

**Ю. О. Космінська\*, Г. С. Корнющенко, Ю. В. Ганніч,  
В. І. Перекрестов**

Сумський державний університет, м. Суми, Україна,

\**y.kosminska@phe.sumdu.edu.ua*

## **Отримання та фізичні властивості покриттів багатокомпонентних систем на основі W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al та C**

*Розроблено новий технологічний підхід отримання багатокомпонентних покриттів іонним розпиленням стрижня, що складений із шайб таких елементів, як W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al і C, та співвісно розташований у трубі з внутрішнім діаметром 39 мм. За концентрацій у покриттях 41–55 % (ат.) вуглецю і 34–37 % (ат.) титану формується ГЦК-фаза з близькими до сполуки TiC параметрами ґратки, а за максимального значення концентрації Ta, Hf, Ti, Mo, Cr і W відбувається перехід до аморфного стану з одночасним підвищенням мікротвердості до 21 ГПа.*

**Ключові слова:** багатокомпонентні покриття, вуглець, карбіди, елементний склад, фазовий склад.

### **ВСТУП**

Розвиток технологій, спрямованих на створення покриттів з високими експлуатаційними характеристиками, все більше пов'язаний з використанням багатокомпонентних систем. Різні комбінації елементного складу покриттів дозволяють реалізувати їх унікальні функціональні можливості. Так, уже накопичено багато відомостей щодо формування багатоелементних високоентропійних покриттів, їх мікроструктури, механічних властивостей, стійкості до корозії та окиснення, а також біосумісності [1–3]. У [4–6] на основі досліджень покриттів (CrNbTaTiW)C зроблено припущення про те, що контрольовані процеси сегрегації хімічних елементів і відповідна кластеризація можуть бути використані для розширення функціональних можливостей покриттів. При цьому за умови підвищення температури конденсації до 600 °C та концентрацій більш важких Ta і W відбувається підвищення щільності покриттів та збільшення їх мікротвердості до 36 ГПа. У [6] також встановлено, що тріщиностійкість покриттів (CrNbTaTiW)C залежить від концентрацій вуглецю і металів.

У [7, 8] проведено співставний аналіз покриттів (TiZrNbHfTa)N і (TiZrNbHfTa)C, що були отримані магнетронним розпиленням чистих металевих мішеней із Ti, Zr, Nb, Hf і Ta в реактивних газових сумішах Ar + N<sub>2</sub> і Ar + CH<sub>4</sub> відповідно. Найвища мікротвердість для покриттів (TiZrNbHfTa)N і (TiZrNbHfTa)C відповідно мала значення 33 і 31 ГПа, що перевищує на 6–10 ГПа мікротвердість покриттів TiN і TiC. Водночас коефіцієнт тертя в покриттях на основі карбіду був майже в 6 разів менший, ніж в покриттях на основі нітриду [7].

Як показано у [9], існує можливість створення покриттів високоентропійних карбідів при реактивному магнетронному розпиленні мультикомпонент-

ного сплаву TiZrHfVNbTa в атмосфері Ar + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> при температурі підкладки 260–280 °С. При відносно низьких (0,14–0,16) значеннях коефіцієнта тертя мікротвердість покриттів високоентропійного карбїду на основі мультикомпонентного сплаву TiZrHfVNbTa складає 43–49 ГПа і перевищує твердість монокарбїдів металів, що входять до складу сплаву [9].

За відсутності вуглецю і азоту в багатокомпонентних покриттях [1, 10] їхні механічні властивості суттєво знижуються. Так, за цих умов в широкому спектрі багатокомпонентних покриттів максимальна мікротвердість може складати лише 9,2–11,2 ГПа [1, 10].

Зауважимо, що багатокомпонентні покриття також можуть бути використані як матеріали, стійкі до дії високоенергетичних частинок (електронів та іонів) [11, 12], тобто мають перспективу використання в атомній енергетиці.

З проведеного аналізу літературних джерел можна зробити висновок про значну перспективу практичного використання багатокомпонентних карбїдних покриттів. Проте перспектива ефективного використання карбїдів високоентропійних матеріалів багато в чому пов'язана з розвитком технологій з нанесення відповідних покриттів [2]. В якості складових багатокомпонентних покриттів бажано використовувати важкі метали, які за взаємодії з вуглецем утворюють тверді карбїди. Слід також зауважити, що для значної кількості технологічних завдань є досить актуальним формування покриттів на внутрішніх поверхнях труб відносно малих діаметрів, а для підвищення жаростійкості покриттів часто використовують компонент Al [13]. Виходячи з зазначеного вище, метою представленої роботи є вивчення процесів структуроутворення і мікротвердості карбїдних покриттів системи матеріалів W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, сплаву VT6 і C, одержаних іонним розпиленням стрижня, який складений із однокомпонентних шайб і співвісно розташований в трубі.

