

УДК 669

Древаль Л. А., Агравал П. Г., Турчанин М. А.

**ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЕ СПЛАВЫ КАК МАТЕРИАЛЫ, ИМЕЮЩИЕ В ОСНОВЕ МНОЖЕСТВО БАЗОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Традиционный подход к разработке металлургических сплавов заключается в выборе металла-основы в зависимости от основных требований, предъявляемых к будущему материалу, и легирующих элементов для придания необходимых рабочих и технологических свойств. Такой подход привел к созданию множества многокомпонентных сплавов на основе одного элемента. Типичные примеры включают стали и чугуны, медные и алюминиевые сплавы, никелевые жаропрочные сплавы. В некоторых случаях два или три компонента могут присутствовать в материале в заметных пропорциях, например, латуни на основе системы Cu–Zn или припой на основе системы Sn–Pb. Традиционный подход к разработке сплавов ведет к накоплению огромного объема знаний о сплавах на основе одного элемента, но при этом фактически к отсутствию информации о сплавах, содержащих несколько базовых элементов, смешанных в приблизительно равных пропорциях. Теории, касающиеся механизма образования, структуры и свойств кристаллических фаз, также ограничиваются сплавами на основе одного или двух элементов. Такой дисбаланс становится более ярко выраженным с увеличением числа компонентов, составляющих сплав. Для пятикомпонентных, шестикомпонентных систем и систем более высокого порядка информация о сплавах в центре диаграммы состояния практически отсутствует. Такая практика приводит к ограничению круга сплавов, которые могут быть использованы для получения материалов различного назначения.

Целью настоящей работы является рассмотрение имеющейся на сегодняшний день информации о новом подходе к разработке сплавов, свойствах и природе нового класса материалов, созданного в рамках данного подхода, а также рассмотрение применимости CALPHAD-метода для прогнозирования концентрационных областей получения таких материалов.

Успешной попыткой в разработке новых материалов является создание высокоэнтروпийных сплавов (ВЭС), которые представляют собой комбинацию нескольких основных элементов (не менее пяти), смешанных в приблизительно равных пропорциях [1, 2]. Как правило, мольная доля каждого элемента, входящего в состав ВЭС, может варьироваться от 0,05 до 0,30 в зависимости от общего числа компонентов  $N$ . Поскольку все компоненты смешаны в примерно равных пропорциях, формирование матрицы на основе какого-то одного компонента становится невозможным для ВЭС, что, очевидно, приводит к полному различию между микроструктурой и свойствами ВЭС и традиционных сплавов.

Предполагается, что в ВЭС как в сплавах, имеющих большое число основных элементов, более предпочтительным с термодинамической точки зрения является формирование твердых растворов, что объясняется высокой энтропией смешения. К такому выводу можно прийти путем следующих рассуждений. Для твердого раствора, образующегося из  $N$  компонентов, полная энергия Гиббса может быть записана как

$$G = \Delta G^{\circ} + \Delta G^{\text{CM}}, \quad (1)$$

где  $\Delta G^{\circ}$  – общая энергия Гиббса чистых  $N$  элементов;  $\Delta G^{\text{CM}}$  – энергия Гиббса смешения компонентов сплава.

Фаза будет стабильной только в том случае, если ее полная энергия Гиббса будет минимальной по сравнению с полными энергиями Гиббса других конкурирующих фаз системы. В уравнении (1) функция  $\Delta G^{\circ}$  всегда принимает отрицательные значения и определяет энергию механической смеси элементов. Значения функции  $\Delta G^{\text{CM}}$  могут быть как положительными,

так и отрицательными. Из чего следует, что данная функция оказывает немаловажное влияние на характер фазовых равновесий и природу стабилизирующей фазы. Энергия Гиббса смешения может быть вычислена как:

$$\Delta G^{\text{см}} = \Delta H^{\text{см}} - T\Delta S^{\text{см}}, \quad (2)$$

где  $T$  – температура;  $\Delta S^{\text{см}}$  – энтропия смешения компонентов;  $\Delta H^{\text{см}}$  – энтальпия смешения компонентов.

Анализируя уравнение (2) можно придти к выводу, что знак и величина функции  $\Delta G^{\text{см}}$  зависят от энтропии и энтальпии смешения. Рассмотрим каждую из этих составляющих.

