

В.И. Кубич¹, С.А.Гученко², В.М.Юров², О.Н.Завацкая²

¹Запорожский национальный технический университет г. Запорожье, Украина, schmirung@gmail.com. ²Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан, guchen@mail.ru

О коэффициенте трения высокоэнтропийных семиатомных сплавов

Введение. На сегодняшний день многие металловеды посвятили свои силы новому классу металлических систем - высокоэнтропийных сплавов (ВЭСов) [1]. За пятнадцать лет достигнуты многие результаты и в синтезе ВЭСов и в их всестороннем исследовании. Мы отметим лишь некоторые обзоры и диссертации, где изложены основные публикации [2-8].

В настоящей работе мы изложим свои результаты по трению семиатомных высокоэнтропийных сплавов и покрытий.

Методика синтеза и исследований Для синтеза использовались микропорошки из представленных ниже составов:

1. Fe-Co-Cr-Ni-Ta-Ti-Zr; 2. Fe-Co-Cr-Ni-Ta-Ti-Mo; 3. Fe-Co-Cr-Ni-Ta-Ti-W; 4. Fe-Co-Cr-Ni-Ta-Ti-Al; 5. Fe-Co-Cr-Ni-Ta-Ti-Cu.

Для приготовления таблеток брались микропорошки соответствующих металлов и смешивались в эквиатомных пропорциях. Затем приготовленная смесь порошков помещалась в мелющий стакан планетарной шаровой мельницы изготовленный из карбида вольфрама и добавлялись мелющие тела (шары диаметром 5-10мм) также изготовленные из карбида вольфрама, масса которых была равна 10-ти массам смеси порошков. После стакан наполняли бензином «Галоша», закрывали крышку и включали планетарную шаровую мельницу (скорость вращения составляла 500 об/мин., время работы 5 ч.).

Полученные таким образом гомогенизированные составы затем сушились в вакууме и при помощи пресс-формы (давление 20 т) прессовались в плоские диски диаметром 12 мм и толщиной в 3 мм (рис. 1).

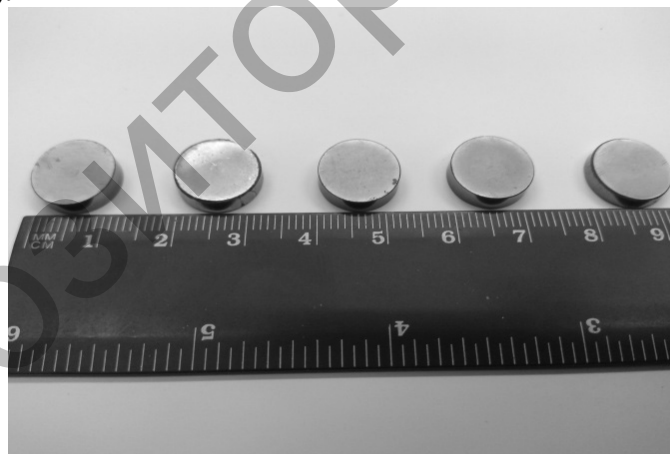


Рисунок 1 – Синтезированные диски ВЭСов

Исследование фазового состава и структурных параметров образцов проводилось на дифрактометре XRD-6000 на $\text{CuK}\alpha$ -излучении. В результате были обнаружены две фазы: ОЦК+ГЦК. Экспериментальная установка для определения коэффициентов трения описана нами в работе [9].

Результаты эксперимента. Полученные результаты представлены в табл. 1. Самый меньший коэффициент трения в Fe-Co-Cr-Ni-Ti-Cu, скорее всего из-за меди, которая по данным на дифрактометре не входит в кристаллическую решетку.

Таблица 1 - Коэффициенты трения ВЭСов по меди и алюминию

покрытие	по меди	по алюминию
Fe-Co-Cr-Ni-Ti-Cu	0,136	0,141
Fe-Co-Cr-Ni-Ti-W	0,220	0,152
Fe-Co-Cr-Ni-Ti-Zr	0,240	0,191
Fe-Co-Cr-Ni-Ti-Mo	0,268	0,256
Fe-Co-Cr-Ni-Ti-Al	0,350	0,302

Необходимо отметить [3], что представленные ВЭСы обладают сравнительно меньшим коэффициентом трения по сравнению с покрытиями на основе высокоэнтропийных сплавов, например: 0,76 для (Al-Cr-Ta-Ti-Zr)N покрытия, 0,96 – (Ti-Zr-Nb-Hf-Ta)N, 0,8 – (Al-Cr-Mo-Ta-Ti-Zr)N.