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Відповідно до поставленої мети, формування покриттів відбувалося іонно-плазмовим розпиленням стрижня, складеного з шайб W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, сплаву VT6 і вуглецю. Оскільки використання шайб із Al в якості складових стрижня унеможливується низькою температурою його плавлення, для отримання покриттів з малим вмістом Al було використано шайби зі сплаву VT6. Особливості взаємного розміщення шайб різних матеріалів у стрижні представлені на рис. 1.

Складений стрижень мав довжину 120 мм, а відстань між центрами підкладок 1 і 6 становила 105 мм. Внутрішній діаметр труби складав 39 мм. Розпилення стрижня проводили бомбардуванням іонами аргону, які формувалися у жевріючому розряді, що, у свою чергу, був стимульований ефектом порожнистого катоду і магнетронним ефектом [14, 15]. Тиск робочого газу складав 5 Па, а потужність розряду – 420 Вт, температура ростової поверхні знаходилася в межах 300–320 °С.

Особливості нанесення покриттів на підкладки 1–6 полягали в наступному. На першому етапі проводили глибоке очищення робочого газу (Ar) за методикою [16], а трубу розміщали відносно стрижня таким чином, щоб підкладка 1 знаходилася нижче шайб із хрому (див. рис. 1). У подальшому підкладки розігрівали до температури 320 °С і включали розпилювач стрижнів за потужності розряду 420 Вт. Не змінюючи положення підкладок відносно стрижня, останній протягом 5 хв під дією іонів розігрівався і знегажувався. На наступному етапі підкладки разом із трубою протягом 30 хв поступово переміщували вздовж стрижня у положення, що схематично представлене на

рис. 1. Тим самим було сформовано прошарок із хрому, який контактував безпосередньо з підкладкою і підвищував адгезію покриттів. Оскільки температура ростової поверхні впродовж переміщення труби з підкладками збільшувалася за рахунок теплового опромінення з боку розігрітого стрижня, одночасно з переміщенням знижувалася потужність нагрівача таким чином, щоб температура підкладок була на рівні 320 °С. На наступному завершальному етапі відбувалося довготривале (протягом 3 год) формування покриттів за умови незмінного взаємного положення стрижня і підкладок. Таким чином, зазначені етапи побудови експерименту дозволяли сформувати покриття з підвищеною адгезією і різним елементним складом на різних підкладках. Комплексні дослідження отриманих на різних підкладках покриттів дозволяють прогнозувати розподіл по товщині елементного складу і фізичних властивостей композиційних покриттів, отриманих на внутрішній поверхні труби за умови безперервного і повільного переміщення труби відносно стрижня. Так, враховуючи розподіл речовин у стрижні (див. рис. 1), за повільного переміщення підкладок відносно стрижня відбувається формування багатошарового композита з максимальним вмістом у кожному з прошарків таких елементів, як Cr, Mo, Hf, Ti, C, Ti, C, Hf, W, Ta, сплаву ВТ6, до якого входять Ti, V і Al, і С. Необхідно також враховувати, що границі між прошарками композита будуть мати розмитий характер, що визначається відносно малою товщиною металевих і графітових шайб, косинусоїдальним розподілом розпиленних атомів за напрямками та їх дифузійним характером руху за підвищених тисків робочого газу ( $p_{Ar} = 5$  Па).

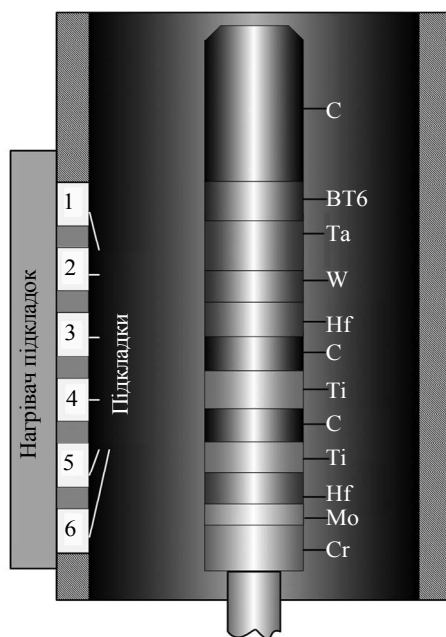


Рис. 1. Схематичне зображення складеного з різних матеріалів розпилювального стрижня, що розміщений в трубі, і підкладок з нагрівачем.

