

05

**О воспроизводимости однофазного структурного состояния многоэлементной высокоэнтропийной системы Ti–V–Zr–Nb–Hf и высокотвердых нитридов на ее основе при их формировании вакуумно-дуговым методом**

© О.В. Соболев, А.А. Андреев, В.Ф. Горбань, Н.А. Крапивка, В.А. Столбовой, И.В. Сердюк, В.Е. Фильчиков

Национальный технический университет „ХПИ“, Харьков, Украина  
Национальный научный центр „ХФТИ“, Харьков, Украина  
Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев, Украина  
E-mail: sool@kpi.kharkov.ua

Поступило в Редакцию 10 февраля 2012 г.

Показана воспроизводимость однофазного структурного состояния многоэлементной системы Ti–V–Zr–Nb–Hf (высокоэнтропийный сплав) при вакуумно-дуговом методе получения покрытий на его основе. При осаждении в вакууме формируются однофазные высокоэнтропийные покрытия с *bcc*-решеткой, характерной для литого состояния, а при получении в азотной атмосфере формируются однофазные нитридные сверхтвердые нанокристаллические покрытия на основе *fcc*-металлической решетки.

Для повышения термической стабильности материала предложена и доказана экспериментально концепция многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов (см., например, [1–3]). В соответствии с этой концепцией высокая энтропия смешения может стабилизировать образование неупорядоченной твердорастровой фазы и предотвратить образование интерметаллических фаз в процессе кристаллизации. Образованные таким образом высокоэнтропийные сплавы могут обладать повышенной прочностью в сочетании с хорошей стойкостью к окислению и коррозии. Для достижения такой высокой энтропии смешения сплав должен, как

правило, состоять из пяти и более основных элементов с атомной концентрацией между 5 и 35%.

В данной работе пятиэлементный сплав испаряемого катода состоял из двух элементов (Nb и V), имеющих при комнатной температуре *bcc*-решетку и образующих между собой непрерывный ряд твердых растворов, а также из Hf, Zr и Ti, которые тоже образуют непрерывные твердые растворы друг с другом и имеют *hcp*-кристаллическую решетку при комнатной температуре, но обладают *bcc*-решеткой при высоких температурах. Одновременно Hf, Zr, Nb и V являются  $\beta$ -стабилизаторами для титана.

В таком сочетании как стабилизирующие *bcc*-решетку V и Nb, так в особенности тугоплавкие компоненты Hf, Zr и Ti, в силу своего высокого сродства к азоту [4] определяют возможность создания нитридной фазы на основе высокоэнтропийного однокомпонентного сплава.

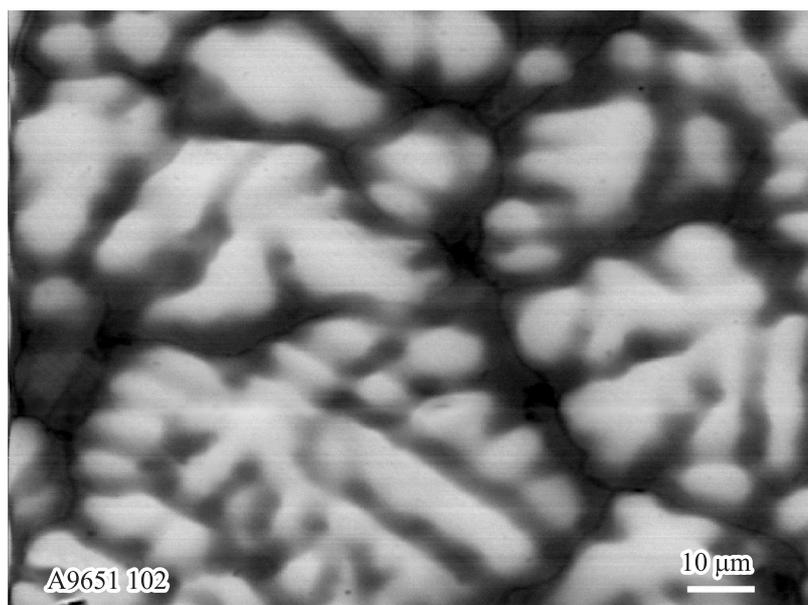
Катоды из высокоэнтропийных сплавов системы Ti–V–Zr–Nb–Hf изготавливались методом вакуумно-дуговой плавки в атмосфере высококислородного аргона. Плавка проводилась нерасходуемым вольфрамовым электродом в медную водоохлаждаемую подину. Для гомогенизации состава полученные слитки переплавлялись 6–7 раз со скоростью охлаждения порядка 50 K/s.

