

---

## НАДЕЖНОСТЬ, ПРОЧНОСТЬ, ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ МАШИН И КОНСТРУКЦИЙ

---

УДК 621.793.18(620.18)

### ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ СТРУКТУРЫ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ $\text{CrTiZrNbHf}$ (ВЭС), ПОЛУЧЕННЫХ ПО ТЕХНОЛОГИИ МНОГОКАТОДНОГО ДУГОВОГО НАПЫЛЕНИЯ

© 2024 г. В. И. Колесников<sup>1</sup>, О. В. Кудряков<sup>1,2,\*</sup>, В. Н. Варавка<sup>2</sup>,  
И. В. Колесников<sup>1</sup>, К. Н. Политыко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ростовский государственный университет путей сообщения,  
Ростов-на-Дону, Россия

<sup>2</sup>Донской государственный технический университет,  
Ростов-на-Дону, Россия

\*e-mail: kudryakov@mail.ru

Поступила в редакцию 11.06.2024 г.

После доработки 10.08.2024 г.

Принята к публикации 15.08.2024 г.

Для получения вакуумных ионно-плазменных высокоэнтропийных покрытий системы  $\text{CrTiZrNbHf}$  была использована система трехкатодного дугового испарения. Среднестатистическая концентрация компонентов в покрытии составила  $\text{Cr}_{0.30}\text{Ti}_{0.35}\text{Zr}_{0.25}\text{Nb}_{0.08}\text{Hf}_{0.01}$ . Кинетика осаждения покрытий и процесс самоорганизации его структуры изучался путем построения зонной структурной диаграммы Мовчана–Демчишина–Торнтонна. Такие технологические параметры, как температура подложки, давление в вакуумной камере, скорость осаждения покрытия, плотность ионного тока, напряжение смещения и др. были объединены в виде расчетной величины энергии осаждения  $E_{bi}$ . Показано, что для исследованной системы  $\text{CrTiZrNbHf}$  критическим значением параметра  $E_{bi}$  является  $\sim 100$  МДж/см<sup>3</sup>. Превышение этого порога ведет к вырождению структуры покрытия в виде зародышевой или каплеобразной морфологии.

**Ключевые слова:** вакуумная технология, катодно-дуговое распыление, ионно-плазменные покрытия, высокоэнтропийные сплавы, самоорганизация структуры, зонные структурные диаграммы, микроструктура покрытий, сканирующая электронная микроскопия

DOI: 10.31857/S0235711924060026, EDN: NPCMLG

**Введение и постановка задачи.** Машиностроение стало самостоятельной отраслью промышленности только тогда, когда в распоряжении специалистов оказались подходящие материалы для изготовления надежных деталей, узлов и агрегатов машин. Такие материалы были объединены термином «конструкционные» и их основу первоначально составляли металлы и сплавы. По сегодняшним временным меркам было это очень давно. С тех пор достойное место среди конструкционных материалов смогли завоевать только композиты. Полимеры же, несмотря на бурное развитие и широчайший горизонт применений, в силу своей природы и строения на уровень конструкционных машиностроительных материалов выйти так и не смогли. Углеродные материалы интересны и перспективны, но их развитие сдерживает «мас-

штабный фактор» — пока не удается получить графен, фуллерен, карбонадо или алмаз достаточно больших размеров и сложной геометрии. И вот совсем недавно, уже в 2000-х гг., наметился серьезный кандидат на звание нового «конструкционного материала» — высокоэнтропийные сплавы (ВЭС). Имеются прогнозы, предсказывающие новую эру конструкционных, в том числе и машиностроительных, материалов, связанную с открытием и использованием ВЭСов [1].

ВЭСы обладают относительно молодой историей и продолжают привлекать большое внимание исследовательского сообщества. Интенсивное изучение и исследования ВЭСов к настоящему времени оформились в виде ряда количественных критериев, выполнение которых характеризует принадлежность сплава к классу высокоэнтропийных. К ним относятся: размерный фактор (атомная дисторсия) и фактор электроотрицательности, характеризующие соответственно разницу атомных радиусов и электроотрицательностей компонентов; энтальпия и энтропия смешения; а также концентрация валентных электронов. Все критерии рассчитываются с помощью несложных выражений [2–4], полученных с использованием концентрации  $c_i$  каждого  $i$ -го компонента сплава ( $i = 1, \dots, n$ ). Наиболее важным критерием следует считать величину энтропии смешения  $\Delta S_{\text{mix}}$ , которая и дала название всему классу высокоэнтропийных материалов.  $\Delta S_{\text{mix}}$  определяется по выражению Л. Больцмана:

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^n c_i \cdot \ln c_i. \quad (1)$$

При эквиатомной концентрации компонентов  $c_i = 1/n$  и  $\Delta S_{\text{mix}} = R \ln(n)$ , где  $R = 8.314$  Дж/(К·моль) — универсальная газовая постоянная, получаем  $\Delta S_{\text{mix}} \geq 11$  Дж/(К·моль) для  $n \geq 4$ . Для таких значений  $n$  сплав считается высокоэнтропийным. Предположительные теоретические оценки показывают, что около половины (а именно — 64) всех элементов таблицы Менделеева можно смешивать в различных составах для синтеза более 100 различных типов ВЭСов.

Хотя атомная концентрация компонентов входит в расчетные формулы всех указанных критериев, строго говоря, ее фиксированное значение (т. е. при эквиатомном составе сплава) не является единственно возможным вариантом состава ВЭСов [5–7]. С другой стороны, наиболее известные технологии формирования покрытий высокоэнтропийных составов ориентированы на формирование именно эквиатомного соотношения компонентов [8]: механическое легирование порошков со спеканием мишени и последующим магнетронным напылением покрытий, вакуумно-дуговое напыление, лазерная импульсная («ударная») обработка, лазерная наплавка, лазерное поверхностное легирование, плазменная наплавка, газотермическое напыление, в том числе высокоскоростное (HVOF) и атмосферное плазменное, горячее прессование порошков, электрохимическое осаждение, электроискровое спекание. При всем многообразии исследований и публикаций, посвященных ВЭСам, оказывается, что набор технологических способов их получения сравнительно невелик, особенно в виде покрытий. Он ограничен «принципом атомизации» компонентов — создание полноценного ВЭСа возможно только при атомарном или ионном конструировании сплава. То есть при создании ВЭСа каждый компонент сначала необходимо «разобрать» на атомы или ионы, а затем из них «собрать» новый сплав в виде однофазного твердого раствора. При этом принцип эквиатомной концентрации компонентов в новом сплаве, хоть и упрощает расчеты критериев, но совершенно не является обязательным. Основное преимущество эквиатомных ВЭСов состоит в том, что они обладают большей стабильностью критериев, занимая средние положения в пределах интервалов их допустимых значений [9].