В якості матеріалу підкладок було використано лабораторне скло, поліровані пластини сплаву 12Х18Н10Т, а також свіжі відколи КСІ. Середня товщина покриттів, сформованих на склі та металевих пластинках, становила 3,7 мкм. Дослідження морфології поверхні покриттів і їх елементного та фазового складів проводили за допомогою растрового електронного мікроскопа

Inspect S50-B з використанням EDX-аналізу і просвітлювального електронного мікроскопа ПЕМ-125. Рентгенофазові дослідження проводилися на дифрактометрі ДРОН-4. Мікротвердість покриттів за Вікерсом визначали за допомогою мікротвердоміру МПТ-3 із нормальним навантаженням на індентор 0,196 Н. Похибка вимірювання елементного складу не перевищувала 3 %, а мікротвердості – 4,3–5 %.

## РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОКРИТТІВ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

### Елементний склад покриттів

На основі представлених на рис. 2 залежностей концентрацій хімічних елементів в покриттях від номера підкладки, на яких вони сконденсовані (див. рис. 1), можна зробити наступні висновки:

1. Запропонована технологія дозволяє за рахунок обмеженої кількості експериментів отримувати широкий спектр покриттів з різним елементним складом. Так, концентрація вуглецю в покриттях змінюється від ~ 55 % (ат.) (підкладка 1) до 22 % (ат.) (підкладка 6), водночас залежно від номера підкладки суттєво змінюються концентрації інших металевих складових (див. рис. 2).

2. Використання сплаву ВТ6 як складового стрижня дозволило отримати покриття на підкладках 1, що мають в своєму складі незначну кількість Al (~ 2,6 % (ат.)).

3. Елементні склади покриттів не є еквіатомні. При цьому найбільшу концентрацію в усіх покриттях мають вуглець і титан, що створює передумови до формування карбіду титану. Разом з тим на підкладці 6 покриття мають наближений до еквіатомного склад таких основних хімічних елементів, як Ti, Cr і Hf.

4. Результати EDX-досліджень також вказують на присутність у деяких покриттях незначної концентрації Ag (~ 1,5 % (ат.)), а також V (~ 0,6 % (ат.)) як елемента, що міститься у сплаві ВТ6.

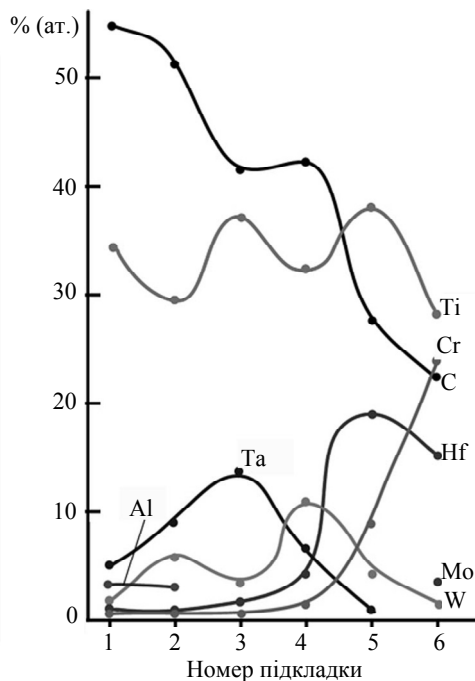


Рис. 2. Залежності концентрацій основних хімічних елементів у покриттях від номера підкладки, на яких вони сконденсовані.

