

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ПЛЁНКИ

PACSnumbers: 64.75.Nx, 68.35.Dv, 68.37.Hk, 68.55.Nq, 68.70.+w, 81.05.Bx, 81.15.Rs

Структура ионно-плазменных покрытий из высокоэнтропийного сплава AlFeNiCoCuCr

В. М. Надутов, П. Ю. Волосевич, А. В. Прошак, В. Е. Панарин,
Н. Е. Свавильный

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Академика Вернадского, 36,
03142 Киев, Украина*

В работе рассмотрено влияние скоростей нагрева и охлаждения материалов подложек из меди и нержавеющей стали на структуру ионно-плазменных покрытий, полученных методом КИБ — осаждения продуктов дугового распыления катода, изготовленного механическим способом из слитка высокоэнтропийного сплава AlCuCoFeNiCr эквиатомного состава. Структуру материала катода и покрытий исследовали с помощью оптической и электронной микроскопий, а также рентгеновской дифрактометрии. Установлено, что полученные покрытия, в отличие от структуры катода, не содержат дендритов, а представлены зёрнами различной дисперсности, что является результатом не только отличающихся температур нагрева подложек, но и скоростей охлаждения конденсированных на них продуктов. Показано, что покрытие, нанесённое на нержавеющую сталь, состоит из зон межкапельных пространств, имеющих наноразмерную структуру (2,5–15 нм) с ОЦК-кристаллической решёткой, и участков падения капель, имеющих зёрнистую структуру с размерами 15–50 нм, содержащую многочисленные дисперсные фазы различной степени совершенства. В покрытиях на меди обнаружены более крупные зёрна (150–350 нм) и значительно меньшее количество стабильных фаз с более совершенной структурой.

Corresponding author: Andriy Vitaliyovych Proshak
E-mail: lukazesss@gmail.com

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: V. M. Nadutov, P. Yu. Volosevich, A. V. Proshak, V. E. Panarin, and M. E. Svavil'nyy, Structure of Ion-Plasma Sprayed Coatings Made of a High-Entropy AlFeNiCoCuCr Alloy, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 11: 1525–1545 (2017) (in Russian), DOI: [10.15407/mfint.39.11.1525](https://doi.org/10.15407/mfint.39.11.1525).

Ключевые слова: высокоэнтروпийный сплав, ионно-плазменное покрытие, электронная микроскопия.

В роботі розглянуто вплив швидкостей нагріву й охолодження матеріалів підкладки з міді та неіржавійної сталі на структуру йонно-плазмових покриттів, одержаних методом КІВ — осадження продуктів дугового розпорошення катода, виготовленої механічним способом зі зливка високоентропійного стопу AlCuCoFeNiCr еквіатомового складу. Структуру матеріалу катода та покриттів досліджували за допомогою оптичної й електронної мікроскопії, а також рентгенівської дифрактометрії. Встановлено, що одержані покриття, на відміну від структури катода не містять дендритів, а представлені зернами різної дисперсності, що є результатом не тільки різних температур нагрівання підкладок, але й швидкостей охолодження конденсованих на них продуктів. Показано, що покриття, нанесене на неіржавійну сталь, складається із зон міжкрапельного простору, що мають нанорозмірну структуру (2,5–15 нм) з ОЦК-кристалічною ґратницею, і ділянок падіння крапель, де зерна мають розміри в інтервалі 15–50 нм і містять численні фази різного ступеня досконалості. У покриттях на міді виявлено більші зерна (150–350 нм) і значно меншу кількість стабільних фаз з більш досконалою структурою.

Ключові слова: високоентропійний стоп, йонно-плазмове покриття, електронна микроскопия.

The influence of the substrates' material from copper and stainless steel on the structure of ion-plasma coatings (IPCs) obtained by CIB-method—deposition of cathode arc-spraying products fabricated mechanically from the ingot of high-entropy alloy (HEA) AlCuCoFeNiCr with equiatomic composition is considered. The structures of the cathode material and the coatings are investigated by means of the optical and electron microscopies as well as x-ray diffractometry. As determined, the obtained coatings, in contrast to the structure of the cathode, do not contain dendrites, and their structure is represented by grains of different dispersity, which results from not only of different temperatures of substrate heating, but also of the cooling rate of condensed products. As shown, the coating deposited to stainless steel consists of both interdrop zones having a nanoscale structure (2.5–15 nm) with a b.c.c. crystal lattice and zones within the droplets where the grains have dimensions in the range of 15–50 nm and contain multiple phases of varying perfection degrees. In coatings on copper, the larger grains (150–350 nm) and a significantly smaller number of stable phases with a more perfect structure are revealed.

Key words: high-entropy alloy, ion-plasma coating, electron microscopy.

(Получено 22 марта 2017 г.; окончат. вариант — 20 октября 2017 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

По определению, высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) содержат пять

или более различных химических элементов эквивалентной концентрации или варьирующихся её значений в пределах 5–35 ат.%, а также характеризуются высокими значениями энтропии (максимальный хаос) [1, 2], хотя в работе [3] высказано сомнение относительно идеи «высокоэнтропийности» многокомпонентных ВЭС. В отличие от теоретических предположений относительно максимальной энтропии в ВЭС экспериментально установлено [2, 4–8], что сплавы системы $Al_xCoCrCuFeNi$ кристаллизуются в состояния, содержащие от одной до двух и более фаз. Их число зависит от режимов охлаждения, которые определяют особенности кристаллизации, и степени распада твёрдых растворов [9]. Например, в литых сплавах $Al_xCoCrCuFeNi$ медь имеет тенденцию к сегрегации в междендритных зонах, формируя ГЦК-фазу [4, 6, 9]. Однофазная структура с ОЦК-решёткой и нанодисперсными элементами была получена только при высокой скорости охлаждения порядка $10^6 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$ [7, 8].

