

УДК 621.793:539.61:620.1

А. Д. Погребняк, И. В. Якущенко (г. Сумы)

G. Abadias, P. Chartier (Poitiers, France)

О. В. Бондар (г. Сумы)

В. М. Береснев (г. Харьков)

Y. Takeda (Sakura, Ibaraki, Japan)

О. В. Соболев (г. Харьков)

K. Oyoshi (Sakura, Ibaraki, Japan)

А. А. Андреев (г. Харьков)

Б. А. Мукушев (г. Семипалатинск, Республика Казахстан)

Влияние параметров осаждения нитридов высокоэнтروпийных сплавов (TiZrHfVNb)N на их структуру, состав, механические и трибологические свойства

Методами растровой электронной и атомно-силовой микроскопии, энергодисперсионного анализа, анализа Резерфордского обратного рассеяния ионов, рентгено-дифракционного анализа, измерениями микротвердости и трибологическими испытаниями исследованы нитриды высокоэнтропийных сплавов (Ti–Zr–Hf–V–Nb)N, полученные при помощи вакуумно-дугового испарения катода. Обнаружено влияние параметров осаждения на структуру, морфологию поверхности, распределение элементов, механические и трибологические свойства исследуемых покрытий.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, вакуумно-дуговое испарение катода, фазовый и элементный состав, микротвердость, модуль Юнга, коэффициент трения, фактор износа.

ВВЕДЕНИЕ

Традиционно в качестве защитных покрытий активно используются нитриды переходных металлов, которые были исследованы в многочисленных работах (например, TiN [1–3]), а также многокомпонентные соединения на их основе (Ti–Hf–N(Fe) [4], Ti–Hf–Si–N [5], Zr–Ti–Si–N [6], Ti–Si–B–N [7], [8, 9]). Однако предложенная Yeh J.-W. и другими концепция высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) [10], а позже и их нитридов (например, (AlCrTaTiZr)N [11], (AlCrNbSiTiV)N [12], (AlCrTaTiZr)N [13], (TiVCrZrHf)N [14], (TiVCrZrAl)N [15], (TiZrHfVNb)N [16]), позволила разработать новый тип покрытий, которые обладают стабильной структурой и высокими эксплуатационными характеристиками [17–19].

Высокая энтропия смешивания многокомпонентных систем (количество элементов в которых должно быть ≥ 5 , а их концентрация может составлять от 5 до 35 % (ат.)) стабилизирует образование неупорядоченной фазы, а также в процессе кристаллизации предотвращает образование интерметаллидных фаз.

Из этого следует, что в высокоэнтропийных сплавах, а также нитридах и даже карбидах [20] на их основе, формируется преимущественно одна ста-

© А. Д. ПОГРЕБНЯК, И. В. ЯКУЩЕНКО, G. ABADIAS, P. CHARTIER, О. В. БОНДАР, В. М. БЕРЕСНЕВ,

Y. TAKEDA, О. В. СОБОЛЕВ, K. OYOSHI, А. А. АНДРЕЕВ, Б. А. МУКУШЕВ, 2013

бильная фаза, что способствует повышению их физико-механических характеристик.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Катоды из ВЭС системы Ti–Zr–Hf–V–Nb изготавливали при помощи вакуумно-дуговой плавки в атмосфере высокочистого аргона Ar. Проводили плавку нерасходуемым вольфрамовым электродом в водоохлаждаемую медную посудину. Для достижения однородности состава сплава полученные слитки были неоднократно (6–7 раз) переплавлены.

Получение нитридных покрытий проводили методом вакуумно-дугового испарения катода в установке Булат-6. Параметры осаждения: потенциал смещения на подложке $U_b = -40 - (-200)$ В, ток дуги ≤ 85 А, давление рабочего газа (азота N_2) $p = 0,03 - 0,5$ Па.

При помощи растрового электронного микроскопа с энергодисперсионным анализом фирмы JEOL 7000F (Япония) был исследован элементный состав покрытий, получены изображения поверхности покрытий и их сечений. Также были получены изображения поверхности нитридных образцов в элементном контрасте.

Морфология поверхности покрытий была исследована с использованием атомно-силового микроскопа фирмы “CSM Instruments” (Швейцария).

Анализ элементов по глубине покрытий был осуществлен при помощи метода Резерфордского обратного рассеяния (Reserford back scattering (RBS)) на ионах He^+ с энергией ионов 1,7 MeV (угол рассеяния $\theta = 170^\circ$). Энергетическое разрешение детектора равно 16 кэВ, что позволяет определить наличие всех основных элементов в покрытии.

Исследования структуры и фазового состава нитридных покрытий проводили методом рентгеновской дифракции (X-ray diffraction – XRD) в CuK α -излучении (рентгеновский дифрактометр D8 Advance, фирмы “Bruker”, Германия).

Методом рентгеновской тензометрии с использованием методики многократных наклонных съемок ($\sin^2\psi$ -способ) был исследован уровень остаточных напряжений в покрытии, а также периоды кристаллической решетки, которые соответствуют ненапряженному состоянию в нетекстурированной фракции.

Микротвердость нитридных покрытий измеряли при помощи микротвердометра производства компании “CSM Systems AG” (Швейцария) при нагрузке от 500 мН до 1,5 Н.

Трибологические испытания исследуемых нитридных покрытий были проведены на автоматизированной машине трения High-Temperature Tribometer, фирмы “CSM Instruments”, Швейцария) на воздухе по схеме шарик–диск при температуре $T = 20$ °С. Шарик диаметром $d = 6$ мм, изготовленный из сертифицированного спеченного материала Al_2O_3 , выступал в качестве контртела. Покрытия наносили на диски, изготовленные из стали 45 ($HRC = 55$), диаметром $d = 50$ мм и толщиной $h = 5$ мм. Нагрузка при испытаниях составляла 3,0 Н, а скорость скольжения – 10 см/с. В процессе исследования был проведен анализ продуктов износа, а также контактного участка на контртеле. Для этого были применены микроскопические исследования строений бороздок износа на поверхности исследуемых покрытий, а также изменение пятен износа на шарике. Измерения вертикального сечения бороздок износа были проведены на профилометре в четырех диаметрально и ор-

тогонально противоположных областях, после чего была рассчитано среднее значение глубины бороздки и площади сечения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены параметры осаждения покрытий (TiZrHfVNb)N, а также результаты их элементного анализа, проведенного методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (energy-dispersive X-ray spectroscopy – EDX). Применяли несколько режимов осаждения покрытий: при постоянных ($U_b = -50, -100, -200$ В) значениях потенциала смещения на подложке использовали различные давления рабочего газа в камере. Таким образом, можно отслеживать, как изменяется концентрация элементов в покрытии при использовании различных параметров осаждения, а также как влияют параметры осаждения на морфологию покрытий, микротвердость, модуль Юнга, износ и т. д.

