

**СТРУКТУРА,
ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДИФФУЗИЯ**

УДК 669.017.15

**СТРУКТУРА, СТАБИЛЬНОСТЬ И СВОЙСТВА
ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ**

© 2020 г. А. С. Рогачев*

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН (ИСМАН),
ул. акад. Осипяна, 8, Черноголовка, 142432 Россия*

*e-mail: rogachev@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 16.03.2020 г.

После доработки 24.03.2020 г.

Принята к публикации 25.03.2020 г.

В критическом обзоре рассмотрены фундаментальная концепция, методы получения, стабильность и свойства нового класса материалов – высокоэнтропийных сплавов и соединений. Проведен анализ факторов, определяющих структуру и стабильность многокомпонентных разупорядоченных твердых растворов. Основное внимание уделено новейшим результатам, полученным за период 2017–2020 гг. Предложена концепция температурных областей существования стабильной и метастабильной фаз, хорошо объясняющая известные экспериментальные данные.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, эквипотенциальные многокомпонентные сплавы, высокоэнтропийные соединения, кристаллизация расплавов, механическое сплавление, кристаллическая структура, метастабильность, свойства

DOI: 10.31857/S0015323020080094

ВВЕДЕНИЕ

Концепция “высокоэнтропийных сплавов” (ВЭС) появилась немногим более 15 лет назад [1–3], что составляет исчезающе малый период в масштабе истории металлургии. Тем не менее уже опубликованы тысячи работ по этой теме (более 5000 по базе Web of Science), а исследования и разработки проводятся во всех экономически развитых странах (рис. 1). Во многих публикациях появление ВЭС характеризуется как большой шаг вперед в развитии металлических сплавов [4, 5].

Идея ВЭС основана на том, что пять и более металлических компонентов, взятых в равных или близких мольных долях, могут образовывать однофазный кристаллический сплав. Равные количества компонентов отличают ВЭС от традиционных сплавов, в которых один компонент является основой, а другие содержатся в небольших количествах как легирующие добавки. Естественно, возникает вопрос: почему столь простая идея не была исследована и реализована раньше? Помимо трудоемкости исследования многокомпонентных систем и сложности построения соответствующих диаграмм состояний, этому имеется еще одно объяснение, приведенное уже в пионерских работах [1, 2]. Дело в интуитивном ожидании того, что чем больше компонентов содержится в материале, тем больше разных фаз образуется. Это ожидание за-

частую связывают с фундаментальным правилом фаз Гиббса

$$f = n - p + 2, \tag{1}$$

где f – число степеней свободы, которыми обладает система в равновесном состоянии, n – число компонентов и p – число фаз. Так как число степеней свободы не может быть меньше нуля, количество фаз в системе определяется выражением

$$p \leq n + 2, \tag{2}$$

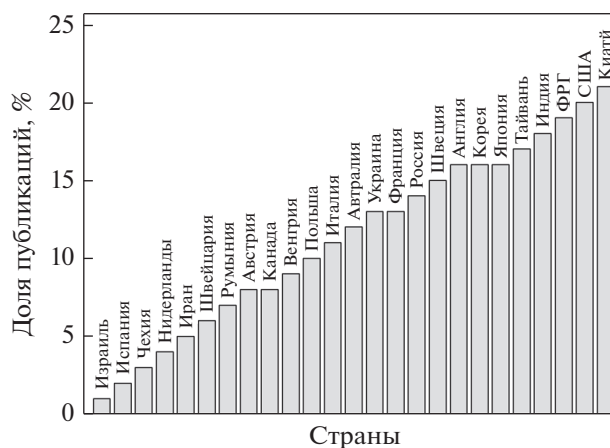


Рис. 1. Доли разных стран в публикациях, индексируемых WoS, по теме ВЭС.

которое учитывает все твердые, жидкие и газообразные фазы; температура и давление считаются степенями свободы. Но выражения (1), (2) ограничивают лишь максимально возможное число фаз в равновесном состоянии, и не накладывают ограничения на минимальное число равновесных фаз. Таким образом, образование однофазного стабильного сплава в системах со сколь угодно большим числом компонентов не противоречит правилу фаз, основанному на законах термодинамики. С другой стороны, это правило не гарантирует ни образования однофазного сплава в каждой конкретной многокомпонентной системе, ни его стабильности.

Обсуждение вопроса о стабильности или метастабильности высокоэнтропийных фаз началось вскоре после открытия ВЭС [6] и продолжается до настоящего времени. Предшественниками ВЭС можно считать объемные аморфные сплавы (bulk amorphous alloys), так называемые металлические стекла [7]. В этих материалах также может содержаться большое число компонентов в сопоставимых концентрациях, а при кристаллизации из расплава они образуют одну фазу. Но эта фаза является аморфной и метастабильной, существующей только благодаря тому, что при быстром охлаждении атомы не успевают сформировать кристаллическую структуру и “застывают” в разупорядоченном состоянии, когда их подвижность резко снижается вследствие снижения температуры. При нагреве такая фаза девитрифицируется, т.е. переходит в кристаллическое состояние, иногда распадаясь при этом на несколько фаз. В отличие от металлических стекол, при кристаллизации ВЭС из расплава атомы упаковываются в простые кристаллические структуры: ГЦК, ОЦК или ГПУ [8, 9]. Атомы разных типов располагаются в узлах кристаллической решетки случайным образом, т.е. ВЭС является разупорядоченным твердым раствором замещения. Неупорядоченное положение всех атомов в узлах кристаллической решетки приводит к повышенной конфигурационной энтропии такой фазы, что и дало название этому классу материалов.

Вследствие различий в размерах атомов разных металлов, кристаллическая решетка ВЭС оказывается сильно искаженной, поэтому структуру таких фаз можно рассматривать как промежуточную между стабильными кристаллическими фазами с относительно небольшой равновесной концентрацией дефектов, включая примесные атомы, и метастабильными металлическими стеклами, в которых дальний порядок вовсе отсутствует. Вследствие особенностей структуры, ВЭС характеризуются малыми коэффициентами диффузии, коррозионной стойкостью, повышенной пластичностью при низких температурах и другими особыми свойствами, которые могут быть весьма полезны для многих перспективных материалов

и технологий. Эта перспектива делает еще более актуальным вопрос о стабильности высокоэнтропийных фаз. Конечно, метастабильность какого-либо материала не является непреодолимым препятствием для его практического использования: ведь находят применение металлические стекла или такая метастабильная в нормальных условиях фаза, как алмаз. Однако понимание возможных трансформаций материала в процессе его эксплуатации имеет, как правило, критическое значение. Поэтому вопрос о стабильности ВЭС будет одним из главных в данном обзоре.

Совсем недавно появились сообщения о высокоэнтропийных соединениях – карбидах, бориды, нитридах, силицидах пяти и более металлов. Этим материалам также будет уделено внимание в обзоре.

Рассмотрение материала в данном обзоре построено по принципу “от общего к частному”. Вначале будут проанализированы современные фундаментальные представления о структуре ВЭС и ее влиянии на стабильность и свойства материалов. Затем будет сделан обзор оригинальных работ, посвященных конкретным сплавам различного фазового и химического состава. Оригинальные результаты, полученные в области ВЭС до 2016–2017 гг., довольно подробно рассмотрены в аналитических обзорах [8–11] и обзорных статьях по отдельным типам сплавов [12–14], которые мы рекомендуем читателям. Основное внимание в данном обзоре будет уделено работам последних 3–4 лет. Главная цель нашего обзора – на основе широкого анализа новейших публикаций оценить перспективы развития этого научно-технологического направления и постараться ответить на вопрос: действительно ли ВЭС дают начало новой парадигме науки о материалах, или эта концепция окажется очередной “научной модой”. Обзор включает следующие основные разделы:

1. Концепция ВЭС: роль атомных размеров, энтропии, искажений решетки, подавления диффузии и “коктейльного” эффекта.
2. Методы получения.
3. Химический состав (какие комбинации элементов образуют ВЭС).
4. Стабильность при повышенной температуре.
5. Свойства (механические, электрические, магнитные, и др.) и перспективы практического использования.

КОНЦЕПЦИЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ

Разнородные атомы могут образовать твердый раствор замещения, если их размеры, валентности и электроотрицательности находятся в определенных соотношениях. Эти соотношения выражаются правилами Юм-Розери [15]. Еще в 1934 г.

Юм-Розери, Меботт и Ченнел-Эванс высказали предположение, что два металла могут образовывать широкую область твердых растворов если радиусы их атомов различаются не более, чем на 14%. Для многокомпонентных систем различие атомных радиусов принято количественно оценивать с помощью размерного фактора δ , который определяется как

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\sum_{i=1}^n c_i r_i}\right)^2}{\sum_{i=1}^n c_i}}, \quad (3)$$

где c_i и r_i – концентрация и атомный радиус i -го компонента, соответственно [8, 16]. Считается, что простой твердый раствор образуется в n -компонентной системе только если

$$\delta < 4\%. \quad (4)$$

Наряду с размерным фактором, Юм-Розери сформулировал еще три критерия образования твердых растворов. Второй критерий, названный электрохимическим фактором [15], гласит, что электроотрицательности атомов (способность атомов-компонентов твердого раствора притягивать электрон) должны быть близки. Если они сильно различаются, то области твердых растворов сужаются и преимущественно образуются химические соединения (в металлических системах – интерметаллиды). По этой причине, например, сильно электроположительные щелочные металлы (K, Na) и сильно электроотрицательные элементы (S, Se, Te) в основном не образуют твердых растворов в нормальных металлах. Третий и четвертый критерии состоят в том, что расширению области твердых растворов способствуют одинаковые или близкие валентности, а также одинаковые кристаллические структуры элементарных металлических компонентов.

Дополнением критериев Юм-Розери для ВЭС стал энтальпийный критерий. На основе анализа экспериментальных данных, были предложены следующие предельные значения энтальпии смешения элементов, при которых образуется неупорядоченный твердый раствор [14]:

$$(-15...-11.6) < \Delta H_{\text{mix}} < (3.2-5) \text{ кДж/моль}. \quad (5)$$

Правила Юм-Розери первоначально были сформулированы для двухкомпонентных растворов; они носят эмпирический характер и имеют множество исключений, но тем не менее они полезны при отборе атомов – кандидатов для формирования многокомпонентных эквиатомных твердых растворов. На рис. 2 представлены характеристики элементов в соответствие с двумя первыми правилами Юм-Розери.

Существует несколько шкал электроотрицательностей, поэтому рис. 2 представлен в двух вариан-

тах. В классических работах Малликена [17, 18] электроотрицательность атома χ_M определялась как

$$\chi_M = \frac{I + \epsilon}{2}, \quad (6)$$

где I – энергия ионизации и ϵ – энергия сродства к электрону. На рис. 2а представлены результаты, рассчитанные по формуле (6) с использованием современных данных об энергиях ионизации и сродства к электрону [19]; атомные радиусы приведены по Гольдшмидту [8]. Овальными контурами выделены области, в которых сгруппированы атомы, образующие некоторые из известных ВЭС (подробнее классификация ВЭС будет рассмотрена ниже). Приходится признать, что даже для этих атомов электрохимический критерий Юм-Розери не выполняется, так как электроотрицательности довольно сильно различаются даже в пределах одной группы. Новая “практическая” шкала электроотрицательности [20], основанная на понятии ковалентного радиуса и шкале электроотрицательности Луо–Бенсона [21], использована в рис. 2б – здесь наблюдаются более плотные группы атомов (сплошным контуром выделены группы, для которых размерный критерий Юм-Розери выполняется наиболее строго, штриховым – близкие к ним атомы). В целом из рис. 2а и 2б можно сделать вывод, что основным критерием возможности образования ВЭС является близость размеров атомов. Другие критерии менее существенны. Это согласуется со сделанном в обзоре [8] предположением, что ВЭС представляют собой исключения из правил Юм-Розери. Также это созвучно утверждению другого аналитического обзора об отсутствии корреляции между образующимися фазами (твердыми растворами или интерметаллидами), электроотрицательностью и средней концентрацией валентных электронов [10]. Таким образом, в дальнейшем основное внимание будет уделяться размерам атомов, с точки зрения возможности их упаковки в простые структуры.

В кристаллах с металлической связью наиболее часто встречаются гранцентрированная кубическая (ГЦК), гексагональная плотно упакованная (ГПУ) и объемноцентрированная кубическая (ОЦК)-решетки. До недавнего времени в ВЭС наблюдались только ГЦК- и ОЦК-структуры. Такими структурами обладают наиболее изученное семейство ВЭС на основе $3d$ -переходных металлов, например, сплавы CoCrFeNiX , где $X = \text{Al, Ti, Cu, V}$ или Mn [8, 10, 22–24]. Ядро этого семейства составляют металлы группы железа, которые лучше всего удовлетворяют критериям Юм-Розери (см. рис. 2). Такие элементы, как Ni, Mn, Cu стабилизируют ГЦК-структуру, а Cr – ОЦК. По многочисленным литературным данным, сплавы этого семейства могут обладать либо однофазной ГЦК, либо однофазной ОЦК-структурой, либо содержать смесь фаз ГЦК + ОЦК.

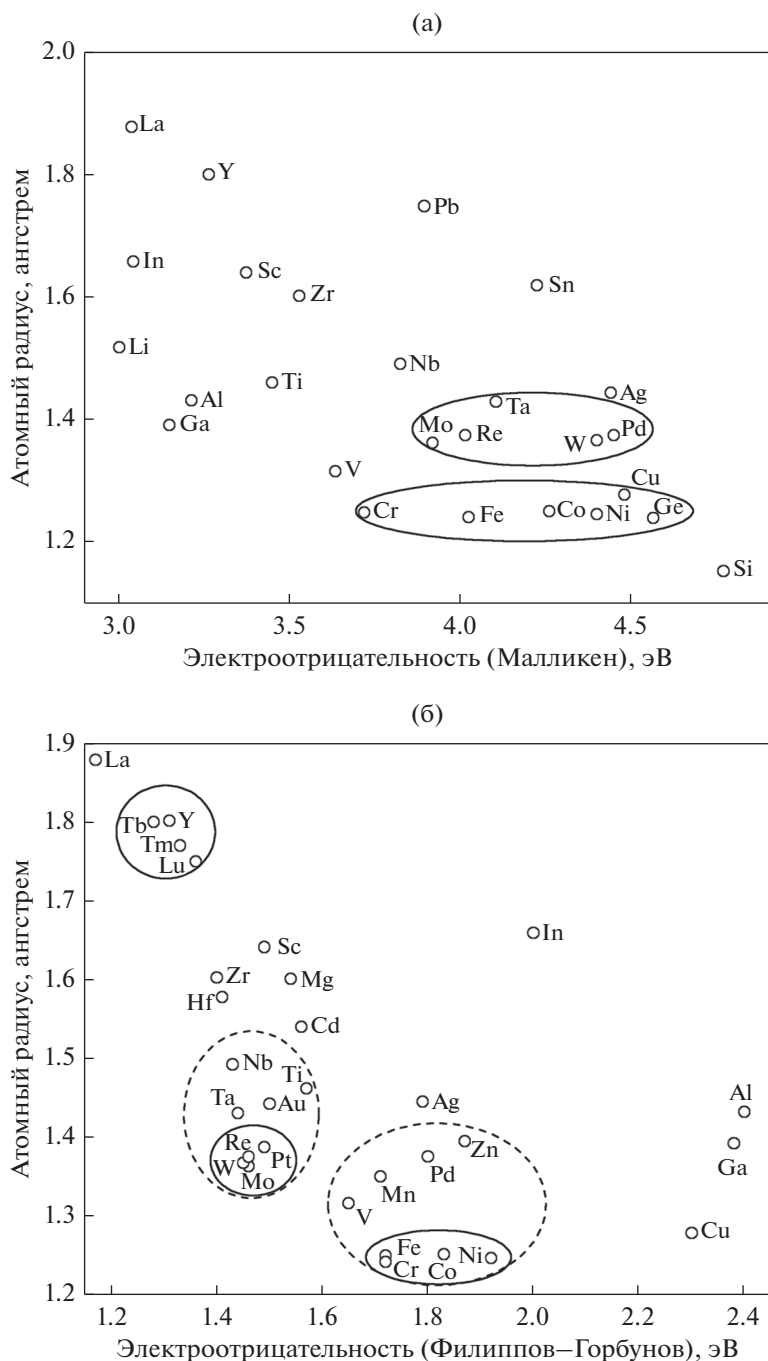


Рис. 2. Соотношения атомных радиусов и электроотрицательностей для некоторых металлов. Сплошными контурами обозначены группы атомов, которые могут составлять основу семейства ВЭС, штриховыми – близкие к ним по совокупности размерного и электрохимического факторов атомы. а – расчет по (6), б – согласно [20].

Семейство ВЭС на основе тугоплавких металлов Mo, Ta, W, Nb, Hf (рис. 2) менее изучено; среди исследованных составов пока наблюдались только ОЦК-фазы [10]. Отсутствие ГПУ-структур, которые отличаются от ГЦК только последовательностью чередования плотноупакованных гексагональных слоев, было одной из загадок высокоэнтропийных сплавов, при этом выска-

зывалось предположение, что ВЭС с ГПУ-структурой могут образовываться в системах редкоземельных элементов [8] (заметим, что некоторые из редкоземельных элементов образуют третью плотную группу атомов на рис. 2б). Недавно были впервые экспериментально получены почти однофазные ВЭС YGdTbDyLu и GdTbDyTmLu с ГЦК-структурой [25]. В многокомпонентных

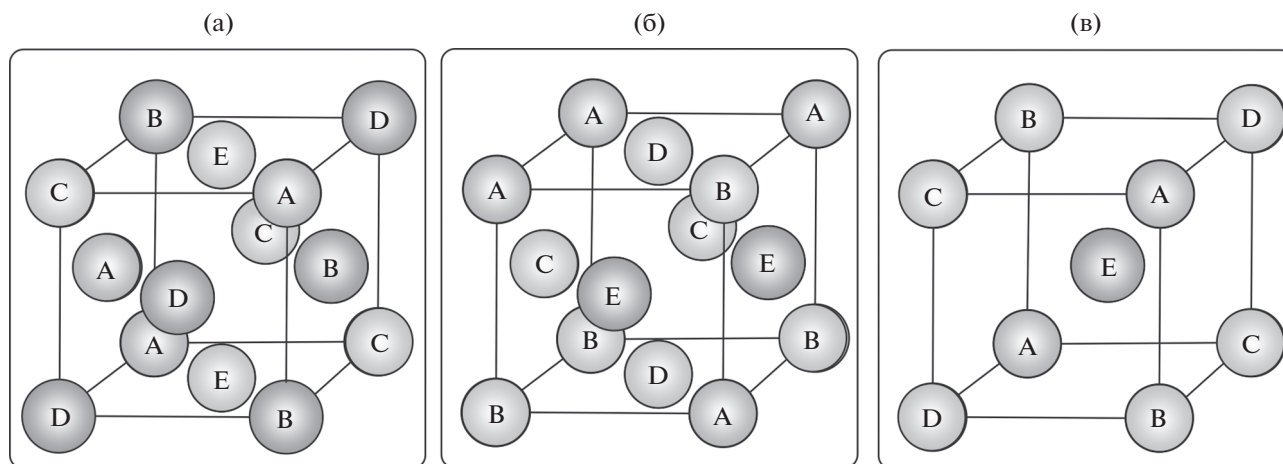


Рис. 3. Примеры кристаллических ячеек пятикомпонентных ВЭС: с ГЦК структурой по данным [8] (а) и по данным [10] (б); ячейка с ОЦК структурой по данным [8] (в).

сплавах системы Co–Gd–Y–Sc–Ti–Zr, полученных индукционной плавкой, были обнаружены трехкомпонентные ГПУ-фазы ScTiZr и GdScY, сосуществующие с кубическими фазами и интерметаллидными соединениями [26]. Сплавы с ГЦК-структурой на основе редкоземельных элементов остаются пока наименее изученным семейством ВЭС.

Рассмотрим подробнее вопрос о том, могут ли многокомпонентные системы атомов образовывать простые кристаллические структуры. Во многих обзорах данной области представлены примеры кристаллических ГЦК- и ОЦК-ячеек ВЭС (рис. 3).

Легко увидеть, что представленные на рис. 3 ячейки не являются элементарными ячейками эквивалентного сплава ABCDE. Ячейка на рис. 3б имеет состав $A_{0.75}B_{0.75}C_{0.75}D_{0.75}E$, на рис. 3в — $A_{0.5}B_{0.5}CDE$ и на рис. 3в — $A_{0.25}B_{0.25}C_{0.25}D_{0.25}E$. Построить простую элементарную ячейку ОЦК или ГЦК из пяти типов атомов, взятых в равном соотношении, невозможно. Следовательно, для того чтобы число всех типов атомов в сплаве было одинаково, он должен состоять из элементарных ячеек разного состава, в каждой из которых атомы занимают разные позиции. Иными словами, структура эквивалентного ВЭС представляет собой полностью разупорядоченный твердый раствор замещения, в котором для каждого типа атомов дальний порядок отсутствует. Как правило, такие растворы упорядочиваются при отжиге, если атомам каждого типа термодинамически выгодно занять определенные позиции в узлах кристаллической решетки. При этом образуются сверхструктуры, которые могут проявляться на рентгенограммах. Выявление таких сверхструктур методами рентгеновской дифракции представляет большие методические трудности, а

иногда оказывается принципиально невозможным. Например, при исследовании упорядочения в четырехкомпонентном сплаве FeCoCrNi пришлось использовать методы аномального рассеяния рентгеновских лучей и дифракции нейтронов, так как обычная дифракция CuK_{α} -излучения оказалась неприменима для этой цели [27]. Результаты показали полное отсутствие дальнего порядка в эквивалентных образцах, полученных дуговым плавлением и выдержанных при 753 К в течение двух недель. Согласно концепции ВЭС, упорядочение этих сплавов не происходит вследствие высокой конфигурационной энтропии, однако мы не можем исключить возможность того, что сверхструктуры образуются очень медленно вследствие кинетических затруднений и могут появиться при более длительном отжиге. Этот вопрос еще не получил окончательного ответа ввиду недостаточности экспериментальных данных.

Особенности химического состава и структуры ВЭС приводят к четырем так называемым “основным”, или “сердцевинным” эффектам (core effects), определяющим уникальные свойства этих материалов: эффекту высокой энтропии, эффекту искажений кристаллической решетки, эффекту замедленной диффузии и “коктейльному эффекту” [8–11]. Рассмотрим каждый из них.

