

**Г. И. КОСТЮК, А. Г. ТИМОФЕЕВ**

### **РАЗРАБОТКА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ КАРБИДНЫХ И СИЛИЦИДНЫХ НАНОПОКРЫТИЙ НА СТМ КОРТИНИТ**

В работе была исследована возможность создания высокоэнтропийных карбидных и силицидных нанопокровтий на СТМ кортинит на основе гафния, циркония, молибдена, вольфрама, иттрия и никеля. Проведено исследование получения покровтий карбидов и оксидов непосредственно в теле материала при энергиях ионов в диапазоне от 200 до  $2 \cdot 10^4$  эВ с зарядовыми числами от 1 до 3. Получены важные характеристики: объём зерна для всех перечисленных ионов и глубины их залегания, что позволяет оценить слои наноструктур из соединений и элементов или субмикроструктур, которые могут быть образованы этими высокоэнтропийными покровтиями. Показано, что есть возможность избежать получения ин-терметаллидов благодаря высокой подвижности ионов углерода и кремния.

**Ключевые слова:** высокоэнтропийные покровтия, субмикроструктуры, наноструктуры, твёрдый раствор, интерметаллиды, карбиды, оксиды.

**Г. І. КОСТЮК, О. Г. ТИМОФЕЄВ**

### **РОЗРОБКА ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ КАРБІДНИХ І СИЛІЦИДНИХ НАНОПОКРИТТІВ НА СТМ КОРТИНА**

В роботі була досліджена можливість створення високоентропійних карбідних і силіцидних нанопокриттів на СТМ Кортіна на основі гафнію, цирконію, молибдену, вольфраму, ітрію і нікелю. Проведено дослідження отримання покриттів карбідів і оксидів безпосередньо в тілі матеріалу при енергіях іонів в діапазоні від 200 до  $2 \cdot 10^4$  еВ з зарядовими числами від 1 до 3. Отримані важливі характеристики: обсяг зерна для всіх перерахованих іонів і глибини їх залягання, що дозволяє оцінити шари наноструктур із з'єднань і елементів або субмікроструктур, які можуть бути утворені цими високоентропійними покриттями. Показано, що є можливість уникнути отримання інтерметаллідів завдяки високій рухливості іонів вуглецю і кремнію.

**Ключові слова:** високоентропійні покриття, субмікроструктури, наноструктури, твердий розчин, інтерметалліди, карбіди, оксиди.

**G. KOSTYUK, O. TIMOFEEV**

### **DEVELOPMENT OF HIGHLY ENTROPIC CARBIDE AND SILICIDE NANOCOATINGS ON STM CORTINITE**

The possibility of creating highly entropic carbide and silicide nanocoatings on STM cortinite based on hafnium, zirconium, molybdenum, tungsten, yttrium and nickel was investigated. The study of obtaining carbide and oxide coatings directly in the body of the material at ion energies in the range from 200 to  $2 \cdot 10^4$  eV with charge numbers from 1 to 3. Important characteristics are obtained: the grain volume for all the ions listed and the depth of their occurrence, nanostructures from compounds and elements or submicrostructures that can be formed by these highly entropic coatings. It is shown that it is possible to avoid the production of intermetallics due to the high mobility of carbon and silicon ions.

**Key words:** high-entropy coatings, submicrostructures, nanostructures, solid solution, intermetallics, carbides, oxides.

**Введение.** Образованию твёрдых растворов имеют высокую твёрдость и обладают другими высокими физико-механическими характеристиками [1–3]. Есть попытки создавать покровтия из высокоэнтропийных сплавов [4] и даже экспериментально получать нитриды на основе высокоэнтропийных сплавов, но теоретических работ в области создания слоёв из карбидных и оксидных высокоэнтропийных покровтий нет.

Всё вышеизложенное говорит об актуальности и своевременности создания теории получения наноструктурных высокоэнтропийных покровтий на материале режущих инструментов.

Появление нового класса материалов – высокоэнтропийных сплавов, их применение может существенно улучшить физико-механические характеристики деталей и режущего инструмента (РИ), но в них входят дорогостоящие составляющие: гафний, цирконий, вольфрам, молибден и другие редкоземельные металлы. Используя эти металлы, можно создавать карбидные и оксидные покровтия на поверхности РИ, и их характеристики могут быть такими же или даже выше, чем у высокоэнтропийных сплавов.

