

**В. Ф. Горбань<sup>1,\*</sup>, А. О. Андреев<sup>2</sup>, М. О. Крапівка<sup>1</sup>,  
В. А. Столбовой<sup>2</sup>, М. В. Карпець<sup>1</sup>, С. О. Фірстов<sup>1</sup>,  
А. М. Чикризов<sup>2</sup>**

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

<sup>2</sup>Національний науковий центр

“Харківський фізико-технічний інститут”, м. Харків, Україна

\*gorban1944@ukr.net

## **Високоентропійні надтверді покриття на основі сплаву AlTiCrVNbMo**

*Методами іонного розпилення в плазмі стисненого вакуумно-дугового розряду було отримано покриття з високоентропійного сплаву AlTiCrVNbMo. Наявність наноструктурного стану, який поряд з кластерною будовою забезпечує для металевих покриттів твердість на рівні 18 ГПа. Покриття з даного сплаву, отримане в середовищі азоту, є твердим розчином на основі ГЦК-решитки, і в залежності від технологічних режимів твердість змінюється в межах 28–44 ГПа, а зведений модуль пружності – 255–340 ГПа. Для оксидних покриттів значення твердості варіюються в межах 33–35 ГПа, а зведеного модуля пружності – 280–290 ГПа. Коефіцієнт тертя даного сплаву змінюється в залежності від твердості від 0,24 до 0,061.*

**Ключові слова:** високоентропійні сплави, покриття, фазовий склад, параметр решитки, твердість, зведений модуль пружності.

Близько десяти років тому було запропоновано концепцію нового класу металевих багатокомпонентних високоентропійних сплавів (ВЕС), що мають підвищену твердість і дещо знижений модуль пружності [1, 2].

Використання даного класу матеріалів в якості мішеней для розпилення дозволяє отримувати різні типи покриттів, що мають високий рівень твердості [3–7].

У даній роботі досліджено різні типи покриттів, отриманих на основі високоентропійного сплаву AlTiCrVNbMo.

### **МАТЕРІАЛ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ**

Для отримання високоентропійних покриттів використовували метод іонного розпилення в плазмі стисненого вакуумно-дугового розряду [8].

Мішень для напилення виготовляли з високоентропійного сплаву AlTiCrVNbMo методом вакуумно-дугового плавки в атмосфері високочистого аргону з використанням невитратного вольфрамового електрода. Для досягнення однорідності за хімічним складом злитки перевертали і переплавляли 6–7 разів. Швидкість охолодження злитків становила ~ 102 К/с. Для методу іонного розпилення в плазмі стисненого вакуумно-дугового розряду виготовляли мішені діаметром 60 мм і товщиною 5 мм.

В якості підкладки використовували поліровані пластинки розмірами 20×20×3 мм з нержавіючої сталі 12Х18Н9Т. Після відкачування вакуумної

камери до тиску  $p = 0,001$  Па на підкладки подавали негативний потенціал, проводили очистку і активацію їх поверхні бомбардуванням іонами металів, що знаходяться протягом 3–4 хв у сплаві, який випаровується.

Отримання покриттів в плазмі стисненого вакуумно-дугового розряду проводили при струмі газового розряду 25 А, магнітному полі 3,6 мТ, потенціал на мішені  $-850$  В і потенціал зсуву на підкладці  $-50$  В. Процес нанесення покриттів відбувається при наповненні вакуумної камери аргонем або сумішшю аргону з відповідним газом для отримання сполук (нітридів, оксидів). Тиск газової суміші в процесі осадження 0,3 Па. Швидкість росту покриттів була в межах 0,5–2,5 нм/с, товщина досліджених покриттів – в межах 2,5–7 мкм. Температура підкладки під час осадження залежала від умов нанесення і перебувала в межах 170–280 °С.

