

## **МИКРО- И НАНОРАЗМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ВЫСОКОЙ ЭНТРОПИЕЙ**

Э.Д. Курбанова, Р.М. Белякова, В.А. Полухин

*ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук»*

*620016, Россия, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101*

*kurbellya@mail.ru, p.valery47@yandex.ru*

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.472

**Аннотация:** Стабильность высокоэнтропийных сплавов, в том числе эквиатомных и неэквиатомных микро- и наноструктурных высокоэнтропийных сплавов актуальна при создании устойчивых многокомпонентных композиций с повышенными рабочими характеристиками. Реализация таких материалов возможна механическим легированием, магнетронным распылением, а также и электрохимическим методом с применением стратегии «сверху вниз и снизу в верх» при умеренных температурах < 200°C с контролируемым получением как микро- от 0,5 до 20 мкм, так и наноразмерных ВЭС с частицами от 2 до 10 нм. Хорошо изученная зависимость для классических сплавов «структура-свойство» еще не совсем ясна для нано-ВЭС, но очевидно, что можно формировать превосходные механические характеристики подбором химических составов и специальным режимом термообработки. Относительно химического состава, предъявляются требования, как к основным компонентам, так и к легирующим добавкам. Предварительно подбираются не только составы, но и методы синтеза высокоэнтропийных сплавов, включая *ab initio* (теория функционала плотности), нейросетевое прогнозирование и классическое МД-моделирование с возможными условиями формирования модельных образцов нано-высокоэнтропийных сплавов, а также и производных вариантов. Полученные описания сравниваются с реальными методами синтеза высокоэнтропийных сплавов, к примеру, воздействия в различных синтетических средах.

*Ключевые слова:* многокомпонентные, аморфные и нанокристаллические сплавы, высокоэнтропийные сплавы и нано-высокоэнтропийные сплавы, деформационное упрочнение, ландшафт-локальные флуктуации, прочность, термостабильность, слоистые композиты, термодинамические расчеты.

### **1. Введение**

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) также как и наноразмерные ВЭС (нано-ВЭС) вызывают большой интерес в материаловедении из-за особых характеристик: механической прочности, вязкости при разрушении и коррозионной стойкости по сравнению с традиционными сплавами. Эти характеристики позволяют использовать ВЭС (включая и нано-ВЭС) в различных областях: механике [1, 2], термостойкости [3, 4], радиационно-стойкости, коррозионностойкости, износостойкости покрытий [5], и мембран, энергетики, гетерокатализа [6-8] и т.д. Для того чтобы способствовать широкому применению ВЭС, важно реализовать их рациональное прогнозирование и проектирование. Одним из ключевых аспектов получения микро- и нанокристаллических, а также аморфных сплавов, обладающих сверхпрочностью и термостабильностью является такая несоразмерность радиусов атомов, входящих в состав сплава,

которая вызывает сильные решеточные искажения, называемые барьерами Пайерлса [9,10]. Именно недостаточная прочность при повышенных температурах традиционных сплавов стимулировало разработки композиционно сложных ВЭС в направлении подбора элементов. И действительно, разработки авторов [11-13] эквиатомных или почти эквиатомных ВЭС вызвали необычайную заинтересованность исследователей в улучшении рабочих характеристик ВЭС для использования их в различных областях материаловедения в том числе в водородных технологиях. Так в области водородных технологий удалось реально повысить характеристики прочности и пластичности хладостойких сплавов при криогенных температурах [14, 15], а также износостойкости мембранных сплавов при повышенных температурах (от 400°C до 770°C) [16, 17].

## 2. Синтез с применением традиционных и новых методов легирования высокоэнтропийных наноматериалов

Рассмотрено получение неэквиатомного ВЭС с улучшенными характеристиками прочности и термостабильности. Был выбран за основу хорошо изученный тройной сплав  $CoNiCr$  с поэтапным его легированием элементами  $Al$ ,  $Mo$ ,  $Nb$  и  $Ti$  [18, 19]. Предварительно были проведены термодинамические расчеты фазовых превращений (с применением Thermo-Calc) при варьировании содержания хрома в интервале от 0,1 до 8,4 ат.%. Затем был проведен анализ экспериментальных исследований семикомпонентного сплава  $Co_{51-x}Cr_xNi_{30}Al_{10}Mo_5Nb_2Ti_2$  с варьированием концентраций  $Cr$  ( $x = 2, 5, 8$ ) [20] с последующей термообработкой и наблюдением выделения вторичных фаз. В результате термообработки в сплавах выявлено существенное перераспределение концентрации элементов и формирование сверхрешеток с необычной морфологией микрочастиц  $\gamma'$  – фазы, окруженных матрицей  $\gamma$  фазы. Отражения сверхрешеток, соответствующих упорядочению  $B2$  и  $L1_2$ , а также отражения, характерные для ГЦК – структур, зафиксированных экспериментально методом SAEDP (selected area electron diffraction pattern) относительно электронной дифракционной картины с выбранной областью вдоль кристаллографической оси зоны [001] (см. рис. 1).