В публикациях, посвященных ВЭСам в виде покрытий, в настоящее время основное внимание уделяется вопросам изучения взаимозависимостей состава и свойств.

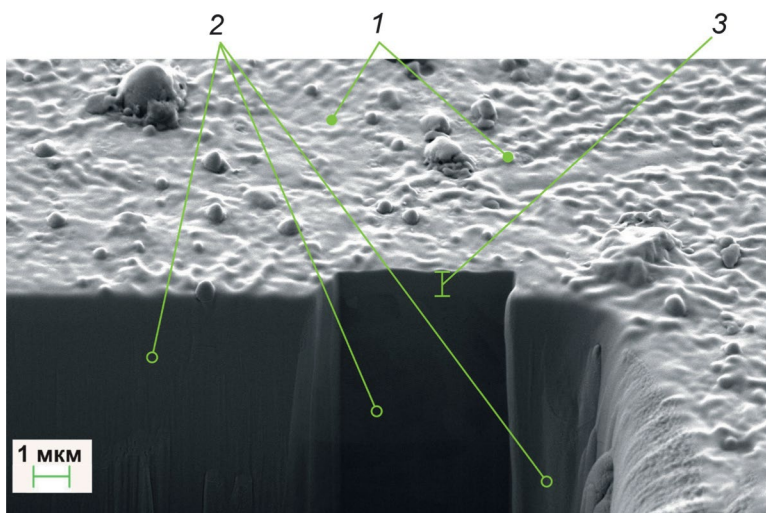
В гораздо меньшей степени исследованы процессы формирования структуры, между тем как все механические свойства, определяющие принадлежность материала к категории конструкционных, являются в высшей степени структурно зависимыми. Так, например, из сотни структурных состояний ВЭСов, возможных в соответствии с приведенными критериями, в литературе по высокоэнтропийным покрытиям представлена лишь небольшая часть, сочетающая экспериментальные и модельные данные. Кроме того, весьма скудно, на наш взгляд, изучены технологические аспекты получения покрытий из ВЭСов. Все это послужило основной мотивацией настоящей статьи, в качестве главной задачи которой ставилось исследование возможностей вакуумной ионно-плазменной технологии с катодным дуговым испарением по формированию покрытий на основе ВЭСов с требуемой структурой и заданной (в том числе и с эквиатомной) концентрацией компонентов.

**Материалы и методы исследования.** Напыление покрытий высокоэнтропийной системы  $\text{CrTiZrNbHf}$  выполнялось на вакуумной установке BRV600 (Беларусь) по ионно-плазменной технологии. Технологические возможности установки позволяют проводить испарение напыляемого материала дуговым, магнетронным, лазерным и ионным источниками. Технологический модуль дугового напыления включает три катода. Для получения покрытий  $\text{CrTiZrNbHf}$  использовались: многокомпонентный литой катод состава  $\text{ZrNbHf}$  и два однокомпонентных катода из технически чистых  $\text{Cr}$  и  $\text{Ti}$ . В процессе исследования были апробированы катоды системы  $\text{ZrNbHf}$  с разнообразными комбинациями концентрации компонентов. Наличие катодов из чистых  $\text{Ti}$  и  $\text{Cr}$  обеспечивало возможность варьирования режима их осаждения в целях регулирования концентрации этих элементов в покрытии. Таким образом, в качестве объекта исследования выступали ионно-плазменные покрытия  $\text{CrTiZrNbHf}$ , полученные при трехкатодном вакуумно-дуговом напылении. Одной из основных задач этапа исследования состава покрытий было формирование покрытия эквиатомного состава. В целях ее решения осуществлялось комбинирование состава компонентов в многокомпонентном катоде  $\text{ZrNbHf}$  и варьирование технологических параметров нанесения покрытия. Ряд варьируемых параметров включал: напряжение смещения 30–150 В; давление в вакуумной камере 0.015–0.35 Па; ток индукционных катушек 1–5 А; время нанесения  $t$ . Фиксированными параметрами технологии нанесения покрытий была температура подложки  $\sim 450^\circ\text{C}$ , режим активной магнитной сепарации и ряд других параметров (в основном электромагнитной природы). Скорость осаждения составила весьма низкий показатель 0.001–0.002 мкм/мин. Это является характерной чертой вакуумно-дугового ионно-плазменного напыления любых металлических покрытий.

Подложка представляла собой стальные образцы в форме параллелепипеда размером  $50 \times 30 \times 5$  мм. Для их изготовления была использована улучшенная конструкционная сталь 40ХН2МА с сорбитной структурой, которая получила широкое распространение в машиностроении, например, для изготовления контактных поверхностей узлов трения. Стандартные требования к качеству поверхности подложки при нанесении ионно-плазменных покрытий составляют  $R_a \leq 0.12$  мкм;  $R_z \leq 0.6$  мкм, что соответствует 10-му классу чистоты по ГОСТ 2789–73. Твердость образцов-подложек из стали 40ХН2МА, измеренная методом непрерывного индентирования, составила  $H = 2.5$  ГПа. Ожидаемые физико-механические характеристики покрытий  $\text{CrTiZrNbHf}$  должны быть существенно выше, чем у подложки. Так, например, по результатам выполненных исследований твердость использованных покрытий, измеренная по аналогичной методике, составила  $H = 5\text{--}8$  ГПа. Значительная разница в физико-механических свойствах покрытия и подложки может быть причиной слабой адгезии покрытия, поэтому в целях повышения адгезии в экспериментах было использовано нанесение подслоя  $\text{Ti}$  или  $\text{Cr}$  толщиной в пределах 0.5 мкм.