Получение покрытий осуществлялось вакуумно-дуговым испарением катода в установке „Булат-6“ [5] при подаче на подложки постоянного отрицательного потенциала  $U_b = (-40 - -200) \text{ V}$ , токе дуги 85 А, давлении остаточных газов 0.0066 Pa, а также давлениях азота 0.04–0.66 Pa. Скорость осаждения составляла около 1.5 nm/s.

Исследование структурно-напряженного состояния проводилось на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 М в излучении  $\text{CuK}\alpha$  с графитовым монохроматором. Изучение фазового состава, структуры (текстуры, субструктуры) производили путем анализа положения, интенсивности и формы профилей дифракционных рефлексов.

Микроиндентирование проводили на установке „Микрон-гамма“ [6] при нагрузке до  $F = 0.5 \text{ N}$  алмазной пирамидой Берковича с углом заточки  $65^\circ$ , с автоматически выполняемыми нагружением и разгрузением на протяжении 30 с.

Характерной особенностью высокоэнтропийных сплавов является то, что даже в однофазных сплавах, где присутствуют исходные матери-

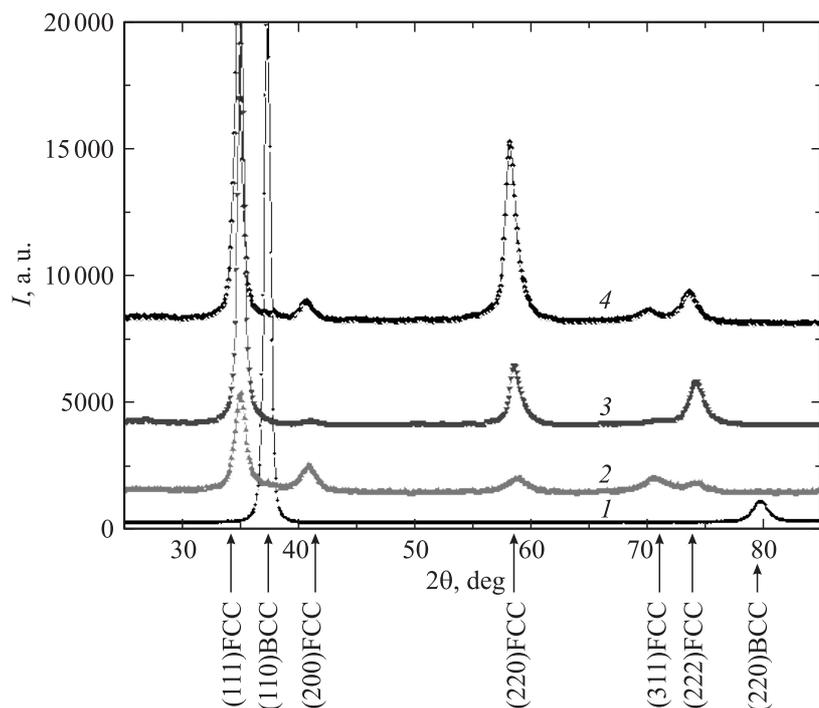


**Рис. 1.** Структура высокоэнтропийного сплава в литом состоянии.

алы с отличием в температуре плавления больше 300 К, кристаллизация происходит по дендритному механизму (рис. 1).

Выплавленный катод характеризовался крупнокристаллической *bcc*-структурой с параметром решетки 0.3358 nm, твердостью на уровне 4.8 GPa и контактным модулем упругости  $E^* = 115$  GPa. Полученное значение твердости существенно превышает величину твердости для отдельных компонентов (не более 2 GPa). Это связано с сильным упрочнением высокоэнтропийных сплавов за счет искажения решетки и композиционного строения на всех уровнях структурных составляющих [7].

