

**В. Ф. Горбань^{1,*}, А. А. Андреев², Л. Р. Шагинян¹,
С. А. Фирстов¹, М. В. Карпец¹, Н. И. Даниленко¹**

¹Институт проблем материаловедения НАН Украины
им. И. Н. Францевича, г. Київ, Україна

²Национальный научный центр “Харьковский физико-
технический институт” НАН Украины, г. Харьков, Украина

*gvf@ipms.kiev.ua

Высокоэнтропийные покрытия – структура и свойства

Исследованы полученные различными методами напыления металлические и нитридные покрытия из высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) с различным фазовым составом. Показано, что для высокоэнтропийных покрытий характерно наличие наноструктурного состояния, которое, наряду с кластерным строением, обеспечивает для металлических покрытий твердость ~ 10–19 ГПа; для нитридных покрытий характерны значения твердости равные 50–60 ГПа и приведенного модуля упругости – более 300 МПа. Отношение параметров решеток, определенных экспериментально, к параметру решетки самого тугоплавкого металла в ВЭС отражает уровень модуля упругости по отношению к теоретически возможному как в литых ВЭС, так и металлических покрытиях на их основе.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, покрытия, фазовый состав, параметр решетки, твердость, приведенный модуль упругости.

Около десяти лет назад была предложена концепция нового класса металлических многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) [1, 2]. К ним относятся сплавы, состоящие из пяти и более элементов с атомной концентрацией между 5 и 35 %. Высокая энтропия смешения элементов в сплаве рассматривается как мера вероятности сохранения их системы в данном состоянии. Это обеспечивает повышенную термическую стабильность фазового состава и структурного состояния, а следовательно, и механических, физических, химических свойств. Таким образом, в высокоэнтропийных сплавах, с одной стороны, появляется возможность образования и сохранения многоэлементного твердого раствора замещения как непосредственно после кристаллизации, так и при последующей термомеханической обработке, а с другой, – в твердом состоянии сплав приобретет уникальные сочетания физико-механических характеристик.

Отличительные особенности ВЭС состоят в следующем. Наличие разнородных атомов элементов с разным электронным строением, размерами и термодинамическими свойствами в кристаллической решетке твердого раствора замещения приводит к ее существенному искажению. Это способствует значительному твердорастворному упрочнению [3–10]. Пониженная свободная энергия ВЭС обеспечивает устойчивость твердого раствора при последующей термической обработке, что было подтверждено различными авторами [11–13].

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

Известно, что покрытия и пленки сегодня являются наиболее востребованной формой различных материалов. Вместе с тем получению пленок ВЭС и исследованию их свойств посвящено относительно немного работ по сравнению с объемными сплавами. Исследования покрытий на основе ВЭС, полученных методом магнетронного распыления, показывают, что покрытия обладают свойствами, отличными от объемных высокоэнтропийных сплавов при сохранении термостабильности [14–23] (табл. 1).

Таблица 1. Свойства магнетронных высокоэнтропийных покрытий в зависимости от исходного состава и среды напыления

Фазовый состав ВЭС	Среда напыления	<i>H</i> , ГПа	<i>E</i> , ГПа	Ссылка
AlCrTaTiZr	аргон + азот	36,0	360	[18]
AlCrMoSiTi	аргон + азот	31,0	325	[20]
TiVCrZrHf	аргон + азот	48,0	320	[22]
(AlCrNbSiTiV)N	аргон + азот	42,0	350	[21]
ZrNbTaTiW	вакуум	11,5	190	[19]
TiVCrZrY	вакуум	14,0	140	[17]
FeCoNiCrCuAlMn	вакуум	10,6	–	[15]

Данная работа базируется на результатах, полученных в Институте проблем материаловедения НАН Украины им. И. Н. Францевича и в Национальном научно-техническом центре “Харьковский физико-технический институт” при исследовании вакуумных и нитридных высокоэнтропийных покрытий.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для получения высокоэнтропийных покрытий использовали методы вакуумно-дугового напыления в усовершенствованной установке Булат-6 [24], ионного распыления в плазме сжатого вакуумно-дугового разряда [25], а также стандартный метод магнетронного распыления.

Мишени для напыления изготавливали из высокоэнтропийных сплавов методом вакуумно-дуговой плавки в атмосфере высокочистого аргона с использованием нерасходуемого вольфрамового электрода. Для достижения однородности по химическому составу слитки переворачивали и переплавляли 6–7 раз. Скорость охлаждения слитков составляла $\sim 10^2$ К/с. Катоды для вакуумно-дугового напыления изготавливали диаметром 60 мм и высотой 50 мм, заданного угла конусности, в вершине которых нарезали резьбу для закрепления катода в вакуумно-дуговом испарителе. Для магнетронного метода напыления использовали мишени диаметром 55 мм и толщиной 4 мм. Для ионного распыления в плазме сжатого вакуумно-дугового разряда изготавливали мишени диаметром 60 мм и толщиной 5 мм.

В качестве подложки использовали полированные пластинки размерами 20×20×3 мм из нержавеющей стали 12X18H9T и ориентированные пластины из Si (001). После откачивания вакуумной камеры до давления $p = 0,001$ Па на подложки подавали отрицательный потенциал, проводили очистку и активацию их поверхности бомбардировкой ионами металлов, содержащимися в испаряемом сплаве в течение 3–4 мин.

Вакуумно-дуговое осаждение покрытий проводили при подаче на подложку постоянного отрицательного потенциала от -40 до -200 В, при токе дуги 85 А, давлении остаточных газов $0,66$ Па. При получении нитридных покрытий давления азота находилось в диапазоне $0,05$ – $0,66$ Па, скорость осаждения составляла $\sim 5,3$ мкм/ч.

Получение покрытий в плазме сжатого вакуумно-дугового разряда проводили при токе газового разряда 25 А, магнитном поле $3,6$ мТ, потенциале на мишени -850 В и потенциале смещения на подложке -50 В, давление газовой смеси в процессе осаждения было $0,3$ Па.

В зависимости от условий эксперимента при магнетронном распылении напряжение на подложкодержателе изменяли от -20 до -200 В, после чего открывали заслонку, экранирующую мишень от подложкодержателя, и проводили осаждение покрытия в течение требуемого времени. Скорость роста покрытий была в диапазоне $\sim 0,5$ – $2,5$ нм/с, номинальная толщина исследованных покрытий – $1,5$ – $7,0$ мкм.

Температура подложки при всех методах осаждения зависела от условий нанесения и находилась в диапазоне 170 – 280 °С.

Рентгенографические исследования проводили в монокроматическом $\text{CuK}\alpha$ -излучении на дифрактометре ДРОН-УМ1. В качестве монохроматора использовали монокристалл графита, установленный на дифрагированном пучке. Дифрактограммы снимали методом пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 18$ – 88° . Шаг сканирования составлял $0,05^\circ$, час экспозиции в точке – 3 – 7 с. Обработку данных дифрактометрического эксперимента выполняли с использованием программы PowderCell 2.4 для полнопрофильного анализа рентгеновских спектров от смеси поликристаллических фазовых составляющих. Электронографические исследования осуществляли на электронографе 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 $\pm 0,03$ Å для линий малого радиуса (< 13 мм) и $\pm 0,01$ Å для последующих.

Химический состав мишени и покрытий исследовали методами спектроскопии энергии потерь электронов (JSM-6U90LV) и рентгеноспектрального анализа (CAMEBAX S300). Микроструктуру поперечных сечений образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе JSM-6U90LV.