Если энтропия смешения  $\Delta S^{\text{см}}$  расплава принимает большие положительные значения, то с учетом температуры (уравнение (2)) это приводит к значительному отрицательному вкладу в полную энергию Гиббса фазы и стабилизации твердорастворной фазы. В общем случае функция  $\Delta S^{\text{см}}$  может быть вычислена:

$$\Delta S^{\text{см}} = -R \sum_{i=1}^N x_i \ln(x_i), \quad (3)$$

где  $x_i$  – мольная доля компонента расплава;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Не сложно рассчитать (уравнение (3)), что для серого чугуна марки СЧ30  $\Delta S^{\text{см}} = 5$  Дж/моль К, для углеродистой стали 30Л  $\Delta S^{\text{см}} = 2$  Дж/моль К, для низколегированной стали 35ХМЛ  $\Delta S^{\text{см}} = 2$  Дж/моль К, для бронзы марки БрОЗЦ12С5  $\Delta S^{\text{см}} = 6$  Дж/моль К, для эквиатомного сплава  $\text{Cr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}$  функция  $\Delta S^{\text{см}} = 13,4$  Дж/моль К. Как следует из расчетов, значения  $\Delta S^{\text{см}}$  для традиционных сплавов невелики, а, значит, составляющая  $T\Delta S^{\text{см}}$  не оказывает заметного влияния на процесс стабилизации твердого раствора. Как следствие, их структура формируется за счет нескольких фаз: графита, феррита, цементита для чугуна, феррит и цементита для сталей,  $\alpha$ -фазы (твердый раствор легирующих элементов в меди) и  $\delta$ -фазы (твердый раствор на основе  $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_{11}$ ) для бронзы. Напротив, для эквиатомного сплава большие положительные значения  $\Delta S^{\text{см}}$  говорят о сильном стабилизирующем влиянии энтропийного фактора и тенденции формирования термодинамически стабильной однофазной структуры по типу твердого раствора. Именно в виду больших значений энтропии смешения, сплавы на основе пяти компонентов и более были названы высокоэнтропийными.

В зависимости от величины идеальной энтропии смешения (значения  $\Delta S_{\text{max}}^{\text{см}}$  получены согласно (3) и представлены на рис. 1) все сплавы можно разделить на:

- низкоэнтропийные сплавы ( $N = 1-2$  базовых компонента,  $\Delta S_{\text{max}}^{\text{см}} \leq 6$  Дж/моль К);
- среднеэнтропийные сплавы ( $N = 3-4$  базовых компонента,  $6 < \Delta S_{\text{max}}^{\text{см}} \leq 13,4$  Дж/моль К);
- высокоэнтропийные сплавы ( $N = 5-14$  компонентов,  $13,4 < \Delta S_{\text{max}}^{\text{ид}} \leq 22,0$  Дж/моль К).

Следует отметить, что создание ВЭС с числом базовых компонентов  $N > 14$  не рационально, поскольку для таких сплавов заметное увеличение значений  $\Delta S^{\text{см}}$  с увеличением числа компонентов прекращается.

Второй составляющей, оказывающей большое влияние на характер стабилизирующей фазы, является энтальпия смешения сплава. Согласно [3], значения данной функции должны находиться в диапазоне  $-15 \text{ кДж} < \Delta H^{\text{см}} < 5 \text{ кДж}$ . Ограничения, накладываемые на величину энтальпии смешения, обусловлены тем, что при значениях  $\Delta H^{\text{см}} > 5 \text{ кДж}$  для будущего сплава будет характерным протекание процесса сегрегации, а при больших положительных значениях возможно расслоение. В тоже время, при  $\Delta H^{\text{см}} < -15 \text{ кДж}$  предпочтительным становится формирование упорядоченных и интерметаллических фаз в структуре многокомпонентного сплава, а при значительных отрицательных величинах  $\Delta H^{\text{см}}$  сплав будет иметь склонность переходу в неравновесное состояние. Для приблизительной оценки энтальпии смешения многокомпонентного сплава используют следующее уравнение:

$$\Delta H^{\text{CM}} = \sum_{i=1; j \neq i} 4\Delta H_{ij}^{\text{CM}} x_i x_j, \quad (4)$$

где  $\Delta H_{ij}^{\text{CM}}$  – энтальпия смешения двухкомпонентного эквиатомного сплава;  $x_i, x_j$  – мольные доли компонентов в соответствующем бинарном сплаве.

