

УДК 539.21:621.793

## ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ І ЕЛЕКТРОФІЗИЧНИХ ХАРАКТЕРИСТИК НІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ З ВИСОКОЕНТРОПІЙНОГО СПЛАВУ Ti–V–Zr–Nb–Hf

В. Ф. ГОРБАНЬ<sup>1</sup>, І. В. СЕРДЮК<sup>2</sup>, О. М. ЧУГАЙ<sup>3</sup>, О. О. ВОЛОШИН<sup>3</sup>,  
С. В. ОЛІЙНИК<sup>3</sup>, Г. Г. ВЕСЕЛІВСЬКА<sup>4</sup>, М. І. ДАНИЛЕНКО<sup>1</sup>,  
Д. В. СЛЮСАР<sup>3</sup>, В. А. СТОЛБОВИЙ<sup>2</sup>, О. С. КАЛАХАН<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ;

<sup>2</sup> Національний науковий центр "Харківський фізико-технічний інститут" НАН України;

<sup>3</sup> Національний аерокосмічний університет ім. М. Є. Жуковського  
"Харківський авіаційний інститут";

<sup>4</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

<sup>5</sup> Львівський національний аграрний університет

Досліджено склад, морфологію та електрофізичні властивості вакуумно-дугових нітридних покриттів на основі високоентропійного сплаву Ti–V–Zr–Nb–Hf. Встановлено істотні коливання хімічного складу високоентропійного сплаву вздовж зразків. Водночас для досліджених областей відхилення усередненого атомного радіуса елементів високоентропійного сплаву не перевищують 1,5%. Виявлено, що морфологія поверхні зразків характеризується трьома типами включень, які відрізняються вмістом легувальних елементів, розміром і формою. Частина включень є краплями, що характерно для вакуумно-дугового методу нанесення покриттів, а решта – сколами. Встановлено, що розподіли електроопору змінному струму та добротності вздовж зразка характеризуються сплесками. Виявлено зв'язок між морфологією поверхні і наявністю на ній окисних шарів.

**Ключові слова:** вакуумно-дугові нітридні покриття, високоентропійний сплав, електроопір змінному струму, добротність, морфологія поверхні, окисні шари.

The composition, morphology, and electrophysical properties of vacuum-arc nitride coatings based on the Ti–V–Zr–Nb–Hf high-entropy alloy have been investigated. Significant changes in the chemical composition of the high-entropy alloy along the samples are established. At the same time, for the studied regions, the deviations of the averaged atomic radius of elements do not exceed 1.5%. It is revealed that the surface morphology of the samples is characterized by three types of inclusions, which differ in chemical composition, size and shape. Some of the inclusions are drops, what is typical of the vacuum arc method of coating application, and the rest are cleavages. It is found that the distributions of the AC resistance and quality factor along the sample are characterized by bursts. The relationship between the surface morphology and the presence of oxidizing layers on it is found.

**Keywords:** vacuum-arc nitride coatings, high-entropy alloy, electrical resistance to alternating current, quality factor, surface morphology, oxide layers.

**Вступ.** У сучасному машинобудуванні ставлять високі вимоги до фізико-технічних характеристик деталей машин. Насамперед це стосується поверхневих властивостей ріжучих інструментів, які працюють в екстремальних умовах. Одним із способів підвищення міцності, зносо- і корозійної стійкості інструментів є

створення на їх поверхні покриттів з високоентропійних сплавів (ВЕС) [1]. Показано перспективність застосування для зміцнення інструментів нітридних покриттів на основі високоентропійного сплаву Ti–V–Zr–Nb–Hf, отриманих вакуумно-дуговим методом [2, 3]. Важливою умовою досягнення найкращих технічних характеристик подібних покриттів є однорідність їх фізичних властивостей. Для контролю однорідності механічних властивостей покриттів з високою локальністю традиційно використовують метод мікротвердості. Однак застосування такого методу вимагає великих затрат часу для вивчення неоднорідності властивостей у межах всього зразка. Раніше запропоновано [4] метод виявлення неоднорідності властивостей покриттів шляхом дослідження електрофізичних характеристик зразка у вигляді прямокутної пластини. Мета роботи – дослідити цим методом неоднорідності хімічного складу і структури нітридних покриттів на основі високоентропійного сплаву Ti–V–Zr–Nb–Hf.

