

Высокоэнтропийные покрытия: виды и способы их получения

М. А. Стехун¹, А. А. Николаев², К. Н. Рамазанов³

¹ stehunmihail@gmail.com, ² nikolaev.aa@ugatu.su, ³ ramazanovkn@gmail.com

¹ГБОУ «Республиканская полилингвальная многопрофильная гимназия № 2 «СМАРТ»»

²ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий» (УУНИТ)

³Академия наук Республики Башкортостан

Аннотация. В работе рассмотрены способы получения высокоэнтропийных покрытий. Показаны основные составы высокоэнтропийных сплавов и покрытий из них, а также способы их нанесения. Среди систем высокоэнтропийных покрытий, которые в основном осаждают магнетронным распылением, наиболее изученным является сплав Кантора.

Ключевые слова: покрытия; высокоэнтропийные материалы; магнетронное распыление; вакуумно-дуговое осаждение.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из главных задач материаловедения является создание материалов с улучшенным комплексом свойств. Для решения этой задачи изготавливаются сплавы на основе одного элемента (например, Fe, Ti, Al, Ni и др.), легируемые дополнительными элементами для достижения необходимых физико-механических и эксплуатационных свойств. Такие сплавы успешно применяются в различных отраслях промышленности в зависимости от условий работы. Но поскольку научно-технический прогресс идет вперед, увеличиваются и требования к характеристикам материалов, применяемых в новых продуктах. Так, одним из возможных решений данной задачи является создание высокоэнтропийных сплавов (ВЭС). Данные сплавы представляют собой новый класс материалов, состоящий, как минимум, из пяти элементов, равномерно распределенных в кристаллической решетке. Название «высокоэнтропийные» связано с высоким уровнем энтропии (неупорядоченности) в их структуре, что обеспечивает улучшенную термическую стабильность фазового состава и структурного состояния, а также способствует повышению механических, физических и химических свойств сплава [1]. За последнее время проведены множество экспериментов с различными системами ВЭС, однако наиболее перспективные исследования касаются применения высокоэнтропийных сплавов в качестве защитных покрытий и пленок [2]. Использование покрытий из ВЭС вместо объемных сплавов значительно снижает стоимость изделий, а также расширяет область применения [3]. В связи с этим исследование и разработка высокоэнтропийных покрытий являются актуальной задачей.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ВЭС ПОКРЫТИЙ

В работе [4] приведены небольшой обзор и анализ публикаций по способам нанесения пленок или покрытий из ВЭС, среди которых магнетронное напыление, термическое распыление, лазерное напыление и электроосаждение обладают рядом преимуществ. Например, магнетронное напыление ВЭС дает возможность получать высокооднородные тонкие покрытия, свойства которых значительно превосходят свойства подложки. Так, нанесение пленки ВЭС

CrNbTiMoZr прямоточным магнетронным напылением на нержавеющую сталь 304 (Международная классификация) обеспечивает нанотвердость 9,7 ГПа и отличные трибологические свойства [5]. В обзорной статье [6] рассматриваются нитридные высокоэнтропийные покрытия, полученные реактивно-магнетронным методом. Особенностью нитридных ВЭС покрытий является их сверхвысокая твердость, которая делает нитриды из ВЭС многообещающей альтернативой сверхтвердым материалам. Так, например, из работы [6] были рассмотрены многокомпонентные нитридные пленки систем (AlCrTaTiZr)N, (AlCrMoTaTiZr)N, значения микротвердости которых соответственно 35,2 ГПа и 40,2 ГПа. У покрытия системы (TiVCrZrHf)N твердость и модуль упругости достигли максимального значения $23,8 \pm 0,8$ и $267,3 \pm 4,0$ ГПа соответственно, у нитрида AlCrNbSiTi со структурой ГЦК, полученного методом реактивно-магнетронного распыления, и при различных смещениях подложки, были получены максимальные твердости 36,1 и 36,7 ГПа соответственно. Покрытия (AlCrNbSiTiV)N имеют высокую твердость и модуль упругости 41 и 360 ГПа соответственно, что помещало покрытия в класс сверхтвердых (≥ 40 ГПа). Также были исследованы пленки нитрида AlCrTaTiZr, у которых твердость и модуль упругости пленок нитрида достигли максимальных значений 32 и 368 ГПа. Помимо магнетронного напыления среди методов PVD для нанесения высокоэнтропийных покрытий также нашло применение вакуумно-дуговое осаждение покрытий. В работе [7] покрытие системы TiVZrNbHf было нанесено на нержавеющую сталь 12X18H9T. В результате нанесенное покрытие обладает высокой твердостью (порядка 8,1 ГПа), а при добавлении азота в процесс осаждения полученные нитриды обладают сверхвысокими значениями твердости (порядка 57–66 ГПа). Этим же методом было получено покрытие системы N(TiZrVCrAl), которое было нанесено на титановый сплав BT6 и также обладающее относительно высокими значениями твердости (порядка 26–36 ГПа) [8].