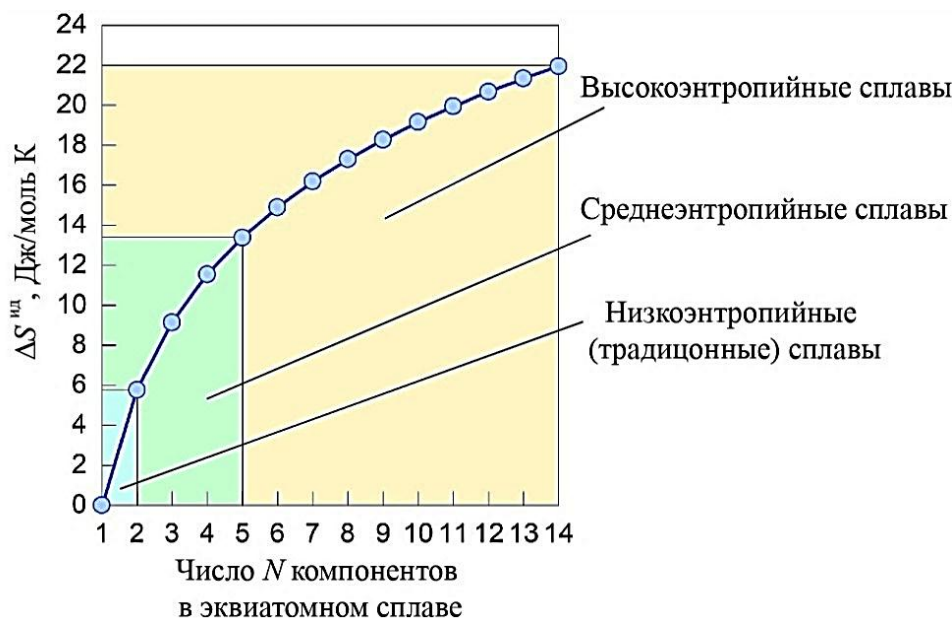


Рис. 1. Классификация многокомпонентных сплавов в зависимости от величины идеальной энтальпии смешения и числа компонентов эквиатомного сплава.

Согласно (4), для серого чугуна марки СЧ30  $\Delta H^{\text{CM}} = -18$  Дж/моль, для углеродистой стали 30Л  $\Delta H^{\text{CM}} = -3$  кДж/моль, для низколегированной стали 35ХМЛ  $\Delta H^{\text{CM}} = -3$  кДж/моль, для бронзы марки БрОЗЦ12С5  $\Delta H^{\text{CM}} = -1$  кДж/моль, для эквиатомного сплава  $\text{Cr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}$  функция  $\Delta H^{\text{CM}} = 3$  кДж/моль. Из представленных значений можно сделать следующие выводы. Небольшие по абсолютной величине значения  $\Delta H^{\text{CM}}$  для сталей 30Л, 35ХМЛ, бронзы БрОЗЦ12С5, сплав  $\text{Cr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}$  говорят о том, что для этих сплавов свойственным будет формирование твердых растворов в структуре сплава. В самом деле, в структуре сталей 30Л, 35ХМЛ присутствует феррит, в структуре бронзы БрОЗЦ12С5 –  $\alpha$ -фаза, сплава  $\text{Cr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}$  – твердый ГЦК раствор. Тот факт, что для СЧ30 величина  $\Delta H^{\text{CM}}$  составила  $(-18)$  Дж/моль, хорошо согласуется с фактом выделения в структуре значительного количества карбидов железа.

В тоже время присутствие интерметаллических фаз в сталях и бронзе говорит о необходимости учета еще одного фактора, влияющего на формирование однофазных сплавов на основе твердых растворов. Этот фактор связан с размера атомов элементов, принимающих участие в формировании сплава, а его количественной характеристикой является эмпирический параметр разницы атомных размеров  $\delta$ . Данный параметр определяется как

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^N c_i (1 - r_i / \bar{r})^2}, \quad (5)$$

где  $c_i$  – содержание  $i$ -го компонента в атомных процентах;  $r_i$  – атомный радиус для  $i$ -го компонента;  $\bar{r}$  – средний атомный радиус.