Вместе с тем, ВЭС, к которым за последние десятилетия приковано внимание исследователей, в частности к системе $CoCrCuFeNiAl$ [3–11], открывают новые возможности создания конструкционных и функциональных материалов, благодаря их высокой твёрдости [2, 4, 6], термической и коррозионной стойкости [2, 8], износостойкости даже при высоких температурах [10, 11], а также способности к пластической деформации [10].

В связи с изложенным ВЭС являются перспективными материалами для создания термостабильных, износостойких, коррозионно-стойких покрытий [13, 14], свойства которых могут быть улучшены путём формирования наноструктурных и многофазных состояний в процессе ионно-плазменного (ИП) нанесения. Вместе с тем, на сегодняшний день структура и фазовые превращения в покрытиях из ВЭС, полученных этим методом, в мировой литературе вообще не исследовались, что и послужило основанием для проведения настоящей работы.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В данной работе методами оптической и трансмиссионной электронной микроскопии исследованы особенности формирования структуры и фазового состава ИП покрытий толщиной до 50 мкм, полученных методом КИБ (катод-ионного бомбардирования) в режиме конденсации продуктов дугового распыления катода из многокомпонентного сплава $AlFeNiCoCuCr$ эквивалентного состава на подложки из меди и нержавеющей стали.

Слиток ВЭС массой 1,2 кг был выплавлен в вакуумной индукционной печи в тигле из стабилизированной окиси алюминия. В качестве шихтовых материалов использовали металлы Al, Fe, Ni, Co,

Cu, Cr чистотой 99,9%. Расплав выливался в медный неохлаждаемый кокиль и остывал со средней скоростью около 10 К/с. Результаты рентгеноспектрального и энергодисперсионного анализов химического состава катода и покрытий из него приведены в табл. 1 (использован сканирующий электронный микроскоп TESCAN).

Из слитка механически изготовили катод в форме усечённого конуса, который в установке типа «Булат» распылялся дугой в атмосфере аргона по схеме, приведённой на рис. 1. Покрытия осаждались на поверхности подложек с размерами $30 \times 100 \times 1$ мм³ из меди и аустенитной нержавеющей стали 12Х18Н9. Их материалы подбирались из соображений возможности определения степени влияния различных температур нагрева и скоростей охлаждения систем (особенно на начальных этапах осаждения) на закономерности формирования структур и фазового состава, поскольку теплопроводность (λ) подложек отличается в 8 раз ($\lambda_{\text{н.ст.}} = 47$ Вт/(м·К), $\lambda_{\text{Cu}} = 390\text{--}401$ Вт/(м·К)). Следует отметить, что сцепление (контакт) нанесённых покрытий с подложками было различным, причём с нержавеющей сталью оно было несколько выше, чем с медью.

Исследование фазового состава и структуры покрытий проводили методами рентгеноструктурного, металлографического и электронно-микроскопического анализов. Металлографические шлифы травили в реактиве Келлера (15% HNO₃ + 10% HCl + 5% HF + 70% H₂O). Фольги для трансмиссионных электронно-микроскопических исследований готовили механическим способом с последующим электрохимическим травлением в электролите: 75 мг хромового ангидрида, 133 мл уксусной кислоты, 10 мл воды (для формирования лунки) и завершающей полировкой в плазме аргона на установке «Gatan 2».

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре

ТАБЛИЦА 1. Химический состав слитка (катода) и покрытий из ВЭС AlCuCoFeNiCr на подложках из меди и нержавеющей стали.

TABLE 1. Chemical composition of the ingot (cathode) and coatings from HEA AlCuCoFeNiCr on copper and stainless steel substrates.

Образец	Содержание элементов в массовых (ат. %) процентах						
	Cu	Ni	Co	Fe	Cr	Al	O
AlCuCoFeNiCr (сплав)	19,47 (16,0)	19,04 (16,9)	18,23 (16,2)	18,22 (17,1)	15,74 (15,8)	9,3 (18,0)	—
Покрытие на Cu	17,14 (13,98)	18,62 (16,38)	18,78 (16,59)	17,82 (16,54)	18,44 (18,39)	8,88 (17,06)	0,32 (1,06)
Покрытие на нержавеющей стали	13,21 (10,4)	20,74 (17,60)	19,33 (16,47)	17,68 (15,84)	18,54 (17,84)	8,62 (16,0)	1,87 (5,85)

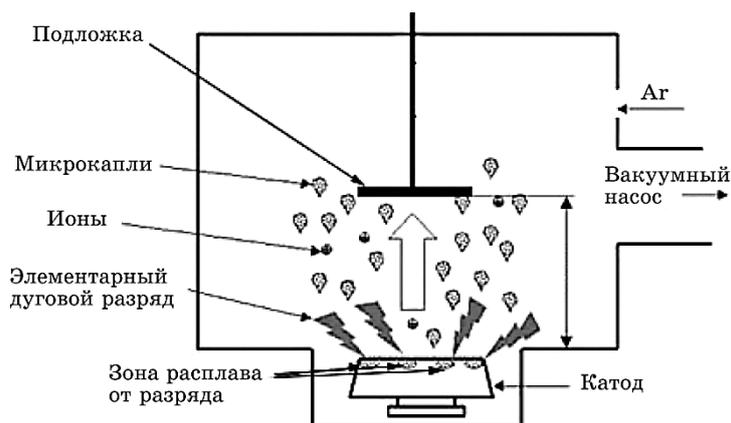


Рис. 1. Схема напыления покрытий из ВЭС в установке «Буллат».

Fig. 1. Scheme of spraying coatings from HEA in the installation 'Bulat'.