Таблица 1. Параметры осаждения покрытий (TiZrHfVNb)N

Образец	U_b , В	p , Па	Концентрация, %						Параметр решетки, а, нм
			N	Ti	V	Zr	Nb	Hf	
505	110	$5 \cdot 10^{-1}$	49,15	16,63	5,91	8,17	8,88	11,26	0,4405
506	100	$2 \cdot 10^{-1}$	49,05	22,92	5,04	6,84	7,47	8,68	0,4380
507	50	$5 \cdot 10^{-1}$	51,13	25,31	4,72	5,70	6,31	6,84	0,4362
509	100	$3 \cdot 10^{-2}$	44,70	25,31	4,57	7,60	7,99	9,83	0,4376
510	50	$2 \cdot 10^{-1}$	49,11	19,67	5,65	7,68	8,24	9,64	0,4395
512	200	$8 \cdot 10^{-2}$	46,65	17,03	2,79	12,01	12,54	8,99	0,4435
513	40	$8 \cdot 10^{-2}$	–	34,66	8,88	19,53	23,16	13,76	0,3371
514	200	$2 \cdot 10^{-1}$	47,69	16,41	1,93	13,34	13,90	6,72	0,4435
515	200	$3 \cdot 10^{-2}$	36,05	20,13	2,28	17,12	17,50	6,93	0,4433
523	200	$2 \cdot 10^{-1}$	43,44	17,80	1,45	16,39	16,99	3,92	0,4408

На рис. 1 приведены полученные методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) изображения поверхности покрытий (TiZrHfVNb)N (образцы 510 (см. рис. 1, а) и 507 (см. рис. 1, б)) после осаждения. Отчетливо видно, что в процессе осаждения покрытий на их поверхности формируются участки с капельной фракцией размером до нескольких микрометров. Покрытия, полученные при большем давлении азота в рабочей камере, демонстрируют частичное уменьшение капельной фракции. Присутствие капельной фракции характерно для покрытий, получаемых методом вакуумно-дугового осаждения, а уменьшение ее размеров можно объяснить тем, что увеличение давления, а следовательно, и концентрации рабочего газа приводит к увеличению интенсивности и плотности плазмы. Таким образом, нанесение происходит более интенсивно, и соответственно, покрытие уплотняется, при этом снижается количество и размер макровключений на поверхности покрытий.

Исходя из 3D-изображений поверхности покрытий, приведенных на рис. 2, можно оценить шероховатость покрытий. Как видно, данные покрытия имеют четко выраженный рельеф, присутствуют как возвышения, так и впадины. 3D-изображения поверхности свидетельствуют о том, что поверхность не

гладкая, а шероховатая – высота выступов некоторых участков поверхности находится на уровне 0,8–1,2 мкм.

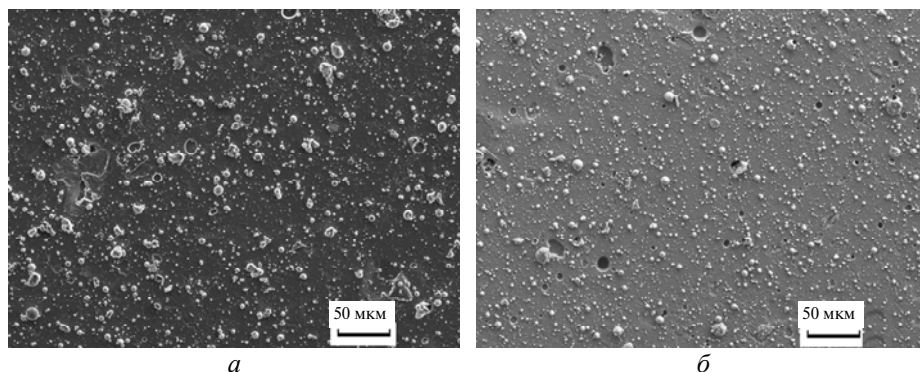


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности покрытий (TiZrHfVNb)N для образцов 510 (а) и 507 (б).

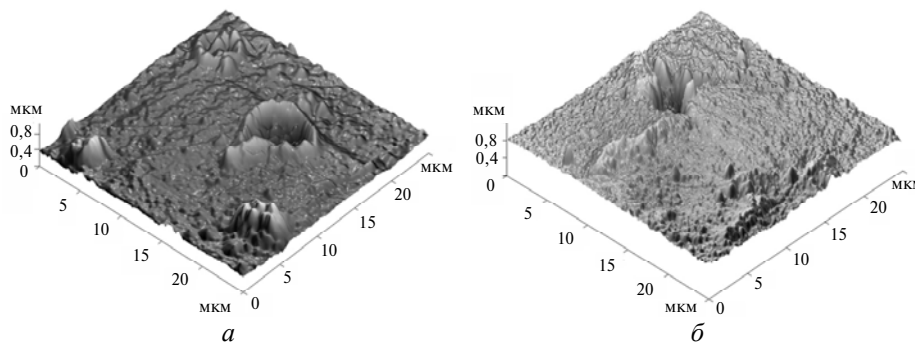


Рис. 2. 3D-изображения участков поверхности покрытия (TiZrHfVNb)N (образец 504 (а) и 508 (б)), полученные при помощи атомно-силовой микроскопии.

На рис. 3 приведено РЭМ-изображение поперечного сечения покрытия, полученное для образца 515. Видна четкая граница между самим покрытием и подложкой без присутствия переходных слоев. В данном случае измеренная толщина покрытий составляет $d = 4,78$ мкм.

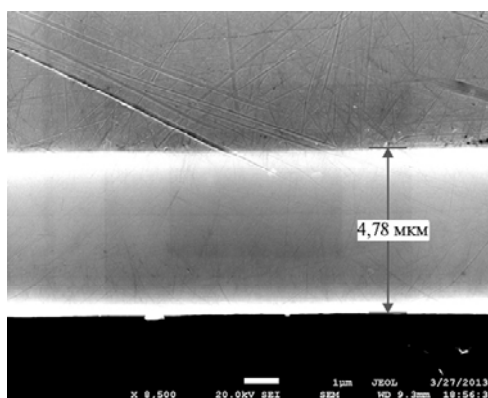


Рис. 3. РЭМ-изображение сечения покрытия (TiZrHfVNb)N.

Структура покрытия плотная, а граница между покрытием и подложкой четко выражена, что предположительно должно влиять на повышение адгезии покрытия и подложки.

При помощи метода EDX были получены спектры элементного состава исследуемого сечения покрытия (TiZrHfVNb)N. В табл. 2 приведена концентрация элементов.

Таблица 2. Элементный состав сечения покрытия (TiZrHfVNb)N

Элемент	Концентрация, % (ат.)
Ti	7,76
V	1,01
Cr	16,24
Fe	52,6
Ni	5,34
Zr	7,75
Nb	6,58
Hf	2,72
Сумма, %	100

Присутствие в спектрах Cr и Fe (16,24 и 52,6 % (ат.) соответственно) объясняется наличием этих элементов в материале подложки.

Результаты рентгенофазового анализа для всех образцов приведены на рис. 4. Рентгенодифракционные спектры сплава TiZrHfVNb (образец 513) демонстрируют сильную текстурированность по оси [110].