Рентгенографічні дослідження проводили в монохроматичному  $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні на дифрактометрі ДРОН-УМ1. Як монохроматор використовували монокристал графіту, встановлений на дифрагованому пучку. Дифрактограми знімали методом покрового сканування в інтервалі кутів  $2\theta = 18^\circ$ – $88^\circ$ . Крок сканування становив  $0,05^\circ$ , час експозиції в точці – 3–7 с. Обробку даних дифрактометричного експерименту виконували з використанням програми для повнопрофільного аналізу рентгенівських спектрів від суміші полікристалічних фазових складових PowderCell 2.4. Електронографію здійснювали на електронографі ЕМР-100. Для розшифровки дифракто- і електронограм використовували таблиці дифракційних даних Powder Diffraction File.

Мікроіндентування проводили при навантаженні до  $F = 6$  Н алмазною пірамідою Берковича з кутом заточування  $65^\circ$ , з автоматично виконуваними навантаженням і розвантаженням протягом 30 с. Одночасно проводили запис діаграми навантаження, витримки і розвантаження в координатах  $F$ – $h$ . Точність сили  $F$  становила  $10^{-3}$  Н, глибини впровадження  $h$  індентора –  $\pm 2,5$  нм. Обчислення таких характеристик матеріалу, як твердість  $H_{IT}$  і зведений модуль пружності  $E_r$ , проводили відповідно до міжнародного стандарту ISO 14577-1: 2002 (E). У роботі використано показник відношення  $H/E_r$ , що за даними [9] характеризує структурний стан матеріалу.

Триботехнічні випробування сплаву при роботі на повітрі без змащення проводили на машині тертя Micron-tribo, призначеної для проведення випробувань на тертя і знос за схемою палець–диск. В якості пальця використовували алмаз з заокругленням  $\sim 300$  нм. Тертя здійснювалося при швидкості 16 мм/с і навантаженнях від 2,2 до 5,2 Н. Лінійний знос визначали за співвідношенням глибини зносу (у мікрометрах) до довжини шляху (у міліметрах) при навантаженні в 5,2 Н. Глибину зносу визначали за допомогою профілометра Micron-beta з точністю  $\pm 5$  нм. Розкид даних по лінійному зносу становив  $\pm 2$  %.

Вихідний склад сплаву, який використовували для отримання покриттів і його фізико-механічні властивості наведено в табл. 1.

Даний сплав є твердим ОЦК-розчином з параметром решітки і модулем пружності близькими до розрахункових за Вегардом.

**Таблиця 1. Фізико-механічні властивості сплаву  $\text{AlTiCrVNbMo}$ , використаного для отримання покриттів**

Фазовий склад	$a$ , нм	$C_{sd}$ , ел/ат	$H_{IT}$ , ГПа	$E_r$ , ГПа	$H_{IT}/E_r$
ОЦК	0,3165	4,8	6,8	160	0,042

Примітка.  $a$  – параметр решітки;  $C_{sd}$  – усереднена електронна концентрація.

## РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

У табл. 2 представлено результати досліджень властивостей покриттів, отриманих зі сплаву AlTiCrVNbMo напилюванням як в аргоні, так і додаванням до нього кисню або азоту з різним вмістом останніх.

**Таблиця 2. Властивості покриттів, отриманих зі сплаву AlTiCrVNbMo, в залежності від середовища напилювання**

Середовище	Вміст, %	a, нм	$H_{IT}$ , ГПа	$H/E_r$	$E_r$ , ГПа
аргон	100	0,3167	17	0,096	175
аргон	100	0,3161	18	0,101	175
аргон + N	20		30	0,115	255
аргон – N	20		31	0,111	275
аргон – N	30	0,4246	35	0,116	300
аргон – N	30		34	0,117	290
аргон – N	40		44	0,134	325
аргон – N	40	0,4228	44	0,126	345
аргон – N	50		37	0,119	325
аргон + N	50		36	0,109	330
аргон + O <sub>2</sub>	20		32	0,116	275
аргон + O <sub>2</sub>	20		33	0,115	280
аргон + O <sub>2</sub>	30		38	0,133	285
аргон + O <sub>2</sub>	30	0,4189	37	0,133	280
аргон + O <sub>2</sub>	30	0,4192	35	0,127	275
аргон + O <sub>2</sub>	40		33	0,118	280
аргон + O <sub>2</sub>	40		29	0,117	245