Высокоэнтропийные сплавы требуют, чтобы в их

составе было минимум 5 различных элементов, с увеличением числа элементов энтропия растёт, очевидно, то же самое будет и с увеличением числа карбидов, силицидов нитридов, оксидов и боридов. Причём одного элемента должно быть не более 30%. Очевидно, у таких покровтий появляются новые возможности, о которых мы ещё и не подозреваем, так как они могут создавать твёрдые растворы, которые могут обладать сверхвысокими физико-механическими характеристиками, так и образовывать интерметаллиды, которые обладают высокой пластичностью, что при их малом количестве реализуются свойства покровтий, которые будут эффективно противостоять ударным нагрузкам. Всё это говорит о своевременности и важности проводимых исследований. Учитывая адгезионные взаимодействия соответствующих карбидов и оксидов с обрабатываемым материалом, можно выбирать поверхностные слои с минимальным адгезионным взаимодействием, что существенно уменьшит адгезионный износ покровтия на РИ и снизит силы резания, что повысит с учётом образования наноструктур (НС) работоспособность и эффективность режущих инструментов.

Работа выполнена в рамках программы

© Г. И. Костюк, А. Г. Тимофеев, 2018

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 учётом влияния адгезии на эффективность и работоспособность деталей АТ, АД и РИ», «Экспериментально-теоретическое исследование получения наноструктур при действии ионных и светолучевых потоков на конструкционные материалы и РИ», хозяйственных работ и договоров о сотрудничестве.

**Состояние вопроса.** В настоящее время широко рассматривается 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 то же 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 карбидов и силицидов соединений в случае образования высокоэнтропийного покрытия. Вышеизложенное говорит о важности и актуальности проводимых теоретических исследований в направлении получения высокоэнтропийных карбидных и силицидных наноструктурных покрытий.

**Результаты и их обсуждение.** Была исследована возможность создания высокоэнтропийных карбидных и силицидных покрытий на сверхтвёрдом материале (СТМ) кортините, рассматривалась возможность нанесения карбидов и силицидов 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 – углерода и кремния.

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. 1, а), минимальной (рис. 1, б) и максимальной (рис. 1, в) глубины залегания позволяют получить пространственную картину образования зерна в зоне действия иона углерода. Видно, что нано-зерно может быть получено при энергиях ионов от 200 до 2000 эВ,

тогда как вблизи 20 КэВ вероятность его образования невысока, а при зарядовых числах 2 и 3 вообще невозможна. Диапазон минимальных глубин залегания составляет величины  $9,09 \cdot 10^{-10} \dots 8,79 \cdot 10^{-8}$  м, а максимальные –  $3,13 \cdot 10^{-9} \dots 9,64 \cdot 10^{-8}$  м (рис. 1). Видно, что в этом случае достигается максимальная глубина зоны, где образуется зерно, увеличивается практически до десятка микрометров, что в последнем случае образует субмикрозерно.