Электронно-микроскопические исследования проводили с помощью микроскопа JEM-2100F с разрешающей способностью $\sim 0,1$ нм.

Микроиндентирование проводили на установке Микрон-гамма [26] при нагрузке до $F = 6$ Н алмазной пирамидой Берковича с углом заточки 65° , 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} Н, глубина h внедрения индентора – $\pm 2,5$ нм. Значения показателей диаграммы F , h_{\max} , $h_{\text{ост}}$, h_c , h_s , фиксировали по данным двух тысяч точек на диаграмме индентирования и, кроме того, проводили автоматическое вычисление таких характеристик материала, как твердость H_{IT} и приведенный модуль упругости E_r в соответствии с международным стандартом ISO 14577-1:2002(E). При вычислении модуля упругости принимали, что коэффициент Пуассона высокоэнтропийного сплава равен $0,25$. В работе использовали нормированную твердость H_{IT}/E_r – показатель структурного состояния мате-

риала; ϵ_{es} – показатель упругой деформации материала при индентировании со степенью деформации, задаваемой углом заточки индентора (в данном случае 9,8 %); $\sigma_{es} = \epsilon_{es}E$ – предел текучести, выше которой при индентировании начинается пластическое течение материала [27, 28].

Исходный состав сплавов, которые использовали для получения покрытий, и некоторые их физико-механические характеристики приведены в табл. 2.

Таблица 2. Фазовый состав, тип кристаллической решетки, параметр решетки a , твердость H_{IT} , приведенный модуль упругости E_r , нормированная твердость H_{IT}/E_r и усредненная электронная концентрация C_{sd} сплавов, использованных для получения покрытий

Фазовый состав ВЕС	Тип кристаллической решетки	a , нм	H_{IT} , ГПа	E_r , ГПа	H_{IT}/E_r	C_{sd} , эл/ат.
TiZrHfVNbTa	ОЦК	0,3348	3,4	87	0,046	4,5
TiZrNbTaV	ОЦК	0,3304	4,2	112	0,048	4,6
TiVZrNbHf	ОЦК	0,3358	4,2	84	0,047	4,4
AlCrFeCoNiCuV	ОЦК, 76 % (ат.)	0,2896	6,6	124	0,053	7,4
	ГЦК, 24 % (ат.)	0,3624				
TiZrVNbCrAl	С14, 78 % (ат.)	0,3232	7,8	152	0,051	4,5
	ОЦК, 22 % (ат.)					
TiZrHfNbTaCr	С14, 40 % (ат.)	0,3384	6,8	140	0,047	4,7
	ОЦК, 60 % (ат.)					
Ti ₃₀ Zr ₂₅ Hf ₁₅ Nb ₂₀ Ta ₁₀ Y ₅	ОЦК	0,3418	4,0	74	0,054	4,4
TiZrVNbMo	ОЦК	0,3323	5,4	106	0,050	4,8

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для высокоэнтропийных сплавов, содержащих элементы с различным типом кристаллической решетки, формирование первичных кластеров происходит под влиянием усредненной электронной концентрации сплава и наиболее тугоплавкого металла. Известно, что сплавы с усредненной электронной концентрацией сплавов C_{sd} в диапазоне 4,25–7,2 эл/атом имеют ОЦК-решетку и обладают высокой прочностью [29, 30] (см. табл. 1). Для всех использованных в данной работе ВЕС с ОЦК-решеткой характерным является большое (0,047) значение отношения твердости к контактному модулю упругости H_{IT}/E_r , что по данным [27, 28] наблюдается для металлов, входящих в состав исследованных ВЕС только в наноструктурном состоянии.

Сплавы TiZrVNbCrAl и TiZrHfNbTaCr с C_{sd} , равным 4,5–4,7 эл/ат, включают фазу Лавеса. Для образования в ВЕС фазы Лавеса при усредненной электронной концентрации в диапазоне 4,3–6,8 эл/ат необходимым условием является:

- наличие пары с разницей в размерах атомов более 12 % (CrZr);
- присутствие в сплаве двух элементов с теплотой смешения меньше 30 кДж/моль (ZrCr);
- суммарная отрицательная теплота смешения сплава ниже 7 кДж / моль.

Для сплава AlCrFeCoNiCuV с C_{sd} , равным 7,4 эл/ат, характерно наличие двух твердых растворов на основе ОЦК- и ГЦК-решеток, что связано с присутствием хрома, который в данной системе является самым тугоплавким элементом и на его основе формируются кластеры с ОЦК-решеткой. После

того, как в оставшейся жидкой фазе C_{sd} увеличится до уровня выше 7,6 эл/ат, начинают формироваться кристаллы с ГЦК-решеткой.

Вакуумные покрытия на основе ВЕС

В табл. 3 приведены физико-механические характеристики полученных металлических покрытий из ВЕС в зависимости от состава, метода и среды напыления.

Таблица 3. Фазовый состав и физико-механические характеристики металлических покрытий в зависимости от состава и метода напыления [31, 32]

Фазовый состав ВЕС	Метод напыления	Тип кристаллической решетки	a , нм	H_{IT} , ГПа	E_r , ГПа	H_{IT}/E_r
TiZrHfNbTaV	Вакуумно-дуговой	ОЦК	0,3323	8±0,3	106±3	0,077
TiZrHfNbV	Тот же	ОЦК	0,3389	8±0,3	101±3	0,080
TiZrHfNbTaV	Плазма сжатого разряда	ОЦК	0,3356	7±0,3	100±3	0,059
TiZrNbTaV	Тот же	ОЦК	0,3264	10±0,3	125±3	0,08
TiZrHfNbTaY	Тот же	ОЦК	0,3427	7±0,3	100±3	0,068
TiZrVNbMo	Тот же	ОЦК	0,3230	12±0,4	130±5	0,092
AlCrFeCoNiCuV	Тот же	ОЦК, 29 % (ат.) ГЦК, 71 % (ат.)	0,3894 0,3327	8±0,4	160±5	0,051
TiZrHfNbTaCr	Тот же	C14, 75,4 % (ат.) ОЦК, 24,6 % (ат.)	0,3284	19±0,6	195±8	0,097
AlCrFeCoNiCuV	Магнетрон	ОЦК, 38 % (ат.) ГЦК, 62 % (ат.)	0,2977 0,3663	15±0,4	170±5	0,091

Как видно из сравнения данных табл. 2 и 3, качественно фазовый состав не изменяется, лишь для двухфазных ВЕС изменяется соотношение фаз. Характерной особенностью покрытий на основе ВЕС является уменьшение параметра решетки при напылении. Так, при использовании твердого раствора на основе TiZrHfNbTaV с ОЦК-решеткой для получения покрытий наблюдается уменьшение параметра решетки с 0,3348 до 0,3323 нм и существенно меньший размер структурной составляющей. Данные изменения сопровождаются увеличением твердости с 4,2 до 10 ГПа и приведенного модуля упругости с 87 до 105 ГПа. В случае распыления данного сплава в плазме сжатого вакуумно-дугового разряда было зафиксировано незначительное увеличение параметра решетки с 0,3348 до 0,3356 нм. Однако размерный фактор вносит вклад в повышение твердости до 6,5 ГПа. Подобное увеличение параметра решетки в покрытии по сравнению с мишенью наблюдается и для ВЕС системы TiZrHfNbTaY, полученного в плазме дугового разряда.

При кристаллизации ВЕС, содержащих атомы с различной температурой плавления, формируются кластеры в расплаве на базе наиболее тугоплавкого металла, не всегда имеющего наибольший параметр решетки [31]. И если в него попадают атомы с большим радиусом, то параметр решетки увеличивается и, как следствие этого, происходит снижение модуля упругости. Отношение параметров решеток, определенных в эксперименте, к параметру решетки самого тугоплавкого металла в ВЕС должно отражать уровень модуля

упругости по отношению к теоретически возможному при данном наборе элементов. Исходя из данных табл. 4, были рассчитаны эти соотношения. Все объекты представляют собой твердый раствор на основе ОЦК-решетки.

Таблица 4. Характеристики материалов литых мишеней и полученных из них покрытий

Состояние	Состав	E_r , ГПа		a, нм		
		эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	самый тугоплавкий металл
Литое	TiZrVNbMo	115	140	0,3323	0,3194	0,3144
Литое	TiZrHfNbV	84	97	0,3358	0,3349	0,3294
Литое	TiZrHfNbTaV	87	107	0,3348	0,3341	0,3302
Литое	TiZrHfNbTaY	74	115	0,3418	0,3550	0,3302
Литое	TiZrNbTaV	112	113	0,3304	0,3297	0,3302
Покрытие	TiZrVNbMo	135	140	0,3230	0,3194	0,3144
Покрытие	TiZrHfNbV	101	97	0,3336	0,3349	0,3294
Покрытие	TiZrHfNbTaV	106	107	0,3323	0,3341	0,3302
Покрытие	TiZrHfNbTaY	95	115	0,3410	0,3550	0,3302
Покрытие	TiZrNbTaV	125	113	0,3264	0,3297	0,3302

Представленные на рис. 1 данные показывают, что чем больше отношение разницы экспериментального параметра решетки и параметра решетки самого тугоплавкого металла в ВЕС к экспериментальному параметру решетки, тем больше будет отличаться расчетный модуль упругости от экспериментального как в исходном материале, так и в покрытии. В большинстве случаев модуль упругости, полученный экспериментально, ниже, чем расчетный, но для покрытия на основе сплава TiZrNbTaV он выше, так как экспериментальный параметр решетки несколько ниже параметра решетки самого тугоплавкого металла.

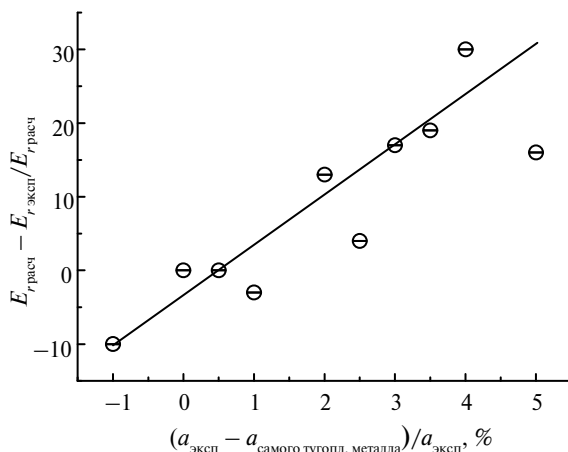


Рис. 1. Зависимость $(E_{r\text{ расч}} - E_{r\text{ эксп}})/E_{r\text{ расч}}$ от $(a_{\text{эксп}} - a_{\text{самого тугопл. металла}})/a_{\text{эксп}}$ (см. табл. 4).

Известно [32, 33], что скорость кристаллизации и деформация влияют на химический и фазовый состав двухфазных ВЕС. Напыление характеризуется

высокими скоростями кристаллизации, что и способствовало изменению химического и фазового состава покрытий на основе сплавов AlCrFeCoNiCuV и TiZrHfNbTaCr (см. табл. 2, 3). Для сплава AlCrFeCoNiCuV наблюдается уменьшение содержания ОЦК-фазы с 76 до 29 % (ат.) при напылении в плазме сжатого разряда. Изменение фазового состава в покрытиях, полученных из высокоэнтропийного сплава AlCrFeCoNiCuV, связано с изменением химического состава пленок при приложении отрицательного напряжения смещения к подложке при магнетронном напылении (см. табл. 5).

Таблица 5. Влияние отрицательного напряжения смещения на химический состав покрытий из сплава AlCrFeCoNiCuV при магнетронном напылении

Элемент	Содержание, % (ат.)			
	Литая мишень	Покрытие при напряжении смещения, V		
		0	-60	-200
V	16,8	13,5	15,3	20,2
Cr	17,0	14,8	18,5	23,5
Cu	10,6	13,5	12,7	2,1
Ni	13,5	13,9	14,1	11,3
Co	12,5	14,8	12,5	19,8
Fe	15,2	15,9	17,0	21,8
Al	14,4	13,2	9,9	1,5
C_{sd} , эл/ат	7,2	7,4	7,5	7,5
Фаза с ОЦК-решеткой	76,0	67,0	39,0	38,0

При приложении напряжения смещения выше -60 V наблюдается снижение содержания в покрытиях алюминия, а при напряжении смещения -200 V фиксируется резкое уменьшение содержания меди и алюминия. В тоже время следует отметить, что усредненное содержание валентных электронов существенно не изменилось: C_{sd} увеличилось с 7,4 до 7,5 и сопровождается уменьшением содержания твердого раствора на основе ОЦК-решетки. Существенное уменьшение Al с 14 до 1,5 % (ат.) привело к уменьшению содержания твердого раствора на основе ОЦК-решетки с 76 до 38 % (ат.) при магнетронном напылении (см. табл. 3). Однако, несмотря на то, что в данном сплаве содержания более твердой фазы ОЦК уменьшилась, наблюдается увеличение твердости за счет существенного вклада структурного фактора. Подтверждением тому может служить рост отношения H_{IT}/E_r с 0,053 до 0,093. Менее высокие значения отношения твердости к приведенному модулю упругости покрытия, полученного при напылении в плазме сжатого разряда связаны с существенным ростом параметров решеток для ОЦК до 0,3327 нм, а для ГЦК – до 0,3894 нм.

Для покрытия из сплава TiZrHfNbTaCr наблюдается существенное увеличение содержания высокоэнтропийной фазы Лавеса с 39,7 до 74,4 % (ат.), что наряду с измельчением структуры и приводит наибольшим (19 ГПа) значениям твердости для исследованных покрытий (см. табл. 3).

К недостаткам метода вакуумно-дугового напыления относится наличие капельной составляющей в объеме и на поверхности покрытий, что не наблюдается при напылении в плазме сжатого разряда и магнетронным мето-

дом (рис. 2 *a, б*). Однако существенного влияния на твердость покрытий это не оказывает.

К особенностям высокоэнтропийных сплавов можно отнести повышенную испаряемость, что позволяет получать покрытия толщиной 6–8 мкм при стандартных временах напыления (см. рис. 2, *б*). Это позволяет проводить индентирование покрытий при нагрузках в 6 Н, что повышает точность оценки свойств.

