

Е.Н. Еремин<sup>1</sup>, С.А.Гученко<sup>2</sup>, В.М.Юров<sup>2</sup>, О.Н.Завацкая<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Омский государственный технический университет, г. Омск, Россия,  
weld\_techn@mail.ru

<sup>2</sup>Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Караганда,  
Казахстан

## Износостойкость и трибологические свойства высокоэнтропийных покрытий $\text{CrNiTiZrCu}$

*Введение.* Отличительной особенностью высокоэнтропийных сплавов (ВЭСов) от традиционных является то, что эти сплавы имеют высокую энтропию смешения, которая влияет на образование структур на основе твердых растворов [1, 2]. Однако, применение термодинамического подхода не всегда позволяет корректно предсказать формирование структур в высокоэнтропийных сплавах. Исходя из анализа литературных данных, в настоящее время не существует универсального параметра и/или их сочетания, которые могли бы точно предсказывать образование той или иной структуры в многокомпонентных системах сплавов [3]. Поэтому получение ВЭСов, как и рост кристаллов (по выражению академика Шубникова А.В.) считается скорее искусством, чем наукой.

*Приготовление мишени и нанесение покрытий.* Для приготовления мишени  $\text{CrNiTiZrCu}$  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 5-10 мм) также изготовленные из карбида вольфрама, масса которых была равна 10-ти массам смеси порошков. После стакан наполняли бензином «Галоша», плотно закрывали крышку и включали планетарную шаровую мельницу (скорость вращения составляла 500 об/мин., время работы 5 ч.) (рис 1а и б). Полученный гомогенизированный состав затем сушился в вакууме и при помощи прессформы пресовался в плоский диск диаметром 100 мм и толщиной в 5 мм. Далее диск помещался в вакуумную термо печь и спекался в ней в течении 3-х часов. Таким образом изготовленная мишень  $\text{CrNiTiZrCu}$  (рис. 1в) использовалась для дальнейшего магнетронного нанесения покрытий на установке ННВ 6.

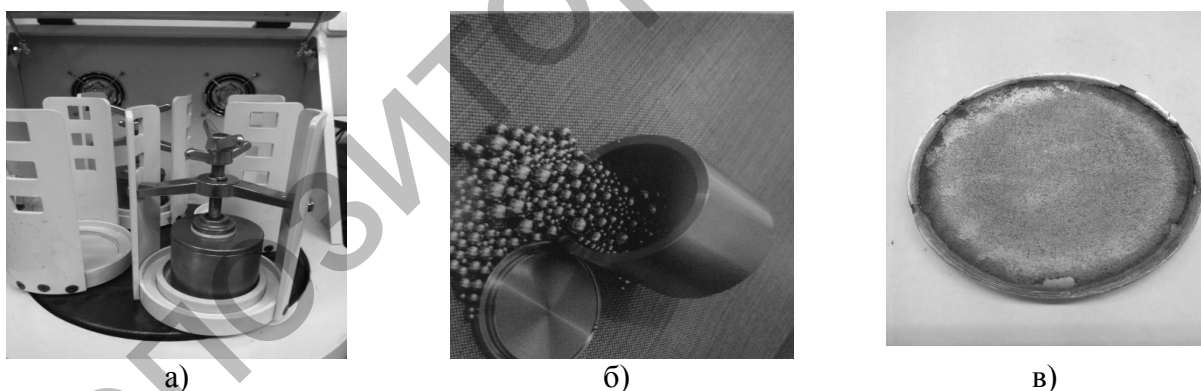
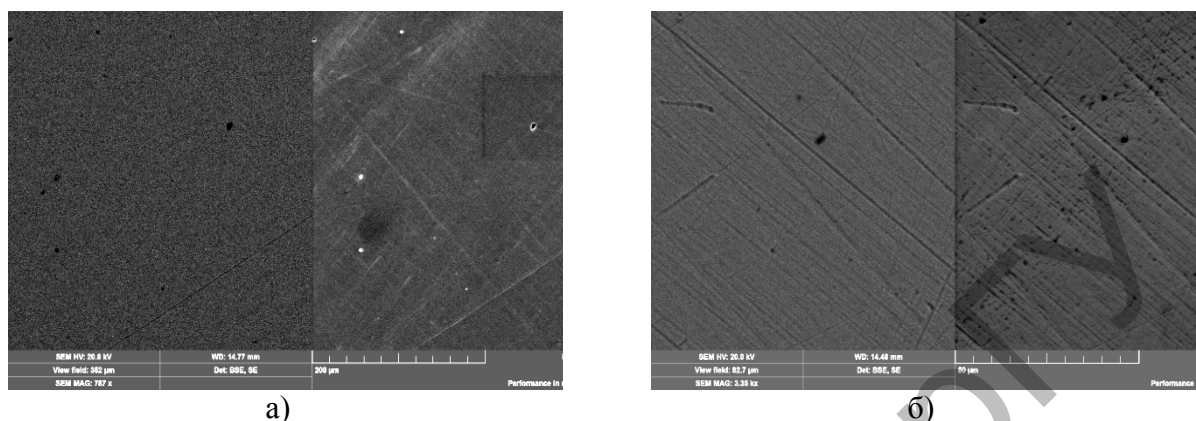


Рисунок 1. Приготовление таблеток а) и б) и мишени в)

Нанесение покрытий производилось на подготовленные подложки из стали марки AISI-201 (шестигранники с длиной стороны 22 мм и толщиной 5 мм.). Вакуумная камера откачивалась до давления 0,003 Па затем включался ПИНК производился напуск  $\text{Ag}$  до давления 1 Па на подложку подавался отрицательный потенциал смещения 1000 В и в течении 10 мин. производилась очистка и нагрев поверхности подложки. После давление аргона понижали до 0,1 Па и включался магнетрон. Смещение на подложке уменьшалось до 150 В ток магнетрона поддерживался постоянным 3 А. Подложка располагалась в камере на расстоянии 15 см., время напыления составляло 1 час.

*Электронно-микроскопическое исследование (РЭМ).* Электронно-микроскопическое исследование было проведено на растровом электронном микроскопе MIRA 3 фирмы

TESCAN. Исследования проводились при ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии около 15 мм. Зависимости приведены на рис. 2.



а) б)  
Рисунок 2. РЭМ покрытия CrNiTiZrCu в аргоне а) 500 μm б) 50 μm

Для измерения РФЭС исследуемый образец в форме диска диаметром 8 мм и высотой 3 мм вставляется в углубление держателя образца микроскопа (рис. 3).

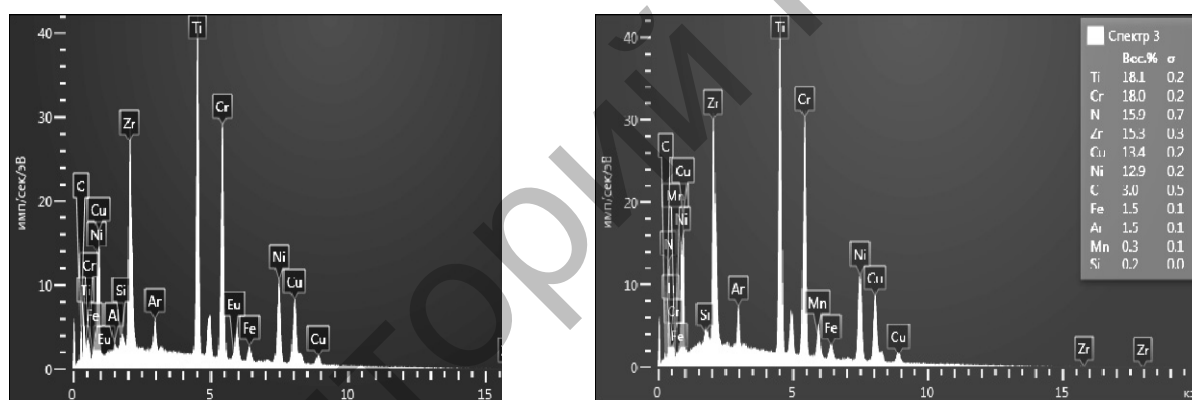


Рисунок 3. РФЭС CrNiTiZrCu в аргоне в 2-х точках

Рисунок 3. дает химический состав CrNiTiZrCu, ат.% в эквиатомных пропорциях (таблица 1).

Таблица 1. Количественный химический состав CrNiTiZrCu, ат. %

Элемент	Cr	Ni	Ti	Zr	Cu
Номинальный	20	20	20	20	20
в аргоне	23,2	21,2	19,9	17,1	6,8
в азоте	22,8	20,8	19,7	16,9	7,0

С увеличением времени размола усиливается взаимодиффузия компонентов и повышается их растворимость в твердом состоянии до достижения пересыщения, сверх которого дальнейшего увеличения растворимости не происходит (рис. 4). Для традиционных сплавов в системе Cr-Ni-Ti-Zr-Cu характерно формирование множества интерметаллидов, например, таких как  $Ni_3Ti$ ,  $Ni_3Cu$ ,  $Cr_2Ti$ .

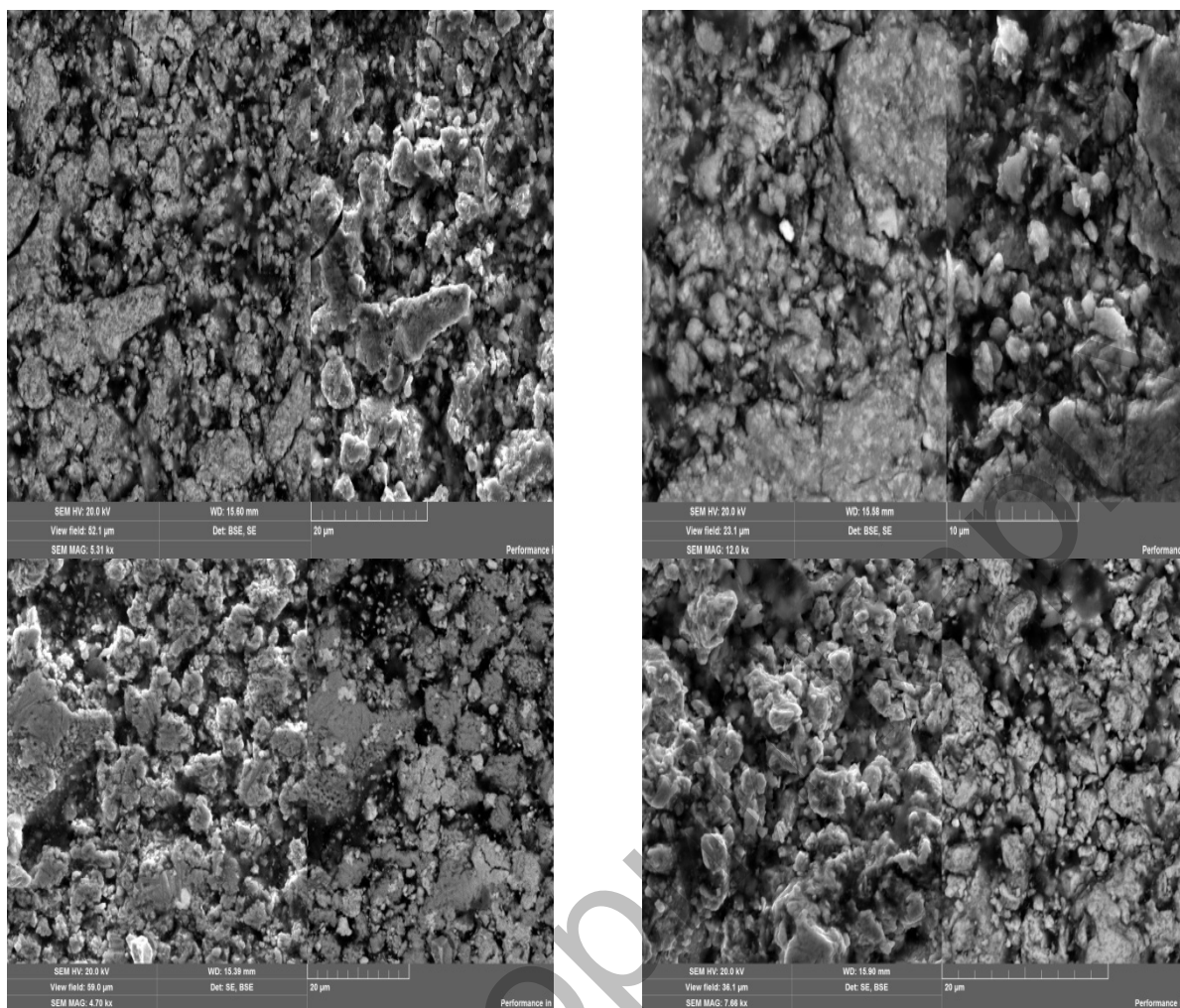


Рисунок 4. Микроструктура компонент Cr-Ni-Ti-Zr из сплава CrNiTiZrCu при разрешении 20 μm

Тогда как в полученном многокомпонентном сплаве CrNiTiZrCu они не образуются, и он полностью состоит из простого ОЦК-твердого раствора, а общее число фаз значительно ниже максимального равновесного количества, разрешенного правилом фаз Гиббса. Преимущественное формирование простых твердых растворов над интерметаллидами в многокомпонентных эквиатомных сплавах главным образом обеспечивается влиянием высокой энтропии смешения. Согласно термодинамике предпочтительно формирование фаз с низкой энергией Гиббса  $G$ . Если энтальпия постоянна, фазы с более высокой энтропией будут иметь более низкую свободную энергию Гиббса. Это влияние энтропии в значительной степени увеличивается для ВЭСов. Сплав CrNiTiZrCu содержит пять компонентов и его энтропия смешивания  $> 1,61R$ , что высоко для металлических сплавов, поскольку энтропия плавления традиционных сплавов составляет  $1R$ . В результате, свободная энергия Гиббса твердого раствора ниже, чем энергия Гиббса интерметаллидов, поэтому преимущественно формируется твердый раствор. При этом энтропия плавления отдельных элементов, присутствующих в сплаве (таблица 1), ниже по сравнению с энтропией смешения пятикомпонентной системы, которая составляет  $13,38$  Дж/К моль, что вызывает формирование простой кристаллической структуры твердого раствора.

*Микротвердость покрытий.* Нами использовался микротвердомер HVS-1000A. Результаты измерений покрытий CrNiTiZrCu даны в таблице 2.

Таблица 2. Микротвердость покрытия CrNiTiZrCu в среде аргона и азота

Микротвердость	1	2	3	4	5	6	7	8	Сред.
HV, аргон	839	909	864	842	967	753	821	902	886
HV, азот	897	899	899	863	879	887	966	962	888

Микротвердость покрытия CrNiTiZrCu в среде аргона и азота не изменились. Это означает, что азот не вступает в состав покрытия. Сравним данные таблицы 2 с данными высокоэнтропийным сплавов (таблица 3).

Таблица 3. Микротвердость высокоэнтропийных сплавов [2]

Сплавы	Твердость исходных литых сплавов, HV	Твердость сплавов после отжига, HV
CuTiVFeNiZr	590	600
AlTiVFeNiZr	800	790
MoTiVFeNiZr	740	760
CuTiVFeNiZrCo	630	620
AlTiVFeNiZrCo	790	800
MoTiVFeNiZrCo	790	790
CuTiVFeNiZrCoCr	680	680
AlTiVFeNiZrCoCr	780	
MoTiVFeNiZrCoCr	850	890
Нержавеющая сталь	410	362
Микротвердость нашего покрытия CrNiTiZrCu	888	888

Оказалось, что данные литые материалы наряду с характеристиками, типичными для металлических сплавов, имели уникальные и необычные свойства, присущие, например, металлокерамикам: высокую твердость и стойкость по отношению к разупрочнению при высоких температурах, дисперсионное твердение, положительный температурный коэффициент упрочнения и высокий уровень прочностных характеристик при повышенных температурах, привлекательную износостойкость, коррозионную стойкость и ряд других свойств. Стоит еще раз обратить внимание на то, что даже при высоких температурах сплавы не утрачивали свои достаточно высокие механические свойства, значительно превышающие свойства традиционных широко применяемых сплавов и в основном состояли из простых ОЦК и ГЦК фаз. После отжига сплавы сохраняли высокую твердость, коррозионную стойкость, стойкость к окислению и ряд других свойств. Сравнительные данные о значениях твердости (HV) высокоэнтропийных эквиатомных и традиционных сплавов (на примере типичных высокопрочных нержавеющей сталей и сплавов никеля, кобальта или титана) в исходном состоянии и после отжига приведены в таблице 3. Микротвердость нашего покрытия CrNiTiZrCu не уступает высокоэнтропийных эквиатомных сплавам.

*Износостойкость покрытий.* Для решения этих задач применяют эффективный метод испытаний на микроабразивный износ путем воздействия вращающегося стального шарика на плоский образец с добавлением эмульсии, содержащей абразивные частицы. В месте контакта образуется кратер сферической формы – калотта, поэтому прибор для обеспечения такого вида испытаний получил название калоттестер (рис. 5). Результаты исследований покрытий показаны в таблице 4. Таблица 4 показывает износостойкость покрытия CrNiTiZrCu  $\sim 3 \cdot 10^{-4}$  г/мин, что отвечает износостойким покрытиям.

*Трибологические особенности покрытий CrNiTiZrCu.* Напыление CrNiTiZrCu производилось на неподвижный образец в течении часа с опорным напряжением 150 и 250 вольт в

течении часа в режиме постоянной мощности 1.5 кВт. Образец №25 в среде азота и образец №39 в среде аргона. Коэффициенты трения измерялась на разработанной нами установке [4].

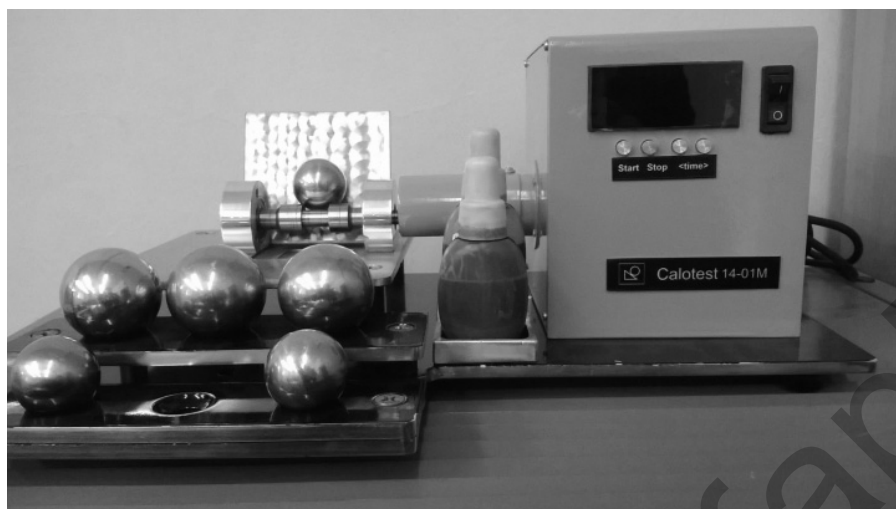


Рисунок 5. Разработанный нами прибор для испытаний материалов и покрытий на микроабразивный износ

Таблица 4. Износостойкость покрытий CrNiTiZrCu

Износ образца(масса в граммах) по 30 мин						
До	15,14852	15,14857	15,14859	15,14856	Среднее	15,148566
После	15,14745	15,14763	15,14759	15,14759	Разность	0,000986

Таблица 5. Коэффициенты трения по меди и алюминию

покрытие	по меди		по алюминию	
	коэффициент трения	погрешность	коэффициент трения	погрешность
CrNiTiZrCu аргон	0,041	0,006	0,066	0,002
CrNiTiZrCu азот	0,057	0,001	0,077	0,004

Высокоэнтропийные покрытия CrNiTiZrCu оказываются антифрикционными, что со всей очевидностью приводят к экономии энергоресурсов.

*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. 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.
3. Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Фирстов С.А. Высокоэнтропийные сплавы - электронная концентрация - фазовый состав - параметр решетки – свойства // ФММ. 2017. Vol. 118. №10. – С. 1017-1029.
4. Юров В.М., Гученко С.А., Ибраев Н.Х. Определение коэффициента трения скольжения. // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2010. №8. – С.148 -152.