Обсуждение результатов

В работе [10] в рамках термодинамического подхода для коэффициента сухого трения нами получена следующая формула:

$$k_{\text{дс}} = \tilde{N} \cdot \dot{\Theta} \cdot \frac{A}{\Delta G^0} \cdot \bar{N}, \quad (1)$$

где A – работа (энергия) разрушения, T – температура, ΔG^0 – энергия Гиббса, \bar{N} – среднее число элементарных носителей разрушения (пропорциональное числу дефектов), C – постоянная. Поскольку, как известно,

$$G^0 = H - TS + PV, \quad (2)$$

где H – энтальпия; T – температура; S – энтропия; V – объем.

Изменение энергии Гиббса в общем случае равно:

$$\Delta G^0 = \Delta H - T\Delta S + P\Delta V + V\Delta P. \quad (3)$$

Из уравнения 2 следует, что возможность самопроизвольного протекания химических реакций зависит от соотношения величин ΔH и $T\Delta S$ [11].

Общая энтропия смешения складывается из четырех составляющих: конфигурационная, $S_{\text{конф}}$, колебательная, S_v , магнитная, S_m , электронная, S_e [11].

Следовательно, энтропия смешения:

$$\Delta S_{\text{смеш}} = \Delta S_{\text{конф}} + \Delta S_v + \Delta S_m + \Delta S_e. \quad (4)$$

По мнению автора работы [1], для случая многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов состоящих из 5 и более элементов конфигурационная энтропия смешения доминирует над тремя другими составляющими. Таким образом, увеличение количества элементов должно снижать свободную энергию из-за роста вклада энтропии смешения.

Расчетные формулы параметров представлены в работе [6]:

- энтропия смешения:

$$\Delta S_{\text{смеш}} = -R \sum c_i \ln c_i, \quad (5)$$

где R – универсальная газовая постоянная, c_i – содержание (ат. %) i -того элемента в сплаве;

– энтальпия смешения:

$$\Delta H_{\text{смеш}} = \sum 4\Omega_{ij}c_i c_j, \quad (6)$$

Но в работе [6] не учитывается параметр ΔP из уравнения (3), который для ВЭСов играет значительную роль [12]. Тогда из (1) мы имеем следующую зависимость коэффициента трения от давления:

$$k_{\text{од}} = \frac{a}{b + c\Delta P}, \tag{7}$$

где a, b, c – постоянные.

Из (7) следует, что коэффициент трения увеличивается с уменьшением давления. Это приводит к нежелательным эффектам в условиях космического вакуума.

Зависимость (1) должна наблюдаться и от концентрации числа электронов \bar{N} : $k \sim \bar{N}$. Такой зависимости нами не обнаружено, но можно поступить по иному. Исследования показали [2], что дополнительная добавка в высокоэнтропийный сплав количества атомов какого-либо базового элемента будет оказывать влияние на параметр решетки и соответственно на такие характеристики, как модуль упругости и твердость (и электрические характеристики). В табл. 2 представлены результаты дополнительного легирования эквиатомного сплава VNbTaCrMoW с ОЦК решеткой различными базовыми элементами на характеристики контактного модуля упругости (E_r) и твердости (H) [2].

Представленные данные наглядно демонстрируют, что снижение расчетного атомного радиуса сопровождается увеличением контактного модуля упругости и твердости независимо от модуля упругости атомов вводимого дополнительно элемента.

Таблица 2 - Соотношение расчетной величины усредненного атомного радиуса с контактным модулем упругости и твердостью в высокоэнтропийных сплавах [2]

Состав	Расчетный атомный радиус, нм	E_r , ГПа	H , ГПа
VNb ₂ TaCrMoW	0,1370	111	6,1
VNbTaCrMo ₂ W	0,1360	126	7,2
VNbTaCrMoW	0,1361	127	7,2
NbCrMoV ₂ TaW	0,1358	131	8,4
NbCr ₂ MoV ₂ TaW	0,1344	134	9,0
VNbTaCr ₂ MoW	0,1341	155	10,5
NbCr ₂ MoVTaW	0,1331	167	13,0

Из полученной нами формулы (1) следует, что коэффициент сухого трения линейно зависит от работы разрушения контактов (шероховатостей).

Работа A (Дж), затрачиваемая на разрушения контактов пропорциональна вновь образованной поверхности частиц разрушенного продукта:

$$\dot{A} = \gamma \Delta S = K_R D^2, \tag{8}$$

где γ - временное сопротивление сжатию ($H \cdot m / m^2$), ΔS – площадь вновь образованной поверхности (m^2), K_R – коэффициент пропорциональности ($H \cdot m / m^2$), D –размер контакта (m).

Уравнение (8) соответствует гипотезе Риттингера (1867 г.) [13]. Если при разрушении контакта кубической формы энергия затрачивается в основном на деформацию объема, то в этом случае производимая работа прямо пропорциональна изменению его первоначального объема и определяется по формуле Кирпичева – Кика [13]:

$$A = K \Delta V = K_K D^3, \tag{9}$$

где K и K_K – коэффициенты пропорциональности ($H \cdot m / m^3$), ΔV – объем (m^3).

