

**В. Ф. Горбань<sup>1,\*</sup>, А. А. Андреев<sup>2</sup>, А. М. Чикрыжов<sup>2</sup>,  
М. В. Карпец<sup>1</sup>, Н. А. Крапивка<sup>1</sup>, А. В. Долومانов<sup>2</sup>,  
А. А. Островерх<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича  
НАН Украины, г. Киев, Украина

<sup>2</sup>Национальный научный центр “Харьковский  
физико-технический институт”, г. Харьков, Украина

\*gvf@ipms.kiev.ua

## **Получение и физико-механические свойства высокоэнтропийного оксида на основе эквиатомного сплава CrFeCoNiMn**

*Проведены физико-механические и рентгенофазовые исследования высокоэнтропийного оксидного покрытия, полученного катодным распылением многокомпонентного сплава CrFeCoNiMn в плазме сжатого вакуумно-дугового газового разряда. Показано, что твердость высокоэнтропийного оксидного покрытия достигает значений 27 ГПа при модуле упругости в 270 ГПа, а после отжига при температуре 1100 °С в течение 300 мин на воздухе снижается до 17 ГПа. Коэффициент трения покрытия при малых скоростях скольжения составляет 0,045–0,132 в зависимости от его твердости.*

**Ключевые слова:** оксидное покрытие, высокоэнтропийный сплав, вакуумно-дуговой сжатый разряд, твердость, окисление, коэффициент трения.

Покрытия и пленки, благодаря многообразию их свойств, сегодня востребованы в различных областях техники. В последнее время появился новый класс материалов – высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) и покрытия на их основе [1–4]. Высокоэнтропийные сплавы в состоянии однофазного твердого раствора замещения являются одновременно более высокопрочными и термодинамически устойчивыми по сравнению с многофазными сплавами [2–4]. Вместе с тем, получению пленок ВЭС и исследованию их свойств посвящено относительно немного работ по сравнению с изучением объемных сплавов. Исследования покрытий на основе ВЭС показывают, что они обладают свойствами, которые отличаются от свойств объемных ВЭС, но имеют одинаковую термостабильность [5–8]. Нитридные и карбидные покрытия из ВЭС обладают высокими значениями твердости – более 40 ГПа, однако для них характерно резкое снижение твердости при нагреве выше 1000 К на воздухе из-за их диссоциации. В этом отношении оксидные покрытия имеют преимущества. Однако на данный момент свойства оксидных высокоэнтропийных покрытий были исследованы только в [9].

В настоящей работе исследованы физико-механические свойства и термостабильность оксида, полученного ионным распылением мишени из высокоэнтропийного сплава CrFeCoNiMn в плазме сжатого вакуумно-дугового разряда.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения покрытий была изготовлена мишень (диск диаметром 60 мм и толщиной 5 мм) из слитка, выплавленного методом вакуумно-дуговой плавки в атмосфере высокочистого аргона. Плавку проводили нерасходуемым вольфрамовым электродом в медной водоохлаждаемой подине. Слиток переплавляли 6–7 раз для гомогенизации состава. Охлаждение проводили со скоростью  $\sim 50$  К/с.

Покрытия осаждали путем распыления мишени ускоренными ионами аргона, извлекаемыми из плазмы сжатого вакуумно-дугового разряда [10]. Ток газового разряда был равен 25 А, магнитное поле – 3,6 мТ, потенциал на мишени – –850 В, потенциал смещения на подложке – –50 В, давление газовой смеси в процессе осаждения – 0,3 Па.

В качестве подложек были использованы полированные пластины из стали Х18Н9Т. Перед осаждением подложки очищали в ультразвуковой ванне в растворе ацетона с этиловым спиртом. Подложки располагали на расстоянии 50 мм напротив мишени. Вначале вакуумную камеру откачивали до давления  $\sim 2 \cdot 10^{-3}$  Па, затем заполняли смесью аргона с ацетиленом до рабочего давления  $\sim 0,3$  Па. Перед осаждением покрытия мишень и подложку подвергали ионной очистке в течение 10–15 мин, которую осуществляли бомбардировкой ионами аргона, извлекаемыми из плазмы отрицательным напряжением  $U_{\text{и}} = -500$  В при токе разряда 25 А. После чистки при сохранении такого же тока разряда на мишень подавали напряжение –850 В, а на подложку – –50 В. В качестве эмиттера электронов использовали газо-металлическую плазму титанового катода, что способствовало улучшению вакуумных условий в камере, температура подложки была равна 260–280 °С.