Помимо вышеперечисленных систем высокоэнтропийных покрытий, которые увеличивают твердость, существуют и другие покрытия, которые могут повышать эрозионную, коррозионную стойкость, жаростойкость и другие эксплуатационные характеристики сплавов, что значительно расширяет использование сплавов с ВЭС покрытиями в различных отраслях.

Вследствие эффекта высокой энтропии и эффекта «быстрого закалывания» во время процессов подготовки пленки и покрытия ВЭС имеют тенденцию образовывать одну фазу твердого раствора ГЦК или ОЦК или аморфную фазу с более однородной микроструктурой, чем их объемные аналоги, что способствует улучшению коррозионной стойкости [6]. Кроме того, коррозионная стойкость высокоэнтропийного покрытия тесно связана с элементным составом самого материала, особенно для Cr, Co, Ni, Cu, Ti, Nb, Mo и других элементов, которые являются основными элементами для формирования пассивной пленки, и все имеют превосходную коррозионную стойкость [9]. Также следует отметить, что, варьируя содержание определенных химических элементов, можно увеличивать коррозионную стойкость. Так, например, в качестве тонкого слоя подложки методом лазерной наплавки была изготовлена система из высокоэнтропийного сплава AlxFeCoNiCuCr, обладающая высокой термостойкостью, износостойкостью и коррозионной стойкостью. Было обнаружено, что ВЭС с более высоким содержанием алюминия обладает более высокой твердостью, лучшей стойкостью к истиранию и коррозии [10, 11]. Улучшением данной системы является добавление титана в покрытие. В работах [12, 13] исследована система Al₂CrFeNiCoCuTi_x, которая обладает высокой коррозионной стойкостью в различных растворах хлоридов. Также коррозионную стойкость стали 45 можно повысить путем лазерной наплавки покрытия AlCoCr1.50FeNi на ее поверхность [14]. А в работе [15] увеличение содержания Co приводит к повышению коррозионной стойкости покрытия из высокоэнтропийного сплава.

Существующие экспериментальные результаты показали, что, как и объемные материалы ВЭС, пленки и покрытия из ВЭС также могут обладать превосходной температурной и окислительной стойкостью, демонстрируя высокую фазовую стабильность, превосходную окислительную стойкость и высокие механические свойства при повышенных температурах. Высокая температурная и окислительная стойкость могут быть обусловлены высокой энтропией

смешения составляющих элементов, более низкими коэффициентами диффузии и перераспределением растворенных элементов во время отжига по сравнению с обычными пленками и покрытиями. Кроме того, включение Al, Cr, Ta и Zr также может улучшить окислительную стойкость за счет образования плотных оксидных пленок [6]. Так, в работе [16] осаждали сверхтвердую пленку (AlCrNbSiTiV)N методом реактивного распыления и обнаружили, что пленка демонстрирует превосходную термическую стабильность как в своей наноструктуре, так и в сверхтвердых свойствах, и сохраняет простую структуру ГЦК даже при отжиге при 1000° С в течение 5 ч, что можно объяснить высоким энтропийным эффектом и ингибированием укрупнения зерен в результате сильного искажения решетки. В работе [17] осаждали пленки (AlCrMoTaTiZr)N с ГЦК-структурой. После отжига при 1000° С в течение 10 ч пленки нитрида сохраняли единую ГЦК-структуру, демонстрируя, что твердый раствор ГЦК был термодинамически стабилен, по крайней мере, до 1000° С, что было обусловлено высоким эффектом энтропии смешивания. В работе [18] подготовили серию пленок сплава TaNbTiW путем комбинации методов многоцелевого магнетронного распыления и параллельного синтеза. Они обнаружили, что после отжига при 500 и 700° С в течение 90 мин в вакууме пленки не показали фазового превращения. При отжиге при 900° С появилось только несколько пиков оксидов. Стойкость к окислению является основным вопросом термостойкости пленок и покрытий при высоких температурах. Хуан и др. [19] получили покрытия AlCrFeMo 0.5 NiSiTi и AlCoCrFeMo 0.5 NiSiTi методом термического напыления и обнаружили, что оба покрытия демонстрируют хорошую стойкость к окислению, что можно объяснить в основном образованием плотного слоя оксида алюминия на верхней поверхности. Прирост веса покрытий AlCrFeMo 0.5 NiSiTi и AlCoCrFeMo 0.5 NiSiTi, выдержанных при 1100° С в течение 150 ч, составил около 8,2 и 9,2 мг/см² соответственно, что сопоставимо с коммерческими сплавами NiCrAlY, устойчивыми к окислению. В работе [20] исследовали термическую стабильность и стойкость к окислению покрытий TiVCrAlSi, нанесенных лазером на сплав Ti-6Al-4V, который состоял из (Ti,V) 5 Si 3 и твердого раствора ОЦК. Испытание на окисление покрытия и сплава Ti-6Al-4V показало, что покрытие TiVCrAlSi, нанесенное лазером, может эффективно улучшить стойкость к окислению Ti-6Al-4V при 800° С на воздухе. Предполагается, что образование тонкого оксидного слоя с хорошей адгезией, состоящего из SiO₂, Cr₂O₃, TiO₂, Al₂O₃ и небольшого количества V₂O₅, отвечает за улучшение стойкости к окислению. В работе [21] синтезировали покрытие NiCrCoTiVAl методом лазерного поверхностного легирования на подложке Ti-6Al-4V. После выдерживания при 900° С в течение 8 ч составляющие фазы остались неизменными. Результаты анализа показали, что покрытие было стабильно ниже 1005° С. Стойкость к окислению этого покрытия ВЭС может быть обусловлена наличием NiO и легирующих элементов Al, Cr и Co.

Таким образом, существует большое количество комбинаций различных систем высокоэнтропийных покрытий, но одной из изученных является покрытие на основе сплава Кантора. Созданный в 2004 г. высокоэнтропийный пятикомпонентный сплав Кантора CoCrFeNiMn по-прежнему находится в фокусе внимания исследователей в области физического материаловедения благодаря хорошему сочетанию прочностных и пластических свойств, которые открывают перспективы его использования в различных наукоемких отраслях промышленности [22]. К преимуществам сплава Кантора можно отнести дешевизну изготовления сплава (относительно других систем ВЭС), а также хорошую изученность. Тем не менее покрытия на основе сплава Кантора изучены недостаточно по сравнению с объемным материалом. Так, в работе [23] исследовали микроструктуру покрытия системы CrMnFeCoNi и коррозионное поведение как в 3,5 мас. % растворе NaCl, так и в 0,5 М растворе серной кислоты. Покрытие с простой структурой фазы ГЦК в основном состоит из столбчатых дендритов и образует хорошую металлическую связь с подложкой. Коррозионная стойкость покрытия аналогична стойкости нержавеющей стали 304, за исключением более узкой пассивной зоны как в растворе NaCl, так и в растворе серной кислоты. В работе [24] методом магнетронного распыления постоянного тока было нанесено покрытие системы FeMnNiCoCr на подложку из стали М2. Было

обнаружено, что увеличение напряжения смещения подложки оказывает существенное влияние на микроструктуру, фазовый, элементный состав и механические свойства этих покрытий. Высокое значение твердости $\sim 9,1$ ГПа и исключительная устойчивость к повреждениям были достигнуты для покрытия, нанесенного при -120 В. Также следует отметить, что при армировании частицами TiC износостойкость покрытия увеличивается [25].