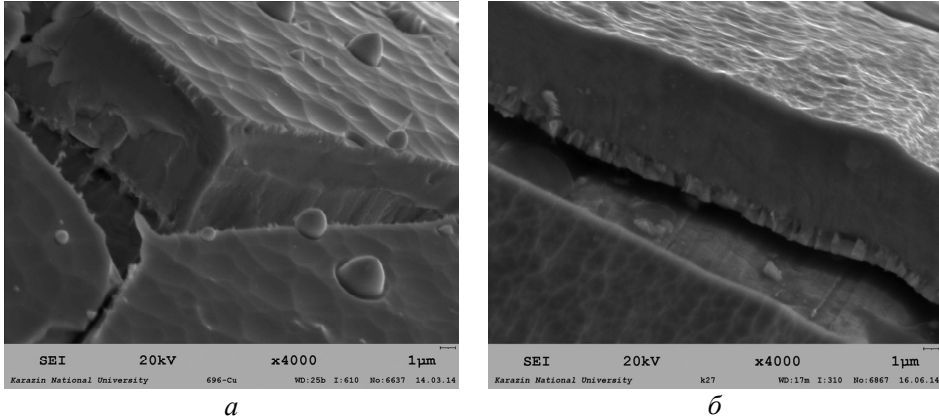


Рис. 2. Структура поверхности покрытий, полученных при разных методах нанесения: вакуумно-дуговым напылением (*a*), в плазме сжатого вакуумно-дугового розряда (*б*).

Проведенные электронно-микроскопические исследования покрытия высокоэнтропийного сплава TiVZrNbHf подтвердили, что для них характерен размер зерен менее 100 нм. Типичная структура высокоэнтропийных покрытий представлена на рис. 3.

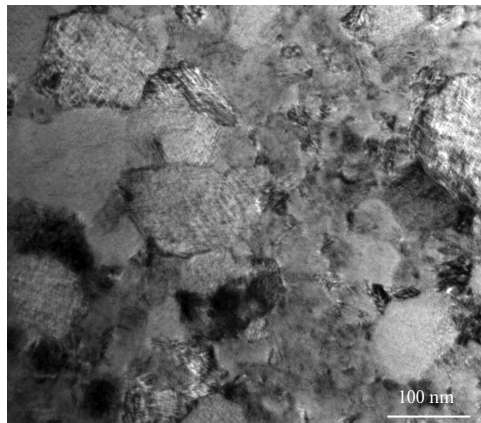


Рис. 3. Структура поверхности покрытия высокоэнтропийного сплава TiVZrNbHf, полученного методом вакуумно-дугового напыления.

Характерной особенностью высокоэнтропийных сплавов является их кластерное строение. При наличии элементов с разным атомным радиусом термодинамически становится выгодным, благодаря варьированию химического состава в каждом кластере, поддерживать стабильный фазовый состав с небольшими отклонениями в параметре решетки.

Проведенные электронно-микроскопические исследования высокого разрешения подтвердили данное предположение. На рис. 4 представлены снимки высокого разрешения участка высокоэнтропийного покрытия, полученного из сплава TiVZrNbHfTa. Проведенный анализ химического состава этого участка покрытия в 15 точках с пятном зонда 0,5 нм и шагом менее 6 нм (рис. 5) показал большой разброс полученных данных. Так, содержание титана колеблется от 13,0 до 23,5 % (ат.), циркония – от 17,0 до 25,0 % (ат.), ниобия – от 8,5 до 17,0 % (ат.), гафния – от 13,5 до 21,0 % (ат.), ванадия – от 11,5 до 25,0 % (ат.) и тантала – от 9,0 до 13,5 % (ат.).

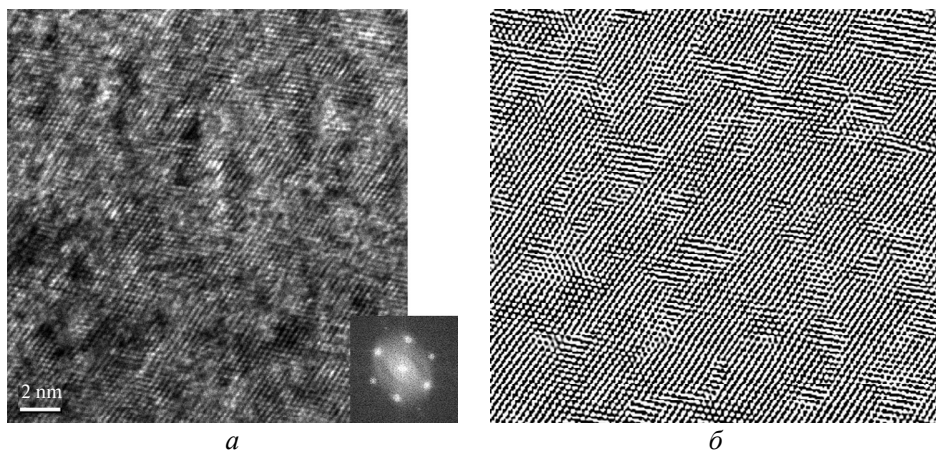


Рис. 4. Микроснимок высокого разрешения (а) участка высокоэнтропийного нитридного покрытия, полученного из сплава TiVZrNbHfTa, и Фурье-преобразование данного снимка (б).

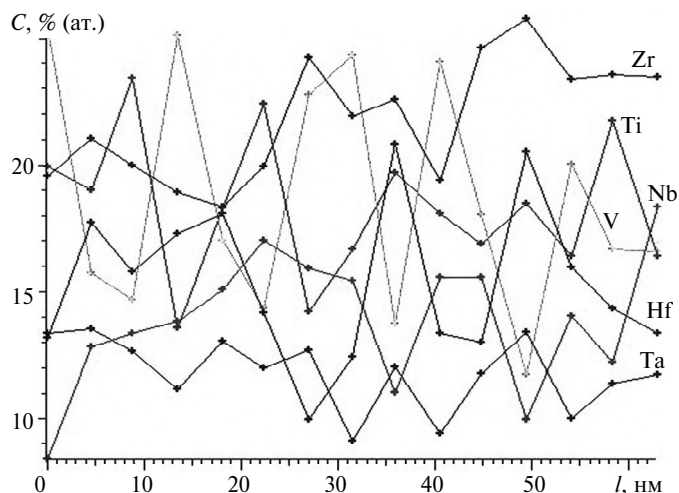


Рис. 5. Химический анализ состава высокоэнтропийного покрытия, полученного из сплава TiVZrNbHfTa, проведенный в 15 точках с пятном зонда 0,5 нм и шагом менее 6 нм.

Такие существенные колебания химического состава не могут не отразиться на искажениях кристаллической решетки и их сопряжений друг с другом. Все это оказывает влияние на физико-механические характеристики покрытий.

Тем не менее, несмотря на значительные колебания химического состава высокоэнтропийного сплава, отклонения рассчитанного в шести точках ус-

редненного атомного радиуса от среднего атомного радиуса в каждой точке, где проводили химический анализ, не превышают 1,5 % (табл. 6). Расчет усредненного атомного радиуса проводили по Вегарду [34]. Наиболее тугоплавким элементом с ОЦК-решеткой в данной композиции является тантал с параметром решетки 0,3302 нм и атомным радиусом 0,146 нм. В этом случае отношение параметра решетки к атомному радиусу равно 2,23 и является характерным для ОЦК-металлов. Тогда усредненный атомный радиус высокоэнтропийного покрытия TiVZrNbHfTa, имеющий параметр решетки 0,3323 нм, будет равен 0,1490 нм, он незначительно отличается от среднего расчетного атомного радиуса – 0,1492 нм (см. табл. 6).

