

Синтез, структура и свойства ионно-плазменных покрытий на основе высокоэнтропийного сплава TiNbZrTaHf состава

О.В. Крысина*, Ю.Ф. Иванов, Н.А. Прокопенко, Е.А. Петрикова

Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск, Россия

*krysina@opee.hcei.tsc.ru

Abstract. Целью настоящей работы является анализ результатов, полученных при исследовании *in situ* с высоким временным разрешением методами рентгеноструктурного анализа с использованием синхротронного излучения фазового состава металлических покрытий, формируемых вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом при испарении катода TiNbZrTaHf состава, близкого к эквИАтомному. Применение *in situ* исследований с использованием синхротронного излучения позволили выявить временные интервалы формирования и перестройки фазового состава покрытий. Выявлен многостадийный характер процесса роста покрытий. Установлено, что на первой стадии напыления покрытия формируется β -фаза (объемно-центрированная кубическая кристаллическая решетка; $a = 0.34748$ нм). На второй стадии фиксируется формирование аморфно-кристаллической фазы, о чем свидетельствует поднятие фона дифракционной линии в угловом интервале $2\Theta = (24-25)$ град. На завершающей стадии напыления обнаруживаются дифракционные линии ω -фазы (гексагональная кристаллическая решетка; $a = 0.46636$ нм, $c = 0.27872$ нм) и α -фазы (гексагональная плотноупакованная кристаллическая решетка; $a = 0.31261$ нм и $c = 0.47846$ нм). Относительное содержание фаз в покрытии после завершения процесса напыления: β -фаза – 84 масс.%; α -фаза – 14 масс.%; ω -фаза – 2 масс.%.

Keywords: вакуумно-дуговое осаждение, высокоэнтропийные сплавы, металлическое покрытие, синхротронное излучение, рентгеноструктурный анализ.

1. Введение

Последние два десятилетия ознаменовались всплеском активности многочисленных научных коллективов, вызванной исследованиями так называемых высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), имеющих в своем составе 5–6 и более основных химических элементов состава, близкого к эквИАтомному [1–4]. В последовавших за пионерскими работами [1, 2] исследованиях были подвергнуты тщательному анализу методы получения ВЭС [5–10], достаточно подробно рассмотрено влияние термической и деформационной обработок на морфологию, структуру и свойства ВЭС [11–15]. В результате выполненных исследований выявлено, что ВЭС обладают уникальным сочетанием механических, трибологических, физических и других свойств, что позволяет рекомендовать их использование в экстремальных условиях в различных отраслях промышленности и медицины [16–22].

В последние годы в качестве одного из перспективных методов анализа процесса формирования структуры тонких пленок *in situ* с высоким временным разрешением используется высокоэнергетическое (>50 кэВ) синхротронное излучение, позволяющее в реальном времени проследить за изменением структуры пленки в процессе ее формирования [23], проследить динамику фазовых превращений [24–26]. В работе [27] авторами статьи с помощью катодно-дуговой испарительной камеры собственной разработки, приспособленной для *in situ* исследований с использованием синхротронного излучения, рассмотрена эволюция полей напряжений и микроструктура поликристаллических $Al_xTi_{1-x}N$ ($x = 0, 0.25, 0.5$ и 0.67) тонких пленок, осажденных при различном напряжении смещения подложки. В [28], используя *in situ* 2D синхротронную дифракцию рентгеновских лучей, исследованы формирование и эволюция внутренних напряжений, кристаллографическая текстура и размер зерен в пленках $Al_{0.5}Ti_{0.5}N$, сформированных при различных температурах подложки на поверхности кремния с помощью вакуумно-дугового испарения катода в реактивной среде, сохраняя при этом постоянное электрическое смещение подложки 40 В. Авторами [29]

методом синхротронного малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) исследована эволюция морфологии зон Гинье-Престона в 80% холоднокатаном высокоэнтропийном сплаве $Al_{0.2}CoCrFeNi$, состаренном при $550^{\circ}C$ в течение разного времени. По результатам совместных исследований методом МУРР и методом просвечивающей электронной микроскопии выявлена многоэтапная последовательность образования зон Гинье-Престона.

Целью настоящей работы является анализ результатов, полученных при исследовании *in situ* с высоким временным разрешением методами рентгеноструктурного анализа с использованием синхротронного излучения фазового состава металлических покрытий, формируемых из многоэлементной плазмы, генерируемой вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом при испарении катода $TiNbZrTaHf$ состава, близкого к эквиаtomному.