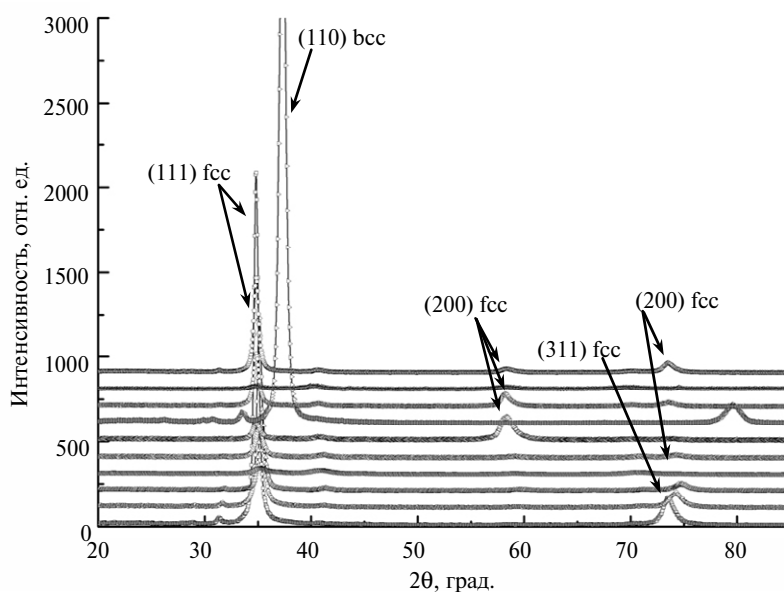


Рис. 4. Рентгенодифракционные спектры покрытия TiZrHfVNb и его нитридов.

Однако, анализируя спектры нитридных покрытий, можно заключить, что в образцах 509, 512, 514, 515 с изменением давления азота N₂ в рабочей камере

ре и потенциала смещения U_b на подложке происходит формирование слабо-выраженной биаксиальной структуры. Об этом свидетельствуют сильные пики по оси [111] и рефлексы [220] от кристаллографической оси [110], изображенные на рентгенодифракционных спектрах. Во всех остальных образцах, естественно, кроме образца 513, происходит текстурирование покрытий по оси [111] с последующим ростом совершенства данной одноосной текстуры. Также преобладающей является гранецентрированная кубическая (ГЦК) кристаллическая решетка.

При определении напряжений в сильно текстурированных материалах можно применять метод кристаллических групп. Он основан на использовании методических приемов, применяемых для определения деформированно-напряженного состояния в монокристаллических объектах, а именно: измерение межплоскостных расстояний различных плоскостей (hkl) производится при определенных углах наклона ψ [21]. На рис. 5 приведена зависимость $a - \sin^2\psi$, (где a – параметр кристаллической решетки, ψ – угол наклона образца при проведении съемки) полученная для высокоэнтропийного сплава TiZrHfVNb, имеющего ОЦК решетку (прямая 1), а также для нитрида этого высокоэнтропийного сплава (TiZrHfVNb)N, имеющего ГЦК решетку (прямые 2 и 3).

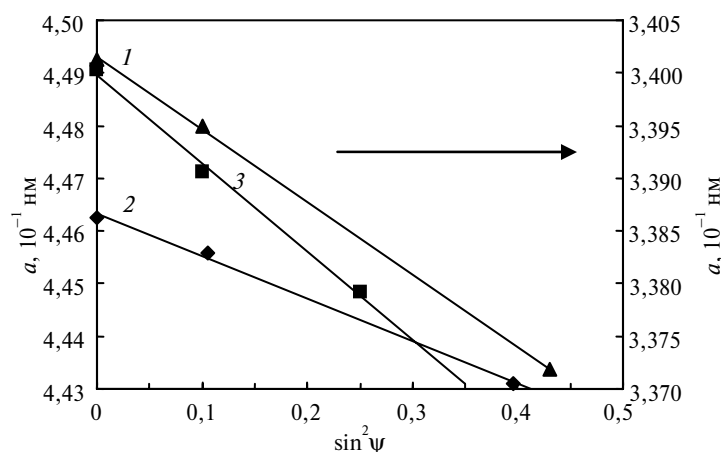


Рис. 5. Зависимости $a - \sin^2\psi$ для оси текстуры [110] покрытия высокоэнтропийного сплава TiVZrNbHf (1), и осей текстуры [111] (2) и [110] (3) нитридного покрытия (TiZrHfVNb)N.

Можно заключить, что в вакуумного-дуговых покрытиях развивается деформация сжатия (величиной не более 2 %), характерная для фаз внедрения, которая вызвана подачей отрицательного напряжения смещения U_b на подложку. Для нитридных покрытий угол наклона прямых различается. Согласно модели Ройса об однородности напряжений, такое различие можно объяснить значительным вкладом ориентированных микронапряжений в напряженно-деформированное состояние.

Для состава ВЭС $Ti_{0,35}V_{0,09}Zr_{0,20}Nb_{0,20}Hf_{0,16}$, исходя из правила Вегарда, был рассчитан период кристаллической решетки $a_{\Sigma} = 0,3372$ нм. Исходя из прямой 1 на рис. 5, и используя линейную теорию упругости, которая позволяет установить связь между параметром кристаллической решетки и коэффициентом Пуассона, можно определить величину ненапряженного сечения $0,425 = 2\nu/(1 + \nu)$, где ν – коэффициент Пуассона. Таким образом, $\nu = 0,27$, а величина упругой деформации сжатия равна $-2,2$ ГПа.

Проведенный анализ деформируемого состояния нитридов ВЭС позволяет заключить, что при увеличении отрицательного напряжения смещения на подложке деформация сжатия увеличивается. Так, для покрытий, полученных при $U_b = -200$ В, деформация сжатия равна $-1,79$ и $-3,7$ % для групп кристаллитов с осью $[111]$ и $[110]$ соответственно. При $U_b = -50$ В данный параметр не превышает -2 %.

Образцы 504, 508 и 511 были также исследованы при помощи метода RBS. В результате обработки спектров [22], изображенных на рис. 6, получены значения концентрации элементов в покрытии. На спектрах четко видны “полочки”, соответствующие составным элементам в покрытии, но визуально довольно тяжело идентифицировать и различить Zr и Nb на спектрах в силу их высокого химического сродства.

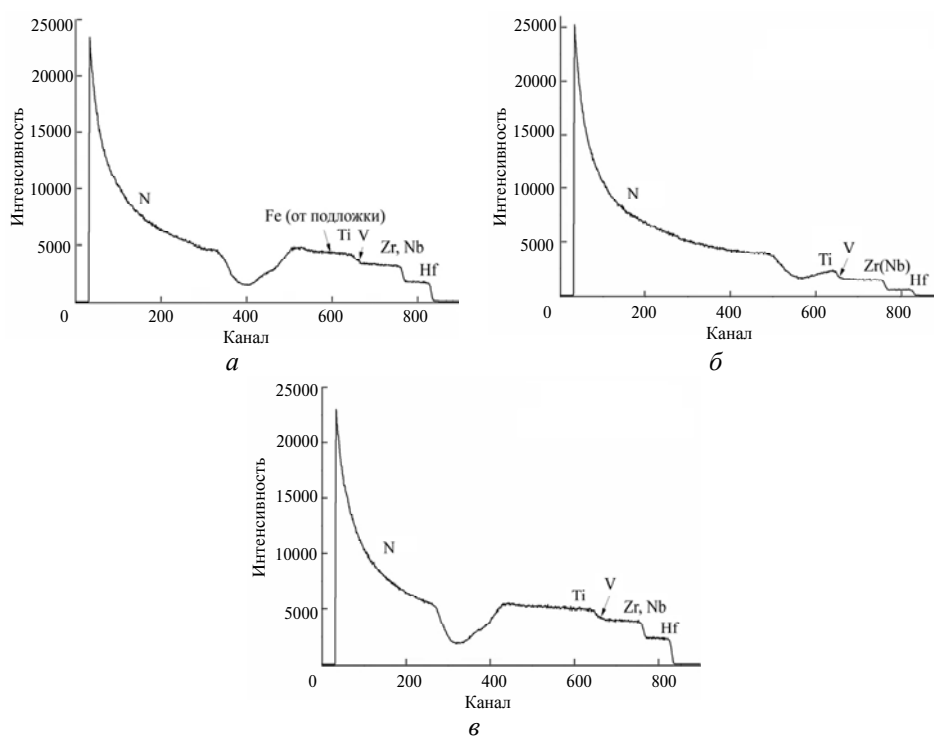


Рис. 6. RBS-спектры от образцов 504 (а), 508 (б), 511 (в).