«ДРОН-3М» в CoK_α -излучении. Электронно-микроскопические исследования тонких фольг выполнены на трансмиссионном микроскопе JSM-200FX с использованием тёмнопольной методики и режима микро-микродифракции. Количественная обработка металлографических изображений, полученных на оптическом микроскопе «Neophot 32» осуществлялась с использованием компьютерной программы Image-Pro. По оценке площадей, занятых фазами с разной травимостью, при металлографических исследованиях и площадей под более интенсивными пиками на рентгенограммах определяли объёмные доли фаз в структуре катода и покрытий.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Литой сплав (катод). Микроструктура ВЭС AlCuCoFeNiCr в литом состоянии представлена дендритами (серого цвета) со средним размером осей первого порядка в интервалах 150–200 мкм и второго — 10–75 мкм (рис. 2, а, стрелка 1), междендритными промежутками (тёмные) с белыми выделениями, легированной меди (рис. 2, б, стрелка 2). Энергодисперсионный анализ показал, что ветви дендритов и междендритные области формируются из взаимно растворимых элементов с соответствующими концентрациями, определяющими различие температур кристаллизации, а не вошедшие в твёрдые растворы избыточные медь и алюминий образуют выделения в обеих зонах. Это согласуется с [6, 9], где обнаружено существенно неоднородное распределение легированной алюминием меди в литом эквивалентном ВЭС AlCuCoFeNiCr с преимущественной её локализацией в наиболее крупных выделениях в междендритных

зонах.

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа ВЭС AlCuCoFeNiCr в литом состоянии присутствуют три фазы: две с ГЦК- и одна с ОЦК-кристаллической решётками (рис. 3). Их параметры рассчитаны методом Ритвельда [15] и для двух ГЦК- и ОЦК-фаз составляют $a_{\text{ГЦК1}} = 0,3625$ нм, $a_{\text{ГЦК2}} = 0,3593$ нм и $a_{\text{ОЦК}} = 0,2879$ нм соответственно. Полученные значения согласуются с данными работ [2, 5] и в количественном плане соответствуют возможностям разрешения рентгеновского фазового анализа (>2% объёма фазы).

Объёмные доли каждой из фаз по результатам металлографического и рентгеновского анализов составили 1%–26%–73% и 8%–25%–67% соответственно. Результаты электронно-микроскопических и рентгеновских исследований структуры и фазового состава литого сплава (катода) приведены на рис. 4 и в табл. 2. На рисунке 4 видно, что структура дендритов представлена грубыми пластинчатыми образованиями типа перлита в углеродистой стали. Это свидетельствует о том, что твёрдый раствор в пределах дендритов распадается на межпластинчатую ОЦК-фазу и пластинчатые выделения. С приближением к границе дендритов при отсутствии пластинчатых выделений твёрдый раствор приобретает вид, приведённый на рис. 4, в, указывая на изменение характера распада, что является следствием уменьшения концентрации меди в твёрдом растворе, что вызывает изменение пластинчатой морфологии выделений на глобулярную. Размеры частиц лежат в пределах от 5 до 25 нм.

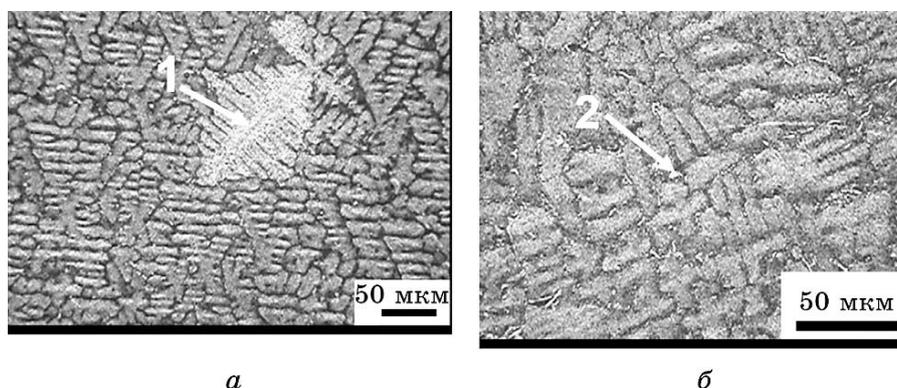


Рис. 2. Микроструктуры литого состояния ВЭС AlCuCoFeNiCr: стрелка 1 — ось дендрита первого порядка (а), стрелка 2 — включения белого цвета, по данным [12], обогащённые медью (б).

Fig. 2. Microstructures of the cast state of the AlCuCoFeNiCr HEA: arrow 1—the axis of dendrites of the first kind (а), arrow 2—inclusions of white colour, according to data [12], enriched with copper (б).

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о неоднородности фазового состава, структуры и распределения химических элементов в литом катоде. Это связано с особенностями кристаллизации и распада твёрдого раствора, как в теле дендритов, так и в междендритных областях. Многофазность литого состояния подтверждается анализом электронограмм, на которых присутствуют дополнительные отражения в отличие от рентгенограмм, где в исследованных случаях наблюдаются только три фазы: две с ГЦК- и одна с ОЦК-решёткой (рис. 3). Представление о многофазности согласуется с результатами работ [7, 12], в которых обнаружено в эк-

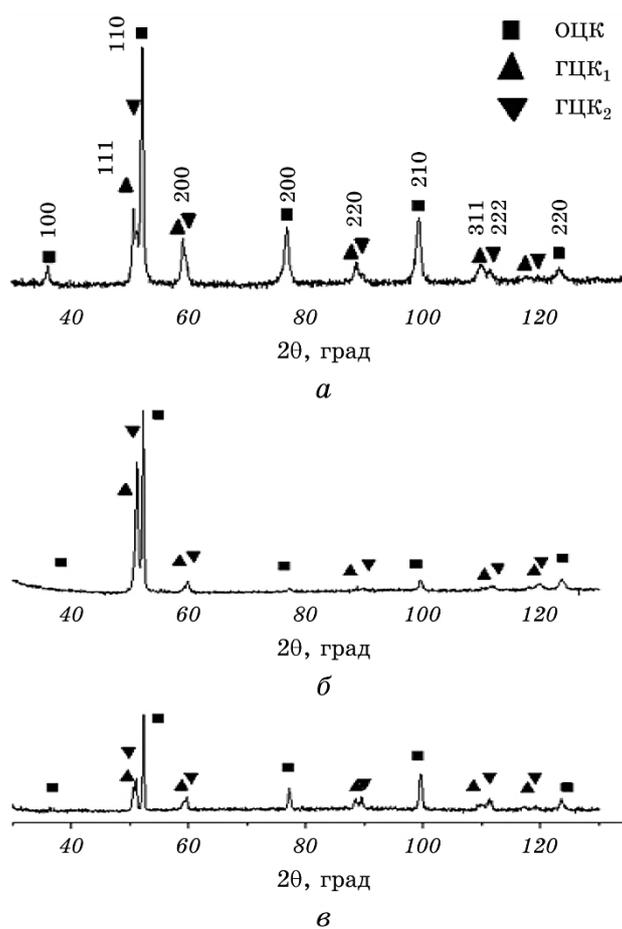


Рис. 3. Рентгенограммы литого (а) ВЭС AlCuCoFeNiCr и покрытий из него, нанесённых на подложки из меди (б) и нержавеющей стали (в).