Стабильность сплава зависит от величины свободной энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала):

$$G = H - TS, \quad (7)$$

где H — энтальпия, T — абсолютная температура и S — энтропия. В термодинамике строго доказано, что система находится в устойчивом термодинамическом равновесии при постоянном давлении и температуре, когда G имеет минимальное значение. Следовательно, полностью разупорядочен-

ный твердый раствор стабилен при температуре T , если условие

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S > 0 \quad (8)$$

выполняется для любого гипотетического изменения его структуры и фазового состава, например, образования сверхструктур или выделения из него фаз каких-либо химических соединений с упорядоченной структурой (знак Δ здесь означает изменение соответствующей величины). **Эффект высокой энтропии** состоит в том, что уменьшение энтропии при переходе в более упорядоченное состояние при заданной температуре T перевешивает уменьшение энтальпии за счет экзотермического эффекта образования упорядоченной фазы, поэтому такой переход запрещен термодинамикой. Математически это можно выразить как

$$\Delta S > -\frac{\Delta H}{T} \quad (9)$$

(напомним, что в экзотермических процессах ΔH имеет отрицательное значение). Для того чтобы неравенство (9) выполнялось, энтропия разупорядоченного сплава должна быть достаточно большой. Какой же именно? Как известно, энтропия сплава складывается из конфигурационной энтропии смешения, энтропии колебаний атомов в кристаллической решетке, энтропии движения электронов и энтропии магнитных моментов [10]. Концепция ВЭС основывается на рассмотрении конфигурационной энтропии, которая для идеальных растворов определяется уравнением Больцмана

$$S_{\text{mix}} = k \ln W, \quad (10)$$

где k – постоянная Больцмана, W – число возможных микросостояний системы (т.е. число возможных перестановок атомов в системе). Для сплавов, содержащих N типов атомов в одинаковых количествах, которые случайным образом расположены в узлах кристаллической решетки, уравнение (10) можно записать как

$$S_{\text{mix}} = R \ln N. \quad (11)$$

При переходе от разупорядоченного твердого раствора к полностью упорядоченной кристаллической фазе, конфигурационная энтропия становится равной нулю, в то время как другие слагаемые энтропии сохраняются. Поэтому при анализе стабильности ВЭС полагают $\Delta S = \Delta S_{\text{mix}}$, и мы можем записать из (9), (11) условие стабильности эквиатомного ВЭС:

$$R \ln N > -\frac{\Delta H}{T}. \quad (12)$$

Так как конфигурационная энтропия возрастает с увеличением числа компонентов N по логарифмическому закону, принято считать, что ВЭС должен состоять не менее, чем из пяти компо-

нент. При этом $\Delta S_{\text{mix}} = 13.38$ Дж/моль К, т.е. пятикомпонентный неупорядоченный твердые раствор стабилен при комнатной температуре, если переход его в полностью упорядоченное состояние привел бы к выделению тепла в количестве менее $Q = 4$ кДж/моль. Для трехкомпонентного сплава величина Q составляет 2.7 кДж/моль, для двадцатикомпонентного 7.5 кДж/моль. Следует подчеркнуть различие величин $\Delta H = -Q$ (12) и ΔH_{mix} (5). Первая из них показывает изменение энтальпии при превращении неупорядоченного твердого раствора в полностью упорядоченные фазы, вторая – изменение энтальпии при смешении отдельных элементов с формированием разупорядоченного твердого раствора.

Итак, критерий высокой энтропии означает выполнение условия (12), т.е. он зависит не только от числа компонентов, но и от величины ΔH и температуры. Если упорядочение твердого раствора не приводит к заметному изменению энтальпии (ΔH мало), разупорядоченный раствор может быть стабильным и при числе компонентов менее пяти. Тем не менее часто в литературе встречается классификация фаз по величине конфигурационной энтропии в соответствие с формулой (11). Например, сплавы с $\Delta S_{\text{mix}} \leq 0.69R$ называют низкоэнтропийными (традиционными), сплавы с $0.69R < \Delta S_{\text{mix}} < 1.61R$ – среднеэнтропийными, и сплавы с $\Delta S_{\text{mix}} \geq 1.61R$ – высокоэнтропийными [28]. Легко заметить, что эти диапазоны соответствуют диапазонам $N \leq 2$, $N = 3-4$ и $N \geq 5$.

Формулы (10)–(12) выполняются строго для идеальных и приближенно – для регулярных растворов. Но реальные твердые растворы чаще всего являются нерегулярными, поэтому высказывается обоснованное предположение, что стабильные составы ВЭС могут отличаться от эквимоларных [10]. Естественно, это обстоятельство сильно расширяет и без того обширную область поиска стабильных высокоэнтропийных сплавов.

Эффект искажений кристаллической решетки объясняется тем, что атомы разных размеров стремятся произвольно занять междоузлия в кристаллической решетке. Чтобы нагляднее представить масштаб этих искажений, рассмотрим примеры плоскостей с наиболее плотной упаковкой атомов для некоторых пятикомпонентных ВЭС, построенных с соблюдением относительных масштабов атомных размеров (рис. 4). Как известно, структура ГЦК является плотнейшей упаковкой и состоит из одинаковых гексагональных плотноупакованных плоскостей (111), чередующихся в порядке ABCABCABC... (буква показывает положение каждой последующей плоскости относительно предыдущей). Центры атомов плотноупакованной плоскости в эквиатомном ВЭС Co-CrFeNiMn образуют искаженную треугольную сетку (рис. 4а). Искажения максимальны вблизи

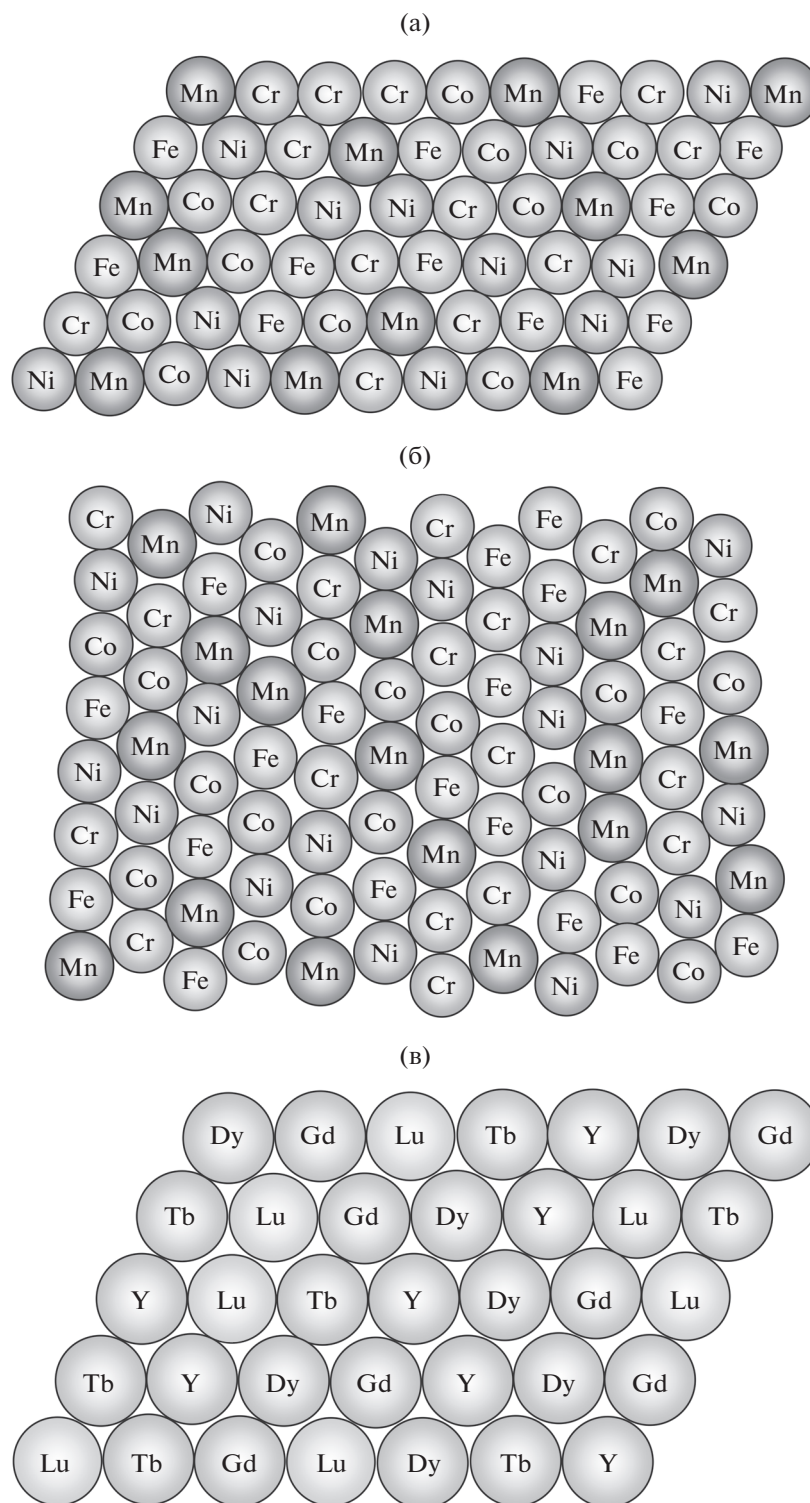


Рис. 4. Плотнупакованная плоскость (111) в ГЦК структуре (а) и плоскость наиболее плотной упаковки (110) в ОЦК структуре (б) сплава CoCrFeNiMn; плотноупакованная плоскость (200) в ГПУ структуре сплава YGdTbDyLu (в). Размеры кругов пропорциональны размерам атомов.

атомов марганца, которые обладают бóльшим диаметром (0.274 нм) по сравнению с другими атомами (0.248–0.250 нм). Структура ОЦК, которую также может принимать сплав CoCrFeNiMn,

не является плотнейшей, — упаковка атомов в ней более “рыхлая”. Тем не менее искажения наиболее плотно упакованной плоскости ОЦК-структуры (рис. 4б) похожи на таковые для структуры

ГЦК. Ожидаемыми результатами искажений решетки являются уширение дифракционных пиков на рентгенограммах, низкая электропроводность и теплопроводность, а также особенности механических свойств сплавов (свойства ВЭС будут обсуждаться в соответствующих разделах).

Почти идеальную треугольную сетку образуют атомы в плотноупакованной плоскости ГПУ-структуры сплава YGd Tb Dy Lu (рис. 4в). Это объясняется тем, что атомы Y, Gd, Tb и Dy имеют практически одинаковые диаметры (0.36 нм), и только атом Lu отличается несколько меньшим размером (0.35 нм). Чередование таких слоев в последовательности АВАВАВ... образует трехмерную кристаллическую ГПУ структуру. Следует заметить, что не только в приведенных примерах, но и во многих других пятикомпонентных ВЭС четыре из пяти атомов весьма близки по размерам, а пятый — отличается в ту или другую сторону (чаще он более крупный). Можно ожидать, что более крупные атомы будут стремиться располагаться на максимальном расстоянии друг от друга, так как при этом искажения кристаллической структуры и энергия системы должны уменьшиться. Приведет ли это к частичному упорядочению сплава и образованию сверхструктур? Пока данный вопрос остается открытым.

Эффект замедленной диффузии (sluggish diffusion effect) обычно связывают с влиянием искажений кристаллической структуры, а также с образованием наноразмерных включений и аморфных многокомпонентных фаз как при кристаллизации расплава, так и при осаждении из газовой фазы [28]. Эти структурные особенности ВЭС должны замедлять перемещения атомов, что нашло экспериментальное подтверждение в некоторых работах для сплавов $Al_xCoCrCuFeNi$, $CuCoNiCrAlFeTiV$, $Co-CrFeNiMn$ и др. [3, 29, 30]. Например, коэффициенты диффузии Co, Cr, Fe, Ni и Mn в ВЭС $Co-CrFeNiMn$, измеренные в температурном диапазоне 1173–1373 К, оказались в несколько раз ниже, чем коэффициенты диффузии этих элементов в чистых металлах группы железа и в нержавеющей стали [30]. При этом эффект замедления диффузии был получен благодаря увеличению энергии активации, а не уменьшению предэкспоненциального множителя, который в ВЭС был больше, чем в других системах. Позднее эти результаты были подвергнуты критике на основании того, что сравнения проводились при разных температурах для ВЭС и традиционных материалов, из чего был сделан вывод, что при одинаковых температурах диффузия в ВЭС происходит даже быстрее, чем в обычных металлах и сплавах [10]. Таким образом, подтверждение (или опровержение) эффекта замедленной диффузии требует дополнительных экспериментальных данных. Этот вопрос имеет большое практическое значение, так как от скорости диффузии во многом зависит стойкость материалов к окислению и коррозии.

Идея **коктейльного эффекта** появилось почти одновременно с концепцией ВЭС в применении к металлическим стеклам, сверхпластичным и высокоэнтропийным сплавам [31]. Строго говоря, небольшая статья Ранганатана не давала конкретного определения “коктейльного эффекта”, она была скорее эмоциональным манифестом новых подходов к получению сплавов путем смешения большого числа компонентов. Затем коктейльный эффект стал трактоваться как способность многокомпонентного сплава приобретать свойства, недоступные каждому из его компонент в отдельности [8]. Наиболее современным можно считать определение коктейльного эффекта как синергии смешения, в результате которой сплав приобретает непредсказуемые свойства, превосходящие сумму свойств всех его компонентов [10]. На наш взгляд, такое определение все еще остается довольно туманным. Для понимания физической природы коктейльного эффекта требуется более глубокое исследование нелинейных механизмов взаимодействия компонентов в сплаве.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ВЭС

Наиболее распространенным подходом для получения ВЭС является кристаллизация многокомпонентных расплавов. В зависимости от способа получения расплава, в рамках этого подхода можно выделить несколько методов. Метод электродугового плавления в вакууме начал применяться еще в пионерских работах по ВЭС [1, 3, 4] и широко используется до настоящего времени [32–36], наряду с аргонно-дуговой плавкой [37]. Одновременно с электродуговым плавлением было впервые использовано индукционное плавление [2], которое также остается одним из основных методов получения ВЭС в настоящее время [38]. Электрическая печь сопротивления с проволочными нагревателями была использована недавно для получения расплава ВЭС в центробежной установке [39]. Применяются также вакуумные печи Таммана с графитовыми нагревателями [40]. Наконец, существуют работы, в которых для получения расплава ВЭС используется тепло экзотермических реакции (термитные процессы, самораспространяющийся высокотемпературный синтез) или селективное лазерное плавление — они будут рассмотрены позднее в этом разделе.

Выбор того или иного метода получения расплава зависит от температуры плавления ВЭС. Например, сплав $CoCrFeNiMn$ плавится, по экспериментальным данным, в диапазоне 1500–1600 К [30, 41, 42], компьютерное моделирование дало температуру плавления 1679 К [43]. Для получения этого сплава используется как индукционное, так и электродуговое плавление. В печи Таммана выплавлялся ВЭС системы $Al-Cu-Fe-Ni-Si$ [40], но температурный диапазон этих печей позво-

ляет получать и сплавы на основе $3d$ -переходных металлов. Плавлению в центробежной печи сопротивления подвергался ВЭС $\text{AlZn}_{0,4}\text{Li}_{0,2}\text{Mg}_{0,2}\text{Cu}_{0,2}$ на основе легкоплавких металлов, при этом в печь помещался уже готовый слиток, полученный предварительно с помощью индукционного плавления [39]. Для систем тугоплавких и особо тугоплавких металлов оптимальным или даже единственно возможным методом может оказаться электродуговое плавление, так как оно позволяет достигать очень высоких температур, более 3300 К [8].

Каким бы ни был метод получения многокомпонентного расплава, микроструктура готового сплава определяется режимом кристаллизации и охлаждения слитка. При быстрой закалке (растекание капли на металлической подложке, спиннингование расплава и т.п.), когда темп падения температуры достигает сотен тысяч градусов в секунду, образуются поликристаллические микроструктуры с очень мелким зерном (рис. 5а) [44]. При обычной отливке, когда слиток остывает со скоростью порядка десяти градусов в секунду, образуются микроструктуры дендритного типа (рис. 5б) [36]. Эта закономерность, подтвержденная практически всеми работами в данной области, свидетельствует, что кристаллизация и рост зерен ВЭС происходит по тем же законам, что и кристаллизация слитков из традиционных сплавов. Заметим, что иногда дендриты и междендритная фаза имеют разные кристаллические структуры и слегка различающиеся химические составы. Например, в сплавах CoCrFeNiMn и CoCrFeNiMnX , где $X = \text{Nb}, \text{Cu}$ или V , дендриты и междендритная фаза имеют ГЦК структуру, но в сплавах CoCrFeNiMnY , где $Y = \text{Ti}$ или Ge , дендриты имеют ГЦК структуру, а междендритная фаза структуру ОЦК [6, 9]. Неоднородности химического состава объясняются хорошо известным для традиционных сплавов явлением ликвации. Отсюда же следует, что кристаллизация многокомпонентного сплава происходит не в единственной температурной точке фазового перехода, как для чистых металлов, а в некотором температурном интервале, который определяется поверхностями солидуса и ликвидуса на диаграмме состояния. Исследования, направленные на построение многомерных диаграмм состояния для многокомпонентных систем, пока еще только начинаются, поэтому большинство полученных данных о микроструктуре и локальном химическом составе ВЭС носят эмпирический характер.

Структура и свойства многокомпонентных металлических расплавов пока еще малоизучены, что затрудняет получение слитков и готовых литых изделий из ВЭС. Заслуживают внимания работы по измерению вязкости и поверхностного натяжения расплавов в системах Cu-Sn-In-Bi-Pb [45–47] и Cu-Sn-Ga-Bi-Pb [47, 48]. Было показано, что расплавы с наибольшей энтропией смешения обладают наименьшей вязкостью в ре-

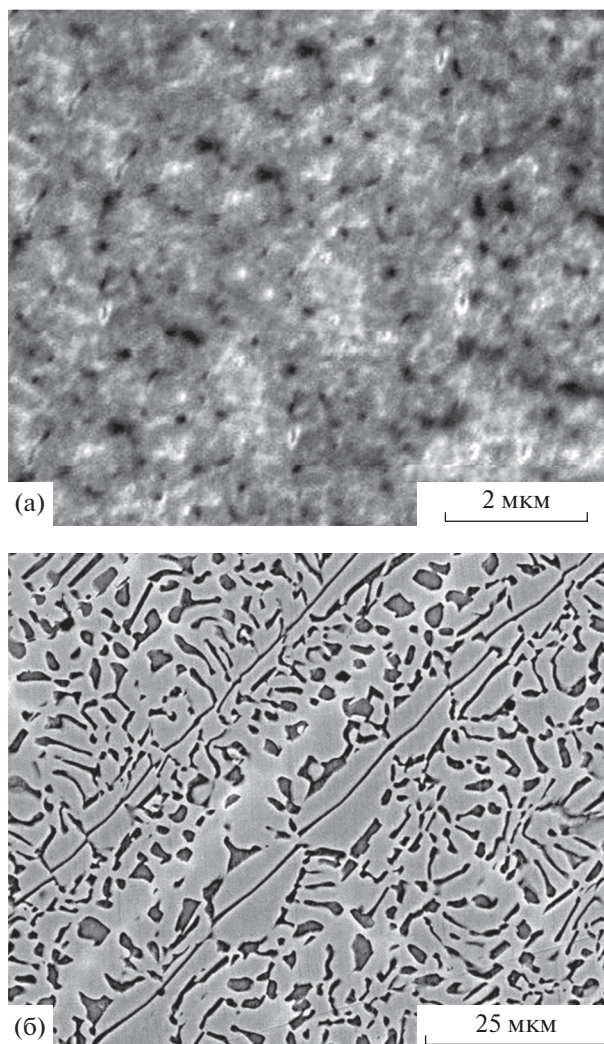


Рис. 5. Микроструктура ВЭС, а – эквиатомный сплав CoCrFeNiCuAl , полученный быстрой закалкой расплава [44], б – сплав состава $(\text{Co}_{40}\text{Cr}_{10}\text{Fe}_5\text{Ni}_{40}\text{Mo}_5)_{82,2}\text{Al}_{17,8}$, близкого к эвтектическому, полученный дугowym плавлением с относительно медленным охлаждением слитка [36].

жине охлаждения [45]. Глубина переохлаждения при кристаллизации увеличивается, а температурный коэффициент поверхностного натяжения уменьшается при увеличении числа компонентов расплава [46]. Хотелось бы надеяться, что вскоре будут получены данные о свойствах расплавов в более тугоплавких системах.

Практически все литые ВЭС подвергаются дополнительной обработке с целью модификации микроструктуры и улучшения механических свойств. Наиболее распространенными видами механической обработки при этом являются холодная (вплоть до криогенной) прокатка [38, 32, 49–51], горячая прокатка [52], волочение [53], скручивание под давлением [33, 54, 55]. Последний вид механической обработки привел к разра-

ботке метода фрикционного соединения ВЭС, когда два плотно прижатых торцами прутка вращаются друг относительно друга [56]. Во многих работах сплавы в состоянии отливки или после механического деформирования подвергаются термической обработке (гомогенизирующему отжигу и т.п.) [32, 33, 38, 53, 57].

Вторым по популярности методом получения ВЭС можно считать механическое сплавление. По сравнению с кристаллизацией из расплава, применение этого метода началось позже [58, 59], но быстро развивается и совершенствуется [60–66]. Если вначале требовалось 40–60 ч шарового размола при частоте вращения 250 об./мин для получения ВЭС из смеси элементарных порошков [58, 60], то с увеличением частоты вращения мельницы (400 об./мин) это время было сокращено до 8 ч [63], а использование высокоэнергетических планетарных шаровых мельниц (912 об./мин) позволило сократить это время до 90 минут [62, 66]. В последнее время делаются попытки активизировать процесс механического сплавления с помощью термической обработки [67] или электромагнитного поля [68]. В первом случае обработку в планетарной шаровой мельнице проводят в течение 5 ч при скорости вращения 300 оборотов в минуту, после чего полученный порошок отжигают в вакууме при 1373 К в течение 1 ч. Получение ВЭС только механическим сплавлением, без отжига, в таком же режиме размола требует 15 ч. Авторы назвали свой метод “механически активированным отжигом” (mechanically activated annealing) [67], однако новизна такого подхода неочевидна, так как высокотемпературная обработка порошков после механического активирования в планетарных мельницах является довольно распространенным технологическим приемом (см., напр., [65, 69]). Метод шарового размола в электромагнитном поле частотой 200–300 кГц и мощностью 800 Вт был разработан в работе [68]. Утверждается, что высокочастотное электромагнитное поле влияет на процессы диффузии и способствует получению однофазного ВЭС. По-видимому, данный эффект заслуживает глубокого изучения.

Так как механическое сплавление в шаровых мельницах позволяет получить ВЭС только в виде порошка, для получения материалов требуется высокотемпературная консолидация. Чаще всего используется электроискровое плазменное спекание (ЭПС), которое позволяет консолидировать порошки ВЭС за относительно короткое время и при умеренных температурах, сохраняя тем самым фазовый состав и микроструктуру сплавов [58–68]. Появились первые данные о механизме спекания ВЭС CoCrFeNiAl в атмосфере Ar в диапазоне температур до 1523 К, полученные с помощью высокотемпературного dilatометра [70]. Энергия активации процесса спекания была определена как 166 ± 13 кДж/моль, причем усадка образцов резко

ускорялась при температуре выше 1423 К и происходила по механизмам вязкого течения и атомной диффузии в расплаве.

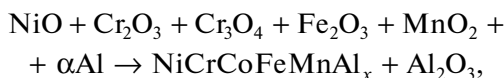
Появились работы по оригинальному методу механического сплавления ВЭС, основанному на скручивании сильно сжатых образцов [71]. В отличие от ранее упомянутой механической обработки литых сплавов, в этом методе кручению подвергаются смеси элементарных металлических порошков. Скручивающее воздействие на небольшие (массой 0.15 г) образцы порошковых смесей, произведенное при нагрузке 5 ГПа с угловой скоростью 5 об./мин, длительностью до 100 оборотов, привело к формированию однофазного сплава CoCrFeNiMn с ГЦК-структурой [71]. По производительности этот метод пока уступает механическому сплавлению в планетарных мельницах, но он позволяет получать небольшие образцы сплавов для лабораторных исследований за рекордно короткое время.