Исследуемые покрытия (TiZrHfVNb)N демонстрируют высокие значения микротвердости (от 19,34 до 29,94 ГПа) и модуля Юнга (от 281 до 384,1 ГПа). На рис. 7, а, б приведены сравнительные зависимости микротвердости и модуля Юнга от глубины проникновения индентора для образцов 506, 507 и 514.

Как уже упоминалось выше, измерения микротвердости проводили с возрастающей нагрузкой от 500 мН до 1,5 Н. Были определены не только значения микротвердости и модуля Юнга, но и погрешности данных величин, а также погрешности определения величины глубины проникновения.

На рис. 8 приведены значения микротвердости для трех образцов, полученных при различных значениях напряжения смещения на подложке (см. рис. 8, а) и при различных значениях давления рабочего газа N_2 в камере при осаждении покрытий (см. рис. 8, б).

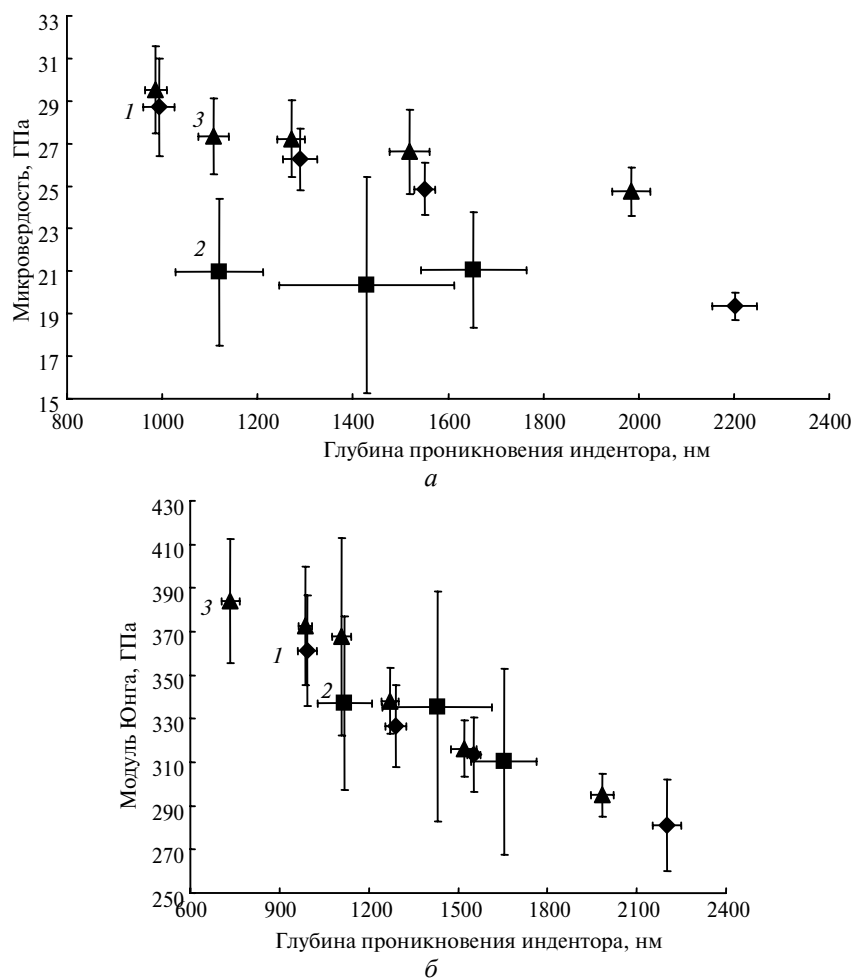


Рис. 7. Микротвердость (а) и модуль Юнга (б) образцов 506 (1), 507 (2), 514 (3).

Образцы 506 и 514 получены при одинаковых ($p = 2 \cdot 10^{-1}$ Па) значениях давления азота N_2 , но при различном отрицательном напряжении смещения на подложке (см. табл. 1). Поэтому, сравнивая между собой значения микротвердости и модуля Юнга для данных образцов, можно узнать, как изменение параметров осаждения (a именно – потенциала смещения) влияет на механические характеристики покрытий.

Из анализа рис. 8, a следует, что повышение потенциала смещения U_b на подложке от -50 до -200 В приводит к увеличению значения микротвердости от 24,79 до 27,56 ГПа (приведены средние значения микротвердости для всех измерений). Для модуля Юнга наблюдается аналогичная тенденция (рис. 9).

Рассматривая зависимость микротвердости от давления азота N_2 в рабочей камере, можно утверждать, что увеличение давления от $2 \cdot 10^{-1}$ до $5 \cdot 10^{-1}$ Па приводит к уменьшению микротвердости покрытия. Однако чтобы говорить об этом более уверенно, необходимо произвести дополнительные измерения микротвердости для покрытий, полученных при одинаковых значениях потенциала смещения, но при различных давлениях N_2 в рабочей камере.

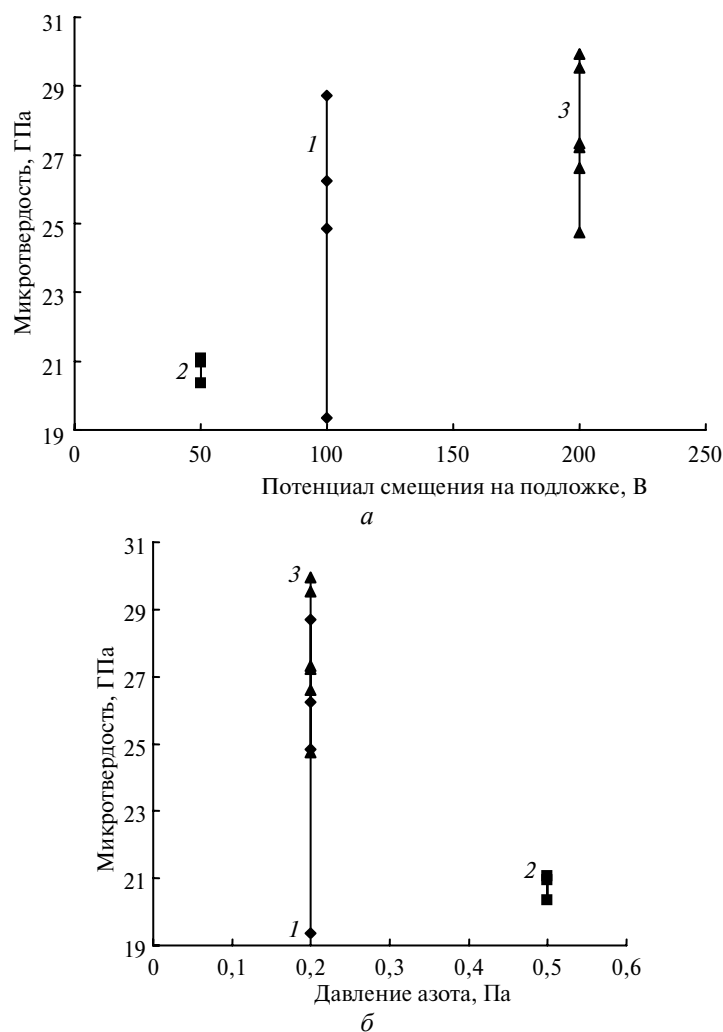


Рис. 8. Зависимость микротвердости покрытий от потенциала смещения на подложке (а) и давления азота в камере (б) при осаждении: образцы 506 (1), 507 (2), 514 (3).