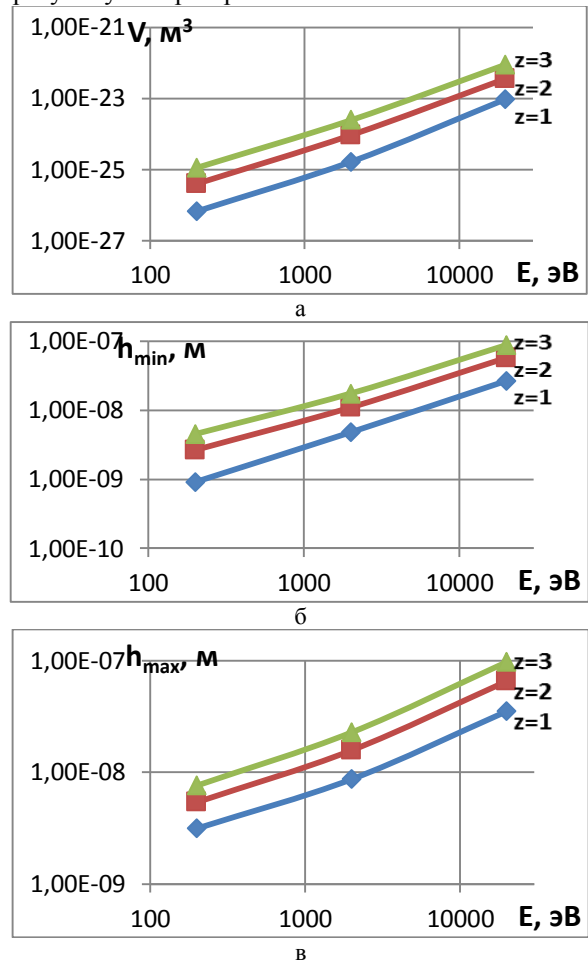


Рис. 1 – Зависимости объёма НК (а), минимальной (б) и максимальной (в) глубины залегания НК при действии ионов углерода ( $\text{C}^+$ ) с различным зарядом ( $z = 1, z = 2, z = 3$ ) для СТМ кортинита

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 испарителе с катодом ЦГ 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 эле-менты с близкими парциальными давлениями при одинаковых температурах).

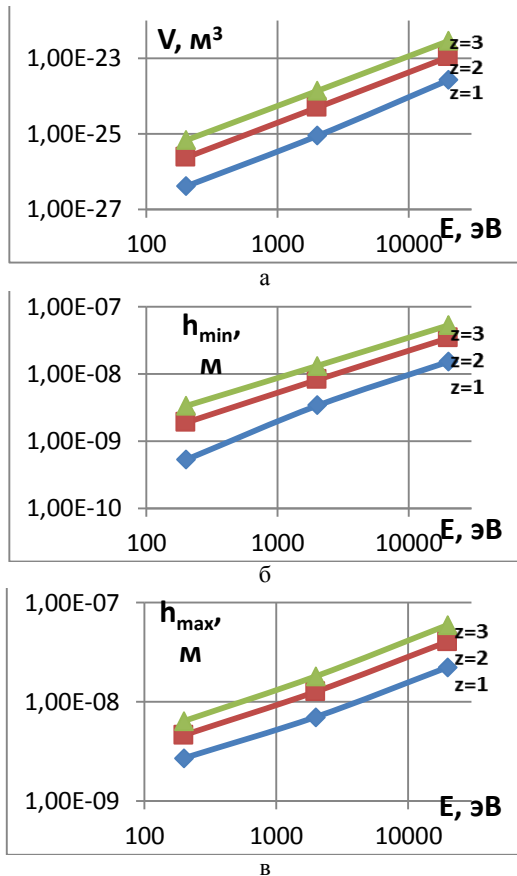


Рис. 2 – Зависимости объёма НК (а), минимальной (б) и максимальной (в) глубины залегания НК при действии ионов кремния ( $Si^+$ ) с различным зарядом ( $z = 1, z = 2, z = 3$ ) для СТМ кортинита

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 соединений, элементов или 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 деформацию первого слоя. Последующие слои могут быть из химических соединений.

На рис. 3 для ионов гафния представлены все три зависимости. Видно, что объём, соответствующий НС реализуется до энергии ионов порядка 700–800 эВ и глубины: для минимальной  $7,44 \cdot 10^{-10} \dots 5,21 \cdot 10^{-8}$  м; для максимальной –  $2,96 \cdot 10^{-9} \dots 5,94 \cdot 10^{-8}$  м. Видно, что с ростом массы иона объёмы НС и глубины их залегания существенно уменьшаются. Эта тенденция прослеживается практически для всех рассмотренных ионов

Перейдя к зависимостям для циркония ( $Zr^+$ ) (рис. 4), получим, что практически для всех исследуемых энергий реализуются НС. Диапазоны глубины залегания составляют: минимальная –  $5,22 \cdot 10^{-10} \dots 4,6 \cdot 10^{-8}$  м (рис. 4, б); максимальная –  $2,72 \cdot 10^{-9} \dots 5,29 \cdot 10^{-8}$  м (рис. 4, в).