**Матеріали і методи.** Досліджені зразки отримали за допомогою модернізованої вакуумно-дугової установки “Булат-6”. Катод для вакуумно-дугового нанесення покриттів виготовили зі сплаву (wt.%): 25 Ti; 25 Zr; 25 Nb; 15 Hf; 10 V, отриманого методом вакуумно-дугового плавлення в атмосфері високочистого аргону [2]. Після відкачування вакуумної камери до тиску 0,001 Па очистили та активували поверхню підкладки бомбардуванням йонами металів, які містяться у випаровуваному сплаві, упродовж 5 min. Потім осаджували покриття за умови створення на підкладках постійного негативного потенціалу 50...200 V і за струму дуги 85 А у діапазоні тиску азоту 0,05...0,66 Па. Зразки мали форму прямокутної пластини з розмірами 12×4×2 mm.

Досліджували твердість матеріалів і покриттів на установці “Мікрон-гамма” за кімнатної температури (навантаження  $P = 0,5 \text{ N}$ ) алмазною пірамідою Берковича ( $\alpha=65^\circ$ ). Точність навантаження  $P$  становила  $10^{-3} \text{ N}$ , глибина заглиблення  $h$  індентора 2,5 nm. Визначали твердість ( $H_{IT}$ ) і модуль пружності ( $E_r$ ) відповідно до ISO 14577-2002. Розкид даних за твердістю  $\pm 2\%$ , за модулем пружності  $\pm 5\%$ . Використали характеристику нормованої твердості ( $H_{IT}/E_r$ ), яка, відповідно до праці [5], чутлива до структурного стану матеріалу.

Склад і морфологію поверхні зразків досліджували за допомогою сканувального електронного мікроскопа РЕМ-106. Локальний хімічний склад зразків аналізували за діаметра електронного зонда 0,5 nm, використовуючи мікроскоп JEM-2100F. Неоднорідність електроопору зразків змінному струму досліджували у перпендикулярному до їх поверхні напрямку відомим методом [4]. Вимірювали добротність або тангенс кута діелектричних втрат одночасно з електроємністю досліджуваного об’єкта залежно від співвідношення активної і реактивної складових електроопору.

**Результати та їх обговорення.** Досліджуваний сплав – це твердий розчин на основі ОЦК ґратки і вже в литому стані має високу твердість (табл. 1). Для металевого покриття фазовий склад залишається незмінним тільки дещо знижується параметр ґратки. Знижений параметр ґратки і наноструктурний стан забезпечують таким покриттям твердість вище 8 GPa. Співвідношення  $H_{IT}/E_r$  для литого стану перевищує 0,04, що відповідає наноструктурному стану для металів. Незвично сильне зміцнення, характерне для литих ВЕС, пов’язане з кластерною будовою [3]. Для нітридного покриття з ВЕС складу Ti–V–Zr–Nb–Hf фіксують високі значення твердості, які досягають 60 GPa. Розкид цих значень у всіх досліджених станах не перевищує допустимі, що свідчить про досить однорідні властивості покриттів за твердістю.

Однією з істотних особливостей ВЕС є неможливість збереження однорідності хімічного складу в перерізі зразка. Причому наявність у ґратці атомів з різними радіусами створює в ній спотворення у різних площинах. У результаті ви-

никає необхідність зміни хімічного складу для підтримки параметра ґратки у ВЕС. Це підтверджують результати дослідження хімічного складу сплаву Ti–V–Zr–Nb–Hf–Ta [3]. Виявлено його істотні коливання, які не можуть не відобразитись на локальних викривленнях кристалічної ґратки, що впливає на фізико-механічні властивості металу і, відповідно, покриття з нього.