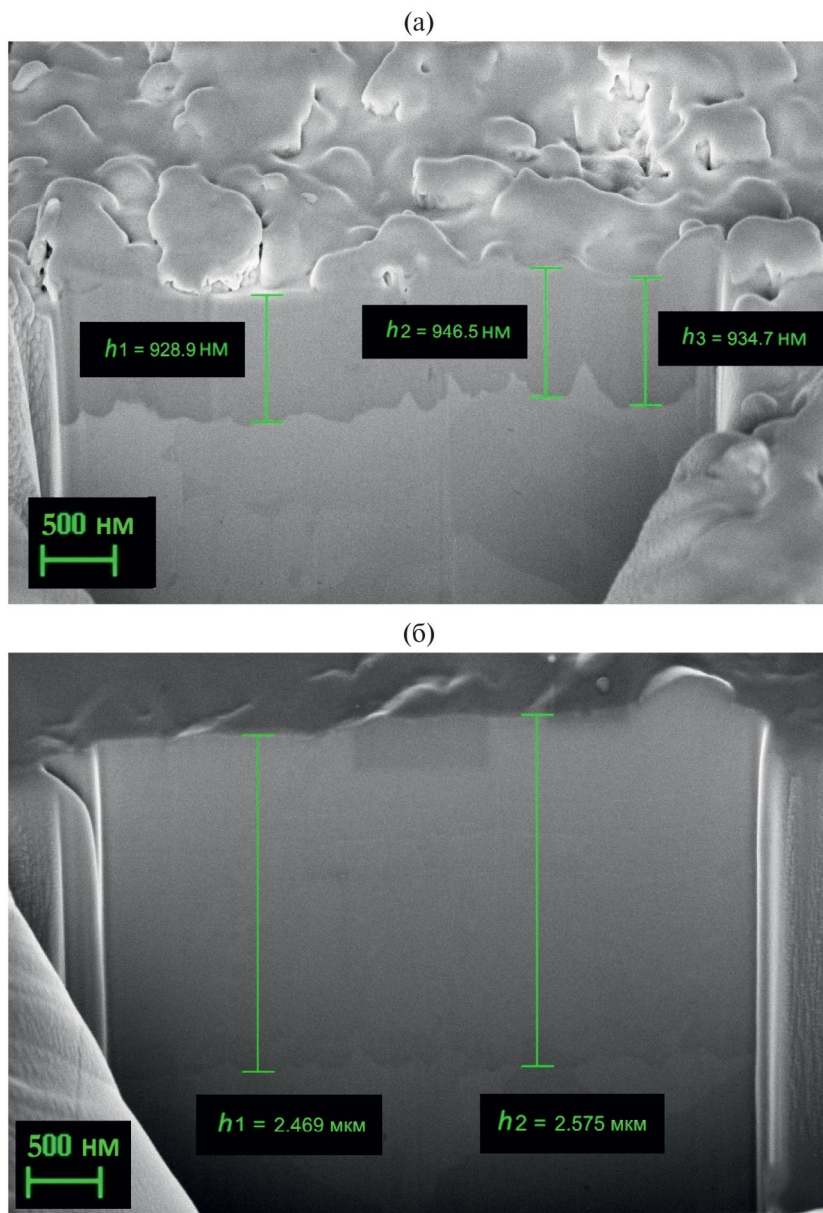
Исследование элементного состава и структуры покрытий было выполнено с помощью двулучевого сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения «ZEISS Crossbeam 340» (СЭМ). Встроенный ионный источник (FIB) обеспечивает возможность травления и подготовки кросс-секций (поперечных сечений) в поверхности покрытий непосредственно в вакуумной камере микроскопа. Также встроенный в СЭМ «ZEISS Crossbeam 340» рентгеновский детектор модели X-Max 50N (Oxford Instruments) позволяет определять элементный состав в микро- и наномасштабе методом энергодисперсионного анализа (EDAX). При этом элементный состав исследуемого объекта может фиксироваться количественно путем точечного зондирования, сканирования по поверхности или вдоль заданной линии. Качественное распределение химических элементов на заданном участке поверхности можно также выполнить в виде построения цветowych карт.

**Полученные результаты и их обсуждение. Особенности и проблемы формирования ВЭС системы CrTiZrNbHf при многокатодном дуговом напылении.** В процессе исследований были апробированы самые разнообразные вариации значений технологических параметров режима нанесения покрытий CrTiZrNbHf, включая разные комбинации содержания элементов в многокомпонентном катоде ZrNbHf. Не останавливаясь на подробностях этого большого массива экспериментальных данных, отметим наиболее важные результаты: **1)** были получены покрытия достаточно широкого диапазона толщин, начиная от фиксации стадии зародышеобразования (толщина покрытия  $h = 0$ ) и до покрытий с толщиной в несколько микрометров, которые могут иметь прикладное использование в машиностроении в качестве, например, износостойких или трибологических материалов; рабочий интервал толщин покрытий для исследований в настоящей статье составил  $h = 0.5\text{--}2.8$  мкм; **2)** технология вакуумного ионно-плазменного напыления обеспечивает в целом высокое качество поверхности покрытий CrTiZrNbHf, иногда может наблюдаться относительно небольшое количество капельных артефактов (поверхностных дефектов), формирующихся при форсированном осаждении покрытия или при отключенной системе магнитной сепарации (рис. 1); **3)** нанесение высокоэнтропийных покрытий



**Рис. 1.** Общий вид стального образца с ионно-плазменным покрытием CrTiZrNbHf в электронном микроскопе: **1** — поверхность покрытия (наклон образца в сторону наблюдателя 26 град); **2** — поверхности кросс-секции, вырезанной в образце ионным пучком (FIB); **3** — поперечное сечение покрытия толщиной  $h \approx 0.8$  мкм.