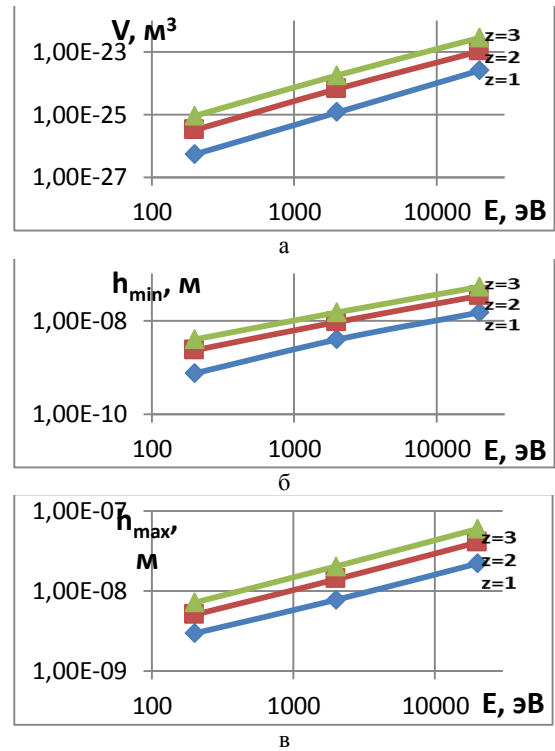


Рис. 3 – Зависимости объёма НК (а), минимальной (б) и максимальной (в) глубины залегания НК при действии ионов гафния ( $Hf^+$ ) с различным зарядом ( $z = 1, z = 2, z = 3$ ) для СТМ кортинита

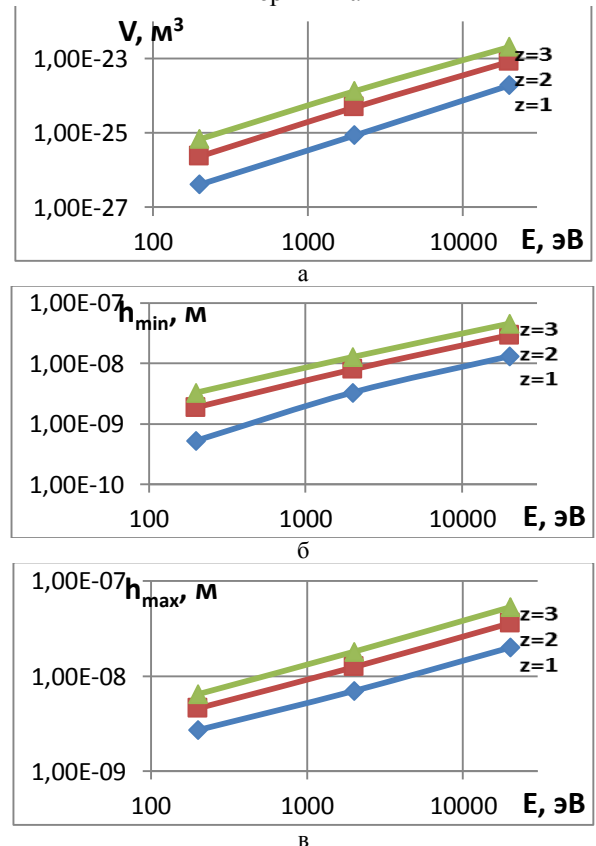


Рис. 4. – Зависимости объёма НК (а), минимальной (б) и максимальной (в) глубины залегания НК при действии ионов циркония ( $Zr^+$ ) с различным зарядом ( $z = 1, z = 2, z = 3$ ) для СТМ кортинита

Для молибдена (Mo<sup>+</sup>) глубины залегания НС при энергии 200 эВ составляют: минимальная –  $5,32 \cdot 10^{-10}$  ...  $3,34 \cdot 10^{-9}$  м, максимальная –  $2,73 \cdot 10^{-9}$  ...  $6,45 \cdot 10^{-9}$  м. При энергии 2000 эВ: минимальная –  $3,32 \cdot 10^{-9}$  ...  $1,3 \cdot 10^{-8}$  м; максимальная –  $7,02 \cdot 10^{-9}$  ...  $1,81 \cdot 10^{-8}$  м. При 20 КэВ: минимальная –  $1,31 \cdot 10^{-8}$  ...  $4,62 \cdot 10^{-8}$  м; максимальная –  $2,00 \cdot 10^{-8}$  ...  $5,32 \cdot 10^{-8}$  м (рис. 5).