2. Материалы и методы

Исследуемые ВЭС синтезированы в виде тонких покрытий, сформированных вакуумно-дуговым осаждением с плазменным ассистированием при испарении катода $TiNbZrTaHf$ состава, близкого к эквиаtomному. В качестве подложки использовали образцы твердого сплава $WC-8\%Co$ размерами $10 \times 10 \times 5$ мм. Эксперименты по нанесению многоэлементных металлических покрытий проводили на вакуумном электронно-ионно-плазменном стенде ВЭИПС-1, разработанном в ИСЭ СО РАН для исследования процессов формирования покрытий с помощью синхротронного излучения. Схема эксперимента синтеза подобных многоэлементных покрытий и экспериментальная установка подробно рассмотрены в [30–32].

Процесс формирования структуры тонких покрытий *in situ* с высоким временным разрешением изучали, используя источник синхротронного излучения – накопитель электронов ВЭПП-3 (ИЯФ СО РАН, г. Новосибирск), высокотемпературную рентгеновскую камеру Anton Paar НТК-2000, позиционно-чувствительный однокоординатный детектор ОД-3М-350, программное обеспечение для обработки результатов измерений Fityk v.1.3.1. Съемка и запись рентгенограмм осуществлялись в непрерывном режиме каждую минуту процесса формирования покрытия в течение 154 мин.

Он состоял из следующих этапов, протекающих в едином вакуумном пространстве:

- 1) очистка, нагрев и активация подложки плазмой аргона (1–22 мин),
- 2) интенсивный нагрев подложки плазмой аргона до температуры 573 К (24–35 мин),
- 3) напыление покрытия при токе пучка ионов 100 А (36–90 мин),
- 4) охлаждение системы «покрытие/подложка» в вакууме (91–106 мин),
- 5) напуск воздуха (107–154 мин).

3. Результаты

На рис. 1 представлены рентгенограммы, полученные с подложки $WC-8\%Co$ (рис. 1а) и $TiNbZrTaHf$ -покрытия (рис. 1б), демонстрирующие состояние материала до напыления и после завершения процесса напыления. На рентгенограмме подложки (рис. 1а) выявляются дифракционные линии карбида вольфрама (основная фаза, гексагональная кристаллическая решётка) и кобальта (связующая фаза, гексагональная плотноупакованная кристаллическая решётка).

На рентгенограмме покрытия выявляются дифракционные линии трех фаз, обозначенных как α -, β - и ω - фазы (рис. 1б, рис. 2): α -фаза имеет гексагональную плотноупакованную кристаллическую решетку (ГПУ) с параметрами решетки $a = 0.31261$ нм и $c = 0.47846$ нм, $c/a = 1.53$; β -фаза имеет объемцентрированную кубическую кристаллическую решетку (ОЦК) с параметром решетки $a = 0.34748$ нм; ω -фаза имеет гексагональную плотноупакованную кристаллическую решетку (ГПУ) с параметрами решетки $a = 0.46636$ нм и $c = 0.27872$ нм,

$a/c = 1.67$. Относительное содержание данных фаз: β -фаза – 84 масс.%; α -фаза – 14 масс.%; ω -фаза – 2 масс.%.