Таблица 6. Расчет усредненного атомного радиуса $r_{\text{уср}}$ решетки в точках химического анализа высокоэнтропийного покрытия TiVZrNbHfTa

Точка анализа	Содержание элемента, % (ат.)						$r_{\text{уср}}$ (расчет)	Δr , %
	Nb	V	Zr	Ti	Hf	Ta		
1	8,0	24,5	13,0	20,0	19,5	15,0	0,1470	1,41
2	12,0	14,5	17,0	18,0	20,0	18,5	0,1483	0,73
3	13,0	13,5	15,0	22,5	19,0	17,0	0,1499	0,46
4	14,5	25,5	17,0	13,0	13,5	17,5	0,1493	0,06
5	14,0	17,0	17,0	18,0	17,0	17,0	0,1495	0,20
6	17,0	14,0	14,5	20,0	18,5	16,0	0,1495	0,20
Среднее значение атомного радиуса							0,1492	
Усредненный атомный радиус покрытия TiVZrNbHfTa ($a = 0,3323$)							0,1490	0,16

Как уже отмечалось, высокоэнтропийные сплавы имеют высокую термостабильность. Проведенный эксперимент по влиянию термической обработки на твердость вакуумных высокоэнтропийных покрытий показал, что и они термостабильны до температуры отжига 1100 °С. Приведенные в табл. 7 данные показывают, что отжиг покрытия TiZrHfNbTaCr при температурах 1000 и 1100 °С в течение 2 ч мало повлиял на его твердость.

Таблица 7. Влияние отжига на физико-механические свойства металлического покрытия из высокоэнтропийного сплава TiZrHfNbTaCr

Состояние покрытия	H_{IT} , ГПа	E_r , ГПа	H_{IT}/E_r
Исходное	19±0,9	192±8	0,098
Отжиг, 1000 °С, 2 ч	17±0,9	193±6	0,087
Отжиг, 1100 °С, 2 ч	16±0,9	183±6	0,087

Высокоэнтропийные нитридные покрытия

В табл. 8 представлены характеристики высокоэнтропийных нитридных покрытий, полученных как методом вакуумно-дугового напыления, так и в плазме сжатого разряда [37–40].

В ВЕС в литом состоянии и в покрытиях параметр решетки определяется наиболее тугоплавким элементом. И различие между определенным параметром и параметром решетки самого тугоплавкого материала в основном и

устанавливает значение модуля упругости, который в большинстве случаев ниже, чем расчетный модуль упругости.

Таблица 8. Влияние метода напыления на физико-механические характеристики высокоэнтروпийных нитридных покрытий

Фазовый состав ВЕС	Метод напыления	a , нм	H_{IT} , ГПа	E_r , ГПа	H_{IT}/E_r
TiVZrHfNb	Вакуумно-дуговой	0,4406	64	405	0,158
TiVZrHfNbTa	Тот же	0,4440	50	340	0,146
TiVZrHfNb	Тот же	0,4362	49	320	0,154
TiZrHfNbTa	Тот же	0,4395	50	335	0,149
TiZrAlVNbCr	Плазма сжатого разряда	0,4274	42	350	0,120
TiZrAlVNbCr	Тот же	0,4259	44	400	0,110
FeCoNiCuAlCrV	Тот же	0,4268	38	320	0,118
TiVZrNbCr	Тот же	0,4185	48	335	0,143
TiZrHfNbTa	Тот же	0,4408	52	320	0,162
TiZrHfNbTaY	Тот же	0,4480	41	280	0,146

Модуль упругости нитридных ВЕС при правильном выборе режимов напыления превышает усредненный модуль упругости входящих в его состав нитридов. Это же относится и к твердости высокоэнтропийных нитридов.

Проведенный анализ химического состава покрытий, полученных вакуумно-дуговым методом при различных режимах напыления из сплава TiZrHfVNbTa, позволил провести расчет усредненного атомного радиуса в каждом покрытии по Вегарду (табл. 9).

Таблица 9. Влияние режима напыления (напряжения смещения U) при вакуумно-дуговом напылении на химический состав нитридных покрытий, полученных из сплава TiZrHfVNb

U	Ti	V	Zr	Nb	Hf	a , нм (эксперимент)	r , нм (расчет)	a/r
-40	55,30	18,70	6,80	9,2	10,00	0,4405	0,1457	3,02
-40	38,70	21,60	2,50	18,4	18,80	0,4433	0,1446	3,06
-50	54,50	27,10	5,30	6,1	6,70	0,4362	0,1423	3,06
-100	49,11	19,67	5,65	7,68	8,24	0,4395	0,1380	3,08
-100	49,05	22,92	5,04	6,84	7,47	0,4380	0,1428	3,06
-200	47,69	16,41	1,93	13,34	13,90	0,4435	0,1444	3,07

Расчет показал, что, несмотря на различие в химическом составе, отношение определенного параметра решетки к усредненному атомному радиусу находится в пределах 3,02–3,08. Данное соотношение близко к такому соотношению для наиболее тугоплавкого моонитрида NbN с решеткой пространственной группы $Fm-3m$.

Как показали проведенные исследования, технологические режимы оказывают существенное влияние на свойства нитридных высокоэнтропийных покрытий. Так, в случае осаждения вакуумно-дуговым методом покрытий из ВЕС состава TiVZrNbHf в присутствии азотной атмосферы при давлении

$P_N = 3 \cdot 10^{-4}$ Торр происходит формирование поликристаллического нетекстурированного состояния даже при подаче высокого напряжения смещения $U = -200$ В.

Повышение давления до $P_N = 8 \cdot 10^{-4}$ Торр приводит к формированию текстурированных покрытий. При $U = -50$ и -100 В происходит переход от частично текстурированного состояния с осью [111], перпендикулярной плоскости роста, к практически полному одноосному текстурному состоянию с осью [111]. При $U = -200$ В формируется битекстурное состояние с осями [111] и [110], перпендикулярными плоскости роста. Твердость покрытий, полученных при этом давлении, достаточно высока и составляет 60–70 ГПа.

Наиболее высокую твердость показали нитридные покрытия, полученные при давлении $P_N = 2 \cdot 10^{-3}$ Торр. При этом давлении с увеличением U наблюдается увеличение твердости покрытия от 59 до 64 ГПа, а появление биаксиальной текстуры с осями [111] и [110] при $U = -200$ В способствует росту твердости до 70 ГПа (рис. 6). При этом можно отметить, что покрытия, формируемые при $U = -200$ В, однородны с минимальным количеством капельной фазы.

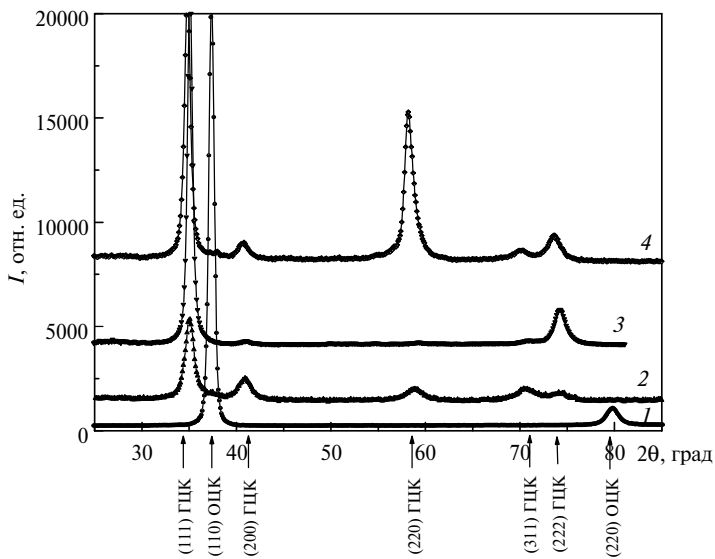


Рис. 6. Участки дифракционных спектров вакуумно-дуговых нитридных высокоэнтропийных покрытий системы TiVZrNbHf, полученных при $P_N = 0$: $U = 0$, $H_{IT} = 8,2$ ГПа, $E_r = 105$ ГПа (1) и при $P_N = 2$ Торр: $U = -50$ В, $H_{IT} = 59$ ГПа, $E_r = 401$ ГПа (2), $U = -100$ В, $H_{IT} = 64$ ГПа, $E_r = 436$ ГПа (3), $U = -200$ В, $H_{IT} = 70$ ГПа, $E_r = 429$ ГПа (4).