### Фазовий склад та структурно-морфологічні характеристики покриттів

На рис. 3 представлено рентгенівські дифрактограми від покриттів, що сконденсовані на скляні підкладки. Номери рентгенограм співпадають з номерами підкладок. Розрахунки рентгенограм від покриття, сконденсованого на підкладці 1, показали, що його фазовий склад відповідає ГЦК-гратці просторової групи  $Fm\bar{3}m$  з періодом 0,4340 нм. Маючи на увазі елементний склад покриттів, які сконденсовані на підкладці 1, можна стверджувати, що фазовий склад базується на сполуці TiC. Проте визначений період ґратки дещо

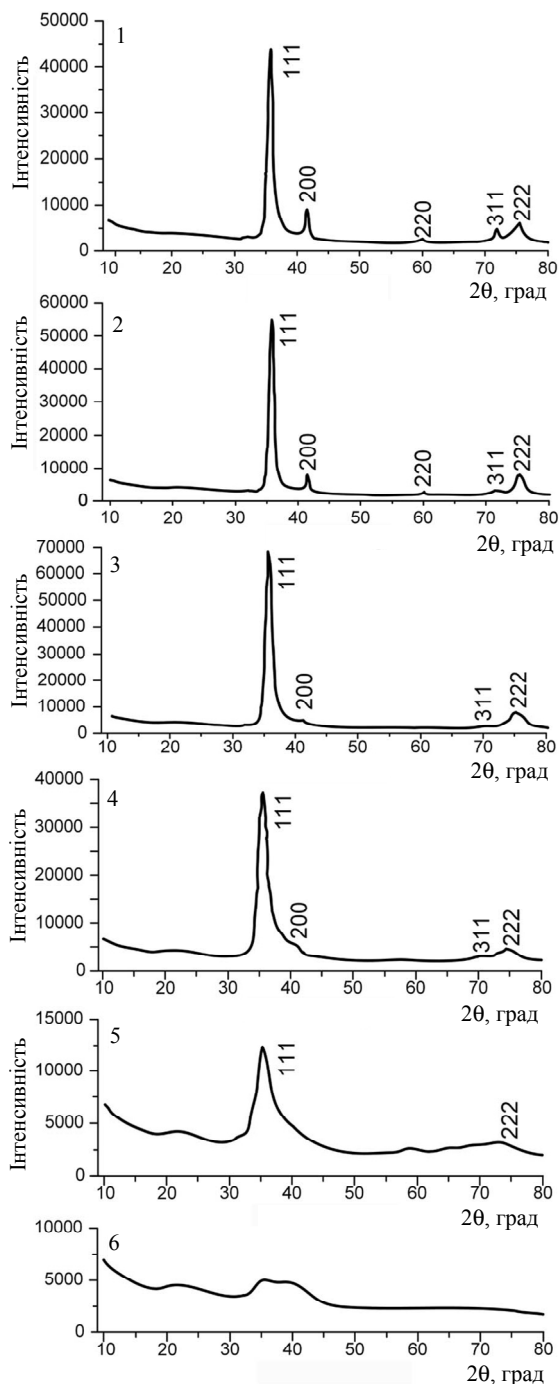


Рис. 3. Результати рентгенофазових досліджень покриттів багатокомпонентних систем на основі W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al і C; номери рентгенограм співпадають з номерами підкладок, на які сконденсовані покриття.

перевищує табличний ( $a = 0,4327$ ), що пояснюється заміщенням Ti у ґратці такими елементами, як Ta, W і Hf (див. рис. 2). Водночас при переході до покриттів, сконденсованих на підкладки 2 і 3, на рентгенівських дифрактограмах залишаються дифракційні максимуми з індексами 111 і 222, що вказує на відповідну добре виражену текстуру росту. Одночасно з цим відбувається

розширення дифракційних максимумів і поступове збільшення періоду ГЦК-решітки до 0,4435 нм, що відповідає процесу структурного розупорядкування в результаті підвищення концентрації таких елементів, як Ta, W і Cr (див. рис. 2 і 3). Логічним завершенням зазначеного процесу є перехід до аморфної фази у покриттях, сконденсованих на підкладці 6, що є наслідком суттєвого підвищення концентрації Cr, Ti і Hf (див. рис. 2). Динаміка процесу аморфізації й відповідні до нього зміни елементних складів вказують на утворення твердих розчинів за умови ослабленої взаємної дифузії різних атомів і, як наслідок, неможливості утворення інтерметалідних сполук або вкрапель кристалічних фаз окремих металів. При цьому однорідно перемішана система атомів в покриттях також унеможливує утворення карбідів окремих металів.

