

**ДОСЛІДЖЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ
ВАКУУМНО-ДУГОВИХ НІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ
НА ОСНОВІ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ**

І. В. Сердюк³, А. О. Андреев³, В. Ф. Горбань¹, О. В. Соболев², В. О. Столбовий³

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

²*Национальный технический университет «ХПИ»,
г. Харьков, Украина,*

³*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»
г. Харьков, Украина*

Надійшла до редакції 24.03.2015

Проведено фізико-механічні та рентгенофазові дослідження вакуумно-дугових нітридних покриттів, отриманих на основі високоентропійних сплавів Ti-Zr-Nb-Hf-V, Ti-Zr-Nb-Hf-V-Ta. Досліджена термостабільність покриттів. Виявлено вплив іонного опромінення на фізико-механічні характеристики вакуумно-дугових покриттів.

Ключові слова: нітридне покриття, високоентропійний сплав, вакуумно-дугові покриття.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ
ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ НИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ
НА ОСНОВЕ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВОВ**

И. В. Сердюк, А. А. Андреев, В. Ф. Горбань, О. В. Соболев, В. А. Столбовой

Проведены физико-механические и рентгенофазовые исследования вакуумно-дуговых нитридных покрытий, полученных на основе высокоэнтропийных сплавов Ti-Zr-Nb-Hf-V, Ti-Zr-Nb-Hf-V-Ta. Исследована термостабильность покрытий. Обнаружено влияние ионного облучения на физико-механические характеристики вакуумно-дуговых покрытий.

Ключевые слова: нитридные покрытия, высокоэнтропийный сплав, вакуумно-дуговые покрытия.

**INVESTIGATION OF VACUUM
ARC NITRIDE COATINGS BASED ON HIGH-ENTROPY ALLOYS**

I. V. Serdyuk, A. A. Andreev, V. F. Gorban', O. V. Sobol', V. A. Stolbovoy

Physico-mechanical and X-ray investigations vacuum arc nitride coatings derived high-entropy alloys Ti-Zr-Nb-Hf-V, Ti-Zr-Nb-Hf-V-Ta carried out. The thermal stability of the coatings investigated. The influence of ion irradiation on physical and mechanical characteristics of vacuum-arc coatings defined.

Keywords: nitride coatings, high-entropy alloys, vacuum-arc coatings.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие широко изучается новый класс материалов — высокоэнтропийные сплавы, которые обладают повышенной прочностью в сочетании с хорошей стойкостью к окислению и коррозии [1–4]. Создание вакуумно-дуговых покрытий на их основе вызывает большой интерес у исследователей.

Целью данной работы является исследование свойств вакуумно-дуговых нитридных покрытий, созданных на базе высокоэнтропийных сплавов Ti-Zr-Nb-Hf-V и Ti-Zr-Nb-Hf-V-Ta.

**МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ**

Катоды для вакуумно-дугового нанесения покрытий изготавливали из высокоэнтропийных сплавов (ВЕС) Ti-Zr-Nb-Hf-V (Ti — 25 вес. %, Zr — 25 вес. %, Nb — 25 вес. %, Hf — 15 вес. %, V — 10 вес. %) и Ti-Zr-Nb-Hf-V-Ta (Ti — 20 вес. %, Zr — 20 вес. %, Nb — 20 вес. %, Hf — 15 вес. %, V — 15 вес. %, Ta — 10 вес. %) методом вакуумно-дуговой плавки в атмосфере высокочистого аргона [5]. В качестве подложки использовались полированные пластинки размерами 20 × 20 × 3 мм из