Согласно [3], при  $\delta \leq 4,6\%$  в структуре сплава будет формироваться твердорастворная фаза. Для серого чугуна марки СЧ30  $\delta = 10\%$ , для углеродистой стали 30Л  $\delta = 4\%$ , для низколегированной стали 35ХМЛ  $\delta = 4\%$ , для бронзы марки БрОЗЦ12С5  $\delta = 6\%$ , для эквиатомного

сплава  $\text{Cr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}$  функция  $\delta = 1\%$  (значения рассчитаны с использованием (5)). Тот факт, что для СЧ30 и БрОЗЦ12С5 значения параметра  $\delta$  значительно превосходят критическую величину, а для сталей близки к ней, удовлетворительно согласуется с фактом выделения в структуре этих сплавов интерметаллических фаз. Для сплава  $\text{Cr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}$  значение  $\delta$  находится в заданных пределах, что хорошо коррелирует с формированием твердого ГЦК раствора в его структуре.

Подводя небольшой итог можно сказать, что на сегодняшний день выделено три основных критерия формирования ВЭС [3]. Первый критерий – это величина энтропии смешения  $\Delta S_{\text{max}}^{\text{см}}$ , который показывает вероятность формирования равновесной однофазной структуры на основе твердого раствора. Второй критерий – величина энтальпии смешения, который позволяет оценить возможность формирования именно твердого раствора в структуре. Третий критерий – эмпирический параметр разницы атомных размеров  $\delta$ , который также связан с кристаллической структурой будущей фазы. В работе [3] на основании анализа результатов исследований микроструктур многокомпонентных сплавов, выполненных различными авторами, было показано, что данные критерии могут быть полезны на начальном этапе выбора базовых компонентов ВЭС.

Поскольку ВЭС являются термодинамически стабильными сплавами, то для их получения применимы любые методы синтеза, что является одним из преимуществ этого семейства. На сегодняшний день ВЭС были получены методами плавки в печах сопротивления, индукционной плавки, дуговой плавки, закалкой из расплава, механоактивацией, методами порошковой металлургии, напылением. Выбор метода синтеза, по сути, определяется природой и свойствами металлов, составляющих будущий сплав, а также требуемой формой конечной продукции (объемные сплавы, порошки, ленты, пленки).

ВЭС принято классифицировать по виду их структуры. Различают ВЭС с ОЦК структурой (как правило, характеризуются высокой твердостью), ВЭС с ГЦК структурой (как правило, обладают высокими прочностью и пластичностью) и ВЭС с ГПУ структурой. Типичными представителями ВЭС с ОЦК структурой являются сплавы систем Mo–Nb–Ta–W, Mo–Nb–Ta–W–V [4]. Формирование структуры ГЦК характерно для ВЭС на основе систем Co–Cr–Cu–Fe–Ni, Co–Cr–Cu–Fe–Mn–Ni [5, 6]. ВЭС с ГПУ структурой являются достаточно редкими, в качестве основных элементов они содержат кобальт, или титан, или цирконий.

Одно из интересных и полезных свойств ВЭС – возможность регулирования структуры сплава за счет введения микродобавок. Такие ВЭС можно получить на базе переходных систем, например системы Al–Co–Cr–Cu–Fe–Ni. В работе [7] было исследовано влияние микродобавок алюминия на микроструктуру ВЭС  $(\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Ni}_{20})_{100-x}\text{Al}_x$  (% (ат.)). ВЭС с содержанием алюминия  $x = 0-0,3\%$  (ат.) имели ГЦК структуру, для сплавов с концентрацией алюминия  $x = 2,8-3,0\%$  (ат.) характерна ОЦК структура. Данное свойство ВЭС в свою очередь позволяет регулировать их механические свойства, не прибегая к использованию сложных режимов термической обработки.

