



эффективно противостоять ударным нагрузкам. Всё это говорит о своевременности и важности проводимых исследований. Учитывая адгезионные взаимодействия соответствующих силицидов, нитридов, карбидов, боридов и оксидов с обрабатываемым материалом можно выбирать поверхностные слои с минимальным адгезионным взаимодействием, что существенно уменьшит адгезионный износ покрытия на РИ и снизит силы резания, что повысит с учётом образования наноструктур работоспособность и эффективность режущих инструментов. Можно также эффективно использовать силициды, которые выдерживают высокие температуры, а значит для конструкций, работающих при высоких температурах.

Работа выполнена в рамках программы Министерства образования и науки Украины «Новые и ресурсосберегающие технологии в энергетике, промышленности и агропромышленном комплексе» (подсекция 13 «Аэрокосмическая техника и транспорт») по темам: «Создание физико-технических основ повышения качества материалов аэрокосмических конструкций» и «Разработка технологических основ интегрированных технологий плазменно-ионной обработки деталей аэрокосмической техники» (подсекция 6 «Физико-технические проблемы материаловедения»), «Концепция создания наноструктур, нано- и традиционных покрытий с учетом влияния адгезии на эффективность и работоспособность деталей АТ, АД и РИ», «Экспериментально-теоретическое исследование получения наноструктур при действии ионных и свето-лучевых потоков на конструкционные материалы и РИ», хоздоговорных работ и договоров о сотрудничестве.

**Состояние вопроса.** В настоящее время широко обсуждается вопрос о создании высокоэнтропийных сплавов, которые могут найти широкое применение в технике за счёт высокой твёрдости, высокой прочности при значительных температурах, существенно снижается ползучесть по сравнению с традиционными конструкционными материалами, что тоже является важной характеристикой [1-5]. В тоже время вопрос получения НС как на высокоэнтропийных сплавах так и в покрытиях из составляющих этих сплавов, даже экспериментально практически не изучен (существуют отрывочные данные о возможности получения НС), а работ в теоретическом плане по получению НС за исключением наших [6-11] нет.

Всё это говорит о том, что есть существенная необходимость в развитии работ по получению покрытий из нитридов, карбидов, боридов, оксидов, силицидов и других твердых соединений в случае образования высокоэнтропийного покрытия. Выше изложенное говорит о важности и актуальности проводимых теоретических исследований в направлении получения высокоэнтропийных нитридных карбидных, боридных, силицидных и оксидных наноструктурных покрытий.

**Результаты и их обсуждение.** Была исследована возможность создания высокоэнтропийных нитридных

покрытий на твёрдом сплаве Т12А (Япония), рассматривалась возможность нанесения нитридов, силицидов, карбидов, боридов и оксидов гафния, циркония, молибдена, вольфрама, иттрия и никеля. Для этого на основе совместной задачи теплопроводности и термоупругости определялся объём зерна и глубины его залегания для рассмотренных элементов, а также азота, углерода, бора и кислорода. Для азота зависимости объёма зерна максимальной и минимальной глубины залегания представлены на рис.1. Видно, что объём для малых энергий порядка 200 эВ, соответствует нанозерну, тогда как при больших энергиях он их превышает (рис.1а), глубины залегания объёма в первом случае лежат в диапазоне  $8,6 \cdot 10^{-10}$ – $3,9 \cdot 10^{-9}$  м — минимальные (рис.1в) и  $2,7 \cdot 10^{-9}$ – $6,8 \cdot 10^{-9}$  м — максимальные (рис.1в).

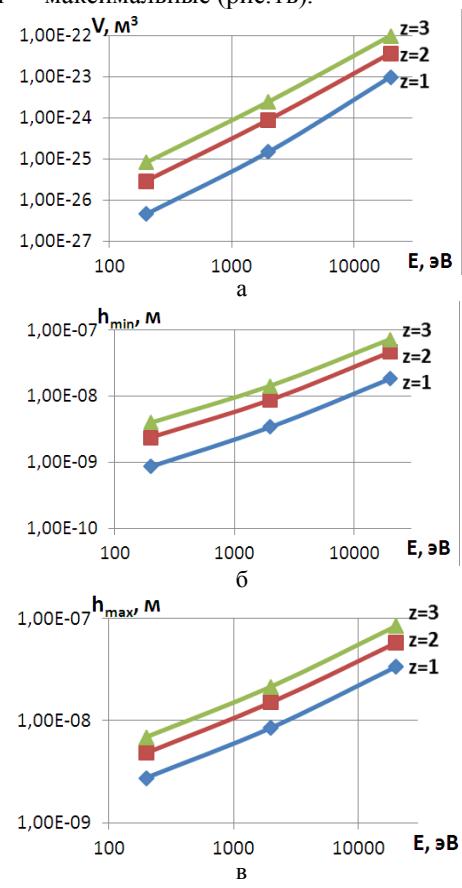


Рис.1 – Зависимости объема нанокластера (НК) (а), минимальной (б) и максимальной (в) глубины залегания НК при действии ионов азота ( $N^+$ ) с различным зарядом ( $z=1$ ,  $z=2$ ,  $z=3$ ) для Т12А

Получение карбидов требует подачи ионов углерода, которые можно получать непосредственно из углеродного электрода при использовании магнетрона или из газов, содержащих углерод.

Для углерода зависимости объёма зерна (рис. 2, а), минимальной (рис. 2, б) и максимальной (рис.2в) глубин залегания позволяют получить пространственную картину образования зерна в зоне действия иона углерода. Видно, что нанозерно может быть получено при энергиях ионов от 200 до 2000 эВ, когда как вблизи 20 КэВ вероятность его образования не высока, а при зарядовых числах 2 и 3 вообще не возможна. Диапазон

минимальных глубин залегания составляет величины  $1,2 \cdot 10^{-9} - 9,29 \cdot 10^{-8}$  м, а максимальные  $2,94 \cdot 10^{-9} - 1,07 \cdot 10^{-7}$  м (рис. 2). Видно, что в этом случае достигается максимальная глубина зоны, где образуется зерно увеличивается практически до десятка микрометров, что в последнем случае образует субмикрзерно.

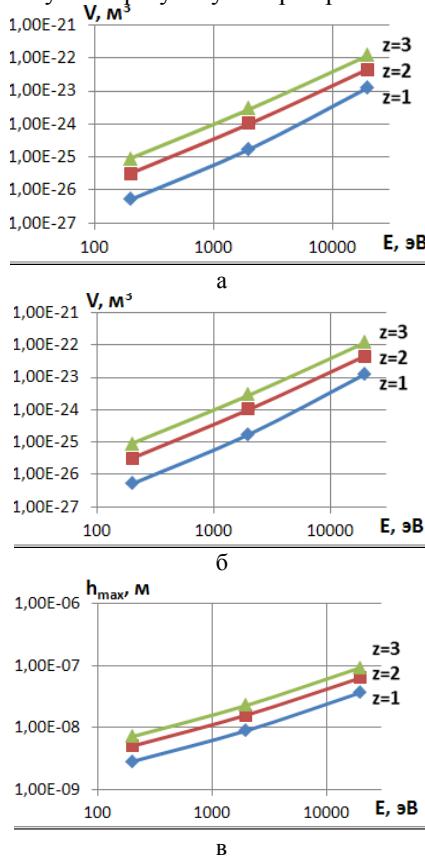


Рис.2 – Зависимости объема нанокластера (НК) (а), минимальной (б) и максимальной (в) глубины залегания НК при действии ионов углерода ( $C^+$ ) с различным зарядом ( $z=1, z=2, z=3$ ) для Т12А

Для случая действия ионов бора (рис.3) размер зерна увеличивается: лежат в пределах  $4,4 \cdot 10^{-9} - 1,364 \cdot 10^{-7}$  м. Так в последнем случае мы имеем дело с субмикрзерном, глубины его залегания: минимальная лежит в диапазоне  $1,2 \cdot 10^{-9} - 9,29 \cdot 10^{-8}$  м, а максимальная  $2,9 \cdot 10^{-9} - 1,07 \cdot 10^{-7}$  м. В этом случае глубины залегания превышают все предыдущие, как и размер зерна (рис.3).