При этом установлено, что не только концентрация  $Cr$  влияет на прочностные характеристики, но и изменение морфологии микрочастиц  $\gamma'$  – фазы. Твердость таких термообработанных сплавов измерялась методом Виккерса с нагрузкой 500 г и десятисекундной выдержкой. В сплаве с 2 ат.%  $Cr$  сумма концентраций  $Co$  и  $Ni$  в выделенных вторичных фазах составила 76,8 ат. % в позиции «А» кристаллической решетки, в то время

как атомы  $Al$ ,  $Mo$ ,  $Nb$ ,  $Ti$  и  $Cr$  располагались в позициях «В» решетки АЗВ [18].

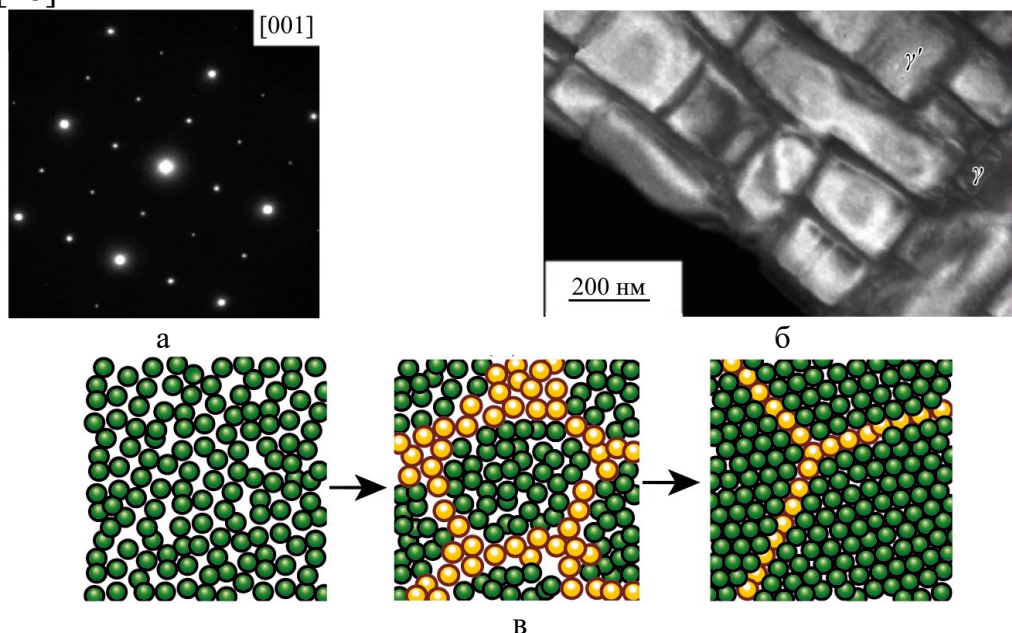


Рис. 1. Аморфные, нанокристаллические и микрозеренные структуры в ВЭС: а – типичная электронная дифракционная картина выбранной области сплава  $Co_{51-x}Cr_xNi_{30}Al_{10}Mo_5Nb_2Ti_2$  ( $x = 2$ ) от оси зоны [001], показывающая крупные пятна сверхрешеток, выделенной упорядоченной фазы  $L1_2$  и более мелкие пятна от основных отражений  $\gamma$ -матрицы; б – микрозеренная/кубовидная морфология  $\gamma'$ -фазы и  $\gamma$ -фазы матрицы после 50-часовой закалки при  $900^\circ\text{C}$  [20]; в – последовательное (по направлению стрелок) формирование в аморфной фазе сегрегационных нанокристаллизованных зернограничных фаз.