Изучение кристаллографических свойств покрытий проводили с помощью традиционных методик рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр ДРОН-3М с фильтрованным  $\text{CuK}\alpha$ -излучением). Для расшифровки дифракто- и электронограмм использовали таблицы дифракционных данных Powder Diffraction File.

Микроинdentирование проводили на установке “Микрон-гамма” при нагрузке от 0,3 до 0,7 Н алмазной пирамидой Берковича с углом заточки 65°, с автоматически выполняемыми нагружением и разгрузением. Точность определения силы  $F$  составляла  $10^{-3}$  Н, глубины внедрения  $h$  индентора –  $\pm 2,5$  нм. Определение характеристик твердости  $H_{\text{IT}}$  и приведенного модуля упругости  $E_r$  проводили в соответствии с международным стандартом ISO 14577-1:2002(Е). В работе использовали характеристики упругой деформации  $\epsilon_{\text{es}}$ , напряжения  $\sigma_{\text{es}}$ , выше которого при инdentировании начинается пластическая деформация, и нормированной твердости  $H_{\text{IT}}/E_r$ , которая в соответствии с данными [11] характеризует структурное состояние материала.

Триботехнические характеристики сплава при работе на воздухе без смазки проводили на машине трения “Micron-tribo”, предназначенной для проведения испытаний на трение и износ по схеме палец–диск. В качестве пальца использовали алмаз с углом заточки 30° и радиусом закругления  $\sim 20$  мкм. Трение осуществляли при скорости 16 мм/с и нагрузках 2,2–5,2 Н.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Исходный состав мишени представлял собой твердый раствор на основе ГЦК-решетки. Физико-механические свойства исходного материала представлены в табл. 1.

**Таблица 1. Исходные данные мишени CrFeCoNiMn**

Состояние	$H_{IT}$ , ГПа	$E_r$ , ГПа	$H/E_r$	Фазовый состав	Параметр решетки $a$ , нм
Литое	2,0	122	0,016	ГЦК	0,3602

Для литого ВЭС состава CrFeCoNiMn характерны невысокие характеристики твердости, что связано с незначительной разницей в атомных радиусах элементов, входящих в состав сплава. Низкие значения контактного модуля упругости можно объяснить большим значением параметра решетки в сравнении с рассчитанным по правилу смеси [12], который равен 0,3582 нм.

Данные исследования влияния содержания кислорода на фазовый состав и физико-механические свойства покрытий, полученных из сплава CrFeCoNiMn, представлены в табл. 2.

**Таблица 2. Характеристики фазового состава и физико-механических свойств покрытий, полученных из сплава CrFeCoNiMn, в зависимости от содержания кислорода в смеси**

Содержание $O_2$ в камере	$H_{IT}$ , ГПа	$E_r$ , ГПа	$H/E_r$	Фаза, %	$a$ , нм
0	11	190	0,056	ГЦК – 100	0,3570
20	21	223	0,102	ГЦК – 88,9 $Me_3O_4$ – 11,1	0,3591 0,8446
30	27	223	0,120	$Me_3O_4$ – 42,3 ГЦК – 57,7	0,8516 0,3586
40	22	214	0,106	$Me_3O_4$ – 58,4 ГЦК – 41,6	0,8508 0,3536
50	25	229	0,109	ГЦК – 27,3 $Me_3O_4$ – 61,0 FeO – 11,7	0,3549 0,8511 0,4294
70	17	228	0,074	$Me_3O_4$ – 81,7 ГЦК – 18,3	0,8538 0,3612

В отсутствии кислорода в камере, покрытие имеет серый цвет и представляет собой твердый раствор на основе ГЦК-решетки. Данное покрытие обладает твердостью  $\sim 11$  ГПа и контактным модулем упругости 190 ГПа (см. табл. 2). Характерно, что если рассчитать модуль упругости металлического покрытия из сплава CrFeCoNiMn для коэффициента Пуассона равного 0,3, то он совпадает с модулем упругости, рассчитанным по правилу смеси. Это еще раз подтверждает тот факт, что в ВЭС различие в параметре решетки, полученном из анализа рентгеновских спектров и рассчитанным, определяет уровень значений модуля упругости [13].

