

УДК 666.762.856

**В. Ф. Горбань^{1,*}, А. А. Андреев², Г. Н. Картмазов²,
А. М. Чикрыжов², М. В. Карпец¹, А. В. Долومانов²,
А. А. Островерх², Е. В. Канцыр¹**

¹Институт проблем материаловедения им. И. М. Францевича
НАН Украины, г. Киев, Украина

²Национальный научный центр “Харьковский физико-
технический институт” НАН Украины, г. Харьков, Украина

*gvf@ipms.kiev.ua

Получение и механические свойства высокоэнтропийного карбида на основе многокомпонентного сплава TiZrHfVNbTa

Показана возможность получения покрытий высокоэнтропийного карбида путем распыления многокомпонентного сплава в плазме сжатого вакуумно-дугового разряда. Установлено, что твердость покрытий высокоэнтропийного карбида на основе многокомпонентного сплава TiZrHfVNbTa составляет 43–48 ГПа и превышает твердость монокарбидов металлов, входящих в состав сплава. Коэффициент трения для карбидного высокоэнтропийного покрытия на основе сплава TiZrHfVNbTa при нагрузках от 2,2 до 5,2 Н равен 0,14–0,16.

Ключевые слова: высокоэнтропийное покрытие, вакуумно-дуговое покрытие, сжатый разряд, газовый дуговой разряд, высокоэнтропийный карбид.

Разработка новых высокопрочных сплавов и покрытий в большинстве случаев связана с увеличением числа компонентов в сплаве и, соответственно, с ростом энтропии системы. В последнее время появился новый класс материалов – высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) и покрытия на их основе [1–4]. Высокоэнтропийные сплавы в состоянии однофазного твердого раствора замещения являются одновременно более высокопрочными и термодинамически устойчивыми по сравнению с многофазными [2–4]. При правильном подборе компонентов высокоэнтропийные сплавы и покрытия являются твердыми растворами, обладают простой кристаллической решеткой типа ГЦК и/или ОЦК и обладают повышенной прочностью и термостабильностью [5, 6].

Новизна этого класса материалов и большое число возможных сочетаний компонентов ВЭС обусловили их крайне слабую изученность, хотя потенциально перспективные эксплуатационные свойства таких материалов открывают широкие возможности для их применения.

В литературе значительное количество статей посвящено исследованию свойств высокоэнтропийных металлических, нитридных и оксидных покрытий [7–12]. Однако авторам известна только одна работа [13], в которой идет речь о свойствах карбидного покрытия (TiAlCrNbY)C, полученного одновременным распылением пяти мишеней магнетронным методом.

© В. Ф. ГОРБАНЬ, А. А. АНДРЕЕВ, Г. Н. КАРТМАЗОВ, А. М. ЧИКРЫЖОВ, М. В. КАРПЕЦ, А. В. ДОЛОМАНОВ,
А. А. ОСТРОВЕРХ, Е. В. КАНЦЫР, 2017

В представленной работе исследованы физико-механические свойства карбидов, полученных ионным распылением мишени из высокоэнтропийного сплава TiZrHfVNbTa в плазме сжатого вакуумно-дугового разряда [12].

Вакуумная камера для нанесения покрытий методом катодного распыления состоит из эмиссионной зоны и зоны, в которой расположены распыляемая мишень и подложкодержатель с образцами (рис. 1). Процесс нанесения покрытий происходит при наполнении вакуумной камеры аргоном или смесью аргона с соответствующим газом для получения требуемого соединения (нитридов, карбидов и др.). При включении источника питания катода эмиссионная часть камеры, в которой расположен вакуумно-дуговой испаритель, заполняется плазмой, содержащей электроны, ионы испаряемого катода и газа. Электроны из плазмы через отверстия вытягиваются электрическим полем источника питания анодов сжатого дугового разряда и образуют плазменные потоки, дополнительно формируемые магнитным полем H постоянных магнитов. Энергия электронов в этих потоках определяется диаметрами отверстий и напряжением источника питания анодов [12, 14]. С увеличением значения магнитного поля H увеличивается напряжение на источнике питания анодов и, соответственно, энергия электронов. Поэтому энергия электронов в плазменных потоках и вблизи них в несколько раз выше их энергии в обычном вакуумно-дуговом разряде и достаточна для ионизации распыленных атомов и газов. Пространство, в котором подвергаются ионизации распыленные атомы мишени, достаточно большое и поэтому их степень ионизации больше, чем в магнетронах. Испаренные частицы катода не попадают в область плазменных потоков и, следовательно, в покрытие.

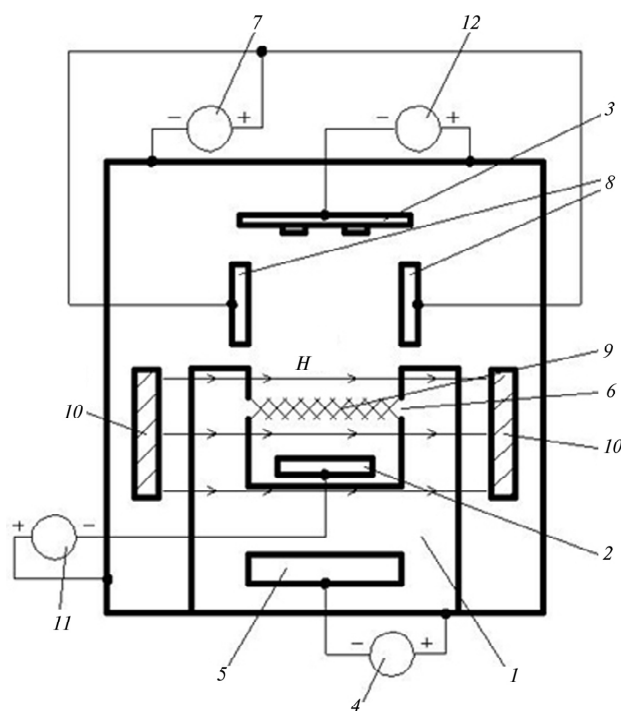


Рис. 1. Схема эксперимента: 1 – эмиссионная зона; 2 – распыляемая мишень; 3 – подложкодержатель с образцами; 4 – источник питания вакуумно-дугового разряда с холодным катодом; 5 – испаряемый катод вакуумно-дугового разряда; 6 – отверстия в экране; 7 – источник питания анодов сжатого газового дугового разряда; 8 – аноды сжатого разряда; 9 – плазменные потоки сжатого разряда; 10 – постоянные магниты; 11 – источник питания мишени; 12 – источник напряжения смещения на подложках.

При подаче на мишень высокого отрицательного потенциала от источника она подвергается бомбардировке ионами аргона и ионами газа, входящего в состав газовой смеси, распыляющими ее поверхность. Распыленные атомы мишени в потоке электронов ионизируются и, ускоренные отрицательным потенциалом подложкодержателя, осаждаются на подложках. Регулированием потенциала подложек можно управлять характеристиками осаждаемых покрытий.

Приведенное устройство для получения покрытий высокоэнтропийных карбидов выбрано вследствие того, что данная методика обеспечивает скорость осаждения покрытий в несколько раз выше (~ 10 мкм/ч), чем магнетронные способы (см., например, [15]).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения покрытий механическим способом была изготовлена мишень (диск диаметром 60 мм и толщиной 5 мм) из слитка высокоэнтропийного сплава TiZrHfVNbTa, выплавленного методом вакуумно-дуговой плавки в атмосфере высокочистого аргона. Плавку проводили нерасходуемым вольфрамовым электродом в медной водоохлаждаемой подине. Слиток переплавляли 6–7 раз для гомогенизации состава. Охлаждение проводили со скоростью ~ 50 К/с.

Покрытия осаждали распылением мишени ускоренными ионами аргона, извлекаемыми из плазмы сжатого вакуумно-дугового разряда. В плазме газового дугового разряда присутствуют также атомы и ионы углерода, образующиеся при распаде молекул ацетилена. Ионы углерода, по-видимому, не участвуют в процессе распыления мишени из-за их малой массы, однако образуют на поверхности мишени слой карбида, рост которого интенсифицируется с увеличением содержания ацетилена в газовой смеси. Поэтому с увеличением содержания ацетилена скорость осаждения покрытий снижается.

В качестве подложек были использованы полированные пластины из стали X18H9T. Перед осаждением подложки очищали в ультразвуковой ванне в щелочном растворе. Подложки располагали на расстоянии 60 мм напротив мишени. Вначале вакуумную камеру откачивали до давления $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ Па, после чего заполняли аргоном до давления 0,3 Па. Перед осаждением покрытия мишень и подложку подвергали ионной очистке в течение 10–15 мин, которую осуществляли бомбардировкой ионами аргона, извлекаемыми из плазмы газового дугового разряда отрицательным напряжением $U_n = -500$ В при токе разряда 25 А.

Затем камеру снова откачивали до давления $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ Па, заполняли смесью аргона с ацетиленом до рабочего давления $\sim 0,3$ Па. Соотношение газов в смеси устанавливали в зависимости от условий эксперимента. Условия осаждения покрытий: ток сжатого газового разряда – 25 А, магнитное поле – 3,6 мТ, потенциал на мишени – –850 В, потенциал смещения на подложке – –50 В, давление газовой смеси в процессе осаждения – 0,3 Па.

В качестве эмиттера электронов использовали дуговой разряд с титановым катодом, что способствовало улучшению вакуумных условий в камере. Температура подложки была 260–280 °С.

Изучение кристаллоструктурных характеристик покрытий проводили методом полнопрофильного анализа дифракционных картин (дифрактометр ДРОН-УМ1, монохроматическое $\text{CuK}\alpha$ -излучение) с использованием программного комплекса PowderCell 2.4.

Микроиндентирование проводили на установке Микрон-гамма [16] при нагрузке до $F = 0,5$ Н алмазной пирамидой Берковича с углом заточки 65°

автоматически выполняемыми нагружением и разгрузением. Точность определения силы F составляла 10^{-3} Н, глубины h внедрения индентора – $\pm 2,5$ нм. Определение характеристик твердости H_{IT} и приведенного модуля упругости E_r проводили в соответствии с международным стандартом ISO 14577-1:2002(E). В работе использовали характеристики упругой деформации ε_{es} при индентировании и напряжения σ_{es} , выше которого при индентировании начинается пластическая деформация, а так же нормированной твердости H_{IT}/E_r в соответствии с данными [17, 18].

Триботехнические характеристики сплава при работе на воздухе без смазки проводили на машине трения Micron-tribo [19], предназначенной для проведения испытаний на трение и износ по схеме палец–диск. В качестве пальца использован алмаз с углом заточки 30° и радиусом закругления ~ 20 мкм. Трение осуществлялось при скорости 16 мм/с и нагрузках от 2,2 до 5,2 Н.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.

Исходный фазовый состав мишени представлял собой твердый раствор на основе ОЦК-решетки. Физико-механические свойства исходного материала мишени и полученных покрытий из сплава TiZrHfVNbTa представлены в табл. 1.

Таблица 1. Периоды решетки фазы ОЦК и механические характеристики для исходной мишени и покрытий, полученных испарением в вакуумно-дуговом разряде и ионным распылением сплава TiZrHfVNbTa

Образец	a , нм	H_{IT} , ГПа	E_r , ГПа	H_{IT}/E_r	ε_{es} , %	σ_{es} , ГПа
Мишень – литое состояние	0,3390	3,4	87	0,046	1,52	1,12
Покрытие вакуумно-дуговое, $2 \cdot 10^{-3}$ Па	0,3264	8,1	106	0,077	2,22	2,45
Покрытие распылением в сжатом разряде, аргон, 0,3 Па	0,3356	6,5	109	0,059	1,85	2,03

Представленные в табл. 1 результаты показывают, что для ВЭС в литом состоянии характерны высокие значения твердости и достаточно низкий модуль упругости. Высокие значения отношения H_{IT}/E_r , которые характерны для металлов только в наноструктурном состоянии, объясняются кластерным строением ВЭС [11].

Характерным для твердорастворных сплавов на основе ВЭС, особенно с ОЦК-решеткой, является то, что параметр сформировавшейся решетки определяет в основном модуль сплава и его прочностные характеристики [20]. Осаждение покрытия испарением вакуумно-дуговым способом данного сплава в вакууме привело к уменьшению параметра решетки в покрытиях по сравнению с литым состоянием. Это отразилось на характеристиках модуля упругости и твердости (см. табл. 1).

В покрытии данного состава, полученном осаждением в среде аргона, отмечается некоторое увеличение периода ОЦК-решетки по сравнению с нанесением данного сплава в вакууме (см. табл. 1), что, вероятней всего, связано с попаданием в них атомов аргона. Это приводит к некоторому снижению характеристик твердости, приведенного модуля упругости и отношения H_{IT}/E_r (см. табл. 1).

Для получения карбидного покрытия осаждение проводили в среде смеси газов аргона и ацетилена в различных пропорциях. Результаты исследований полученных покрытий представлены в табл. 2.

Таблица 2. Фазовый состав и физико-механические характеристики карбидных покрытий в зависимости от состава газовой смеси

C ₂ H ₂ , % (по объему)	ОЦК		MeC		H _{ГТ} , ГПа	E _r , ГПа	H _{ГТ} /E _r	ε _{es} , %	σ _{es} , ГПа
	% (по массе)	a, нм	% (по массе)	a, нм					
0	100	0,3356	–	–	6,5	109	0,059	1,85	2,03
5	–	–	100	0,4398	26	224	0,116	3,55	8,87
10	–	–	100	0,4496	43	337	0,128	3,91	15,20
12,5	4	0,3357	96	0,4510	35	247	0,142	4,34	12,47
15	3	0,3356	97	0,4506	48	273	0,156	5,37	16,64
20	46	0,3393	54	0,4471	18	177	0,102	3,08	6,51

Как показали рентгеноструктурные исследования, при содержании в реакционной смеси C₂H₂ в количестве 5 % (по объему) и более в покрытиях образуется высокоэнтропийный карбид (см. табл. 2, рис. 2). При этом, если содержания C₂H₂ равно 5 и 10 % (по объему), карбидное покрытие имеет ярко выраженную текстуру вдоль кристаллографического направления 111 в ГЦК-решетке монокарбида MeC.

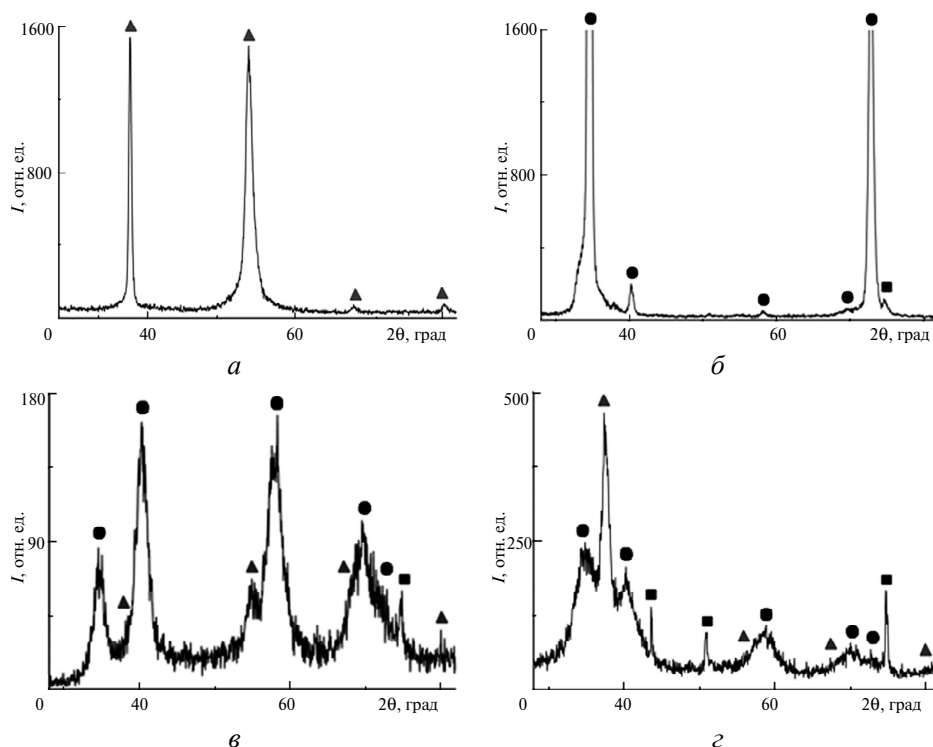


Рис. 2. Рентгенограммы высокоэнтропийных покрытий на основе сплава TiZrHfVNbTa, полученных при различном содержании ацетилена в смеси с аргоном: 0 % C₂H₂ + Ar (а), 10 % C₂H₂ + Ar (б), 12,5 % C₂H₂ + Ar (в), 20 % C₂H₂ + Ar (з); MeC (●), ОЦК (▲), ГЦК-Fe (■).

Повышение содержания C_2H_2 выше 12 % (по объему) сопровождается появлением высокоэнтропийного твердого раствора на основе ОЦК-решетки. Следует отметить существенное увеличение периода ОЦК-решетки при 20 % (по объему) C_2H_2 по сравнению с периодом ОЦК-решетки в покрытии, полученном в среде чистого аргона (см. табл. 2), что связано с попаданием в решетку как C_2H_2 , так и Ar. Кроме того, рентгенографически регистрируется уменьшение толщины карбидного покрытия по мере увеличения содержания C_2H_2 в газовой смеси от 12,5 до 15 и 20 % (по объему). Об этом свидетельствует постепенное увеличение интенсивности реперных отражений от аустенитной ГЦК-структуры подложки нержавеющей стали по мере увеличения содержания C_2H_2 (см. рис. 2). Такое уменьшение толщины карбидного покрытия можно объяснить образованием на поверхности мишени высокотвердого карбида, что снижает скорость ее распыления.

Параметр решетки высокоэнтропийного карбида на основе сплава TiZrHfVNbTa находится на уровне 0,4398–0,4510 нм. Усредненный атомный радиус сплава TiZrHfVNbTa по закону Vegarda [21] составляет 0,1501 нм, а для карбида вольфрама с атомным радиусом 0,1367 параметр решетки равен ~ 0,4220 нм. Твердость высокоэнтропийного карбида достигает 43–48 ГПа и сопоставима с твердостью карбида вольфрама. В то же время, если принять во внимание, что коэффициент Пуассона карбидного покрытия приблизительно равен 0,21, то тогда модуль упругости будет находиться на уровне 337 ГПа, существенно уступая модулю упругости карбида вольфрама, и будет близок к модулю упругости CrC. Увеличенный период решетки высокоэнтропийного карбида по сравнению с параметром решетки карбида вольфрама снижает модуль упругости. Твердость монокарбидов на основе металлов, входящих в состав высокоэнтропийного сплава, по литературным данным не превышает 30 ГПа, что существенно ниже твердости высокоэнтропийного карбида. Увеличенная твердость высокоэнтропийного карбида, как и многих высокоэнтропийных нитридов и сплавов, связана с кластерным строением и дополнительными напряжениями для движения дислокаций в искаженной решетке [11, 21]. Для твердых покрытий невозможно определить характеристики предела текучести и уровень упругой деформации стандартными методами. Разработанная авторами методика [17, 18] позволяет по результатам инструментального индентирования определить уровень прочностных и упругих характеристик твердых сплавов и покрытий. Как следует из табл. 2, предел упругости высокоэнтропийных карбидных покрытий находится в диапазоне 16–21 ГПа, а упругие деформации составляют 3,5–5,0 %.

В работе также проведены исследования характеристик износостойкости высокоэнтропийных карбидных покрытий.

Полученные данные показывают, что коэффициент трения для карбидного высокоэнтропийного покрытия на основе сплава TiZrHfVNbTa в диапазоне нагрузок от 2,2 до 5,5 Н изменяется от 0,14 до 0,16 (табл. 3) и совпадает со значением коэффициента трения, определенного для карбидного покрытия в [13].

Таблица 3. Влияние нагрузки на коэффициент трения карбидного высокоэнтропийного покрытия на основе сплава TiZrHfVNbTa

Нагрузка, Н	2,2	3,7	5,2
Коэффициент трения	0,16	0,15	0,14

ВЫВОДЫ

Покрyтия високоэнтропийного карбида можно получать распылением многокомпонентного сплава в плазме сжатого вакуумно-дугового разряда.

Твердость покрытий високоэнтропийного карбида на основе многокомпонентного сплава TiZrHfVNbTa составляет 43–48 ГПа и превышает твердость монокарбидов, входящих в состав сплава.

Модуль упругости покрытий високоэнтропийного карбида на основе многокомпонентного сплава TiZrHfVNbTa равен 337 ГПа, что близко к его значению для карбида на основе хрома.

Коэффициент трения для карбидного високоэнтропийного покрытия на основе сплава TiZrHfVNbTa при нагрузках от 2,2 до 5,2 Н равен 0,14–0,16.

Показана можливість отримання покриттів високоентропійного карбиду шляхом розпилення багатокомпонентного сплаву в плазмі стиснутого вакуумно-дугового розряду. Встановлено, що твердість покриттів високоентропійного карбиду на основі багатокомпонентного сплаву TiZrHfVNbTa дорівнює 43–48 ГПа і перевищує твердість монокарбідів, що входять до складу сплаву. Коефіцієнт тертя для карбідного високоентропійного покриття на основі сплаву TiZrHfVNbTa при навантаженнях від 2,2 до 5,2 Н дорівнює 0,14–0,16.

Ключові слова: високоентропійне покриття, вакуумно-дугове покриття, стиснутий розряд, газовий дуговий розряд, високоентропійний карбід.

The possibility of obtaining coatings high-entropy carbide by spraying a multi-component alloy plasma compressed vacuum-arc discharge is shown. It is found that the hardness of the coatings high-entropy carbide based TiZrHfVNbTa multicomponent alloy is 43–48 GPa and hardness exceeds monocarbides included in the alloy. The coefficient of friction for high-entropy carbide based coating alloy TiZrHfVNbTa for loads from 2.2 to 5.2 N is 0,14–0,16.

Keywords: high-entropy coating, vacuum-arc coating, compressed discharge, gas arc discharge, high-entropy carbide.

1. Ranganathan S. Alloyed pleasures: multimetallic cocktails // Current Sci. – 2003. – **85**, N 10. – P. 1404–1406.
2. Yeh J. W., Chen Y. L., Lin S. J., Chen S. K. High-entropy alloys – a new era of exploitation // Mater. Sci. Forum. – 2007. – **560**. – P. 1–9.
3. Zhang Y and Zhou Y. J. Solid solution formation criteria for high entropy // Ibid. – 2007. – **561–565**. – P. 1337–1339.
4. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Крапивка Н. А и др. Механические свойства литых многокомпонентных сплавов при высоких температурах // Современные проблемы физического материаловедения. – 2008. – Вып. 17. – С. 126–139
5. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Даниленко Н. И. и др. Термостабильность сверхтвердых нитридных покрытий на основе многокомпонентного високоэнтропийного сплава системы TiVZrNbHf // Порошк. металлургия. – 2013. – № 9/10. – С. 93–102.
6. Карпець М. В., Мисливченко О. М., Крапивка М. О. та ін. Вплив пластичної деформації на фазовий склад, текстуру і механічні властивості високоентропійного сплаву CrMnFeCoNi₂Cu // Сверхтв. материалы. – 2015. – № 1. – С. 21–27.
7. Chang Shou-Yi, Lin Shao-Yi, Huang Yi-Chung, Wu Chia-Liang. Mechanical hreherties, deformation behaviors and interface adhesion of (AlCeTaTiXr)N_x multu-component coatings // Surf. Coat. Tech. – 2010. – **204**, N 20. – P. 3307–3314.
8. Yao Hsiao-Chiang, Deng Min-Jen, Tsai Du-Cheng. Structures and characterizations of TiVCr and TiVCrZrY films deposited by magnetron sputtering under different bias powers // J. Electrochem. Soc. – 2010. – **157**, N 3. – P. K52–K58.
9. Shaginyan L. R., Gorban' V. F., Krapivka N. A. et al. Properties of coatings of the Al–Cr–Fe–Co–Ni–Cu–V high entropy alloy produced by the magnetron sputtering // J. Superhard Mater. – 2016. – **38**, N 1. – P. 25–33.

10. *Lai Chia-Han, Lin Su-Jein, Yen Lein-Wei, Chang Shou-Yi.* Preparation and characterization of AlCrTaTiZr multi-element nitride coatings // *Surf. Coat. Tech.* – 2006. – **201**, N 6. – P. 3275–3280.
11. *Braic M., Braic V., Baleceani M. et al.* Characteristics of (TiAlCrNbY)C films deposited by magnetron sputtering // *Ibid.* – 2010. – **204**, N 12–13. – P. 2010–2014.
12. *Андреев А. А., Саблев Л. П., Григорьев С. Н.* Вакуумно-дуговые покрытия. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010. – 318 с.
13. *Игнатович С. Р., Закиев И. М.* Универсальный микро/нано-индентометр “Микрон-гамма” // *Заводская лаборатория.* – 2011. – **77**, № 1. – С. 61–67.
14. *Горбань В. Ф., Печковский Э. П., Фирстов С. А.* Роль упругой деформации в определении механических свойств материалов методом автоматического индентирования // *Металлофизика и новейшие технологии.* – 2010. – **32**, № 5. – С. 673–684.
15. *Горбань В. Ф., Печковский Э. П.* Связь параметров упругости, полученных методом инструментального индентирования, со структурным состоянием материала // *Порошк. металлургия.* – 2010. – № 7/8. – С. 55–62.
16. *Закиев И. М.* Использование бесконтактного 3D профилометра “Микрон-бета” для точного определения износа // *Проблемы трения и износа: Науч.-техн. сб.* – К.: НАУ, 2010. – Вып. 52. – С. 194–200.
17. *Vegard L.* The constitution of the mixed crystals and the filling of space of the atoms // *Zeitschrift für Physik.* – 1921. – **5**, N 1. – P. 17–26.
18. *Фирстов С. А., Розуль Т. Г., Крапивка Н. А. и др.* Твердорастворное упрочнение высокоэнтропийного сплава AlTiVCrNbMo // *Деформация и разрушение материалов.* – 2013. – № 2. – С. 9–16.

Поступила 09.06.16