### 3. Формирование вторичных фаз в нано-ВЭС

Методы термических обработок нано-ВЭС применяются в сочетании с другими методами, такими как метод выделения упрочняющих вторичных фаз (совместной преципитации/осаждения), на ряду с гидро-/сольтотермическим и химическими методами. Однако при избыточной концентрации вторичных фаз с компонентами, превышающих число таковых в остаточной матрице. Так что при термических обработках с появлением вторичных фаз происходит формирование наноструктур с улучшением остаточной микроструктуры. Подобранные удачно режимы термообработки по длительности и атмосфере также существенно влияют на морфологию образования наночастиц ВЭС. Так с применением восстанавливающих прекурсоров  $NaNH_4$ -металлы сначала восстанавливают, а затем применяется отжиг в потоке  $H_2 / Ar$  при  $350^\circ\text{C}$  с синтезом ультрамалых наночастиц из ВЭС ( $NiCoFePtRh$ ) в одной фазе со средним размером частиц 1,68 нм. Так согласно результатам работы [21]

после термических обработок зарегистрированы преобразования наночастиц ядро@оболочка в однофазные нано-ВЭС. А при термообработке в атмосфере  $H_2/N_2$  при  $600^\circ\text{C}$ , благодаря повышенной энтропии смешивания и более низкому диффузионному барьеру, наночастицы – ядро/оболочка также преобразовывались в однофазные нано-ВЭС состава  $PdCuPtNiCo$  [20]. Именно таким методом можно устранить проблему, если в одностадийных коллоидных реакциях с образованием сложных смесей формируются прекурсоры из разнообразных частиц и при невысоких температурах [22]. Именно с нанесением на частицы технического углерода при высоких температурах с пропиткой и сушкой, а также прокаливанием в 10%-ной смеси  $H_2/Ar$  можно обеспечить регулировку поверхностной деформации и модуляции соответствующих решеток. Так при повышении температуры с  $400$  до  $700^\circ\text{C}$  деформация сжатия решеток в образцах нано-ВЭС усиливается, что и было подтверждено положительным смещением дифракционных пиков [23]. При повышенных деформационных сжатиях укорачиваются связи  $Pt-Pt$  в решетках и тем самым реализуются снижения смещений центров  $d$ -диапазона, а также качества каталитической активности нано-ВЭС.

Это и было выявлено авторами [23], что в восстановительной атмосфере реализуется эффект вторичного распространения водорода и связанный перенос протона/электрона на  $TiO_2$ . При этом важен процесс начальной индукции  $Pd_{2+}$ , с последующим образованием активной формы водорода и с одновременным восстановлением также и соседних прекурсорных наночастиц. Таким образом, была выполнена и реализация конусообразных нано-ВЭС/ $TiO_2$ , представленных авторами [23, 24], как эффективный «синтез, управляемый с побочным эффектом водорода».

#### 4. ВЭС и дислокации

Развитие как винтовых, так и линейных дислокаций, «высота» которых сопоставима с толщиной образцов, может закончиться разрушением образцов (согласно снимкам ПЭМ [18, 20, 25]). Налагаемое напряжение дислокационного сдвига оценивается с помощью простой модели – дислокационного масштаба с испытанием модуля сдвига и фиксации величины распространения – радиуса вектора Бюргерса [9, 18, 26]. Но, с другой стороны, дислокации можно рассматривать как зонды, соизмеримые с локальной конфигурацией рассматриваемого сплава и фиксированным сигналом локального искривления дислокационных линий в атомных конфигурациях. В областях скопления дислокаций с точками пиннинга как раз и идут дислокационные развития по направлениям векторов Бюргерса [9, 27]. В принципе, можно

идентифицировать каждую отдельную точку пиннинга. К сожалению, подробное диагностирование точек пиннинга в пространстве и времени пока еще ограничено недостаточной частотой кадров видеоборудования. Нами проведены молекулярно-динамические расчеты с применением многочастичных потенциалов и выполнен анализ собственных результатов теоретических исследований [10, 28], а также результатов теоретических и экспериментальных исследований литературных данных [27, 29, 30].

Прослеживается дислокационное развитие и движение отдельных дислокаций и их коллективных скоплений, создающих векторы развития сдвиговых пластических деформаций (см. рис. 2), приводящие к искажению нанометрового масштаба в структурной матрице.

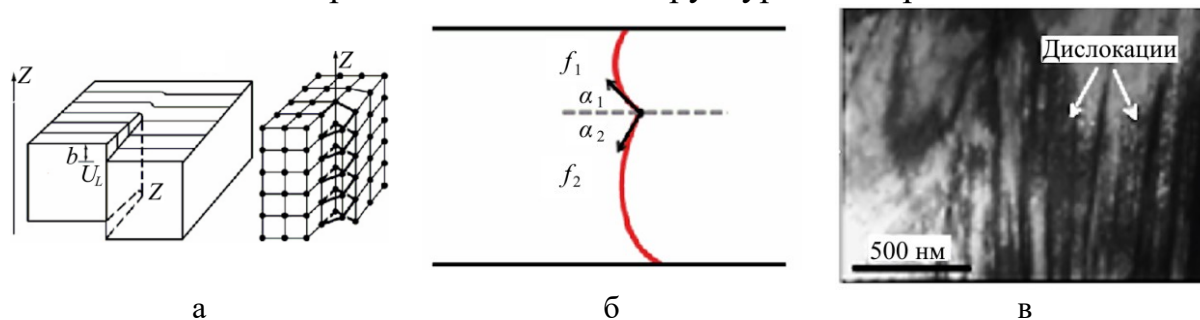


Рис. 2. Схема геометрии дислокации вокруг локального точечного пиннинга: а – упрощенная модель торможения движения линейной и винтовой дислокаций в кристаллах; б – торможение дислокации с приближением к точке пиннинга (указаны стрелками  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ ), как локального препятствия – потенциального барьера на фоне структурного ландшафта [9]; в – микрофотография сплава, содержащего скопление дислокаций [9, 28].