Представленные на рис. 1 данные показывают, что оптимальные свойства оксидных покрытий получаются при содержании кислорода в смеси в пределах 30–50 %. Оксид на основе сплава CrFeCoNiMn имеет черный цвет, а его кубическая решетка характеризуется несколько большим параметром, чем оксид железа (см. табл. 2). Это связано с тем, что все элементы, входящие в состав данного ВЭС, имеют атомный радиус больший, чем у железа.

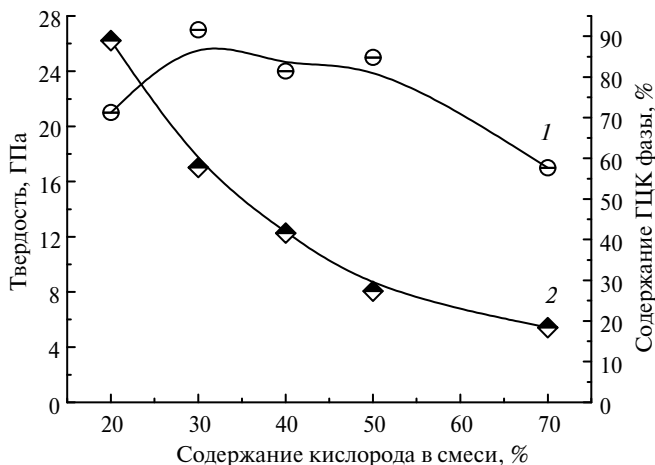


Рис. 1. Влияние содержания кислорода в смеси на уровень содержания ГЦК-фазы (1) и характеристики твердости (2) оксидных покрытий.

Твердость покрытий, получаемых из сплава CrFeCoNiMn при содержании кислорода 40–70 %, находится в диапазоне 23–27 ГПа. Из металлов, входящих в состав ВЭС, только оксид хрома ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) обладает такой твердостью, для остальных оксидов твердость не превышает 10 ГПа. Следует также отметить, что при увеличении содержания кислорода в смеси параметр решетки оксида  $\text{Me}_3\text{O}_4$  на основе ВЭС растет (рис. 2).

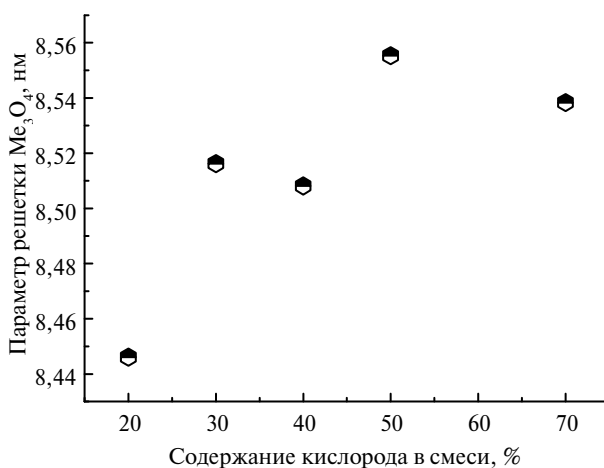


Рис. 2. Влияние содержания кислорода в смеси на параметр решетки оксида  $\text{Me}_3\text{O}_4$ .

В работе исследовали влияние температуры отжига на фазовый состав и физико-механические свойства оксидного покрытия на основе сплава CrFeCoNiMn. С этой целью образцы, полученные напылением в среде, содержащей 40 %  $\text{O}_2$ , отжигали при температуре 1173 и 1373 К. В табл. 3 представлены результаты исследований покрытий после отжига.