Переход к ионам кислорода (для образования оксидов) приводит к существенному снижению размера зерна до  $3,94 \cdot 10^{-9} - 1,04 \cdot 10^{-7}$  м, последнее значение уже соответствует субмикро зерну (рис. 4, а). Диапазон глубин залегания зерна:  $7,49 \cdot 10^{-9} - 6,4 \cdot 10^{-8}$  м – минимальные (рис.4б) и  $2,65 \cdot 10^{-9} - 7,7 \cdot 10^{-8}$  м – максимальные (рис. 4, в) значения.

Аналогично для ионов кремния зависимости объема зерна (рис. 5а) минимальной (рис. 5б) и максимальной (рис. 5в) глубин залегания, видно, что нанозерно получаем при энергиях 200 и 2000 КэВ, тогда как вблизи энергии 20 КэВ вероятность его образования не высока, а при зарядовых числах 2 и 3 вообще невозможна.

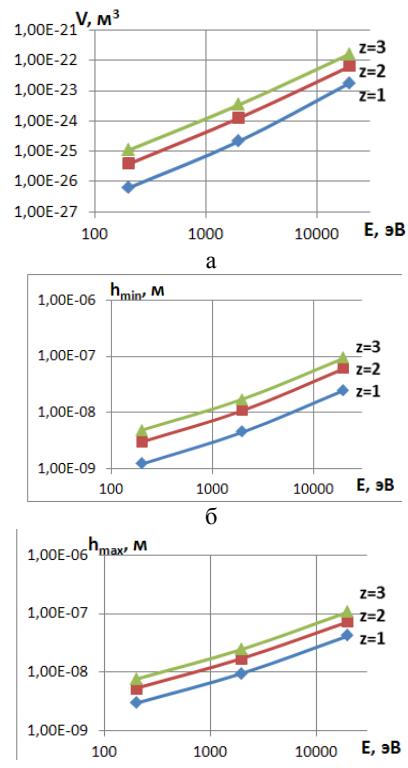


Рис.3 – Зависимости объема нанокластера (НК) (а), минимальной (б) и максимальной (в) глубины залегания НК при действии ионов бора ( $B^+$ ) с различным зарядом ( $z=1, z=2, z=3$ ) для Т12А

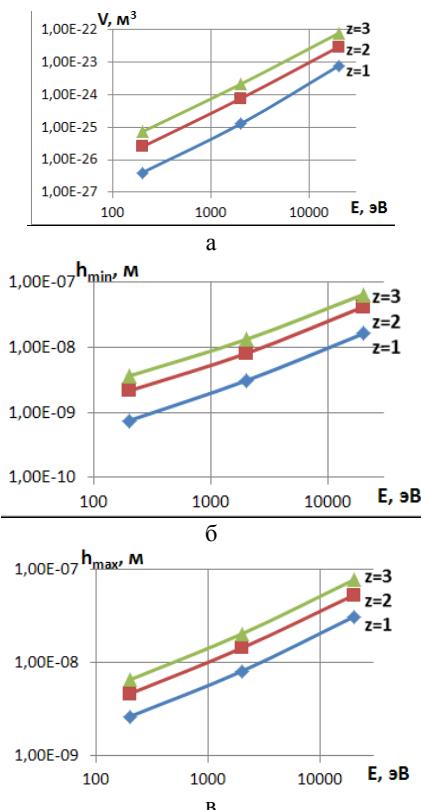


Рис.4 – Зависимости объема нанокластера (НК) (а), минимальной (б) и максимальной (в) глубины залегания НК при действии ионов кислорода ( $O^+$ ) с различным зарядом ( $z=1, z=2, z=3$ ) для Т12А

Минимальные глубины залегания НК 0,6 на  $10^{-9}$ –4,2 на  $10^{-8}$ , а максимальное 1,5 на  $10^{-9}$ –5,2 на  $10^{-8}$  м, зона с нанозерном увеличивается до долей микрометра, а в остальных случаях образуется субмикрозерно.