Методом магнетронного распыления постоянного тока также был нанесен нитрид покрытия в работе [26] на ту же подложку из стали М2. В результате экспериментов выявлено, что покрытия с низким содержанием азота (~ 6 ат. %) демонстрируют структуру ГЦК, обеспечивающую лучшую ударную вязкость и прочность сцепления, но худшую твердость (~ 11 ГПа) и износостойкость. Покрытия со средним содержанием азота (~ 15 – 22 ат. %) демонстрируют структуру ОЦК, которая демонстрирует улучшенную твердость (~ 13 – 15 ГПа) и износостойкость, но худшую реакцию на царапины, что было приписано присутствию более твердой, но более хрупкой фазы ОЦК. При высоком содержании азота (~ 26 ат. %) впечатляющее сочетание превосходной твердости (~ 17 ГПа), износостойкости и хорошей реакции на царапины было идентифицировано с хорошо определенной фазой ОЦК. Именно эти зерна ОЦК вместе с армированными азотом границами зерен преодолели несовместимость между прочностью и пластичностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обзор публикаций по тематике высокоэнтропийных покрытий показал, что существует интерес у научного сообщества к проведению исследования как существующих систем высокоэнтропийных сплавов, так и к разработке новых систем. Несмотря на хорошую изученность объемного сплава Кантора, имеющиеся публикации по покрытиям из данного материала не позволяют сделать однозначный вывод о границах применимости высокоэнтропийных покрытий и закономерностях их формирования PVD методами. В связи с этим исследования по установлению закономерностей формирования высокоэнтропийных покрытий и определения границ применимости данных покрытий являются актуальными и позволяют сформировать научные основы для получения покрытий схожих систем PVD методами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Фирстов С. А. и др. Новый класс материалов – высокоэнтропийные сплавы и покрытия // Вестник российских университетов. Математика. 2013. Т. 18. №. 4–2. С. 1938–1940.
2. Громов В. Е. и др. Покрытия из высокоэнтропийных сплавов: состояние проблемы и перспективы развития // Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия. 2022. Т. 65. №. 10. С. 683–692.
3. Rong Z. et al. Microstructure and properties of FeCoNiCrX (XMn, Al) high-entropy alloy coatings // Journal of Alloys and Compounds. 2022. Т. 921. С. 166061.
4. Громов В. Е. и др. Покрытия из высокоэнтропийных сплавов: состояние проблемы и перспективы развития // Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия. 2022. Т. 65. №. 10. С. 683–692.
5. Wang J. et al. Tribo-mechanical properties of CrNbTiMoZr high-entropy alloy film synthesized by direct current magnetron sputtering // Surface and Coatings Technology. 2020, Т. 403. С. 126374.
6. Li W., Liu P., Liaw P. K. Microstructures and properties of high-entropy alloy films and coatings: a review // Materials Research Letters. 2018. Т. 6. №. 4. С. 199–229.
7. Фирстов С. А. и др. Термостабильность сверхтвердых нитридных покрытий на основе многокомпонентного высокоэнтропийного сплава системы TiVZrNbHf // Порошковая металлургия. 2013. Т. 9. №. 10. С. 93–102.
8. Савина Я. Н. и др. Формирование высокоэнтропийного покрытия TiZrVCrAl на поверхности титанового сплава BT6 при различных технологических параметрах // Materials. Technologies. Design. 2024. Т. 6. №. 2 (17). С. 81–91.
9. Lin C., Yao Y. Corrosion-resistant coating based on high-entropy alloys // Metals. 2023. Т. 13. №. 2. С. 205.
10. Mary S. J. et al. High entropy alloys and corrosion resistance-a bird's eye view // Eur. Chem. Bull. 2014. Т. 3. №. 12. С. 1031–1035.
11. Li YZ S. Microhardness, wear resistance, and corrosion resistance of Al x CrFeCoNiCu high-entropy alloy coatings on aluminum by laser cladding // Optics & Laser Technology. 2021. Т. 134. С. 106632.
12. Qiu X. W., Zhang Y. P., Liu C. G. Effect of Ti content on structure and properties of Al₂CrFeNiCoCuTi_x high-entropy alloy coatings // Journal of alloys and compounds. 2014. Т. 585. С. 282–286.
13. Liu J. et al. Microstructural characterization and corrosion behaviour of AlCoCrFeNiTi_x high-entropy alloy coatings fabricated by laser cladding // Surface and Coatings Technology. 2019. Т. 361. С. 63–74.