В аморфных фазах также возможны вихревые нанодисклинации [18, 31]. В экспериментальных и теоретических исследованиях предполагается, что в ВЭС сильные точки пиннинга препятствуют движению дислокаций по их плоскости скольжения.

## 5. Заключение

В статье обобщены принципы проектирования ВЭС, включая соответствие элементов, а также предпосылки, для формирования однофазных твердорастворимых ВЭС. Также включены методы расчета и проектирования новых исследований термодинамических и кинетических свойств со сравнением методов синтеза наноразмерных ВЭС и механизмов их роста в процессе синтеза. Отмечено, что для повышения прочности мембранных сплавов является специальная термическая обработка, в результате которой выделяются вторичные упрочняющие фазы и формируется морфология, также способствующая упрочнению материалов. Кроме того, метод «фазового растворения» может быть использован и крупномасштабное изготовление нано-ВЭС. Однако до сих

пор признание исследователями ВЭС эти относительно новые исследования находятся в зачаточном состоянии и необходимо вести их дальнейшее развитие.

*Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН.*

**Библиографический список:**

1. **Polukhin, V.A.** Dendrite-hardened amorphous and graphene-reinforced metal composites: Deformation mechanisms and strength characteristics / V.A. Polukhin, S.Kh. Estemirova, E.D. Kurbanova // AIP Conference Proceedings. – 2020. – V. 2315. – P. 050019-1-050019-5. DOI: 10.1063/5.0036724.
2. **Zhou, S.** Temperature dependent mechanical behavior of an  $Al_{0.5}Co_{0.9}FeNi_{2.5}V_{0.2}$  high-entropy alloy/ S. Zhou, P.K. Liaw, Y. Xue, Y. Zhang // Applied Physics Letters. – 2021. – V. 119. – I. 12. – Art. № 121902. – 5 p. DOI: 10.1063/5.0064821.
3. **Ma, Y.** High-entropy energy materials: challenges and new opportunities / Y. Ma, Y. Ma, Q. Wang et al. // Energy & Environmental Science. – 2021. – V. 14. – I. 5. – P. 2883-2905. DOI: 10.1039/D1EE00505G.
4. **Polukhin V.A.** Characteristics of amorphous, nanocrystalline, and crystalline membrane alloys / V.A. Polukhin, N.I. Sidorov, E.D. Kurbanova, R.M. Belyakova // Russian Metallurgy (Metally). – 2022. – V. 2022. – I. 8. – P. 869-880. DOI: 10.1134/S0036029522080122
5. **Pastukhov, E.A.** Short order and hydrogen transport in amorphous palladium materials / E.A. Pastukhov, N.I. Sidorov, V.A. Polukhin, V.P. Chentsov // Defect and Diffusion Forum. – 2009. – V. 283-286. – P. 149-154. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.283-286.149.
6. **Zhu, K.** Improving hydrogen permeability and sustainability of  $Nb_{30}Ti_{35}Co_{35}$  eutectic alloy membrane by substituting Co using Fe / K. Zhu, X. Li, G. Liu et al. // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – V. 45. – I. 55. – P. 30720-30730. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.08.101.
7. **Polukhin, V.A.** Comparative analysis of termscale effects, isomerization and stability of TM-nanoclusters (Pd,Ni,Fe) and Si in dependence on interatomic potentials. MD-simulations / V.A. Polukhin, E.D. Kurbanova, A.E. Galashev // EPJ Web of Conferences. – 2011. – V. 15: LAM14 – XIV Liquid and Amorphous Metals Conference. – Art. № 03002. – 3 p. DOI: 10.1051/epjconf/20111503002.
8. **Feng, G.** Sub-2 nm ultrasmall high-entropy alloy nanoparticles for extremely superior electrocatalytic hydrogen evolution / G. Feng, F.H. Ning, J. Song et al. // Journal of the American Chemical Society. – 2021. – V. 143. – I. 41. – P. 17117-17127. DOI: 10.1021/jacs.1c07643.
9. **Zhang, C.** Data-mining of in-situ TEM experiments: on the dynamics of dislocations in CoCrFeMnNi alloys/ C. Zhang, H. Song et al. // Acta Materialia. – 2022. – V. 241. – Art. № 118394. – 9 p. DOI: 10.1016/j.actamat.2022.118394.
10. **Polukhin, V.A.** Presolidification changes in the structural–dynamic characteristics of glass-forming metallic melts during deep cooling, vitrification, and hydrogenation / V.A. Polukhin, N.I. Sidorov, N.A. Vatolin // Russian Metallurgy (Metally). – 2019. – V. 2019. – I. 8. – P. 758-780. DOI: 10.1134/S0036029519080123.
11. **Abdel-Aziz, A.B.** Electrodeposition of lead and lead-tin alloy on copper using an eco-friendly methanesulfonate plating bath / A.B. Abdel-Aziz, A.A. El-Zomrawy, M.M.B. El-Sabbah, I.M. Ghayad // Journal of Materials Research and Technology. – 2022. – V. 18. – P. 2166-2174. DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.03.004.
12. **Белякова, Р.М.** Анализ характеристик мембранных сплавов на основе Nb – Ni и V – Ni / Р.М. Белякова, Э.Д. Курбанова, В.А. Полухин // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. – С. 552-561. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.552.
13. **Hong, J.W.** Ultrathin free-standing ternary-alloy nanosheets / J.W. Hong, Y. Kim, D.H. Wi et al. // Angewandte Chemie International Edition. – 2016. – V. 55. – I. 8. – P. 2753-2758. DOI: 10.1002/anie.201510460.
14. **Liu, C.** A lightweight strain glass alloy showing nearly temperature-independent low modulus and high strength / C. Liu, Y. Ji, J. Tang et al. // Nature Materials. – 2022. – V. 21. – P. 1003-1007. DOI: 10.1038/s41563-022-01298-y.
15. **Santos, M.D.** Effect of Ti/Si and Ti/TiN/Si interlayers on the structure, properties, and tribological behavior of an a-C film deposited onto a C17200 copper-beryllium alloy / M.D. Santos, N.K. Fukumasu, A.P. Tschiptschin et al. // Surface and Coatings Technology. – 2022. – V. 441. – Art. № 128561. – 17 p. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128561.
16. **Yang, N.** Synthesis of ultrathin PdCu alloy nanosheets used as a highly efficient electrocatalyst for formic acid oxidation / N. Yang, Z. Zhang, B. Chen et al. // Advanced Materials. – 2017. – V. 29. – I. 29.