Таким образом, при одноосном текстурном состоянии твердость нитридных покрытий на основе высокоэнтропийных сплавов не превышает 60 ГПа, а более высокая твердость достигается в случае образования биаксиальной текстуры с осями [111] и [110], что наблюдается при $U = -200$ В.

На свойства нитридных покрытий оказывают влияние достаточно большое количество факторов. Так, на рис. 7 представлено влияние предварительного давления в камере напыления и подаваемого на подложку напряжения на твердость нитридного покрытия, полученного из сплава TiVZrNbHf.

Как видно на рис. 7, твердость зависит от предварительного вакуума в камере напыления и напряжения подаваемого на подложку. Различия в значениях твердости достигают 20–25 ГПа при разных условиях напыления.

Подобные зависимости наблюдаются при получении нитридных покрытий в плазме сжатого разряда. В табл. 10 представлено влияние содержания азота в камере напыления на физико-механические характеристики покрытий, полученных из высокоэнтропийного сплава TiZrHfNbTa.

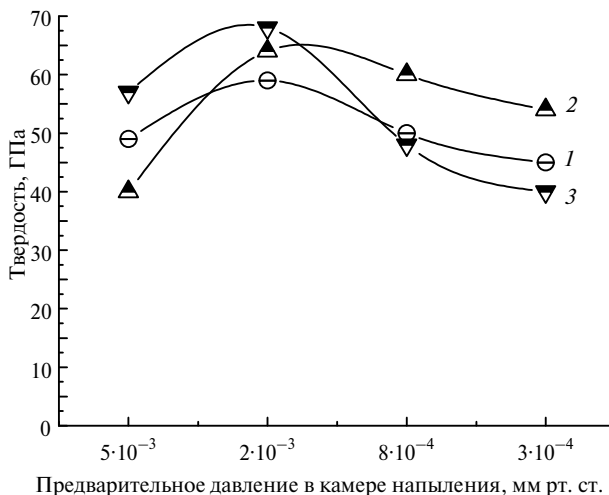


Рис. 7. Влияние предварительного давления в камере напыления и напряжения смещения U , подаваемого на подложку, на твердость нитридного покрытия, полученного из сплава TiVZrNbHf: $U = -50$ (1), -100 (2), -200 (3) В.

Таблица 10. Влияние содержания азота в камере напыления на физико-механические характеристики покрытий, полученных в плазме сжатого разряда из высокоэнтропийного сплава TiZrHfNbTaY

Состав газа, %		H_{IT} , ГПа	H_{IT}/E_r	E_r , ГПа	Тип кристаллической решетки	a , нм
Ar	N ₂					
100	0	6,5	120	0,054	ОЦК	0,3427
80	20	24	215	0,111	ГЦК	0,4554
70	30	48	280	0,160	ГЦК	0,4481
40	40	45	300	0,160	ГЦК	0,4492
50	50	52	320	0,163	ГЦК	0,4480

Примечание. Технологические параметры напыления: расстояние до мишени – 80 мм; напряжение на подложке – -50 В; давление в камере перед напуском газа – $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.

При напылении в среде аргона образуется высокоэнтропийное покрытие на основе ОЦК-решетки с твердостью 6,5 ГПа. Следует отметить, что подобное покрытие из аналогичного сплава, полученное вакуумно-дуговым методом, имеет твердость ~ 10 ГПа, однако и параметр решетки несколько ниже – 0,3389 нм. С увеличением содержания азота в камере напыления с 20 до 50 % образуется высокоэнтропийное нитридное покрытие на основе ГЦК-решетки. Как следует из табл. 10, оптимальное содержание азота в камере напыления находится в области 30–50 %. Следует отметить, что и в данном случае наблюдается зависимость твердости от параметра решетки.

С целью исследования термической стабильности высокоэнтропийных нитридных покрытий проведен их отжиг в инертной атмосфере в интервале температур 1000–1100 °С.

В табл. 11 показано влияние температуры отжига на некоторые свойства нитридного покрытия, полученного из сплава TiVZrNbHf. Отжиг образцов при температурах 1000 и 1100 °С не изменяет их фазовый состав. Однако параметр решетки нитридного покрытия после отжига при температуре 1000 °С снижается до значения 0,4406 нм, что может быть обусловлено уменьшением внутренних напряжений и перераспределением элементов.

Таблица 11. Параметр решетки a , коэффициент текстуры τ структур образцов и физико-механические характеристики нитридного покрытия, полученного из сплава TiVZrNbHf, в зависимости от температуры отжига

Отжиг		a , нм	τ	H_{IT} , ГПа	E_r , ГПа	H_{IT}/E_r
T , °С	t , ч					
–	–	0,4462	0,21	64,0	430	0,148
1000	1	0,4406	0,27	66,0	440	0,149
1100	10	0,4408	0,25	44,0	365	0,121

Дальнейший отжиг этого образца при температуре 1100 °С в течение 10 ч практически не приводит к существенным изменениям параметра решетки ($a = 0,4408$ нм) и коэффициента текстуры ($\tau = 0,25$). Эти данные свидетельствуют о том, что стабилизация решетки нитридного мультикомпонентного покрытия наступила уже после отжига при температуре 1000 °С в течение 1 ч. Отсутствие фазовых превращений при отжиге высокоэнтропийных покрытий подтверждают и фрагменты дифрактограмм, представленных на рис. 8.

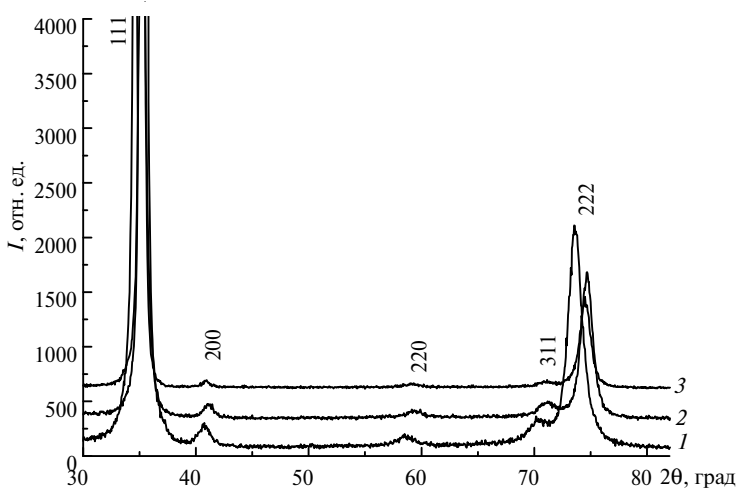


Рис. 8. Участки дифракционных спектров от вакуумно-дуговых нитридных высокоэнтропийных покрытий системы TiZrVNbHf в исходном и отожженном состояниях: образец, полученный напылением в среде азота (1); отжиг при $T = 1000$ °С в течение 1 ч (2) и при $T = 1100$ °С в течение 10 ч (3).

Следует отметить, что при отжиге высокоэнтропийного нитридного покрытия при температуре 1100 °С в течение 10 ч наблюдается снижение твер-

дости с 66 до 44 ГПа, но значения отношения H_{IT}/E_r остались на достаточно высоком уровне, характерном для наноструктурного состояния нитридов. Проведенные электронно-микроскопические исследования структуры нитридного покрытия после отжига при 1100 °С в течение 3 ч показали, что размер зерна вырос незначительно – до 20–30 нм (рис. 9).

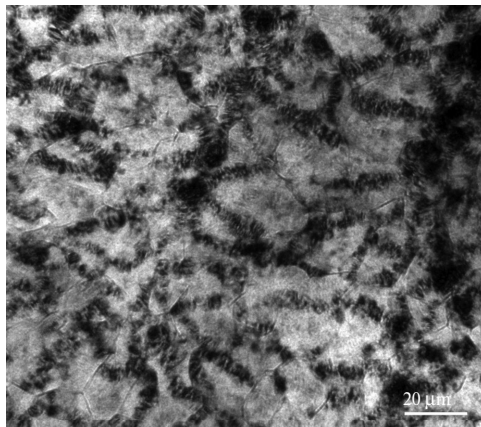


Рис. 9. Электронно-микроскопическая структура нитридного покрытия, полученного из сплава TiVZrNbHf, после отжига при $T = 1100$ °С в течение 3 ч.

Также было исследовано влияние отжига в инертной среде в интервале температур 1100–1300 °С на физико-механические характеристики покрытий, полученных из шестикомпонентного сплава TiZrNbTaHfV (табл. 12). Приведенные данные показывают, что высокоэнтропийные покрытия обладают достаточно высокой термостабильностью. Отжиг при температуре 1100 °С не повлиял на физико-механические характеристики покрытий. Твердость и модуль упругости остались на исходном уровне, принимая во внимание, что средние отклонения при измерении твердости и модуля упругости могут достигать ± 2 %.

Таблица 12. Влияние температуры отжига на твердость и приведенный модуль упругости нитридного покрытия, полученного из сплава TiZrNbTaHfV

Отжиг		H_{IT} , ГПа	E_r , ГПа	H_{IT}/E_r	a , нм
T , °С	t , ч				
–	–	52	335	0,157	0,4497
1100	2	50	330	0,149	–
1200	2	43	320	0,134	–
1300	2	40	300	0,133	0,4471

При температуре отжига 1300 °С твердость снизилась с 52 до 40 ГПа, что свидетельствует о высокой термостабильности нитридных высокоэнтропийных покрытий. Как и в случае с отжигом нитридного покрытия на основе сплава TiVZrNbHf, параметр решетки уменьшился с 0,4497 до 0,4471 нм.

В связи с тем, что нитридные покрытия в большинстве случаев используются в лезвийном инструменте или в других изделиях, которые работают на

воздухе, а температура может достигать 800 °С, проведено изучение влияния отжига в воздушной среде на их физико-механические свойства (табл. 13).

Полученные результаты еще раз подтверждают, что нитриды подвержены диссоциации при нагреве на воздухе. Однако, когда имеется возможность образования жаростойких оксидов, как в случае с хромом, замедляется процесс диссоциации и твердость снижается не так существенно. Наибольшее уменьшение твердости наблюдается для моонитрида титана – с 42 до 17 ГПа, тогда как для нитрида хрома – с 36 до 26 ГПа. Подобное уменьшение твердости наблюдается и для нитридных покрытий из ВЕС. Для нитридного покрытия из сплава TiZrHfNbTa твердость уменьшилась с 52 до 25 ГПа, добавление в данный сплав иттрия уменьшило снижение твердости – с 50 до 33 ГПа.

Таблица 13. Влияния отжига в воздушной среде при температуре 800 °С на физико-механические характеристики нитридных покрытий

Нитридное покрытие на основе	$H_{исх}$, ГПа	H_{IT} , ГПа	E_r , ГПа	H_{IT}/E_r
Mo	34	17	255	0,066
Cr	36	26	220	0,119
Ti	42	17	260	0,067
Zr	38	21	240	0,086
TiZrHfNbTaY	50	33	280	0,117
TiZrHfNbTa	52	25	290	0,086

ВЫВОДЫ

В зависимости от фазового состава ВЕС вакуумные покрытия на их основе обладают твердостью в диапазоне от 10 до 19 ГПа, а приведенный модуль упругости изменяется от 106 до 192 ГПа. Формирование типа решетки высокоэнтропийных вакуумных покрытий происходит по механизму, наблюдаемому для литых сплавов.

Технологические факторы существенно влияют на структуру и физико-механические свойства покрытий из ВЕС. Так, повышение отрицательного напряжения смещения постоянного тока на подложке способствует переходу от столбчатой структуры к однородной, что сопровождается повышением твердости.

Отношение параметров решеток, определенных в эксперименте, к параметру решетки самого тугоплавкого металла в ВЕС отражает уровень модуля упругости по отношению к теоретически возможному при данном наборе элементов как в литых ВЕС, так и металлических покрытиях на их основе.

Покрытие, полученное напылением в вакууме, обладает очень высоким H_{IT}/E_r , достигающим значений 0,094. Подобные значения H_{IT}/E_r также наблюдали в литых высокоэнтропийных сплавах, охлажденных с высокой скоростью.

Высокоэнтропийные однофазные нитридные покрытия характеризуются высокими (50–60 ГПа) значениями твердости, и приведенного модуля упругости – более 300 МПа. На формирование типа решетки нитридных покрытий наибольшее влияние оказывает теплота образования и преобладание нитридов с одним типом кристаллической решетки.

Установлено, что высокоэнтропийные однофазные нитридные покрытия являются термостабильными до температур отжига 1300 °С в инертной атмосфере.

Досліджено отримані різними методами напилення металеві і нітридні покриття з сплавів (ВЕС) з різним фазовим складом. Показано, що для високоентропійних високоентропійних покриттів характерна наявність наноструктурного стану, яка, разом з кластерним будовою, забезпечує для металевих покриттів твердість $\sim 10\text{--}19$ ГПа; для нітридних покриттів характерні значення твердості, що дорівнюють $50\text{--}60$ ГПа, і приведенного модуля пружності більше 300 МПа. Відношення параметрів ґратки, що визначено експериментально, до параметра ґратки самого тугоплавкого металу ВЕС відображає рівень модуля пружності по відношенню до теоретично можливого як в литих ВЕС, так і металевих покриттях на їх основі.

Ключові слова: високоентропійних сплави, покриття, фазовий склад, параметри ґратки, твердість, приведений модуль пружності.

Various methods of a dusting have received metal and nitride coverings from high-entropy alloys (HEA) of which various phase structure is characteristic. Existence of a nanostructural state which along with a cluster structure provides for metal coatings hardness at the level of $10\text{--}19$ GPa. 300 MPa are characteristic of nitride coatings to values of hardness ($50\text{--}60$ GPa) and the provide elasticity module above. It is revealed that the ratio of parameters of the lattices defined in experiment to the parameter of a lattice of the most refractory metal in HEA reflects elasticity module level in relation to theoretically possible as in cast HEA, and metal coatings in their basis.

Keywords: high-entropy alloys, coatings, phase composition, lattice parameter, hardness, reduced modulus of elasticity.