Объяснением увеличения микротвердости покрытий при увеличении отрицательного потенциала на подложке могут служить следующие теоретические выкладки, подтвержденные практическими результатами в [14, 15]. Увеличение напряжения смещения при осаждении нитридных покрытий вызывает не только увеличение числа ионов, бомбардирующих поверхность покрытия, но и увеличивает плотность плазмы. Это, в свою очередь, приводит к увеличению значения сжимающих остаточных напряжений и уменьшению размера зерен формируемого покрытия. Также происходит увеличение точечных дефектов и границ зерен в пленках, что служит своеобразным препятствием для продвижения дислокаций. Таким образом, происходит уплотнение поверхности покрытия, а это приводит к увеличению твердости.

По результатам исследований элементного состава при помощи метода EDX были получены значения концентраций элементов в исследуемых покрытиях. Эти результаты приведены выше (см. табл. 1). Также для наглядности были построены графики и гистограммы (рис. 10), демонстрирующие изменение концентрации элементов в исследуемых покрытиях в зависимости

от параметров осаждения. На графиках, иллюстрирующих изменение концентрации элементов, маркерами показаны значения концентраций для отдельных покрытий, а линиями тренда показано как именно изменяется концентрация.

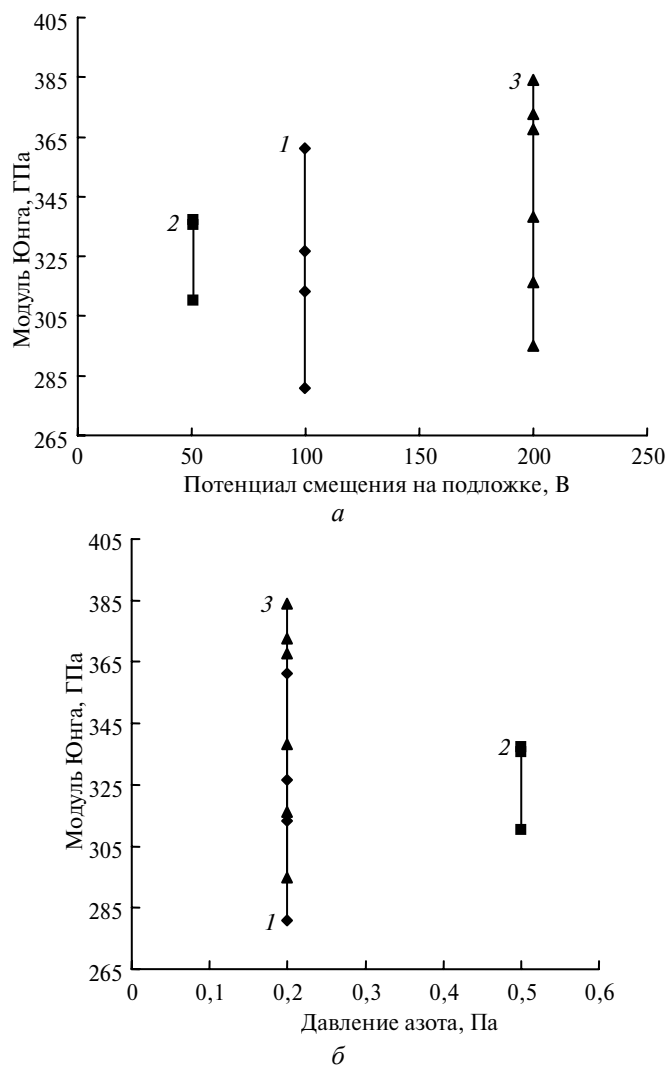


Рис. 9. Зависимость модуля Юнга покрытий от потенциала смещения на подложке (а) и давления азота в камере (б) при осаждении: образцы 506 (1), 507 (2), 514 (3).

Для построения данных зависимостей результаты анализа были разделены на две группы: первая – с постоянным U_b , вторая – с постоянным давлением рабочего газа p . В первой группе данные были разделены на три части (для $U_b = -50, -100, -200$ В), в каждой из которых данные были отсортированы в возрастающем порядке в зависимости от величины давления p . Во второй группе данные были разделены аналогично для трех значений давлений рабочего газа ($p = 0,03, 0,2, 0,5$ Па).

Из анализа данных зависимостей можно сделать следующий вывод: при повышении давления азота в рабочей камере в среднем его концентрация в покрытии возрастает (при $U_b = -50$ и -200 В). Концентрация Ti уменьшается

(при $U_b = -100$ и -200 В) так же, как и концентрация Hf. Примечательно, что во всех случаях концентрации Zr и Nb приблизительно равны между собой.