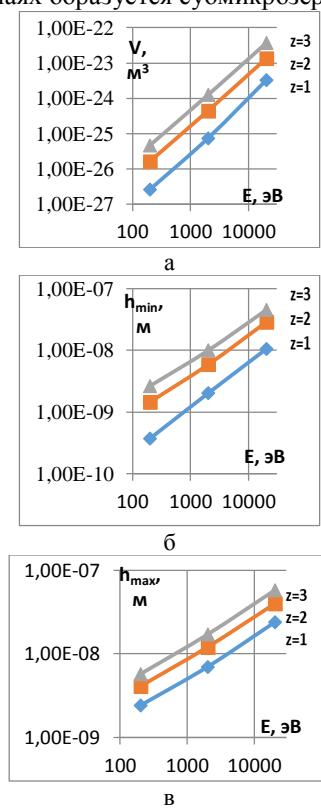


Рис. 5 – Зависимости максимальной температуры (а), объема нанокластера (НК) (б), максимальной (в) глубины залегания НК, при действии ионов алюминия ( $\text{Al}^{3+}$ ) с различным зарядом ( $z=1, z=2, z=3$ ) для Т12А

В дальнейшем в зависимости от того какую последовательность слоёв мы хотим получить исходя из адгезионных [2] и прочностных [3] характеристик покрытия мы выбираем поверхностный слой покрытия и их чередование. Для выполнения условия высокоэнтропийности определяем долю гафния участвующего в процессе с учётом требования, чтобы циркония было не более 30%, а потом оцениваем скважность импульсов напряжения на испарители с катодом СЦГ 20 и долю остальных компонентов для которых необходимо иметь один катод двухкомпонентный, с соотношением компонентов 50%/50% и два испарителя с однокомпонентными катодами (причём объединяя в двухкомпонентном катоде элементы с близкими парциальными давлениями при одинаковых температурах). Далее рассматриваем (в зависимости от выбранной последовательности слоёв, первый слой наружный для него выбираем диапазон глубин: минимальный и максимальный, а также размер зерна. Вторым по глубине будет слой из соединения или элементов 9 интерметаллидов) в зависимости от характера работы РИ: если РИ работает с ударной нагрузкой, то второй слой должен быть из чистого металла (интерметаллидный) или соединения демпфирующего информацию первого слоя. Последующие слои могут быть из химических соединений.

На рис.5 для ионов гафния представлены все 3 зависимости. Видно, что объём соответствующий наноструктурам (НС) реализуется до энергии ионов порядка 700-800 эВ и глубины: для минимальной 0 -  $2,2 \cdot 10^{-8}$  м; для максимальной —  $1,8 \cdot 10^{-9}$  –  $3,2 \cdot 10^{-8}$  м. Видно, что с ростом массы иона объёмы НС и глубины их залегания существенно уменьшаются. Эта тенденция прослеживается практически для всех рассмотренных ионов. Для образования нитридов, необходимо, чтобы заряд и энергия ионов азота были такие, чтобы глубина его залегания была близка полученным для гафния (сравни рисунки 1 и 5).

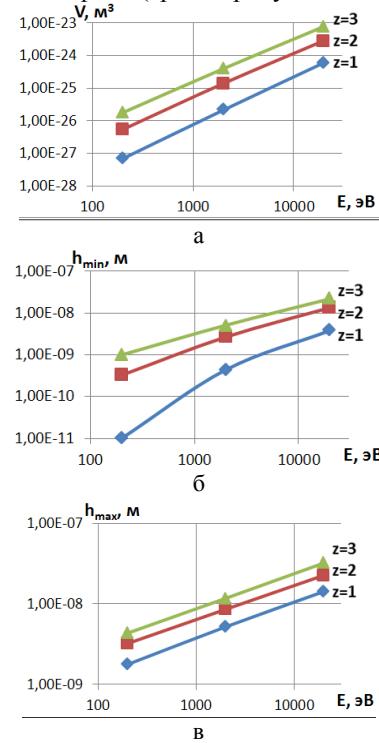


Рис.6 – Зависимости объема нанокластера (НК) (а), минимальной (б) и максимальной (в) глубины залегания НК при действии ионов гафния ( $\text{Hf}^{4+}$ ) с различным зарядом ( $z=1, z=2, z=3$ ) для Т12А