На рис. 4 представлено результати дослідження мікроструктури і фазового стану плівок за допомогою ПЕМ. Номери зображень мікроструктур та відповідних до них електроннограм відповідають номерам підкладок, що схематично зображено на рис. 1. На відміну від попереднього експерименту, під час осадження досить тонких конденсатів (~ 80 нм) на свіжих відколах KCl відповідальний за адгезію прошарок Cr не формувався. Так, в цьому випадку після розміщення підкладки 1 нижче елемента стрижня з хрому, а також після включення розпилювача стрижня та його знегажування протягом 5 хв живлення розпилювача стрижня відключали і підкладки разом з трубою переміщували у положення, яке зафіксоване на рис. 1.

У подальшому знову підключали живлення розпилювача стрижня і наносили покриття протягом 1,5 хв без переміщення підкладок відносно стрижня. При цьому температура підкладок складала ~ 300 °C. Така побудова експерименту дозволяла отримати конденсати з набором елементних складів, що відповідали положенням підкладок відповідно до положення елементів складеного стрижня.

Як і слід було очікувати, на підкладках 1, 2 і 3 відбувається формування полікристалічних конденсатів за наяв-

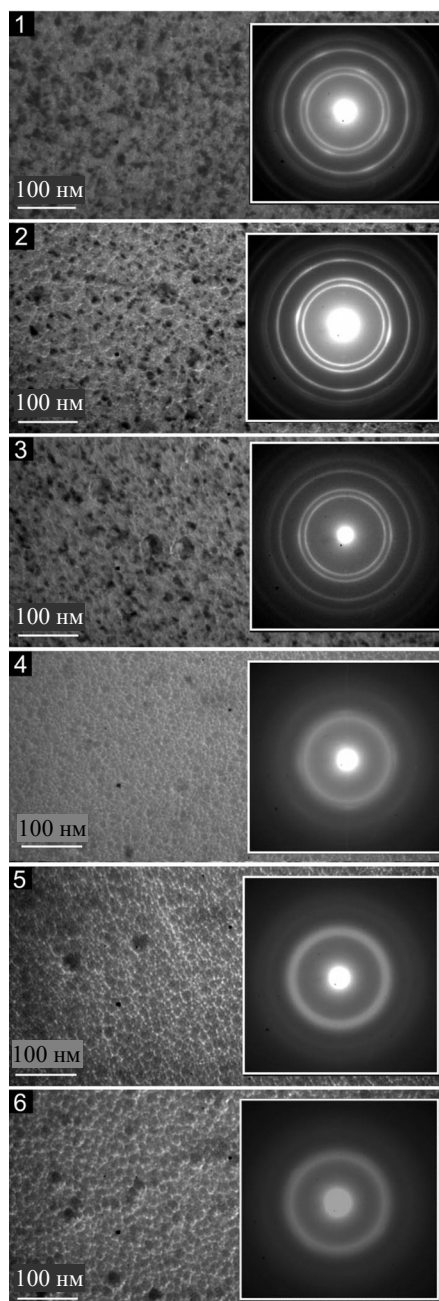


Рис. 4. Зображення мікроструктур і електроннограм, отриманих при ПЕМ-дослідженнях покриттів на основі W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al і C; номери зображень мікроструктур і електроннограм співпадають з номерами підкладок.

ністю ГЦК-фази з близьким до ТіС періодом ґратки ( $a = 0,343$  нм). Максимальні розміри кристалітів склали  $\sim 10\text{--}15$  нм. Найбільш чіткі лінії на електронограмах спостерігали на плівках, що сконденсовані на підкладках під номером 2. Очевидно, це пояснюється наближенням елементного складу до області гомогенності сполуки ТіС. Високі концентрації вуглецю на підкладці 1 і значна кількість Та, W і Hf у конденсатах на підкладках 3 знижують інтенсивність ліній на електронограмах. Проте у плівок, сформованих на підкладках 4, 5 і 6, відбувається поступова аморфізація (див. рис. 4). Таким чином, рентгенофазові дослідження та ПЕМ-дослідження добре корелюють між собою.

За результатами РЕМ-досліджень морфології поверхонь покриттів встановлено, що при максимальному вмісту вуглецю у покриттях, сконденсованих на підкладці 1 і 2, спостерігається формування пористих поверхневих структур, що знижує механічні властивості покриттів. Можна зробити припущення, що формування пористості визначається концентрацією вуглецю, яка перевищує концентрацію, за якою формується гомогенний ТіС. Деякою мірою це підтверджується тим, що в покриттях, сконденсованих на підкладки 3, 4, 5 і 6 зі зниженою ( $< 42\%$  (ат.)) концентрацією вуглецю, пористість відсутня.