Большинство составов ВЭС, полученных механическим сплавлением в планетарных мельницах к настоящему времени, можно представить в виде CoFeNiXY (без учета стехиометрических коэффициентов), где $X = \text{Cr, Cu}$ и $Y = \text{Mn, Al, Ti, Zn}$. Выбор в качестве основы ВЭС металлов группы железа можно объяснить тем, что механическое сплавление производится, как правило, в стальных барабанах и со стальными шарами. Для таких систем загрязнение порошкового сплава материалом барабана и шаров (в результате интенсивного трения) не влияет на состав и свойства продукта. Отдельные работы по механическому сплавлению ВЭС без содержания железа TiZrNiCuAl и TiNbNiCuAl показывают, что после интенсивной механической обработки в состав сплава, в результате намола, может попасть порядка 1 мас. % Fe [65]. При использовании порошков тугоплавких и жестких металлов (Ta, Nb, Hf) намол может увеличиться, а в сплаве могут остаться нерастворенные фрагменты исходных тугоплавких компонентов. С другой стороны, слишком мягкие и легкоплавкие металлы (Bi, Sn, Pb) при сухой обработке склонны к интенсивному налипанию на поверхность размольных шаров и внутреннюю стенку барабана. Будущие исследования должны показать, накладывают ли эти эффекты принципиальные ограничения на составы ВЭС, получаемых механическим сплавлением. Можно надеяться, что возникающие сложности удастся решить с помощью подбора режимов механической обработки и использования жидких сред (вода, углеводороды, этанол и др.), влияющих на трение.

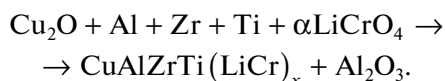
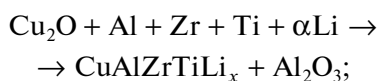
Наряду с чистыми металлическими сплавами, в последние годы проявился интерес к керамико-металлическим композитам (керметам), в которых ВЭС играют роль металлической связки для керамических зерен. Методом механического сплавления получают порошок ВЭС, затем его смешивают с керамическими порошками карби-

дов, карбонитридов, боридов и др., а полученную смесь консолидируют обычными методами порошковой металлургии: спеканием, горячим прессованием, ЭПС и т.п. [72–75]. С помощью спекания получены керметы WC–CoCrFeNiMn [72], Ti(C,N)–CoCrFeNiMn, Ti(C,N)–CoCrFeNiV, Ti(C,N)–CoCrFeNiCu, Ti(C,N)–CoFeNiMnV [73], Ti(C,N)–TiB₂–CoCrFeNiAl [74]. Методом ЭПС получен кермет WC–CoCrFeNiCuAl_x [75].

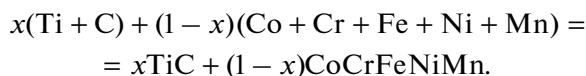
Третьим путем для получения объемных ВЭС, сформировавшимся сравнительно недавно, стал самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Область СВС включает в себя множество методов получения разных химических соединений и материалов посредством экзотермических химических реакций, которые протекают в режиме горения или теплового взрыва [76]. Для получения ВЭС используют две разновидности СВС: реакции термитного типа и сопряженные реакции элементарных порошков. В первом случае используют, например, реакцию [77, 78]:



или реакции [79]:



В результате экзотермических реакций восстановления оксидов металлов алюминием выделяется много тепла, и температура продуктов превышает температуру плавления оксида алюминия и сплава. Образуются два несмешивающихся расплава, которые разделяются под действием силы тяжести вследствие разности плотностей. Для более быстрого и полного разделения расплавов реакция проводится в центробежных установках при перегрузке до 400 *G* ($G = 9.8 \text{ м/с}^2$ – ускорение свободного падения) [77]. Этот метод имеет сходство с упомянутым ранее методом центробежного литья [39], но вместо электропечи используется тепло алюмотермической реакции. Кроме того, не требуется получать слиток ВЭС заранее, так как химический разогрев и сплавление металлических компонентов происходят одновременно. Для метода сопряженных СВС-реакций используются реагенты в виде элементарных порошков. При этом количество теплоты, выделяющееся при сплавлении элементарных металлов (например Co, Cr, Fe, Ni и Mn), слишком мало для самоподдерживающейся реакции СВС. Необходимо добавить в систему сильно экзотермическую реакцию, например [80, 81]:



Здесь реакция титана с углеродом выделяет достаточно тепла, чтобы расплавить металлические компоненты, которые образуют ВЭС. Такие реакции были названы термически сопряженными, так как тепло от одной реакции стимулирует другую, слабоэкзотермическую, но они не образуют совместных продуктов [82]. Выбор возможных сопряженных реакций весьма велик. Источником саморазогрева могут служить реакции в системах M–C, M–B, M–Si, M–N₂, где M = Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, а также их комбинации. Однако, в отличие от реакций термитного типа, адиабатическая температура процесса не превышает температуры плавления керамической фазы, поэтому и разделение фаз не происходит. Этот метод больше подходит для получения керметов, в которых ВЭС служит металлической связкой для керамических зерен. Необходимо также следить за тем, чтобы компоненты ВЭС не растворились в керамических зернах, или чтобы такое растворение давало полезный эффект (образование двойных карбидов титана–хрома и т.п.).

Исследования получения ВЭС с помощью процессов СВС пока еще находятся в самом начале, и многие вопросы остаются без ответов. В частности, остается открытым вопрос о возможности самоподдерживающегося синтеза чистого ВЭС из элементов только за счет теплоты смешения компонентов. Известно, что в некоторых бинарных системах (Ni–Al, Ti–Ni, Ti–Al и т.п.) энтальпия образования интерметаллических фаз достаточно велика, чтобы расплавить металлы с не очень высокой температурой плавления. Можно ли использовать это тепло для организации автоволнового СВС процесса в многокомпонентных системах с целью получения ВЭС? Учитывая, что недавно было доказано существование слабоэкзотермических самораспространяющихся волн взрывной кристаллизации (девитрификации) в металлических стеклах [83, 84], можно надеяться на положительный ответ на этот вопрос, так как тепловые эффекты девитрификации металлических стекол сопоставимы с тепловыми эффектами образования ВЭС из элементов. Действительно, как отмечалось выше (см. неравенство (5)), тепловой эффект образования ВЭС путем смешения элементов может достигать 10–15 кДж/моль. Это на порядок меньше, чем химическое тепло-выделение в процессах СВС, но сопоставимо с тепловым эффектом аморфно-кристаллического перехода: например, тепловая волна девитрификации в аморфной ленте CuTi имеет тепловой эффект около 16 кДж/моль (144 Дж/г) [85]. Нужны дальнейшие экспериментальные исследования.

В отдельную группу можно выделить методы получения ВЭС в виде тонких покрытий на различных материалах, в том числе многослойных покрытий и пленок. Как правило, они основаны на использовании магнетронного напыления, когда распыляемая мишень состоит из высокоэн-

Таблица 1. Основные методы получения ВЭС

Метод получения	Кристаллизация расплава	Механическое сплавление в планетарных мельницах	Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)	Магнетронное напыление
Достоинства	Возможность использовать стандартное металлургическое оборудование: электродуговые и, индукционные печи, печи сопротивления, печи Таммана и др. Продукт в виде готового слитка. Возможность закалки расплава	Высокая производительность. Экономичность. Возможность сочетать металлы с разными свойствами. Хорошая однородность сплава	Быстрота и высокая производительность. Отсутствие энергозатрат. Уникальный температурный режим	Возможность получения тонких пленок и покрытий. Высокая однородность. Возможность получения многослойных наноструктур
Недостатки	Ликвация сплава, приводящая к неоднородностям состава, дендритной структуре и необходимости отжига. Высокие энергозатраты. Сложность совместить металлы с сильно разными температурами плавления и давлением паров	Сплав получается в виде порошка – нужна консолидация. Загрязнение сплава материалом барабана и размольных шаров (возможно решение подбором режимов работы планетарной мельницы)	Ограничения на состав материалов, связанные с необходимостью сопряженной экзотермической реакции	Низкая производительность. Практическая невозможность получения объемных материалов

тропийного сплава. Первые такие работы были направлены на получение покрытий из многокомпонентных нитридов [86, 87], а также карбидов [88] и оксидов [89]. Эти работы рассмотрены в обзорах [8, 10]. Тонкая пленка металлического ВЭС AlCoCrCuFeNi была получена на кремниевой подложке путем одновременного магнетронного распыления трех мозаичных мишеней, что позволяло варьировать состав напыляемого покрытия [90]. В последние годы методом магнетронного напыления были получены многослойные наноструктуры, в которых высокоэнтропийные слои чередуются со слоями чистого металла или среднеэнтропийного сплава [91, 92]. Напыление на кремниевую подложку производилось поочередно из двух мишеней (похожая техника использовалась ранее для получения биметаллических многослойных реакционных нанопленок [93]). Были получены многослойные пленки NbMoTaW/Cu с толщиной слоев от 5 до 100 нм, при общей толщине пленки около 1500 нм [91], и пленки NbMoTaW/CoCrNi с толщиной слоев от 2.5 до 100 нм, при общей толщине 1600 нм [92].

Многослойные материалы, в которых присутствуют слои ВЭС, были получены также путем прокатки и диффузионной сварки [94, 95]. В них слои ВЭС чередуются со слоями сплава Al–Si (силумина), в качестве ВЭС использовались CoCrFeNiMn и CoCrFeNi₂MnCu, полученные методом вакуумной дуговой плавки. После

диффузионной сварки образовывались дополнительные слои твердых растворов и интерметаллидов, толщина слоев составляла десятки–сотни микрон.

Наконец, следует отметить метод получения наночастиц ВЭС с покрытием из многослойного графена, разработанный недавно [96]. Сначала методом механического сплавления в шаровой планетарной мельнице (25 ч при 400 об./мин) из элементарных порошков был получен порошок ВЭС CoCrFeNiMn. Затем он был смешан с порошком графита и эта смесь снова подверглась обработке в планетарной мельнице при 240 об./мин, в течение разного времени от 0 до 30 ч. Излишек графита был удален с помощью раствора диодметана (CH₂I₂), затем порошки промывались в абсолютном этаноле и высушивались в вакууме. Электронная микроскопия показала, что поверхность частиц сплава покрыта пленкой из многослойного графена, образовавшейся в результате отшелушивания графеновых листов от графита. Очевидно, что этот метод может способствовать прогрессу в области механического синтеза ВЭС, особенно если удастся исключить вредную стадию отмывки в диодметане.

Для краткого сравнения разных методов получения ВЭС, их достоинства и недостатки представлены в виде таблицы (табл. 1).

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ВЭС

В настоящее время трудно оценить возможное количество различных химических составов ВЭС. Оценки, сделанные на основе количества возможных комбинаций из 5–20 разных атомов, дали фантастически большие величины, превышающие число атомов в нашей галактике [6, 9]. При этом высказывается предположение, что с увеличением числа элементов их взаимная растворимость возрастает, что увеличивает вероятность образования однофазных твердых растворов. Разумеется, число реально полученных и исследованных ВЭС составляет исчезающе малую долю от таких оценок. В недавнем обзоре [10] в результате тщательного анализа экспериментальных результатов, полученных вплоть до 2017 г., были рассмотрены 408 разных сплавов и соединений, в составе которых отмечено 37 разных элементов. Все они разделены на несколько семейств. Наибольшее и лучше всего изученное семейство – ВЭС на основе переходных *3d*-металлов Al, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti и V.

Второе семейство – ВЭС на основе тугоплавких металлов Cr, Hf, Mo, Nb, Ta, Ti, V, W, и Zr, в которое входит также Al. В третье семейство объединены легкие сплавы на основе Al, Be, Li, Mg, Sc, Si, Sn, Ti и Zn. Легко заметить, что некоторые элементы присутствуют в разных семействах, например, Ti и Al входят во все три основных семейства ВЭС. Четвертое семейство образует малочисленная пока группа ВЭС на основе переходных *4f*-металлов (редкоземельных элементов) Dy, Gd, Lu, Tb и Tm, а также Y. Сплавы на основе металлов Al, Cu, Mn, Ni, Sn и Zn дают начало новому, пятому семейству ВЭС – высокоэнтропийным бронзам и латуням [97, 98]. Наиболее “молодое” шестое семейство образуют Ag, Au, Co, Cr, Cu, Ni, Pd, Pt, Rh и Ru. Сплавы, в которых присутствуют 4 и более металлов из этого множества, могут обладать интересными каталитическими свойствами. Это семейство было заявлено в обзоре [10] со ссылкой на устную информацию от профессора Лоуса (Kevin J. Laws), однако соответствующих публикаций в научной литературе до настоящего времени не появилось. Отметим, что предложенные семейства ВЭС коррелируют с принятой в металлургии классификацией сплавов, с поправкой на высокую энтропию. Например, сплавы переходных *3d*-металлов, как правило, содержат в своей основе металлы группы железа, поэтому их можно условно назвать “высокоэнтропийными сталями”. Далее следуют “высокоэнтропийные жаропрочные сплавы”, “высокоэнтропийные легкие сплавы”, “высокоэнтропийные редкоземельные сплавы”, “высокоэнтропийные бронзы и латуни”, “высокоэнтропийные катализаторы”. Такая терминология не является общепризнанной, но, по-видимому, она могла бы облегчить навига-

цию по сложному лабиринту многокомпонентных сплавов.

К перечисленным семействам можно добавить появившиеся недавно “высокоэнтропийные металлические стекла”, например, $\text{Fe}_{26.7}\text{Co}_{26.7}\text{Ni}_{26.7}\text{Si}_9\text{B}_{11}$ [99] и TiZrHfCuNiBe [100], что еще раз подчеркивает отмеченную ранее связь ВЭС с аморфными металлическими сплавами. Эти материалы сначала получают электродуговым плавлением в виде слитка ВЭС, а затем снова плавят и расплав подвергают спиннингованию, т.е. быстрому охлаждению на вращающихся медных барабанах, в результате чего формируется аморфная лента (метод широко используется для изготовления металлических стекол). Конечный сплав состоит из кристаллических зерен размером около 15 нм, распределенных в аморфной матрице из металлического стекла [99]. Как известно, в состав металлических стекол часто входят такие элементы, как В, Р, Sb, Zn и другие металлоиды, которые повышают способность расплавов к образованию аморфных фаз при охлаждении. Поэтому следует особо отметить получение высокоэнтропийного стекла в чисто металлической системе Fe–Co–Zr–Mo–Cr, не содержащей металлоидов [101]. Высокоэнтропийные металлические стекла более устойчивы по сравнению с обычными металлическими стеклами за счет высокой конфигурационной энтропии, а также обладают улучшенными механическими и магнитными свойствами. Таким образом, можно считать эти материалы восьмым семейством ВЭС.

Разумеется, деление ВЭС на семейства в соответствии с химическим составом, как и всякая классификация сложных систем, является неполной. Существуют сплавы, в которых объединены металлы из разных семейств, поэтому они находятся вне предложенной классификации.

В заключение раздела рассмотрим новую и весьма перспективную группу многокомпонентных материалов, которая пока еще не нашла достаточного освещения в литературе. Это высокоэнтропийные соединения: нитриды, карбиды, бориды, силициды, оксиды. Иногда их относят к отдельному семейству ВЭС [10], но строго говоря, эти материалы являются не металлическими сплавами, а металлоподобными соединениями, в которых металлические связи между атомами металлов сосуществуют с ионно-ковалентными связями между атомами металла и неметалла. Пока получено сравнительно немного таких соединений, некоторые из них представлены в таблице (табл. 2).

Рентгеноструктурный анализ высокоэнтропийных нитридов, полученных в виде тонких пленок с помощью магнетронного и вакуумно-дугового напыления, выявил существование аморфной и искаженной ГЦК-структур [102–104]. Наблюдалась также фаза с ОЦК-структурой, которая была интерпретирована как многоэлементный сплав без

Таблица 2. Высокоэнтропийные соединения (керамические фазы)

Класс соединения	Химический состав	Вид материала	Метод получения	Источник
Нитриды	$(AlCrTaTiZr)N_x$	Пленка на Si-подложке	Магнетронное напыление	[86]
	$(Al_{1.5}CrNb_{0.5}Si_{0.5}Ti)N_x$	Пленка на Si-подложке	Магнетронное напыление	[87]
	$(TiZrNbHfTa)N$	Пленка на Si-подложке	Магнетронное напыление	[88]
	$(AlCrTaTiZrMo)N_x$	Пленка на Si-подложке	Магнетронное напыление	[102]
	$(AlCrTaTiZr)N_x$	Пленка на подложках SiO ₂ и нерж. сталь	Магнетронное напыление	[103]
	$(TiZrAlYNb)N$	Пленка на нерж. стали	Вакуумно-дуговое напыление	[104]
Оксиды	$(AlCrTaTiZr)O_x$	Пленка на Si-подложке	Магнетронное напыление	[89]
Карбиды	$(TiZrNbHfTa)C$	Пленка на Si-подложке	Магнетронное напыление	[88]
	$(HfTaZrNb)C$	Объемный материал	Механическое сплавление и ЭПС	[105–107]
	$(HfTaZrTi)C$	Объемный материал	Механическое сплавление и ЭПС	[106]
Бориды	$(Ti_{0.2}Hf_{0.2}Zr_{0.2}Nb_{0.2}Ta_{0.2})B_2$	Объемный материал	Боро/карботермическое восстановление оксидов и ЭПС	[108]
	$(Hf_{0.2}Mo_{0.2}Ta_{0.2}Nb_{0.2}Ti_{0.2})B_2$	Объемный материал	СВС плюс ЭПС	[109]
Алюмосилициды	$(Mo_{0.25}Nb_{0.25}Ta_{0.25}V_{0.25})$ $(Al_{0.5}Si_{0.5})_2$	Объемный материал	Высокотемпературный синтез из элементов	[110]

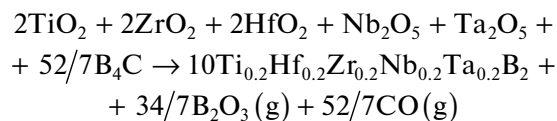
образования нитрида [104]. Вопрос о возможности получения высокоэнтропийных нитридов в виде объемных материалов пока остается открытым.

Объемные высокоэнтропийные карбиды были впервые получены из смеси бинарных карбидов HfC, TaC, ZrC, NbC (или TiC) [105, 106]. После обработки в планетарной мельнице (200 об./мин, 24 ч, в барабане из WC, с шарами из SiC) все карбиды сохраняли свою индивидуальность [106]. Но когда обработанная смесь была консолидирована методом ЭПС при температуре 2573 К, образовался однофазный материал (HfTaZrNb)C со структурой типа NaCl (пространственная группа $Fm-3m$). Таким образом, синтез многокомпонентного карбида произошел не в планетарной мельнице, а при высокотемпературном спекании. Кристаллическая структура материала была детально исследована методами высокоугловой кольцевой темнопольной сканирующей просвечивающей микроскопии (high-angle annular-dark-field scanning transmission electron microscopy, HAADF-STEM) [105]. Гомогенное распределение металлов на атомном уровне было подтверждено энергодисперсионным анализом высокого разрешения. Было показано, что атомы Hf, Nb, Ta и Zr равномерно распределены в узлах кристаллической решетки, без заметной сегрегации или агломерации.

Структурный тип NaCl, характерный для карбидов и нитридов переходных металлов, можно представить в виде двух вложенных друг в друга ГЦК подрешеток (рис. 6а). Металлическая под-

решетка многокомпонентного карбида или нитрида состоит из четырех или пяти разных типов металлических атомов, случайно расположенных в узлах этой подрешетки, т.е. похожа на структуру металлического ВЭС. Вторая подрешетка состоит из неметаллических атомов, диаметры которых примерно в два раза меньше диаметров металлических атомов (азот – 0.14 нм, углерод – 0.154 нм). Заметим, что на обычных дифракционных рентгенограммах видны только дифракционные пики от металлической подрешетки, так как отражательная способность легких неметаллических атомов весьма мала. Для исследования порядка и беспорядка в неметаллической подрешетке требуются более трудоемкие и сложные методы (например, дифракция нейтронов), поэтому данный вопрос мало изучен даже для бинарных карбидов. Тем не менее можно предположить возможность существования многокомпонентных карбонитридов, карбооксинитридов, и нестехиометрических соединений, в неметаллических подрешетках которых случайным образом чередуются атомы C, N, O и вакансии.

Высокоэнтропийный борид $(TiHfZrNbTa)B_2$ был получен путем отжига смесей оксидов с карбидом бора при 2073 К, с последующим спеканием (ЭПС) при 2323 К, в соответствии с реакциями [108]:



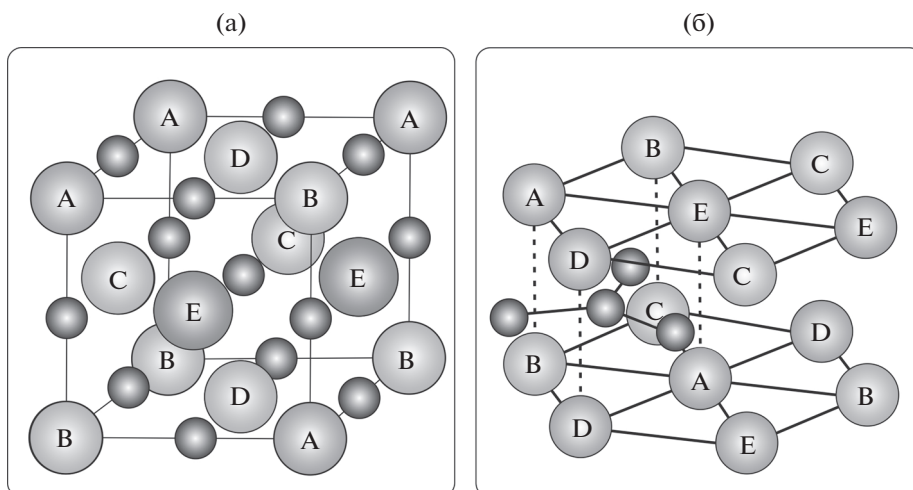
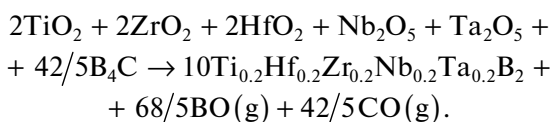
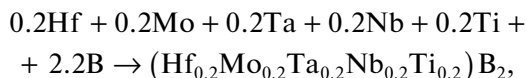


Рис. 6. Структура типа NaCl высокоэнтропийного карбида или нитрида (а) и структура типа AlB_2 высокоэнтропийного борида (б), содержащие 5 разных металлических атомов и один неметалл (маленькие темные шары).

и



Основная фаза – высокоэнтропийный борид – обладал структурой типа AlB_2 (пространственная группа $P6/mmm$), типичной для диборидов переходных металлов. Наряду с ним присутствовал твердый раствор, обогащенный HfB_2 и ZrB_2 , а также бинарный борид TiB_2 с таким же типом структуры. Синтез другого высокоэнтропийного диборида был проведен из элементов в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза по реакции



где небольшой избыток бора потребовался для удаления оксидных примесей, присутствующих в исходных порошках [109]. На стадии СВС глубина реагирования составила 96%, и образовались небольшие количества более простых диборидов. Во время последующей стадии консолидации с помощью ЭПС (2223 К, 20 мин, 20 МПа, вакуум) был получен однофазный высокоэнтропийный диборид с пористостью 7.5% и структурой типа AlB_2 . Интересно отметить, что металлическая подрешетка высокоэнтропийных диборидов является гексагональной, что редко встречается в высокоэнтропийных сплавах (рис. 6б).

Алюмосиликат $(Mo_{0.25}Nb_{0.25}Ta_{0.25}V_{0.25})(Al_{0.5}Si_{0.5})_2$ недавно был заявлен как новый класс высокоэнтропийных соединений, в котором случайное чередование атомов происходит раздельно в двух подрешетках [110]. Синтез осуществлялся путем нагрева смеси элементарных порошков до 1573 К и

выдержки при этой температуре в течение 30 мин. Результаты теоретических расчетов, произведенных в соответствие с теорией функционала плотности, и экспериментальные данные позволили утверждать, что это соединение имеет гексагональную структуру, состоящую из подрешетки катионов Mo, Nb, Ta и V, и подрешетки анионов, в которой чередуются атомы Si и Al. Межплоскостные расстояния были определены методом просвечивающей электронной микроскопии атомного разрешения как 0.432 нм и 0.342 нм для плоскостей $\{100\}$ и $\{101\}$ соответственно.