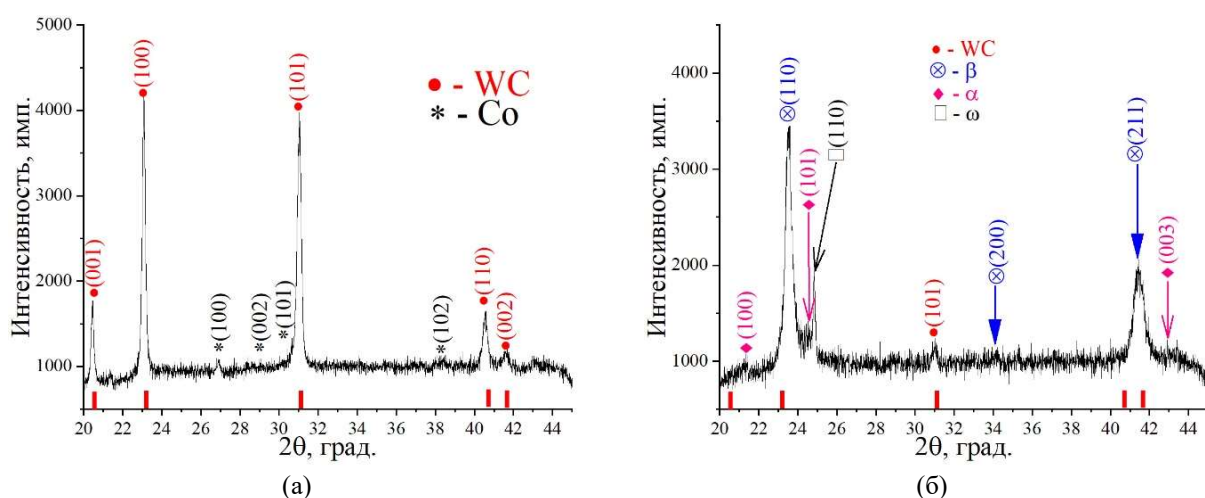


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм WC-8%Co подложки, 1 мин (а) и покрытия, полученного вакуумно-дуговым методом с плазменным осаждением при испарении катода TiNbZrTaHf состава, 154 мин (б).

Сопоставление данной рентгенограммы с рентгенограммами металлов, образующих ВЭС TiNbZrTaHf, показывает, что дифракционная линия (110) β -фазы по угловым значениям может быть представлена совокупностью дифракционных линий металлов Hf, Zr, Nb, Ta (рис. 2). Дифракционная линия (101) α -фазы по угловым значениям может быть представлена дифракционной линией Ta (рис. 2). Дифракционная линия (110) ω -фазы по угловым значениям может быть представлена дифракционной линией Ti (рис. 2). В процентном отношении данные металлы представлены следующим образом: Zr – 50%, Ti – 26%, Nb – 13%, Ta – 10%, Hf – 1%. Опираясь на приведенные результаты, можно предположить, что β -фаза является твердым раствором на основе ОЦК кристаллической решетки циркония; ω -фаза является твердым раствором на основе ГПУ кристаллической решетки титана, α -фаза является твердым раствором на основе ГПУ кристаллической решетки α -титана.

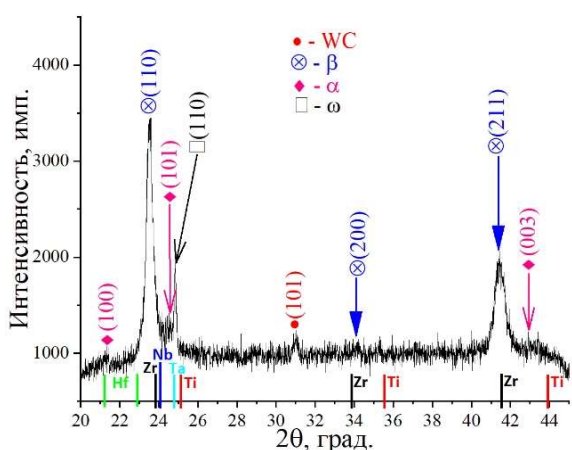


Рис. 2. Фрагмент рентгенограммы покрытия, полученного при испарении катода TiNbZrTaHf состава вакуумно-дуговым плазменно-ассистированным методом, 91 мин.

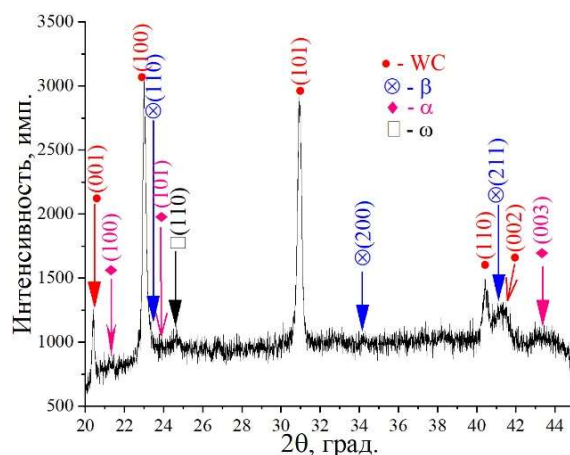


Рис. 3. Фрагмент рентгенограммы, полученной после очистки поверхности подложки плазмой аргона (15 мин.) и нагрева в течение последующих 15 минут.