- Art. № 1700769. – 19 p. DOI: 10.1002/adma.201700769.
17. **Zhao, H.** Rapid and large-scale synthesis of ultra-small immiscible alloy supported catalysts / H. Zhao, D. Zhang, Y. Yuan et al. // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2022. – V. 304. – Art. № 120916. – 21 p. DOI: 10.1016/j.apcatb.2021.120916.
18. **Qin, Y.-C.** Noble metal-based high-entropy alloys as advanced electrocatalysts for energy conversion / Y.-C. Qin, F.-Q. Wang, X.-M. Wang et al. // *Rare Metals*. – 2021. – V. 40. – I. 9. – P. 2354-2368. DOI: 10.1021/acsmaterialslett.9b00414.
19. **Li, H.** Nano high-entropy materials: Synthesis strategies and catalytic applications / H. Li, H. Zhu, S. Zhang et al. // *Small Structures*. – 2020. – V. 1. – I. 2. – Art. № 2000033. – 45 p. DOI: 10.1002/sstr.202000033.
20. **You, J.** Research of high entropy alloys as electrocatalyst for oxygen evolution reaction / J. You, R. Yao, W. Ji, Z. Wang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2022. – V. 908. – Art. № 164669. – 25 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.164669.
21. **Wang, Y.** Recent status and challenging perspective of high entropy oxides for chemical catalysis / Y. Wang, J. Mi, Z.-S. Wu // *Chem Catalysis*. – 2022. – V. 2. – I. 7. – P. 1624-1656. DOI: 10.1016/j.checat.2022.05.003.
22. **Takeuchi, A.** Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element / A. Takeuchi, A. Inoue // *Materials Transactions*. – 2005. – V. 46. – I. 12. – P. 2817-2829. DOI: 10.2320/matertrans.46.2817.
23. **Luan, H.** Highentropy induced a glass-to-glass transition in a metallic glass / H. Luan, X. Zhang, H. Ding et al. // *Nature Communications*. – 2022. – V. 13. – Art. № 2183. – 11 p. DOI: 10.1038/s41467-022-29789-1.
24. **Yao, Y.** Computationally aided, entropy-driven synthesis of highly efficient and durable multi-elemental alloy catalysts / Y. Yao, Z. Liu, P. Xie et al. // *Sciences Advances*. – 2020. – V. 6. – № 11. – Art. № eaaz0510. – 10 p. DOI: 10.1126/sciadv.aaz0510.
25. **Chen, Y.** Synthesis of monodisperse high entropy alloy nanocatalysts from core@shell nanoparticles / Y. Chen, X. Zhan, S.L.A. Bueno et al. // *Nanoscale Horizons*. – 2021. – V. 6. – I. 3. – P. 231-237. DOI: 10.1039/D0NH00656D.
26. **Kipkirui, N.G.** HiPIMS and RF magnetron sputtered Al<sub>0.5</sub>CoCrFeNi<sub>2</sub>Ti<sub>0.5</sub> HEA thin-film coatings: synthesis and characterization / N.G. Kipkirui, T.T. Lin, R.S. Kiplangat et al. // *Surface and Coatings Technology*. – 2022. – V. 449. – Art. № 128988. – 24 p. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128988.
27. **Katiyar, N.K.** Electrooxidation of hydrazine utilizing high-entropy alloys: Assisting the oxygen evolution reaction at the thermodynamic voltage / N.K. Katiyar, S. Dhakar, A. Parui et al. // *ACS Catalysis*. – 2021. – V. 11. – I. 22. – P. 14000-14007. DOI: 10.1021/acscatal.1c03571.
28. **Polukhin, V.A.** Hydrogenation of deeply cooled melts as an effective method for amorphization and control of the structure of alloys based on d-metals / V.A. Polukhin, E.D. Kurbanova, R.M. Belyakova // *Metal Science and Heat Treatment*. – 2021. – V. 63. – I. 1-2. – P. 3-10. DOI: 10.1007/s11041-021-00639-z.
29. **Wu, Q.** High entropy alloys: From bulk metallic materials tonanoparticles / Q. Wu, Z. Wang, F. He et al. // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2018. – V. 49. – I. 10. – P. 4986-4990. DOI: 10.1007/s11661-018-4802-1.
30. **Liu, H.** A freestanding nanoporous NiCoFeMoMn high-entropy alloy as an efficient electrocatalyst for rapid water splitting / H. Liu, H. Qin, J. Kang et al. // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – V. 435. – Part 1. – Art. № 134898. – 27 p. DOI: 10.1016/j.cej.2022.134898.
31. **Li, S.** Nanoporous high-entropy alloys with low Pt loadings for high-performance electrochemical oxygen reduction / S. Li, X. Tang, H. Jia et al. // *Journal of Catalysis*. – 2020. – V. 383. – P. 164-171. DOI: 10.1016/j.jcat.2020.01.024.