П.А. Ребиндер (1941 г.) объединил обе гипотезы и в этом случае полная работа разрушения равна [13]:

$$A = K_R D^2 + K_K D^3. \quad (10)$$

По гипотезе Бонда (1950 г.) работа разрушения пропорциональна среднему геометрическому между объемом и площадью поверхности контакта [13]:

$$A = K_B \sqrt{D^2 D^3} = K_B D^{2.5}. \quad (11)$$

Все формулы (9) – (11) различаются коэффициентами пропорциональности и показателями степени диаметра контакта. Этот показатель связан с размерностью поверхности контакта, которая в современном понимании имеет фрактальную природу. Все формулы показывают, что коэффициент трения $k_{тр}$ пропорционален работе A в формуле (1), то есть пропорционален твердости. В качестве примера, данные представлены в табл. 3.

Из данных, представленных в табл. 3, видно, что нанесение (Ti-Hf-Xr-V-Nb)N нитридного покрытия на сталь 45 приводит к повышению коэффициент трения от 0,469 до 1,19 [3].

В формуле (1) коэффициент трения $k_{тр}$ содержит зависимость от температуры.

Таблица 3 – Трибологические характеристики испытываемых систем [3].

Образец	Коэффициент трения, $k_{тр}$		Фактор износа $\text{мм}^3 \text{ХН}^{-1} \text{ХММ}^{-1}$	
	начальный	при испытаниях	контргела ($\times 10^{-5}$)	образца ($\times 10^{-5}$)
Покрyтие (Ti-Hf-Xr-V-Nb)N	0,469	1,19	2,401	0,039
Сталь 45	0,204	0,67	0,269	35,36

Мы приведем формулу из работы [14], которая, подобна формуле Крагельского И.В.:

$$k_{\text{од}} = \tilde{N}_1 \dot{O}_a^{-A_0 C_v} + 2T_{\text{max}}^{-1} \frac{dT}{dx} + C_2, \quad (12)$$

где C_v – теплоемкость.

Формула (12) содержит 5 неизвестных параметров и она мало пригодна при интерпретации экспериментальных данных. Нашу формулу (1) можно переписать в виде, используя формулу Булаха А.Г. ($G^0 = a + bT + cT^2$) [15]:

$$k_{\text{од}} = \tilde{N} \cdot \frac{T}{a + bT + cT^2}. \quad (13)$$

Формула (13) описывает всю область температурной зависимости коэффициента трения: при $A \gg bT + cT^2$ – линейная; $bT \gg a + cT^2$ – постоянная; $cT^2 \gg a + bT$ гиперболически убывающая. В формуле (1) энергия Гиббса $G^0 = \sigma S$, где σ – поверхностное натяжение, S – площадь поверхности, то есть коэффициент трения будет уменьшаться с увеличением поверхностного натяжения. Для сравнения приведем коэффициенты трения для одноименных пар материалов [10].

Таблица 4 - Коэффициенты трения для одноименных пар материалов

Комбинации материалов		Коэффициент трения
Алюминий	Алюминий	(1,05-1,35)
Медь	Медь	1,0
Сталь	Сталь	0,8
Железо	Железо	1,0
Кадмий	Кадмий	0,5
Хром	Хром	0,41
Магний	Магний	0,6
Никель	Никель	(0,7-1,1)
Платина	Платина	1,2
Серебро	Серебро	1,4
Цинк	Цинк	0,6

Из табл. 1 и 4 видно, что трение наших ВЭСов значительно уступает трению одноименных пар материалов из табл. 4. Для сравнения, никелевый суперсплав 718 обладает коэффициентом трения $\sim 0,79$.

Заключение. К выводу можно отнести, что нами получено уравнение (1), которое показывает нелинейную зависимость коэффициента трения от энергии Гиббса G^0 , от температуры T , от концентрации числа электронов \bar{N} и которое позволяет прогнозировать формирование высокоэнтропийных сплавов.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РК. Гранты №0118РК000063 и №Ф.0781.

Литературы:

1. Yeh J.W., Chen Y.L., Lin S.J. High-entropy alloys – a new era of exploitation // Materials Science Forum. 2007. Vol. 560. – P. 1-9.
2. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П. Новый класс материалов – высокоэнтропийные сплавы и покрытия // Вестник ТГУ. 2013. т.18. вып.4. – С. 1938-1940.
3. Багдасарян А.А. Структурно-фазовое состояние и физико-механические свойства нитридных покрытий на основе Ti, Hf, Zr, V и Nb. Дисс. канд. физ.-мат. наук. Сумы. 2014. – 140 с.
4. Погребняк А.Д., Багдасарян А.А., Якушенко И.В., Береснев В.М. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе // Успехи химии. 2014. Т. 83(11). – С. 1027-1061.
5. Ивченко М.В. Структура, фазовые превращения и свойства высокоэнтропийных эквивалентных металлических сплавов на основе AlCrFeCoNiCu // Дисс. канд. физ.-мат. наук. Екатеринбург. 2015.- 167 с.
6. Шайсултанов Д.Г. Структура и механические свойства высокоэнтропийных сплавов системы CoCrFeNiX (X=Mn, V, Mn и V, Al и Cu). - Дисс. канд. тех. наук, Белгород, 2015. – 142 с.
7. Новиков В.Ю. Структура и физико-механические свойства однослойных и многослойных вакуумно-дуговых наноструктурных нитридных покрытий на основе систем TiAlSi, TiAlSiY и TiAlCrY. Диссер. кандидат. тех. наук. Белгород. 2019. – 134 с.
8. Юрченко Н.Ю. Разработка и исследование высокоэнтропийных сплавов с высокой удельной прочностью на основе системы Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr. Диссер. кандидат. тех. наук. Белгород. 2019. - 187 с/
9. Колесников В.А., Байсагов Я.Ж., Юров В.М. Информационно-измерительный прибор для определения коэффициента трения скольжения // Фундаментальные исследования. 2011. №12. Часть 1. – С. 121-124.
10. Юров В.М., Гученко С.А., Ибраев Н.Х. Определение коэффициента трения скольжения // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2010. №8. – С. 148-152.
11. Готтштайн Г. Физико-химические основы материаловедения. – М.: Бином. Лаборатория знаний. 2009. - 400 с.

12. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А. и др. Влияние пластической деформации на фазовый состав и свойства высокоэнтропийных сплавов // Міжвузівський збірник "НАУКОВІ НОТАТКИ". Луцьк. 2016. Випуск № 54. – С. 326-338.
13. Партон В.З. Механика разрушения: от теории к практике. - М.: Наука. 1990. - 240 с.
14. Рыжкин А.А. О влиянии температурного поля на трибологические характеристики пары трения // Вестник ДГТУ. 2005. Т.5. №3(25). – С. 460 – 471.
15. Булах А.Г. Методы термодинамики в минералогии - М.: Недра. 1968. - 175 с.

В.И. Кубич¹, О.Г. Чернета², В.М. Юров³

¹Национальный университет «Запорожская политехника», г. Запорожье, Украина, schmirung@gmail.com, ²Днепропетровский государственный технический университет, г. Каменское, Украина, ocherneta@gmail.com, ³Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, г. Караганда, Казахстан, exciton@list.ru

Методика определения параметров адгезионных свойств материалов на машине трения СМЦ-2

Введение. Исходя из того, что контактное взаимодействие поверхностей металлов при осуществлении передачи и преобразования движений осуществляется с потерями на трение, которые определяются молекулярной и механической составляющей, то определение параметров последних представляется актуальным научно-прикладным заданием. Особенно важно иметь численные значения параметров адгезионных свойств непосредственно для поверхностей металлов натуральных эксплуатационных узлов трения машин и механизмов с реверсивным движением, т.е. в которых имеет место быть сдвиг с определенной скоростью перемещения, когда проявление молекулярной (адгезионной) составляющей силы трения успевает проявляться.

Ограниченность сведений о проявлении параметров молекулярной составляющей трения – сдвиговой прочности адгезионной связи τ_0 и пьезокоэффициента β молекулярной составляющей для каждого конкретного исследования предопределяет использование либо данных ранее полученных для подобных материалов, либо же выполнение целенаправленного определения параметров моделированием сдвига на малогабаритных образцах с целью повышения объективности и точности оценки результата. Полученные данные представляются необходимыми, в первую очередь, для прогнозной оценки трибомеханических свойств трибосистем материалов при использовании математических выражений, которые устанавливают взаимосвязь между коэффициентом трения и параметрами микрогеометрии контакта, адгезионной составляющей, твердостью, нагрузкой при проявлении упругого, пластического, упруго-пластического деформирования зон фрикционного взаимодействия.

Цель работы – представление возможностей стандартной машины испытания материалов на трение и износ СМЦ-2 для определения параметров адгезионных свойств материалов.

Методика исследований Параметры молекулярной составляющей предлагается определять в соответствии с методикой работы на адгезиометре ОТ-1 [1] и на устройстве с применением сферического индентора [2], которые предполагают измерение момента трения M_T при сдвиге – нарушении фрикционной связи сферических поверхностей с плоскими поверхностями образцов (пластин) и радиуса (диаметра) проекции отпечатка $R_0(d)$.

Однако моделирование нарушения фрикционных связей будет осуществлено при сдвиге с места диска относительно колодки, выполненной, например, в форме треугольника с цилиндрической наружной поверхностью, при соответствующих нагрузках (рис.1 а) с соответствующей доработкой привода нижнего вала. При этом: