure on and properties of multiprincipal elements high-entropy alloys // *J. Alloy. Compd.* – 2009. – **475**, N 1–2. – P. 752–757.
6. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Крапивка Н. А., Печковский Э. П. Новый класс наноматериалов с уникальными свойствами на основе многокомпонентных высокоэнтروпийных сплавов // *Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур.* – Харьков: НФТЦ МОНМС, 2011. – С. 186–191.
7. Senkov O. N., Scott J. M., Senkova S. V., Miracle D. B. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy // *J. All. Comp.* – 2011. – **509**, N 20. – P. 6043–6048.
8. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Крапивка Н. А., Печковский Э. П. Упрочнение и механические свойства литых высокоэнтропийных сплавов // *Композиты и наноструктуры.* – 2011. – № 2. – С. 5–20.
9. Zhang Y., Zhou Y. J. Solid solution formation criteria for high entropy alloys // *Mater. Sci. Forum.* – 2007. – N 561–565. – P. 1337–1339.
10. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Крапивка Н. А., Печковский Э. П. Новый класс материалов-высокоэнтропийные сплавы и покрытия // *Вестник ТГУ.* – **18**, вып. 4. – 2013. – С. 1938–1940.
11. Tsai D. C., Shieu F. S., Chang S. Y. et al. Structures and characterizations of TiVCr and TiVCrZrY films deposited by magnetron sputtering under different bias powers // *J. Electrochem. Soc.* – 2010. – **157**, N 3. – P. K52–K58.
12. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Даниленко Н. И. и др. Термостабильность сверхтвердых нитридных покрытий на основе многокомпонентного высокоэнтропийного сплава системы TiVZrNbHf // *Порошк. металлургия.* – 2013. – № 9/10. – С. 93–102.
13. Игнатович С. Р., Закиев И. М. Универсальный микро/нано-индентометр “Микронгамма” // *Заводская лаборатория.* – 2011. – **77**, № 1. – С. 61–67.
14. Lin C. H., Duh J. G., Yeh J. W. Thermally stable laser cladded CoCrCuFeNi high-entropy alloy coating with low stacking fault energy // *Surf. Coat. Technol.* – 2007. – **201**. – P. 6304–6308.
15. Shaginyan L. R., Misina M., Kadlec S. et al. Mechanism of the film composition formation during magnetron sputtering of WTi // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 2001. – **19**. – P. 2554–2560.
16. Smith D. L. *Thin Film Deposition*, 2nd ed. – New York: McGraw-Hill, 1997.
17. Hahn H., Averback R. S. Materials with structural hierarchy // *J. Appl. Phys.* – 1990. – **67**. – P. 1113–1115.
18. Fancey K. S. A coating thickness uniformity model for physical vapour deposition systems // *Surf. Coat. Technol.* – 1995. – **71**. – P. 16–29.
19. Shaginyan L. R., Han J. G. Role of energy and composition of film-forming species in formation of composition and structure of compound films // *Thin Solid Films.* – 2004. – **458**. – P. 186–190.
20. Ohring M. *Materials Science of Thin Films*, 2nd ed. – New York: Academic Press, 2002.
21. Tung C. C., Yeh J. W., Shun T. T. et al. On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system // *Mater. Letts.* – 2007. – **61**. – P. 1–5.
22. Singh S., Wanderka N., Murty B. S. et al. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy // *Acta Mater.* – 2011. – **59**. – P. 182–190.
23. Chen T. K., Wong M. S., Shun T. T., Yeh J. W. Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering // *Surf. Coat. Technol.* – 2005. – **200**. – P. 1361–1365.
24. Ye X. Y., Ma M. X., Liu W. J. et al. Synthesis and characterization of high-entropy alloy Al<sub>x</sub>FeCoNiCuCr by laser cladding // *Adv. Mater. Sci. Eng.* – 2011. – **2011**. – P. 1–7.
25. Huang Y. S., Chen L., Lui H. W. et al. Microstructure, hardness, resistivity and thermal stability of sputtered oxide films of AlCoCrCu<sub>0.5</sub>NiFe high-entropy alloy // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2007. – **457**. – P. 77–83.
26. Pilyankevich A. N., Kulykovski V. Yu., Shaginyan L. R. Influence of the ion bombardment on structure of ion plated indium films // *Thin Solid Films.* – 1986. – **137**. – P. 215–224.
27. Huang P. K., Yeh J. W. Effects of substrate bias on structure and mechanical properties of (AlCrNbSiTiV)N coatings // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2009. – **42**, art. 115401.
28. Lin M. I., Tsai M. H., Shen W.-J., Yeh J.-W. Evolution of structure and properties of multi-component (AlCrTaTiZr)O<sub>x</sub> films // *Thin Solid Films.* – 2010. – **518**. – P. 2732–2737.

29. *Shaginyan L. R., Han J. G., Shaginyan V. R., Musil J.* Evolution of film temperature during magnetron sputtering // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 2006. – **24**. – P. 1083–1090.
30. *Firstov S. A., Rogul T. G., Gorban V. F., Pechkovsky E. P.* Ultimate strengthening, theoretical and limit tool hardness // *Eng. Mater.* – 2009. – **409**. – P. 128–136.
31. *Firstov S. A., Rogul T. G., Dub S. N.* Grain boundary engineering of nanostructured chromium films // *Innovative Superhard Materials and Sustainable Coatings for Advanced Manufacturing.* – Springer, 2005. – P. 225–232.

Поступила 02.02.15