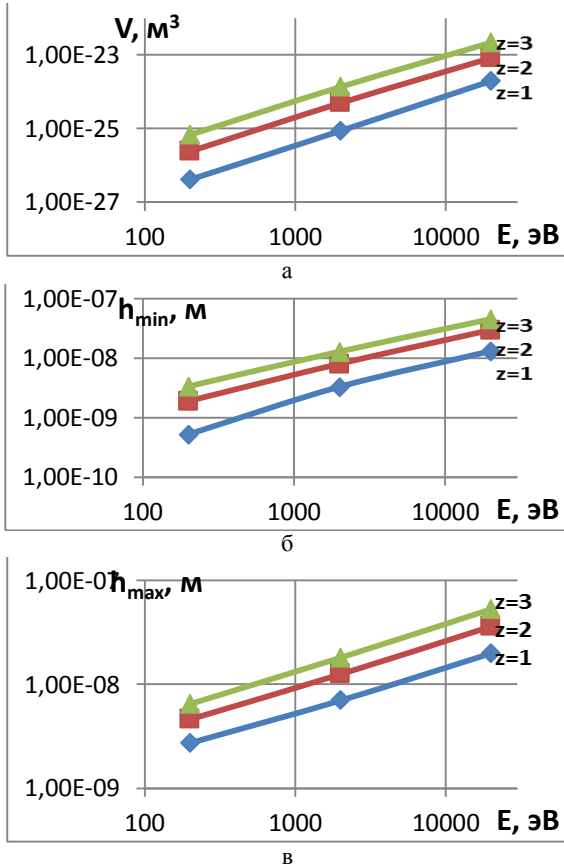


Рис. 5 – Зависимости объёма НК (а), минимальной (б) и максимальной (в) глубины залегания НК при действии ионов молибдена (Mo<sup>+</sup>) с различным зарядом ( $z = 1, z = 2, z = 3$ ) для СТМ кортинита

Для ионов вольфрама (W<sup>+</sup>) представлены аналогичные графики (рис. 6). Глубины залегания НС при энергии 200 эВ составляют: минимальная –  $7,56 \cdot 10^{-10}$  ...  $4,01 \cdot 10^{-9}$  м, максимальная –  $2,97 \cdot 10^{-9}$  ...  $7,16 \cdot 10^{-9}$  м. При энергии 2000 эВ: минимальная –  $3,98 \cdot 10^{-9}$  ...  $1,51 \cdot 10^{-8}$  м; максимальная –  $7,80 \cdot 10^{-9}$  ...  $2,03 \cdot 10^{-8}$  м. При 20 КэВ: минимальная –  $1,51 \cdot 10^{-8}$  ...  $5,24 \cdot 10^{-8}$  м; максимальная –  $2,23 \cdot 10^{-8}$  ...  $5,98 \cdot 10^{-8}$  м.

Для ионов иттрия (Y<sup>+</sup>) аналогичные зависимости представлены на рис. 7. Глубины залегания НС при энергии 200 эВ составляют: минимальная –  $5,18 \cdot 10^{-10}$  ...  $3,29 \cdot 10^{-9}$  м, максимальная –  $2,72 \cdot 10^{-9}$  ...  $6,42 \cdot 10^{-9}$  м. При энергии 2000 эВ: минимальная –  $3,27 \cdot 10^{-9}$  ...  $1,28 \cdot 10^{-8}$  м; максимальная –  $6,98 \cdot 10^{-9}$  ...  $1,79 \cdot 10^{-8}$  м. При 20 КэВ: минимальная –  $1,3 \cdot 10^{-8}$  ...  $4,58 \cdot 10^{-8}$  м; максимальная –  $1,99 \cdot 10^{-8}$  ...  $5,29 \cdot 10^{-8}$  м (рис. 7).

Для никеля (Ni<sup>+</sup>) зависимости объёма НС и минимальной и максимальной глубины залегания представлены на рис. 8.