Дуговое испарение катодов высокоэнтропийной системы Ti–V–Zr–Nb–Hf с *bcc*-кристаллической решеткой и содержанием элементов, близким к эквивалентному в вакууме (давление остаточной атмосферы 0.0066 Pa), привело к формированию покрытий с сохраненной однофазностью, т.е. с *bcc*-кристаллической решеткой и сильной текстурой



**Рис. 2.** Участки дифракционных спектров вакуумно-дуговых покрытий высокоэнтропийной системы Ti–V–Zr–Nb–Hf, полученных: 1 — в отсутствие азотной атмосферы ( $H = 8.2$  GPa,  $E^* = 105$  GPa) и при  $P_N = 0.27$  Pa и  $U_b$ : 2 —  $-50$  V ( $H = 59$  GPa,  $E^* = 401$  GPa), 3 —  $-100$  V ( $H = 64$  GPa,  $E^* = 436$  GPa) и 4 —  $-200$  V ( $H = 70$  GPa,  $E^* = 429$  GPa).

с осью [110], параллельной направлению падения пленкообразующих частиц. На рентгенодифракционном спектре (рис. 2, спектр 1) в условиях фокусировки Брегга–Брентано ( $\theta-2\theta$  — схема съемки) проявляются лишь рефлексы двух порядков отражения от плоскостей {110}. Средний размер кристаллитов в направлении оси текстуры составляет 80 nm при толщине самого покрытия более  $7 \mu\text{m}$ . Для вакуумно-дуговых покрытий характерно существенное измельчение структуры, приведшее к резкому росту характеристик твердости, достигающей значения 8.1 GPa при  $E^* = 105$  GPa.

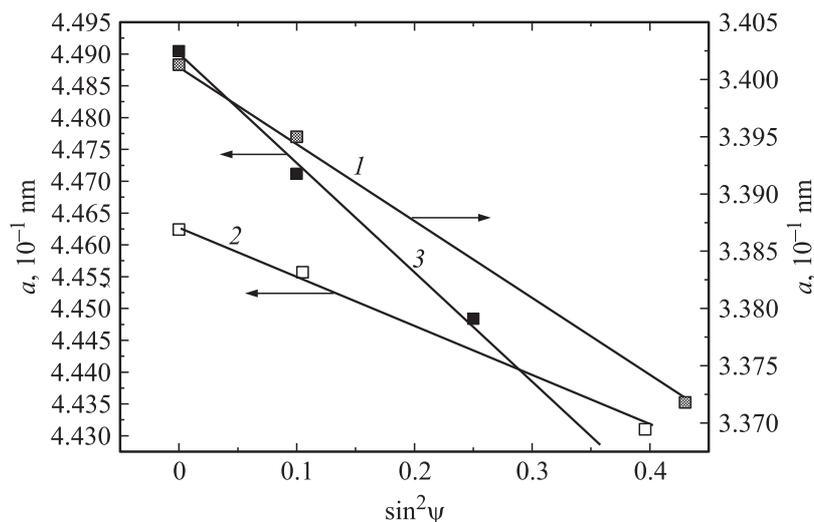
В случае осаждения покрытий в присутствии азотной атмосферы при наименьшем из используемых в работе давлении  $P_N = 0.04$  Па происходит формирование однофазного поликристаллического нетекстурированного состояния с  $fcc$ -решеткой даже при подаче высокого  $U_b = -200$  В. Размеры кристаллитов изменяются от 35 нм при  $U_b = -100$  В до 50 нм при  $U_b = -200$  В.

Повышение давления ( $P_N = 0.11$  Па) приводит к формированию текстурированных однофазных ( $fcc$ ) покрытий. При повышении  $U_b$  от  $-50$  В до  $-100$  В происходит рост совершенства одноосной текстуры с осью [111], перпендикулярной плоскости роста. При  $U_b = -200$  В формируется битекстурное состояние с осями [111] и [110], перпендикулярными плоскости роста. Появление последнего типа оси текстуры определяется минимизацией действия радиационного фактора при осаждении [8,9] и для чистых покрытий TiN обычно наблюдается при больших значениях  $U_b > -400$  В [10]. Возникновение такого типа текстуры при меньшем  $U_b$ , чем для чистого TiN, можно связать с высоким содержанием в покрытии Hf 17–25 at.%. Размер кристаллитов с увеличением  $U_b$  изменяется от 47 до 95 нм. Твердость покрытий, полученных при этом давлении, достаточно высока и составляет 40–50 ГПа.