Рассмотрим временные интервалы формирования выявленных в покрытии фаз. Очистка поверхности подложки ионно-плазменным травлением в плазме аргона не приводит к изменению дифракционной картины подложки. На стадии основного нагрева подложки до температуры 573 К плазмой аргона (к концу 35 минуты процесса) выявляется размытая дифракционная линия ω -фазы и низкоинтенсивные линии α - и β -фаз (рис. 3).

Процесс напыления покрытия, осуществляющийся с 35 по 90 мин, начинается с формирования на подложке β -фазы (рис. 4а). Первые 23 мин напыления (с 35 по 58 мин) β -фаза является фактически единственной фазой покрытия. С увеличением времени напыления дифракционная линия β -фазы смещается в сторону больших углов (рис. 4б), что может указывать на уменьшение параметра кристаллической решетки данной фазы. Одной из причин этому может являться изменение химического состава β -фазы в процессе напыления.

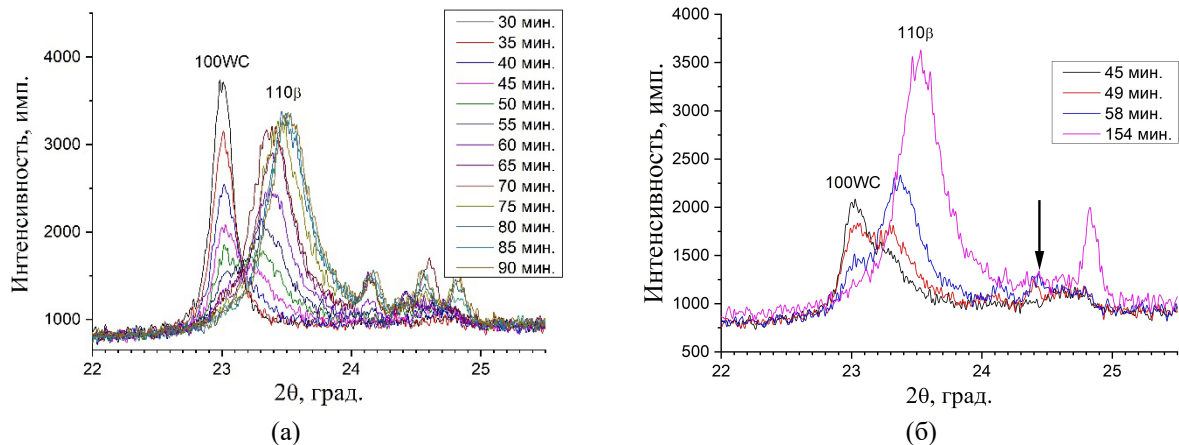


Рис. 4. Набор рентгенограмм, полученных с системы «покрытие/подложка» в течение процесса напыления покрытия.

Практически одновременно с образованием β -фазы, в интервале углов (24–25) град. наблюдается подъем дифракционных линий (на рис. 4б, область указана стрелкой), что свидетельствует о формировании аморфной (аморфно-кристаллической, рентгеноаморфной) фазы. После 23 мин напыления покрытия данная размытая дифракционная линия расщепляется на несколько (3–4) также размытых дифракционных линий, расположенных в указанном угловом интервале (рис. 5, дифракционные максимумы выделены фигурной скобкой).

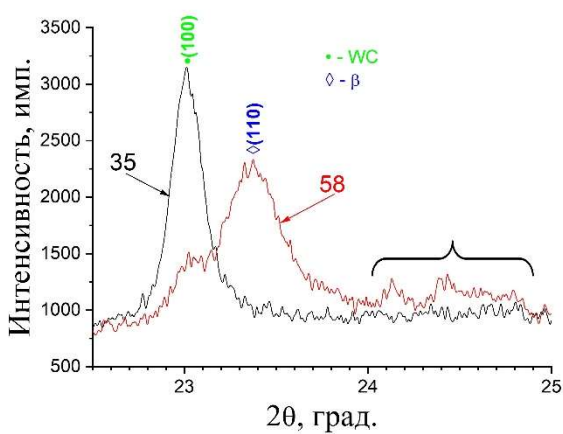


Рис. 5. Фрагменты рентгенограмм покрытия, сформировавшегося после 35 и 58 минут процесса напыления.

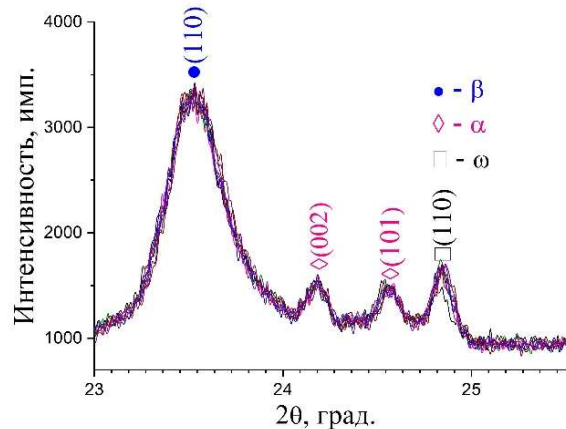


Рис. 6. Набор рентгенограмм, полученных с системы «покрытие/подложка» в интервале с 90 по 106 мин от начала процесса формирования покрытия.

Завершается процесс напыления покрытия формированием в данном угловом интервале трех дифракционных максимумов сравнительно низкой интенсивности (рис. 6). Анализ дифракционных картин, приведенных на рис. 6, позволяет утверждать, что данные линии принадлежат кристаллическим решеткам α -фазы и ω -фазы.

4. Заключение

Осуществлены исследования *in situ* процесса формирования металлического покрытия на основе высокоэнтропийного сплава TiNbZrTaHf, выполненные методом рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения (источник синхротронного излучения – накопитель электронов ВЭПП-3, ИЯФ СО РАН), и выявлен многостадийный многофазный характер процесса роста покрытия. На первой стадии напыления покрытия наблюдается формирование β -фазы, имеющей ОЦК кристаллическую решетку с параметром: $a = 0.34748$ нм. Практически одновременно с этим, в угловом интервале (24–25) град. наблюдается поднятие фона дифракционной линии, что указывает на формирование аморфно-кристаллического состояния материала. На завершающей стадии напыления покрытия в данном угловом интервале обнаруживаются дифракционные линии ω -фазы (ГПУ кристаллическая решетка с параметрами: $a = 0.46636$ нм, $c = 0.27872$ нм) и α -фазы (ГПУ кристаллическая решетка с параметрами: $a = 0.31261$ нм и $c = 0.47846$ нм). Применение *in situ* исследований методами рентгенофазового анализа с использованием синхротронного излучения позволили выявить временные интервалы формирования и перестройки обнаруженных фаз. Полученные результаты важны для выявления полной картины изменения структуры и состава ВЭС-покрытий во время их синтеза ионно-плазменными методами, а также могут быть использованы для оптимизации процесса осаждения ВЭС-покрытий с уникальными свойствами.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 075-15-2021-1348).

5. Список литературы

- [1] J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chang, Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Advanced Engineering Materials*, **6**, 299, 2004, doi: 10.1002/adem.200300567
- [2] B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent, Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, *Materials Science and Engineering: A*, **375**, 213, 2004, doi: 10.1016/j.msea.2003.10.257
- [3] C.J. Tong, Y.-L.Chen, J.-W. Yeh, S.-J. Lin, S.-K. Chen, T.-T. Shun, C.-Y. Tsau, S.-Y. Chang, Microstructure characterization of Al x CoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements, *Metallurgical and materials transactions A*, **36**, 881, 2005, doi: doi:10.1007/s11661-005-0283-0
- [4] Y.Y. Chen, T. Duval, U.D. Hung, Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys – a comparison with type-304 stainless steel *Corrosion Science*, **47**, 2257, 2005, doi: 10.1016/j.corsci.2004.11.008
- [5] P. Sathiyamoorthi and S.K. Hyoung, High-Entropy Alloys: Potential Candidates for High-Temperature Applications – An Overview. *Advanced Engineering Materials*, **20**, 1, 2017, doi: 10.1002/adem.201700645

- [6] M.-H. Chuang, M.-H. Tsai, W.-R. Wang, S.-J. Lin, J.-W. Yeh, Microstructure and wear behavior of $Al_xCo_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_y$. *Acta Materialia*, **59**, 6308, 2011, doi: 10.1016/j.actamat.2011.06.041
- [7] S.S. Nene, K. Liu, M. Frank, R.S. Mishra, R.E. Brennan, K.C. Cho, Z. Li, Raabe, D., Enhanced strength and ductility in a friction stir processing engineered dual phase high entropy alloy. *Scientific Reports*, **23**, 16167, 2017, doi: 10.1038/s41598-017-16509-9
- [8] C.-M. Lin and H.-L. Tsai, Evolution of microstructure, hardness, and corrosion properties of high-entropy $Al_{0.5}CoCrFeNi$ alloy, *Intermetallics*. **19**, 288, 2011, doi: 10.1016/j.intermet.2010.10.008
- [9] S. Basu, Z. Li, K. G. Pradeep, D. Raabe, Strain Rate Sensitivity of a TRIP-Assisted Dual-Phase High-Entropy Alloy. *Frontiers in Materials*. **5**, 30, 1, 2018, doi 10.3389/fmats.2018.00030
- [10] K.K. Alanemea, M.O. Bodunrina, S.R. Oke, Processing, alloy composition and phase transition effect on the mechanical and corrosion properties of high entropy alloys: a review. *Journal of Materials Research and Technology*, **5**, 384, 2016, doi: 10.1016/j.jmrt.2016.03.004
- [11] A.D. Pogrebnyak, A.A. Bagdasaryan, I.V. Yakushchenko, V.M. Beresnev, The structure and properties of high-entropy alloys and nitride coatings based on them. *Russian Chemical Reviews*, **83**, 1027, 2014, doi: 10.1070/RCR4407
- [12] Н.Н. Трофименко, И.Ю. Ефимочкин, А.Н. Большакова, Проблемы создания и перспективы использования жаропрочных высокоэнтروпийных сплавов *Авиационные материалы и технологии*, **2**, 3, 2018, doi: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-3-8
- [13] C.-C. Juan, M.-H. Tsai, C.-W. Tsai, C.-M. Lin, W.-R. Wang, C.-C. Yang, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-W. Yeh, Enhanced mechanical properties of HfMoTaTiZr and HfMoNbTaTiZr refractory high-entropy alloys. *Intermetallics*. **62**, 76, 2015, doi: 10.1016/j.intermet.2015.03.013
- [14] B. Schuh, F. Mendez-Martin, B. Volker, E.P. George, H. Clemens, R. Pippan, A. Hohenwarter, Mechanical properties, microstructure and thermal stability of a nanocrystalline CoCrFeMnNi high-entropy alloy after severe plastic deformation. *Acta Materialia*, **96**, 258, 2015, doi: 10.1016/j.actamat.2015.06.025
- [15] D.B. Miracle, O.N. Senkov, A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*, **122**, 448, 2017, doi: 10.1016/j.actamat.2016.08.081
- [16] Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.T. Liu, Y. Yang, High-entropy alloy: challenges and prospects. *Materials Today*, **19**, 349, 2016, doi: 10.1016/j.mattod.2015.11.026
- [17] K.M. Youssef, A.J. Zaddach, C. Niu, D.L. Irving, C.C. Koch, A Novel Low-Density, High-Hardness, High-entropy Alloy with Close-packed Single-phase Nanocrystalline Structures. *Materials Research Letters*, **3**, 95, 2014, doi: 10.1080/21663831.2014.985855
- [18] D.B. Miracle, J.D. Miller, O.N. Senkov, C. Woodward, M.D. Uchic, J. Tiley, Exploration and Development of High Entropy Alloys for Structural Applications. *Entropy*, **16**, 494, 2014, doi: 10.3390/e16010494
- [19] O.N. Senkov, G.B. Wilks, J.M. Scott, D.B. Miracle, Mechanical properties of $Nb_{25}Mo_{25}Ta_{25}W_{25}$ and $V_{20}Nb_{20}Mo_{20}Ta_{20}W_{20}$. *Intermetallics*, **19**, 698, 2011, doi: 10.1016/j.intermet.2011.01.004
- [20] V.E. Gromov, S.V. Konovalov, Yu.F. Ivanov, K.A. Osintsev, *Structure and properties of High-Entropy Alloys*, Springer Cham, Switzerland AG, 2021, doi: 10.1007/978-3-030-78364-8
- [21] E.J. Pickering and N.G. Jones, High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects. *International Materials Reviews*, **61**, 183, 2016, doi: 10.1080/09506608.2016.1180020
- [22] А.С. Рогачев, Структура, стабильность и свойства высокоэнтропийных сплавов. *Физика металлов и металловедение*, **121**, 807, 2020, doi: 10.31857/S0015323020080094

- [23] J.L. Schroeder, W. Thomson, B. Howard, N. Schell, L.-Å. Näslund, L. Rogström, M.P. Johansson-Jöesaar, N. Ghafoor, M. Odén, E. Nothnagel, A. Shepard, J. Greer, and J. Birch, Industry-relevant magnetron sputtering and cathodic arc ultra-high vacuum deposition system for in situ x-ray diffraction studies of thin film growth using high energy synchrotron, *Review of scientific instruments*, **86**, 095113, 2015, doi: 10.1063/1.4930243
- [24] R. Dohrmann, S. Botta, A. Buiet, G. Santoro, K. Schlage, M. Schwartzkopf, S. Bommel, J. F. H. Risch, R. Mannweiler, S. Brunner, E. Metwalli, P. Muller-Buschbaum, and S.V. Roth, A new highly automated sputter equipment for in situ investigation of deposition processes with synchrotron radiation, *Review of Scientific Instruments*, **84**, 043901, 2013, doi: 10.1063/1.4798544
- [25] S. Bauer, S. Lazarev, A. Molinari, A. Breitenstein, P. Leufke, R. Kruk, H. Hahn, and T. Baumbach, The power of in situ pulsed laser deposition synchrotron characterization for the detection of domain formation during growth of Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO₃ on MgO, *Journal of Synchrotron Radiation*, **21**, 386, 2014, doi: 10.1107/S1600577513034358
- [26] S. Ibrahimkutty, A. Seiler, T. Prussmann, T. Vitova, R. Pradip, O. Bauder, P. Wochner, A. Plech, T. Baumbach, and S. Stankov, A portable ultrahigh vacuum system for advanced synchrotron radiation studies of thin films and nanostructures: EuSi₂ nano-islands, *Journal of Synchrotron Radiation*, **22**, 91, 2015, doi: 10.1107/S1600577514019705
- [27] S. Nayak, T.-W. Hsu, R. Boyd, J. Gibmeier, N. Schell, J. Birch, L. Rogström, M. Od'én, Dynamic evolution of internal stress, grain growth, and crystallographic texture in arc-evaporated AlTiN thin films using in-situ synchrotron x-ray diffraction, *Acta Materialia*, **272**, 119899, 2024, doi: 10.1016/j.actamat.2024.119899
- [28] Yu.C. Huang, C.S. Tsao, S.K. Wu, C. Lin, C.H. Chen, Nano-precipitates in severely deformed and low-temperature aged CoCrFeMnNi high-entropy alloy studied by synchrotron small-angle X-ray scattering, *Intermetallics*, **105**, 146, 2019, doi: 10.1016/j.intermet.2018.12.003
- [29] Yu.C. Huang, C.S. Tsao, C. Lin, Y.C. Lai, S.K. Wu, C.H. Chen, Evolution of Guinier-Preston zones in cold-rolled Al_{0.2}CoCrFeNi high-entropy alloy studied by synchrotron small-angle X-ray scattering, *Materials Science and Engineering: A*, **769**, 138526, 2020, doi: 10.1016/j.msea.2019.138526
- [30] N.A. Prokopenko, E.A. Petrikova, V.V. Shugurov, M.S. Petykevith, Yu.F. Ivanov, and V.V. Uglov, Formation of high-entropy alloy by methods of ion-plasma technologies, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **1093**, 012025, 2021, doi: 10.1088/1757-899X/1093/1/012025
- [31] Yu.F. Ivanov, N.N. Koval, Yu.H. Akhmadeev, V.V. Uglov, V.V. Shugurov, E.A. Petrikova, O.V. Krygina, N.A. Prokopenko, I.I. Azhazha, Structure and Properties of Multi-Layer Films of High-Entropy Metals Deposited by the Ion-Plasma Method. *Russian Physics Journal*, **64**, 2207, 2022, doi: 10.1007/s11182-022-02578-5
- [32] Y.F. Ivanov, Y.H. Akhmadeev, N.A. Prokopenko, N.N. Koval, V.V. Shugurov, E.A. Petrikovaa, O.V. Krygina, O.S. Tolkachev, Structure and Properties of a HfNbTaTiZr Cathode and a Coating Formed through Its Vacuum Arc Evaporation, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, **87**, 262, 2023, doi: 10.1134/S1062873823704701