**Таблиця 1. Характеристики ВЕС Ti–V–Zr–Nb–Hf залежно від стану**

Стан	Тип ґратки	Параметр ґратки, nm	$H_{IT}$	$E_r$	$H_{IT}/E_r$
			GPa		
Вихідний	ОЦК	0,3389	$4,2 \pm 0,2$	$90 \pm 3$	0,047
Металеве покриття	ОЦК	0,3264	$8,1 \pm 0,3$	$106 \pm 5$	0,077
Нітридне покриття	ГЦК	0,4462	$56,0 \pm 3,5$	$405 \pm 20$	0,138

Дослідження структури нітридних покриттів показало, що утворилися три групи включень, які відрізняються між собою складом, формою і розміром. Найчисленнішу групу (I) утворюють включення правильної форми розміром від одиниць до десятків  $\mu\text{m}$  (рис. 1a). Хімічний склад таких включень має незначні відхилення, порівняно з матрицею (до 5%), за винятком Ti (7,9%) та V (25,5%) (табл. 2). Суттєво рідше спостерігаємо включення групи II (рис. 1a), в яких відхилення концентрації хімічних елементів від їх вмісту у матриці значно зростає порівняно з групою I. Причому ці включення також мають правильну форму і розміри 5...30  $\mu\text{m}$ . Зазначимо, що зображення цих включень у відбитих електронах відрізняється контрастом від зображень найчисленнішої групи. Окрему групу (III) утворюють включення, в хімічному складі яких превалюють Fe, Cr та Ni. Вони є неправильної форми та мають найбільший розмір – 50...100  $\mu\text{m}$  (рис. 1b). Включення груп I і II є краплями, що є особливістю вакуумно-дугового методу нанесення покриттів. Включення групи III – це відколи на поверхні підкладки, які утворюються внаслідок високих внутрішніх мікронапружень.

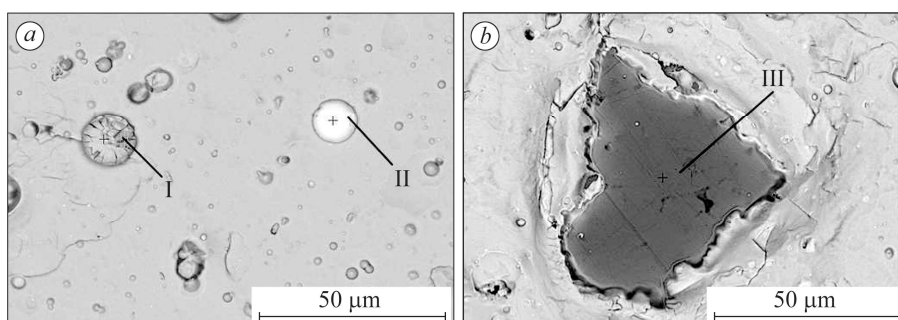


Рис. 1. Мікрофотографії включень груп I і II (a), а також групи III (b).

Fig. 1. Micrographs of inclusions of groups I and II (a), as well as of group III (b).

**Таблиця 2. Хімічний склад матриці та включень**

Вміст, at.%	Zr	Hf	Ti	Nb	V	Fe	Cr	Ni
Матриця	33,5	31,9	17,7	11,4	5,5	–	–	–
Включення	I	35,0	32,9	16,3	11,7	4,1	–	–
	II	44,2	35,9	0,10	19,6	0,20	–	–
	III	3,1	1,9	1,5	1,9	0,90	66,5	18,1

На рис. 2 наведено характерні для досліджених зразків залежності опору змінному струму  $R$  (рис. 2a) і добротності  $Q$  (рис. 2b) за переміщення електрода вздовж зразка. Виявлено, що сплески добротності в межах лінійних областей протяжністю 0,2...0,5  $\mu\text{m}$  є досить частими на відміну від електроопору.