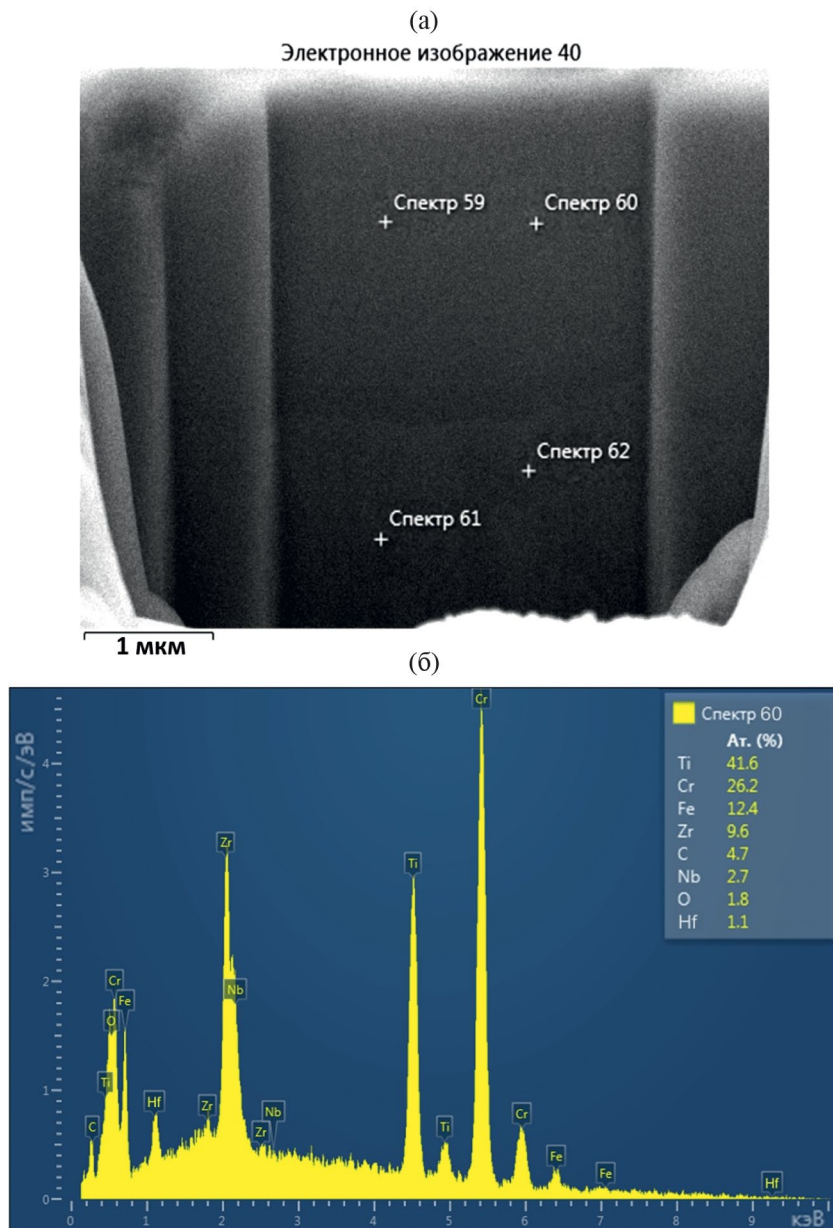
CrTiZrNbHf по оптимальным технологическим режимам обеспечивает их плотное прилегание к подложке и получение однородной структуры покрытий, не обнаруживающей признаков образования интерметаллидных фаз (рис. 2), — т. е., с точки зрения формирования структуры покрытий, заданные целевые показатели достигнуты (толщина, однородность, бездефектность, качество поверхности); 4) в отношении формирования состава покрытий по результатам выполненных исследований



**Рис. 2.** Структура ионно-плазменных покрытий CrTiZrNbHf различной толщины, СЭМ, кросс-секции:  
(а) — тонкое покрытие толщиной  $h \approx 1.0 \text{ мкм}$  после обработки по поверхности галлиевым ионным пучком; (б) — покрытие толщиной  $h = 2.5 \text{ мкм}$ .

следует констатировать, что при использованном трехкатодном дуговом напылении эквивалентный состав покрытия  $\text{CrTiZrNbHf}$  получить не удастся; некоторые варианты распределения элементов в покрытии представлены на рис. 3 и 4.

На рис. 3 области точечного зондирования «Спектр 59» и «Спектр 60» расположены в зоне покрытия, а области «Спектр 61» и «Спектр 62» — в зоне подложки. Состав покрытия по сечению практически однороден, поэтому на рис. 3 приведены данные

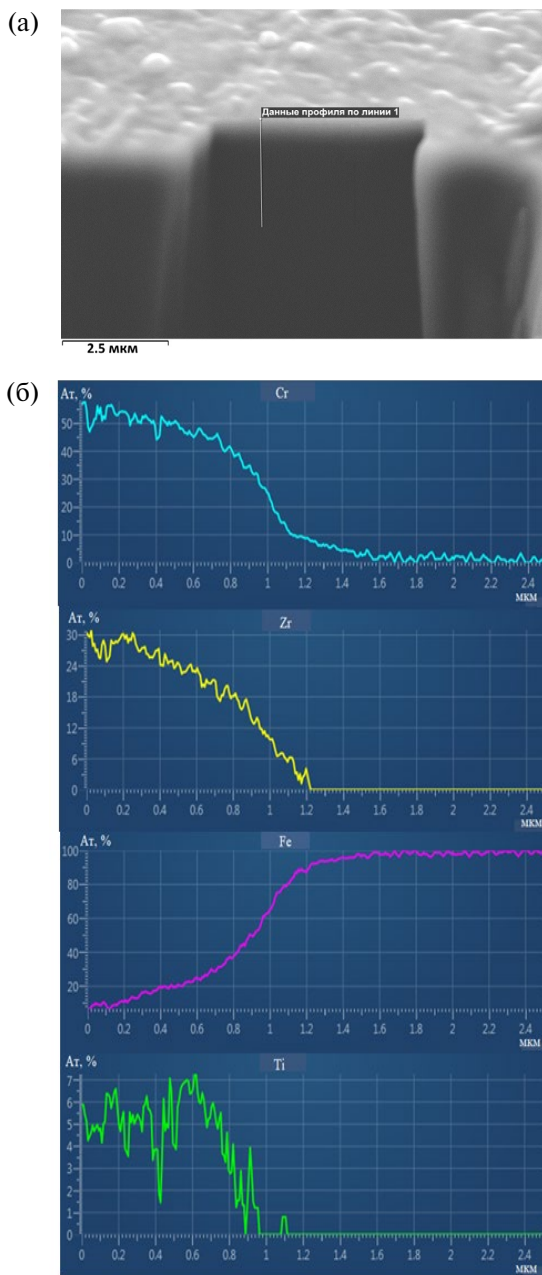


**Рис. 3.** Элементный состав ионно-плазменного покрытия  $\text{CrTiZrNbHf}$  толщиной  $h = 2.6$  мкм: (а) — расположение точечных сканов EDAX на поверхности кросс-сечения; (б) — энергограмма распределения элементов (ат. %) в области точечного зондирования покрытия «Спектр 60».