Fig. 3. X-ray patterns of the cast (a) AlCuCoFeNiCr HEA and coatings from it deposited on substrates of copper (б) and stainless steel (в).

виатомном ВЭС AlCuCoFeNiCr не менее шести фаз различного химического состава.

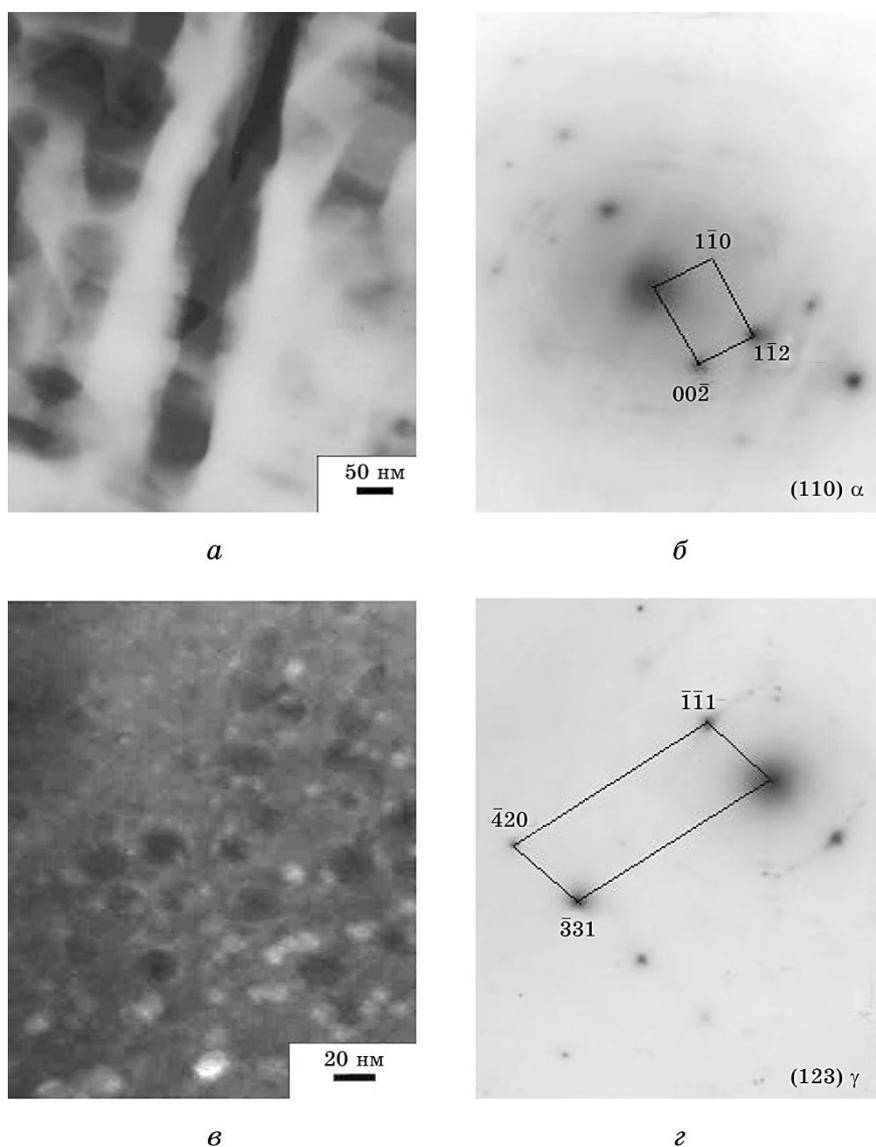


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения микроструктур катода (светлые поля — *a*, *c*) и электронограммы (*б*, *д*), полученные от соответствующих участков (*a*, *c*).

Fig. 4. Electron-microscopy images of the cathode structure (*a*, *c*) and electron diffraction patterns (*б*, *д*) obtained from corresponding sections (*a*, *c*).

Продолжение ТАБЛИЦЫ 2.
Continuation of TABLE 2.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
				2,096												
2,1			2,088	2,088	2,092				101	330		111	111			110
			2,070						2,114	2,049		2,083	2,048			2,039
							0 117									
				1,949			1,961	110		421	200					
		2,024	2,037	1,901	1,923		0 0 21	2,028		1,901	2,024			110	111	
							1,905							2,028	2,032	
1,862			1,887	1,876			1 1 9			332						
			1,862				1,862			1,855						
										422						
										1,776						
			1,802	1,786			0 21									
			1,745	1,667	1,818	1,789	1,776			510						
			1,672	1,595	1,534	1,634	0 0 24		102	1,706		200	200		200	
			1,471	1,466		1,475	1,667		1,634	511		1,818	1,772		1,767	
							1 0 25			1,675						
							1,458			441						
										1,515						

Продолжение ТАБЛИЦЫ 2.
Continuation of TABLE 2.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1,093				1,098	1,098	1,092				6 51 1,105						
	1,084			1,074		1,076				7 41 1,072		3 11 1,087	3 11 1,069		3 11 1,067	
1,049				1,044						8 20 1,055						
	1,034															
		1,019		1,022				2 20 1,014		6 60 1,026	4 00 1,012	2 22 0,934	2 22 1,023	2 20 1,013	2 22 1,012	2 20 1,019

Результаты фазового анализа литого состояния ВЭС по данным соотношения d (d — межплоскостное расстояние) приведены в табл. 2. Видно, что отдельные значения d , определённые по электронно-микроскопическим данным, близки к величинам, полученным от рентгенограмм.