Перейдя к зависимостям для циркония  $\text{Zr}^+$  (рис. 6) получим, что практически для всех исследуемых энергий реализуются НС. Причём при 200 эВ глубины залегания составляют: минимальная – 0 –  $6,3 \cdot 10^{-10}$  м; максимальная –  $3,34 \cdot 10^{-9}$  –  $5,43 \cdot 10^{-9}$  м. При 2000 эВ минимальные –  $6,37 \cdot 10^{-10}$  –  $5,37 \cdot 10^{-9}$  м; максимальные –  $5,4 \cdot 10^{-9}$  –  $1,25 \cdot 10^{-8}$  м. Для 20 КэВ для минимальной глубины залегания –  $4,6 \cdot 10^{-9}$  –  $2,48 \cdot 10^{-8}$  м; для максимальной –  $1,54 \cdot 10^{-8}$  –  $3,52 \cdot 10^{-8}$  м.

Сравнения глубин залегания НС для ионов гафния и циркония с проникновением ионов азота видим, что многие энергии азота не могут быть использованы так как их глубина проникновения больше и во многих из режимов не будут образовываться нитриды, а будет довольно большое количество интерметаллидов, которые обладают малыми физико-механическими характеристиками, а следовательно будут зоны в материале с пониженными свойствами, что не обеспечит появление высокоэнтропийных нитридных покрытий с хорошими характеристиками.

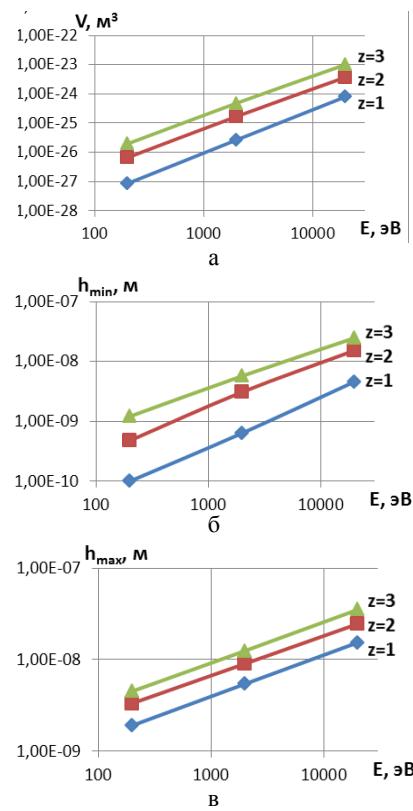


Рис.7 – Зависимости объема нанокластера (НК) (а), минимальной (б) и максимальной (в) глубины залегания НК при действии ионов циркония  $\text{Zr}^+$  с различным зарядом ( $z=1$ ,  $z=2$ ,  $z=3$ ) для Т12А

Для молибдена ( $\text{Mo}^+$ ) глубины залегания НС при энергии 200 эВ составляют: минимальная –  $0 - 1,18 \cdot 10^{-9}$  м, максимальная –  $1,89 \cdot 10^{-9} - 4,49 \cdot 10^{-9}$  м. При энергии 2000 эВ: минимальная –  $6,12 \cdot 10^{-10} - 5,65 \cdot 10^{-9}$  м; максимальная –  $5,59 \cdot 10^{-9} - 1,23 \cdot 10^{-8}$  м. При 20 КэВ: минимальная –  $4,47 \cdot 10^{-9} - 2,44 \cdot 10^{-8}$  м; максимальная –  $1,52 \cdot 10^{-8} - 3,48 \cdot 10^{-8}$  м (рис.7).