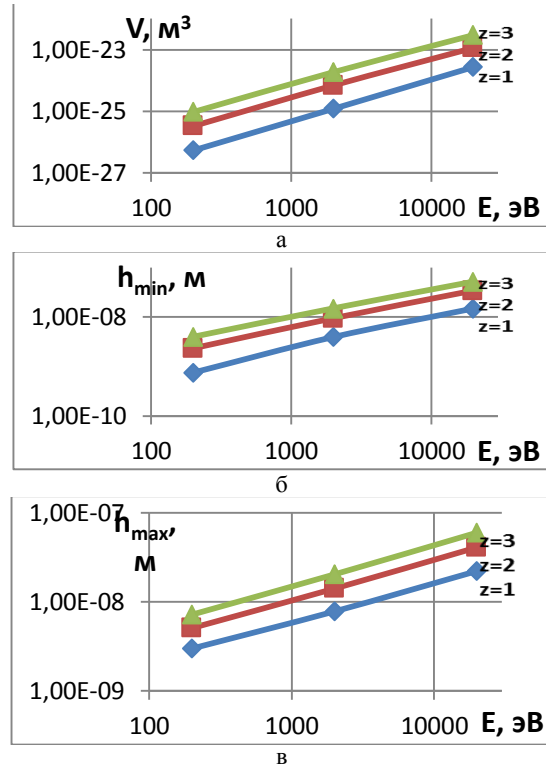


Рис. 6 – Зависимости объёма НК (а), минимальной (б) и максимальной (в) глубины залегания НК при действии ионов вольфрама (W<sup>+</sup>) с различным зарядом ( $z = 1, z = 2, z = 3$ ) для СТМ кортинита

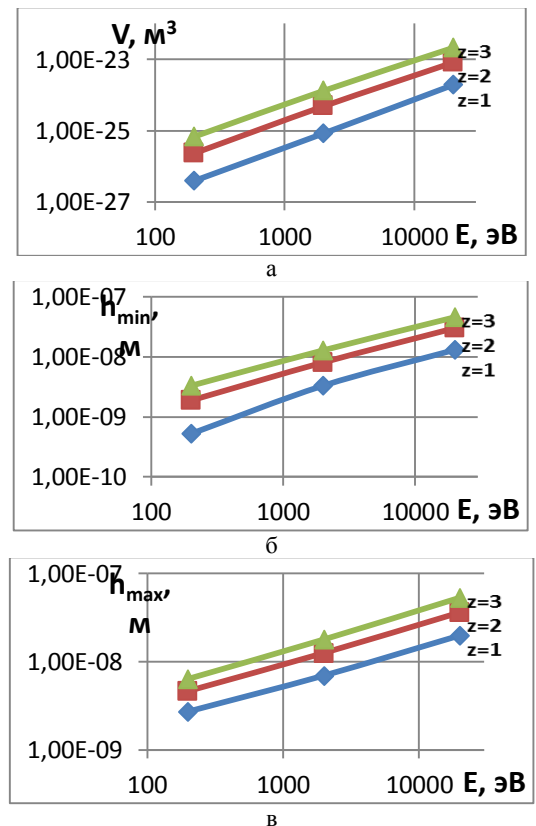


Рис. 7 – Зависимости объёма НК (а), минимальной (б) и максимальной (в) глубины залегания НК при действии ионов иттрия (Y<sup>+</sup>) с различным зарядом ( $z = 1, z = 2, z = 3$ ) для СТМ кортинита

Глубины залегания НС при энергии 200 эВ составляют: минимальная –  $4,43 \cdot 10^{-10} \dots 3,06 \cdot 10^{-9}$  м, максимальная –  $2,63 \cdot 10^{-9} \dots 6,17 \cdot 10^{-9}$  м. При энергии 2000 эВ: минимальная –  $3,06 \cdot 10^{-9} \dots 1,21 \cdot 10^{-8}$  м; максимальная –  $6,71 \cdot 10^{-9} \dots 1,72 \cdot 10^{-8}$  м. При 20 КэВ: минимальная –  $1,25 \cdot 10^{-8} \dots 4,44 \cdot 10^{-8}$  м; максимальная –  $1,94 \cdot 10^{-8} \dots 5,13 \cdot 10^{-8}$  м.