только «Спектра 60». Распределение элементов в подложке не приводится, так как оно во всех образцах идентично марке стали 40ХН2МА.

Рис. 3 и 4 демонстрируют, насколько значительным может быть разброс элементного состава в покрытиях при многокатодном дуговом напылении.



**Рис. 4.** Пример распределения основных элементов (ат. %) по глубине покрытия CrTiZrNbHf толщиной  $h = 0.9$  мкм на поверхности кросс-секции: (а) — электронное изображение с линией профиля 1, размещенной на поверхности кросс-секции; (б) — распределение Cr, Zr, Fe, Ti вдоль линии профиля 1 от поверхности покрытия в глубину.

Здесь следует отметить, что проблемы формирования состава покрытий, в том числе и эквивалентного, связаны, главным образом, с наличием многокомпонентного катода в системе дугового испарения вакуумной установки. Различие значений фундаментальных физических констант элементов катода, в частности, энергий ионизации, существенно затрудняет подбор технологических параметров процесса испарения многокомпонентных катодов, поскольку каждый компонент требует индивидуального режима для разряда (зажигания) дуги, формирования устойчивого ионного пятна, скорости его блуждания по поверхности катода и т. д. По экспериментальным данным отмечено, что наиболее трудно испаряемы тяжелые химические элементы катодов. Так, Hf (178.5 у. е.) почти вдвое тяжелее всех остальных элементов системы CrTiZrNbHf и содержание Hf в исследованных покрытиях невозможно было получить более, чем 2–3 ат. %, даже при его содержании в многокомпонентном катоде 35–50 ат. %, а при некоторых режимах напыления Hf вообще отсутствовал в составе покрытия.

По результатам выполненных микрорентгеноспектральных исследований (EDAX) средневзвешенная атомная концентрация элементов  $c_i$  в покрытии (в совокупности по всей базе полученных экспериментальных данных) составила 30, 35, 25, 8 и 1 ат. % для Cr, Ti, Zr, Nb и Hf соответственно. Таким образом, среднестатистическое ориентировочное содержание элементов в изучаемых высокоэнтропийных покрытиях составило систему  $\text{Cr}_{0.30}\text{Ti}_{0.35}\text{Zr}_{0.25}\text{Nb}_{0.08}\text{Hf}_{0.01}$ , что достаточно далеко от эквивалентного состава. Тем не менее, если следовать основному критерию ВЭСов, то расчет по выражению (1) дает для такого состава покрытия значение  $\Delta S_{\text{mix}} = 11.003 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$ , что в соответствии с критериальными требованиями [2–4] позволяет отнести исследуемые покрытия к категории высокоэнтропийных.

**Общая картина структурной самоорганизации покрытий CrTiZrNbHf при многокатодном дуговом напылении.** Исследования структуры покрытий и тонких пленок, полученных по вакуумной ионно-плазменной технологии, уже достаточно давно (с 1969 г.) проводятся в соответствии с зонной диаграммой структуры покрытий, предложенной Б. А. Мовчаном и А. В. Демчишиным [10]. В первоисточнике на основе экспериментальных данных, полученных при вакуумном электроннолучевом испарении мишеней и ионно-плазменном осаждении на подложку, в зависимости от температуры и давления в вакуумной рабочей камере были определены три структурных зоны, в которых строение и свойства покрытия существенно отличались, что сказывалось на прикладном использовании покрытий. В последующие годы в разработанную Б. А. Мовчаном и А. В. Демчишиным структурную диаграмму вносились изменения, уточнения и корректировки, однако принципиально ее строение мало изменилось. Была только добавлена промежуточная четвертая зона, предложенная А. Дж. Торнтоном [11]. Диаграмма получила название «зонной структурной диаграммы Мовчана–Демчишина–Торнтон (М–Д–Т)». В настоящее время форма диаграммы М–Д–Т является общепринятой и признается наиболее универсальной и наглядной визуализацией структуры вакуумных ионно-плазменных покрытий, применимой для анализа покрытий и тонких пленок различной природы: металлических, металлокерамических, нитридных, карбидных и др. Хотя попытки ее модернизации не прекращаются [12].

Для структурного анализа покрытий ВЭС системы CrTiZrNbHf воспользуемся классической диаграммой М–Д–Т (рис. 5). Она имеет ярко выраженный практикоориентированный характер, благодаря технологическим параметрам  $T_h$  и  $P_T$ , расположенным по осям диаграммы и непосредственно управляющим процессом осаждения покрытий. Гомологическая температура  $T_h$  нормируется температурой плавления  $T_h = T/T_{\text{пл}}$  (где  $T$  — температура в вакуумной камере в процессе нанесения покрытия, в качестве которой принимается температура подложки), а параметр  $P_T$  представляет собой рабочее давление в вакуумной камере.



В зоне 1 диаграммы М–Д–Т при значении гомологической температуры  $T_h < 0.3$  подвижность адатомов мала, что приводит к продолжению зарождения зерен. В результате образуется мелкозернистая структура текстурированных и волокнистых зерен, направленных в сторону приходящего потока пара и заканчивающихся куполообразными вершинами [13]. На границах зерен наблюдается высокая плотность дефектов решетки и пор. При более высоких температурах зоны 2,  $0.3 < T_h < 0.5$ , начинается поверхностная диффузия, приводящая к образованию однородных столбчатых зерен. Размер зерна увеличивается с увеличением  $T_h$  и может распространяться по всей толщине пленки. Поверхностные торцы зерен приводят к граневой поверхности. При еще более высокой температуре,  $T_h > 0.5$ , объемная диффузия и рекристаллизация приводят к образованию плотных пленок с крупными зернами.

На рис. 5 показана область, в которой размещаются все значения параметров  $T_h$  и  $P_T$ , использованные при нанесении покрытий ВЭС системы CrTiZrNbHf при многокатодном дуговом напылении.