Поскольку электронно-микроскопический метод имеет значительно большую пороговую чувствительность к объёмной доле фазовых составляющих по сравнению с рентгеновским, то существование дополнительных рефлексов на электронограммах (табл. 2), связано с наличием других фаз, объёмное содержание которых составляет менее 2%, при их очень высокой дисперсности.

Расчёты электронограмм, полученных от литого ВЭС (табл. 2), свидетельствуют о близости параметров фаз к значениям $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$ (совпадает с базой данных больше 11 линий), а для соединений Al_5Co_2 , NiAl , AlFe и Cu_9Al_4 (соответственно 2, 4 и 5 отражений из первых) и твёрдых растворов на основе Ni–Fe–Cr с ОЦК- и ГЦК-решёткой, из которых состоят дендриты и междендритные прослойки [16]. Хотя полученные электронограммы не дают полного набора линий для каждой из фаз, однако можно утверждать о наличии в литом ВЭС значительно большего количества их несовершенных состояний, чем по данным рентгеновского фазового анализа.

При этом фазы, образующиеся при распаде твёрдых растворов, имеют наименьшее объёмное содержание в катоде и покрытиях и по результатам проведённого электронно-микроскопического анализа принадлежат соединениям Cu_9Al_4 и $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$, в отличие от результатов в [9] и [18], где они представлены только первым из них.

Таким образом, электронно-микроскопические исследования выявили новые морфологические особенности и дополнительные фазовые составляющие в литом эквивалентном ВЭС AlCuCoFeNiCr по сравнению с результатами работ [9, 17, 18], что связано, по-видимому, с другой скоростью охлаждения слитка, которая определяет особенности кристаллизации и распада твёрдых растворов.

ИП-покрытия. Результаты металлографических исследований структуры поверхности ИП покрытий, нанесённых на подложки из меди и нержавеющей стали, приведены на рис. 5. Видно, что расплавленные микрокапли ВЭС на медной подложке растекаются на большую площадь (рис. 5, б), чем микрокапли на подложке из нержавеющей стали, где обнаруживаются границы сферических пятен-капель различных размеров (рис. 5, а, в). Такие отличия наблюдается и при электронно-микроскопических исследованиях (рис. 6, а), обнаруживших не только чётко сформированные границы бывших капель внутри покрытия, снятого с нержавеющей стали (указанно стрелкой на рис. 6, а), но и различия в формировании тонкой структуры, как в пределах капель (с учётом их распределения по размерам), так и в промежутках между ними (рис. 6, д, ж).

Таким образом, растекание микрокапель на подложках из меди и нержавеющей стали существенно отличается (рис. 5), сопровождаясь различиями в дисперсности структур, как в пределах растекания, так и в областях между каплями (рис. 6, *а, в, д, ж*). В частности, в пределах расположения капель в покрытии на нержавеющей стали средний диаметр зёрен лежит в интервале 15–50 нм (рис. 6, *а, в*), в то время как в межкапельных зонах он находится в интервале 2,5–15 нм (рис. 6, *д, ж*). Покрытие, полученное в подобных условиях на медной подложке, имеет значительно большие показатели:

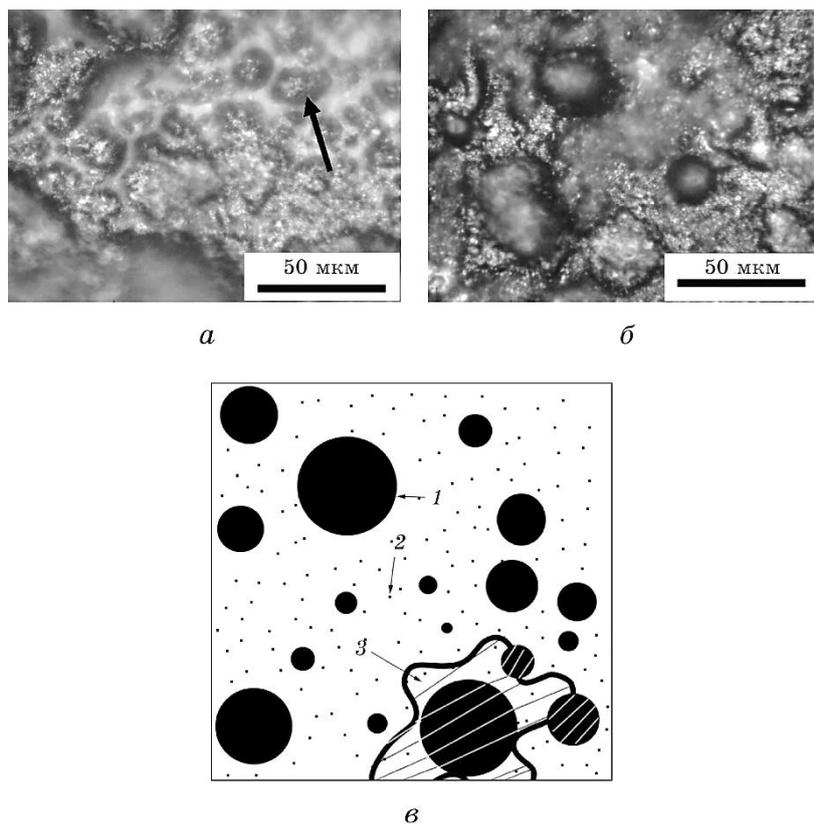


Рис. 5. Металлографические изображения поверхностей покрытий, нанесённых на подложки из меди (*а*) и нержавеющей стали (*б*), а также схема (*в*) распределения микрокапель по размерам и их особенностей на этих подложках соответственно для нержавеющей стали (указаны стрелками *1, 2*) и для меди (заштрихованная область, указанная стрелкой *3*).