Подводя итог этого раздела, мы видим, что количество полученных к настоящему времени высокоэнтропийных сплавов и соединений уже весьма велико и быстро возрастает. Можно говорить о научно-технологической гонке, в которой побеждает тот, кто успевает первым получить еще не изученную комбинацию элементов в виде одной фазы, изучить ее структуру и свойства. Активно разрабатываются пути для ускорения поиска новых ВЭС. Один из них связан с развитием комбинаторных экспериментальных методов, таких как быстрое прототипирование сплавов, диффузия в мозаичных образцах, лазерные аддитивные технологии и соосаждение разных атомов на подложку одновременно из нескольких источников [111]. Несмотря на различие этих методов, они объединены общей идеей перебора комбинаций нескольких элементов для быстрого получения объемных материалов или пленок; этот путь можно охарактеризовать как путь проб и ошибок. Второй путь основывается на попытках предсказать составы ВЭС с помощью термодинамических расчетов, используя компьютерный пакет CALPHAD, разработанный для расчета диаграмм состояния [112–116]. Иногда термодинамические

расчеты сочетаются с экспериментальным приготовлением и тестированием материалов в соответствии с результатами расчетов, — такой подход был назван интегрированной расчетной инженерией материалов (integrated computational materials engineering, ICME) [113]. Как правило, с помощью термодинамических расчетов оценивают стабильность большого числа составов, из которых затем отбирают несколько наиболее перспективных для экспериментальных исследований. Например, из тысяч гипотетических составов легких ВЭС, рассчитанных с использованием CALPHAD, только один состав $Al_{35}Cr_{35}Mn_8Mo_5Ti_{17}$ был отобран для экспериментального исследования [115]. Для уменьшения объема вычислений и оптимизации поиска перспективных ВЭС, были предложены довольно сложные алгоритмы, включающие использование эмпирических данных для сокращения числа рассчитываемых составов, оценку сплавов с различной концентрацией элементов на основе данных об эквивалентном сплаве, использование термодинамических баз данных для бинарных систем [115]. Какими бы ни были методы расчета состава ВЭС и его приготовления, лимитирующей стадией, по-видимому, остается исследование фазового состава, микроструктуры, кристаллической структуры и свойств полученных пробных материалов. Вероятно, следует ожидать появления методов быстрого автоматизированного расчета, приготовления и анализа большого количества проб в ближайшем будущем, что может привести к дальнейшему существенному ускорению исследований в данной области.

СТАБИЛЬНОСТЬ ВЭС

Вопрос о стабильности или метастабильности высокоэнтропийных сплавов и соединений занимает центральное место в этой области науки о материалах (см. Введение). Однозначного ответа на него пока не получено. В данном разделе будут сначала проанализированы экспериментальные данные, полученные в ходе исследований ВЭС при повышенной температуре, а затем рассмотрены теоретические концепции стабильности этих материалов.

Более всего работ посвящено исследованию стабильности ВЭС, принадлежащих семейству переходных $3d$ -металлов $CoCrFeNiX$, где $X = Al, Ti, Cu, V$, или Mn , основой которых является неупорядоченный твердый раствор замещения с ГЦК структурой $CoCrFeNi$. В этом четырехкомпонентном сплаве размеры всех атомов настолько близки, что размерный критерий Юм-Розери заведомо выполняется (см. рис. 2), поэтому во многих работах этот сплав рассматривается как термически стабильный [27, 117–119]. Это предположение много раз находило поддержку в экспериментальных данных по высокотемператур-

ному отжигу материала. Например: в результате механического сплавления был получен сплав $CoCrFeNi$ с ГЦК-структурой и небольшим количеством ОЦК-фазы; после консолидации методом ЭПС (1173 К, 50 МПа, 5 мин) в сплаве осталась только основная ГЦК-фаза и образовались включения Cr_7C_3 и Cr_2O_3 ; основная ГЦК-фаза оставалась стабильной после термообработки в течение 600 ч (25 суток) при температуре 1173 К [120]. Тем не менее вскоре появились экспериментальные данные о термической нестабильности сплава $CoCrFeNi$, полученного методом дуговой плавки в аргоне [121]. Отжиг проводился при температуре 1073 К в течение 800 ч. Просвечивающая электронная микроскопия выявила выпадение из высокоэнтропийной матрицы продолговатых включений новой фазы в виде темных полос или бахромы (fringes), длиной до нескольких нанометров и шириной 0.1–0.2 нм. Эти включения имели ту же ГЦК-структуру, что и матрица, но с несколько иным параметром кристаллической ячейки: 0.355 нм у включений против 0.366 нм у матрицы. На основе этих данных утверждалось, что обнаружена нестабильность ВЭС $CoCrFeNi$, проявляющаяся после длительного отжига. Следует отметить, однако, что сосуществование двух очень близких ГЦК-фаз было установлено для этого сплава еще ранее, с помощью дифракции нейтронов, обычных и высокоэнергетичных рентгеновских лучей [122]. Различие в параметрах решетки составляло всего 0.0001 нм, но оно наблюдалось уже в сплавах в состоянии отливки и не изменялось после 3-х часового отжига при температуре 1373 К. Таким образом, не был выяснен вопрос: образуются ли две ГЦК-фазы в результате длительного старения однофазного метастабильного сплава (пересыщенного твердого раствора) или они формируются уже при кристаллизации расплава и в дальнейшем остаются стабильными. Возможен и промежуточный вариант — при кристаллизации образуются две фазы, очень близкие по составу и параметру решетки, а в процессе длительного отжига различия между ними возрастают. К сожалению, данные о локальном химическом составе этих фаз в работах [121, 122] не приводятся. Фазовые превращения $CoCrFeNi$ наблюдались также в процессе интенсивной деформации этого сплава при низких температурах, что дало основания авторам исследования назвать его метастабильным ВЭС [123]. После испытаний сплава на растяжение, в исходной ГЦК-структуре образовались области (прослойки) со структурой ГПУ. Как отмечалось ранее, ГПУ-структуры практически не наблюдались в ВЭС, за исключением отдельных систем редкоземельных элементов. Поэтому обнаруженные наноразмерные слои с ГПУ-структурой трудно принять как доказательство метастабильности исходной ГЦК-фазы: скорее сами эти слои являются метастабильной фазой, возник-

шей под действием интенсивной сдвиговой деформации и проскальзывания атомных слоев относительно друг друга. Заметим, что все рассмотренные выше исследования стабильности этого сплава проводились на литых образцах. В образцах, полученных механическим сплавлением и ЭПС, ГЦК-фаза сохраняет стабильность после 96-часового отжига в температурном интервале 1073–1373 К, но при этом в ней образуются включения карбида Cr_7C_3 . [124, 125]. Данные о более длительном отжиге, а также о стабильности этого сплава, полученного методами магнетронного напыления или СВС, в литературе отсутствуют. Таким образом, вопрос о стабильности четырехкомпонентной высокоэнтропийной фазы CoCrFeNi пока остается открытым.

Добавление пятого элемента к рассмотренному ядру из четырех металлов, как правило, приводит к возрастанию искажений кристаллической структуры, так как размеры пятого атома отличаются от очень близких друг к другу размеров атомов Co , Cr , Fe и Ni . Это должно снижать стабильность ВЭС при переходе от четырехкомпонентных к пятикомпонентным системам, в то время как энтропийный фактор, напротив, стабилизирует фазы при увеличении числа компонент.

Рассмотрим вначале экспериментальные данные по “классическому” сплаву Кантора CoCrFeNiMn . Так как диаметр атома Mn (0.274 нм) больше, чем диаметры других четырех элементов (0.248–0.250 нм), кристаллическая решетка ВЭС заметно искажена (рис. 4). Тем не менее, первые экспериментальные результаты свидетельствовали в пользу стабильности твердого раствора. Литой сплав CoCrFeNiMn оставался однофазным твердым раствором после отжига при 1273 К в течение 3-х дней [126], после гомогенизации при 1473 К в течение 24–48 ч [127], после интенсивной пластической деформации (холодная прокатка) и отжига при температурах от 923 К до 1273 К в течение 1 ч [32], после термической обработки при 1473 К в течение 2-х ч [42]. Тонкие исследования, проведенные с помощью метода дифракции нейтронов, не выявили каких-то аномально высоких искажений кристаллической решетки этого ВЭС по сравнению с обычными сплавами Ni-Cr или Ni-Co-Cr [42].

Только в последние годы появились работы, поставившие под сомнение стабильность сплава CoCrFeNiMn [33, 128–130]. Сначала было обнаружено, что после высокотемпературного растяжения (1073 К, скорость растяжения $2.56 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$) в материале образовались включения, обогащенные хромом [128]. Несколько новых наноразмерных фаз были обнаружены в литом сплаве, подвергнутом интенсивной пластической деформации кручением и отжигу при 723 К [33]. Уже после 5 мин отжига появились нановключения фаз на

основе NiMn и хрома, которые были обнаружены с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Доля этих фаз возрастала с увеличением времени отжига, а после 1 ч появилась также фаза FeCo . Категоричный вывод о том, что фаза CoCrFeNiMn не является термодинамически стабильной, был сделан на основании результатов отжига (старения) литого закаленного сплава при температуре 973 К в течение 125, 250, 500 и 1000 ч (после отжига образцы охлаждались в воде) [129]. С помощью просвечивающей электронной микроскопии и дифракции электронов во всех образцах были обнаружены включения ГЦК-фазы с параметром решетки 1.06 нм, что соответствовало структуре карбида M_{23}C_6 . Однако карбид, очевидно, мог образоваться только вследствие загрязнения системы углеродом, поэтому данный факт не является доказательством нестабильности чистого сплава. В образцах, отожженных в течение 500 и 1000 ч, обнаружены включения интерметаллической тетрагональной σ -фазы на основе хрома, содержащей также Mn , Fe и Co [129]. Весьма длительное старение, в течение 500 сут, было осуществлено в работе [130] для сплава Кантора, полученного электродуговым плавлением. Оказалось, что результаты сильно зависят от температуры старения. Образцы, состаренные при 1173 К, оставались однофазными после 500 сут. В образцах, состаренных при 973 К, образовались включения σ -фазы на основе хрома. В образцах, состаренных при 773 К, были обнаружены три вида включений: фаза NiMn со структурой $L1_0$, фаза FeCo со структурой $B2$ и фаза на основе Cr с ОЦК-структурой [32].

Анализ всех этих противоречивых, на первый взгляд, результатов привел к выводам о влиянии размера зерна и температуры на процессы выпадения вторичных фаз из высокоэнтропийной матрицы [131]. Было отмечено, что вторичные фазы очень медленно образуются в крупнозернистых сплавах и намного быстрее – в мелкозернистых, подвергнутых интенсивной пластической деформации. Это может быть связано с увеличением удельной площади границ зерен, по которым происходит диффузия, или с увеличением внутренней энергии вследствие интенсивной пластической деформации, что создает дополнительную движущую силу выпадения σ -фаз [131]. Также можно заметить, что многокомпонентный твердый раствор распадается только при относительно низких температурах старения (отжига), следовательно, он термодинамически стабилен при более высокой температуре.

Появилось довольно большое число исследований стабильности ВЭС в системе Co-Cr-Fe-Ni-Mn при соотношении компонентов, отличающемся от эквиатомного. Так как выпадение вторичных фаз на основе хрома приводит к уменьшению содержания этого металла в матрице ВЭС, ряд ра-

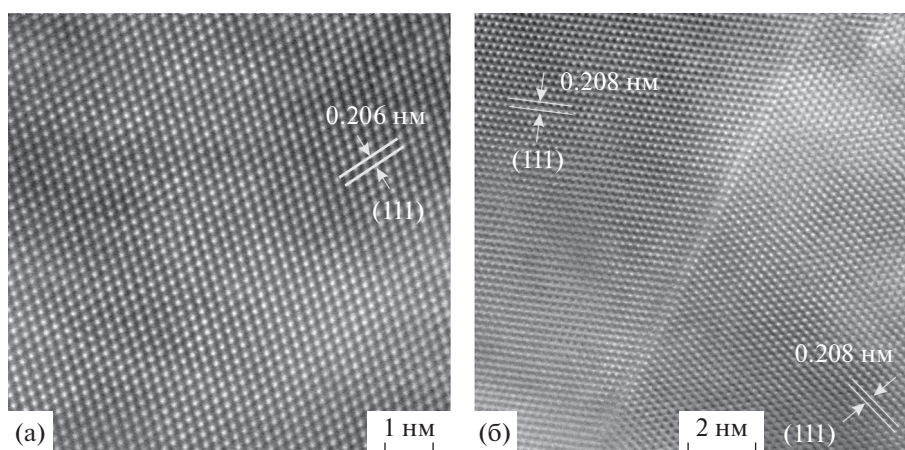


Рис. 7. Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения высокоэнтропийных матричных ГЦК фаз сплава CoCrFeNiMn , полученного механическим сплавлением и ЭПС: фаза с $a = 0.360$ нм (а) и фаза с $a = 0.356$ нм (б) [140].

бот посвящен исследованию составов, в которых общее содержание хрома увеличено за счет никеля, например, $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{26}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{14}\text{Mn}_{20}$ [131–134]. Эти составы показали повышенную склонность к выпадению σ -фаз. Исследования влияния Co показали, что этот металл стабилизирует многокомпонентную ГЦК-фазу [135]. Сплавы состава $\text{Co}_x\text{CrFeNiMn}$, в которых $x = 0, 0.5$ и 1.5 , подвергались длительному отжигу при температурах 773, 973 и 1173 К. После 1000 ч однофазным оставался только сплав с $x = 1.5$. Однако старение в течение 5000 ч при 773 К привело к тому, что и в этом сплаве образовались мелкие включения NiMn со структурой $L1_0$ и σ -фаза CrFe . Аналогичный режим отжига (773, 973 и 1173 К, 1000 ч) использовался при старении сплавов CoCrFeNi и $\text{CoCrFeNiMn}_{0.5}$ [136]. Оба сплава показали стабильность при всех температурах отжига, т.е. уменьшение концентрации или полное исключение Mn стабилизировало сплав (что вполне ожидаемо, учитывая соотношения размеров атомов). Несколько иные результаты были получены при отжиге сплава $\text{CoCrFeNi}_{2-x}\text{Mn}_x$, где $x = 0.25–1.5$ [137]. Сплавы оставались однофазными после 720 ч отжига при 1273 К, но отжиг при 1073 К привел к образованию обогащенной хромом ОЦК-фазы в сплавах с содержанием Mn 10–15 ат. % и σ -фазы в образцах с содержанием Mn 25–30 ат. %.

Так же, как и в базовом сплаве CoCrFeNi , выпадение включений в сплаве CoCrFeNiMn происходит намного быстрее, если он был подвергнут интенсивной пластической деформации. По данным малоуглового рассеяния синхротронного излучения, включения радиусом около 1.2 нм, образовавшиеся после холодной прокатки литого сплава, быстро растут в течение первых 30 мин отжига при 773 К и достигают насыщения через 60 мин [138]. Пластическая деформация приводит

также к двойникованию, усложнению доменной структуры сплава и, как результат, к появлению дополнительных дифракционных максимумов на электронограммах [139].

Стабильность сплава CoCrFeNiMn , полученного механическим сплавлением, менее изучена по сравнению с литым сплавом. В [140] исследовалась структура и температурная стабильность эквиатомного сплава Кантора, полученного механическим сплавлением в планетарной мельнице (90 мин, 694 об./мин) и консолидированного методом ЭПС (1073 К, 10 мин). Консолидированный сплав состоял из пятикомпонентной матрицы и двух-трех типов субмикронных и наноразмерных включений на основе Cr и Mn. Тщательное изучение матричной фазы показало, что она состоит из двух ГЦК-фаз с близкими параметрами ячеек: $a = 0.360$ нм и $a = 0.356$ нм (рис. 7).

При повышении температуры отжига от комнатной до 1273 К, доля фазы с меньшим параметром решетки увеличивается, а с большим параметром – уменьшается. Так как различить эти две фазы можно только прецизионными методами, а на обычных рентгеновских дифрактограммах пики этих фаз сливаются, то переход одной фазы в другую может проявляться как постепенное уменьшение параметра решетки при отжиге. Этот эффект проявился при ступенчатом нагреве образцов с одновременным рентгеноструктурным анализом (рис. 8).

Как видно из рисунка, температура быстро поднималась до значений 873, 1073 и 1273 К, при которых делались изотермические выдержки. Во время каждой выдержки последовательно снимали три дифрактограммы, по которым определяли постоянные решетки. Оказалось, что во время выдержки происходило постепенное уменьшение параметра решетки “ a ”, т.е. кристаллическая структура сжи-

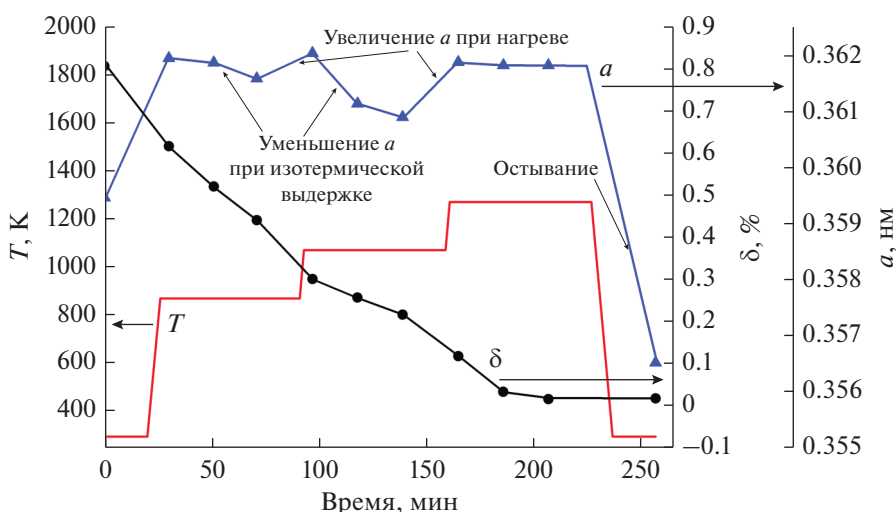


Рис. 8. Высокотемпературная рентгеновская дифрактометрия: эволюция высокоэнтропийной ГЦК фазы CoCrFeNiMn при ступенчатом нагреве [140]. T – температура, a – параметр кристаллической решетки, δ – искажения структуры.

малась (дифракционные пики смещались в сторону больших углов). При нагреве до следующей “ступеньки” происходило термическое расширение решетки, но затем процесс сжатия повторялся при более высокой температуре (рис. 8). Этот процесс достигал насыщения при 1273 К, когда сжатие почти прекращалось. При этом искажения кристаллической решетки δ , определенные методом Ритвельда, монотонно уменьшались, т.е. происходила релаксация структуры. Как замечено выше, сосуществование двух ГЦК-фаз с близкими параметрами ячейки было обнаружено ранее для базового сплава CoCrFeNi [121, 122]. Для литого CoCrFeNiMn также имеются данные о том, что параметр a , равный 0.3602 нм в состоянии отливки, уменьшался до $a = 0.3595$ нм после отжига при 1273 К в течение 24 ч [141]. При этом наиболее распространенным в литературе значением для литых сплавов, полученным еще в пионерской работе [2], является 0.359 нм, а наиболее точное измерение, произведенное методом нейтронографии с погрешностью менее 0.00001 нм, дало значение 0.3597 нм [42]. Для сплава, синтезированного в планетарной мельнице, ранее было получено $a = 0.3536 \pm 0.002$ нм [60].

Резюмируя экспериментальные результаты по стабильности сплава CoCrFeNiMn, можно сделать следующие предварительные выводы:

а) отжиг сплава при температуре 1073 К и ниже приводит к выпадению включений, обогащенных Cr и Mn, а также интерметаллидных σ -фаз;

б) избыток Cr и Mn в сплаве, а также его интенсивная пластическая деформация ускоряют образование вторичных фаз;

в) уменьшение содержания Mn и увеличение содержания Co стабилизируют ГЦК-фазу;

г) если отжиг происходит при температуре 1173 К, выпадение вторичных фаз не происходит в течение 500 сут;

д) несмотря на формирование включений вторичных фаз, основная матричная фаза остается пятикомпонентным твердым раствором с ГЦК структурой;

е) весьма вероятно существование двух высокоэнтропийных ГЦК-фаз, постоянные решетки которых различаются на 0.2–1.1%, причем фаза с более компактной упаковкой является более стабильной.

В системе Co–Cr–Fe–Ni–Al сравнительно быстрые структурные превращения и выпадение вторичных фаз наблюдаются как в литых сплавах, так и в полученных механическим сплавлением. По-видимому, это связано с тем, что атомы Al не только отличаются от других четырех компонентов диаметром (0.286 нм), но и образуют достаточно сильную химическую связь с переходными металлами группы железа. Утверждается, что структура высокоэнтропийной фазы литого CoCrFeNiAl_x определяется содержанием алюминия: при $x = 0–0.3$ наблюдается ГЦК-структура, при $x = 0.5–0.8$ – смесь фаз ГЦК+ОЦК, при $x = 0.9–3.0$ образуется ОЦК-фаза [142]. Для эквиатомного состава уже в состоянии отливки наблюдались следы упорядочения фазы ОЦК, что частично превращало ее в фазу B2 [143]. При нагреве сплава выше 873 К фаза ОЦК трансформируется в ГЦК, при этом образуются также σ -фаза и включения со структурой B2 (такой структурой обладают алюминиды CoAl, FeAl, NiAl) [142, 143]. Как отмечалось выше, литые ВЭС имеют дендритную микроструктуру (рис. 5), при этом образование σ -фазы наблюдалось (после 3 ч отжига при 1123 К) только в меж-

дендритных областях, но не внутри дендритов [143]. В материалах CoCrFeNiAl_x , полученных механическим сплавлением, наблюдаются в общем такие же зависимости структуры от содержания Al и температуры, как и в литых сплавах [22, 67, 144]. Например, эквиатомный CoCrFeNiAl , образовавшийся после 30 ч механического сплавления смеси элементарных металлических порошков в планетарной мельнице и имеющий однофазную ОЦК-структуру, при нагреве до 773–873 К начинает упорядочиваться, превращаясь в фазу *B2*, с одновременным выделением фаз $L1_2$ и σ -фазы [144]. После отжига при 1073 К в течение всего лишь одного часа, ОЦК твердый раствор практически полностью переходит в частично разупорядоченную фазу *B2*. Сравнительное исследование литых и полученных спеканием из элементарных порошков сплавов $\text{CoCr}_x\text{FeNiAl}$ ($x = 0, 0.5, 1.0$ и 1.5) выявило для обоих типов присутствие ГЦК, ОЦК, σ -фаз и еще трех типов включений, а расчеты электронной структуры материала по методу Корринги–Кона–Ростокера (Korringa–Kohn–Rostoker) показало, что многофазное состояние энергетически более выгодно, чем однофазное [145]. Как и для сплава Кантора (см. выше), для этого ВЭС отмечается сильное влияние пластической деформации и механических напряжений на кинетику фазовых превращений [146] и рекристаллизации [147].

Стабильность семейства ВЭС на основе тугоплавких металлов пока еще недостаточно изучена, но имеющиеся экспериментальные данные говорят в пользу метастабильности этих сплавов. Спинодальный распад исходной ОЦК фазы наблюдался в сплаве TiZrTaHf , полученном вакуумным дуговым плавлением с последующим горячим изостатическим прессованием (1773 К, 2 ч при давлении 150 МПа) после отжига при 873–1573 К в течение 2 ч [148]. В сплаве TiZrTaNb , полученном таким же методом, происходила сегрегация элементов с образованием областей, обогащенных TiZr или TaNb, а также наряду с основной ОЦК-фазой появлялись включения фаз со структурами ГЦК и ОЦТ (объемно-центрированная тетрагональная) [149]. Термическая стабильность пятикомпонентного ВЭС TiZrHfNbV исследовалась как теоретически, так и экспериментально [150, 151]. Термодинамический расчет (CALPHAD) предсказывает стабильность однофазного ОЦК-сплава эквиатомного состава TiZrHfNbV при температуре выше 1103 К, вплоть до температуры плавления около 1763 К [150]. Ниже этого диапазона стабильной должна быть смесь фаз ГЦК, ГПУ и кубической фазы Лавеса C15. Экспериментальная проверка, включающая отжиги при 873, 1073, 1273 и 1473 К от 1 до 48 ч, в основном подтвердила предсказания термодинамических расчетов. Различие состояло только в том, что вместо кубической C15 образовалась гексагональная фаза Лавеса C14. Полученный дуговым плавлением однофазный материал с ОЦК

структурой был охарактеризован как метастабильный при комнатной температуре, в котором вторичные фазы начинают формироваться при отжиге, когда температура превышает 873 К [150]. Полученный дуговым плавлением с десятью переплавами материал $\text{Ti}_{20}\text{Zr}_{30}\text{Hf}_{25}\text{Nb}_{15}\text{V}_{10}$ оказался, вопреки предсказаниям (основанным на критериях стабильности ВЭС), склонным к сильной сегрегации элементов с образованием двух разных фаз [151]. Сплав $\text{Ti}_{1.5}\text{Zr}_{1.0}\text{Hf}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}$ с ОЦК-структурой был получен дуговой плавкой с последующей рекристаллизацией при 1273 К в течение 3 ч [152]. Он оставался стабильным в течение двухнедельного отжига при 1173 К, но распался с образованием включений вторичных фаз, если температура отжига была 773–1073 К. Также дуговым плавлением и отжигом при 1273 К в течение 30 мин были получены однофазные ОЦК-сплавы состава $(\text{TiZrHfNb})_{100-x}\text{Al}_x$, где x равнялся 0, 3, 5, 7, 10 и 12 ат. % [153]. После старения при 873 К в течение 100 ч сплавы с $x < 7$ ат. % остались однофазными, а в сплавах с $x \geq 7$ ат. % выпали включения гексагональной фазы, обогащенной Al и Zr. Наконец, однофазный ОЦК-материал TiNbTaVMo был получен механосплавлением в планетарной мельнице (350 об./мин, до 40 ч) и проявил, по утверждению авторов, “превосходную термическую стабильность” в диапазоне 1073–1473 К [154]. Нельзя не отметить, однако, что продолжительность этого отжига составляла всего 5–10 мин, а температурный интервал соответствовал области стабильности ВЭС, поэтому вывод о стабильности данного сплава вряд ли можно считать обоснованным.

Наряду с исследованием стабильности основных семейств ВЭС, имеется довольно большое число свежих публикаций, в которых экспериментально изучалась стабильность разнородных сплавов, в том числе объединяющих металлы из разных семейств и шестикомпонентных. Детальное рассмотрение каждой такой работы заняло бы слишком много места, поэтому в табл. 3 представлены только основные факты, касающиеся трансформации фаз при отжиге. Те ВЭС, которые сохраняли свой фазовый состав после отжига, хотя бы приблизительно или в ограниченном температурном диапазоне, выделены жирным шрифтом. Несмотря на приблизительность этих данных (многие детали пришлось отбросить), их анализ показывает, что большинство современных ВЭС многофазны, а после отжига в них появляются дополнительные включения вторичных фаз. Видимо, поэтому определение “метастабильные” все чаще встречается в публикациях по ВЭС ([6, 121, 123, 148, 149] и др.). С практической точки зрения это не рассматривается как недостаток, так как многие включения способствуют дисперсионному упрочнению материала (однозначно нежелательными считаются лишь σ -фазы, охрупчивающие

Таблица 3. Термическая стабильность фазового состава некоторых ВЭС

Сплав	М*	Исходные фазы	Условия отжига	Фазы после отжига	Ист.
Пятикомпонентные сплавы					
CoCrFeNiNb _{0.15–0.45}	ЭД	ГЦК + фазы Лавеса	773 и 1073 К, 12 ч	Увелич. Фазы Лавеса	[155]
CoCrFeNiNb _{0.45}	ИП	ГЦК + C14 Лавес**	873–1373 К, 4 ч	ГЦК + C14: стабилен	[156]
CrFeMnTiAl _{1.5}	ЭД	ОЦК + L ₂₁ + C14	1073–1473 К, 168 ч; 1273 К – 504 ч	Изменяется кол-во L ₂₁ , зависит от T	[157]
CoFeNiMnAl	ЭД	B2	1323 К, 50 ч	B2 + ГЦК	[158]
CoFeNiMnCu	ЭД	Две ГЦК фазы	1273 К, 24 ч	Одна ГЦК (стаб.?)	[159]
AlCoCuNiZn	МС	ГЦК(β)	673–1273 К, 48 ч	ГЦК(γ) + L ₁₂ (α)	[160]
AlNbTiVCr _x	ЭД	B2(+Cr ₂ Nb C14, если x ≥ 1)	1073–1273 К, 100 ч	Nb ₂ Al σ-фаза, уве-личение доли C14	[161]
AlNbTiVZr _x	ЭД	B2 + Zr ₅ Al ₃ + C14	1073–1273 К, 100 ч	Почти стабилен	[161]
(CoFeNiMo) ₉₀ Al ₁₀	ЭД	L ₁₂ + μ(Rm3m)	1173 К до 100 ч	Нано-CoMo (?)	[162]
(CoFeNiMo) ₉₀ Cr ₁₀	ЭД	ГЦК + μ + σ-фазы	1173 К до 100 ч	Слои, включения	[162]
Шестикомпонентные сплавы					
CoCrFeNiCuAl _{0.5}	ЭД	ГЦК + L ₁₂ (следы)	773 К, 1 ч	Увеличение доли L ₁₂	[163]
CrFeMnAlCuW	МС	ОЦК + B2 + σ + FeMn	ДСК*** до 1273 К	Распад σ, плавл. B2	[164]
CoCrFeNiMnAl	МС	ОЦК	ДСК до 1373 К	Стабилен до 773 К, затем Ni ₃ Al + Mn ₃ Co ₇	[165]
CoCrFeNiMnTi _{0.1}	ЭД	ГЦК	773–1173 К, 1 ч	T < 973 К: включения; T > 973 К: стабилен	[166]
(CoCrFeNi) ₉₄ Ti ₂ Al ₄	ЭД	ГЦК + L ₁₂	1023–1098 К, 1022 ч	Фазы стабильны	[167]
CoCr _{0.6} Fe _x Ni _w Nb _y Al _z	ЭД	Многофазный	1073–1373 К, 100 ч	Многофазный	[168]
Al _{0.5} NbTa _{0.8} Ti _{1.5} V _{0.2} Zr	ЭД		873–1473 К до 120 ч	T < 1273 К: втор. фазы	[169]
ZrTiHfCuNiFe	ЭД	ОЦК + B2			
	ЭД	B2	773–1123 К, 1000 ч	T < 873 К: стабилен T > 1023 К: включения	[170]
CoCrFeNiTiAl	МС	ОЦК	ДСК до 1373 К	Стабилен до 873 К; 1273 К: переход в B2	[171]

* Методы получения: ЭД – электродуговое плавление; ИП – индукционное плавление; МС – механическое сплавление с консолидацией методом ЭПС.

** По-видимому, фаза Лавеса в этих сплавах имеет состав Fe₂Nb.

*** ДСК – линейный нагрев в дифференциальном сканирующем калориметре.

сплав). Тем не менее резонно рассмотреть вопрос: нет ли противоречия между этими данными и фундаментальной теоретической концепцией ВЭС, согласно которой высокоэнтропийные фазы должны быть устойчивы за счет повышенной конфигурационной энтропии?

Сегодня можно выделить четыре основных подхода к решению фундаментальных вопросов стабильности ВЭС.

Первый подход можно назвать полуэмпирическим. Он состоит в поиске закономерностей среди большого количества экспериментальных данных и формулировке критериев стабильности. Например, с помощью такого анализа данных по

термической обработке ВЭС был сделан вывод, что одна лишь высокая конфигурационная энтропия недостаточна для подавления образования интерметаллидных фаз, особенно при низких температурах [172]. Отмечается, что энтальпийный критерий образования неупорядоченного твердого раствора (см. неравенство (5)) не выполняется вследствие высокой отрицательной энтальпии образования многих интерметаллидов. Распад однофазного твердого раствора происходит также, если параметр искажения кристаллической решетки, который определяется как относительное отклонение параметра решетки сплава от параметра решетки чистого металла, превышает критическое значение 0.018 [173].

Выявлена зависимость структуры твердых растворов от концентрации валентных электронов (VEC): ГЦК-фаза стабильна при $VEC \geq 8$, а ОЦК – при $VEC \leq 6.87$ [117].

Важная роль VEC в предсказании стабильности твердых растворов с кубическими структурами была подтверждена экспериментами с диффузионными парами [174]. Анализ большого массива экспериментальных данных привел к формулировке комплексных условий стабильности, включающих размерный фактор δ (см. уравнение (3)), энтальпию и энтропию смешения [117]. Были предложены критерии: твердый раствор стабилен, если одновременно выполняются условия $-22 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 7$ кДж/моль, $0 \leq \delta \leq 8.5\%$ и $11 \leq \Delta S_{\text{mix}} \leq 19.5$ Дж/моль К; если же $-49 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq -5.5$ кДж/моль, $\delta \geq 9\%$ и $7 \leq \Delta S_{\text{mix}} \leq 16$ Дж/моль К, то образуется аморфное металлическое стекло [118]. Был сделан вывод, что наиболее существенное влияние имеет размерный фактор и связанные с ним искажения кристаллической решетки. К похожему выводу привел анализ экспериментальных данных с использованием геометрической модели упаковки атомов, согласно которой переход от однофазного твердого раствора к многофазному материалу происходит, когда среднеквадратичное значение δ достигает 5% (при $\delta \geq 10\%$ образуется аморфная фаза) [175]. Два новых критерия, отражающие дисперсии межатомных расстояний и модуля объемной деформации, были предложены дополнительно к уже имеющимся при анализе сотен разных составов ВЭС [176].

Двумерные диаграммы, на которых данные о структуре ВЭС были представлены в зависимости от сочетания разных пар критериев (как старых, так и новых), показали четкое разделение областей ГЦК- и ОЦК-структур. Пожалуй, наиболее ярким выражением полуэмпирического подхода стала работа [177], в которой с использованием специально созданной компьютерной программы был проведен скрининг 186 миллионов (!) составов для 4-х, 5-ти и 6-ти элементных сплавов и предсказано существование около 1900 новых эквивалентных однофазных ВЭС. Большое число критериев стабильности и огромные массивы обрабатываемых данных полезны для разработки конкретных материалов, но они не способствуют выявлению наиболее общих, фундаментальных закономерностей, обладающих простым физическим смыслом. Поэтому продолжается поиск более простых и общих правил отбора стабильных фаз. В частности, был сконструирован обобщенный параметр

$$\phi = \frac{S_C - S_H}{|S_E|}, \quad (13)$$

где S_C – энтропия смешения идеального раствора в соответствии с формулой Больцмана (11), $S_H = |H_a|/T_m$, H_a и T_m – энтальпия и средняя температу-

ра плавления сплава, S_E – разница между энтропией реального и идеального твердого раствора, связанная с разными размерами составляющих его атомов [178, 179]. Функции H_a и S_E имеют отрицательные значения, поэтому в (13) вошли их модули. На основе сравнения с экспериментальными данными утверждалось, что параметр (13) однозначно определяет стабильность: при $\phi > 20$ образуются однофазные ВЭС, при $\phi < 20$ – многофазные [179]. Анализ множества предложенных в литературе параметров показал взаимозависимость некоторых из них и привел к выводу, что для предсказания стабильности достаточно трех простых критериев: критерия высокой энтропии (неравенство (9)), обобщенного критерия (13) и размерного критерия δ (уравнение (3)) [180]. Заметим, что разработанные до настоящего времени критерии стабильности ВЭС, основанные на конфигурационной составляющей энтропии, не учитывают других ее составляющих: колебательной, магнитной. Между тем уже получены экспериментальные подтверждения аномально высокой колебательной энтропии ВЭС [181]. По-видимому, поиски наиболее надежных и ясных критериев стабильности еще не закончены, и следует ожидать новых полуэмпирических моделей.

Второй подход к решению проблемы стабильности ВЭС основан на квантовомеханических расчетах кристаллической и электронной структуры сплавов, исходящих из так называемых первых принципов (законов сохранения, уравнения Шрёдингера). В быстро развивающейся области компьютерного дизайна материалов создано множество программных пакетов, коммерческих или общедоступных, для таких расчетов. Расчеты ВЭС проводились с помощью программ CASTEP (Cambridge Sequential Total Energy Package) [182] и VASP (Vienna *Ab initio* Simulation Package) [183, 184]. Используется также основанный на теории функционала плотности метод точных МТ-орбиталей ЕМТО (Exact Muffin-Tin Orbital) [185, 186]. Недавно был опубликован обзор, посвященный данному подходу в исследовании ВЭС, в котором рассмотрены результаты “первопринципных” исследований, полученных вплоть до середины 2018 г. [187]. Помимо стабильности, рассчитывались упругие константы, магнитные характеристики, локальные искажения структуры, – всего было рассмотрено более 500 комбинаций состава и свойств. Большинство работ посвящены компьютерному дизайну материалов с конкретным составом и предсказанными свойствами, что показывает огромный потенциал данного подхода для разработки новых материалов, но, на наш взгляд, все же не дает ответа на фундаментальный вопрос о стабильности ВЭС.

Компьютерное моделирование процессов в ВЭС, включающее методы молекулярной динамики (MDS) и Монте-Карло, составляет третий под-

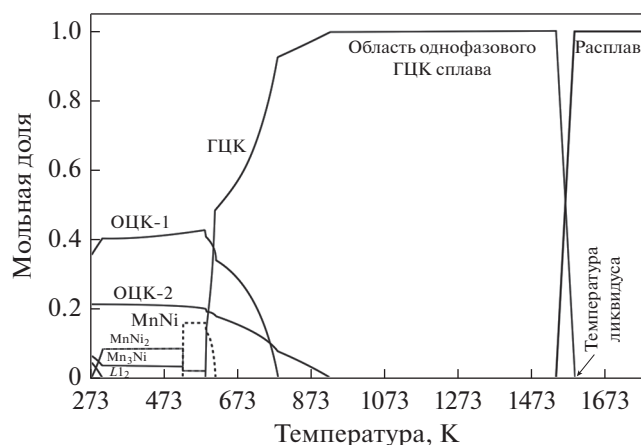


Рис. 9. Термодинамический расчет фазового состава для системы Co–Cr–Fe–Ni–Mn [195].

ход, развитие которого еще только начинается. Получены первые результаты о локальной атомной структуре [188], эволюции микроструктуры [189] и кристаллической структуры [190] ВЭС. Эти расчеты проводятся на основании классических (не квантовых) законов межатомных взаимодействий, потенциалы для которых разрабатываются с учетом экспериментально измеренных констант вещества. Метод MDS доказал свою эффективность, в частности, при исследовании аморфно-кристаллических трансформаций в металлических стеклах [85, 191, 192]. Он позволяет виртуально создать (смоделировать) любую упаковку атомов и наблюдать за ее эволюцией под действием внутренних сил, практически в любых температурных условиях. Однако для моделирования систем из миллионов атомов требуются большие вычислительные мощности, поэтому реальное моделирование процессов в ВЭС возможно пока для коротких интервалов времени.

Четвертый из рассматриваемых подходов можно было бы назвать первым по значимости, так как это термодинамические расчеты. Какие бы критерии и методы ни использовались, в конечном итоге стабильность любой системы означает абсолютный минимум свободной энергии. Основанная на этом принципе программа CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams) все чаще используется в исследованиях ВЭС. Как правило, результаты представляются в виде зависимостей равновесного фазового состава от температуры [193–195]. Можно заметить, что во многих случаях однофазный твердый раствор образуется в температурном интервале, близком к температуре плавления, а при дальнейшем понижении температуры в равновесии находится смесь разных фаз (рис. 9). Эти результаты согласуются с экспериментальными данными по отжигу и старению ВЭС, согласно которым однофазные твердые растворы сохраняют стабильность

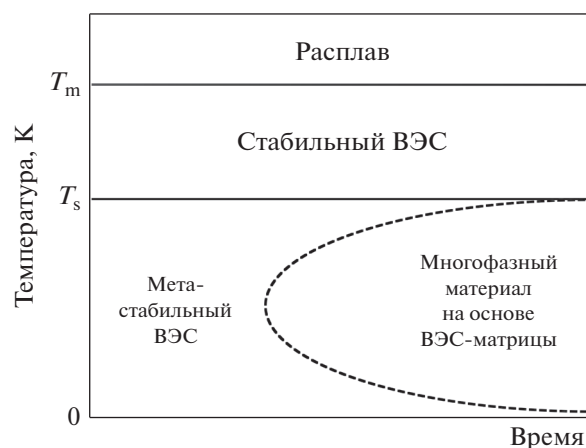


Рис. 10. Гипотетическая диаграмма Время–Температура–Превращение (ТТТ-диаграмма) для ВЭС.

при высоких температурах и распадаются при умеренных или низких температурах старения.

Сопоставляя все рассмотренные выше экспериментальные и теоретические результаты, мы приходим к выводу, что такая закономерность носит фундаментальный характер. Действительно, уменьшение энергии системы за счет энтальпии смешения, согласно (9), равно $T\Delta S$, т.е. пропорционально абсолютной температуре. Следовательно, должна существовать отличная от нуля температура T_s , ниже которой энтропийный эффект (9) не может стабилизировать многокомпонентный разупорядоченный твердый раствор. Если T_s меньше или равна комнатной температуре, ВЭС стабилен в нормальных условиях или при низких температурах. Если же T_s находится в области высоких температур, распад твердого раствора возможен при отжиге. Чем ниже T_s , тем медленнее диффузионные процессы, тем более длительная выдержка необходима для выявления метастабильности однофазного ВЭС. Эту концепцию можно представить в виде диаграммы Время–Температура–Превращение (рис. 10).

Заметим, что ТТТ-диаграммы широко используются в теории аморфных сплавов [196], и появились первые работы по их применению для ВЭС [197]. Разумеется, предложенная здесь ТТТ-диаграмма (рис. 10) требует проверки и уточнения, но, на наш взгляд, она адекватно отражает всю совокупность имеющихся на сегодня данных о стабильности и метастабильности ВЭС.

Исследование стабильности высокоэнтропийных соединений (нитридов, карбидов, боридов, оксидов) еще только начинается. Как правило, добавление относительно небольших количеств углерода [198, 199], бора [200, 201], а также кремния и бора [202] в металлические ВЭС приводит к формированию многофазных структур с включе-

Таблица 4. Механические свойства ВЭС при низких температурах

Состав	T , К	σ , МПа	ϵ , %	Источн.
$\text{Co}_{20}\text{Cr}_{10}\text{Fe}_{45}\text{Ni}_{15}\text{V}_{10}$	77	1000	60	[218]
$\text{Co}_{30}\text{Cr}_{10}\text{Fe}_{45}\text{Ni}_5\text{V}_{10}$	77	1500	50	[219]
$\text{Co}_{30}\text{Cr}_{10}\text{Fe}_{50}\text{V}_{10}$	77	2000	71	[220]
$\text{CoCrFeNiAl}_{0,3}$	77	1355	66.5	[221]
CoCrFeNiMn	77	~1400	50	[222]
CoCrFeNiMn	203	~1000	45	[222]

σ – предел прочности на растяжение (макс.); ϵ – деформация при разрушении.

ниями соответствующих соединений. Но является ли стабильной высокоэнтропийная керамика, состоящая только из таких соединений? В недавнем обзоре [203] показано, что высокотемпературные оксиды, нитриды и бориды обладают высокой термической стабильностью, зачастую превышающей стабильность бинарных соединений. Расчеты в рамках теории функционала плотности показали, что эквиатомный карбид (TiZrHfNbTa)C стабилен благодаря сильной химической связи металлов с углеродом [204]. Вероятно, потребуется уточнение понятия стабильности для высокоэнтропийных соединений: идет ли речь о стабильности химической связи металл–неметалл или о стабильности разупорядоченной металлической подрешетки. В первом случае стабильность не вызывает сомнений, во втором – данных пока нет.

СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ВЭС

Свойства ВЭС и перспективы их применения рассмотрены во многих обзорах [8, 10, 11, 205, 206]. Наиболее подробный разбор и анализ свойств был сделан в свежих монографиях [207, 208]. Объем имеющихся данных очень обширный, так как практически в каждой из тысяч опубликованных работ определялось то или иное свойство материала или набор свойств. В данном разделе представлены в краткой форме лишь основные тенденции и некоторые новые результаты, полученные за последние 2–3 года.

Механические свойства ВЭС при комнатной температуре изучены довольно хорошо, особенно для систем $3d$ -переходных металлов. Для использования материалов в качестве конструктивных имеет значение сочетание высокого предела текучести (до ~1500–1700 МПа) с твердостью (до ~600 НВ): по совокупности этих свойств ВЭС превосходят обычные никелевые и титановые сплавы, нержавеющей стали, и соответствуют металлическим стеклам [208]. Показана очень высокая усталостная прочность литого сплава $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{15}\text{Fe}_{38,5}\text{Mn}_{20}\text{Cu}_{1,5}\text{Si}_5$ [209]. Хорошие механические свойства присущи не только литым ВЭС, но сплавам, полученным другими способами.

Синтезированный методом интенсивной пластической деформации кручением под давлением сплав Кантора CoCrFeNiMn показал рекордную для этих сплавов твердость 6.7 ГПа (возможно, благодаря нанокристаллической структуре и включениям оксида хрома) [71]. Так как при механосинтезе в планетарных мельницах получают ВЭС в виде порошка, механические свойства этих материалов существенно зависят от метода и режима консолидации [63, 64, 210]. Например, при постепенном увеличении температуры спекания от 973 до 1273 К предел текучести при сжатии уменьшается от 1682 до 774 МПа, предельная деформация разрушения увеличивается при этом от 4.4 до 38.2%, а твердость проходит через максимум 472 НВ при температуре спекания 1073 К [210]. В последние годы активно разрабатываются ВЭС, консолидированные по аддитивной технологии селективного лазерного плавления (СЛП). Исходные порошки для СЛП требуемой округлой формы получают газовой атомизацией [211, 212] или размолом с последующей плазменной сфероидизацией [213] литых ВЭС. Полученные методом СЛП материалы сочетают хорошую прочность (около 1000 МПа при растяжении) с высокой пластичностью (предельная деформация разрушения ~10–30%) [214–216]. Микротвердость СЛП – сплава CoCrFeNiAl составила 632.8 НВ [217].

Одной из самых привлекательных особенностей ВЭС является высокая прочность и пластичность при пониженных и даже криогенных температурах [207, 208]. Некоторые результаты представлены в табл. 4. Сообщается также о высокой вязкости разрушения ВЭС при низких температурах, например, 232 МПа $\text{m}^{1/2}$ при 77 К [218]. Совокупность этих свойств делает ВЭС весьма перспективными материалами для использования в условиях Арктики.

Высокотемпературные механические свойства ВЭС изучены в меньшей степени. Высокий удельный вес и хрупкость ВЭС на основе тугоплавких металлов указывается как основное препятствие для их использования в аэрокосмической технике, тогда как ВЭС с низким удельным весом не обладают достаточной прочностью при

высоких температурах [223]. В то же время тугоплавкие ВЭС обладают хорошими механическими свойствами при комнатной температуре: пределом текучести 930–1575 МПа, твердостью 335–705 HV, деформацией при разрушении ~30% [224]. Испытания на сжатие сплава CoCrFeNiMn, которые проводились в диапазоне температур 1023–1323 К при скорости деформации $0.001–10\text{ с}^{-1}$, показали, что механизм деформации такой же, как в чистых металлах с ГЦК-структурой [225].

Теория механических свойств ВЭС активно развивается, но пока представлена отдельными работами. На основе стохастических моделей структуры был сделан вывод, что именно случайное расположение разных атомов в узлах кристаллической решетки приводит к высокой прочности ВЭС, превосходящей прочность всех составляющих его металлов [226]. Модели упрочнения твердого раствора также были применены для объяснения механических свойств ВЭС [227]. С помощью молекулярно-динамического моделирования исследовались особенности пластической деформации ВЭС при высоких скоростях нагружения [228]. Вероятно, наиболее общим выводом на сегодняшний день можно считать то, что механические свойства определяются особенностями движения дислокаций и формирования двойниковых структур (что, впрочем, справедливо не только для ВЭС). Например, на основе экспериментальных данных и расчетов по теории функционала плотности утверждается, что в сплаве CoCrNi формируется трехмерная иерархическая сетка двойников, которая представляет барьер для движения дислокаций и способствует высокой прочности и твердости, но одновременно создает множество других путей для движения дислокаций, обеспечивая высокую пластичность [229]. Нанодвойникование указывается как причина высокой прочности и пластичности CoCrNi при комнатной и криогенной температуре, превышающих свойства сплава Кантора CoCrFeNiMn [230]. Теоретические результаты проверяются электронно-микроскопическими исследованиями дислокационной структуры, а также внутренней структуры отдельных дислокаций и двойников [231, 232], включая наблюдения *in situ* в процессе деформации [233]. Учитывая скорость накопления теоретических и экспериментальных результатов, можно ожидать создания теории прочности и пластичности ВЭС в ближайшие годы.

Исследования магнитных свойств, проводимые для ВЭС на основе ферромагнитных металлов, показывают перспективность разработки магнитных материалов на их основе [234, 235], причем магнитными свойствами можно управлять с помощью легирования [236], варьирования стехиометрии и отжига [237]. Получены парамагнитные ВЭС Cu-CrFeTiNi с небольшой долей ферромагнитной фазы [238]. Значительный интерес представляют ВЭС на основе редкоземельных элементов и металла

группы железа, например, GdTbDyAlM (M = Fe, Co, Ni), в которых обнаружен магнитокалорический эффект [208]. Они могут быть использованы для создания новых типов охладителей и получения низких температур.

Нельзя не упомянуть появление высокоэнтропийных **сверхпроводников** [239, 240]. Пока их характеристики (критическая температура $T_C = 5–7\text{ К}$, нижнее критическое магнитное поле 33 мТ, верхнее 8.88 Т) далеки от рекордных, но продолжающиеся исследования приводят к интересным результатам, например, созданию тугоплавкого ВЭС $\text{Re}_{0.56}\text{Nb}_{0.11}\text{Ti}_{0.11}\text{Zr}_{0.11}\text{Hf}_{0.11}$ с ГЦК-структурой и критической температурой 4.4 К (объемный сверхпроводник второго типа) [241]. Появились сообщения о разработке более сложных сверхпроводящих составов на основе ВЭС, таких как $\text{La}_{0.3}\text{Ce}_{0.3}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.1}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ ($T_C = 3.4\text{ К}$), $\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ ($T_C = 4.3\text{ К}$), $\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.1}\text{Pr}_{0.3}\text{Nd}_{0.3}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ ($T_C = 4.7\text{ К}$), $\text{La}_{0.1}\text{Ce}_{0.1}\text{Pr}_{0.2}\text{Nd}_{0.3}\text{Sm}_{0.3}\text{O}_{0.5}\text{F}_{0.5}\text{BiS}_2$ ($T_C = 4.9\text{ К}$) [242].

Исследуются и другие свойства ВЭС: трибологические, транспортные (диффузия, электро- и теплопроводность), стойкость к коррозии и т.д. Суммирование основных результатов было выполнено в недавних обзорах и монографиях [8, 10, 207, 208]. Несмотря на то, что началось коммерческое производство литых ВЭС, эти сплавы пока применяются в исследованиях и разработках. В литературе представлены экспериментальные образцы изделий, но не было сообщений о крупномасштабном промышленном внедрении ВЭС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ фундаментальных основ создания высокоэнтропийных сплавов и соединений, а также новейших результатов, полученных в основном за период 2017–2020 гг., позволяет сделать следующие выводы.

Идея создания многокомпонентных сплавов и соединений с равными или сопоставимыми концентрациями всех компонентов заняла одно из центральных мест в современной науке о материалах. Разрабатываются практически все типы таких сплавов (конструкционные, крио- и жаропрочные, коррозионностойкие, с особыми магнитными и электрическими свойствами), а также соединений (карбиды, нитриды, оксиды, бориды, силициды). В большинстве случаев удается получить однофазный высокоэнтропийный материал или же многофазный материал, состоящий из многокомпонентной матрицы и включений, которые могут приводить к дисперсному упрочнению.

Быстро множатся и совершенствуются методы получения ВЭС. Наряду с преобладающими пока методами кристаллизации из расплавов, развивается механическое сплавление в планетарных

мельницах в сочетании с электроискровым плазменным спеканием, а также синтез в режиме горения (СВС). Для получения тонких пленок и покрытий ВЭС успешно используется магнетронное напыление из многокомпонентных или мозаичных мишеней.

Важнейшим вопросом для дальнейшего развития и применения ВЭС является вопрос их стабильности. На него пока еще не получено окончательного ответа: в одних работах ВЭС рассматриваются как стабильные, в других — как метастабильные фазы. Наиболее вероятной нам представляется гипотеза о существовании зоны (полосы) стабильности, верхняя граница которой совпадает с температурой кристаллизации, а нижняя соответствует температуре, при которой сплав становится метастабильным вследствие уменьшения энтропийного вклада в энергию Гиббса (рис. 10). Так как диффузионные процессы при невысоких температурах происходят очень медленно, ВЭС могут работать в метастабильном состоянии длительное время, подобно традиционным конструкционным стареющим сплавам.

Пока еще нет оснований говорить о том, что ВЭС заменяют традиционные сплавы в каких-либо отраслях промышленности. С наибольшей вероятностью первые масштабные внедрения могут произойти в области конструкционных сплавов для работы при пониженных температурах и в области магнитомягких сплавов. Очевидно, что использование ВЭС не ограничится этими областями, а будет расширяться по мере разработки новых составов и исследования их свойств. Все имеющиеся на сегодня данные и тенденции говорят о том, что бурное развитие этого класса материалов продолжится в течение ближайших лет и, возможно, десятилетий.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-13-50255 “Экспансия”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.J., Gan J.-Y., Chin T.-S., Shun T.-T., Tsau C.-H., Chang S.-Y.* Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel design concepts and outcomes // *Adv. Eng. Mater.* 2004. V. 6. № 5. P. 299–303.
2. *Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B.* Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // *Mater. Sci. Eng. A* 2004. V. 375–377. P. 213–218.
3. *Yeh J.-W., Chen S.-K., Gan J.-Y., Lin S.-J., Chin T.-S., Shun T.-T., Tsau C.-H., Chang S.-Y.* Formation of simple crystal structures in Cu–Co–Ni–Cr–Al–Fe–Ti–V alloys with multiprincipal metallic elements // *Mater. Trans. A*. 2004. V. 35A. P. 2533–2536.
4. *Yeh J.-W., Chen Y.-L., Lin S.-J., Chen S.-K.* // High-entropy alloys—a new era of exploration. *Mater. Sci. Forum.* 2007. V. 560. P. 1–9.
5. *Miracle D.B.* High entropy alloys as a bold step forward in alloy development // *Nature Communications.* 2019. V. 10. P. 1805.
6. *Cantor B.* Stable and metastable multicomponent alloys // *Ann. Chim. Sci. Mat.* 2007. V. 32. № 3. P. 245–256.
7. *Khan M.M., Nemati A., Rahman Z.U., Shah U.H., Asgar H., Haider W.* Recent advancements in bulk metallic glasses and their applications: a review // *Critical Rev. Solid State Mater. Sci.* 2018. V. 43. № 3. P. 233–268.
8. *Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P.* Microstructures and properties of high-entropy alloys // *Progress in Mater. Sci.* 2014. V. 61. P. 1–93.
9. *Cantor B.* Multicomponent and high entropy alloys // *Entropy.* 2014. V. 16. H. 4749–4768.
10. *Miracle D.B., Senkov O.N.* A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Mater.* 2017. V. 122. P. 448–511.
11. *Zhang W., Liaw P.K., Zhang Y.* Science and technology in high-entropy alloys // *Sci China Mater.* 2018. V. 61. № 1. P. 2–22.
12. *Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Фирстов С.А.* Высокоэнтропийные сплавы—электронная концентрация—фазовый состав—параметр решетки—свойства // *ФММ.* 2017. Т. 118. № 10. С. 1017–1029.
13. *Ивченко М.В., Пушкин В.Г., Wanderka N.* Высокоэнтропийные эквивалентные сплавы AlCrFeCoNiCu: гипотезы и экспериментальные факты // *ЖТФ.* 2014. Т. 84. С. 57–69.
14. *Yeh J.-W.* Physical metallurgy of high-entropy alloys // *JOM.* 2015. V. 67. № 10. P. 2254–2261.
15. *Юм-Розери В.* Введение в физическое материаловедение. М.: Металлургия, 1965. 203 с.
16. *Wang Z., Huang Y., Yang Y., Wang J., Liu C.T.* Atomic-size effect and solid solubility of multicomponent alloys // *Scripta Mater.* 2015. V. 94 P. 28–31.
17. *Mulliken R.S.* A New Electroaffinity Scale; Together with Data on Valence States and on Valence Ionization Potentials and Electron Affinities // *J. Chem. Phys.* 1934. V. 2. № 11. P. 782–793.
18. *Mulliken R.S.* Chemical bonding // *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1978. V. 29. P. 1–30.
19. *Григорьев И.С., Мейлихов Е.З. (ред.)* Физические величины. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
20. *Филиппов Г.Г., Горбунов А.И.* Новый подход к выбору практической шкалы электроотрицательностей атомов // *Российский химический журн.* 1995. Т. 39. Вып. 2. С. 39–42.
21. *Luo Y.-R., Benson S.W.* The covalent potential: a simple and useful measure of the valence-state electroneg-

- ativity for correlating molecular energies // *Acc. Chem. Res.* 1992. V. 25. P. 375–381.
22. *Ji W., Fu Z., Wang W., Wang H., Zhang J., Wang Y., Zhang F.* Mechanical alloying synthesis and spark plasma sintering consolidation of CoCrFeNiAl high-entropy alloy // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 589 P. 61–66.
23. *Li D.Y., Zhang Y.* The ultrahigh charpy impact toughness of forged Al_xCoCrFeNi high entropy alloys at room and cryogenic temperatures // *Intermetallics.* 2016. V. 70. P. 24–28.
24. *Mohanty S., Maity T.N., Mukhopadhyay S., Sarkar S., Gurao N.P., Bhowmick S.* Powder metallurgical processing of equiatomic AlCoCrFeNi high entropy alloy: microstructure and mechanical properties // *Mater. Sci. Eng. A.* 2017. V. 679 P. 299–313.
25. *Takeuchi A., Amiya K., Wada T., Yubuta K., Zhang W.* High-entropy alloys with a hexagonal close-packed structure designed by equi-atomic alloy strategy and binary phase diagrams // *JOM.* 2014. V. 66. № 10. P. 1984–1992.
26. *Рыва С., П. Браун С.Г., Лавери Н.П., Юсенко К.В.* Многокомпонентные сплавы с ГПУ-решеткой на основе скандия // *ФММ.* 2018. Т. 119. № 8. С. 782–786.
27. *Lucas M.S., Wilks G.B., Mauger L., Muñoz J.A., Senkov O.N., Michel E., Horwath J., Semiatin S.L., Stone M.B., Abernathy D.L., Karapetrova E.* Absence of long-range chemical ordering in equimolar FeCoCrNi // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V. 100. № 25. P. 251907(1-4).
28. *Yeh J.-W.* Recent Progress in high-entropy alloys // *Annales De Chimie—Science des Materiaux.* 2006. V. 31. P. 633–648.
29. *Tong C.J., Chen S.K., Yeh J.W., Shun T.T., Tsau C.H., Lin S.J., Chang S.Y.* Microstructure Characterization of Al_xCoCrCuFeNi High-Entropy Alloy System with Multi-principal Elements // *Metall. Mater. Trans. A.* 2005. V. 36A. P. 881–893.
30. *Tsai K.-Y., Tsai M.-H., Yeh J.-W.* Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys // *Acta Mater.* 2013. V. 61. P. 4887–4897.
31. *Ranganathan S.* Alloyed pleasure: multimetalllic cock-tails // *Current Sci.* 2003. V. 85. № 10. P. 1404–1406.
32. *Bhattacharjee P.P., Sathiaraj G.D., Zaid M., Gatti J.R., Lee C., Tsai C.-W., Yeh J.-W.* Microstructure and texture evolution during annealing of equi-atomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 587. P. 544–552.
33. *Schuh B., Mendez-Martin F., Völker B., George E.P., Clemens H., Pippan R., Hohenwarter A.* Mechanical properties, microstructure and thermal stability of a nanocrystalline CoCrFeMnNi high-entropy alloy after severe plastic deformation // *Acta Mater.* 2015. V. 96. P. 258–268.
34. *Надутов В.М., Макаренко С.Ю., Волосевич П.Ю.* Влияние алюминия на тонкую структуру и распределение химических элементов в высокоэн-тропийных сплавах Al_xFeNiCoCuCr // *ФММ.* 2015. Т. 116. № 5. С. 467–472.
35. *Zhang L.J., Guo K., Tang H., Zhang M.D., Fan J.T., Cui P., Ma Y.M., Yu P.F., Li G.* The microstructure and mechanical properties of novel Al–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys with trimodal distributions of coher-ent B2 precipitates // *Mater. Sci. Eng. A.* 2019. V. 757. P. 160–171.
36. *Gasan H., Ozcan A.* New eutectic high-entropy alloys based on Co–Cr–Fe–Mo–Ni–Al: design, character-ization and mechanical properties // *Met. Mater. In-ternational.* 2019. P. 1–16.
<https://doi.org/10.1007/s12540-019-00515-9>
37. *Крапивка Н.А., Фирстов С.А., Карпец М.В., Мыс-ливченко А.Н., Горбань В.Ф.* Особенности фазооб-разования и формирования структуры в высокоэн-тропийных сплавах системы AlCrFeCoNiCu_x (x = 0; 0.5; 1.0; 2.0; 3.0) // *ФММ.* 2015. Т. 116. № 5. С. 496–504.
38. *Gu J., Ni S., Liu Y., Song M.* Regulating the strength and ductility of a cold rolled FeCrCoMnNi high-entropy al-loy via annealing treatment // *Mater. Sci. Eng. A.* 2019. V. 755. P. 289–294.
39. *Li R., Wang Z., Guo Z., Liaw P.K., Zhang T., Li L., Zhang Y.* Graded microstructures of Al–Li–Mg–Zn–Cu entropic alloys under supergravity // *Sci. China Mater.* 2019. V. 62. № 5. P. 736–744.
40. *Башев В.Ф., Кушнерев А.И.* Структура и свойства литых и жидкозакаленных высокоэнтропийных сплавов системы Al–Cu–Fe–Ni–Si // *ФММ.* 2017. Т. 118. № 1. С. 42–50.
41. *Vaidya M., Trubel S., Murty B.S., Wilde G., Divinski S.V.* Ni tracer diffusion in CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 688B. P. 994–1001.
42. *Owen L.R., Pickering E.J., Playford H.Y., Stone H.J., Tucker M.G., Jones N.G.* An assessment of the lattice strain in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy // *Acta Mater.* 2017. V. 122. P. 11–18.
43. *Gutierrez M.A., Rodriguez G.D., Bozzolo G., Mosca H.O.* Melting temperature of CoCrFeNiMn high-entropy alloys. 2018 // *Computational Mater. Sci.* V. 148. P. 69–75.
44. *Коуров Н.И., Пушин В.Г., Королёв А.В., Князев Ю.В., Куранова Н.Н., Ивченко М.В., Устюгов Ю.М., Wan-derka N.* Структура и физические свойства быстрозакаленного из расплава высокоэнтропийного сплава AlCrFeCoNiCu // *ФТТ.* 2015. Т. 57. Вып. 8. С. 1579–1589.
45. *Чикова О.А., Целев В.С., Вьюхин В.В., Шмако-ва К.Ю.* Кинематическая вязкость жидких высо-коэнтропийных сплавов Cu–Sn–In–Bi–Pb // *Изв. вузов. Цветная металлургия.* 2015. Спецвы-пуск. С. 57–60.
46. *Вьюхин В.В., Чикова О.А., Целев В.С.* Поверх-ностное натяжение жидких высокоэнтропийных эквиатомных сплавов системы Cu–Sn–Bi–In–Pb // *ЖФХ.* 2017. Т. 91. № 4. С. 582–585.
47. *Чикова О.А., Шмакова К.Ю., Целев В.С.* Опреде-ление температур фазовых равновесий высокоэн-тропийных металлических сплавов вискозиметри-ческим методом // *Металлы.* 2016. № 2. С. 54–59.
48. *Чикова О.А., Целев В.С., Вьюхин В.В., Шмако-ва К.Ю.* Проектирование технологии получения

- высокоэнтропийных сплавов (припоев) системы Cu–Ga–Pb–Sn–Bi // *Металлург.* 2015. № 5. С. 82–86.
49. *Otto F., Dlouhy A., Somsen Ch., Bei H., Eggeler G., George E.P.* The influence of temperature and microstructure on tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy // *Acta Mater.* 2013. V. 61. P. 5743–5755.
 50. *Bhattacharjee T., Wani, I.S., Sheikh S., Clark I.T., Okawa T., Guo S., Bhattacharjee P.P., Tsuji N.* Simultaneous strength-ductility enhancement of a nanolamellar AlCoCrFeNi_{2,1} eutectic high entropy alloy by cryo-rolling and annealing // *Sci. Reports.* 2018. V. 8. Art. 3276. P. 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-21385-y>
 51. *Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Даниленко Н.И., Копылов В.И.* Влияние пластической деформации на фазовый состав и свойства высокоэнтропийных сплавов // *Міжвузівський збірник “Наукові Нотатки”.* 2016. Випуск № 54. Луцьк. С. 326–338.
 52. *Gali A., George E.P.* Tensile properties of high- and medium-entropy alloys // *Intermetallics.* 2013. V. 39. P. 74–78.
 53. *Ma X., Chen J., Wang X., Xu Y., Xue Y.* Microstructure and mechanical properties of cold drawing CoCrFeMnNi high entropy alloy // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 795. P. 45–53.
 54. *Макаров В.В., Пилюгин В.П., Пушин В.Г., Устюгов Ю.М., Ивченко М.В.* Влияние мегапластической деформации кручением под высоким давлением на структуру и свойства высокоэнтропийного сплава AlCrFeCoNiCu // *Международный журн. прикладных и фундаментальных исследований.* 2016. № 12. С. 1412–1416.
 55. *Podolskiy A.V., Shapovalov Y.O., Tabachnikova E.D., Tortika A.S., Tikhonovsky M.A., Joni B., Ódor E., Ungar T., Maier S., Rentenberger C., Zehetbauer M.J., Schafner E.* Anomalous evolution of strength and microstructure of high-entropy alloy CoCrFeNiMn after high-pressure torsion at 300 and 77 K // *Adv. Eng. Mater.* 2019. 1900752. P. 1–8.
 56. *Li P., Sun H., Wang S., Hao X., Dong H.* Rotary friction welding of AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high entropy alloy // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 814. Art. 152322. P. 1–10.
 57. *Шайсултанов Д.Г., Степанов Н.Д., Салищев Г.А., Тихоновский М.А.* Влияние термической обработки на структуру и твердость высокоэнтропийных сплавов CoCrFeNiMnV_x (x = 0.25, 0.5, 0.75, 1) // *ФММ.* 2017. Т. 118. № 6. С. 610–621.
 58. *Zhang K.B., Fu Z.Y., Zhang J.Y., Shi J., Wang W.M., Wang H., Wang Y.C., Zhang Q.J.* Nanocrystalline CoCrFeNiCuAl high-entropy solid solution synthesized by mechanical alloying // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 485. № 1–2. P. L31–L34.
 59. *Chen W.P., Fu Z.Q., Fang S.C., Xiao H.Q., Zhu D.Z.* Alloying behavior, microstructure and mechanical properties in a FeNiCrCo_{0.3}Al_{0.7} high entropy alloy // *Mater. Des.* 2013. V. 51. P. 854–860.
 60. *Ji W., Wang W., Wang H., Zhang J., Wang Y., Zhang F., Fu Z.* Alloying behavior and novel properties of CoCrFeNiMn high-entropy alloy fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering // *Intermetallics.* 2015. V. 56. P. 24–27.
 61. *Moravcik I., Cizek J., Zapletal J., Kovacova Z., Vesely J., Minarik P., Kitzmantel M., Neubauer E., Dlouhy I.* Microstructure and mechanical properties of Ni_{1.5}Co_{1.5}CrFeTi_{0.5} high entropy alloy fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering // *Mater. and Design.* 2017. V. 119. P. 141–150.
 62. *Кочетов Н.А., Рогачев А.С., Шукин А.С., Вадченко С.Г., Ковалев И.Д.* Механическое сплавление с частичной аморфизацией многокомпонентной порошковой смеси Fe–Cr–Co–Ni–Mn и ее электроискровое плазменное спекание для получения компактного высокоэнтропийного материала // *Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия.* 2018. № 2. С. 35–42.
 63. *Prusa F., Senkova A., Kucera V., Capek J., Vojtech D.* Properties of high-strength ultrafine-grained CoCrFeNiMn high-entropy alloy prepared by short-term mechanical alloying and spark plasma sintering. // *Mater. Sci. Eng. A.* 2018. V. 734. P. 341–352.
 64. *Alcala M.D., Real C., Fombella I., Trigo I., Cordoba J.M.* Effects of milling time, sintering temperature, Al content on the chemical nature, microhardness and microstructure of mechanically synthesized FeCoNiCrMn high entropy alloy // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 749. P. 834–843.
 65. *Vadchenko S.G., Rogachev A.S., Kovalev D.Yu., Kovalev I.D., Mukhina N.I.* TiZrNiCuAl and TiNbNiCuAl Alloys by Thermal Explosion and High-Energy Ball Milling // *Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis.* 2019. V. 28. № 2. P. 137–142.
 66. *Шкодич Н.Ф., Вадченко С.Г., Рогачев А.С., Ковалев И.Д., Непанушев А.А., Серегина Ю.С.* Структурные особенности и свойства высокоэнтропийного сплава CuCrFeTiNi, полученного методами механической активации и искрового плазменного спекания / Синтез и консолидация порошковых материалов: Сборник тезисов Международной конференции (23–26 октября 2018 г., Черноголовка) / Под ред. М.И. Алымова, О.А. Голосовой. М.: ТПУС ПРЕСС, 2018. С. 721–724. <https://doi.org/10.30826/SCPM2018148>
 67. *John R., Karati A., Garlapati M.M., Vaidya M., Bhat-tacharya R., Fabijanic D., Murty B.S.* Influence of mechanically activated annealing on phase evolution in Al_{0.3}CoCrFeNi high-entropy alloy // *J. Mater. Sci.* 2019. V. 54. № 23. P. 14588–14598.
 68. *Zhang Yingzhe, Chen Yudao, Qin Qingdong, Li Wei.* Synthesis of FeCoNiCuZn single-phase high-entropy alloy by high-frequency electromagnetic-field assisted ball milling // *J. Magn. Magn. Mater.* 2020. V. 498. Art. 166151. P. 1–7.
 69. *Rogachev A.S.* Mechanical activation of heterogeneous exothermic reactions in powder mixtures // *Russ. Chem. Rev.* 2019. V. 88. № 9. P. 875–900. [Рогачев А.С. Механическая активация гетерогенных экзотерми-

