

УДК 666.762.856

**В. Ф. Горбань<sup>1</sup>, А. О. Андрєєв<sup>2</sup>, М. В. Карпець<sup>1</sup>,  
В. А. Столбовий<sup>2</sup>, О. В. Канцир<sup>1,\*</sup>, О. А. Рокицька<sup>1</sup>,  
О. І. Бужинець<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Інститут проблем матеріалознавства НАН України,  
м. Київ, Україна

<sup>2</sup>Національний науково-технічний центр  
“Харківський фізико-технічний інститут” НАН України,  
г. Харків, Україна

\**elena.kantsyr@ukr.net*

### **Структурний стан та властивості нітридних покриттів на основі високоентропійного сплаву $Ti_{30}Zr_{25}Nb_{20}Hf_{15}Ta_{10}Y_5$**

*Встановлено закономірності формування нітридних покриттів на основі високоентропійного багатокомпонентного сплаву  $Ti_{30}Zr_{25}Nb_{20}Hf_{15}Ta_{10}Y_5$  у вихідному стані без азоту і в азоті. Вихідний матеріал сплаву – твердий розчин на основі ОЦК-гратки. При подальшому напиленні зразків в атмосфері з різним вмістом азоту формується покриття на основі ГЦК-гратки. При оптимальних умовах напилення нітридне покриття на основі високоентропійного багатокомпонентного сплаву має твердість на рівні 50 ГПа і приведений модуль пружності 350 ГПа.*

**Ключові слова:** високоентропійні сплави, ентропія системи, вакуумно-дугові покриття, інтерметалідні фази, нітридні покриття, кластерна будова.

Зростання вимог, що висувуються до надійності металообробної техніки, обумовлює необхідність розвитку принципово нових концепцій синтезу або вдосконалення захисних покриттів. На цей час із широкого вибору іонно-плазмових методів отримання покриттів на основі хімічних сполук металів із неметалами найбільш перспективним вважається метод вакуумно-дугового осадження. Згідно даних Г. В. Самсонова [1] нітриди, що отримано методом порошкової металургії, мають ряд унікальних експлуатаційних характеристик, тому захисні нітридні покриття з таких матеріалів забезпечують надійність техніки, яка працює в умовах сильного зношування.

Розробка нових високоміцних сплавів і покриттів в більшості випадків пов'язана зі збільшенням числа компонентів у сплаві і, відповідно, зростанням ентропії системи. Останнім часом широко вивчають новий клас матеріалів – високоентропійні сплави (ВЕС), які мають високу міцність в поєднанні з підвищеною стійкістю до окислення і корозії [2–5]. Створення вакуумно-дугових покриттів на їх основі викликає великий інтерес у дослідників. ВЕС у стані однофазного твердого розчину заміщення є одночасно більш високоміцними і термодинамічно стійкими в порівнянні з багатофазними [6–7]. При правильному поєднанні компонентів ВЕС і покриття є твердими розчинами, мають просту кристалічну ґратку типу ГЦК і/або ОЦК і підвищену міцність та термостабільність [8].

© В. Ф. ГОРБАНЬ, А. О. АНДРЕЄВ, М. В. КАРПЕЦЬ, В. А. СТОЛБОВИЙ, О. В. КАНЦИР, О. А. РОКИЦЬКА,  
О. І. БУЖИНЕЦЬ, 2018

Висока ентропія змішування багатокомпонентних систем (кількість елементів у яких повинна бути  $\geq 5$ , а їх концентрація може становити від 5 до 35 % (ат.)) стабілізує утворення неупорядкованої фази, а також у процесі кристалізації запобігає утворенню інтерметалідних фаз.

Із цього випливає, що у ВЕС, а також нітридах і навіть карбідах [9, 10] на їх основі, формується переважно одна стабільна фаза, що сприяє підвищенню їхніх фізико-механічних характеристик.

Метою роботи є встановлення закономірностей формування нітридних покриттів на основі багатокомпонентного ВЕС  $Ti_{30}Zr_{25}Nb_{20}Hf_{15}Ta_{10}Y_5$  у вихідному стані без азоту і в азоті.

### МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для отримання покриттів механічним шляхом було виготовлено мішень (диск діаметром 60 мм і товщиною 5 мм) зі злитка, виплавленого методом вакуумно-дугової плавки в атмосфері високочистого аргону. Плавку литого сплаву  $Ti_{30}Zr_{25}Nb_{20}Hf_{15}Ta_{10}Y_5$  проводили невитратним вольфрамовим електродом на мідній водоохолоджувальній подині. Злиток переплавляли 6–7 разів для гомогенізації складу. Охолодження проводили зі швидкістю  $\sim 50$  К/с. Вихідним матеріалом був твердий розчин на основі ОЦК-гратки, параметр якої становив 0,3452 нм. Для ВЕС характерним є формування гратки на базі самого тугоплавкого елемента. В даній системі таким є тантал, для якого властива гратка ОЦК з розміром 0,3302 нм. У зв'язку з тим, що такі елементи, як титан, цирконій, гафній та ітрій мають параметр атомного радіуса більший, ніж у танталу, параметр гратки ВЕС суттєво збільшується. Це призводить до зниження модуля пружності такого матеріалу, а високі значення твердості, пружності та межі плинності литого сплаву пов'язані з кластерною будовою і спотворенням гратки, що ускладнює переміщення дислокацій [11, 12]. Властивості вихідного матеріалу представлено в табл. 1.

**Таблиця 1. Фізико-механічні властивості литого сплаву  $Ti_{30}Zr_{25}Nb_{20}Hf_{15}Ta_{10}Y_5$**

$a$ , нм	$H_{IT}$ , ГПа	$E_r$ , ГПа	$H_{IT}/E_r$	$\epsilon_{es}$	$\sigma_{es}$
0,3452	4,1	100	0,041	1,28	1,28

Рентгеноструктурні дослідження проводили на дифрактометрі ДРОН УМ-1 в монохроматичному  $CuK\alpha$ -випромінюванні. В якості монохроматора використовували монокристал графіту, встановлений на дифрагованому пучку. Зйомку проводили в кутовому інтервалі  $2\theta = 18^\circ - 88^\circ$  з кроком сканування  $0,05^\circ$  та часом експозиції в точці 2 с. Обробку даних дифрактометричного експерименту проводили з використанням програми для повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів від суміші полікристалічних фазових складових PowderCell 2.4. При повнопрофільному аналізі дифракційних картин здійснювали розрахунок текстури в зразках з використанням текстурної моделі March-Dollase.

Мікроіндентування проводили на установці Мікрон-гамма [13] при навантаженні до  $F = 0,2$  Н алмазною пірамідою Берковича з кутом заточування  $65^\circ$ , відбувалося автоматичне навантаження і розвантаження впродовж 30 с. Одночасно записували діаграми навантаження, витримки і розвантаження в координатах  $F-h$ . Точність визначення сили  $F$  складала  $\pm 10^{-3}$  Н, а глибина  $h$  проникнення індентора дорівнювала  $\pm 2,5$  нм. Значення показників діаграми

$F$ ,  $h$  фіксували за даними 2 000 точок на діаграмі інденування і, крім того, проводили автоматичне обчислення таких характеристик матеріалу, як твердість  $H_{IT}$  і приведений модуль пружності  $E_r$  у відповідності з міжнародним стандартом ISO 14577-1:2002(E). При визначенні модуля пружності  $E$  коефіцієнт Пуассона для ВЕС мав значення 0,25. При дослідженні використовували характеристику нормованої твердості  $H/E_r$  – показник структурного стану матеріалу;  $\epsilon_{es}$  – характеристику пружної деформації матеріалу при інденуванні зі ступенем деформації, яка задається кутом заточки індентора (в нашому випадку – 9,8 %);  $\sigma_{es} = \epsilon_{es}E$  – межу плинності, вище якої при інденуванні починається пластична течія матеріалу [14, 15].

Триботехнічні характеристики покриттів при роботі на повітрі без змащення проводили на машині тертя Micron-tribo, призначеної для проведення випробувань на тертя і знос за схемою палець–диск. В якості пальця використовували алмаз з кутом заточки  $30^\circ$  з радіусом заокруглення  $\sim 20$  мкм. Диском служило нітридне покриття, нанесене на зразок із нержавіючої сталі розміром  $20 \times 20$  мм. Тертя здійснювалось при швидкості 32 мм/с і навантаженні 5,5 Н.