Fig. 5. Metallographic images of the surfaces of coatings deposited on substrates of copper (*a*) and stainless steel (*b*), as well as a scheme (*c*) of microdroplets distribution in sizes on these substrates from stainless steel (arrows *1, 2*) and on copper (shaded area shown by arrow *3*), respectively.

100–350 нм и 25–150 нм соответственно (рис. 6, *и, л*).

О наличии дисперсной монокристаллической составляющей, особенно в первом случае, свидетельствуют данные тёмнопольных исследований (рис. 6, *ж*) и анализ микро-микродифракции (рис. 6, *з, з*), указывающий на значительную диспергизацию монокристаллических составляющих, утрачивающих в межкапельных пространствах свои кристаллографические особенности (исчезновение

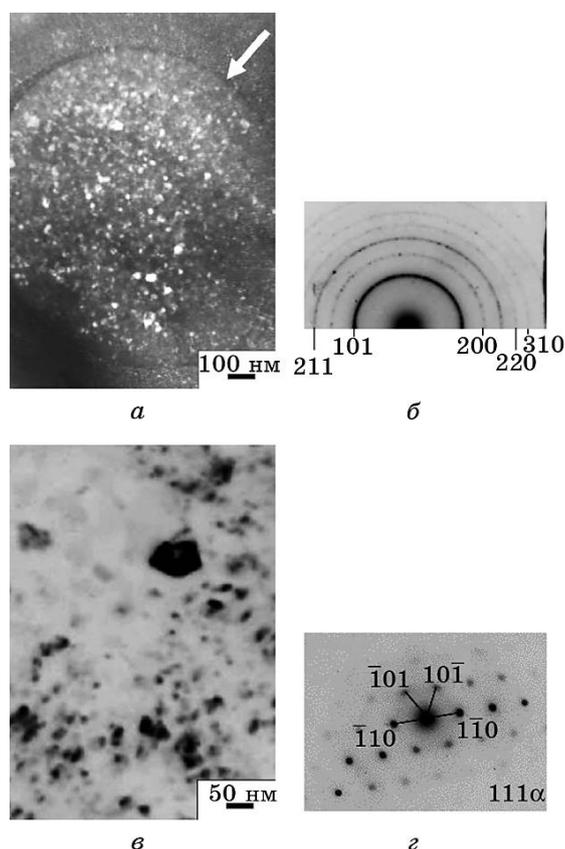
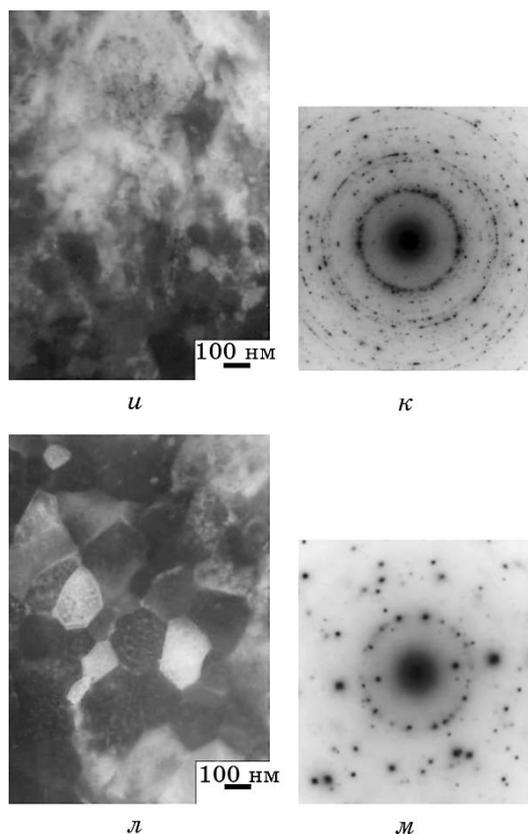


Рис. 6. Микроструктуры и электронограммы покрытий с подложек из нержавеющей стали (*а–ж*) и меди (*и–м*) в местах падения микрокапель (*а, л*) и в их окрестности (*д, и*); светлопольные изображения. Электронограммы (*б, з, е, з*) и (*к, м*) и тёмнопольные изображения (*в, ж*) от приведённых на (*а, д*) участков.

Fig. 6. Microstructures and electron diffraction patterns of coatings from substrates made of stainless steel (*a–ж*) and copper (*и–м*) in the places where microdroplets fall (*a, л*) and in their surroundings (*д, и*); light-field images. Electronograms (*б, з, е, з*) and (*к, м*) and dark-field images (*в, ж*) from the sections shown on (*а, д*).

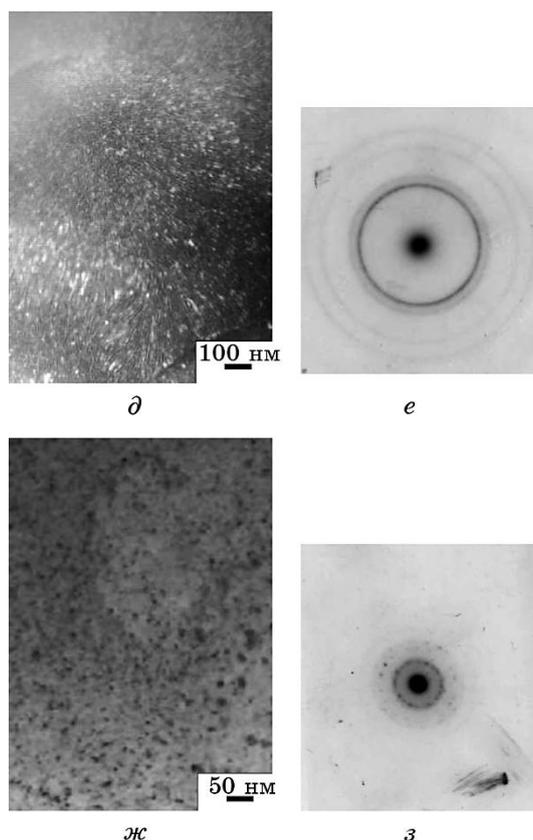


Продолжение рис. 6.