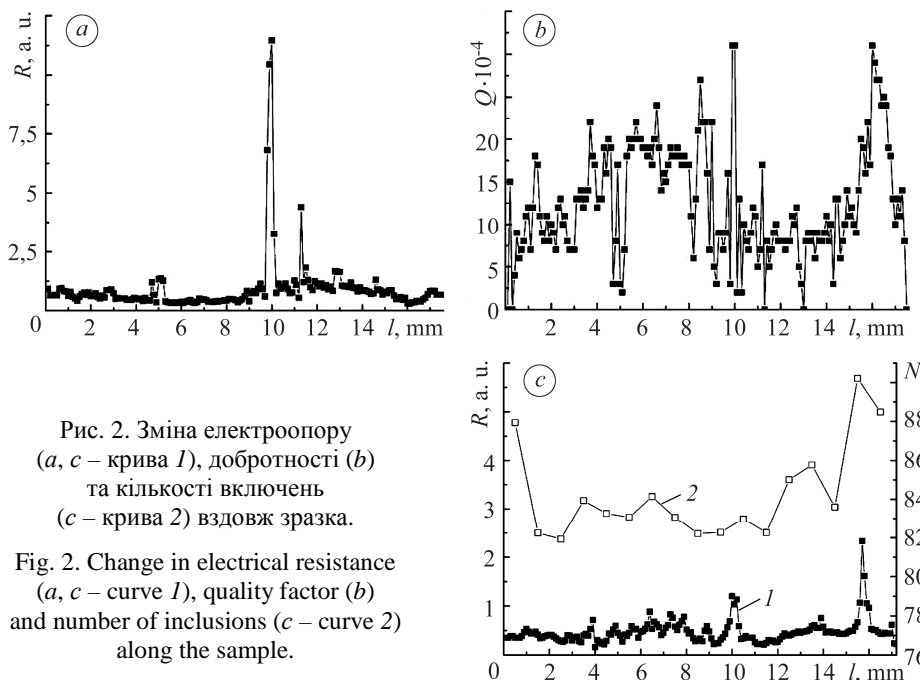


Рис. 2. Зміна електроопору (a, c – крива 1), добротності (b) та кількості включень (c – крива 2) вздовж зразка.

Fig. 2. Change in electrical resistance (a, c – curve 1), quality factor (b) and number of inclusions (c – curve 2) along the sample.

Щоб встановити зв'язок залежностей  $R(l)$  і  $Q(l)$  з включеннями описаних вище типів, застосовували автоматичний підрахунок кількості включень  $N$  у межах області розміром  $10 \times 40 \mu\text{m}^2$ . Для цього використовували комп'ютерну програму Image J [6]. Встановили, що  $N$  корелює з електроопором зразка (рис. 2c).

Для пояснення цих залежностей потрібно враховувати два чинники: морфологію поверхні і наявність на ній окисних (по суті, ізолюючих) шарів. Незважаючи на малу товщину (до 1  $\mu\text{m}$  [7]), ці шари визначають електроопір всієї системи електрод–зразок, оскільки типовий електроопір для ВЕС різного складу становить лише сотні  $\mu\Omega\cdot\text{cm}$  [8].

Під час переміщення електрода електричний контакт між ним і зразком відбувається лише в областях найбільших виступів поверхні (рис. 3, точки 1, 2), тому залежність  $R(l)$  відображає послідовність таких контактів.