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Напилення покриття зі сплаву  $Ti_{30}Zr_{25}Nb_{20}Hf_{15}Ta_{10}Y_5$  проводили в вакуумі (зразок 1) і в атмосфері азоту (зразки 2–5) (табл. 2). Перед напуском азоту в камеру її відкачували до відповідних значень тиску  $p_2$ ,  $p_3$ ,  $p_4$ ,  $p_5$  і заповнювали азотом до робочого тиску 0,3 Па. В табл. 2 представлено фізико-механічні властивості отриманих покриттів на основі ВЕС в залежності від технологічних параметрів напилення.

**Таблиця 2. Структура і фізико-механічні властивості отриманих покриттів з литого сплаву  $Ti_{30}Zr_{25}Nb_{20}Hf_{15}Ta_{10}Y_5$  в залежності від технологічних параметрів напилення**

Зразок	Середовище напилення	Тиск в камері $p$ , Па	Структура	$H_{IT}$ , ГПа	$E_r$ , ГПа	$H_{IT}/E_r$	$\epsilon_{es}$	$\sigma_{es}$
1	Вакуум	$1,1 \cdot 10^{-4}$	ОЦК	6,5	119	0,054	1,67	2,023
2	$N_2$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	ГЦК	42	310	0,135	3,69	16,750
3	$N_2$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	ГЦК	50	350	0,143	4,75	19,309
4	$N_2$	$7,0 \cdot 10^{-4}$	ГЦК	49	340	0,144	4,80	18,705
5	$N_2$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	ГЦК	30	280	0,107	4,72	9,654

Дані, які представлено в табл. 2, свідчать, що оптимальні характеристики нітридних покриттів, отриманих при попередньому тиску в камері, знаходяться у діапазоні  $1,5 \cdot 10^{-3}$ – $7,0 \cdot 10^{-4}$  Па.

Результати дослідження фазового складу, розміру областей когерентного розсіювання (ОКР) та значення коефіцієнта текстури ГЦК-фази у покриттях наведені в табл. 3.

Результати рентгеноструктурного аналізу для всіх зразків, отриманих при осадженні, показано на рис. 1. Для нітридних покриттів всі рентгеноструктурні лінії відповідають рефлексам (111), (200), (220), (311) і (222) ГЦК-кристалічної ґратки. Ніяких інших відбиттів, окрім максимуму (220) від ГЦК-структури підкладки (див. рис. 1,  $\epsilon$ ), не виявлено.

**Таблиця 3. Структура, період ґратки, ОКР і коефіцієнт текстури ГЦК-фази у покриттях на основі сплаву  $Ti_{30}Zr_{25}Nb_{20}Hf_{15}Ta_{10}Y_5$  в залежності від попереднього тиску в камері напilenня**

Зразок	Середовище напilenня	Тиск в камері $p$ , Па	Структура	Період ґратки $a$ , нм	ОКР, нм	Коефіцієнт текстури $\tau$
1	Вакуум	$1,1 \cdot 10^{-4}$	ОЦК	0,3452	29,7	–
2	$N_2$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	ГЦК	0,4503	33,1	$(0,16)_{111}$
3	$N_2$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	ГЦК	0,4501	19,3	$(0,55)_{111}$
4	$N_2$	$7,0 \cdot 10^{-4}$	ГЦК	0,4509	14,1	$(0,41)_{220}$
5	$N_2$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	ГЦК	0,4522	9,3	$(0,32)_{220}$

Зразок 1, отриманий напilenням у вакуумі, є однофазним із кубічною ОЦК-ґраткою, включає всі вихідні елементи (Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Y), період ґратки  $a = 0,3452$  нм, ОКР має розмір  $\sim 29,7$  нм. В зразках 2–5, отриманих напilenням в атмосфері з різним вмістом азоту, формується покриття на основі ГЦК-ґратки, яка характерна для мононітридів елементів, що входять в вихідний сплав. Варто відмітити, що всі зразки – однофазні (див. рис. 1).

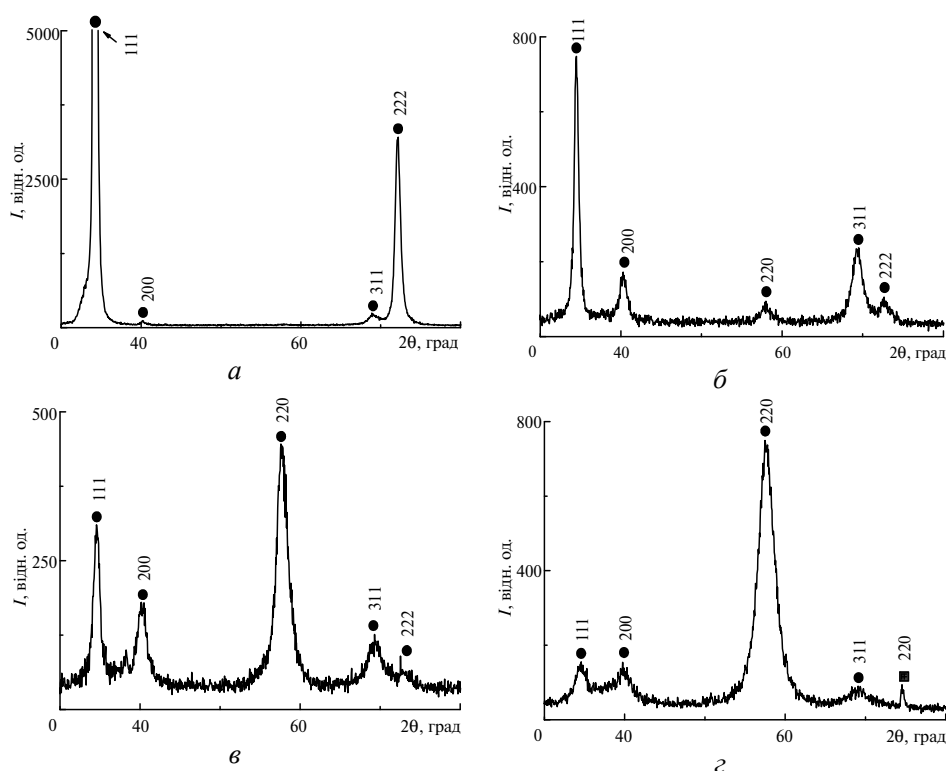


Рис 1. Рентгенограми високоентропійних покриттів на основі сплаву  $Ti_{30}Zr_{25}Nb_{20}Hf_{15}Ta_{10}Y_5$ , що отримано напilenням при різному початковому тиску в камері: зразки 2 (а), 3 (б), 4 (в), 5 (з); ГЦК-фаза (●), підкладка (■).

Зміна вмісту азоту в камері напilenня призводить до формування різного типу текстури одержаних однофазних покриттів. Для зразків 2 і 3 нітридне

покриття має чітко виражену текстуру в напрямку [111] в ГЦК-гратці монокриду (див. рис. 1, а, б). Зразок 2, отриманий напиленням в атмосфері з найменшим вмістом азоту, має період ґратки  $a = 0,4503$  нм, коефіцієнт текстури  $\tau = 0,16$  вздовж напрямку [111], розмір ОКР –  $\sim 33,1$  нм. Зразок 3, отриманий напиленням в атмосфері з більшим вмістом азоту, має період ґратки  $a = 0,4501$  нм,  $\tau_{111} = 0,55$ , розмір ОКР  $\sim 19,3$  нм. При подальшому збільшенні вмісту азоту в атмосфері камери в одержаних покриттях відбувається формування текстурного стану вздовж напрямку [220]. Тому для зразків 4 і 5 переважає текстура в напрямку [220]. Для зразка 4 ГЦК-ґратка монокриду має період  $a = 0,4509$  нм, коефіцієнт текстури  $\tau = 0,41$  вздовж напрямку [220], розмір ОКР –  $\sim 14,1$  нм. Для зразка 5, одержаного напиленням в атмосфері з найбільшим вмістом азоту, період ГЦК-ґратки  $a = 0,4522$  нм,  $\tau = 0,32$  вздовж напрямку [220], розмір ОКР –  $\sim 9,3$  нм.

Рентгеноструктурні дослідження показали, що для оптимальних умов напилення характерні мінімальні об'єм ґратки і розмір ОКР. Крім того, виявлено зменшення товщини нітридного покриття зі збільшенням вмісту азоту в робочій атмосфері камери. Про це свідчить реєстрація реперних максимумів від підкладки з ГЦК-структурою нержавіючої сталі при початковому тиску в камері  $p_5$  (див. рис. 1, з).

Також досліджено характеристики тертя даних покриттів. Вибір діаманту у якості контр-тіла пов'язаний з високою твердістю покриттів. Навіть контр-тіло з сафіру має дещо нижчі значення твердості і його знос перевищує знос досліджуваних покриттів.

На рис. 2 представлено значення коефіцієнта тертя нітридних покриттів в залежності від попереднього тиску в камері напилення. З представлених даних видно, що коефіцієнт тертя нітридних покриттів знаходиться в діапазоні 0,05–0,10. Суттєвої залежності коефіцієнта тертя нітридних покриттів від твердості не спостерігали.

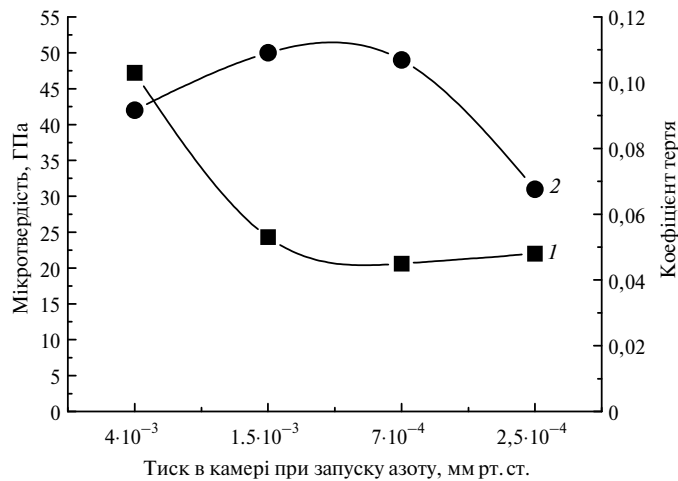


Рис. 2. Залежність коефіцієнта тертя (I) і мікротвердості (2) нітридних покриттів від попереднього тиску в камері напилення.

Вимірювання глибини проникнення алмазного індентора в нітридне покриття показало, що вона становить 0,25 мкм при навантаженні 5,5 Н, часу тертя 130 с, і шляху тертя 4080 мм. Це дозволило визначити інтенсивність зносу по довжині шляху тертя  $I_L = 6,13 \cdot 10^{-8}$ , а також швидкість зносу  $I_\tau = 1,9 \cdot 10^{-3}$  мкм/с.

## ВИСНОВКИ

При оптимальних умовах напилення нітридне покриття на основі ВЕС  $Ti_{30}Zr_{25}Nb_{20}Hf_{15}Ta_{10}Y_5$  має твердість  $\sim 50$  ГПа і приведений модуль пружності 350 ГПа.

В одержаних багатоеlementних нітридних покриттях реєструється зменшення їх товщини і розміру ОКР при збільшенні вмісту азоту в середовищі камери напилення. При цьому спостерігається зміна текстури в напрямку [111] (зразки 2 і 3) на текстуру в напрямку [220] (зразки 4 і 5) ГЦК-гратки мононітриду.

Коефіцієнт тертя такого нітридного покриття в парі з алмазом знаходиться в області 0,05–0,1, інтенсивність зносу по довжині тертя  $I_L = 6,13 \cdot 10^{-8}$ , інтенсивність зносу в часі  $I_\tau = 1,9 \cdot 10^{-3}$  мкм/с.

*Установлены закономерности формирования нитридных покрытий на основе высокоэнтропийного многокомпонентного сплава  $Ti_{30}Zr_{25}Nb_{20}Hf_{15}Ta_{10}Y_5$  в исходном состоянии без азота и в азоте. Исходный материал сплава – твердый раствор на основе ОЦК-решетки. При дальнейшем напилении образцов в атмосфере с разным содержанием азота, формируется покрытие на основе ГЦК-решетки. При оптимальных условиях напиления, нитридное покрытие на основе высокоэнтропийного многокомпонентного сплава имеет твердость на уровне 50 ГПа и приведенный модуль упругости 350 ГПа.*

**Ключевые слова:** высокоэнтропийные сплавы, энтропия системы, вакуумно-дуговые покрытия, интерметаллидные фазы, нитридные покрытия, кластерное строение.

*The regularities of formation of nitride coatings based multicomponent high-entropy alloy  $Ti_{30}Zr_{25}Nb_{20}Hf_{15}Ta_{10}Y_5$  in the initial state without nitrogen and nitrogen. The raw material alloy – based solid solution BCC-lattice. With further deposition samples with different atmospheric nitrogen formed coating based on FCC-lattice. Under optimal conditions, spraying, coating nitride – based wind farm has a hardness of 50 GPa and adjusted modulus 350 GPa.*

**Keywords:** high-entropy alloys, entropy of the system, vacuum-arc coating, intermetallic phases, nitride coating, cluster structure.

1. Самсонов Г. В. Нитриды. – К.: Наук. думка, 1969. – 380 с.
2. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings // Surf. Coat. Technol. – 2000. – **125**. – P. 323–330.
3. Zhang Y., Zhou Y. I. Solid solution formation criteria for high-entropy alloys // Mater. Sci. Forum. – 2007. – **561–565**. – P. 1337–1339.
4. Senkov O. N., Scott J. M., Senkova S. V., Miracle D. B. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy // J. Alloy Compd. – 2011. – **509**, N 20. – P. 6043–6048.
5. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Крапивка Н. А., Печковский Э. П. Упрочнение и механические свойства литых высокоэнтропийных сплавов // Композиты и наноструктуры. – 2011. – № 2. – С. 5–20.
6. Yeh J. W., Chen Y. L., Lin S. J., Chen S. K. High-entropy alloys // Mater. Sci. Forum. – 2007. – **560**. – P. 1–9.
7. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Крапивка Н. А., Печковский Э. П., Даниленко Н. И., Карпец М. В. Механические свойства литых многокомпонентных сплавов при высоких температурах // Современные проблемы физического материаловедения. – 2008. – Вып. 17. – С. 126–139.
8. Chang J. Y., Lin S. Y., Huang Y. C., Wu C. L. Mechanical properties, deformation behaviors and interface adhesion of  $(AlCrTaTiZr)_x$  multicomponent coatings // Surf. Coat. Tech. – 2010. – **204**. – P. 3307–3314.
9. Соболев О. В., Андреев А. А., Горбань В. Ф., Крапивка Н. А., Столбовой В. А., Сердюк И. В., Фильчиков В. Е. О методике анализа структурно-напряженного состояния вакуумно-

- дуговых покрытий многоэлементной высокоэнтропийной системы Ti–V–Zr–Nb–Hf и высокотвердых нитридов на ее основе // ПЖТФ. – 2012. – **38**, № 13. – С. 41–46.
10. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Даниленко Н. И., Карпец М. В., Андреев А. А., Макаренко Е. С. Термостабильность сверхтвердых нитридных покрытий на основе многокомпонентного высокоэнтропийного сплава системы Ti–V–Zr–Nb–Hf // Порошк. металлургия. – 2013. – № 9/10. – С. 93–102.
  11. Senkov O. N., Wilks G. B., Miracle D. B., Chuang C. P., Liaw P. K. Refractory high-entropy alloys // Intermetallics. – 2010. – **18**. – P. 1758–765.
  12. Фирстов С. А., Роголь Т. Г., Крапивка Н. А., Пономарев С. С., Ткач В. Н., Ковыляев В. В., Горбань В. Ф., Карпец М. В. Твердорастворное упрочнение высокоэнтропийного сплава AlTiVCrNbMo // Деформация и разрушение материалов. – 2013. – № 2. – С. 9–16.
  13. Игнатович С. Р., Закиев И. М. Универсальный микро/нано-индентометр “Микрон-гамма” // Заводская лаборатория. – 2011. – **77**, № 1. – С. 61–67.
  14. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Печковский Э. П., Мамека Н. А. Связь прочностных характеристик материалов с показателями автоматического индентирования // Материаловедение. – М.: Изд-во “Наука и технологии”. – 2007. – № 11. – С. 26–31.
  15. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Печковский Э. П., Мамека Н. А. Уравнение индентирования // Доповіді НАН України. – 2007. – № 12. – С. 100–106.

Надійшла 19.07.16