Привлекательность ВЭС для ученых и исследователей заключена в тех свойствах, которые они демонстрируют. В первую очередь, это высокая прочность этих сплавов в литом и отожженном состояниях 700–2600 МПа [7, 8] за счет значительного твердорастворного упрочнения, которое является следствием искажения кристаллической решетки, обусловленного наличием в ней разнородных атомов множества металлов. Этот механизм упрочнения является основным для ВЭС. Наряду с ним возможно дополнительное упрочнение за счет формирования нанокристаллических структур, за счет формирования наноразмерных спиновидных структур, аддитивное упрочнение за счет сосуществования кристаллической и аморфной фаз. Помимо высокой прочности все ВЭС характеризуются высокой твердостью в литом и отожженном состояниях 560–1100 HV [7, 9]. Для этого семейства сплавов характерны высокая стойкость к разупрочнению после отжига и высокая износостойкость [10, 11].

ВЭС демонстрируют усталостное поведение, которое гораздо лучше, чем у сталей, титановых, никелевых сплавов [12]. Сплавы этого семейства по своим антикоррозионным свойствам не уступают коррозионностойким сталям [13, 14], а ВЭС на основе тугоплавких металлов свойственны гораздо лучшая жаропрочность чем, например, для инконелей [15].

Такой широкий спектр свойств позволяет говорить о перспективности практического применения ВЭС. В качестве примеров можно привести создание на основе ВЭС твердосплавных покрытий для наплавки [16], магнитномягких тонких пленок для индукторов и магнитных пленок [17], напыляемых покрытий [18], жаропрочных сплавов [19], композиционных материалов с неметаллами и высокотвердыми интерметаллидами [20].

Тем не менее, проблема разработки подходящих составов ВЭС с требуемым набором свойств является актуальной, ведь большинство существующих на сегодняшний день ВЭС было получено методом проб и ошибок. Таким образом, разработка подхода, позволяющего прогнозировать концентрационные области получения ВЭС, а также характер фазовых превращений, протекающих в них, является важной задачей в области создания новых материалов. В настоящей работе рассмотрена возможность использования CALPHAD-метода для разработки ВЭС. В качестве модельной системы была выбрана система Co–Cr–Cu–Fe–Ni, на основе которой ВЭС уже были получены [21, 22] и для которой нами уже был выполнен ряд термодинамических описаний бинарных систем на основе меди и тройных систем Co–Cu–Fe, Cr–Cu–Fe, Cu–Fe–Ni.

На первом этапе были проанализированы фазовые превращения в десяти трехкомпонентных системах, образующих интересующую нас пятикомпонентную систему. Были рассмотрены изотермические сечения систем в интервале температур 1200–1400 К. Анализ литературных данных [23–32] показал, что на базе данной пятикомпонентной системы предпочтительным является затвердевание ВЭС с ГЦК структурой. Это связано с тем, что компоненты большинства тройных систем растворяются в ГЦК растворе в значительных количествах. В частности, в системе Co–Fe–Ni [24] для компонентов характерна неограниченная смешиваемость при 1300 К. Формирование ВЭС с ОЦК структурой в системе Co–Cr–Cu–Fe–Ni является маловероятным, поскольку растворимость компонентов в ОЦК растворе для большинства рассматриваемых трехкомпонентных систем, как правило, невелика. Исключение составляют лишь системы Co–Cr–Fe [23] и Cr–Fe–Ni [25].

На втором этапе нами было выполнено моделирование фазовых равновесий в пятикомпонентной системе в рамках CALPHAD-метода [33]. На рис. 2 приведен частичный политеплический разрез с процентным отношением компонентов Co/Cr/Fe/Ni = 1, рассчитанный в настоящей работе. Как следует из рисунка, в широком температурном интервале (900–1600 К) существует однофазная область, соответствующая ГЦК раствору на основе чистых компонентов. При температурах меньше 700 К возникает трехфазная область, образованная ГЦК раствором на основе железа, кобальта, никеля, хрома; ГЦК раствором на основе меди и ОЦК раствором на основе железа и хрома.

Исходя из данных о фазовых равновесиях разреза Co/Cr/Fe/Ni = 1, можно предположить, что затвердевание сплавов, соответствующих ему, будет происходить с образованием твердого ГЦК раствора на основе чистых компонентов. Охлаждение сплавов ниже 600 К ведет к выделению из исходного гомогенного ГЦК раствора ГЦК<sub>Cu</sub> раствора на основе меди и ОЦК раствора на основе хрома в междендритном пространстве. Таким образом, в конце охлаждения микроструктура сплавов, соответствующих разрезу Co/Cr/Fe/Ni = 1, будет двухфазной, состоящей из матрицы, образованной ГЦК<sub>Co,Cr,Fe,Ni</sub> раствором, и преципитатов ГЦК<sub>Cu</sub> и ОЦК растворов. Результаты проведенного анализа полностью подтверждаются данными работы [21, 22], в которой были исследованы кристаллическое строение фаз и микроструктура ВЭС Cu<sub>0,5</sub>CoCrFeNi.

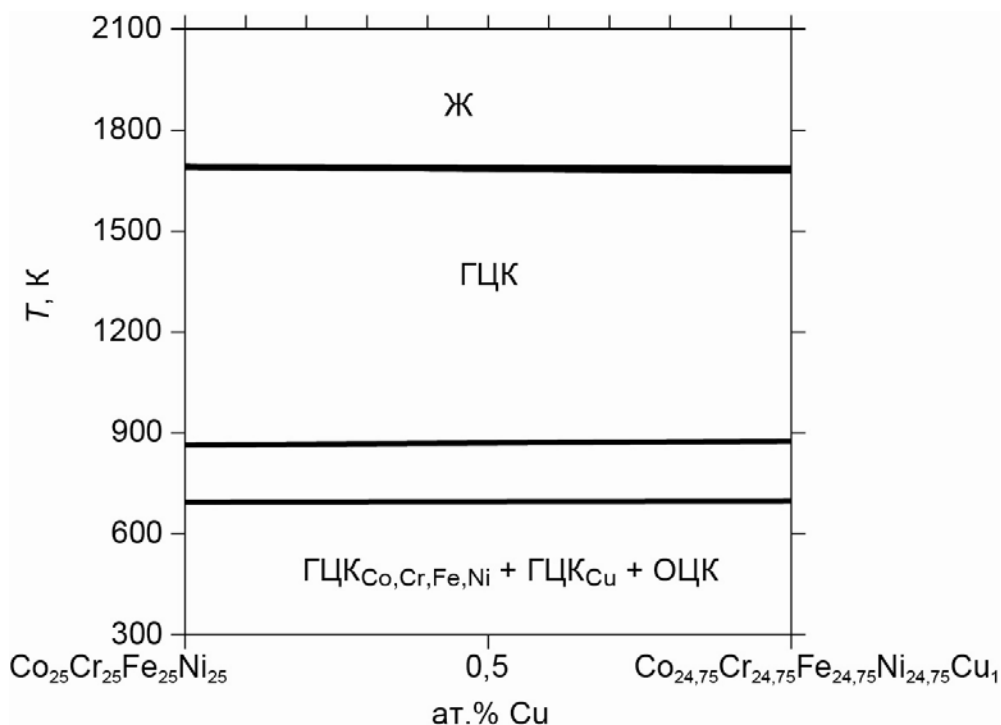


Рис. 2. Рассчитанный частичный политермический разрез с процентным отношением компонентов  $\text{Co/Cr/Fe/Ni} = 1$  для системы  $\text{Co-Cr-Cu-Fe-Ni}$ :

Ж – жидкая фаза; ГЦК – ГЦК раствор на основе чистых компонентов;  $\text{ГЦК}_{\text{Co,Cr,Fe,Ni}}$  – ГЦК раствор на основе железа, кобальта, никеля, хрома;  $\text{ГЦК}_{\text{Cu}}$  – раствор на основе меди; ОЦК – ОЦК раствор на основе железа и хрома.

### ВЫВОДЫ

Рассмотрены данные из литературных источников о природе, классификации, критериях формирования, свойствах и областях применения нового класса материалов – высокоэнтропийных сплавов.