1. Murty B. S., Yeh Jien-Wei, Ranganathan S. High Entropy Alloys. – Butterworth-Heinemann Ltd (Verlag), 2014. – 204 p.
2. Cantor B. Multicomponent and high entropy alloys // Entropy. – 2014. – **16**. – P. 4749–4768.
3. Ranganathan S. Alloyed pleasures: multimetallic cocktails // Current Sci. – 2003. – **85**, N 10. – P. 1404–1406.
4. Yeh J. W., Lin S. J., Chin T. S., Gan J. Y., Chen S. K., Shun T. T., Tsau Ch.-H., Chou Sh.-Y. Formation of simple crystal structures in Cu–Co–Ni–Cr–Al–Fe–Ti–V alloys with multiprincipal metallic elements // Metall. Mater. Trans. A. – 2004. – **35**, N 8. – P. 2533–2536.
5. Senkov O. N., Scott J. M., Senkova S. V., Miracle D. B., Woodward C. F. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy // J. Alloys Compd. – 2011. – **509**, N 20. – P. 6043–6048.
6. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Крапивка Н. А., Печковський Э. П. Упрочнение и механические свойства литых высокоэнтропийных сплавов // Композиты и наноматериалы. – 2011. – № 2. – С. 5–20.
7. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Крапивка Н. А., Печковський Э. П. Распределение элементов в литых многокомпонентных высокоэнтропийных однофазных сплавах с ОЦК кристаллической решеткой // Там же. – 2012. – № 3 – С. 48–65.
8. Yang X., Zhang Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys // Mater. Chem. Phys. – 2012. – **132**. – P. 233–238.
9. Фирстов С. А., Розуль Т. Г., Крапивка Н. А., Пономарев С. С., Ткач В. Н., Ковьяев В. В., Горбань В. Ф., Карпец М. В. Твердорастворное упрочнение высокоэнтропийного сплава AlTiVCrNbMo // Деформация и разрушение материалов. – 2013. – № 2. – С. 9–16.
10. Senkov O. N., Wilks G. B., Miracle D. B., Chuang C. P., Liaw P. K. Refractory high-entropy alloys // Intermetallics. – 2010. – **18**, N 9. – P. 1758–1765.
11. Jiang Li, Lu Yi., Dong Yo., Wang T., Cao Zh., Li T. Annealing effects on the microstructure and properties of high-entropy CoCrFeNiTi_{0.5} alloy casting ingot // Ibid. – 2014. – **44**. – P. 37–43.
12. Shun T.-T., Hung Ch.-H., Lee Ch.-F. The effects of secondary elemental Mo or Ti addition in Al_{0.3}CoCrFeNi high-entropy alloy on age hardening at 700 °C // J. Alloys Compd. – 2010. – N 495. – P. 55–58.
13. Ren B., Liu Z. X., Cai B., Wang M. X., Shi L. Aging behavior of a CuCr₂Fe₂NiMn high-entropy alloy // Mater. Design. – 2012. – N 33. – P. 121–126.
14. 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**, N 5–6. – P. 1361–1365.

15. Фирстов С. А., Андреев А. А., Горбань В. Ф., Даниленко Н. И., Крапивка Н. А., Столбовой В. А. Новый класс сверхтвердых нитридных покрытий на основе многокомпонентных высокоэнтروпийных сплавов // Сб. тр. Междунар. конф. “Нанотехнологии функциональных материалов”, г. Санкт-Петербург, 27–29 июня 2012 г. – С. 572–577.
16. Chang Sh.-Yi, Lin Sh.-Y., Huang Yi-Ch., Wu Ch.-L. Mechanical hrrjherities, deformation behaviors and interface adhesion of (AlCeTaTiCr) N_x multi-component coatings // Surf. Coat. Technol. – 2010. – **204**, N 20. – P. 3307–3314.
17. Tsai D.-Ch., Shieu F.-Sh., Chang Sh.-Y., Yao H.-Ch., Deng M.-J. 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.
18. Lai Ch.-H., Lin S.-J., Yen L.-W., Chang Sh.-Y. Preparation and characterization of AlCrTaTiZr multi-element nitride coatings // Surf. Coat. Technol. – 2006. – **201**, N 6. – P. 3275–3280.
19. Feng X., Tang G., Sun M., Ma X., Wang L., Yukimura K. Structure and properties of multi-targets magnetron sputtered ZrNbTaTiW multi-elements alloy thin films // Ibid. – 2013. – **228**. – P. S424–S427.
20. Huang P.-K., Yeh Ji.-W. Inhibition of grain coarsening up to 1000 C in (AlCrNbSiTiV)N superhard coatings // Scripta Materialia. – 2010. – **62**. – P. 105–108.
21. Huang P.-K., Yeh Ji.-W. Effects of substrate bias on structure and mechanical properties of (AlCrNbSiTiV)N coating // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2009. – **42**. – P. 115–120.
22. Liang Sh.-Ch., Chang Z.-Ch., Tsai D.-Ch., Lin Yi-Ch., Sung H.-Sh., Deng M.-Je., Shieu F.-Sh. Effects of substrate temperature on the structure and mechanical properties of (TiVCrZrHf)N coatings // Appl. Surf. Sci. – 2011. – **257**. – P. 7709–7713.
23. Шагинян Л. Р., Горбань В. Ф., Крапивка Н. А., Фирстов С. А., Копылов И. Ф. Свойства покрытий из высокоэнтропийного сплава Al–Cr–Fe–Co–Ni–Cu–V, получаемых методом магнетронного распыления // Сверхтв. материалы. – 2016. – № 1. – С. 25–33.
24. Андреев А. А., Саблев Л. П., Шулаев В. М., Григорьев С. Н. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия. Харьков: ННЦ “ХФТИ”, 2005. – 236 с.
25. Андреев А. А., Саблев Л. П., Григорьев С. Н. Вакуумно-дуговые покрытия. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010. – 318 с.
26. Игнатович С. Р., Закиев И. М. Универсальный микро/наноиндентометр “Микронгамма” // Заводская лаборатория. – 2011. – **77**, № 1. – С. 61–67.
27. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Печковский Э. П., Мамека Н. А. Связь прочностных характеристик материалов с показателями автоматического индентирования // Материаловедение. – 2007. – № 11. – С. 26–31.
28. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Печковский Э. П., Мамека Н. А. Уравнение индентирования // Доп. НАН України. – 2007. – № 12. – С. 100–106.
29. Zhang Y., Zhou Y. J. Solid solution formation criteria for high entropy alloys // Mater. Sci. Forum. – 2007. – **561–565**. – P. 1337–1339.
30. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Крапивка Н. А., Карпец М. В., Печковский Э. П. Влияние электронной концентрации на фазовый состав высокоэнтропийных эквивалентных сплавов // Порошк. металлургия. – 2015. – № 9/10. – С. 126–133.
31. Фирстов С. А., Милейко С. Т., Горбань В. Ф., Крапивка Н. А., Печковский Э. П. Модуль упругости многокомпонентных литых однофазных высокоэнтропийных сплавов с ОЦК решеткой // Композиты и наноматериалы. – 2014. – № 1 (6). – С. 8–17.
32. Горбань В. Ф., Назаренко В. А., Даниленко М. Л., Карпец М. В., Крапивка М. О., Фирстов С. О., Макаренко О. С. Влияние деформирования на фазовый состав и физико-механические свойства высокоэнтропийных сплавов // Деформация и разрушение материалов. – 2013. – № 9. – С. 2–6.
33. Карпец М. В., Мисливченко О. М., Крапивка М. О., Горбань В. Ф., Макаренко О. С., Назаренко В. А. Вплив пластичної деформації на фазовий склад, текстуру і механічні властивості високоентропійного сплаву CrMnFeCoNi₂Cu // Сверхтв. материалы. – 2015. – № 1. – С. 21–27.
34. Vegard L. The constitution of the mixed crystals and the filling of space of the atoms // Zeitschrift für Physik. – 1921. – **5**, N 1. – S. 17–26.

Поступила 19.07.16