Continuation of Fig. 6.

ориентировок, связанное с минимизацией размеров элементов структуры, приближающихся к разрешающим возможностям методики).

Кроме того, электронограммы, полученные от покрытия на нержавеющей стали, в отличие от покрытия на меди, имеют значительно меньшее общее количество линий при существенном увеличении их ширины (до «кажущегося» формирования фазы с ОЦК-решёткой (рис. 6, б) за счёт большого числа образующих их очень дисперсных размытых рефлексов (рис. 6, б, г, е, з). С одной стороны, это может быть результатом перехода значений размерных параметров элементов структуры покрытия в наноразмерную область (рис. 6, а–ж), а с другой, связано с увеличением количества несовершенных фаз. Это, в общем, согласуется с выводом работы [7] относительно уменьшения при больших скоростях охлаждения числа фаз до одной с ОЦК-решёткой.



Продолжение рис. 6.

Continuation of Fig. 6.

Вместе с тем, структура покрытия, нанесённого на медную подложку, характеризуется большими размерами зёрен при более однотипном распределении их по поверхности и чётком выявлении процессов распада внутри (рис. 6, *и-м*). В отличие от предыдущего случая с покрытием на нержавеющей стали значительное укрупнение размерных параметров элементов структуры и развитый распад на медной подложке сопровождаются существенным увеличением на электронограммах количества (до 63 шт.) хорошо сформированных более тонких линий, которые образованы большим числом дисперсных отражений, со значительно меньшим размытием. Обнаруженное однозначно свидетельствует о более высокой температуре, уменьшении уровня микронапряжений и увеличении количества как равновесных, так и неравновесных фаз.

Следует также отметить, что структура покрытия на меди в сече-

нии параллельном его поверхности с переходом к размерам её элементов (зёрен) больше 150–200 нм приобретает чёткие морфологические признаки. Это проявляется в образовании группировок различных размеров в форме цветков с элементом, расположенным в центре и без него, состоящих из семи или пяти, прилегающих друг к другу, зёрен-лепестков примерно одного размера, имеющих шестиугольную или пятиугольную форму соответственно (рис. 6, л). По особенностям контраста, обнаруженного в обоих случаях, можно утверждать, что в группировке из семи элементов структуры разориентация между центральным и окружающими элементами больше, чем между соседними лепестками его окружения. В группировках из пяти элементов между зёрнами-лепестками более выразительный контраст, что свидетельствует о большем угле разорIENTATION. Пространство между такими группировками сформировано преимущественно из элементов различной формы (треугольных, четырёх-, пяти- и шестиугольных). Кроме того, внутри зёрен с размерами более 100 нм в обоих покрытиях (с медной и стальной подложек) наблюдается присутствие дисперсных выделений преимущественно глобулярной формы, свидетельствующих о протекании процессов распада.

Анализ результатов. Различия в структурах покрытий, полученных из ВЭС путём осаждения на подложки из различных металлов, объясняются тем, что при конденсации продуктов дугового распыления катода температуры и скорости процессов кристаллизации в различных местах будут отличаться. При сохранении одинаковых параметров дугового распыления катода и процесса осаждения, температура подложек определяется размерами капель, соотношением масс подложки и покрытия, степенью диссипации энергии в подложку и окружающее пространство (в том числе и через покрытие увеличивающейся толщины), а также зависит от качества его контакта с подложкой, теплопроводностей каждой пары, отличающейся со стороны подложек почти на порядок ($\lambda_{н.ст.} = 47$ Вт/(м·К), $\lambda_{Cu} = 390–401$ Вт/(м·К)). Вопреки различиям в теплопроводности, связанным с ожидаемой повышенной скоростью охлаждения на меди, эксперимент продемонстрировал, что в покрытии, полученном на ней, сформировалась структура, элементы которой значительно превосходят в своих размерных параметрах элементы, наблюдающиеся в покрытии с нержавеющей стали. Совершенно очевидно, что подобные факты могут быть связаны как с более высокой скоростью нагрева меди, так и особенностями её контакта с покрытием.

Для подтверждения роли температуры были проведены отжиги при 500°C и 750°C (0,5 часа) покрытия с более дисперсной структурой, снятого с нержавеющей стали. Последующие исследования показали, что размеры структурных элементов по мере возрастания температуры отжига увеличивались с возрастающим темпом, оставаясь при этом меньшими, чем в покрытии на меди. Полученные

результаты однозначно свидетельствуют о том, что температура покрытия на меди, значительно превышала температуру в случае подложки из нержавеющей стали. Это не противоречит результатам [19] по влиянию температуры отжига на тенденцию роста элементов структуры в ВЭС. Таким образом, формирование крупных элементов структуры (до 350 нм) в покрытии на меди при выраженных признаках распада твёрдого раствора связано с его более высокой температурой. Вероятнее всего, это обусловлено как плохим контактом покрытия с подложкой, так и перераспределением температур в системе подложка–покрытие, где медная подложка нагревается значительно быстрее нержавеющей стали.

Тем более, в условиях лучшего контакта между покрытием и нержавеющей сталью (при её медленном нагреве) охлаждение, в том числе на начальном его этапе, происходит с большей скоростью, сопровождаясь формированием многочисленных промежуточных дисперсных фаз, связанных с ситуативным распределением попадающих на подложку элементов, число вариаций которых — $C_6^1 + C_6^2 + C_6^3 + C_6^4 + C_6^5 + C_6^6 = 63$. Электронно-микроскопические исследования этого покрытия обнаружили, что в областях между микрокаплями — в местах формирования наноразмерной структуры, где средний диаметр зёрен находится в интервале 2,5–5 нм, обнаруживается только фаза с ОЦК-решёткой. Вместе с тем, в зоне падения капель, где температура выше, наблюдается увеличение количества фаз различной степени совершенства и дисперсности (15–50 нм) (рис. 6). Полученные данные не согласуются с рентгеновскими по числу фаз (рис. 3) из-за разного разрешения методов и не противоречат мёссбауэровским [17], свидетельствующим об особенностях распределения химических элементов в покрытиях из ВЭС в условиях увеличения вероятности ситуативных связей при разных температурах и скоростях охлаждения.