Для високоентропійних сплавів, що містять елементи з різним типом кристалічної решітки, формування фазового складу і параметра решітки первинних кластерів відбувається під впливом усередненої електронної концентрації металу і найбільш тугоплавкого металу [10, 11]. Сплав AlTiCrVNbMo з електронною концентрацією металів 4,8 ел/ат містить в своєму складі молібден і має ОЦК-решітку з параметром 0,3161 нм, що характерно для молібдену.

Відомо, що покриття, отримані розпиленням, переважно мають наноструктуру, що сприяє зростанню твердості. І в нашому випадку металеве покриття, отримане зі сплаву AlTiCrVNbMo, має твердість на рівні 17–18 ГПа. Такий рівень твердості в металевих покриттях з ВЕС спостерігався і раніше [12, 13].

Покриття, отримані в середовищі азоту або кисню, були твердими розчинами на основі ГЦК-решітки. Так, для нітридних покриттів на основі сплаву AlTiCrVNbMo параметр решітки дорівнював 0,4228 нм, що близько до значень параметра решітки нітриду титану. Як видно на рис. 1, збільшення азоту в камері напилення до 40 % супроводжується зростанням твердості до 44,0 ГПа і зведеного модуля пружності – до 345 ГПа. У той же час граничну твердість оксидних покриттів на рівні 37–38 ГПа отримано при вмісті 30 % кисню в камері. Зведений модуль пружності для оксидних покриттів дещо поступається нітридним покриттям і в граничних випадках знаходиться на рівні 280–285 ГПа (рис. 2).

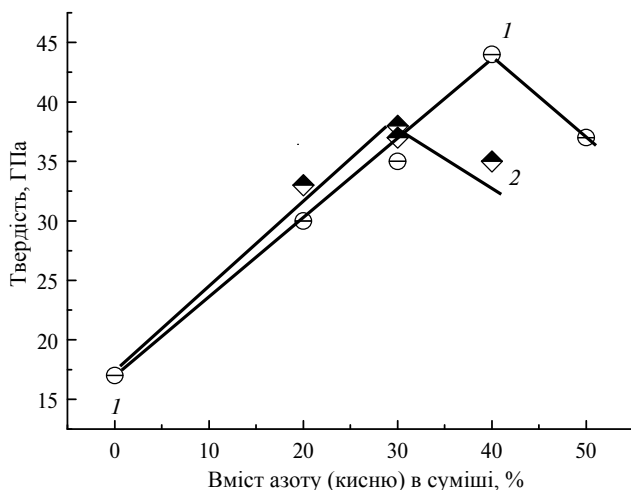


Рис. 1. Вплив вмісту азоту або кисню в камері напилювання на твердість отриманих покриттів зі сплаву AlTiCrVNbMo: 1 – азот; 2 – кисень.

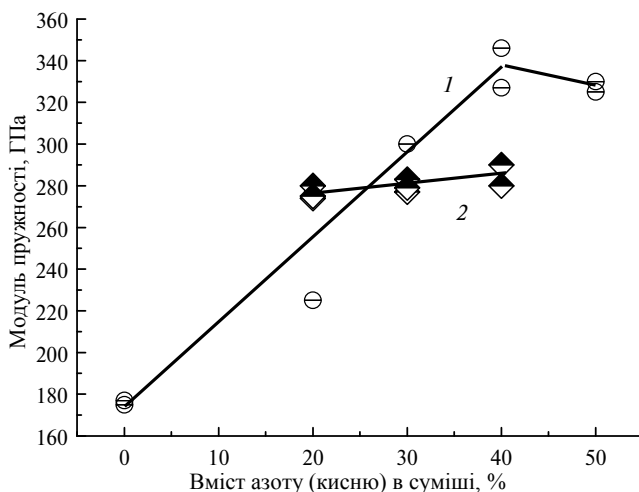


Рис. 2. Вплив вмісту азоту або кисню в камері напилювання на зведений модуль пружності отриманих покриттів зі сплаву AlTiCrVNbMo: 1 – азот; 2 – кисень.