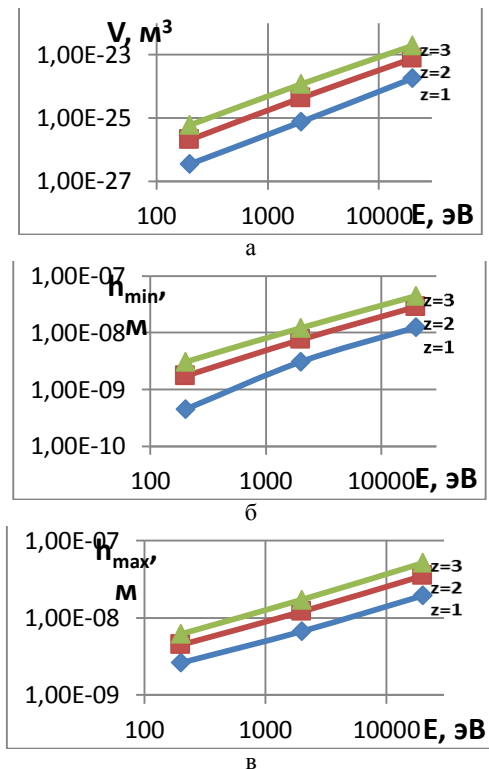


Рис. 8 – Зависимости объёма НК (а), минимальной (б) и максимальной (в) глубины залегания НК при действии ионов никеля ( $\text{Ni}^+$ ) с различным зарядом ( $z = 1, z = 2, z = 3$ ) для СТМ кортинита

Уменьшаются минимальная и максимальная глубины залегания зерна с увеличением массы иона, а также незначительно уменьшаются объёмы зерна. Зона энергии, где возможно получение наноструктур, увеличивается, что положительно сказывается на физико-механических характеристиках покрытия, которое при наноструктурном 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 невысокие напряжения.

Мы рассмотрели возможность образования карбидов и силицидов с учётом пространственного характера действия основных металлов. Реализовать высоко-энтропийное покрытие с 6-ю металлами можно в установке ВУ2-МБС, где есть четыре испарителя, в двух из которых будут находиться катоды из чистых металлов, а в остальных 2-х – двухкомпонентные катоды. Вот так, например, если один из катодов будет из ЦГ20 (20% $\text{Hf}$ +80% $\text{Zr}$ ), для того чтобы обеспечить получение высокоэнтропийного покрытия

необходимо, чтобы гафния было 7,5 %, а циркония 30 % – максимально возможное количество одного компонента в высокоэнтропийном покрытии. Тогда расчёты показывают, что остальные элементы должны составлять 15,6225 % как в 2-х однокомпонентных катодах, так и в 2х компонентном катоде.

**Выводы.** В результате совместного действия всех рассмотренных сортов ионов мы можем получить высокоэнтропийное покрытие, а с учётом действия ионов кремния и углерода (выбрав соответствующую энергию ионов) получаем высокоэнтропийное карбидное и силицидное наноструктурное покрытие.

Благодаря созданию слоёв из высокоэнтропийных карбидных и оксидных наноструктурных покрытий и выбрав последовательность слоёв (первый на поверхности с учётом адгезионного взаимодействия с обрабатываемым материалом), мы можем конструировать эффективный режущий инструмент, обладающий высокой работоспособности.

Показано, что для получения эффективных высокоэнтропийных покрытий необходимо за счёт управления установкой обеспечить соответствующий пространственно-временной закон распределения подачи ионов в материал РИ.

Предложен алгоритм выбора технологических режимов получения высокоэнтропийного карбидного и силицидного нанопокртия с чередующимися слоями с учётом адгезионного взаимодействия поверхностного слоя с обрабатываемым материалом. Построенные графики позволяют выбирать технологические режимы и размер пятна луча, позволяющие получать наилучшие режимы для упрочнения твёрдого сплава, а значит и обеспечивать конструирование твёрдого сплава с учётом его упрочнения за счёт образования наноструктур.