### Мікротвердість покриттів

Значення мікротвердості покриттів визначали у середній частині підкладок. Характер залежності мікротвердості від номера підкладок або їх елементного складу представлений на рис. 5. Аналізуючи характер зміни мікротвердості, можна говорити про те, що на її значення впливає як морфологія поверхні або її пористість, так і елементний склад. Незважаючи на мінімальну ( $\sim 22\%$  (ат.)) концентрацію вуглецю у покриттях, що сконденсовані на підкладках 6 і мають у своєму складі переважно Hf, Ti і Cr та малу кількість W і Mo, спостерігається максимальне ( $\sim 21$  ГПа) значення мікротвердості. Враховуючи аморфний стан покриттів з максимальною мікротвердістю, можна стверджувати, що утворюється карбід суміші Hf, Ti, Cr, W і Mo. Нарівні з цим, зниження мікротвердості у покриттях з максимальною ( $\sim 55\%$  (ат.)) концентрацією вуглецю найбільш ймовірно визначається наявністю розвиненої системи пор.

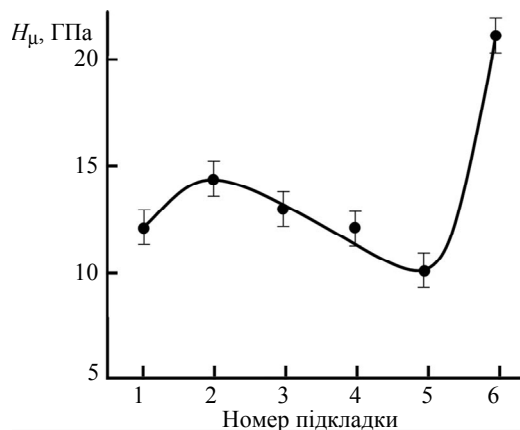


Рис. 5. Залежність мікротвердості покриттів багатоконпонентних систем на основі W, Та, Hf, Ti, Mo, Cr, Al і С від номера підкладки, на яку вони сконденсовані.

### ВИСНОВКИ

Із використанням просвітлювальної та растрової електронної мікроскопії, а також рентгенофазового аналізу і EDX-досліджень встановлено структуру,

фазовий стан і елементний склад покриттів, що одержані при іонному розпиленні стрижня, складеного з шайб із W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, сплаву ВТ6 і С. За умови, коли покриття мають в своєму складі ~ 41–55 % (ат.) вуглецю і 34–37 % (ат.) титану, формується ГЦК-фаза просторової групи *Fm3m* з близькими до сполуки TiC параметрами ґратки. За підвищеної концентрації таких металів, як Ta, Hf, Ti, Cr і Mo, спостерігається процес структурного розупорядкування, який завершується переходом до аморфного стану.

Мікротвердість покриттів визначається як морфологією поверхні або її пористістю, так і елементним складом. За мінімальної концентрації вуглецю (~ 22 ат. %) та наявності у покриттях таких металів, як Hf (~ 16 % (ат.)), Ti (~ 30 % (ат.)) і Cr (~ 24 % (ат.)), а також незначної кількості W і Mo, спостерігається максимальне (~ 21 ГПа) значення мікротвердості. Аморфний стан покриттів із максимальною мікротвердістю вказує на утворення карбиду суміші Hf, Ti, Cr, W і Mo. Найбільш ймовірно, що зниження мікротвердості покриттів з максимальною концентрацією вуглецю (~ 55 % (ат.)) є наслідком розвиненої системи пор.

Yu. O. Kosminska, G. S. Korniyushchenko, Yu. V. Gannych,  
V. I. Perekrestov  
Sumy State University, Sumy, Ukraine  
Obtaining and physical properties of the coatings  
multicomponent systems based on W, Ta, HF, Ti,  
Mo, Cr, Al and C

*A new technological approach is developed that allows fabricating multi-component coatings by ion sputtering of a rod composed of single-component discs of such elements as W, Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, Al and C and coaxially located in a pipe with an inner diameter of 39 mm. At carbon concentration 41–55 at % and titanium concentration 4–37 at % the fcc phase is formed with the lattice parameters close to TiC compound. At the highest concentration of Ta, Hf, Ti, Mo, Cr, and W the transition to an amorphous state occurs with a simultaneous increase in microhardness up to 21 GPa.*