В роботі визначено коефіцієнти тертя для отриманих покриттів. Дані випробувань представлено в табл. 3.

**Таблиця 3. Коефіцієнт тертя  $f$  і лінійний знос  $I_L$  (відношення глибини канавки до довжини шляху, пройденого індентором при випробуванні) сплаву AlTiCrVNbMo в залежності від стану і навантаження**

Стан	Фазовий склад	$H_{IT}$ , ГПа	$f$ при навантаженні $P$ , Н			$I_L \times 10^{-6}$
			2,2	3,7	5,2	
Лите	ОЦК	6,5	0,270	0,254	0,240	1,85
Металеве покриття	ОЦК	18	0,115	0,109	0,095	0,82
Нітридне покриття	ГЦК	44	0,076	0,072	0,072	0,40
Оксидне покриття	ГЦК	37	0,068	0,062	0,061	0,31

У складі високоентропійного сплаву містяться метали, для яких характерні високі значення коефіцієнта тертя. Це алюміній, титан, ванадій і ніобій. Однак високі значення твердості й наявність у складі хрому і молібдену дають можливість знизити коефіцієнт тертя в парі з алмазом до рівня 0,24. Ще більш низький (0,095) коефіцієнт тертя зафіксовано в покритті, яке має значення твердості  $\sim 18$  ГПа. Для нітридних і оксидних покриттів, твердість яких знаходиться в межах 38–44 ГПа, характерні ще більш низькі (0,07–0,06) значення коефіцієнта тертя (див. табл. 3). Оксидні покриття, як показали дослідження, мають і найменші ( $0,31 \cdot 10^{-6}$ ) значення лінійного зносу. Подібні значення лінійного зносу характерні для високоміцних нітридних покриттів на основі високоентропійних сплавів [14].

## ВИСНОВКИ

Вакуумні покриття на основі сплаву AlTiCrVNbMo мають твердість до 18 ГПа, а зведений модуль пружності на рівні 175 ГПа. Формування типу решітки в покритті відбувається за механізмом, що спостерігається для литих сплавів.

Високоентропійні однофазні нітридні покриття на основі сплаву AlTiCrVNbMo характеризуються високими значеннями твердості (44 ГПа) і зведеного модуля пружності (вище 300 МПа).

Високоентропійні оксидні покриття на основі сплаву AlTiCrVNbMo мають твердість на рівні 37–38 ГПа і зведений модуль пружності в області 260–270 ГПа.

Коефіцієнт тертя для сплаву AlTiCrVNbMo і покриттів на його основі в парі з алмазом при малих швидкостях ковзання варіюється від 0,24 до 0,061 і залежить від твердості. Подібне характерно і для лінійного зносу, який змінюється від  $1,78 \cdot 10^{-6}$  для литого стану до  $0,31 \cdot 10^{-6}$  для оксидного покриття.

V. F. Gorban<sup>1</sup>, A. A. Andreev<sup>2</sup>, M. O. Krapivka<sup>1</sup>, V. A. Stolbovoy<sup>2</sup>,  
M. V. Karpets<sup>1</sup>, S.A. Firstov<sup>1</sup>, A. M. Chikryzhov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Frantsevich Institute for Problems of Materials Science,  
National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

<sup>2</sup>National Science Center Kharkiv Institute of Physics and Technology,  
National Academy of Sciences of Ukraine, Kharkiv, Ukraine