Глубины залегания НС при энергии 200 эВ составляют: минимальная –  $0 - 1,52 \cdot 10^{-9}$  м, максимальная –  $2,1 \cdot 10^{-9} - 4,79 \cdot 10^{-9}$  м. При энергии 2000 эВ: минимальная –  $9,24 \cdot 10^{-10} - 6,63 \cdot 10^{-9}$  м; максимальная –  $5,77 \cdot 10^{-9} - 1,35 \cdot 10^{-8}$  м. При 20 КэВ: минимальная –  $5,7 \cdot 10^{-9} - 2,87 \cdot 10^{-8}$  м; максимальная –  $1,7 \cdot 10^{-8} - 3,95 \cdot 10^{-8}$  м (рис.9).

Для никеля глубины залегания ближе к глубинам залегания азота, что способствует эффективному образованию НС из нитридов.

Уменьшаются минимальная и максимальная глубины залегания зерна с увеличением массы иона, а также не значительно уменьшаются объёмы зерна.

Зона энергии, где возможно получениеnanoструктур, увеличивается, что положительно оказывается на физико-механических характеристиках покрытия, которое при nanoструктурном зерне имеет большую микротвёрдость, предел текучести, предел прочности, повышается также коррозионная стойкость при этом увеличивается способность воспринимать ударные нагрузки за счёт снижения модуля упругости. Это позволяет выдерживать высокие нагрузки в зоне упругости, то есть при больших деформациях мы имеем не высокие напряжения.

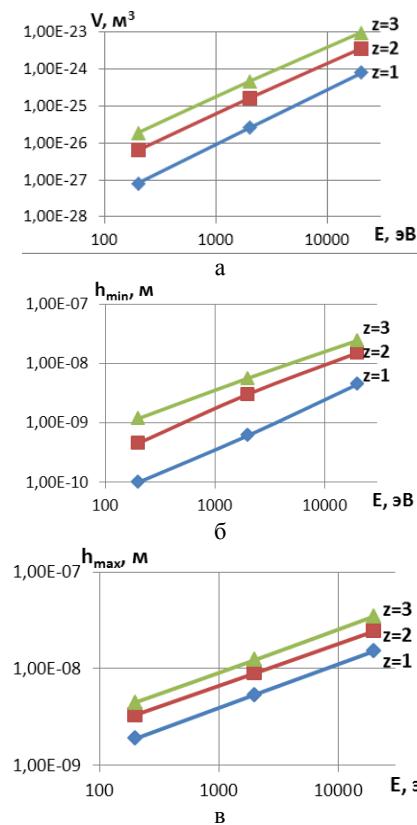


Рис.8 – Зависимости объема нанокластера (НК) (а), минимальной (б) и максимальной (в) глубины залегания НК при действии ионов молибдена ( $\text{Mo}^+$ ) с различным зарядом ( $z=1$ ,  $z=2$ ,  $z=3$ ) для Т12А

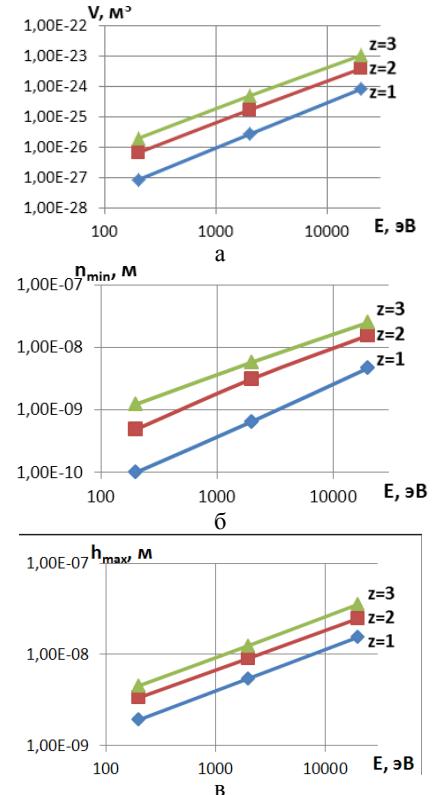


Рис.9 – Зависимости объема нанокластера (НК) (а), минимальной (б) и максимальной (в) глубины залегания НК при действии ионов иттрия ( $\text{Y}^+$ ) с различным зарядом ( $z=1$ ,  $z=2$ ,  $z=3$ ) для Т12А