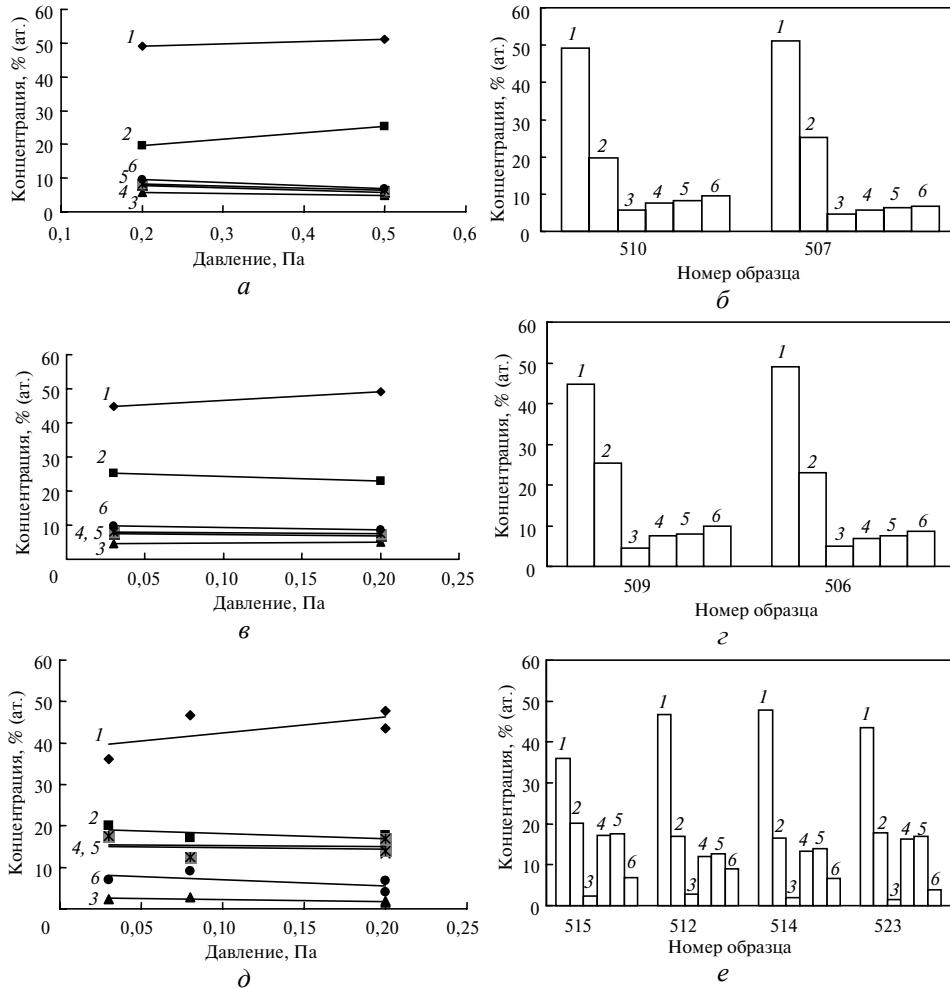


Рис. 10. Изменение концентрации элементов в покрытии (TiZrHfVNb)N в зависимости от давления в камере (графики (а, в, д) и гистограммы (б, з, е)); $U_b = -50$ (а, б), -100 (в, з), -200 (д, е) В; концентрация элементов: N (1), Ti (2), V (3), Zr (4), Nb (5), Hf (6).

Зависимость концентрации элементов от напряжения смещения на подложке следующая. С увеличением U_b при постоянном давлении p происходит уменьшение концентрации азота в покрытии. Это объясняется тем, что он расплывается при бомбардировке растущего нитридного покрытия тяжелыми ионами. Также во всех случаях происходит уменьшение концентрации Ti.

Для образцов 505, 506, 507, 509 и 510 наблюдается интересная зависимость – концентрация элементов в покрытии находится в следующем соотношении: $C_V < C_{Zr} < C_{Nb} < C_{Hf} < C_{Ti} < C_N$.

Как известно, от качества обработки поверхности подложки, на которую наносят покрытие, зависят его физико-механические свойства [3]. Поэтому очень важно при трибологических испытаниях исследовать поверхность подложки (стального диска) после проведения его полировки. На рис. 11 приведена профилограмма поверхности диска перед испытаниями. Как видно, по-

верхность имеет малую шероховатость и ее средняя высота по параметру $Ra \approx 88$ нм.

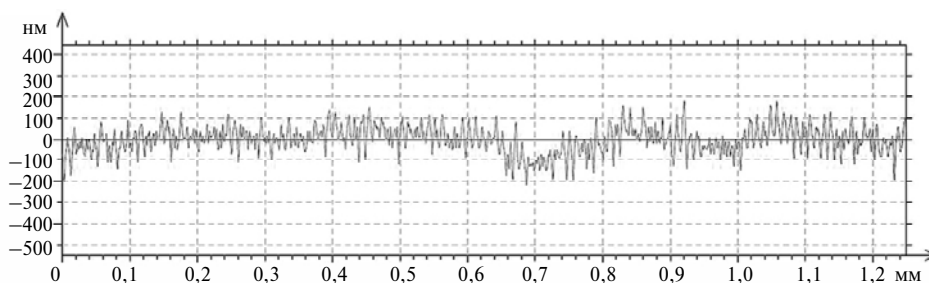


Рис. 11. Профилограмма поверхности стального диска после полировки ($Ra \approx 88$ нм).

После нанесения на поверхность стального диска нитрида ВЭС (TiZrHfVNb)N (толщиной $d = 4,0$ мкм) шероховатость поверхности значительно увеличилась (до $Ra = 360$ нм) (рис. 12). Повышение шероховатости объясняется наличием капельной составляющей плазменного потока на поверхности осаждаемого покрытия.

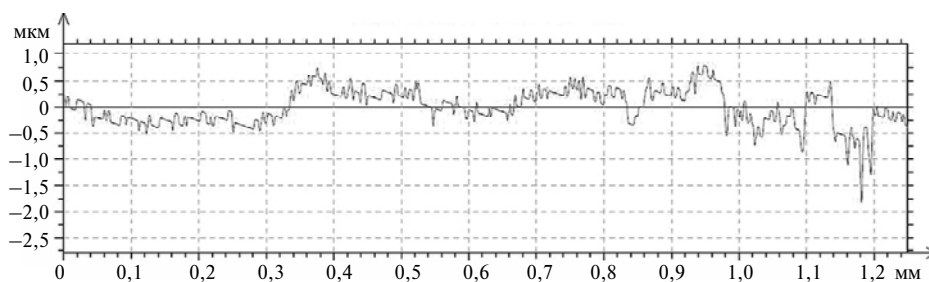


Рис. 12. Профилограмма поверхности покрытия (TiZrHfVNb)N ($Ra \approx 0,36$ мкм).

На рис. 13 приведены результаты трибологических испытаний (график изменения коэффициента трения со временем) исследуемых покрытий (TiZrHfVNb)N, для сравнения приведены данные исследования высокоэнтропийных нитридных покрытий (FeCoNiCuAlCrV)N. В табл. 3 приведены трибологические характеристики данных покрытий стального диска.

Таблица 3. Трибологические характеристики покрытий (TiZrHfVNb)N, (FeCoNiCuAlCrV)N и стали 45

Образец	Коэффициент трения, μ		Фактор износа, $\times 10^{-5}$ $\text{мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{мм}^{-1}$	
	начальный	при испытаниях	контртела	образца
(FeCoNiCuAlCrV)N	0,221	1,030	1,120	0,027
(TiZrHfVNb)N	0,469	1,193	2,401	0,039
Сталь 45	0,204	0,674	0,269	35,36

Как видно из приведенных данных, покрытие (TiZrHfVNb)N обеспечивает значительное повышение износостойкости образца. Это свидетельствует о том, что рассматриваемые нитриды можно использовать в качестве защитных покрытий на деталях машин и рабочих частях режущих деформирующих

инструментов. Если сравнить данные для двух ВЭС, то лучшие результаты демонстрирует покрытие $(\text{FeCoNiCuAlCrV})\text{N}$. Однако покрытия $(\text{TiZrHfVNb})\text{N}$ также имеет отличные защитные свойства.