#### Список литературы

1. Костюк, Г. И. Эффективный режущий инструмент с нанопокртиями и наноструктурными модифицированными слоями: монография-справ. в 2 кн. Кн.1. Плазменно-ионные и ионно-лучевые технологии / Г.И. Костюк – Харьков: «Планета-Принт», 2016. — 735 с.
2. Костюк, Г. И. Нанотехнологии: выбор технологических параметров и установок, производительность обработки, физико-механические характеристики наноструктур: монография / Г. И. Костюк. – Киев: Изд. центр Междунар. академии наук и инновац. технологий, 2014. – 472 с.
3. Костюк, Г. И. Нанотехнологии: теория, эксперимент, техника, перспективы: монография / Г. И. Костюк. – Киев: Изд. центр Междунар. академии наук и инновац. технологий, 2012. – 648 с.
4. Костюк, Г. И. Наноструктуры и нанопокртия: перспективы и реальность: учеб. пособ. / Г. И. Костюк. – Харьков: Нац. аэрокосм. ун-т «Харьк. авиац. ин-т», 2009. – 406 с.
5. Костюк, Г. И. Научные основы создания современных технологий: учеб. пособ. / Г. И. Костюк. – Харьков: Нац. аэрокосм. ун-т «Харьк. авиац. ин-т», 2008. – 552 с.
6. Костюк, Г. И. Эффективный режущий инструмент с покрытием и упрочненным слоем: монография-справочник / Г. И. Костюк. – Х.: Нац. аэрокосм. ун-т «Харьк. авиац. ин-т», 2007. – 633 с.
7. Костюк, Г. И. Эффективный режущий инструмент с покрытием и упрочненным слоем: справочник / Г. И. Костюк. – Киев: Вид-во АНУ, 2003. – 412 с.
8. Гречихин, Л. И. Физика наночастиц и нанотехнологий / Л. И. Гречихин. – Москва: УП «Технопринт», 2004. – 397 с.
9. Аксенов, И. И. Вакуумная дуга в эрозийных источниках плазмы /

И. И. Аксенов. – Харьков: Изд-во НИИ «ХФТИ», 2005. – 211 с.  
 10. Гусев, А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. – Москва: Физматлит, 2005. – 416 с.

#### Bibliography (transliterated)

1. *Kostyuk, G.I.* Effective cutting tool with nanocoatings and nanoscale modified layers: monograph-reference. in 2 books. Book 1. Plasma-ion and ion-beam technologies. Kharkov: "Planet-Print", 2016. 735 p.
2. *Kostyuk, G.I.* Nanotechnologies: selection of technological parameters and installations, processing capacity, physical and mechanical characteristics of nanostructures: monograph. Kiev: Publ. center of Intern. Academy of Sciences and Innovation. technologies, 2014. 472 p.
3. *Kostyuk, G.I.* Nanotechnology: theory, experiment, technology, perspectives: monograph. Kiev: Publ. center of Intern. Academy of Sciences and Innovation. technologies, 2012. 648 p.
4. *Kostyuk, G.I.* Nanostructures and nanocoatings: perspectives and reality: Proc. Help. Kharkov: The national. aerospace. University of Kharkov. aviats. in-t », 2009. 406 p.
5. *Kostyuk, G.I.* Scientific foundations of the creation of modern technologies: Textbook. Help. G.I. Kostyuk. - Kharkov: Nats. aerospace. University of Kharkov. aviats. in-t », 2008. 552 p.
6. *Kostyuk, G.I.* Effective cutting tool with a coating and a reinforced layer: a monograph-reference book. - Kharkov: Nats. aerospace. University of Kharkov. aviats. in-t », 2007. 633 p.
7. *Kostyuk, G.I.* Effective cutting tool with a coating and a reinforced layer: a reference book. Kiev: View of AINU, 2003. 412 p.
8. *Grechikhin, L.I.* Physics of Nanoparticles and Nanotechnologies Moscow: UP "Technoprint", 2004. 397 p.
9. *Aksenov, I.I.* Vacuum arc in erosive plasma sources. Kharkov: Publishing house of scientific research institute "Kharkov Institute of Physics and Technology ", 2005. 211 p.
10. *Gusev, A.I.* Nanomaterials, nanostructures, nanotechnologies. Gusev. - Moscow: Fizmatlit, 2005. 416 p.

Поступила (received) 05.05.2018

#### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Костюк Геннадій Ігорович (Костюк Геннадий Игоревич, Kostyuk Gennady Igorovich)** – доктор технічних наук, професор, професор кафедри теоретичної механіки, машинознавства та роботомеханічних систем, Національний аерокосмічний університет ім. М.С. Жуковського «ХАІ», м. Харків, Україна, тел.: (057)-788-42-06, e-mail: gennadiykostyuk206@gmail.com.

**Тимофєєв Олександр Геннадійович (Тимофеев Александр Геннадиевич, Timofeev Alexander Gennadievich)** – директор ООО «ХимПром», тел. (067)-575-07-98.