Выдержка покрытия уже при температуре 1173 К на воздухе способствует образованию 100 % оксида  $\text{Me}_3\text{O}_4$  с несколько меньшим параметром решетки по сравнению с исходным. При увеличении температуры до 1373 К фиксируется содержание 100 % оксида  $\text{Me}_3\text{O}_4$  с несколько большим размером решетки. Увеличение времени выдержки приводит к появлению оксида  $\text{Me}_2\text{O}_3$ . Для

оксида  $Fe_3O_4$  переход в оксид  $Fe_2O_3$  происходит при температуре  $> 900$  К. Таким образом можно говорить о высокой термостабильности высокоэнтропийного оксида на основе сплава CrFeCoNiMn. Как следует из табл. 3, выдержка при температуре 1373 К приводит к снижению характеристики  $H/E_r$  до значений 0,079. Это свидетельствует об увеличении размеров зерен в покрытии. Значения  $H/E_r > 0,1$  для оксидов, нитридов и карбидов свидетельствуют о наноструктурном состоянии, что наблюдается в оксидных покрытиях до отжига (см. табл. 2).

**Таблица 3. Влияние времени нагрева, температуры и времени выдержки на фазовый состав и физико-механические свойства оксидного покрытия**

Температура отжига, К	Время выдержки, мин	$H_{IT}$ , ГПа	$H/E_r$	$E_r$ , ГПа	$E$ , ГПа	Фаза, %	$a, c$ , нм
1173	300	18,0	0,087	210	250	$Me_3O_4 - 100$	0,83985 ( <i>a</i> )
1373	5	17,5	0,083	210	250	$Me_3O_4 - 100$	0,8424 ( <i>a</i> )
1373	300	17	0,079	213	255	$Me_2O_3 - 11$	0,5049 ( <i>a</i> )
							1,3728 ( <i>c</i> )
						$Me_3O_4 - 89$	0,8398 ( <i>a</i> )

В табл. 4 представлено влияние содержания оксида в покрытии из сплава CrFeCoNiMn на значение коэффициента трения.

**Таблица 4. Коэффициент трения оксидных покрытий, полученных из высокоэнтропийного эквиатомного сплава CrFeCoNiMn, в зависимости от содержания кислорода в смеси с аргоном и нагрузки**

Нагрузка, Н	Содержание кислорода в смеси с аргоном					
	0	20	30	40	50	70
2,2	0,123	0,071	0,049	0,053	0,069	0,090
5,2	0,105	0,066	0,045	0,052	0,060	0,82
$H_{IT}$ , ГПа	11	21	27	22	25	17

Из табл. 4 следует, что коэффициент трения уменьшается с появлением оксида в покрытии и достигает значения  $\sim 0,05$  при содержании оксида  $\sim 50$  %. Характеристики износа оксидных покрытий, полученных путем катодного распыления эквиатомного сплава CrFeCoNiMn в плазме сжатого вакуумно-дугового газового разряда, соответствуют уровню износа лучших нитридных покрытий из ВЭС [14].

## ВЫВОДЫ

Содержание кислорода в смеси влияет на формирование высокоэнтропийной оксидной фазы в покрытии, полученном путем катодного распыления многокомпонентного сплава CrFeCoNiMn в плазме сжатого вакуумно-дугового газового разряда

От содержания высокоэнтропийной оксидной фазы в покрытии зависит твердость и модуль упругости, при оптимальной пропорции оксидной фазы твердость составляет 23–27 ГПа.

Отжиг высокоэнтропийной оксидной фазы в покрытии при температуре 1373 К в течении 300 мин снижает твердость покрытий с 24 до 17 ГПа и приводит к незначительному увеличению структурной оставляющей.

Содержание высокоэнтропийной оксидной фазы в покрытии влияет на коэффициент трения, значение которого в оптимальном состоянии достигает 0,05.

*Проведено фізико-механічні та рентгенофазові дослідження високоентропійного оксидного покриття, отриманого катодним розпиленням багатокomпонентного сплаву CrFeCoNiMn в плазмі стисненого вакуумно-дугового газового розряду. Показано, що твердість високоентропійного оксидного покриття досягає значень 27 ГПа при модулі пружності в 270 ГПа, а після відпалу за температури 1100 °С протягом 300 хв на повітрі знижується до 17 ГПа. Коефіцієнт тертя покриття при малих швидкостях ковзання становить 0,045–0,132 залежно від його твердості.*

**Ключові слова:** оксидне покриття, високоентропійний сплав, вакуумно-дугового стислий розряд, твердість, окислення, коефіцієнт тертя.

*The physicomechanical and X-ray investigations of high entropy oxide coating obtained by the cathode sputtering of multicomponent alloy CrFeCoNiMn in plasma of compressed vacuum-arc gaseous discharge have been conducted. The hardness of high entropy oxide coating is shown to reach the level of 27 GPa at the elasticity modulus of 270 GPa, which decreases to 17 GPa after annealing at temperature 1100 °C during 300 min in the open air. The friction coefficient of coating at small sliding velocities amounts to 0.045–0.132 depending on the coating hardness.*

**Keywords:** oxide coating, high entropy alloy, vacuum-arc compressed discharge, hardness, oxidation, friction coefficient.

1. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., Gan J.Y., Chin T.S., Shun T.T., Tsau C.-H., Chang S.-Y. Nanostructured high entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Adv. Eng. Mater.* 2004. Vol. 6, no. 5. P. 299–303.
2. Yang X., Zhang Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multicomponent alloys. *Mater. Chem. Phys.* 2012. Vol. 132. P. 233–238.
3. 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.
4. Li C., Li J.C., Zhao M., Jiang Q. Effect of alloying elements microstructure on and properties of multiprincipal elements high-entropy alloys. *J. Alloys Compounds.* 2009. Vol. 475, iss. 1–2. P. 752–757.
5. Ping-Kang Huang, Jien-Wei Yeh. Effects of substrate bias on structure and mechanical properties of (AlCrNbSiTiV)N coating. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2009. N 42. P. 115–120.
6. 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 TiVZrNbHf. *Порошк. металлургия.* 2013. № 9/10. С. 93–102.
7. Шагинян Л.Р., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Фирстов С.А., Копылов И.Ф. Свойства покрытий из высокоэнтропийного сплава Al–Cr–Fe–Co–Ni–Cu–V, получаемых методом магнетронного распыления. *Сверхтв. материалы.* 2016. № 1. С. 25–33.
8. Xingguo Feng, Guangze Tang, Mingren Sun, Xinxin Ma, Liqing Wang, Ken Yukimura. Structure and properties of multi-targets magnetron sputtered ZrNbTaTiW multi-elements alloy thin films. *Surface Coat. Technol.* 2013. Vol. 228. P. 424–427.
9. Ta-Kun Chen, Ming-Show Wong. Hard transparent conducting hex-element complex oxide films by reactive sputtering. *J. Mater. Res.* 2008. Vol. 23, no. 11. P. 3075–3089.
10. Горбань В.Ф., Андреев А.А., Картмазов Г.Н., Чикрызов А.М., Карпец М.В., Доломанов А.В., Островерх А.А., Канцыр Е.В. Получение и механические свойства высокоэнтропийного карбида на основе многокомпонентного сплава TiZrHfVNbTa. *Сверхтв. материалы.* 2017. № 3. С. 24–31.

11. Горбань В.Ф., Печковский Э.П. Связь параметров упругости полученных методом инструментального индентирования со структурным состоянием материала. *Порошк. металлургия*. 2010. № 7/8. С. 54–62.
12. Vegard L. The constitution of the mixed crystals and the filling of space of the atoms. *Zeitschrift für Physik*. 1921. Vol. 5, no. 1. S. 17–26.
13. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Карпец М.В., Печковский Э.П. Влияние электронной концентрации на фазовый состав высокоэнтропийных эквиатомных сплавов. *Порошк. металлургия*. 2015. № 9/10. С. 126–133.
14. Горбань В.Ф., Закиев И.М., Саржан Г.Ф. Исследование характеристик трения нитридных покрытий. *Трение и износ*. 2016. № 3. С. 156–160.

Поступила 20.12.17

После доработки 29.12.17

Принята к публикации 09.01.18