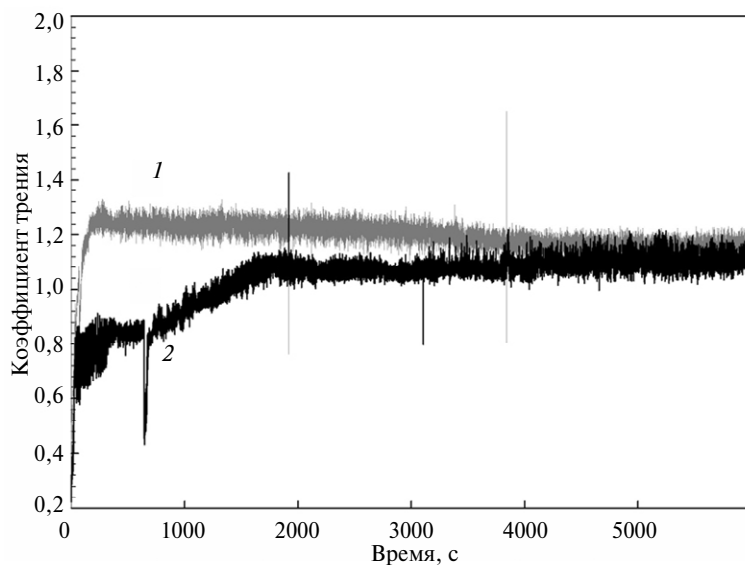


Рис. 13. Результаты трибологических испытаний систем сталь 45 + покрытие $(\text{FeCoNiCuAlCrV})\text{N}$ –контртело (Al_2O_3) (1) и сталь 45 + покрытие $(\text{TiZrHfVNb})\text{N}$ –контртело (Al_2O_3) (2).

Большой интерес для исследования представляют фотоснимки дорожек трения (рис. 14).

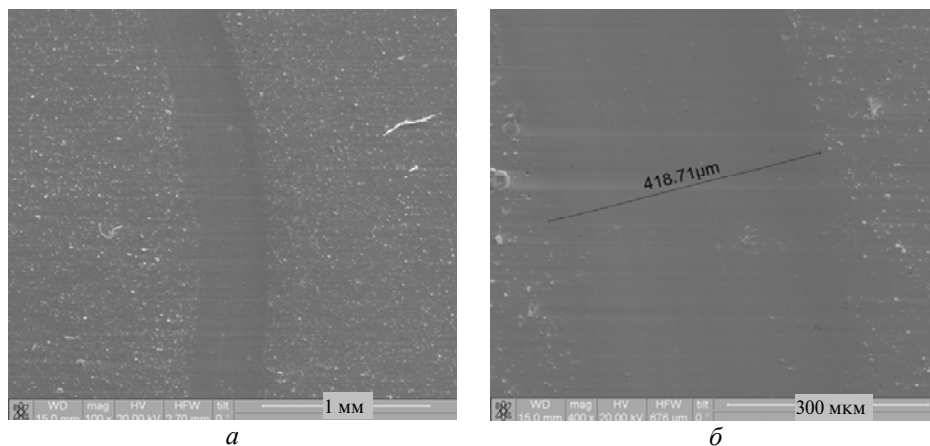


Рис. 14. Фотоснимки поверхности трения: общий вид (а), поверхность–дорожка трения (б).

Анализируя изображения дорожек трения на исследуемом покрытии $(\text{TiZrHfVNb})\text{N}$, можно заключить, что наличие следов царапин, а также формирование частиц износа (рис. 15, а) свидетельствует об абразивном характере изнашивания покрытия [23, 24]. Энергодисперсионный спектр (см. рис. 15, б) свидетельствует о наличии на поверхности исследуемого покрытия окиси алюминия, что связано с переносом материала контртела. Этот

процесс сопровождается значительным увеличением коэффициента трения μ (см. рис. 13, примерно от $\mu = 0,7$ до $\mu = 1,1$) [25, 26]. Имеет место незначительное монотонное возрастание коэффициента трения при увеличении нагрузки. Ширина дорожки трения $\sim 418,71$ мкм.

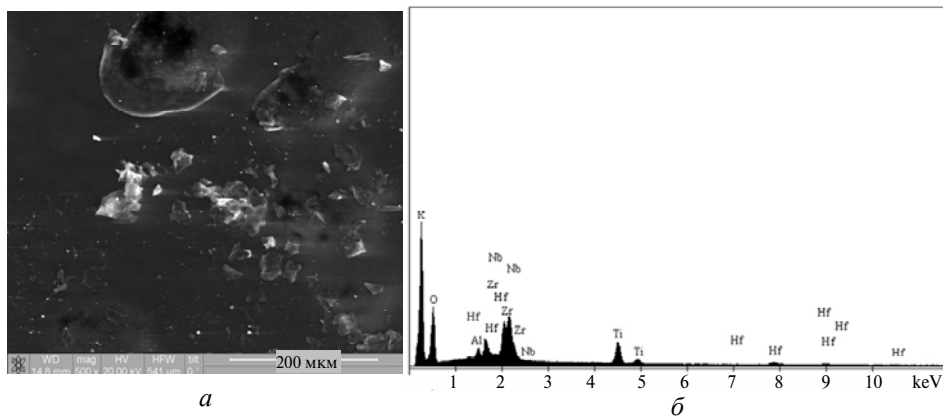


Рис. 15. Микроснимок продуктов износа (а) и энергодисперсионный спектр рассматриваемого участка дорожки трения (б).

ВЫВОДЫ

Повышение отрицательного потенциала на подложке при осаждении покрытий нитридов высокоэнтропийной сплавов (TiZrHfVNb)N приводит к формированию текстуры по оси [111] с последующим ростом совершенства материала. Данные покрытия имеют ГЦК кристаллическую решетку и являются однофазными. Это свидетельствует о высокой энтропии покрытий.

Увеличение потенциала на подложке также приводит к увеличению значения микротвердости покрытий от 24,78 до 27,36 ГПа, а увеличение давления рабочего газа, наоборот, приводит к уменьшению микротвердости.

Изменения параметров осаждения не приводят к значительным изменениям элементного соотношения в покрытии. Однако прослеживаются некоторые закономерности – увеличение давления приводит к увеличению концентрации азота и уменьшению концентрации в покрытии Ti и Hf, а увеличение потенциала на подложке приводит к уменьшению концентрации в покрытии N и Ti.

Результаты трибологических испытаний свидетельствуют о том, что после нанесения исследуемых нитридных покрытий значительно повышается износостойкость образца в сравнении с образцом из стали 45. Это говорит о высоком качестве защитных покрытий (TiZrHfVNb)N.

Изменением параметров осаждения нитридов высокоэнтропийных сплавов (TiZrHfVNb)N можно задавать структуру и влиять на физико-механические свойства исследуемых покрытий.

Работа была выполнена в рамках бюджетных тематик № 0112U001382 “Разработка основ формирования сверхтвердых наноструктурных многокомпонентных покрытий с высокими физико-механическими свойствами” и № 0113U000137 “Физические принципы плазменной технологии для комплексной обработки многокомпонентных материалов и покрытий”.

Методами растрової електронної та атомно-силової мікроскопії, енергодисперсійного аналізу, аналізу Резерфордівського оберненого розсіювання іонів, рентге-

но-дифракційного аналізу, вимірюванням мікротвердості та трибологічними випробуваннями досліджено нітриди високоентропійних сплавів (TiZrHfVNb)N, отримані за допомогою вакуумно-дугового випарування катоду. Виявлено вплив параметрів осадження на структуру, морфологію поверхні, розподіл елементів, механічні та трибологічні властивості досліджуваних покриттів.

Ключові слова: високоентропійні сплави, вакуумно-дугове випарування катода, фазовий і елементний склад, мікротвердість, модуль Юнга, коефіцієнт тертя, фактор зношення.