Процесс формирования покрытия и его структуры характеризуется целым рядом технологических параметров, которые взаимно связаны друг с другом. К таким параметрам относятся ток  $I_d$  и напряжение  $U_d$  разряда на катоде, напряжение смещения  $U_s$ , плотность ионного тока подложки  $i_s$ , температура подложки  $T_s$ , скорость осаждения  $a_D$  и др. Помимо большого количества параметров, каждый из которых оказывает существенное влияние на структуру и свойства покрытий, сложность состоит еще и в том, что каждая комбинация этих параметров дает только одну дискретную структуру. Фактически невозможно, изменяя один параметр процесса в этой комбинации, непрерывно менять структуру осажденной пленки. В этом заключается одна из главных причин, почему формирование пленки с заданной структурой (т. е. и с заданными свойствами) является пока нерешенной проблемой. Поэтому рис. 5 также не дает полного представления о возможностях управления процессом нанесения покрытий ВЭС и оптимизации их структуры по причине малого количества используемых параметров (всего два:  $T_h$  и  $P_T$ ) и довольно узкой области их распределения на плоскости диаграммы.

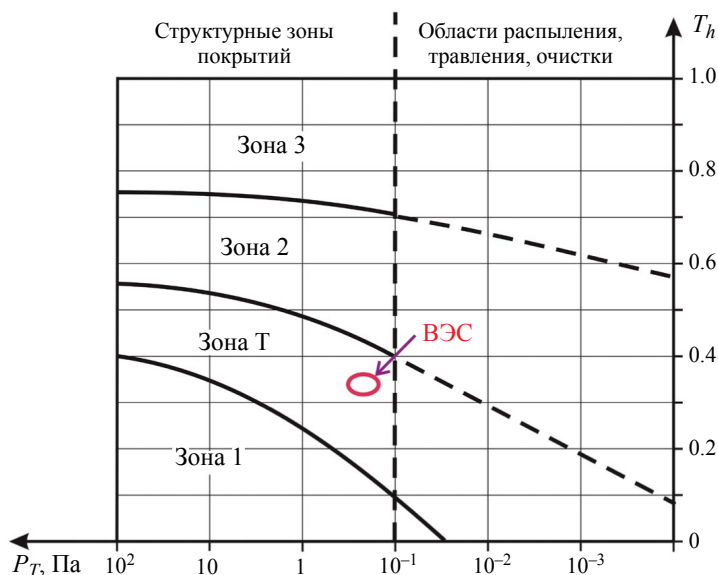


Рис. 5. Диаграмма М–Д–Т с показанной областью значений температуры  $T_h$  и давления  $P_T$ , использованных при нанесении покрытий ВЭС системы CrTiZrNbHf.

Рассмотрим еще один вариант диаграммы М–Д–Т, аналогичный рис. 5, но горизонтальная ось которой представляет собой комплексный параметр, называемый энергией осаждения  $E_{bi}$  [14]. Величина  $E_{bi}$  интегрирует несколько более простых технологических параметров, включая и давление в вакуумной камере  $P_T$ . Все эти компоненты  $E_{bi}$  влияют на рост пленки одновременно, причем, влияние отдельных компонентов может быть очень разным.

Наиболее общим случаем при нанесении покрытий ВЭС является столкновительный разряд. Энергия  $E_{bi}$ , доставленная на единицу объема осажденного покрытия, для этого случая выражается как

$$E_{bi} = U_s i_s N_{i\max} / a_D \left[ \text{Дж/см}^3 \right] \text{ при } T_s = \text{const}, \quad (2)$$

где  $N_{i\max} = \exp(-L/\lambda_i)$  — количество ионов, достигающих подложки с максимальной энергией  $eU_s$ ;  $e$  — заряд электрона;  $L$  — толщина пленки;  $\lambda_i$  — средняя длина свободного пробега иона для столкновений, приводящих к потерям ионной энергии в слое. Для эффективного контроля микроструктуры покрытий необходимы значения  $i_s \geq 1.0 \text{ mA/см}^2$  [14]. Поскольку  $i_s$  является трудно измеряемой величиной, при расчетах значений  $E_{bi}$  принимался ее минимально допустимый уровень (табл. 1, рис. 6).

**Таблица 1.** Расчет гомологической температуры  $T_h$

Состав покрытия ВЭС	Cr	Ti	Zr	Hf	Nb	Усредненная $T_{пл}^{cp}$ , К	Гомологическая температура $T_h$
$T_{пл}$ , К	2130	1943	2125	2506	2741	—	—
Концентрация эквивалентная, ат. %	20	20	20	20	20	2289	$(450+273)/2289 = 0.316$
Концентрация реальная, вес. %	25–27	35–41	9–16	0.5	4.5	2007	$(450+273)/2007 = 0.360$

Для справки: данные расчета в табл. 1:

$$T_1^{cp}, \text{ К} = 0.2 \cdot (2130 + 1943 + 2125 + 2506 + 2741) = 2289,$$

$$T_2^{cp}, \text{ К} = 1.185 \cdot (2130 \cdot 0.26 \text{ Cr} + 1943 \cdot 0.38 \text{ Ti} + 2125 \cdot 0.125 \text{ Zr} + 2506 \cdot 0.005 \text{ Hf} + 2741 \cdot 0.045 \text{ Nb}) = 2007.$$

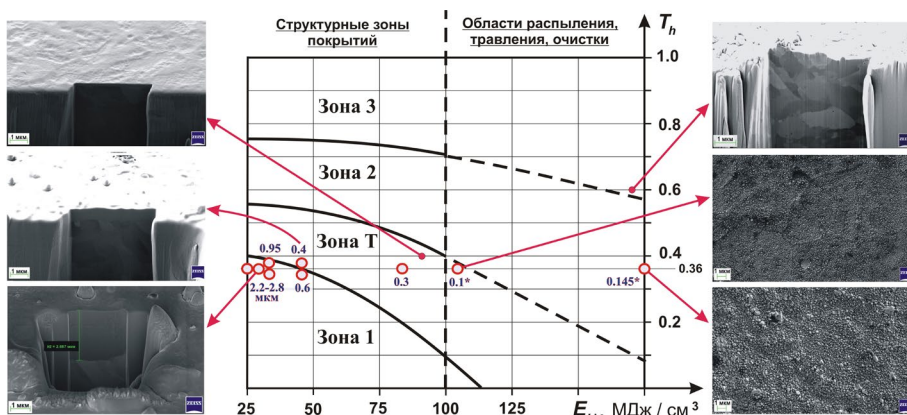
\* — поправочный коэффициент, исключаяющий влияние кислорода и других примесей, находящихся в поверхностном слое покрытия.

Среднюю длину свободного пробега иона можно вычислить из закона Дальтона как  $\lambda_i \approx 0.4P_T$ . Отсюда следует, что  $L/\lambda_i \sim P_T$ . Таким образом, величина  $E_{bi}$  включает и управляющий технологический параметр  $P_T$ , что позволяет вместо оси  $P_T$  на диаграмме М–Д–Т (рис. 5) использовать линейную ось  $E_{bi}$ , причем, оси этих двух параметров будут разнонаправлены.

Для расчета значений параметров  $T_h$  и  $E_{bi}$  и построения диаграмм М–Д–Т для покрытий ВЭС системы CrTiZrNbHf (рис. 5, 6) был использован ряд экспериментальных образцов из сформированной базы данных, состав покрытий которых отличался от среднестатистического ориентировочного содержания элементов при многокатодном дуговом напылении. Составы покрытий, использованных в рис. 5 и 6, приведены в табл. 1.

Значения параметров, входящих в выражение (2) для расчета энергии осаждения  $E_{bi}$ , у образцов с покрытиями, использованных для построения диаграмм М–Д–Т на рис. 5 и 6, находились в следующих пределах: напряжение смещения  $U_s = 30\text{--}150 \text{ В}$ ; рабочее давление в камере  $P_T = 0.20\text{--}0.43 \text{ Па}$ ; скорость напыления  $a_D = 0.000396\text{--}0.0023 \text{ мкм/мин}$ ; температура подложки  $T_s = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ .

При указанных значениях скорости напыления  $a_D$  формирование покрытия происходило очень медленно, занимая от 4 до 20 ч, что характерно для чисто металлических покрытий, напыляемых катодно-дуговым методом. При этом толщина покрытий на исследованных образцах составила  $h = 0\text{--}2.8$  мкм. Измеренные значения толщины покрытий исследованных экспериментальных образцов приведены на диаграмме рис. 6. Для случая  $h = 0$  мкм (при отсутствии покрытия) при расчете скорости осаждения  $a_D$  в качестве толщины покрытия  $h$  принимали средний размер кристаллитов полагая, что покрытие представляет собой монослой из плотно расположенных монокристаллов ВЭС размером 40–200 нм, т.е. для этого случая принимали  $h \approx 100$  нм (точки на рис. 6 при  $E_{bi} > 100$  МДж/см<sup>3</sup>).



**Рис. 6.** Диаграмма М–Д–Т в координатах  $T_h$  и  $E_{bi}$  для покрытий ВЭС системы CrTiZrNbHf; числа возле экспериментальных точек — толщина покрытия (мкм), числа со знаком \* — толщина монослоя из отдельных кристаллитов.

Данные (рис. 6) свидетельствуют о том, что покрытия ВЭС системы CrTiZrNbHf в целом подчиняются общим принципам, заложенным в зонные структурные диаграммы и справедливы для других типов покрытий различной природы: металлических, металлокерамических, нитридных, углеродных и др. Из особенностей структуры покрытий ВЭС на рис. 6 необходимо отметить следующее.

Для покрытий ВЭС системы CrTiZrNbHf критическим значением расчетного энергетического параметра  $E_{bi}$  является  $\sim 100$  МДж/см<sup>3</sup>. Превышение этого порога ведет к вырождению структуры покрытия в виде зародышевой или каплеобразной морфологии.

При использовании катодного дугового метода испарения для нанесения покрытий ВЭС температура подложки обычно фиксируется в области 400–500 °С.

Для покрытий системы CrTiZrNbHf это соответствует усредненному значению  $T_h \approx 0.36$  на диаграмме М–Д–Т. В этом случае оптимальными значениями величины  $E_{bi}$  является интервал 30–40 МДж/см<sup>3</sup>, что позволяет получать плотные бездефектные покрытия в виде монослоя оптимальной толщины. При меньших значениях  $E_{bi}$  для напыления покрытий оптимальной толщины 1.5–2.5 мкм требуется чересчур много времени ввиду очень низкой скорости осаждения покрытий ВЭС. А при больших значениях  $E_{bi}$  даже при длительном напылении толщина покрытия получается недостаточной для исследования и прикладного использования.

Таким образом, анализ кинетики осаждения покрытий ВЭС системы CrTiZrNbHf с точки зрения процесса формирования особенностей его структуры позволяет использовать диаграмму М–Д–Т для выбора значений технологических параметров,

обеспечивающих получение оптимальной структуры покрытия ВЭС. Комплекс таких технологических параметров, как температура подложки, давление в вакуумной камере, скорость осаждения покрытия, плотность ионного тока, напряжение смещения и др. объединяется в виде интегрального параметра, называемого энергией осаждения  $E_{bi}$ . Параметр  $E_{bi}$  определяется расчетным путем и, наряду с гомологической температурой  $T_h$ , образует оси зонной структурной плоскости на диаграмме М–Д–Т. Путем варьирования технологических параметров, которые объединяются энергетическим параметром  $E_{bi}$ , необходимую структуру ионно-вакуумного покрытия ВЭС можно корректно задать (спрогнозировать) с помощью диаграммы М–Д–Т в осях  $T_h$ – $E_{bi}$ .

**Заключение.** Процессы самоорганизации сложных открытых систем обладают двумя основными признаками — пороговым характером и кооперативным поведением частиц (элементов) системы. Первый из них с допустимой в технических науках мерой точности исследован в настоящей статье: определены границы зон структурной диаграммы М–Д–Т, в пределах которых система  $\text{CrTiZrNbHf}$  структурируется (самоорганизуется) в виде ионно-плазменного покрытия, причем, процессом формирования структуры можно управлять технологически таким образом, чтобы покрытие имело практическое применение. Одну из первоначально поставленных задач — получить покрытие  $\text{CrTiZrNbHf}$  эквиатомного состава при трехкатодном дуговом ионно-плазменном напылении, решить не удалось. Этот результат созвучен работам [5–7], в которых высокоэнтропийные покрытия, полученные по аналогичной технологии, также не имели эквиатомной пропорции. В этом, по мнению авторов, открывается одна из важных технологических особенностей получения покрытий из ВЭСов: вакуумная ионно-плазменная технология способна лишь транслировать в виде покрытия тот состав ВЭСа, который был получен предварительно либо в виде одиночного литого катода (при дуговом методе испарения), либо в виде спеченной порошковой мишени (при магнетронном методе испарения). В рамках этой концепции второй признак самоорганизации покрытия уже может быть рассмотрен как реализуемый технологический процесс, способствующий получению заданного состояния состава и структуры многокомпонентного покрытия.

Опыт, полученный в процессе исследования, показывает, что по мере увеличения количества катодов при дуговом напылении возрастает и количество управляющих технологических параметров, причем, нелинейно. Это существенно затрудняет процесс планирования эксперимента, который становится нелинейно многофакторным. Подобные методические и технологические трудности являются следствием различий фундаментальных констант элементов высокоэнтропийной многокомпонентной системы: энергий ионизации, температур и молярной теплоты плавления и испарения, молярной теплоемкости, типа и параметров решеток и т. д. Минимальное различие фундаментальных констант наблюдается у элементов, расположенных в таблице Менделеева рядом друг с другом. А их эквиатомный состав максимально приближает ВЭС к однокомпонентной однофазной системе с единой кристаллической решеткой. С точки зрения технологии формирования состава, структуры и свойств такой системы, никаких проблем возникнуть не может, т. к. результат всегда будет одинаков даже при варьировании технологических режимов (в определенных пределах, конечно). Ярким примером этой параллели с однокомпонентной системой может служить знаменитый ВЭС системы  $\text{CrMnFeCoNi}$ , названный в честь его первооткрывателя и идеолога ВЭСов Брайана Кантора [15].

В настоящее время исследование возможностей ВЭСов, поиск их новых составов уже далеко отошли от «золотого сечения» — сплава Кантора. Это увеличивает различия фундаментальных констант компонентов и затрудняет формирование однофазных твердых растворов. Выполнение критериев ВЭСов в этих условиях существенно усложняет подбор технологических параметров для получения заданного состава по-

крытия, что и наблюдалось в настоящей статье при попытке многокатодного дугового получения высокоэнтропийного эквиатомного покрытия системы CrTiZrNbHf. При подобной многопараметричности, к которой в случае покрытия прибавляются параметры толщины, морфологии, адгезии покрытия, решение задачи получения заданной структуры перемещается в область прикладных задач для цифровых нейросетевых технологий, используемых, например, в рамках комплексной программы «Геном материалов» [16, 17].

**Финансирование.** Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 21-79-30007).

**Авторское участие.** Постановка целей и задач, а также общее научное руководство исследованиями — В. И. Колесников, концепция и план эксперимента — И. В. Колесников, синтез вакуумных ионно-плазменных покрытий осуществлен К. Н. Политыко; изучение и анализ их структуры выполнены О. В. Кудряковым; экспертиза полученных результатов проведена В. Н. Варавкой.

**Конфликт интересов.** Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fang C. M., Cantor B. An Equiatomic 20-Element High Entropy Amorphous Alloy: Ab Initio Molecular Dynamics Investigations. URL: [www.preprints.org](http://www.preprints.org) (open access article, posted date: 19 February 2024).  
<https://doi.org/10.20944/preprints202402.1010.v1>
2. Zhang Y., Zhou Y. J., Lin J. P. Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys // Advanced Engineering Materials. 2008. V. 10 (6). P. 534.
3. Yeh J.-W. Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys // JOM. 2013. V. 65. P. 1759.  
<https://doi.org/10.1007/s11837-013-0761-6>
4. Zhang R. F., Zhang S. H., He Z. J., Jing J., Sheng S. H. Miedema Calculator: A thermodynamic platform for predicting formation enthalpies of alloys within framework of Miedema's Theory // Computer Physics Communications. 2016. V. 209. P. 58.  
<https://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.08.013>
5. Yurov V. M., Platonova E. S., Baltabekov A. High entropy coatings CuTiZrCrNi // Norwegian Journal of Development of the International Science. 2019. V. 36. P. 25.
6. Ivanov Yu. F., Abzaev Y. A., Gromov V. E., Konovalov S. V., Klopotov A. A., Semin A. P. Phase analysis and structural state of AlCoFeCrNi high-entropy alloy of nonequiatomic composition // AIP Conference Proceedings. 2022. V. 2509 (1). 020087.  
<https://doi.org/10.1063/5.0085244>
7. Torrento J. E. et al. Development of non-equiatomic Bio-HEAs based on TiZrNbTa-Mo and TiZrNbTa-Mn // APL Mater. 2022. V. 10 (8). 081113.  
<https://doi.org/10.1063/5.0100465>
8. Sharma A. High Entropy Alloy Coatings and Technology // Coatings. 2021. V. 11. P. 372.  
<https://doi.org/10.3390/coatings11040372>
9. Guo S., Liu C. T. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase // Progress in Natural Science: Material International. 2011. V. 21. P. 433.
10. Мовчан Б. А., Демчишин А. В. Исследование структуры и свойств толстых вакуумных конденсатов никеля, титана, вольфрама, окиси алюминия и двуокиси циркония // Физика металлов и металловедение. 1969. Т. 28. Вып. 4. С. 653.
11. Thornton A. J. The influence of bias sputter parameters on thick copper coatings deposited using a hollow cathode // Thin Solid Films. 1977. V. 40. P. 35.
12. Anders A. A structure zone diagram including plasma based deposition and ion etching // Thin Solid Films: Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, 2010.  
<http://www.escholarship.org/uc/item/3261x4bm>

- 
13. *Hultman L., Sundgren J. E.* Handbook of Hard Coatings / Ed. R. F. Bunshah Noyes. NY: Park Ridge, 2001. 108 p.
  14. *Азаренков Н. А., Береснев В. М., Погребняк А. Д., Колесников Д. А.* Наноструктурные покрытия и наноматериалы: Основы получения. Свойства. Области применения. Особенности современного наноструктурного направления в нанотехнологии. М.: ЛИБРОКОМ, 2012. 368 с.
  15. *Cantor B., Kim K. B., Warren, P. J.* Novel multicomponent amorphous alloys // Mater. Sci. Forum. 2002. V. 386. P. 27.
  16. *Гречников Ф. В., Бобровский И. Н., Ерисов Я. А., Хаймович А. И.* Инициатива «геном материала» в мире и Российской Федерации // Изв. Самарск. НЦ РАН. 2017. Т. 19. № 1(3). С. 563.
  17. *Zhou T., Song Z., Sundmacher K.* Big Data Creates New Opportunities for Materials Research: A Review on Methods and Applications of Machine Learning for Materials Design // Engineering. 2019. V. 5. P. 1017.