**Keywords:** *multicomponent coatings, carbon, carbides, elemental composition, phase composition.*

1. Li W., Liu P., Liaw P. K. Microstructures and properties of high-entropy alloy films and coatings: a review. *Mater. Res. Lett.* 2018. Vol. 6, no. 4. P. 199–229.
2. Jansson U., Lewin E. Carbon-containing multi-component thin films. *Thin Solid Films.* 2019. Vol. 688. P. 137411.
3. Jansson U., Lewin E. Sputter deposition of transition-metal carbide films – a critical review from a chemical perspective. *Thin Solid Films.* 2013. Vol. 536. P. 1–24.
4. Shinde D., Fritze S., Thuvander M., Malinovskis P., Riekehr L., Jansson U., Stiller K. Elemental distribution in CrNbTaTiW-C high entropy alloy thin films. *Microsc. Microanal.* Vol. 25, no. 2. 2019. P. 1–12.
5. Malinovskis P., Fritze S., Riekehr L., von Fieandt L., Cedervall J., Rehnlund D., Nyholm L., Lewin E., Jansson U. Synthesis and characterization of multicomponent (CrNbTaTiW)C films for increased hardness and corrosion resistance. *Mater. Design.* 2018. Vol. 149. P. 51–62.
6. Fritze S., Malinovskis P., Riekehr L., von Fieandt L., Lewin E., Jansson U. Hard and crack resistant carbon supersaturated refractory nanostructured multicomponent coatings. *Sci. Reports.* 2018. Vol. 8. P. 14508.
7. Braic V., Vladescu A., Balaceanu M., Luculescu C.R., Braic M. Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings. *Surf. Coat. Technol.* 2012. Vol. 211. P. 117–121.
8. Braic V., Balaceanu M., Braic M., Vladescu A., Panseri S., Russo A. Characterization of multi-principal-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C coatings for biomedical applications. *J. Mechan. Behavior Biomed. Mater.* 2012. Vol. 10. P. 197–205.



9. Gorban V.F., Andreyev A.A., Kartmazov G.N., Chikryzhov A.M., Karpets M.V., Dolomanov A.V., Ostroverkh A.A., Kantsyr E.V. Production and mechanical properties of high-entropic carbide based on the TiZrHfVNbTa multicomponent alloy. *J. Superhard Mater.* 2017. Vol. 39. P. 166–171.
10. Fritze S., Koller C.M., von Fieandt L., Malinovskis P., Johansson K., Lewin E., Mayrhofer P.H., Jansson U. Influence of deposition temperature on the phase evolution of HfNbTiVZr high-entropy thin films. *Materials*. 2019. Vol. 12. P. 587 (1–8).
11. Egami T., Guo W., Rack P. D., Nagase T. Irradiation resistance of multicomponent alloys. *Metall. Mater. Transact. A*. 2013. Vol. 45, no. 1. P. 180–183.
12. Uglov V.V., Abadias G., Rovbut A.Y., Zlotski S.V., Saladukhin I.A., Skuratov V.A., Petrovich S. Thermal stability of nanocrystalline (Ti,Zr)<sub>0.54</sub>Al<sub>0.46</sub>N films implanted by He<sup>+</sup> ions. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B: Beam Interact. Mater. Atoms*. 2015. Vol. 354. P. 269–273.
13. Кабулов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП “ВИАМ” ГНЦ РФ по реализации “Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года”. *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33.
14. Космінська Ю.О., Перекрестов В.І., Корнющенко Г.С. Розрахунок розподілу елементного складу багатоконпонентних металевих покриттів на внутрішній поверхні труб малого діаметра. *Металофізика і новітні технології*. 2019. Т. 41, № 6. С. 733–749.
15. Перекрестов В.И., Кравченко С.Н., Косминская Ю.А., Кононенко И.Н. Структура конденсатов системы Ni–Cu, полученных при ионном распылении составных стержней. *Металлофизика и новейшие технологии*. 2011. Т. 33, № 2. С. 203–210.
16. Перекрестов В.И., Кравченко С.Н. Изменение состава остаточных газов в камере в процессе осаждения пленки Ti. *Приборы и техника эксперимента*. 2002. № 3. С. 123–126.

Надійшла до редакції 26.12.19

Після доопрацювання 27.04.20

Прийнята до опублікування 05.05.20