Таким образом, металлографические и электронно-микроскопические исследования выявили новые особенности распада твёрдого раствора литого состояния катода в форме перлитоподобных структур, а также определили различия в структуре и фазовом составе ИП покрытий из ВЭС AlCuCoFeNiCr в зависимости от материала подложки и качества контакта с ней. В частности, установлено, что покрытия, в отличие от литого состояния, не содержат дендритов, а характеризуются различной дисперсностью элементов структуры вплоть до наноразмерной, что является результатом влияния температуры подложки и качества её контакта с покрытием, определяющими скорость их охлаждения при осаждении.

4. ВЫВОДЫ

1. ВЭС AlCuCoFeNiCr в литом состоянии (катод) представляет собой

систему твёрдых растворов, сосредоточенных в дендритных ветвях и междендритных областях. В дендритах вследствие распада твёрдого раствора формируются перлитоподобные структуры, в которых пластинки представлены Cu_9Al_4 , а межпластинчатые слои характеризуются ОЦК-решёткой. Междендритные области с менее пересыщенным ГЦК-твёрдым раствором содержат ГЦК-выделения легированной меди и дисперсной фазы, близкой к $\text{Al}_7\text{Cu}_4\text{Ni}$. Различная морфологическая форма соединений меняется от пластинчатой до глобулярной, что связано с различными условиями кристаллизации и распада указанных твёрдых растворов, а также концентрациями в них алюминия и меди.

2. Покрытия, полученные методом КИБ из эквиатомного ВЭС AlCuCoFeNiCr на подложках из нержавеющей стали и меди, характеризуются отсутствием дендритов, имеют приближенный к катоду химический состав и отличаются организацией, размерными параметрами (вплоть до нано) и морфологиями структур.

3. Метод КИБ является эффективным для получения на металлических поверхностях покрытий из ВЭС AlCuCoFeNiCr с приближенным к катоду химическим составом и структурами, зависящими от скорости их охлаждения при нанесении.

Работа выполнена при финансовой поддержке конкурсных проектов 22/15-Н и 22/16-Н Целевой комплексной программы НАН Украины «Фундаментальные проблемы создания новых наноматериалов и нанотехнологий». Авторы выражают благодарность В. П. Залуцкому за проведение рентгеновских измерений.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА—REFERENCES

1. S. Ranganathan, *Current Science*, **85**, Iss. 10: 1404 (2003).
2. J.-W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, and S. Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.*, **6**: 299 (2004).
3. Ch.-Ch. Tung, J.-W. Yeh, T.-T. Shun, S.-K. Chen, Yu.-Sh. Huang, and H.-Ch. Chen, *Materials Letters*, **61**: 1 (2007).
4. Ch.-J. Tong, Yu.-L. Chen, J.-W. Yeh, S.-J. Lin, S.-K. Chen, T.-T. Shun, Ch.-H. Tsau, and Sh.-Yu Chang, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **36**: 881 (2005).
5. S. Singh, N. Wanderka, B. S. Murty, U. Glatzel, and J. Banhart, *Acta Materialia*, **59**: 182 (2011).
6. M. V. Ivchenko, V. G. Pushin, and N. Wanderka, *Technical Physics*, **84**: 57 (2014) (in Russian).
7. M. V. Ivchenko, V. G. Pushin, A. N. Uksusnikov, and N. Wanderka, *Fiz. Met. Metalloved.*, **114**, No. 6: 549 (2013) (in Russian).
8. Ch.-J. Tong, Yu.-L. Chen, S.-K. Chen, J.-W. Yeh, T.-T. Shun, Ch.-H. Tsau, Su.-J. Lin, and Sh.-Yu Chang, *Metallurgical and Materials Transactions A*, **36**: 1263 (2005).
9. J.-M. Wu, Su.-J. Lin, J.-W. Yeh, S.-K. Chen, Yu.-Sh. Huang, and H.-Ch. Chen,

- Wear*, **261**: 513 (2006).
10. Y. P. Wang, B. S. Li, and H. Z. Fu, *Adv. Eng. Mater.*, **11**, No. 8: 641 (2009).
 11. M. V. Ivchenko, V. G. Pushin, A. N. Uksusnikov, and N. Wanderka, *Fiz. Met. Metalloved.*, **114**, No. 6: 561 (2013) (in Russian).
 12. V. M. Nadutov, S. Yu. Makarenko, P. Yu. Volosevych, and V. P. Zalutskii, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **36**, No. 10: 1327 (2014) (in Russian).
 13. S. Surinphong, *Electromechanical Technician*, **18**: 197 (1998) (in Thai).
 14. G. F. Ivanovsky and V. I. Petrov, *Ion-Plasma Treatment of Materials* (Moscow: Radio i Svyaz': 1986) (in Russian).
 15. R. A. Young, *The Rietveld Method* (Oxford: Oxford University Press: 1993).
 16. *JCPDS-International Centre for Diffraction data 1997* (Al₇Cu₄Ni-280016; Cu₉Al₄-240003; Cr-Ni-Fe-180388, 351375; Al-040778; Cu-040836; Co-150806; Fe-060696; Ni-040850; Cr-060694; Al₃Co₂-031080; NiAl-441188; AlFe-330020).
 17. V. M. Nadutov, S. Yu. Makarenko, and P. Yu. Volosevich, *Fiz. Met. Metalloved.*, **116**, No. 5: 467 (2015) (in Russian).
 18. V. M. Nadutov, A. V. Proshak, S. Y. Makarenko, V. Y. Panarin, and M. Y. Svavil'nyj, *Mater. Sci. Eng. Technol.*, **47**, Iss. 2-3: 272 (2016).
 19. *High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications* (Eds. M. C. Gao, J.-W. Yeh, P. K. Liaw, and Y. Zhang) (Switzerland: Springer International Publishing: 2016).