High-entropy superhard coatings based on AlTiCrVNbMo alloy

*Coatings from high-entropy AlTiCrVNbMo alloy were obtained by ion sputtering in plasma of compressed vacuum-arc discharge. The presence of a nanostructured state, which, along with the cluster structure, provides hardness for metal coatings at the level of 18 GPa. The coating of this alloy, obtained in a nitrogen environment, is a solid solution based on FCC lattice and, depending on the technological modes, the hardness varies between 28–44 GPa, and the combined elastic modulus 255–340 GPa. For oxide coatings, the hardness values vary in the range of 33–35 GPa, and the modulus of inelastic bucking 280–290 GPa. The friction coefficient of this alloy varies depending on the hardness from 0.24 to 0.061.*

**Keywords:** high-entropy alloys, coatings, phase composition, lattice parameter, hardness, modulus of inelastic bucking.

1. Murty B.S., Yeh Jien-Wei, Ranganathan S. High Entropy. Butterworth-Heinemann Ltd (Verlag), 2014. 204 p.
2. Ranganathan S. Alloyed pleasures: Multimetallic cocktails. *Current Sci.* 2003. Vol. 85, no. 10. P. 1404–1406.

3. Chen T.K., Wong M.S., Shun T.T., Yeh J.W. Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering. *Surf. Coat. Technol.* 2005. P. 1361–1365.
4. Фирстов С.А., Андреев А.А., Горбань В.Ф., Даниленко Н.И., Крапивка Н.А., Столбовой В.А. Новый класс сверхтвердых нитридных покрытий на основе многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов. *Сб. тр. Междунар. конф. “Нанотехнологии функциональных материалов”*, Санкт-Петербург. 27–29 июня 2012. С. 572–577.
5. Chang S.-Y., Lin S.-Y., Huang Y.-C., Wu C.L. Mechanical properties, deformation behaviors and interface adhesion of (AlCrTaTiZr) $N_x$  multi-component coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2010. no. 204. P. 3307–3314.
6. Соболев О.В., Андреев А.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Столбовой В.А., Сердюк И.В., Фильчиков В.Е. О методике анализа структурно-напряженного состояния вакуумно-дуговых покрытий многоэлементной высокоэнтропийной системы Ti–V–Zr–Nb–Hf и высокотвердых нитридов на ее основе. *Письма в ЖТФ.* 2012. Т. 38, вып. 13. С. 41–46.
7. 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 Ti–V–Zr–Nb–Hf. *Порошк. металлургия.* 2013. № 9/10, С. 93–102.
8. Андреев А.А., Саблев Л.П., Шулаев В.М., Григорьев С.Н. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия. Харьков: ННЦ “ХФТИ”, 2005. 236 с.
9. 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.
10. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Карпец М.В., Печковский С.П. Влияние электронной концентрации на фазовый состав высокоэнтропийных эквивалентных сплавов. *Порошк. металлургия.* 2015. № 9/10. С. 126–133.
11. Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Фирстов С.А. Высокоэнтропийные сплавы – электронная концентрация – фазовый состав – параметр решетки – свойства. *Физика металлов и металловедение.* 2017. Т. 118, № 8. С. 1–13.
12. Shaginyan L.R., Gorban’ V.F., Krapivka N.A., Firstov S.A., Kopylov I.F. Properties of coatings of the Al–Cr–Fe–Co–Ni–Cu–V high entropy alloy produced by the magnetron sputtering. *J. Superhard Mater.* 2016. Vol. 38, no. 1. P. 25–33.
13. Gorban’ V.F., Andreev A.A., Shaginyan L.R., Firstov S.A., Karpets M.V., Danilenko N.I. High-entropy coatings–structure and properties. *J. Superhard Mater.* 2018. Vol. 40, no. 2. P. 88–101.
14. Gorban’ V.F., Zakiev I.M., Sarzhan G.F. Comparative friction characteristics of high-entropy mononitride coatings. *J. Friction Wear.* 2016. Vol. 37, no. 6. P. 263–267.

Надійшла до редакції 15.07.19

Після доопрацювання 22.07.19

Прийнята до опублікування 24.07.19