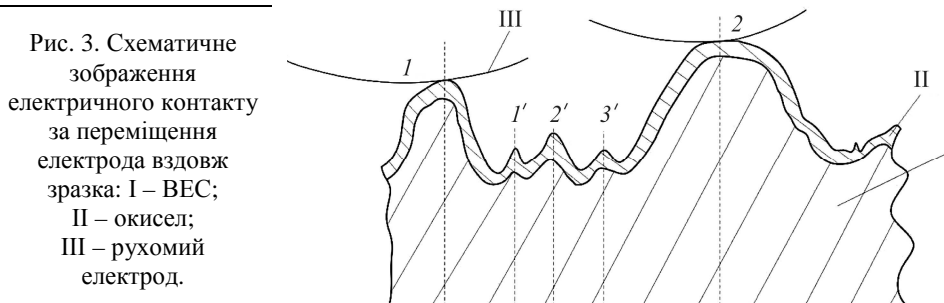


Рис. 3. Схематичне зображення електричного контакту за переміщення електрода вздовж зразка: I – ВЕС; II – окисел; III – рухомий електрод.

Fig. 3. Schematic representation of the electrical contact when moving the electrode along the sample: I – high-entropy alloy (HEA); II – oxide; III – movable electrode.

Іншу роль відіграють порівняно невисокі виступи, які відділені від рухомого електрода повітряним шаром. Такі виступи утворюють з поверхнею рухомого електрода електроємність  $C$ . Тому під час переміщення електрода по зразку від точки  $1'$  до точок  $2'$  і  $3'$  (рис. 3) змінюється головню електроємність, а не електроопір. Цим пояснюють відзначені вище часті сплески в залежності  $Q(I)$ .

### ВИСНОВКИ

Досліджені вакуумно-дугові нітридні покриття на основі високоентропійного сплаву  $Ti-V-Zr-Nb-Hf$  характеризуються складною морфологією поверхні, на якій є включення різного складу, розміру та форми. Під час дослідження цих матеріалів у змінному електричному полі з використанням системи з плоским і рухомим циліндричними електродами виявлено області різких змін електроопору і добротності зразка. Причому останні відбуваються значно частіше. Ця особливість електричних властивостей пояснюється суттєвими відмінностями локального хімічного складу матеріалу і складною морфологією поверхні покриттів. Це вимагає в подальшому вдосконалення технології створення таких покриттів для мінімізації локальної неоднорідності їх структури і властивостей.

1. *Новый класс сверхтвердых нитридных покрытий на основе многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов* / С. А. Фирстов, А. А. Андреев, В. Ф. Горбань, Н. И. Даниленко, Н. А. Крапивка, В. А. Столбовой // Сб. трудов Междунар. конф. "Нанотехнологии функциональных материалов". – Санкт-Петербург, 27–29 июня 2012. – С. 572–577.
2. *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. Соболев, А. А. Андреев, В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка, В. А. Столбовой, И. В. Сердюк, В. Е. Фильчиков // Письма в ЖТФ. – 2012. – **38**. – Вып. 13. – С. 40–46.
3. *Термостабильность сверхтвёрдых 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.
4. *Неоднородность состава и диэлектрических свойств кристаллов  $CdZnTe$ , выращенных из расплава* / О. Н. Чугай, С. Л. Абашин, А. В. Гайдачук, Д. П. Жеребятъев, Е. А. Жук, А. А. Полубояров, С. В. Сулима, И. С. Терзин, Ю. А. Яцына // Неорганические материалы. – 2015. – **51**, № 10. – С. 1054–1059.
5. *Горбань В. Ф., Печковский Э. П.* Связь параметров упругости, полученных методом инструментального индентирования, со структурным состоянием материала // Порошковая металлургия. – 2010. – № 7/8. – С. 54–62.
6. *Tony J. Collins.* Image for microscopy // Biotechniques. – 2007. – **43**, № 1. – P. 25–30.
7. *Жук Н. П.* Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1976. – 472 с.
8. *Ming-Hung Tsai.* Physical Properties of High Entropy Alloys // Entropy. – 2013. – № 15. – P. 5338–5346.

Одержано 29.12.2020