14. Jiang Y. Q. et al. Evolution in microstructure and corrosion behavior of AlCoCrFeNi high-entropy alloy coatings fabricated by laser cladding // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. T. 775. C. 1–14.
15. Qiu X. et al. Corrosion performance of Al₂CrFeCoxCuNiTi high-entropy alloy coatings in acid liquids // *Journal of Alloys and Compounds*. 2017. T. 708. C. 353–357.
16. Huang P. K., & Yeh J. W. Inhibition of grain coarsening up to 1000 C in (AlCrNbSiTiV) N superhard coatings // *Scripta Materialia*. 2010. 62(2). P. 105–108.
17. Cheng K. H., Lai C. H., Lin S. J., & Yeh J. W. Structural and mechanical properties of multi-element (AlCrMoTaTiZr) N_x coatings by reactive magnetron sputtering // *Thin Solid Films*. 2011. 519(10). P. 3185–3190.
18. Feng X., Tang G., Gu L., Ma X., Sun M., & Wang L. Preparation and characterization of TaNbTiW multi-element alloy films // *Applied surface science*. 2012. 261. P. 447–453.
19. Huang P. K., Yeh J. W., Shun T. T., & Chen S. K. Multi-principal-element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating // *Advanced Engineering Materials*. 2004. 6(1-2). P. 74–78.
20. Huang P. K., Can, et al. Thermal stability and oxidation resistance of laser clad TiVCrAlSi high entropy alloy coatings on Ti–6Al–4V alloy // *Surface and Coatings Technology* 206.6. 2011. P. 1389–1395.
21. Cai Z., Cui X., Jin G., Liu Z., Zheng W., Li Y., & Wang L. Microstructure and thermal stability of a Ni–Cr–Co–Ti–V–Al high-entropy alloy coating by laser surface alloying // *Metals and Materials International*. 2017. 23. P. 1012–1018.
22. Громов В. Е. и др. Улучшение механических свойств сплава Кантора легированием ниобием и цирконием // *Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия*. 2024. Т. 67. №. 1. С. 47–52.
23. Ye Q. et al. Microstructure and corrosion properties of CrMnFeCoNi high entropy alloy coating // *Applied Surface Science*. 2017. T. 396. C. 1420–1426.
24. Sha C., Zhou Z., Xie Z., & Munroe P. High entropy alloy FeMnNiCoCr coatings: Enhanced hardness and damage-tolerance through a dual-phase structure and nanotwins // *Surface and Coatings Technology*. 2020. 385. P. 125435.
25. Zhuang D. D., Tao W. W., Du B., Zhang S. H., Lian X. L., & Wang F. Microstructure and properties of TiC-enhanced CrMnFeCoNi high-entropy alloy coatings prepared by laser cladding // *Tribology International*. 2023. 180. 108246.
26. Sha C., Zhou Z., Xie Z., & Munroe P. FeMnNiCoCr-based high entropy alloy coatings: Effect of nitrogen additions on microstructural development, mechanical properties and tribological performance // *Applied Surface Science*. 2020. 507. 145101.

ОБ АВТОРАХ:

СТЕХУН Михаил Александрович, ученик 8Л класса, ГБОУ «РПМГ № 2 "СМАРТ"»

НИКОЛАЕВ Алексей Александрович, к.т.н., доцент кафедры ТМ.

РАМАЗАНОВ Камиль Нуруллаевич, д.т.н., президент Академии наук РБ.

METADATA:

Title: High-entropy coatings: types and methods of obtaining them

Author: M.A. Stekhun ¹, A.A. Nikolaev ², K.N. Ramazanov ³

Affiliation:

¹ State Budgetary Educational Institution «RPMG No. 2 'SMART'»,

² Ufa University of Science and Technology (UUST), Russia,

³ Academy of Sciences of the Republic of Bashkortostan.

Email: ¹stehunmihail@gmail.com, ²nikolaev.aa@ugatu.su, ³ramazanovkn@gmail.com

Language: Russian.

Source: Molodezhnyj Vestnik UGATU (scientific journal of Ufa University of Science and Technology), no. 3 (34), pp. 68-72, 2025. ISSN 2225-9309 (Print).

Abstract: The paper examines methods for obtaining high-entropy coatings. The main compositions of high-entropy alloys and coatings made from them, as well as methods of their application, are shown. Among the systems of high-entropy coatings, the most studied is the Cantor alloy, which mainly provides magnetron sputtering.

Key words: coatings, high-entropy materials, magnetron sputtering, vacuum arc deposition

STEKHUN Mikhail Aleksandrovich, student of the 8th grade, State Budgetary Educational Institution «RPMG No. 2 'SMART'»,

NIKOLAEV Alexey Alexandrovich, Ph.D., Associate Professor of the Department of TM,

RAMAZANOV Kamil Nurullaevich, Doctor of Technical Sciences, President of the Academy of Sciences of the Republic of Bashkortostan.