Nitrides of high-entropy alloys (Ti–Zr–Hf–V–Nb)N, which were obtained by cathode vacuum-arc evaporation, were investigated using methods of scanning electronic and atomic force microscopy, energy-dispersive analysis, analysis of Rutherford ions backscattering, X-ray diffraction analysis, by measuring of microhardness and tribological tests. Influence of deposition parameters on structure, surface morphology, elements distribution, mechanical and tribological properties of investigated coatings was found.

Keywords: high-entropy alloys, vacuum-arc cathode evaporation, phase and element compositions, microhardness, Young modulus, friction coefficient, wear factor.

1. Погребняк А. Д., Кравченко Ю. А. Модификация механических свойств покрытий TiN/Al₂O₃ и TiN/Cr/Al₂O₃ при помощи низкоэнергетических сильнооточных электронных пучков // Сверхтв. материалы. – 2013. – № 2. – С. 56–64.
2. Musil J. Hard nanocomposite coatings: Thermal stability, oxidation resistance and toughness // Surf. Coat. Tech. – 2012. – 207. – P. 50–65.
3. Погребняк А. Д., Шпак А. П., Азаренков Н. А., Береснев В. М. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозитных покрытий // УФН. – 2009. – 179, № 1. – С. 35–63.
4. Pogrebnyak A. D., Ponomarev A. G., Kolesnikov D. A. et al. Effect of mass transfer and segregation on the formation of superhard nanostructured Ti-Hf-N(Fe) coatings // Techn. Phys. Lett. – 2012. – 38, N 7. – P. 623–626.
5. Pogrebnyak A. D., Beresnev V. M., Demianenko A. A. et al. Adhesive strength, superhardness, and the phase and elemental compositions of nanostructured coatings based on Ti-Hf-Si-N // Phys. Solid State. – 2012. – 54, N 9. – P. 1882–1890.
6. Pogrebnyak A. D., Shpak A. P., Beresnev V. M. et al. Effect of thermal annealing in vacuum and air on nanograin sizes in hard and superhard coatings Zr-Ti-Si-N // J. Nanosci. Nanotechnol. – 2012. – 12, N 12. – P. 9213–9219.
7. Борисов Д. П., Мошков Д. Ю., Овчинников С. В. et al. Нанокompозитные и наноструктурные сверхтвердые покрытия системы Ti-Si-B-N // Известия вузов. Физика. – 2007. – 50, № 10. – С. 13–23.
8. Pogrebnyak A. D., Sobol O. V., Beresnev V. M. et al. Phase composition, thermal stability, physical and mechanical properties of superhard on base Zr-Ti-Si-N nanocomposite coatings // Nanostructured materials and Nanotechnology IV: Ceramic Eng. Sci. Proc. – 2010. – 31, N 7. – P. 127–138.
9. Veprek S., Veprek-Heijman M.G.J. Limits to the preparation of superhard nanocomposites: Impurities, deposition and annealing temperature // Thin Solid Films. – 2012. – 522. – P. 274–282.
10. Yeh J.-W., Chen Y.-L., Lin S.-J., Chen S.-K. High-entropy alloys – a new era of exploitation // Mater. Sci. Forum. – 2007. – 560. – P. 1–9.
11. Lai C.-H., Tsai M.-H., Lin S.-J., Yeh J.-W. Influence of substrate temperature on structure and mechanical, properties of multi-element (AlCrTaTiZr)N coatings // Surf. Coat. Technol. – 2007. – 201. – P. 6993–6998.
12. Huang P. K., Yeh J. W. Effects of nitrogen content on structure and mechanical properties of multi-element (AlCrNbSiTiV)N coating // Ibid. – 2009. – 203. – P. 1891–1896.
13. Chang Sh.-Y., Chen D.-Sh. 10-nm-thick quinary (AlCrTaTiZr)N film as effective diffusion barrier for Cu interconnects at 900°C // Appl. Phys. Lett. – 2009. – 94, art. 231909.
14. Liang S.-Ch., Chang Z.-Ch., Tsai D.-Ch. et al. Effects of substrate temperature on the structure and mechanical properties of (TiVCrZrHf)N coatings // Appl. Surface Sci. – 2011. – 257. – P. 7709–7713.

15. Chang Z.-Ch., Liang Sh.-Ch., Han Sh. Effect of microstructure on the nanomechanical properties of TiVCrZrAl nitride films deposited by magnetron sputtering // Nuclear Instrum. Methods in Phys. Res. B. – 2011. – **269**. – P. 1973–1976.
16. Краузе-Рейхберг Р., Погребняк А. Д., Борисюк В. Н. и др. Анализ локальных областей вблизи интерфейсов в наноструктурных многокомпонентных покрытиях (Ti-Zr-Hf-V-Nb)N, полученных с помощью осаждения из дуги испаряющегося катода // ФММ. – 2013. – **114**, № 8. – С. 731–740.
17. Mishra Aj.K., Samal S., Biswas Kr. Solidification behaviour of Ti-Cu-Fe-Co-Ni high entropy alloys // Trans. Indian Inst. Metals. – 2012. – **65**, N 6. – P. 725–730.
18. Tsai Ch.-W., Lai S.-W., Cheng K.-H. et al. Strong amorphization of high-entropy AlBCrSiTi nitride film // Thin Solid Films. – 2012. – **520**, N 7. – P. 2613–2618.
19. 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.
20. Braic V., Balaceanu M., Braic M.A. Vladescu A. et al. Characterization of multi-principal-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C coatings for biomedical applications // J. Mech. Behavior Biomed. Mater. – 2012. – **10**. – P. 197–205.
21. Genzel C., Reinmers W. A study of X-ray residual stress gradient analysis in thin layers with strong fibre texture // Phys. Stat. Solidi: A-Applied Research. – 1998. – **166**. – P. 751–762.
22. SIMNRA Home Page. – www.simnra.com
23. Khomenko A. V., Prodanov N. V. Molecular dynamics simulations of ultrathin water film confined between flat diamond plates // Condensed Matter. – 2008. – **11**, N 4(56). – P. 615–626.
24. Khomenko A. V. Noise influence on solid-liquid transition of ultrathin lubricant film // Phys. Lett. A. – 2004. – **329**, N 1–2. – P. 140–147.
25. Koltunowicz T. N., Zukowski P. V., Fedotova V. V. et al. The features of real part of admittance in the nanocomposites $(\text{Fe}_{45}\text{Co}_{45}\text{Zr}_{10})(\text{Al}_2\text{O}_3)_{100-x}$ manufactured by the ion-beam sputtering technique with Ar ions // Acta Physica Polonica A. – 2011. – **120**, N 1. – P. 35–38.
26. Larkin A. V., Fedotov A. K., Fedotova J. A. et al. Temperature and frequency dependences of impedance real part in the FeCoZr-doped PZT nanogranular composites // Mater. Sci.-Poland. – 2012. – **30**, N 2. – P. 75–81.

Сумский государственный ун-т

Поступила 05.07.13

Institut P^o, Université de Poitiers-CNRS-ENSMA

Харьковский национальный ун-т им. В. Н. Каразина

National Institute for Material Science (NIMS)

Национальный технический ун-т “Харьковский политехнический ин-т”

Национальный научный центр “Харьковский физико-технический ин-т”

Семипалатинский государственный ун-т им. Шакарима