

ПОЛУЧЕНИЕ ТОЛСТЫХ ВАКУУМНЫХ КОНДЕНСАТОВ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ CrFeCoNiCu И AlCrFeCoNiCu МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО ОСАЖДЕНИЯ

А.И. Устинов¹, С.С. Полищук², С.А. Демченков¹, Т.В. Мельниченко¹

¹ИЭС им. Е.О. Патона НАН Украины.

03150, г. Киев, ул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

²Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины.

03680, г. Киев, бульв. Академика Вернадского, 36. E-mail: metal@imp.kiev.ua

Исследованы закономерности формирования из паровой фазы толстых (до 100 мкм) конденсатов высокоэнтропийных сплавов систем CrFeCoNiCu и AlCrFeCoNiCu при электронно-лучевом осаждении. Получены вакуумные конденсаты сплава CrFeCoNiCu при стационарном режиме испарения слитка CrFeCoNiCu, а сплава AlCrFeCoNiCu — путем совместного осаждения паровых потоков сплава CrFeCoNiCu и Al на общую подложку. Установлено, что стационарному режиму испарения слитка CrFeCoNiCu предшествует переходной процесс испарения элементов с переменными соотношениями компонентов, обусловленный различием коэффициентов их активности в ванне расплава. Показано, что температурные границы структурных зон вакуумных конденсатов высокоэнтропийных сплавов смещены относительно границ структурных зон, свойственных чистым металлам и соединениям. Библиогр. 31, табл. 2, рис. 8.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы; электронно-лучевое осаждение; вакуумные конденсаты; фазовый состав; структурные зоны; кристаллографическая текстура

Сложные твердые растворы, содержащие обычно не меньше пяти элементов с концентрацией каждого от 5 до 35 ат. % и часто упоминаемые в литературе как высокоэнтропийные сплавы (ВЭС), характеризуются высокой прочностью, термостойкостью, высокой износ- и коррозионной стойкостью, а также гидрофобностью и хорошей свариваемостью [1–6]. Как отмечено в работе [1], присутствие разнородных атомов, имеющих различные размеры, электронную структуру и термодинамические свойства, ведет к значительным искажениям кристаллической решетки ВЭС, что способствует твердорастворному упрочнению и термодинамической стабильности их свойств. Вследствие таких отличительных особенностей ВЭС рассматриваются как перспективный материал для создания функциональных покрытий, фольг и других компонент для авиационной или автомобильной техники.

На сегодняшний день известно, что пленки и покрытия ВЭС могут быть получены методами магнетронного распыления [5, 7–11], катодно-дугового осаждения [12] и газотермического напыления [13, 14]. Вместе с тем, возможность получения вакуумных конденсатов ВЭС методом электронно-лучевого осаждения (ЭЛО) практически не изучена, хотя применение этого метода для получения покрытий и тонких фольг может значительно расширить возможности применения таких материалов в практике. Принимая во внимание, что ранее этим методом были получены конденсаты и покрытия требуемого химического

и фазового составов бинарных (Al–Co [15], Fe–Ni [16]) и тройных (Al–Cu–Fe [17, 18], Al–Cr–Fe [19]) систем, представляется перспективной разработка высокопроизводительного процесса получения методом ЭЛО покрытий и фольг ВЭС с необходимыми характеристиками микроструктуры. Учитывая, что ВЭС систем Cr–Fe–Co–Ni–Cu и Al–Cr–Fe–Co–Ni–Cu являются, на сегодняшний день, наиболее широко исследованными в массивном состоянии [1, 20, 21], в данной работе изучены закономерности получения методом ЭЛО в вакууме конденсатов ВЭС вышеупомянутых систем в виде фольг.

Материалы и методика экспериментов. Слиток сплава CrFeCoNiCu был приготовлен путем сплавления в индукционной печи химически чистых компонентов с последующим выливом в изложницу цилиндрической формы. Полученный таким образом слиток механически протачивался до диаметра 70 мм.

Химический состав исходного слитка FeNiCoCrCu следующий, ат. %: Cr — 20±1,5; Fe — 20±0,5; Co — 20±1; Ni — 20±1; Cu — 20±1,2.

Толстые конденсаты системы Cr–Fe–Co–Ni–Cu получены с помощью электронно-лучевого испарения слитка сплава CrFeCoNiCu с последующим осаждением парового потока на стальную подложку, нагретую до заданной температуры.

Ввиду плохой обрабатываемости слитков AlCrFeCoNiCu для получения конденсатов системы Al–Cr–Fe–Co–Ni–Cu проводили одновременное испарение из двух водоохлаждаемых тиглей,

в одном из которых размещали слиток сплава CrFeCoNiCu, а во втором — слиток Al (99,6 %). Подложку располагали над тиглями на равном расстоянии от них таким образом, чтобы потоки пара из этих испарителей могли смешиваться на ее поверхности.

Для получения вакуумного конденсата в виде фольги на подложку предварительно осаждали тонкий слой CaF_2 , а затем проводили осаждение паровой фазы ВЭС. Конденсаты толщиной от 40 до 100 мкм осаждали со скоростью около 100 нм/с при различных температурах подложки T_s в диапазоне температур 1025...1275 К для системы Cr–Fe–Co–Ni–Cu и 990...1150 К для Al–Cr–Fe–Co–Ni–Cu.

Распределение элементов по толщине конденсатов определяли методом локального микроанализа на сканирующем микроскопе CamScan4. Для проведения фазового анализа использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН-4М (излучение Co-K_α).

Для изучения кристаллографической текстуры конденсатов применяли дифрактометр ДРОН-3М с текстурной приставкой. Съемки в геометрии с параллельным пучком проводили в излучении Co-K_α при сканировании углов α от 0 до 80° с шагом 5° и углов β от 0 до 360° с шагом 10°. Для учета эффекта дефокусировки при изменении угла α учитывали данные, полученные на бестекстурном образце BaTiO_3 . При анализе текстуры с помощью прямых и обратных полюсных фигур применяли пакет программ MTEX Matlab [22].

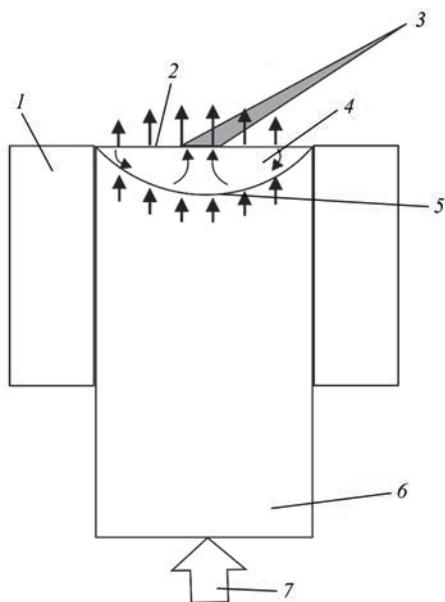


Рис. 1. Схема электронно-лучевого испарения сплава CrFeCoNiCu при постоянной подаче слитка в расплавленную ванну: 1 — водоохлаждаемый тигель; 2 — испарение и перенос пара; 3 — электронно-лучевая пушка; 4 — ванна расплава с конвекцией; 5 — плавление; 6 — слиток; 7 — подача слитка вверх

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлена схема электронно-лучевого испарения слитка из водоохлаждаемого тигля в стационарном режиме. Реализация такого режима испарения предполагает подачу сплава исходного состава в жидкую ванну с постоянной скоростью. В случае однокомпонентного слитка стационарный режим достигается путем уравнивания скоростей испарения вещества и подачи слитка в расплав. Для реализации стационарного процесса испарения многокомпонентных сплавов обеспечение этого условия усложняется тем, что скорости испарения компонент отличаются.

Известно, что стационарный режим испарения многокомпонентного сплава предусматривает для каждой компоненты баланс между количеством испаряемой и подаваемой компоненты в расплавленную ванну из слитка при постоянной скорости его подачи и описывается уравнением:

$$X_i m = J_i S, \quad (1)$$

где m — скорость подачи сплава в ванну расплава; S — площадь поверхности расплавленной ванны; X_i — мольная доля i -го компонента в сплаве; J_i — скорость идеального испарения i -го компонента с единицы поверхности расплава.

Скорость идеального испарения i -го компонента в вакуум (J_i) зависит от температуры в соответствии с уравнением Ленгмюра:

$$J_i (\text{кг/м}^2\text{с}) = P_i (M_i / 2\pi RT)^{1/2}, \quad (2)$$

$$P_i = f_i W_i P_{0i}, \quad (3)$$

где P_i — парциальное давление паров i -го компонента над многокомпонентным расплавом; M_i , W_i , f_i — молярная масса, мольная доля и коэффициент активности испаряющегося i -го компонента в ванне расплава соответственно; R — газовая постоянная; T — абсолютная температура; P_{0i} — давление паров над расплавом чистого элемента i .

В связи с тем, что расплавленная ванна в области фокального пятна электронного луча интенсивно перемешивается за счет естественной конвекции и эффекта Марангони [23], можно предположить, что химический состав расплава на поверхности и в объеме одинаковый. Поэтому, изучая изменение химического состава по толщине конденсата, можно установить скорость испарения компонентов при постоянной скорости подачи слитка, обеспечивающей стабильное положение расплавленной ванны относительно края водоохлаждаемого тигля. В результате было установлено, что на начальных этапах процесса испарения концентрации элементов в паре и исходном слитке сплава CrFeCoNiCu значительно отлича-

ется. Такое отличие в интенсивности испарения компонент на начальном этапе испарения может быть не только следствием различия их парциальных давлений насыщенных паров, но и процессов, связанных с формированием жидкой ванны. Так, из рис. 2 видно, что формирование жидкой ванны сопровождается значительным снижением содержания меди и хрома в паровом потоке. Учитывая большую упругость паров меди и относительно низкую температуру плавления, можно предположить, что существенное снижение ее содержания в жидкой ванне происходит на протяжении нескольких первых минут плавления слитка, подобно тому, как это наблюдали в процессе электронно-лучевого рафинирования стали [24].

Подобным образом изменяется содержание хрома в составе парового потока. Резкое увеличение интенсивности его испарения на начальных этапах приводит к обеднению жидкой ванны по этому компоненту. В то же время для железа, кобальта и никеля характерно достаточно монотонное увеличение интенсивности их испарения на начальном этапе.

Подпитка жидкой ванны компонентами сплава из слитка способствует введению в расплав дополнительных порций меди и хрома, что приводит к повышению интенсивности их испарения. В результате этого относительное содержание в паровом потоке таких компонент, как Co, Ni и Fe уменьшается и приближается к значениям, характерным исходному слитку.

На этом основании можно предположить, что стационарный режим испарения многокомпонентного слитка, который устанавливается примерно через 30 мин, достигается за счет изменения химического состава жидкой ванны. Для выяснения этого были исследованы химические составы жидкой ванны и слитка после установления стационарного режима его испарения.

На рис. 3 представлены электронно-микроскопические изображения типичных микроструктур

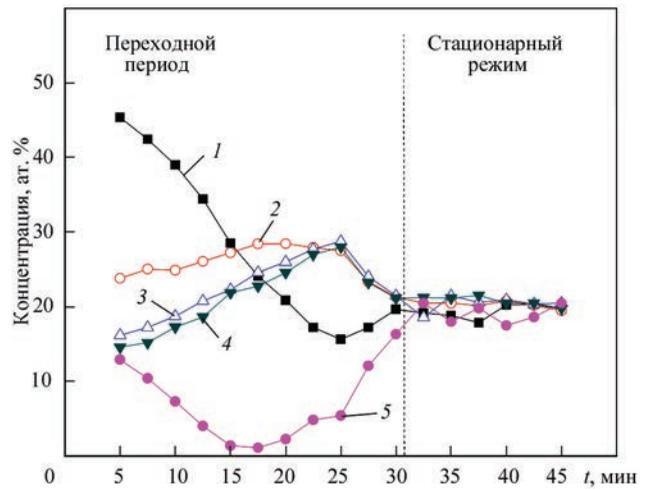


Рис. 2. Изменение концентрации элементов (1 — Cr; 2 — Fe; 3 — Co; 4 — Ni; 5 — Cu) в конденсате (паровом потоке) при испарении сплава CrFeCoNiCu с постоянной скоростью подачи слитка в жидкую ванну

соответствующих участков слитка CrFeCoNiCu, расположенных на разной глубине от поверхности расплавленной ванны, а в табл. 1 соответствующий им химический состав. Видно, что микроструктура части слитка, соответствующей ванне расплава, характеризуется однородной структурой с крупными зёрнами, размеры которых находятся в диапазоне 100...200 мкм (рис. 3, а). Однако анализ химического состава выявил существенное снижение концентрации меди в ней (табл. 1).

Также видно, что участок слитка, расположенный под ванной расплава (рис. 3, б), имеет неоднородную структуру, состоящую из областей светлого и темного цвета. Химический состав светлых и темных областей представлен в табл. 1. Области светлого цвета содержат более 85 ат. % меди, в то время как области темного цвета представляют собой твердый раствор сплава системы Cr–Fe–Co–Ni–Cu, который обеднен медью по сравнению с эквиатомным составом. Обогащенные медью участки, образовавшиеся в процессе кристаллизации, в основном расположены на границах зёрен. Следует отметить, что обогащенные медью

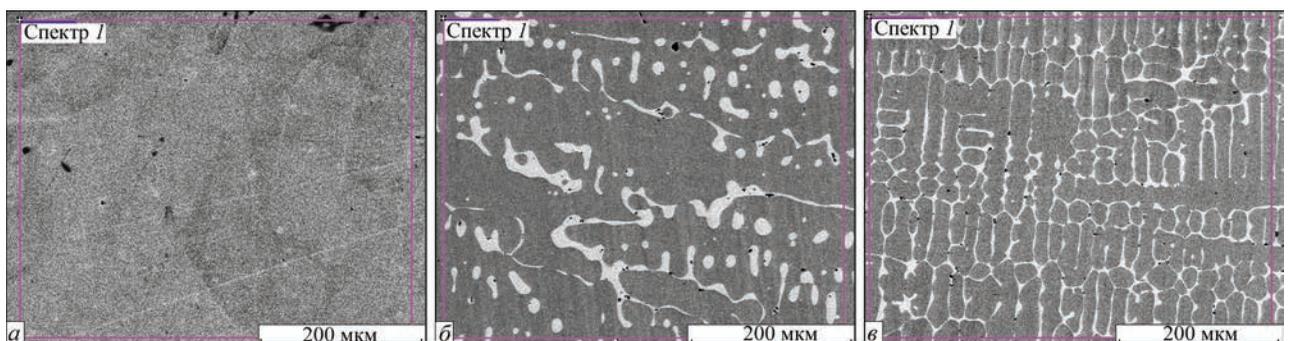


Рис. 3. Микроструктуры различных участков слитка CrFeCoNiCu: а — поверхность ванны расплава; б — под ванной; в — середина слитка

Таблица 1. Химический состав характерных областей слитка сплава CrFeCoNiCu эквиатомного состава, ат. %

Участок слитка	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
Ванна расплава (рис. 3, а)	5,74	20,91	32,99	40,07	0,28
Под ванной и середина слитка (рис. 3, б, в):					
светлые области	1,95	2,86	2,56	8,31	84,32
темные области	22,59	21,67	22,09	22,38	11,26

участки имеют больший размер по сравнению с выделениями меди в исходном слитке (рис. 3, в).

Известно, что изменение химического состава расплавленной ванны многокомпонентных сплавов обусловлено не только различием давления насыщенных паров компонент, но и различиями в их коэффициентах активности. Из литературных данных известно, что растворы систем Cu–Fe [25] и Co–Cu [26] демонстрируют положительные отклонения от закона Рауля, в то время как система Fe–Co [27] — отрицательное отклонение от идеальности, а системы Fe–Cr и Fe–Cr–Ni — почти идеальное поведение [28]. Поэтому представляется важным рассмотреть коэффициенты активности компонент для системы Cr–Fe–Co–Ni–Cu.

Подставляя уравнение (2) и (3) в выражение (1), получена система уравнений, связывающих коэффициенты активности с концентрациями соответствующих элементов в слитке и в ванне расплава, а также с их молярными массами и равновесными давлениями пара:

$$\frac{f_{i+1}}{f_i} = \frac{X_{i+1} W_i P_{0i} \sqrt{M_i}}{X_i W_{i+1} P_{0i+1} \sqrt{M_{i+1}}}. \quad (4)$$

Из сопоставления химического состава ванны и конденсата при установившемся режиме испарения видно, что молярные концентрации железа в конденсате и в ванне расплава близки (см. рис. 2). На этом основании можно предположить, что коэффициент активности железа не зависит от химического состава сплава. Таким образом, предполагая, что коэффициент активности железа равен единице, можно оценить коэффициенты активности для других элементов.

Таблица 2. Соотношение коэффициентов активности элементов и химического состава слитка сплава CrFeCoNiCu в процессе его испарения в стационарном режиме

Элемент	Молярная масса, г/моль	Молярная доля в ванне расплава, %	Молярная доля в слитке, %	Равновесное давление пара, Па	Коэффициент активности в ванне расплава
Cu	63,54	0,31	20	444	5,58
Cr	52,01	5,74	20	111	1,51
Fe	55,85	20,91	20	36,8	1,0
Ni	58,69	40,07	20	19,5	1,02
Co	58,94	32,99	20	16,0	1,24

В табл. 2 представлены результаты такой оценки для ванны расплава при температуре 2000 К. Видно, что коэффициенты активности Fe и Ni близки к единице, в то время как коэффициенты активности для Co, Cr и, особенно, Cu имеют более высокие значения, что отражается на неидеальности поведения в ванне расплава CrFeCoNiCu.

Очень высокая активность меди в ванне расплава приводит к значительному истощению ее содержания в ванне. Низкое содержание меди в конденсатах на ранних стадиях испарения может быть связано с обеднением состава расплавленной ванны по меди при нагреве слитка. Из табл. 2 видно, что установившееся испарение многокомпонентного сплава CrFeCoNiCu достигается за счет уменьшения в ванне расплава концентрации элементов с высокой активностью (Cu и Cr) и высоким равновесным давлением паров и, соответственно, увеличения концентрации элементов с низкой активностью и низким давлением паров. Этот переходный период определяется как время, необходимое для изменения состава ванны расплава от X_{Fe} , X_{Co} , X_{Cr} , X_{Ni} , X_{Cu} до W_{Fe} , W_{Co} , W_{Cr} , W_{Ni} , W_{Cu} . Дальнейшее испарение происходит в стационарном режиме и составы паровой фазы и конденсата приближаются к исходному слитку (рис. 2). Поэтому для получения вакуумных конденсатов с химическим составом, близким к составу исходного слитка, осаждение на подложку необходимо проводить по окончании переходного периода. Для этого нагревание и испарение слитка на протяжении переходного периода производили при закрытой заслонке, предотвращающей попадание парового потока на подложку.

На рис. 4 представлены электронно-микроскопические изображения микроструктуры

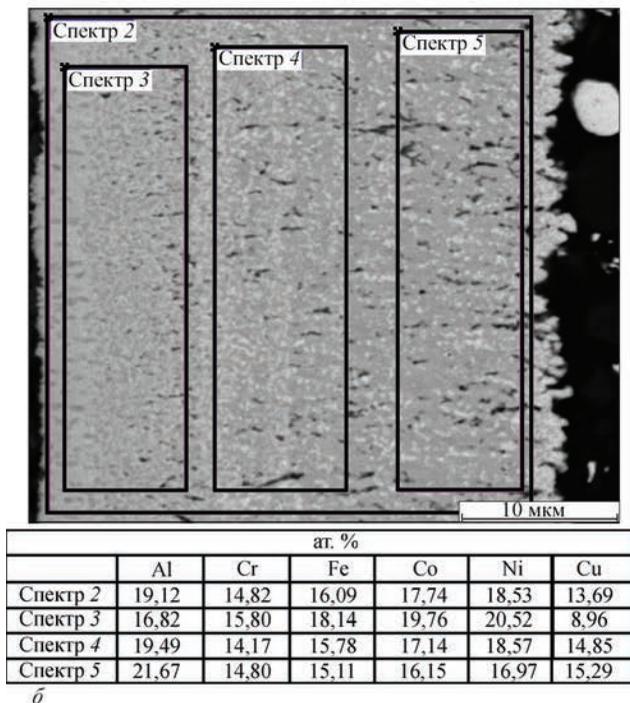
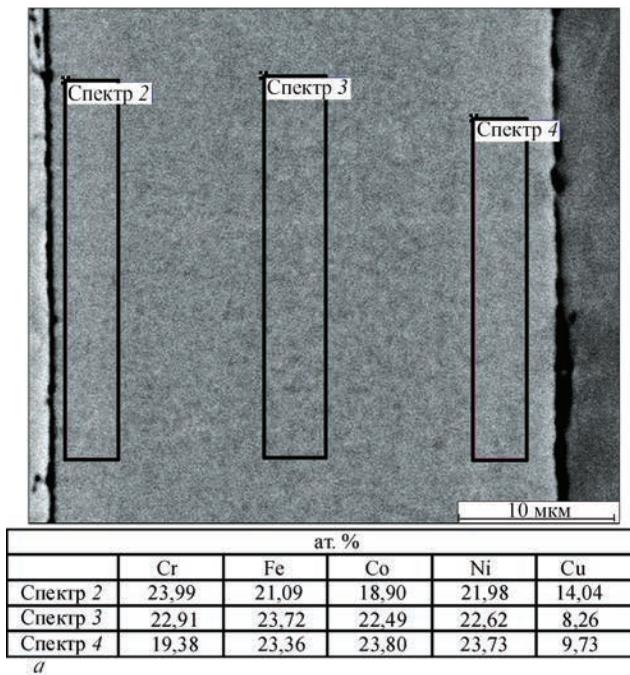


Рис. 4. Микроструктура поперечного сечения и химический состав, обозначенных областей вакуумных конденсатов CrFeCoNiCu (а) и AlCrFeCoNiCu (б)

осажденных конденсатов ВЭС CrFeCoNiCu (рис. 4, а) и AlCrFeCoNiCu (рис. 4, б). Видно, что конденсат CrFeCoNiCu не содержит видимых пор, трещин или дефектов роста. Химические элементы равномерно распределены по его толщине, а содержание меди несколько меньше, чем в слитке. Изображение микроструктуры конденсата AlCrFeCoNiCu свидетельствует, что он состоит, как минимум, из двух фаз и характеризуется повышенной пористостью.

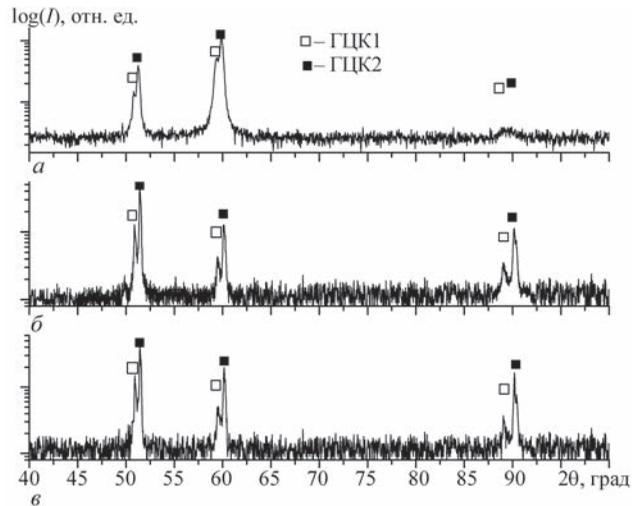


Рис. 5. Дифрактограммы слитка CrFeCoNiCu (а) и вакуумных конденсатов CrFeCoNiCu, осажденных при температуре 1025 К (б) и 1275 К (в) соответственно

Дифрактограммы исходного слитка номинального состава CrFeCoNiCu и полученных конденсатов представлены на рис. 5. Исходный слиток (рис. 5, а) содержит две ГЦК-фазы с близкими параметрами решетки, что характерно для ВЭС данной системы. Из рис. 5, б, в видно, что оба конденсата, осажденные при температурах подложки 1025 и 1275 К соответственно, имеют фазовый состав подобный составу слитка.

Дифрактограммы слитка эквиатомного состава AlCrFeCoNiCu и вакуумных конденсатов представлены на рис. 6. Из рис. 6, а видно, что слиток содержит преимущественно ОЦК- и В2-фазы, наряду с двумя ГЦК-фазами. Стабилизация в слитке сплава AlCrFeCoNiCu преобладающих ОЦК- и В2-фаз, по-видимому, связана с влиянием алюминия, который формирует устойчивые бинарные соединения типа AlNi, AlFe, AlCo и т. д. [1].

Из рис. 6, б видно, что конденсат, осажденный при температуре 990 К имеет фазовый состав близкий к составу слитка, но характеризуется меньшей долей ГЦК-фазы. В то же время, фазовый состав конденсатов, осажденных при температуре 1150 К, кроме ОЦК- и В2-фазы и двух ГЦК-фаз представлен дополнительной σ -фазой (рис. 6, в).

Таким образом, фазовый состав вакуумных конденсатов системы CrFeCoNiCu, полученных в процессе осаждения на подложку при температуре 1025...1275 К, подобен фазовому составу слитка. Фазовый состав вакуумных конденсатов системы AlCrFeCoNiCu, осажденных при температурах 900...1150 К, не соответствует фазовому составу литых слитков и зависит от температуры осаждения, что может быть следствием низкой диффузионной подвижности компонентов.

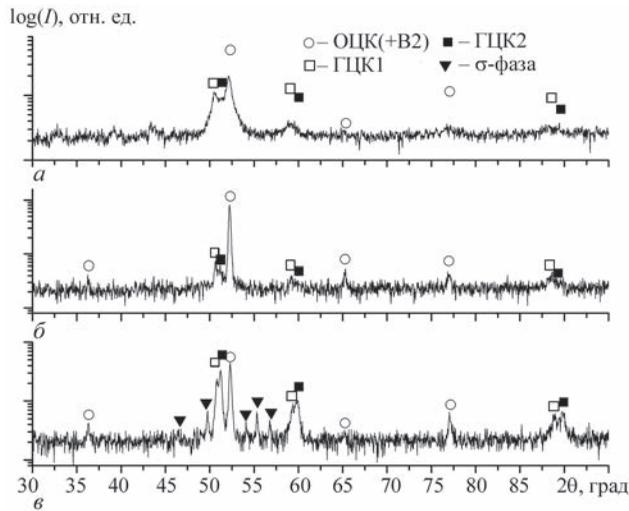


Рис. 6. Дифрактограммы слитка AlCrFeCoNiCu (а) и вакуумных конденсатов AlCrFeCoNiCu, осажденных при температуре 990 К (б) и 1150 К (в)

Известно, что структура и механические характеристики материала вакуумных конденсатов существенно зависят от температуры осаждения. Так, согласно модели структурных зон [29] для конденсатов, полученных методом электронно-лучевого испарения, характерно наличие трех структурных зон, разделенных граничными температурами T_1 и T_2 , равными 0,22...0,26 и 0,45...0,50 температуры плавления ($T_{пл}$) осаждаемого материала. В первой структурной зоне ($T_s < T_1$) материал конденсата в поперечном сечении состоит из конусообразных кристаллитов, разделенных пустотами, обусловленными эффектом затенения. В окрестности температуры T_1 наблюдается переход к столбчатым кристаллитам второй структурной зоны. При температурах подложки выше T_2 реализуется третья

структурная зона, в которой образуются достаточно крупные равноосные кристаллиты.

Поскольку в первой структурной зоне кристаллиты ориентированы в произвольном порядке, то для таких конденсатов характерно отсутствие текстуры роста, тогда как для столбчатых кристаллитов второй структурной зоны характерной особенностью является наличие текстуры роста.

Учитывая это, в работе путем анализа кристаллографической текстуры вакуумных конденсатов ВЭС исследовали влияние температуры осаждения на особенности их структуры. Для исследования текстуры конденсатов были построены прямые полюсные фигуры (ППФ) по дифракционным пикам (111), (200) и (220) ГЦК-фазы конденсатов CrFeCoNiCu и (110), (200) и (211) ОЦК-фазы конденсатов AlCrFeCoNiCu. На рис. 7 представлены ППФ для конденсатов CrFeCoNiCu и AlCrFeCoNiCu, осажденных при температуре подложки 1020 К. Видно, что распределение плотности полюсов на ППФ для ГЦК-фазы соответствует аксиальной текстуре $\langle 111 \rangle \langle +\langle 100 \rangle \rangle$. Наличие аксиальной текстуры может свидетельствовать, что микроструктура конденсатов сплава CrFeCoNiCu, осажденных при температуре 1020 К, соответствует второй структурной зоне [29], т. е. содержит колоннообразные зерна. Считается [30], что такая микроструктура вакуумных конденсатов определяется поверхностной диффузией осаждаемых атомов на поверхности подложки. В то же время, для конденсатов AlCrFeCoNiCu распределение плотности полюсов практически однородно, что свидетельствует об отсутствии в них заметно выраженной текстуры. Отсутствие

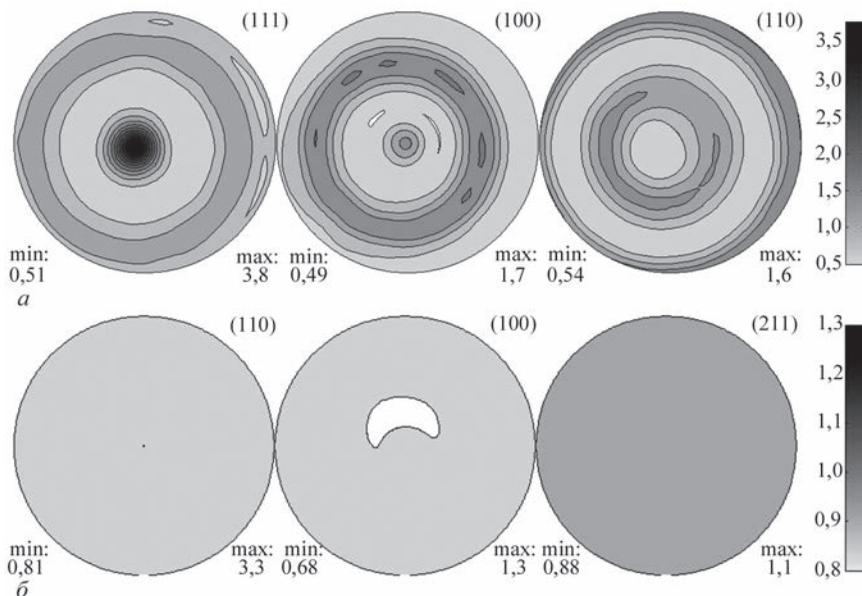


Рис. 7. Прямые полюсные фигуры для ГЦК-фазы конденсата CrFeCoNiCu (а) и ОЦК-фазы конденсата AlCrFeCoNiCu (б), осажденных при температуре 1020 К

выраженной кристаллографической текстуры характерно для вакуумных конденсатов, микро-структура которых соответствует первой или третьей структурной зоне.

Учитывая более высокую температуру плавления сплава AlCrFeCoNiCu (1673 К) [21], чем сплава CrFeCoNiCu (1474 К) [31], отсутствие выраженной кристаллографической текстуры конденсатов AlCrFeCoNiCu можно было бы связать с тем, что при температуре подложки 1020 К конденсат CrFeCoNiCu формируется во второй структурной зоне ($0,69 T_{пл}$), тогда как конденсат AlCrFeCoNiCu — в первой. Однако, как было показано на примере чистых металлов, температура перехода от первой ко второй структурной зоне

соответствует примерно $0,3 T_{пл}$, а от второй к третьей — более $0,5 T_{пл}$.

С целью определения температуры перехода от первой ко второй структурной зоне были получены конденсаты сплава CrFeCoNiCu, осажденные на отдельные сегменты, разнесенные по длине подложки с созданным на ней градиентом температур. На рис. 8 представлены ППФ конденсатов CrFeCoNiCu, осажденных на разные сегменты подложки и нагретых до разных температур.

Видно, что ППФ для конденсатов, осажденных при температурах подложки ниже 890 К, характеризуются почти однородным распределением полюсной плотности, что свидетельствует об отсутствии в них заметно выраженной текстуры. При

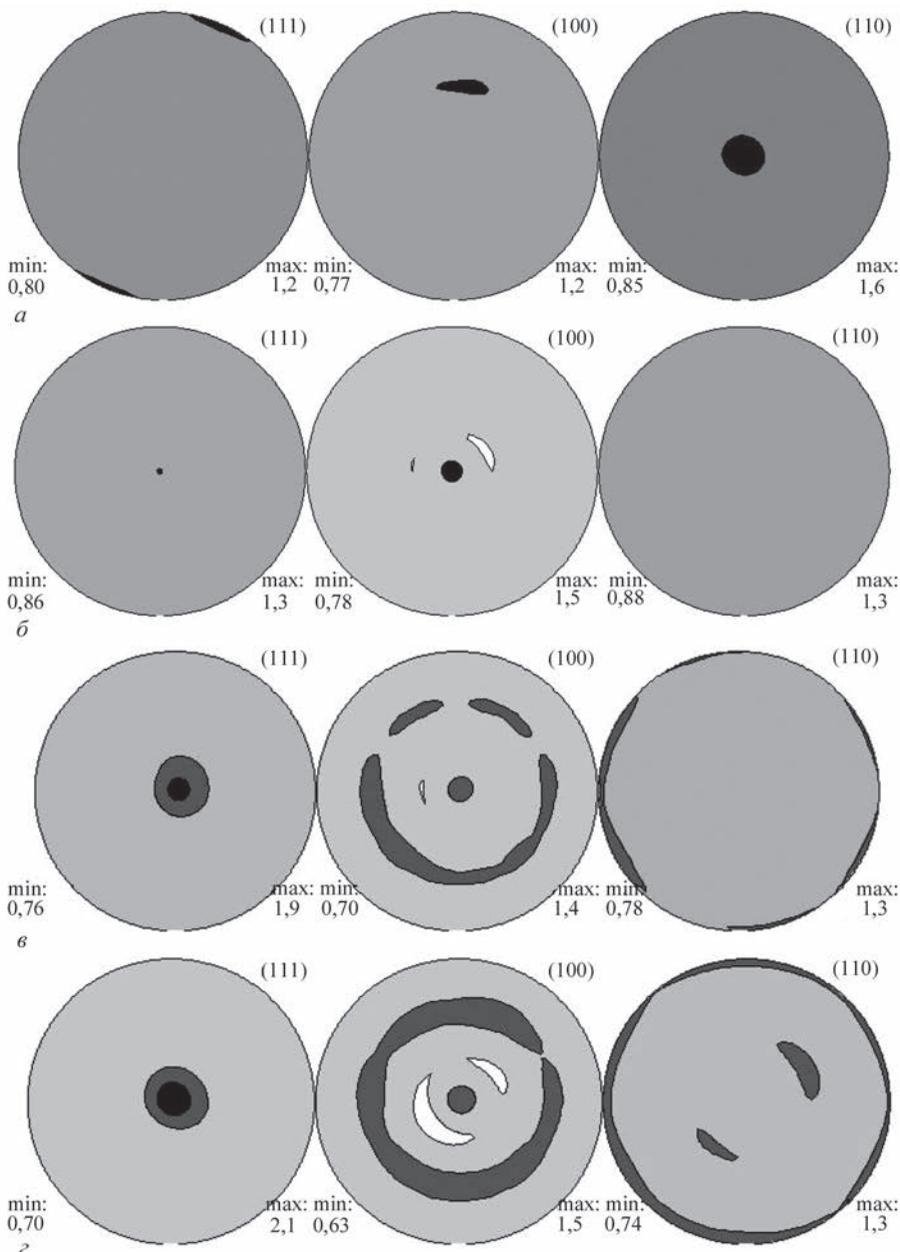


Рис. 8. Прямые полюсные фигуры для ГЦК-фазы конденсатов сплава CrFeCoNiCu, осажденных при различных температурах, К: 850 (а), 890 (б), 980 (в) и 1010 (г)

температурах выше 980 К в структуре конденсатов наблюдается формирование выраженной двухкомпонентной аксиальной текстуры $\langle 111 \rangle + \langle 100 \rangle$. Таким образом, переход от первой ко второй структурной зоне в конденсатах CrFeCoNiCu происходит в интервале температур 890...980 К, что соответствует 0,60...0,66 $T_{пл}$. В то же время для конденсатов AlCrFeCoNiCu, осажденных в диапазоне температур от 990 до 1150 К (0,59...0,68 $T_{пл}$), выраженная текстура не наблюдалась.

Выводы

1. Вакуумные конденсаты ВЭС CrFeCoNiCu с составом близким к эквиаtomному могут быть получены электронно-лучевым испарением одного слитка CrFeCoNiCu с эквиаtomным соотношением элементов, а конденсаты сплава AlCrFeCoNiCu — совместным испарением двух слитков CrFeCoNiCu и Al при условии перемешивания их паровых потоков на подложке. Стационарный режим испарения слитка CrFeCoNiCu достигается при условии обогащения расплавленной ванны Co и Ni и обеднения ее такими элементами, как Cu и Cr.

2. Конденсаты сплава CrFeCoNiCu, осажденные из паровой фазы, как и исходный слиток, имеют двухфазную структуру, состоящую из двух ГЦК-фаз. Конденсаты сплава AlCrFeCoNiCu, осажденные при температуре 990 К, содержат преимущественно ОЦК-фазы, а также небольшие объемные доли ГЦК-фаз. Повышение температуры осаждения конденсатов данного сплава приводит к выделению дополнительной σ -фазы.

3. Рентгенографическим анализом кристаллографической текстуры конденсатов ВЭС установлено смещение границ структурных зон по сравнению с конденсатами чистых металлов в область более высоких температур: переход от первой структурной зоны ко второй происходит при температурах выше 0,6 $T_{пл}$. Более высокая температура перехода от бестекстурной структуры конденсата к текстурированной связывается с характерной для ВЭС низкой диффузионной подвижностью атомов.

4. Недостаточная для преодоления эффектов затенения диффузионная подвижность атомов системы AlCrFeCoNiCu на подложке и различия в температурных коэффициентах расширения кристаллических фаз, содержащихся в конденсатах данной системы, могут рассматриваться как вероятные причины их высокой пористости.

Список литературы/References

1. Murty, B.S., Yeh Jien-Wei, Ranganathan, S. (2014) *High entropy alloys*. Amsterdam, Butterworth-Heinemann.

2. Tong, C.J., Chen, M.R., Chen, S.K. et al. (2005) Mechanical performance of the Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements. *Metallurg. and Mater. Transact. A.*, **36**, 1263–1271.
3. Hsu, C.Y., Juan, C.C., Wang, W.R. et al. (2011) On the superior hot hardness and softening resistance of AlCoCr_(x)FeMo(0.5)Ni high-entropy alloys. *Mater. Sci. and Engin.: A.*, **528**, 3581–3588.
4. Chuang, M.H., Tsai, M.H., Wang, W.R. et al. (2011) Microstructure and wear behavior of Al_xCo_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_y high-entropy alloys. *Acta Materialia*, **59**, 6308–6317.
5. Dolique, V., Thomann, A.-L., Brault, P. et al. (2010) Thermal stability of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy thin films studied by in-situ XRD analysis. *Surface & Coatings Technology*, **204**, 1989–1992.
6. Wu, Z., David, S.A., Feng, Z., Bei, H. (2016) Weldability of a high entropy CrMnFeCoNi alloy. *Scripta Materialia*, **124**, 81–85.
7. Braeckman, B.R., Boydens, F., Hidalgo, H. et al. (2015) High entropy alloy thin films deposited by magnetron sputtering of powder targets. *Thin Solid Films*, **580**, 71–76.
8. Shaginyan, L.R., Gorban', V.F., Krapivka, N.A. et al. (2016) Properties of coatings of the Al–Cr–Fe–Co–Ni–Cu–V high entropy alloy produced by the magnetron sputtering. *J. of Superhard Materials*, **38(1)**, 33–44.
9. Li, X., Zheng, Z., Dou, D., Li, J. (2016) Microstructure and properties of coating of FeAlCuCrCoMn high entropy alloy deposited by direct current magnetron sputtering. *Materials Research*, **19(4)**, 802–806.
10. Stefaniak, A. (2017) The kinetics of growth of high entropy alloy layers sputtered on tungsten powder substrate. *World Scientific News*, **76**, 60–65.
11. Chang, S.Y., Lin, S.Y., Huang, Y.C. (2011) Microstructures and mechanical properties of multi-component (AlCrTaTiZr)_{N_x}C_y nanocomposite coatings. *Thin Solid Films*, **519**, 4865–4869.
12. Sobol', O.V., Andreev, A.A., Gorban, V.F. (2012) Reproducibility of the single-phase structural state of the multielement high-entropy Ti–V–Zr–Nb–Hf system and related superhard nitrides formed by the vacuum-arc method. *Technical Physics Letters*, **38(7)**, 616–619.
13. Wang, L.M. (2011) The microstructure and strengthening mechanism of thermal spray coating Ni_xCo_{0.6}Fe_{0.2}Cr₁Si₂AlTi_{0.2} high-entropy alloys. *Materials Chemistry and Physics*, **126**, 880–885.
14. Huang, P.K., Yeh, K.-W., Shun, T.T., Chen, S.-K. (2004) Multi-principal-element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating. *Advanced Engineering Materials*, **6**, 74–78.
15. Polishchuk, S.S., Telychko, V.A., Ustinov, A.I. (2009) Formation of complex metallic alloys of Al–Co system at the physical vapor deposition. *Advances in Electrometallurgy*, **1**, 44–49.
16. Ustinov, A.I., Polishchuk, S.S., Demchenkov, S.A., Petrushinets, L.V. (2015) Effect of microstructure of vacuum-deposited Fe_{100-x}Ni_x (30 < x < 39) foils with FCC structure on their mechanical properties. *J. of Alloys and Compounds*, **622**, 54–61.
17. Ustinov, A.I., Movchan, B.A., Polishchuk, S.S. (2004) Formation of nanoquasicrystalline Al–Cu–Fe coatings at electron beam vapor deposition. *Scripta Materialia*, **50(4)**, 533–538.
18. Ustinov, A.I., Polishchuk, S.S. (2005) Peculiarities of structure and properties of quasicrystalline Al–Cu–Fe coatings produced by EB-PVD process. *Philosophical Magazine*, **86**, 971–977.
19. Ustinov, A., Polishchuk, S.S., Scorodzievskii, V., Telychko, V. (2009) Structure and properties of quasicrystalline and ap-

- proximant EBPVD coatings of Al-based systems. *Zeitschrift für Kristallographie*, **224**, 9–12.
20. Guo, S., Ng, C., Lu, J., Liu, C.T.C. (2011) Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys. *J. of Appl. Phys.*, **109**, 103505-1–103505-5.
 21. Tong, C.J., Chen, Y.-L., Yeh, J.-W. (2005) Microstructure characterization of $Al_xCoCrCuFeNi$ high-entropy alloy system with multiprincipal elements. *Metallurg. and Mater. Transact. A*, **36**, 881–893.
 22. Hielscher, R., Schaeben, H. (2008) A novel pole figure inversion method: specification of the MTEX algorithm. *J. of Applied Crystallography*, **41**, 1024–1037.
 23. Simon, D., Pal, U. Mathematical modeling of a melt pool driven by an electron beam. *Metallurg. and Mater. Transact. B*, **30**(3), 515–525.
 24. Kurapov, Yu.A. (1984) *Processes of vacuum refining of metals in electron beam melting*. Kiev, Naukova Dumka [in Russian].
 25. Park, Y.-G., Gaskell, D.R. (1989) The thermodynamic activities of copper and iron in the system copper-iron-platinum at 1300 °C. *Metallurg. Transact. B*, **2**, 127–135.
 26. Kubista, J., Vrestál, J. (2000) Thermodynamics of the liquid Co–Cu system and calculation of phase diagram. *J. of Phase Equilibria*, **21**, 125–129.
 27. Rammensee, W., Fraser, D.G. (1981) Activities in solid and liquid Fe–Ni and Fe–Co alloys determined by Knudsen cell mass spectrometry. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, **85**(7), 588–592.
 28. Belton, G.R., Fruehan, R.J. (1970) Mass-spectrometric determination of activities in Fe–Cr and Fe–Cr–Ni alloys. *Metallurg. Transact.*, **1**, 781–787.
 29. Movchan, B.A., Demchishin, A.V. (1969) Structure and properties of thick condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminum oxides, and zirconium dioxide in vacuum. *The Physics of Metals and Metallography*, **28**, 83–90.
 30. Thornton, J.A. (1977) High-rate thick film growth. *Annual Review of Mater. Sci.*, **7**, 239–260.
 31. Zhang, H., He, Y.Z., Pan, Y., Guo, S. (2014) Thermally stable laser cladded CoCrCuFeNi high-entropy alloy coating with low stacking fault energy. *J. of Alloy and Compounds*, **600**, 210–214.

ОТРИМАННЯ ТОВСТИХ ВАКУУМНИХ КОНДЕНСАТІВ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ CrFeCoNiCu ТА AlCrFeCoNiCu МЕТОДОМ ЕЛЕКТРОННО-ПРОМЕНЕВОГО ОСАДЖЕННЯ

А.І. Устінов¹, С.С. Поліщук², С.О. Демченко¹, Т.В. Мельниченко¹

¹ІЕЗ ім. Є.О. Патона НАН України.

03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

²Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України.

03680, м. Київ, бульв. Академіка Вернадського, 36. E-mail: metal@imp.kiev.ua

Досліджено закономірності формування з парової фази товстих (до 100 мкм) конденсатів високоентропійних сплавів систем CrFeCoNiCu і AlCrFeCoNiCu при електронно-променевому осадженні. Отримано вакуумні конденсати сплаву CrFeCoNiCu при стаціонарному режимі випаровування зливка CrFeCoNiCu, а сплаву AlCrFeCoNiCu — шляхом одночасного осадження парових потоків сплаву CrFeCoNiCu і Al на спільну підкладку. Встановлено, що стаціонарному режиму випаровування зливка CrFeCoNiCu передуює перехідний процес випаровування елементів зі змінними співвідношеннями компонентів, обумовлений різницею коефіцієнтів їх активності у ванні розплаву. Показано, що температурні межі структурних зон вакуумних конденсатів високоентропійних сплавів зміщені відносно меж структурних зон, характерних для конденсатів чистих металів і з'єднань. Бібліогр. 31, табл. 2, рис. 8.

Ключові слова: високоентропійні сплави; електронно-променеве осадження; вакуумні конденсати; фазовий склад; структурні зони; кристалографічна текстура

PRODUCING OF THICK VACUUM CONDENSATES OF HIGH-ENTROPIC ALLOYS CRFECONICU AND ALCRFECONICU BY THE METHOD OF ELECTRON BEAM DEPOSITION

A.I. Ustinov¹, S.S. Polishchuk², S.A. Demchenkov¹, T.V. Melnichenko¹

¹E.O. Paton Electric Welding Institute of the NAS of Ukraine.

11 Kazimir Malevich Str., 03150, Kyiv, Ukraine. E-mail: office@paton.kiev.ua

²G.V.Kurdyumov Institute for Metal Physics of the NAS of Ukraine.

36 Academician Vernadsky Blvd., 03680, Kyiv. E-mail: metal@imp.kiev.ua

Regularities of formation of thick (up to 100 μm) condensates of high-entropic alloys of CrFeCoNiCu and AlCrFeCoNiCu systems from a vapor phase during electron beam deposition were investigated. Vacuum condensates of alloy CrFeCoNiCu at the stationary mode of evaporation of ingot CrFeCoNiCu and those of alloy AlCrFeCoNiCu by combined deposition of vapor flows of CrFeCoNiCu and Al on common substrate were produced. It was found that the stationary mode of evaporation of ingot CrFeCoNiCu was preceded by a transition process of evaporation of elements with alternative ratios of components, predetermined by difference in coefficients of their activity in the melt pool. It is shown that the temperature boundaries of structural zones of vacuum condensates of high-entropic alloys were shifted with respect to boundaries of structural zones, characteristic for pure metals and compounds. Ref. 31, Tabl. 2, Fig. 8.

Key words: high-entropic alloys; electron beam deposition; vacuum condensates; phase composition; structural zones; crystallographic texture

Поступила в редакцію 18.03.2019