- ческих реакций в порошковых смесях // Успехи химии. 2019. Т. 88(9). С. 875–900.]
70. Rohila S., Mane R.B., Naskar S., Panigrahi B.B. Viscous flow assisted sintering of AlCoCrFeNi high entropy alloy powder // *Materials Letters*. 2019. V. 256. Art. 126668. P. 1–3.
71. Kilmametov A., Kulagin R., Mazilkin A., Seils S., Boll T., Heilmaier M., Hahn H. High-pressure torsion driven mechanical alloying of CoCrFeMnNi high entropy alloy // *Scripta Mater*. 2019. V. 158. P. 29–33.
72. Velo I.L., Gotor F.J., Alcalá M.D., Real C., Córdoba J.M. Fabrication and characterization of WC-HEA cemented carbide based on the CoCrFeNiMn high entropy alloy // *J. Alloys Compd*. 2018. V. 746. P. 1–8.
73. De la Obra A.G., Sayagues M.J., Chicardi E., Gotor F.J. Development of Ti(C,N)-based cermets with (Co,Fe,Ni)-based high entropy alloys as binder phase // *J. Alloys Compd*. 2020. V. 814. Art. 152218. P. 1–9.
74. Li Z., Liu X., Guo K., Wang H., Cai B., Chang F., Hong C., Dai P. Microstructure and properties of Ti(C, N)–TiB₂–FeCoCrNiAl high-entropy alloys composite cermets // *Mater. Sci. Eng. A*. 2019. V. 767. Art. 138427. P. 1–12.
75. Luo W., Liu Y., Shen J. Effects of binders on the microstructures and mechanical properties of ultrafine WC-10% Al_xCoCrCuFeNi composites by spark plasma sintering // *J. Alloys Compd*. 2019. V. 791. P. 540–549.
76. Рогачев А.С., Мукасян А.С. Горение для синтеза материалов: введение в структурную макрокинетику. М.: Физматлит, 2012. 398 с.
77. Санин В.Н., Юхвид В.И., Икорников Д.М., Андреев Д.Е., Сачкова Н.В., Алымов М.И. СВС-металлургия литых высокоэнтروпийных сплавов на основе переходных металлов // *ДАН*. 2016. Т. 470. № 4. С. 421–426.
78. Sanin V.N., Ikornikov D.M., Andreev D.E., Sachkova N.V., Yuxhvid V.I. Synthesis of cast high entropy alloys with a low specific gravity by centrifugal metallothermic SHS-methods // *Advanced Mater. Techn*. 2017. № 3. P. 24–33.
79. Икорников Д.М. Апробация химико-технологических подходов получения литых материалов с низким удельным весом на основе высокоэнтропийных сплавов методами центробежной СВС-металлургии // XIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов “Физико-химия и технология неорганических материалов”. Сборник трудов. М.: ИМЕТ РАН, 2017. С. 183–185.
80. Rogachev A.S., Gryadunov A.N., Kochetov N.A., Shchukin A.S., Baras F., Politano O. High-entropy-alloy binder for TiC-based cemented carbide by SHS method // *Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis*. 2019. V. 28. № 3. P. 196–198.
81. Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Kochetov N.A., Kovalev D.Yu., Kovalev I.D., Shchukin A.S., Gryadunov A.N., Baras F., Politano O. Combustion synthesis of TiC-based ceramic-metal composites with high entropy alloy binder // *J. Europ. Ceram. Soc*. 2020. V. 40. № 7. P. 2527–2532.
82. Мержанов А.Г. Термически сопряженные процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // *ДАН*. 2010. Т. 434. № 4. С. 489–492.
83. Рогачев А.С., Вадченко С.Г., Шукин А.С., Ковалев Д.Ю., Аронин А.С. Самораспространяющиеся волны кристаллизации в аморфном сплаве TiCu // *Письма в ЖЭТФ*. 2016. Т. 104. № 10. С. 740–744.
84. Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Aronin A.S., Shchukin A.S., Kovalev D.Yu., Nepapushev A.A., Rouvimov S., Mukasyan A.S. Self-sustained exothermal waves in amorphous and nanocrystalline films: A comparative study // *J. Alloys Compd*. 2018. V. 749. P. 44–51.
85. Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Aronin A.S., Rouvimov S., Nepapushev A.A., Kovalev I.D., Baras F., Politano O., Rogachev S.A., Mukasyan A.S. Self-propagating waves of crystallization in metallic glasses // *Appl. Phys. Lett*. 2017. V. 111. № 9. Art. 093105. P. 1–6.
86. Chang S.Y., Lin S.Y., Huang Y.C., Wu C.L. Mechanical properties, deformation behaviors and interface adhesion of (AlCrTaTiZr)N_x multi-component coatings // *Surf. Coat. Technol*. 2010. V. 204. P. 3307–3314.
87. Shen W.-J., Tsai M.-H., Chang Y.-S., Yeh J.-W. Effects of substrate bias on the structure and mechanical properties of (Al_{1.5}CrNb_{0.5}Si_{0.5}Ti)N_x coatings // *Thin Solid Films*. 2012. V. 520. P. 6183–6188.
88. Braic V., Vladescu A., Balaceanu M., Luculescu C.R., Braic M. Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings // *Surf. Coat. Technol*. 2012. V. 211. P. 117–121.
89. Lin M.I., Tsai M.H., Shen W.J., Yeh J.W. Evolution of structure and properties of multi-component (AlCrTaTiZr)O_x films // *Thin Solid Films*. 2010. V. 518. P. 2732–2737.
90. Dolique V., Thomann A.L., Brault P. High-entropy alloys deposited by magnetron sputtering // *IEEE Trans. Plasma Sci*. 2011. V. 39. № 11. P. 2478–2479.
91. Zhao Y., Zhang J., Wang Y., Wu K., Liu G., Sun J. Size-dependent mechanical properties and deformation mechanisms in Cu/NbMoTaW nanolaminates // *Sci. China Mater*. 2020. V. 63. P. 444–452. <https://doi.org/10.1007/s40843-019-1195-7>
92. Cao Z.H., Ma Y.J., Cai Y.P., Wang G.J., Meng X.K. High strength dual-phase high entropy alloys with a tunable nanolayer thickness // *Scripta Mater*. 2019. V. 173. P. 149–153.
93. Рогачев А.С. Волны экзотермических реакций в многослойных нанопленках // *Успехи химии*. 2008. Т. 77. № 1. С. 22–38.
94. Фирстов С.А., Карнов М.И., Коржов В.П., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Строганова Т.С. Структура и свойства слоистого композита из высокоэнтропийного сплава с карбидным и интерметаллическим упрочнением // *Изв. РАН. Сер. Физическая*. 2015. Т. 79. № 9. С. 1267–1275.
95. Фирстов С.А., Карнов М.И., Горбань В.Ф., Коржов В.П., Крапивка Н.А., Строганова Т.С. Структура и механические свойства жаропрочного композита на основе высокоэнтропийного сплава // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2015. Т. 81. № 6. С. 28–33.

96. Xu H., Zang J., Yuan Y., Zhou Y., Tian P., Wang Y. In-situ assembly from graphene encapsulated CoCrFeMnNi high-entropy alloy nanoparticles for improvement corrosion resistance and mechanical properties in metal matrix composites // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 811. Art. 152082. P. 1–15.
97. Laws K.J., Crosby C., Sridhar A., Conway P.L.J., Kooladin L.S., Zhao M., Aron-Dine S., Bassman L.C. High entropy brasses and bronzes—microstructure, phase evolution and properties // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 650. P. 949–961.
98. Nagase T., Shibata A., Matsumuro M., Takemura M., Semboshi S. Alloy design and fabrication of ingots in Cu–Zn–Mn–Ni–Sn high-entropy and Cu–Zn–Mn–Ni medium-entropy brasses // *Mater. Design.* 2019. V. 181. Art. 107900. P. 1–9.
99. Wei R., Tao J., Sun H., Chen C., Sun G.W., Li F.S. Soft magnetic Fe_{26.7}Co_{26.7}Ni_{26.6}Si₉B₁₁ high entropy metallic glass with good bending ductility // *Mater. Letters.* 2017. V. 197. P. 87–89.
100. Tong Y., Qiao J.C., Pelletier J.M., Yao Y. Strong metallic glass: TiZrHfCuNiBe high entropy alloy // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 820. Art. 153119. P. 1–6.
101. Xie C., Li W., Luo J., Yang Y., Li S. Development of magnetic and ductile Fe–Co–Zr–Mo–Cr glassy alloy without metalloid elements // *J. Non-Cryst. Solids.* 2018. V. 482. P. 213–216.
102. Li R., Qiao B., Shang H., Zhang J., Jiang C., Zhang W. Multi-component AlCrTaTiZrMo-nitride film with high diffusion resistance in copper metallization // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 748. P. 258–264.
103. Kumar P., Avasthi S. Diffusion barrier with 30-fold improved performance using AlCrTaTiZrN high-entropy alloy // *J. Alloys Compd.* 2020. V. 814. Art. 151755. P. 1–5.
104. Погребняк А.Д., Якущенко И.В., Соболев О.В., Береснев В.М., Купчишин А.И., Бондар О.В., Лисовенко М.А., Атекюра Н., Копо К., Ойоси К., Тakeda Y. Влияние остаточного давления и ионной имплантации на структуру, элементный состав и свойства нитридов (TiZrAlYNb)N // *ЖТФ.* 2015. Т. 85. № 8. С. 72–79.
105. Dusza J., Švec P., Girman V., Sedlák R., Castle E.G., Csanádi T., Kovalčíková A., Reece M.J. Microstructure of (Hf–Ta–Zr–Nb)C high-entropy carbide at micro and nano/atomic level // *J. European Ceramic Society.* 2018. V. 38. P. 4303–4307.
106. Castle E., Csanádi T., Grasso S., Dusza J., Reece M. Processing and properties of high-entropy ultra-high temperature carbides // *Scientific Reports.* 2018. V. 8:8609. P. 1–12.
107. Csanádi T., Castle E., Reece M., Dusza J. Strength enhancement and slip behavior of high-entropy carbide grains during micro-compression // *Scientific Reports.* 2019. V. 9:10200. P. 1–14.
108. Gu J., Zou J., Sun S.-K., Wang H., Yu S.-Y., Zhang J., Wang W., Fu Z. Dense and pure high-entropy metal diboride ceramics sintered from self-synthesized powders via boro/carbothermal reduction approach // *Sci. China Mater.* 2019. V. 62. № 12. P. 1898–1909.
109. Tallarita G., Licheri R., Garroni S., Orrù R., Cao G. Novel processing route for the fabrication of bulk high-entropy metal diborides // *Scripta Mater.* 2019. V. 158. P. 100–104.
110. Wen T., Liu H., Ye B., Liu D., Chu Y. High-entropy alumino-silicides: a novel class of high-entropy ceramics // *Sci. China Mater.* 2020. V. 63. № 2. P. 300–306.
111. Li Z., Ludwig A., Savan A., Springer H., Raabe D. Combinatorial metallurgical synthesis and processing of high-entropy alloys // *J. Mater. Res.* 2018. V. 33. № 19. P. 3156–3169.
112. Горбачев И.И., Попов В.В., Кац-Демьянец А., Попов мл. В., Эшед Э. Прогнозирование фазового состава высокоэнтропийных сплавов на основе Cr–Nb–Ti–V–Zr с помощью CALPHAD-метода // *ФММ.* 2019. Т. 120. № 4. С. 408–416.
113. Raturi A., Aditya C.J., Gurao N.P., Biswas K. ICME approach to explore equiatomic and non-equiatomic single phase BCC refractory high entropy alloys // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 806. P. 587–595.
114. Senkov O.N., Zhang C., Pilchak A.L., Payton E.J., Woodward C., Zhang F. CALPHAD-aided development of quaternary multi-principal element refractory alloys based on NbTiZr // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 783. P. 729–742.
115. Menou E., Tancret F., Toda-Caraballo I., Ramstein G., Castany P., Bertrand E., Gautier N., Rivera Díaz-Del-Castillo P.E.J. Computational design of light and strong high entropy alloys (HEA): Obtainment of an extremely high specific solid solution hardening // *Scripta Mater.* 2018. V. 156. P. 120–123.
116. Tapia A.J.S.F., Yim D., Kim H.S., Lee B.-J. An approach for screening single phase high-entropy alloys using an inhouse thermodynamic database // *Intermetallics.* 2018. V. 101. P. 56–63.
117. Guo S., Ng C., Lu J., Liu C.T. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys // *J. Appl. Phys.* 2011. V. 109. № 10. Art. 103505. P. 1–5.
118. Guo S., Liu C.T. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid solution phase or amorphous phase // *Prog. Nat. Sci.* 2011. V. 21. P. 433–446.
119. Singh A.K., Subramanian A. On the formation of disordered solid solutions in multicomponent alloys // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 587. P. 113–119.
120. Praveen S., Basu J., Kashyap S., Kottada R.S. Exceptional resistance to grain growth in nanocrystalline CoCrFeNi high entropy alloy at high homologous temperatures // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 662. P. 361–367.
121. He F., Wang Z., Wu Q., Li J., Wang J., Liu C.T. Phase separation of metastable CoCrFeNi high entropy alloy at intermediate temperatures // *Scripta Mater.* 2017. V. 126. P. 15–19.
122. Dahlborg U., Cornide J., Calvo-Dahlborg M., Hansen T.C., Fitch A., Leong Z., Chambreland S., Goodall R. Structure of some CoCrFeNi and CoCrFeNiPd multicomponent HEA alloys by diffraction techniques // *J. Alloys Compd.* 2016. V. 681. P. 330–341.

123. Liu J., Guo X., Lin Q., He Z., An X., Li L., Liaw P.K., Liao X., Yu L., Lin J., Xie L., Ren J., Zhang Y. Excellent ductility and serration feature of metastable CoCrFeNi high-entropy alloy at extremely low temperatures // *Sci. China Mater.* 2019. V. 62. № 6. P. 853–863.
124. Vaidya M., Karati A., Marshal A., Pradeep K.G., Murty B.S. Phase evolution and stability of nanocrystalline CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys // *J. Alloys Compnd.* 2019. V. 770. P. 1004–1015.
125. Vaidya M., Anupam A., Bharadwaj J.V., Srivastava C., Murty B.S. Grain growth kinetics in CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys processed by spark plasma sintering // *J. Alloys Compnd.* 2019. V. 791. P. 1114–1121.
126. Otto F., Yang Y., Bei H., George E.P. Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys // *Acta Mater.* 2013. V. 61. P. 2628–2638.
127. Gludovatz B., George E.P., Ritchie R.O. Processing, Microstructure and Mechanical Properties of the CrMnFeCoNi High-Entropy Alloy // *JOM.* 2015. V. 67. № 10. P. 2262–2270.
128. He J.Y., Zhu C., Zhou D.Q., Liu W.H., Nieh T.G., Lu Z.P. Steady state flow of the FeCoNiCrMn high entropy alloy at elevated temperatures // *Intermetallics.* 2014. V. 55. P. 9–14.
129. Pickering E.J., Minoz-Moreno R., Stone H.J., Jones N.G. Precipitation in the equiatomic high-entropy alloy CrMnFeCoNi // *Scripta Mater.* 2016. V. 113. P. 106–109.
130. Otto F., Dlouhý A., Pradeep K.G., Kuběňová M., Raabe D., Eggeler G., George E.P. Decomposition of the single-phase high-entropy alloy CrMnFeCoNi after prolonged anneals at intermediate temperatures // *Acta Mater.* 2016. V. 112. P. 40–52.
131. Laplanche G., Berglund S., Reinhart C., Kostka A., Fox F., George E.P. Phase stability and kinetics of σ -phase precipitation in CrMnFeCoNi high-entropy alloys // *Acta Mater.* 2018. V. 161. P. 338–351.
132. Zaddach A.J., Scattergood R.O., Koch C.C. Tensile properties of low-stacking fault energy high-entropy alloys // *Mater. Sci. Eng. A.* 2015. V. 636. № 11. P. 373–378.
133. Ming K., Bi X., Wang J. Microstructures and deformation mechanisms of Cr₂₆Mn₂₀Fe₂₀Co₂₀Ni₁₄ alloys // *Mater. Char.* 2017. V. 134. P. 194–201.
134. Moon J., Qi Y., Tabachnikova E., Estrin Y., Choi W.-M., Joo S.-H., Lee B.-J., Podolskiy A., Tikhonovsky M., Kim H.S. Deformation-induced phase transformation of Co₂₀Cr₂₆Fe₂₀Mn₂₀Ni₁₄ high-entropy alloy during high pressure torsion at 77K // *Mater. Lett.* 2017. V. 202. P. 86–88.
135. Bloomfield M.E., Christofidou K.A., Jones N.G. Effect of Co on the phase stability of CrMnFeCo_xNi high entropy alloys following long-duration exposures at intermediate temperatures // *Intermetallics.* 2019. V. 114. Art. 106582. P. 1–13.
136. Christofidou K.A., Pickering E.J., Orsatti P., Mignanelli P.M., Slater T.J.A., Stone H.J., Jones N.G. On the influence of Mn on the phase stability of the CrMn_xFeCoNi high entropy alloys // *Intermetallics.* 2018. V. 92. P. 84–92.
137. Tian M., Wu C., Liu Y., Peng H., Wang J. Su X. Phase stability and microhardness of CoCrFeMn_xNi_{2-x} high entropy alloys // *J. Alloys Compnd.* 2019. V. 811. Art. 152025. P. 1–7.
138. Huang Y.-C., Tsao C.-S., Wu S.-K., Lin C., Chen C.-H. Nano-precipitates in severely deformed and low-temperature aged CoCrFeMnNi high-entropy alloy studied by synchrotron small-angle X-ray scattering // *Intermetallics.* 2019. V. 105. P. 146–152.
139. Singh A., Basha D.A., Matsushita Y., Tsuchiya K., Lu Z., Nieh T.-G., Mukai T. Domain structure and lattice effects in a severely plastically deformed CoCrFeMnNi high entropy alloy // *J. Alloys Compnd.* 2020. V. 812. Art. 152028. P. 1–9.
140. Rogachev A.S., Vadchenko S.G., Kochetov N.A., Rouvimov S., Kovalev D.Y., Shchukin A.S., Moskovskikh D.O., Nepapushev A.A., Mukasyan A.S. Structure and properties of equiatomic CoCrFeNiMn alloy fabricated by high-energy ball milling and spark plasma sintering // *J. Alloys Compnd.* 2019. V. 805. P. 1237–1245.
141. Salishchev G.A., Tikhonovsky M.A., Shaysultanov D.G., Stepanov N.D., Kuznetsov A.V., Kolodiy I.V., Tortika A.S., Senkov O.N. Effect of Mn and V on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on CoCrFeNi system // *J. Alloys Compnd.* 2014. V. 591. P. 11–21.
142. Wang W.R., Wang W.L., Yeh J.W. Phases, microstructure and mechanical properties of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys at elevated temperatures // *J. Alloys Compnd.* 2014. V. 589. P. 143–152.
143. Meshi L., Linden Y., Munitz A., Salhov S., Pinkas M. Retardation of the σ phase formation in the AlCoCrFeNi multi-component alloy // *Mater. Characteriz.* 2019. V. 148. P. 171–177.
144. Shivam V., Basu J., Pandey V.K., Shadangi Y., Mukhopadhyay N.K. Alloying behavior, thermal stability and phase evolution in quinary AlCoCrFeNi high entropy alloy // *Advanced Powder Technology.* 2018. V. 29. P. 2221–2230.
145. Cieslak J., Tobola J., Przewoznik J., Berent K., Dahlborg U., Cornide J., Mehraban S., Lavery N., Calvo-Dahlborg M. Multi-phase nature of sintered vs. arc-melted Cr_xAlFeCoNi high entropy alloys – experimental and theoretical study // *J. Alloys Compnd.* 2019. V. 801. P. 511–519.
146. Gwalani B., Gorsse S., Choudhuri D., Styles M., Zheng Y., Mishra R.S., Banerjee R. Modifying transformation pathways in high entropy alloys or complex concentrated alloys via thermo-mechanical processing // *Acta Mater.* 2018. V. 153. P. 169–185.
147. Annasamy M., Haghdadi N., Taylor A., Hodgson P., Fabijanic D. Dynamic recrystallization behaviour of Al_xCoCrFeNi high entropy alloys during high-temperature plane strain compression // *Mater. Sci. Eng. A.* 2019. V. 745. P. 90–106.
148. Tang Y., Wang R., Li S., Liu X., Ye Y., Zhu L., Bai S., Xiao B. Effect of metastability on non-phase-transformation high-entropy alloys // *Mater. Design.* 2019. V. 181. Art. 107928. P. 1–11.

149. Wang R., Tang Y., Li S., Zhang H., Ye Y., Zhu L., Ai Y., Bai S. Novel metastable engineering in single-phase high-entropy alloy // *Mater. Design*. 2019. V. 162. P. 256–262.
150. Pacheco V., Lindwall G., Karlsson D., Cedervall J., Fritze S., Ek G., Berastegui P., Sahlberg M., Jansson U. Thermal Stability of the HfNbTiVZr High-Entropy Alloy // *Inorg. Chem*. 2019. V. 58. № 1. P. 811–820.
151. Poulia A., Georgatis E., Mathiou C., Karantzalis A.E. Phase segregation discussion in a $\text{Hf}_{25}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{20}\text{Nb}_{15}\text{V}_{10}$ high entropy alloy: The effect of the high melting point element // *Materials Chemistry and Physics*. 2018. V. 210. P. 251–258.
152. Yao J.Q., Liu X.W., Gao N., Jiang Q.H., Li N., Liu G., Zhang W.B., Fan Z.T. Phase stability of a ductile single-phase BCC $\text{Hf}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}\text{Zr}$ refractory high-entropy alloy // *Intermetallics*. 2018. V. 98. P. 79–88.
153. Wu Y., Si J., Lin D., Wang T., Wang W.Y., Wang Y., Liu Z., Hui X. Phase stability and mechanical properties of AlHfNbTiZr high-entropy alloys // *Mater. Sci. Eng. A*. 2018. V. 724. P. 249–259.
154. Wang G., Liu Q., Yang J., Li X., Sui X., Gu Y., Liu Y. Synthesis and thermal stability of a nanocrystalline MoNbTaTiV refractory high-entropy alloy via mechanical alloying // *Int. J. Refract. Metals Hard Mater*. 2019. V. 84. Art. 104988. P. 1–4.
155. Zhang M., Zhang L., Liaw P.K., Li G., Liu R. Effect of Nb content on thermal stability, mechanical and corrosion behaviors of hypoeutectic CoCrFeNiNb_x high-entropy alloys // *J. Mater. Res*. 2018. V. 33. № 19. P. 3276–3286.
156. Jiang H., Qiao D., Lu Y., Ren Z., Cao Z., Wang T., Li T. Direct solidification of bulk ultrafine-microstructure eutectic high-entropy alloys with outstanding thermal stability // *Scripta Mater*. 2019. V. 165. P. 145–149.
157. Feng R., Gao M.C., Zhang C., Guo W., Poplawsky J.D., Zhand F., Hawk J.A., Neufeind J.C., Ren Y., Liaw P.K. Phase stability and transformation in a light-weight high-entropy alloy // *Acta Materialia*. 2018. V. 146. P. 280–293.
158. Karati A., Guruvidyathri K., Hariharan V.S., Murty B.S. Thermal stability of AlCoFeMnNi high-entropy alloy // *Scripta Mater*. 2019. V. 162. P. 465–467.
159. Shim S.H., Oh S.M., Lee J., Hong S.-K., Hong S.I. Nanoscale modulated structures by balanced distribution of atoms and mechanical/structural stabilities in Co-CuFeMnNi high entropy alloys // *Mater. Sci. Eng. A*. 2019. V. 762. Art. 138120. P. 1–12.
160. Mohanty S., Gurao N.P., Padaikathan P., Biswas K. Ageing behaviour of equiatomic consolidated $\text{Al}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Zn}_{20}$ high entropy alloy // *Mater. Characterization*. 2017. V. 129. P. 127–134.
161. Yurchenko N.Yu., Stepanov N.D., Gridneva A.O., Mishunin M.V., Salishchev G.A., Zherebtsov S.V. Effect of Cr and Zr on phase stability of refractory Al–Cr–Nb–Ti–V–Zr high-entropy alloys // *J. Alloys Compnd*. 2018. V. 757. P. 403–414.
162. Chen C., Liu N., Zhang J., Cao J., Wang L.J., Xiang H.F. Microstructure stability and oxidation behavior of $(\text{FeCoNiMo})_{90}(\text{Al/Cr})_{10}$ high-entropy alloys // *Mater. Sci. Technol*. 2019. V. 35:15. P. 1883–1890.
163. Xu X.D., Liu P., Guo S., Hirata A., Fujita T., Nieh T.G., Liu C.T., Chen M.W. Nanoscale phase separation in a fcc-based $\text{CoCrCuFeNiAl}_{0.5}$ high-entropy alloy // *Acta Mater*. 2015. V. 84. P. 145–152.
164. Kumar D., Maulik O., Kumar S., Prasad Y.V.S.S., Kumar V. Phase and thermal study of equiatomic AlCu-CrFeMnW high entropy alloy processed via spark plasma sintering // *Mater. Chem. Phys*. 2018. V. 210. P. 71–77.
165. Shivam V., Basu J., Shadangi Y., Singh M.K., Mukhopadhyay N.K. Mechano-chemical synthesis, thermal stability and phase evolution in AlCoCrFeNiMn high entropy alloy // *J. Alloys Compnd*. 2018. V. 757. P. 87–97.
166. Shahmir H., Nili-Ahmadabadi M., Shafiee A., Andrzejczuk M., Lewandowska M., Langdon T.G. Effect of Ti on phase stability and strengthening mechanisms of a nanocrystalline CoCrFeMnNi high-entropy alloy // *Mater. Sci. Eng. A*. 2018. V. 725. P. 196–206.
167. Zhao Y.Y., Chen H.W., Lu Z.P., Nieh T.G. Thermal stability and coarsening of coherent particles in a precipitation-hardened $(\text{NiCoFeCr})_{94}\text{Ti}_2\text{Al}_4$ high-entropy alloy // *Acta Mater*. 2018. V. 147. P. 184–194.
168. Detrois M., Antonov S., Tin S. Phase stability and thermodynamic database validation in a set of nonequiatomic Al–Co–Cr–Fe–Nb–Ni high-entropy alloys // *Intermetallics*. 2019. V. 104. P. 103–112.
169. Soni V., Gwalani B., Senkov O.N., Viswanathan B., Alam T., Miracle D.B., Banerjee R. Phase stability as a function of temperature in a refractory high entropy alloy // *J. Mater. Res*. 2018. V. 33. № 19. P. 3235–3246.
170. Meng Y.H., Duan F.H., Pan J., Li Y. Phase stability of B2-ordered ZrTiHfCuNiFe high entropy alloy // *Intermetallics*. 2019. V. 111. Art. 106515. P. 1–11.
171. Shivam V., Shadangi Y., Basu J., Mukhopadhyay N.K. Alloying behavior and thermal stability of mechanically alloyed nano AlCoCrFeNiTi high-entropy alloy // *J. Mater. Res*. 2019. V. 34. P. 787–795.
172. Wang Z., Guo S., Liu C.T. Phase Selection in High-Entropy Alloys: From Nonequilibrium to Equilibrium // *JOM*. 2014. V. 66. P. 1966–1972.
173. Guo S., Ng C., Wang Z., Liu C.T. Solid solutioning in equiatomic alloys: Limit set by topological instability // *J. Alloys Compnd*. 2014. V. 583. P. 410–413.
174. Keil T., Bruder E., Durst K. Exploring the compositional parameter space of high-entropy alloys using a diffusion couple approach // *Mater. Design*. 2019. Art. 107816. P. 1–9.
175. Ye Y.F., Liu C.T., Yang Y. A geometric model for intrinsic residual strain and phase stability in high entropy alloys // *Acta Mater*. 2015. V. 94. P. 152–161.
176. Toda-Caraballo I., Rivera-Díaz-del-Castillo P.E.J. A criterion for the formation of high entropy alloys based on lattice distortion // *Intermetallics*. 2016. V. 71. P. 76–87.
177. King D.J.M., Middleburgh S.C., McGregor A.G., Cortie M.B. Prediction the formation and stability of

- single phase high-entropy alloys // *Acta Mater.* 2016. V. 104. P. 172–179.
178. *Ye Y.F., Wang Q., Lu J., Liu C.T., Yang Y.* The generalized thermodynamic rule for phase selection in multicomponent alloys // *Intermetallics.* 2015. V. 59. P. 75–80.
179. *Ye Y.F., Wang Q., Lu J., Liu C.T., Yang Y.* Design of high entropy alloys: A single-parameter thermodynamic rule // *Scripta Mater.* 2015. V. 104. P. 53–55.
180. *Chauhan P., Chopra S., Thangaraju S.* Inter-Dependency Relationships in High-Entropy Alloys: Phase Stability Criteria // *Adv. Eng. Mater.* 2019. V. 21. Art. 1900251. P. 1–8.
181. *Wang J., Li J., Wang Q., Wang J., Wang Z., Liu C.T.* The incredible excess entropy in high entropy alloys // *Scripta Mater.* 2019. V. 168. P. 19–22.
182. *Liao M., Liu Y., Min L., Lai Z., Han T., Yang D., Zhu J.* Alloying effect on phase stability, elastic and thermodynamic properties of Nb–Ti–V–Zr high entropy alloy // *Intermetallics.* 2018. V. 101. P. 152–164.
183. *King D.M., Middleburgh S.C., Edwards L., Lumpkin G.R., Cortie M.* Predicting the Crystal Structure and Phase Transitions in High-Entropy Alloys // *JOM.* 2015. V. 67. № 10. P. 2375–2380.
184. *Qiu S., Miao N., Guo Z., Zhou J., Sun Z.* Local-ordering mediated configuration stability and elastic properties of aluminum-containing high entropy alloys // *Intermetallics.* 2019. V. 110. Art. 106474. P. 1–8.
185. *Cao P., Zhao H., Liu S., Tian F., Wang Y.* Ordering induced transformation from high-entropy to Heusler CrVTiAl alloy // *Phys. Lett. A.* 2019. V. 383. Art. 125934. P. 1–4.
186. *Dai J.H., Li W., Song Y., Vitos L.* Theoretical investigation of the phase stability and elastic properties of TiZrHfNb-based high entropy alloys // *Mater. Design.* 2019. V. 182. Art. 108033. P. 1–9.
187. *Ikeda Y., Grabowski B., Körmann F.* *Ab initio* phase stabilities and mechanical properties of multicomponent alloys: A comprehensive review for high entropy alloys and compositionally complex alloys // *Mater. Characterization.* 2019. V. 147. P. 464–511.
188. *Diao H., Santodonato L.J., Tang Z., Egami T., Liaw P.K.* Local structures of high-entropy alloys (HEAs) on atomic scales: an overview // *JOM.* 2015. V. 67. № 10. P. 2321–2325.
189. *Mishra S., Maiti S., Dwadasi B.S., Rai B.* Realistic microstructure evolution of complex Ta–Nb–Hf–Zr high-entropy alloys by simulation techniques // *Sci. Reports.* 2019. V. 9:16337. P. 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-52170-0>
190. *Fourmont A., Le Gallet S., Politano O., Desgranges C., Baras F.* Effects of planetary ball milling on AlCoCrFeNi high entropy alloys prepared by spark plasma sintering: experiments and molecular dynamics study // *J. Alloys Compnd.* 2020. V. 820. Art. 153448. Publ. 15/04. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153448>
191. *Rogachev S.A., Politano O., Baras F., Rogachev A.S.* Explosive crystallization in amorphous CuTi thin films: a molecular dynamics study // *J. Non-Cryst. Solids.* 2019. V. 505. P. 202–210.
192. *Рогачев С.А., Рогачев А.С. Алымов М.И.* Оценка критической скорости стеклования чистых металлов с помощью молекулярно-динамического моделирования // *ДАН.* 2019. Т. 486. № 2. С. 168–172.
193. *Zhang C., Zhang F., Diao H., Gao M.C., Tang Z., Poplawsky J.D., Liaw P.K.* Understanding phase stability of Al–Co–Cr–Fe–Ni high entropy alloys // *Mater. Design.* 2016. V. 109. P. 425–433.
194. *Saal J.E., Berglund I.S., Sebastian J.T., Liaw P.K., Olson G.B.* Equilibrium high entropy alloy phase stability from experiments and thermodynamic modeling // *Scripta Mater.* 2018. V. 146. P. 5–8.
195. *Gheribi A.E., Pelton A.D., Belisle E., Le Digabel S., Harvey J.-P.* On the prediction of low-cost high entropy alloys using new thermodynamic multi-objective criteria // *Acta Mater.* 2018. V. 161. P. 73–82.
196. *Филонов М.Р., Аникин Ю.А., Левин Ю.Б.* Теоретические основы производства аморфных и нанокристаллических сплавов методом сверхбыстрой закалки. М.: МИСИС, 2006. 328 с.
197. *Chattopadhyay C., Prasad A., Murty B.S.* Phase prediction in high entropy alloys e A kinetic approach // *Acta Mater.* 2018. V. 153. P. 214–225.
198. *Praveen S., Anupam A., Tilak R., Kottada R.S.* Phase evolution and thermal stability of AlCoCrFe high entropy alloy with carbon as unsolicited addition from milling media // *Mater. Chem. Phys.* 2018. V. 210. P. 57–61.
199. *Wu M., Li Z., Gault B., Munroe P., Baker I.* The effects of carbon on the phase stability and mechanical properties of heat-treated FeNiMnCrAl high entropy alloys // *Mater. Sci. Eng. A.* 2019. V. 748. P. 59–73.
200. *Wang F., Inoue A., Kong F.L., Han Y., Zhu S.L., Shalaaan E., Al-Marouki F.* Formation, thermal stability and mechanical properties of high entropy (Fe, Co, Ni, Cr, Mo)-B amorphous alloys // *J. Alloys Compnd.* 2018. V. 732. P. 637–645.
201. *Wang F., Inoue A., Kong F.L., Zhu S.L., Shalaaan E., Al-Marzouki F., Botta W.J., Kiminami C.S., Ivanov Yu.P., Greer A.L.* Formation, stability and ultrahigh strength of novel nanostructured alloys by partial crystallization of high-entropy (Fe_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Cr_{0.125}Mo_{0.125})_{86–89}B_{11–14} amorphous phase // *Acta Mater.* 2019. V. 170. P. 50–61.
202. *Xu J., Shang C., Ge W., Jia H., Liaw P.K., Wang Y.* Effects of elemental additions on the microstructure, thermal stability, and magnetic properties of the mechanically alloyed FeSiBAlNi high entropy alloys // *Advanced Powder Technol.* 2016. V. 27. P. 1418–1426.
203. *Oses C., Toher C., Curtarolo S.* High-entropy ceramics // *Nat. Rev. Mater.* 2020. Publ. 12/02. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0170-8>
204. *Zhang Q., Zhang J., Li N., Chen W.* Understanding the electronic structure, mechanical properties, and thermodynamic stability of (TiZrHfNbTa)C combined experiments and first-principles simulation // *J. Appl. Phys.* 2019. V. 126. № 2. Art. 025101. P. 1–7.
205. *Tsai M.-H., Yeh J.-W.* High-entropy alloys: a critical review // *Mater. Res. Lett.* 2014. V. 2:3. № 3. P. 107–123.

206. *Alaneme K.K., Bodunrin M.O., Oke S.R.* Processing, alloy composition and phase transition effect on the mechanical and corrosion properties of high entropy alloys: a review // *J. Mater. Res. Technol.* 2016. V. 5. № 4. P. 384–393.
207. *Murty B.S., Yeh J.W., Ranganathan S., Bhattacharjee P.P.* High-Entropy Alloys. Second edition. Amsterdam: Elsevier, 2019. 374 p.
208. *Zhang Y.* High-Entropy Materials. A brief introduction. Singapore: Springer Nature, 2019. 159 p.
209. *Liu K., Nene S.S., Frank M., Sinha S., Mishra R.S.* Extremely high fatigue resistance in an ultrafine grained high entropy alloy // *Appl. Mater. Today.* 2019. V. 15. P. 525–530.
210. *Cheng H., Xie Y., Tang Q., Rao C., Dai P.* Microstructure and mechanical properties of FeCoCrNiMn high-entropy alloy produced by mechanical alloying and vacuum hot pressing sintering // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 2018. V. 28. P. 1360–1367.
211. *Zhou P.F., Xiao D.H., Wu Z., Ou X.Q.* Al_{0.5}FeCoCrNi high entropy alloy prepared by selective laser melting with gas-atomized pre-alloy powders // *Mater. Sci. Eng. A.* 2019. V. 739. P. 86–89.
212. *Sun Z., Tan X.P., Descoins M., Mangelinck D., Tor S.B., Lim C.S.* Revealing hot tearing mechanism for an additively manufactured high-entropy alloy via selective laser melting // *Scripta Mater.* 2019. V. 168. P. 129–133.
213. *Park J.-M., Kang J.-W., Lee W.-H., Lee S.Y., Min S.-H., Ha T.K., Park H.-K.* Preparation of spherical WTaMoNbV refractory high entropy alloy powder by inductively-coupled thermal plasma // *Mater. Lett.* 2019. V. 255. Art. 126513. P. 1–3.
214. *Yao H., Tan Z., He D., Zhou Z., Zhou Z., Xue Y., Cui L., Chen L., Wang G., Yang Y.* High strength and ductility AlCrFeNiV high entropy alloy with hierarchically heterogeneous microstructure prepared by selective laser melting // *J. Alloys Compnd.* 2020. V. 813. Art. 152196. P. 1–8.
215. *Yang X., Zhou Y., Xi S., Chen Z., Wei P., He C., Li T., Gao Y., Wu H.* Additively manufactured fine grained Ni₆Cr₄WFe₉Ti high entropy alloys with high strength and ductility // *Mater. Sci. Eng. A.* 2019. V. 767. Art. 138394. P. 1–7.
216. *Yang X., Zhou Y., Xi S., Chen Z., Wei P., He C., Li T., Gao Y., Wu H.* Grain-anisotropied high-strength Ni₆Cr₄WFe₉Ti high entropy alloys with outstanding tensile ductility // *Mater. Sci. Eng. A.* 2019. V. 767. Art. 138382. P. 1–8.
217. *Niu P.D., Li R.D., Yuan T.C., Zhu S.Y., Chen C., Wang M.B., Huang L.* Microstructures and properties of an equimolar AlCoCrFeNi high entropy alloy printed by selective laser melting // *Intermetallics.* 2019. V. 104. P. 24–32.
218. *Jo Y.H., Doh K.-Y., Kim D.G., Lee K., Kim D.W., Sung H., Sohn S.S., Lee D., Kim H.S., Lee B.-J., Lee S.* Cryogenic-temperature fracture toughness analysis of non-equi-atomic V₁₀Cr₁₀Fe₄₅Co₂₀Ni₁₅ high-entropy alloy // *J. Alloys Compnd.* 2019. V. 809. Art. 151864. P. 1–9.
219. *Song H., Yang J., Jo Y.H., Song T., Kim H.S., Lee B.-J., Lee S.* Excellent combination of cryogenic-temperature strength and ductility of high-entropy-alloy-cored multi-layered sheet // *J. Alloys Compnd.* 2019. V. 797. P. 465–470.
220. *Kim D.G., Jo Y.H., Yang J., Choi W.-M., Kim H.S., Lee B.-J., Sohn S.S., Lee S.* Ultrastrong duplex high-entropy alloy with 2 GPa cryogenic strength enabled by an accelerated martensitic transformation // *Scripta Mater.* 2019. V. 171. P. 67–72.
221. *Li Q., Zhang T.W., Qiao J.W., Ma S.G., Zhao D., Lu P., Xu B., Wang Z.H.* Superior tensile properties of Al_{0.3}CoCrFeNi high entropy alloys with B2 precipitated phases at room and cryogenic temperatures // *Mater. Sci. Eng. A.* 2019. V. 767. Art. 138424. P. 1–7.
222. *Sun S.J., Tian Y.Z., Lin H.R., Dong X.G., Wang Y.H., Wang Z.J., Zhang Z.F.* Temperature dependence of the Hall-Petch relationship in CoCrFeMnNi high-entropy alloy // *J. Alloys Compnd.* 2019. V. 806. P. 992–998.
223. *Трофименко Н.Н., Ефимочкин И.Ю., Большакова А.Н.* Проблемы создания и перспективы использования жаропрочных высокоэнтروпийных сплавов // *Авиационные материалы и технологии.* 2018. № 2(51). С. 3–8.
224. *Yao H.W., Qiao J.W., Hawk J.A., Zhou H.F., Chen M.W., Gao M.C.* Mechanical properties of refractory high-entropy alloys: Experiments and modeling // *J. Alloys Compnd.* 2017. V. 696. P. 1139–1150.
225. *Jeong H.T., Park H.K., Park K., Na T.W., Kim W.J.* High-temperature deformation mechanisms and processing maps of equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy // *Mater. Sci. Eng. A.* 2019. V. 756. P. 528–537.
226. *Zhang L., Xiang Y., Han J., Srolovitz D.J.* The effect of randomness on the strength of high-entropy alloys // *Acta Mater.* 2019. V. 166. P. 424–434.
227. *LaRosa C.R., Shih M., Varvenne C., Ghazisaeidi M.* Solid solution strengthening theories of high-entropy alloys // *Mater. Characterization.* 2019. V. 151. P. 310–317.
228. *Korchuganov A.V.* Onset of plastic deformation in non-equiatomic fcc CoCrFeMnNi high-entropy alloys under high-rate loading // *Letters on Mater.* 2018. V. 8. № 3. P. 311–316.
229. *Zhang Z., Sheng H., Wang Z., Gludovatz B., Zhang Z., George E.P., Yu Q., Mao S.X., Ritchie R.O.* Dislocation mechanisms and 3D twin architectures generate exceptional strength-ductility-toughness combination in CrCoNi medium-entropy alloy // *Nature Communications.* V. 8. Art. 14390. P. 1–8.
230. *Laplanche G., Kostka A., Reinhart C., Hunfeld J., Eggeler G., George E.P.* Reasons for the superior mechanical properties of medium-entropy CrCoNi compared to high-entropy CrMnFeCoNi // *Acta Mater.* 2017. V. 128. P. 292–303.
231. *Xu X.D., Liu P., Tang Z., Hirata A., Song S.X., Nieh T.G., Liaw P.K., Liu C.T., Chen M.W.* Transmission electron microscopy characterization of dislocation structure in the face-centered cubic high-entropy alloy Al_{0.1}CoCrFeNi // *Acta Mater.* 2018. V. 144. P. 107–115.
232. *Bahadur F., Biswas K., Gurao N.P.* Micro-mechanisms of microstructural damage due to low cycle fatigue in

- CoCuFeMnNi high entropy alloy // *Int. J. Fatigue*. 2020. V. 130. Art. 105258. P. 1–10.
233. Ding Q., Fu X., Chen D., Bei H., Gludovatz B., Li J., Zhang Z., George E.P., Yu Q., Zhu T., Ritchie R.O. Real-time nanoscale observation of deformation mechanisms in CrCoNi-based medium- to high-entropy alloys at cryogenic temperatures // *Materials Today*. 2019. V. 25. P. 21–27.
234. Zhao R.-F., Ren B., Zhang G.-P., Liu Z.-X., Cai B., Zhang J.-J. CoCr_xCuFeMnNi high-entropy alloy powders with superior soft magnetic properties // *J. Magn. Magn. Mater.* 2019. V. 491. Art. 165574. P. 1–8.
235. Tian F., Zhao H., Wang Y., Chen N. Investigating effect of ordering on magnetic-elastic property of FeNiCoCr medium-entropy alloy // *Scripta Mater.* 2019. V. 166. P. 164–167.
236. Zuo T., Gao M.C., Ouyang L., Yang X., Cheng Y., Feng R., Chen S., Liaw P.K., Hawk J.A., Zhang Y. Tailoring magnetic behavior of CoFeMnNiX (X 1/4 Al, Cr, Ga, and Sn) high entropy alloys by metal doping // *Acta Mater.* 2017. V. 130. P. 10–18.
237. Mishra R.K., Shahi R. A systematic approach for enhancing magnetic properties of CoCrFeNiTi-based high entropy alloys via stoichiometric variation and annealing // *J. Alloys Compnd.* 2020. V. 851. Art. 153534. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153534>
238. Shkodich N.F., Spasova M., Farle M., Kovalev D.Yu., Nepapushev A.A., Kuskov K.V., Vergunova Yu.S., Scheck Yu.B., Rogachev A.S. Structural evolution and magnetic properties of high-entropy CuCrFeTiNi alloys prepared by high-energy ball milling and spark plasma sintering // *J. Alloys Compnd.* 2020. V. 816. Art. 152611. P. 1–8.
239. Vrtnik S., Kozelj P., Meden A., Maiti S., Steurer W., Feuerbacher M., Dolinsek J. Superconductivity in thermally annealed Ta–Nb–Hf–Zr–Ti high-entropy alloys // *J. Alloys Compnd.* 2017. V. 695. P. 3530–3540.
240. Marik S., Varghese M., Sajilesh K.P., Singh D., Singh R.P. Superconductivity in equimolar Nb–Re–Hf–Zr–Ti high entropy alloy // *J. Alloys Compnd.* 2018. V. 769. P. 1059–1063.
241. Marik S., Motla K., Varghese M., Sajilesh K.P., Singh D., Breard Y., Boullay P., Singh R.P. Superconductivity in a new hexagonal high-entropy alloy // *Phys. Rev. Mater.* 2019. V. 3. Art. 060602(R).
242. Sogabe R., Goto Y., Mizuguchi Y. Superconductivity in REO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ with high-entropy-alloy-type blocking layers // *Appl. Phys. Express.* 2018. V. 11. Art. 053102. P. 1–5.