нержавеющей стали 12Х18Н9Т. После откачивания вакуумной камеры до давления 0,001 Па производили очистку и активацию поверхности подложки бомбардировкой ионами металлов, содержащихся в испаряемом сплаве в течение 3–4 мин. Затем производили осаждение покрытий при подаче на подложки постоянного отрицательного потенциала 50–200 В при токе дуги 85 А в диапазоне давления азота 0,05–0,66 Па. Скорость осаждения составляла около 5,3 мкм/ч. Рентгенографические исследования проводились в монохроматическом $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучении на дифрактометре ДРОН-УМ1. Электронно-микроскопические исследования проводились с помощью микроскопа JEM-2100F с разрешающей способностью порядка 0,1 нм. Исследование физико-механических характеристик покрытий проводили методом микроиндентирования на установке «Микрон-гамма» при нагрузке до $F = 0,5$ Н алмазной пирамидой Берковича с углом заточки 65° , с автоматически выполняемыми нагружением и разгрузением на протяжении 30 с [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-механические и рентгенофазовые исследования

В случае осаждения покрытий в присутствии азотной атмосферы при давлении 0,04 Па происходит формирование однофазного поликристаллического нетекстурированного состояния с ГЦК (рис. 1, спектр 1). Размеры кристаллитов изменяются от 5,5 нм при $U_{\text{н}} = -100$ В до 7 нм при $U_{\text{н}} = -200$ В. Повышение давления до 0,11 Па приводит к формированию текстурированных однофазных ГЦК-покрытий. При $U_{\text{н}} = -50$ В и -100 В происходит переход от частично текстурированного состояния с осью [111], перпендикулярной плоскости роста, к практически полному одноосному текстурированному состоянию с осью [111]. При $U_{\text{н}} = -200$ В формируется битекстурное состояние с осями [111] и [110], перпендикулярными плоскости роста (рис. 1, спектр 2). Размер кристаллитов с увеличением $U_{\text{н}}$ изменяется от 8,5 нм до 11 нм. Твердость покрытий, полученных при этом давления достаточно высока и составляет 40–50 ГПа [5].

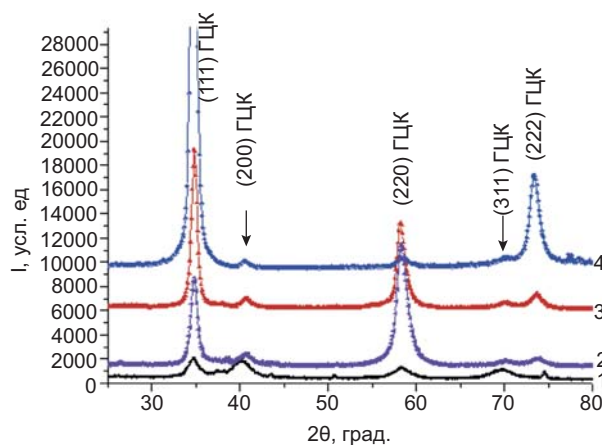


Рис. 1. Участки дифракционных спектров нитридных покрытий из высокоэнтропийного сплава Ti-Zr-Nb-V-Hf, полученных при $U_{\text{н}} = -200$ В и давлении азотной атмосферы (P_{N_2} , Па): 1 — 0,04; 2 — 0,11; 3 — 0,27; 4 — 0,66

При этом появление текстуры [111] и рост ее совершенства, соответственно при $U_{\text{н}} = -50$ В и $U_{\text{н}} = -100$ В (рис. 2, спектр 2 и 3), приводит к увеличению твердости покрытия от 59 ГПа до 64 ГПа, а появление биаксиальной текстуры с осями [111] и [110] при $U_{\text{н}} = -200$ В до наиболее высокой твердости 70 ГПа (рис. 2, спектр 4).

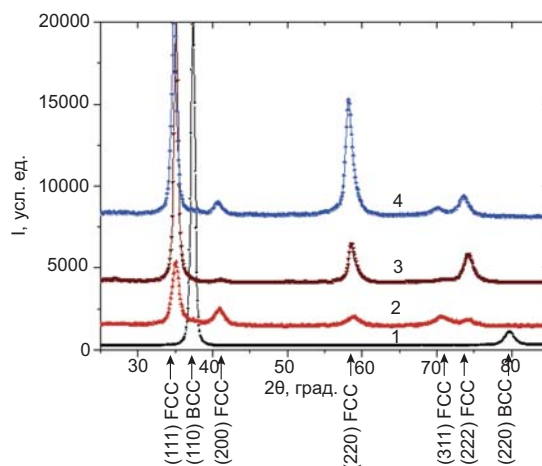


Рис. 2. Участки дифракционных спектров вакуумно-дуговых покрытий из высокоэнтропийного сплава Ti-Zr-Nb-V-Hf, полученных: 1 — при отсутствии азотной атмосферы ($H = 8,2$ ГПа) и при $P_{\text{N}_2} = 0,27$ Па и $U_{\text{н}}$: 2 — -50 В ($H = 59$ ГПа), 3 — -100 В ($H = 64$ ГПа), 4 — -200 В ($H = 70$ ГПа)

Размер кристаллитов в этом случае составляет 14 нм. При давлении 0,66 Па, при котором соотношение атомов азота и металлических атомов в нитридном покрытии не ниже эквиатомного, для всех значений $U_{\text{н}}$ происходит формирование только текстуры

[111] (рис. 1, спектр 4), размер кристаллитов составляет 8–9 нм, а твердость таких покрытий не превышает 57 ГПа.

Исследование характеристик термостабильности вакуумно-дуговых покрытий

Проведенный рентгенофазовый анализ вакуумно-дуговых покрытий из высокоэнтропийного сплава TiZrNbHfV, полученных нанесением в вакууме без азота, показал, что для них характерен ОЦК твердый раствор с параметром решетки 0,3264 нм и сильной текстурой с осью [110], параллельной направлению падения пленкообразующих частиц (табл. 1). В случае формирования покрытия в присутствии азота фиксируется высокоэнтропийный однофазный твердый раствор с кубической ГЦК-решеткой типа NaCl с параметром $a = 0,4462$ нм. (табл. 1) [7].

Как показали результаты автоматического индентирования, вакуумно-дуговые покрытия, полученные в среде азота при давлении от 0,27 до 0,66 Па, обладали сверхвысокими значениями твердости порядка 57–66 ГПа и модуля упругости 580–660 ГПа. Исследования структуры методом высокого разрешения показали, что внутренняя структура зерен состоит из нанозерен малых размеров, представленных на рис. 3–5.

Размер таких нанозерен достаточно мал и составляет от 2 до 5 нм, что, в свою очередь, объясняет высокие характеристики твердости нитридных вакуумно-дуговых покрытий из ВЕС. Анализ химического состава нитридного покрытия TiZrNbHfVTaN с пятном зонда 0,5 нм указывает на то, что каждое нанозерно существенно отличается по составу. Так, анализ в десяти точках, взятых на общем расстоянии в 60 нм с шагом

в 6 нм, показал, что содержание титана колеблется от 18,64 до 27,07, циркония — от 14,92 до 23,82, ниобия — от 33,60 до 43,82, гафния — от 1,75 до 3,7 а тантала от 17,48 до 28,66 ат. %. Такие существенные колебания в химическом составе не могут не отразиться на искажениях кристаллической решетки и их сопряжений друг с другом.

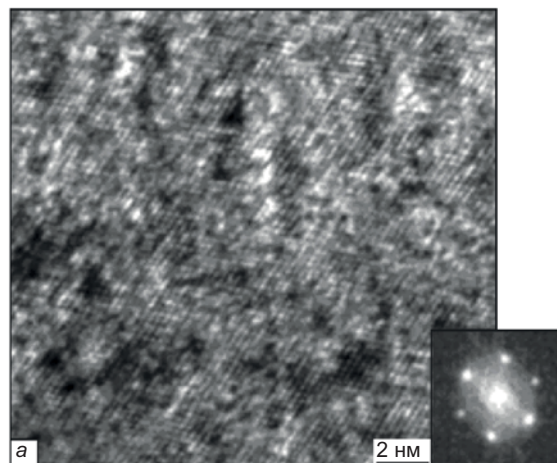


Рис. 3. Микрофотография участка зерна нитридного покрытия, полученного из высокоэнтропийного сплава Ti-V-Zr-Nb-Hf

Отжиг вакуумно-дуговых TiVZrNbHfN покрытий в вакууме при температуре 1000 °С в течение одного часа и 1100 °С в течение десяти часов не изменяет их фазовое состояние (табл. 2). Покрытие остается однофазным с кубической ГЦК-решеткой. Однако необходимо отметить, что период решетки образца после отжига при температуре 1000 °С снижается до значения $a = 0,4406$ нм, что может быть связано со снижением внутренних напряжений. Дальнейший отжиг этого образца при температуре 1100 °С на протяжении 10 ч практически не вызывает существенного изменения периода решетки ($a = 0,4408$ нм)

Таблица 1

Характеристики высокоэнтропийного сплава в зависимости от состояния

Состояние	Тип решетки	Параметр решетки, нм	H_{IT} , ГПа	E , ГПа	H/E
Исходное	ОЦК	0,3389	4,2	90	0,047
Покрытие без азота	ОЦК	0,3264	8,1	106	0,077
Нитридное покрытие	ГЦК-кубическая	0,4462	66,0	660	0,138

**Характеристики вакуумно-дугового нитридного покриття TiVZrNbHfN
в исходном и отожженном состояниях**

№ эксперимента	Температура и время отжига	Структура	Период решетки a , нм	Коэффициент текстуры t
1	–	ГЦК	0,4462	0,21
2	1000°C, 1 ч	ГЦК	0,4406	0,27
3	1100 °C, 10 ч	ГЦК	0,4408	0,25

и коэффициента текстуры ($\tau = 0,25$). Эти данные указывают на стабилизацию решетки нитридного покрытия уже после отжига при температуре 1000 °C на протяжении 1ч.

Отжиг при температуре 1000°C незначительно повлиял на физико-механические характеристики покрытий (табл. 3).

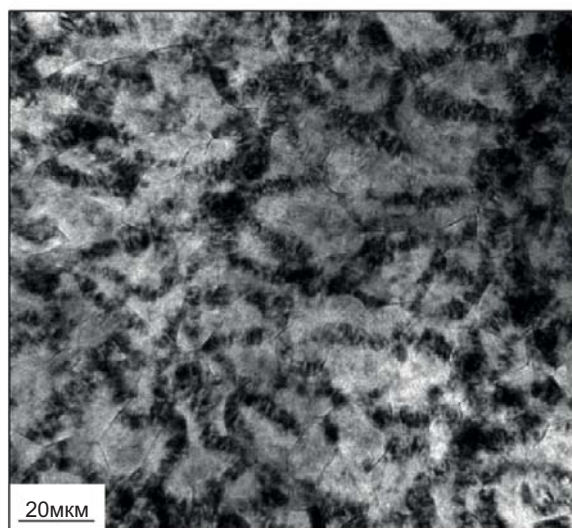


Рис. 4. Структура нитридного покрытия, полученного из высокоэнтропийного сплава Ti-V-Zr-Nb-Hf после отжига 1100° C (3 ч)

Твердость и модуль упругости остались на уровне исходного состояния с учетом того, что средние отклонения при

измерении твердости и модуля упругости могут достигать $\pm 2\%$ [7].

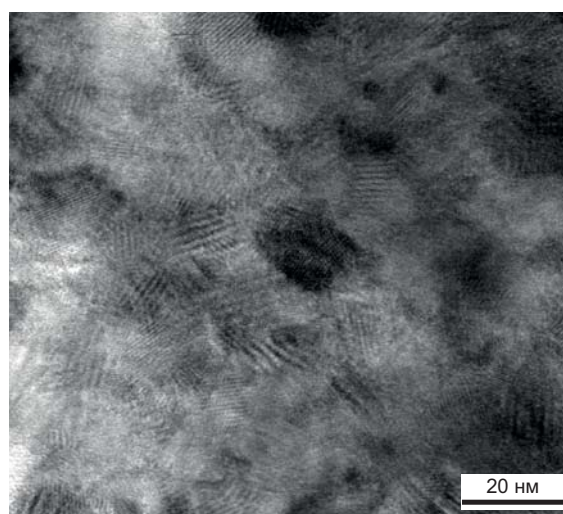


Рис. 5. Микрофотография участка зерна нитридного покрытия, полученного из сплава Ti-V-Zr-Nb-Hf после отжига 1100° C (3 ч)

Отжиг нитридных вакуумно-дуговых покрытий при температуре 1100 °C в течение 10 часов снизил их твердость с 66 до 44 ГПа. Это происходит из-за роста размеров нанозерен. Размер зерна нитридного покрытия, полученного из сплава Ti-V-Zr-Nb-Hf, после отжига при 1100° C в течение 3 ч увеличился до 10–20 мкм (рис. 4, 5).

Таблиця 3

Влияние температуры отжига на физико-механические характеристики вакуумно-дуговых покрытий, полученных из ВЕС Ti-V-Zr-Nb-Hf

Режимы осаждения покрытий	Исходное состояние			1000 °C — 1 ч			1100 °C — 10 ч		
	H , ГПа	E , ГПа	H/E_r	H , ГПа	E , ГПа	H/E_r	H , ГПа	E , ГПа	H/E_r
Без азота	8,1	106	0,08	9,2	120	0,076	–	–	–
Азот ($P = 0,66$ Па)	64,0	675	0,148	66,0	679	0,149	44,0	600	0,121
Азот ($P = 0,27$ Па)	57,0	575	0,139	50,0	530	0,132	40,0	520	0,114

При этом характеристики отношения H/E_r остались достаточно высокими, что характерно для наноструктурного состояния нитридов.

Изучение влияния облучения на характеристики покрытий

Облучение таких нитридных покрытий как TiN, MoN дозой 1×10^{16} ион/см² снижает твердость покрытий на 5–8 ГПа, а модуль упругости падает на 30–40 ГПа [8]. Этим обусловлен интерес к исследованиям физико-механических свойств нитридных покрытий на основе ВЕС, подверженных ионному облучению. В качестве материалов для исследования были выбраны такие покрытия: нитрид высокоэнтропийного сплава Ti-Zr-V-Hf-Nb-Ta и для сравнения нитрид титана с высокой энергией ковалентной связи и нитрид молибдена со средней энергией связи (табл. 4). Покрытия подвергались облучению ионами Ar с дозой 10^{16} ион/см² с энергиями 1 МэВ и 1,8 МэВ (табл. 5). В исходном состоянии в покрытиях формировалась фаза с кубической решеткой структурного типа NaCl, характерного для нитрида титана, где также с увеличением напряжения на подложке U_n усиливалась текстура (111) (рис. 6).

С увеличением напряжения на подложке происходит увеличение периода решетки в ненапряженном сечении от 0,443 нм при $U_n = -70$ В до 0,445 нм при $U_n = -200$ В, а также отмечено более высокое значение макродеформации –2,8 % по сравнению с –2,25 % при меньшем U_n .

Даже наиболее интенсивное облучение Ar^+ с энергией 1,8 МэВ приводит к небольшой релаксации напряженного состояния (около 5 %), что, видимо, связано с довольно тяжелыми массами металлических составляющих вакуумно-дуговых нитридных

покрытий из ВЕС. На субструктурном уровне влияние облучения сказывается на снижении микродеформации и создании более измельченной структуры, что в случае многокомпонентных покрытий можно считать переходом такой системы к более равновесному структурному состоянию.

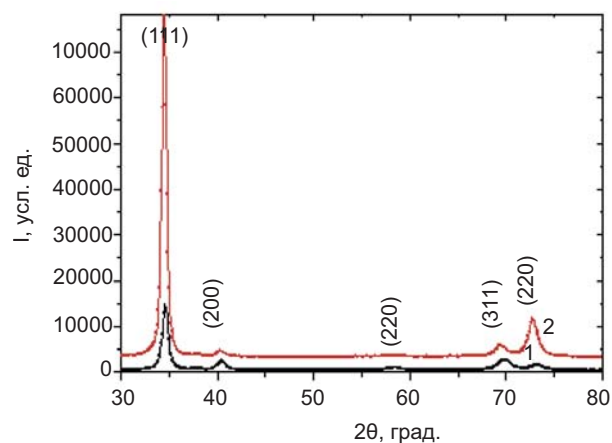


Рис. 6. Участки дифракционных спектров нитридных покрытий из высокоэнтропийного сплава Ti-Zr-Nb-V-Hf-Ta, полученных при $U_n = -70$ В (1) и -200 В (2)

Следует отметить, что в случае несильной текстуры при $U_n = -70$ В основное влияние облучения сводится к существенному уменьшению среднего размера кристаллитов от 96 нм до 53 нм. Для сравнения наибольшую структурную неустойчивость при облучении имеют покрытия системы Mo-N, в которых происходят существенные изменения, как на субструктурном уровне и на уровне напряженно-макродеформированного состояния, так и на фазово-структурном уровне посредством изменения фазового состава. Для покрытий нитрида титана облучение, не меняя фазового состава и преимущественной ориентации, меняет их напряженно-деформированное состояние и субструктурные характеристики.

Таблица 4

Режимы нанесения покрытий

Номер образца	Покрытие	U_n , В	P , Па
1	Ti-N	-200	0,53
5	Mo-N	-200	0,53
8	Ti-Zr-V-Hf-Nb-Ta-N	-70	0,53

Результаты индентирования нитридных покрытий до и после облучения

№ образца	Исходное		Ar ⁺ — 1,0 MeV		Ar ⁺ — 1,8 MeV	
	H, ГПа	E, ГПа	H, ГПа	E, ГПа	H, ГПа	E, ГПа
1	36	433	33	433	28	420
5	41	398	36	358	39	374
8	39,5	355	40	475	45	487

ВЫВОДЫ

1. Для покрытий из ВЕС, полученных напылением в вакууме, характерны высокие значения твердости (8,0–9,0 ГПа) и термостабильности в области температур до 1000 °С.

2. Однофазные нитридные покрытия на основе ВЕС характеризуются высокими значениями твердости (50–66 ГПа) и модуля упругости (более 600 ГПа). На формирование типа решетки нитридных покрытий наибольшее влияние оказывает теплота образования и преобладание нитридов с одним типом кристаллической решетки.

3. Однофазные нитридные покрытия являются достаточно термостабильными до температур отжига 1100° С.

4. Покрытия из ВЕС при дозах облучения 1×10^{16} ион/см² с энергией 1,8 МэВ сохраняют значение твердости и несколько увеличивают модуль упругости на 20–30 ГПа.

ЛИТЕРАТУРА

- Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings // Surf. Coat. Technol. — 2000. — Vol. 125. — P. 323–330.
- Zhang Y. Solid solution formation criteria for high entropy alloys / Y. Zhang, Y. J. Zhou // Mater. Sci. Forum. — 2007. — No. 561–565. — P.1337–1339.
- Senkov O. N. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy / O. N. Senkov, J. M. Scott, S. V. Senkova, D. B. Miracle // J. All. Comp. — 2011. — Vol. 509, No. 20. — P. 6043–6048.
- Фирстов С. А. Упрочнение и механические свойства литых высокоэнтропийных сплавов / С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка, Э. П. Печковский // Композиты и наноструктуры. — 2011. — № 2. — С. 5–20.
- Соболь О. В. О воспроизводимости однофазного структурного состояния многоэлементной высокоэнтропийной системы

Ti-V-Zr-Nb-Hf и высокотвердых нитридов на ее основе при их формировании вакуумно-дуговым методом / О. В. Соболь, А. А. Андреев, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка, В. А. Столбовой, И. В. Сердюк, В. Е. Фильчиков // Письма в ЖТФ. — 2012. Т. 38, вып. 13. — С. 40–46.

- Соболь О. В. Влияние потенциала смещения и давления азота на структурно-напряженное состояние и свойства нитридных покрытий, полученных испарением высокоэнтропийных сплавов вакуумно-дуговым методом / О. В. Соболь, А. А. Андреев, В. Н. Воеводин, В. Ф. Горбань, С. Н. Григорьев, М. А. Волосова, И. В. Сердюк // ВАНТ. — 2014. — № 1 (89). — С. 141–146.
- Фирстов С. А. Термостабильность сверхтвердых нитридных покрытий на основе многокомпонентного высокоэнтропийного сплава системы Ti-V-Zr-Nb-Hf / С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. И. Даниленко, М. В. Карпец, А.А. Андреев, Е. С. Макаренко // Порошковая металлургия. — 2013. — № 9/10. — С. 93–102.
- Andreev A. A. Regularities In The Effect Of Model Ion Irradiation On The Structure And Properties Of Vacuum-Arc Nitride Coatings / A. A. Andreev, V. N. Voyevodin, O. V. Sobol', V. F. Gorban', G. N. Kartmazov, V. A. Stolbovoy, V. V. Levenets, D. V. Lysan // ВАНТ. — 2013. — No. 5 (87). — С. 142–146.

LITERATURA

- Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings // Surf. Coat. Technol. — 2000. — Vol. 125. — P. 323–330.
- Zhang Y. Solid solution formation criteria for high entropy alloys / Y. Zhang, Y. J. Zhou // Mater. Sci. Forum. — 2007. — No. 561–565. — P. 1337–1339.
- Senkov O. N. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy / O. N. Senkov, J. M. Scott, S. V. Senkova, D. B. Miracle // J. All. Comp.

- 2011. — Vol. 509, No. 20. — P. 6043–6048.
4. Firstov S. A. Uprochnenie i mehanicheskie svoystva lityh vysoko`entropijnyh splavov / S. A. Firstov, V. F. Gorban', N. A. Krapivka, E. P. Pechkovskij // *Kompozity i nanostruktury*. — 2011. — No. 2. — P. 5–20.
 5. Sobol' O. V. O vosproizvodimosti odnofaznogo strukturnogo sostoyaniya mnogoelementnoj vysokoentropijnoj sistemy Ti-V-Zr-Nb-Hf i vysokotverdyh nitridov na ee osnove pri ih formirovanii vakuumno-dugovym metodom / O. V. Sobol', A. A. Andreev, V. F. Gorban', N. A. Krapivka, V. A. Stolbovoj, I. V. Serdyuk, V. E. Fil'chikov // *Pis'ma v ZhTF*. — 2012. Vol. 38, vyp. 13. — P. 40–46.
 6. Sobol' O. V. Vliyanie potentsiala smescheniya i davleniya azota na strukturno-napryazhennoe sostoyanie i svoystva nitridnyh pokrytij, poluchennyh ispareniem vysokoentropijnyh splavov vakuumno-dugovym metodom / O. V. Sobol', A. A. Andreev, V. N. Voevodin, V. F. Gorban', S. N. Grigor'ev, M. A. Volosova, I. V. Serdyuk // *VANT*. — 2014. — No. 1(89). — P. 141–146.
 7. Firstov S. A. Termostabil'nost' sverhtverdyh nitridnyh pokrytij na osnove mnogo-komponentnogo vysokoentropijnogo splava sistemy Ti-V-Zr-Nb-Hf / S. A. Firstov, V. F. Gorban', N. I. Danilenko, M. V. Karpec, A. A. Andreev, E. S. Makarenko // *Poroshkovaya metallurgiya*. — 2013. — No. 9/10. — P. 93–102.
 8. Andreev A. A. Regularities In The Effect Of Model Ion Irradiation On The Structure And Properties Of Vacuum-Arc Nitride Coatings / A. A. Andreev, V. N. Voevodin, O. V. Sobol', V. F. Gorban', G. N. Kartmazov, V. A. Stolbovoj, V. V. Levenets, D. V. Lysan // *VANT*. — 2013. — No. 5 (87). — P. 142–146.