#### References:

1. Polukhin V.A., Estemirova S.Kh., Kurbanova E.D. Dendrite-hardened amorphous and graphene-reinforced metal composites: Deformation mechanisms and strength characteristics, *AIP Conference Proceedings*, 2020, vol. 2315, pp. 050019-1-050019-5. DOI: 10.1063/5.0036724.
2. Zhou S., Liaw P.K., Xue Y., Zhang Y. Temperature dependent mechanical behavior of an Al<sub>0.5</sub>Co<sub>0.9</sub>FeNi<sub>2.5</sub>V<sub>0.2</sub> high-entropy alloy, *Applied Physics Letters*, 2021, vol. 119, issue 12, art. no 121902, 5 p. DOI: 10.1063/5.0064821.
3. Ma Y., Ma Y., Wang Q. et al. High-entropy energy materials: challenges and new opportunities, *Energy & Environmental Science*, 2021, vol. 14, issue 5, pp. 2883-2905. DOI: 10.1039/D1EE00505G.
4. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Kurbanova E.D., Belyakova R.M. Characteristics of amorphous, nanocrystalline, and crystalline membrane alloys, *Russian Metallurgy (Metally)*, 2022, vol. 2022, issue 8, pp. 869-880. DOI: 10.1134/S0036029522080122

5. Pastukhov E.A., Sidorov N.I., Polukhin V.A., Chentsov V.P. Short order and hydrogen transport in amorphous palladium materials, *Defect and Diffusion Forum*, 2009, vol. 283-286, pp. 149-154. DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.283-286.149.
6. Zhu K., Li X., Liu G. et al. Improving hydrogen permeability and sustainability of Nb<sub>30</sub>Ti<sub>35</sub>Co<sub>35</sub> eutectic alloy membrane by substituting Co using Fe, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, vol. 45, issue 55, pp. 30720-30730. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.08.101.
7. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Galashev A.E. Comparative analysis of termoscale effects, isomerization and stability of TM-nanoclusters (Pd,Ni,Fe) and Si in dependence on interatomic potentials. MD-simulations, *EPJ Web of Conferences*, 2011, vol. 15: LAM14 – XIV Liquid and Amorphous Metals Conference, art. no. 03002, 3 p. DOI: 10.1051/epjconf/20111503002.
8. Feng G., Ning F.H., Song J. et al. Sub-2 nm ultrasmall high-entropy alloy nanoparticles for extremely superior electrocatalytic hydrogen evolution, *Journal of the American Chemical Society*, 2021, vol. 143, issue 41, pp. 17117-17127. DOI: 10.1021/jacs.1c07643.
9. Zhang C., Song H., Oliveros D. et al. Data-mining of in-situ TEM experiments: on the dynamics of dislocations in CoCrFeMnNi alloys, *Acta Materialia*, 2022, vol. 241, art. no 118394, 9 p. DOI: 10.1016/j.actamat.2022.118394.
10. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Vatolin N.A. Presolidification changes in the structural–dynamic characteristics of glass-forming metallic melts during deep cooling, vitrification, and hydrogenation, *Russian Metallurgy (Metally)*, 2019, vol. 2019, issue 8, p. 758-780. DOI: 10.1134/S0036029519080123.
11. Abdel-Aziz A.B., El-Zomrawy A.A., El-Sabbah M.M.B., Ghayad I.M. Electrodeposition of lead and lead-tin alloy on copper using an eco-friendly methanesulfonate plating bath, *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, vol. 18, pp. 2166-2174. DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.03.004.
12. Belyakova R.M., Kurbanova E.D., Polukhin V.A. Analysis of Nb – Ni and V – Ni based membrane characteristics, *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2021, issue 13, pp. 552-561. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.552. (In Russian).
13. Hong J.W., Kim Y., Wi D.H. et al. Ultrathin free-standing ternary-alloy nanosheets, *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, vol. 55, issue 8, pp. 2753-2758. DOI: 10.1002/anie.201510460.
14. Liu C., Ji Y., Tang J. et al. A lightweight strain glass alloy showing nearly temperature-independent low modulus and high strength, *Nature Materials*, 2022, vol. 21, pp. 1003-1007. DOI: 10.1038/s41563-022-01298-y.
15. Santos M.D., Fukumasu N.K., Tschiptschin A.P. et al. Effect of Ti/Si and Ti/TiN/Si interlayers on the structure, properties, and tribological behavior of an a-C film deposited onto a C17200 copper-beryllium alloy, *Surface and Coatings Technology*, 2022, vol. 441, art. no. 128561. – 17 p. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128561.
16. Yang N., Zhang Z., Chen B. et al. Synthesis of ultrathin PdCu alloy nanosheets used as a highly efficient electrocatalyst for formic acid oxidation, *Advanced Materials*, 2017, vol. 29, issue 29, art. no. 1700769, 19 p. DOI: 10.1002/adma.201700769.
17. Zhao H., Zhang D., Yuan Y. et al. Rapid and large-scale synthesis of ultra-small immiscible alloy supported catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, vol. 304, art. no. 120916, 21 p. DOI: 10.1016/j.apcatb.2021.120916.
18. Qin Y.-C., Wang F.-Q., Wang X.-M. et al. Noble metal-based high-entropy alloys as advanced electrocatalysts for energy conversion, *Rare Metals*, 2021, vol. 40, issue 9, pp. 2354-2368. DOI: 10.1021/acsmaterialslett.9b00414.
19. Li H., Zhu H., Zhang S. et al. Nano high-entropy materials: Synthesis strategies and catalytic applications, *Small Structures*, 2020, vol. 1, issue 2, art. no. 2000033, 45 p. DOI: 10.1002/ssr.202000033.
20. You J., Yao R., Ji W., Wang Z. Research of high entropy alloys as electrocatalyst for oxygen evolution reaction, *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, vol. 908, art. no. 164669, 25 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.164669.
21. Wang Y., Mi J., Wu Z.-S. Recent status and challenging perspective of high entropy oxides for chemical catalysis, *Chem Catalysis*, 2022, vol. 2, issue 7, pp. 1624-1656. DOI: 10.1016/j.checat.2022.05.003.
22. Takeuchi A., Inoue A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element, *Materials Transactions*, 2005, vol. 46, issue 12, pp. 2817-2829. DOI: 10.2320/matertrans.46.2817.
23. Luan H., Zhang X., Ding H. et al. Highentropy induced a glass-to-glass transition in a metallic glass, *Nature Communications*, 2022, vol. 13, art. no. 2183, 11 p. DOI: 10.1038/s41467-022-29789-1.
24. Yao Y., Liu Z., Xie P. et al. Computationally aided, entropy-driven synthesis of highly efficient and durable multi-elemental alloy catalysts, *Sciences Advances*, 2020, vol. 6, no. 11, art. no. eaaz0510, 10 p. DOI: 10.1126/sciadv.aaz0510.
25. Chen Y., Zhan X., Bueno S.L.A. et al. Synthesis of monodisperse high entropy alloy nanocatalysts from



- core@shell nanoparticles, *Nanoscale Horizons*, 2021, vol. 6, issue 3, pp. 231-237. DOI: 10.1039/D0NH00656D.
26. Kipkirui N.G., Lin T.T., Kiplangat R.S. et al. HiPIMS and RF magnetron sputtered Al<sub>0.5</sub>CoCrFeNi<sub>2</sub>Ti<sub>0.5</sub> HEA thin-film coatings: synthesis and characterization, *Surface and Coatings Technology*, 2022, vol. 449, art. no. 128988, 24 p. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128988.
27. Katiyar N.K., Dhakar S., Parui A. et al. Electrooxidation of hydrazine utilizing high-entropy alloys: Assisting the oxygen evolution reaction at the thermodynamic voltage, *ACS Catalysis*, 2021, vol. 11, issue 22, pp. 14000-14007. DOI: 10.1021/acscatal.1c03571.
28. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Belyakova R.M. Hydrogenation of deeply cooled melts as an effective method for amorphization and control of the structure of alloys based on d-metals, *Metal Science and Heat Treatment*, 2021, vol. 63, issue 1-2, pp. 3-10. DOI: 10.1007/s11041-021-00639-z.
29. Wu Q., Wang Z., He F. et al. High entropy alloys: From bulk metallic materials tonanoparticles, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2018, vol. 49, issue 10, pp. 4986-4990. DOI: 10.1007/s11661-018-4802-1.
30. Liu H., Qin H., Kang J. et al. A freestanding nanoporous NiCoFeMoMn high-entropy alloy as an efficient electrocatalyst for rapid water splitting, *Chemical Engineering Journal*, 2022, vol. 435, part 1, art. no. 134898. 27 p. DOI: 10.1016/j.cej.2022.134898.
31. Li S., Tang X., Jia H. et al. Nanoporous high-entropy alloys with low Pt loadings for high-performance electrochemical oxygen reduction, *Journal of Catalysis*, 2020, vol. 383, pp. 164-171. DOI: 10.1016/j.jcat.2020.01.024.

*Original paper*

### MICRO AND NANOSIZED MATERIALS WITH HIGH ENTROPY

E.D. Kurbanova, R.M. Belyakova, V.A. Polukhin

*Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.472

**Abstract:** The stability of high-entropy alloys, like equiatomic and non-equiatomic micro- and nanostructural ones, is relevant when creating stable multicomponent compositions with improved performance. The implementation of such materials is possible by mechanical alloying, magnetron sputtering, as well as by the electrochemical method using the «top-down and bottom-to-top» strategy at moderate temperatures < 200°C with controlled production of both micro-from 0,5 to 20 μm and nanoscale high-entropy alloys with particles from 2 to 10 nm. The well-studied «structure-property» relationship for classical alloys is not yet completely clear for nano-high-entropy alloys, but it is obvious that it is possible to form excellent mechanical characteristics by selecting chemical compositions and a special heat treatment regime. Regarding the chemical composition, requirements are imposed both on the main components and alloying additives. Preliminarily, not only compositions are selected, but also methods for the synthesis of high-entropy alloys, including ab initio (density functional theory), neural network prediction, and classical molecular dynamic simulation with possible conditions for the formation of model nano- high-entropy alloy samples, as well as derivative options. The resulting descriptions are compared with real methods of high-entropy alloys synthesis, for example, exposure to various synthetic media.

*Keywords: multicomponent, amorphous and nanocrystalline alloys, high-entropy alloys, nano- high-entropy alloys, strain hardening, landscape-local fluctuations, strength, thermal stability, layered composites, thermodynamic calculations.*

*Курбанова Эльмира Джумишудовна – к.х.н., научный сотрудник ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук»*

*Белякова Римма Михайловна – к.т.н., старший научный сотрудник ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук»*

*Полухин Валерий Анатольевич – д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник ФГБУН «Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук»*

*Elmira D. Kurbanova – Ph. D., Researcher, Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS*

*Rimma M. Belyakova – Ph. D., Senior Researcher, Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS*

*Valery A. Polukhin – Dr. Sc., Chief Researcher, Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS*

Поступила в редакцию/received: 17.08.2023; после рецензирования/revised: 14.09.2023; принята/accepted: 18.09.2023.