На примере модельной  $\text{Co-Cr-Cu-Fe-Ni}$  системы показана возможность использования CALPHAD-метода для прогнозирования концентрационных областей получения ВЭС и оценки характера фазовых превращений в них. Результаты расчетов фазовых равновесий в системе в рамках CALPHAD-метода хорошо согласуются с литературными экспериментальными данными. На основании анализа характера фазовых равновесий показано, что в данной системе могут быть получены ВЭС с ГЦК структурой, имеющие состав  $(\text{Co}_{25}\text{Cr}_{25}\text{Fe}_{25}\text{Ni}_{25})_{100-x}\text{Cu}_x$  при  $x = 0-1$  (% (ат)).

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. US 2002/0159917 A1, Int. Cl. C22C 30/00. High-entropy multielemental alloys / J.-W. Yeh // – No. 09/706,710; appl. Apr. 29, 2002; pub. Oct. 31, 2002, Patent publication application.
2. Ranganathan S. Alloyed pleasures: multimetalllic cocktails / S. Ranganathan // Current science. – 2003. – V. 85 – P. 1404–1406.
3. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys / Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin et al. // Advanced engineering materials. – 2008. – V. 10, No. 6. – P. 534–538.
4. Refractory high-entropy alloys / O. N. Senkov, G. B. Wilks, D. B. Miracle et al. // Intermetallics. – 2010. – V. 18. – P. 1758–1765.
5. Effect of alloying elements on microstructure and properties of multiprincipal elements high-entropy alloys / C. Li, J. C. Li, M. Zhao, Q. Jiang // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – V. 475. – P. 752–757.
6. Shun T.-T. Microstructure and tensile behaviors of FCC  $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$  high entropy alloy / T.-T. Shun, Y.-C. Du // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – V. 479. – P. 157–160.
7. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes / J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin et al. // Advanced engineering materials. – 2004. – V. 6, No. 5. – P. 299–303.

8. Zhang Y. Alloy design and properties optimization of high-entropy alloys / Y. Zhang, X. Yang, P. K. Liaw // *JOM*. – 2012. – V. 64, No. 7. – P. 830–838.
9. Tang W.-Y. Effect of aluminum content on plasma-nitrided AlCoCrCuFeNi high-entropy alloys / W.-Y. Tang, J.-W. Yeh // *Metallurgical and materials transactions A*. – 2009. – V. 40A. – P. 1479–1486.
10. Microstructure and properties of  $Al_{0.5}CoCrCuFeNiTi$  ( $x = 0-2.0$ ) high-entropy alloys / M.-R. Chen, S.-J. Lin, J.-W. Yeh et al. // *Materials Transactions*. – 2006. – V. 47, No. 5. – P. 1395–1401.
11. Adhesive wear behavior of  $Al_xCoCrCuFeNi$  high-entropy alloys as a function of aluminum content / Jien-Min Wu, Su-Jien Lin, Jien-Wei Yeh et al. // *Wear* 261 (2006) 513–519.
12. Fatigue behavior of  $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$  high entropy alloys / M.A. Hemphill, T. Yuan, G.Y. Wang et al. // *Acta Materialia*. – 2012. – V. 60. – P. 5723–5734.
13. Electrochemical kinetics of the high entropy alloys in aqueous environments – a comparison with type 304 stainless steel / Y.Y. Chen, U.T. Hong, H.C. Shih et al. // *Corrosion Science*. – 2005. – V. 47. – P. 2679–2699.
14. Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys – a comparison with type-304 stainless steel / Y.Y. Chen, T. Duval, U.D. Hung et al. // *Corrosion Science*. – 2005. – V. 47. – P. 2257–2279.
15. Mechanical properties of  $Nb_{25}Mo_{25}Ta_{25}W_{25}$  and  $V_{20}Nb_{20}Mo_{20}Ta_{20}W_{20}$  refractory high entropy alloys / O.N. Senkov, G.B. Wilks, J.M. Scott, D.B. Miracle // *Intermetallics*. – 2011. – V. 19. – P. 698–706.
16. US2007/0154342 A1, Int. Cl. C22C 30/00. Multi metal base hardfacing alloy / C.-P. Tu, L. Chen, W.-J. Wang et al. // – No. 11/600,818; appl. Nov. 17, 2006; pub. Jul. 5, 2007, Patent publication application.
17. US2008/0150663 A1, Int. Cl. H01F 27/02. Soft magnetism thin film inductor and magnetic multi-element alloy film / J.-W. Yeh, W.-C. Chang, C.-C. Yang, N.-W. Cheng // – No. 11/933,389; appl. Okt. 31, 2007; pub. Dec. 22, 2006, Patent publication application.
18. CN101130844A, Int. Cl. C22F1/00, C22C30/00. High-temperature alloy with low content of cobalt and nickel / J.-W. Yeh // – CN20061115955 20060821; appl. Aug. 21, 2006; pub. Febr. 27, 2008, CN Patent App.
19. Структурное состояние и механические свойства нового класса термостабильных высокопрочных материалов – многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов: сборник материалов 53 Международной научной конференции «Актуальные проблемы прочности», Ч. 1: Витебск, Беларусь, 2–5 октября 2012 / С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка, Э. П. Печковский – УО «ВГТУ», Витебск, 2012. – С. 3–5.
20. CN101215663B, Int. Cl. C22C30/00, C22C1/04, C22C1/02, C22C1/05. High-entropy alloy-base composite material and preparation method / J.-W. Yeh // – CN200810063807; appl. Jan. 4, 2008; pub. July 9, 2008, CN Patent App.
21. Lin C.-M. Effect of aging treatment on microstructure and properties of high-entropy  $Cu_{0.5}CoCrFeNi$  alloy / C.-M. Lin, H.-L. Tsai, H.-Y. Bor // *Intermetallics*. – 2010. V. 18. – P. 1244–1250.
22. Lin C.-M. Equilibrium phase of high-entropy  $FeCoNiCrCu_{0.5}$  alloy at elevated temperature / C.-M. Lin, H.-L. Tsai // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – V. 489. – P. 30–35.
23. SSOL2 SGTE Solution database (Version 2.1, 1999/2002/2003), producer SGTE, Scientific group thermo-data Europe (<http://www.sgte.org/>).
24. A. Fernandez Guillermet, Assessment of the thermodynamic properties of the Ni–Co system, *Z. Metallkd.* 78 (1987) 639–647.
25. Lee B.-J. A thermodynamic evaluation of the Fe–Cr–Ni system / B.-J. Lee // *J. of the Korean Inst. Met. & Mater.* – 1993. V. 31. – P. 480–489.
26. Ikoma T. Thermodynamic evaluation of phase equilibria in the ternary Cu–Cr–Ni system / T. Ikoma, M. Kajihara // *Materials Science and Engineering A*. – 2006. – V. 437A. – P. 293–300.
27. Thermodynamics and mechanism of demixing in undercooled Cu–Co–Ni alloys / S. Curitto, L. Battezzatia, E. Johnson, N. Pryds // *Acta Materialia*. – 2007. – V. 55. – P. 6642–6650.
28. Experimental determination and thermodynamic calculation of the phase equilibria in the Cu–Cr–Nb and Cu–Cr–Co systems / X.J. Liu, Z.P. Jiang, C.P. Wang, K. Ishida // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – V. 478. – P. 287–296.
29. Энтальпии смешения жидких сплавов и термодинамическое описание системы Cu–Fe–Ni / Турчанин М. А., Великанова Т. Я., Древалъ Л. А. [и др.] // *Порошковая металлургия*. – 2009. – № 11/12. – С. 77–102.
30. Thermodynamic assessment of the Cu–Fe–Cr phase diagram / L. A. Dreval', M. A. Turchanin, A. R. Abdulov, A. A. Bondar // *Chem. Met. Alloys*. – 2010. – No. 3. – P. 132–139.
31. Энтальпии смешения жидких сплавов и термодинамическое описание системы Cu–Fe–Co / М. А. Турчанин, Л. А. Древалъ, А. Р. Абдулов [и др.] // *Порошковая металлургия*. – 2011. – № 1/2. – С. 123–146.
32. Assessment of Co–Cr–Ni ternary system by CALPHAD technique / S. Yang, M. Jiang, H. Li, Y. Liu, L. Wang // *Rare Metals*. – 2012. – V. 31, No. 1. – P. 75–80.
33. Saunders N. CALPHAD (Caluculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide / N. Saunders, A. P. Miodownik // in: R.W. Cahn (Ed.), *Pergamon Materials Series, vol. 1*. – Pergamon Press, Oxford, 1998. – 496 pp.