Наиболее высокую твердость показали нитридные покрытия, полученные на основе высокоэнтропийных сплавов при давлении  $P_N = 0.27$  Па. При этом давлении с увеличением  $U_b$  наблюдаются структурные изменения, аналогичные таковым в покрытиях, осаждаемых при  $P_N = 0.11$  Па. При этом появление текстуры [111] и повышение ее совершенства соответственно при  $U_b = -50$  В и  $U_b = -100$  В (рис. 2) приводит к увеличению твердости покрытия от 59 до 64 ГПа, а появление биаксиальной текстуры с осями [111] и [110] при  $U_b = -200$  В — к наиболее высокой твердости 70 ГПа. Размер кристаллитов в этом случае составляет 57 нм. Отметим, что формируемые при  $U_b = -200$  В покрытия обладают очень однородной гладкой поверхностью.

При наибольшем из используемых давлений  $P_N = 0.66$  Па, при котором отношение атомов азота и металлических атомов в нитридном покрытии выше эквиатомного, для всех значений  $U_b$  происходит формирование только текстуры [111], размер кристаллитов составляет 50–91 нм, а твердость таких покрытий не превышает 57 ГПа.

Таким образом, устойчивость однофазного состояния многоэлементного сплава к высокотемпературному испарению и осаждению из высокоэнергетических плазменных потоков позволяет применить



**Рис. 3.** Зависимости  $a\text{-}\sin^2 \psi$ , полученные методом кристаллических групп для оси текстуры [110] покрытия высокоэнтропийного сплава системы Ti–V–Zr–Nb–Hf, осажденного в отсутствие азотной атмосферы (1), и осей текстуры [111] (прямая 2) и [110] (прямая 3) покрытия с наибольшей твердостью 70 GPa, осажденного в атмосфере азота при  $P_N = 0.27 \text{ Pa}$  и  $U_b = -200 \text{ V}$ .

для анализа структурно-деформированного состояния традиционные методики рентгеновской дифрактометрии и тензометрии, разработанные для однофазных классических кристаллических материалов. Для исследования напряженно-деформированного состояния текстурированных покрытий рентгеновским  $\sin^2 \psi$ -способом в этом случае можно использовать методику кристаллических групп [11,12].

Характерный вид  $a\text{-}\sin^2 \psi$ -графиков для случаев высокоэнтропийного металлического (с *bcc*-решеткой) и нитридного (с *fcc*-металлической решеткой, структурный тип NaCl) покрытий приведен на рис. 3. Видно, что в вакуумно-дуговых металлических покрытиях развивается деформация сжатия величиной около 2%. В нитридных покрытиях для каждой из групп кристаллитов с определенной текстурой углы наклона графиков различны (рис. 3, график 2 и 3). Исходя из модели Ройса об однородности напряжений [13], такое различие свидетельствует о значительном вкладе ориентированных микронапряжений в напряженно-

деформированное состояние, определяемое  $a\text{-sin}^2\psi$ -способом. В этом случае, если область однородной микродеформации сравнима с размером кристаллитов, в последнем наблюдается анизотропия модуля упругости  $E$ . В случае комплексов текстурированных кристаллитов такую деформацию можно рассматривать как показатель неоднородности полей напряжений и деформации, порождаемой межкристаллитным взаимодействием [13].

Определение упругих характеристик материала показало, что для состава высокоэнтропийного покрытия  $\text{Ti}_{0.37}\text{V}_{0.1}\text{Zr}_{0.21}\text{Nb}_{0.19}\text{Hf}_{0.13}$  (получено по данным элементного микроанализа) рассчитанный из правила Вегарда период кристаллической решетки  $a_\Sigma$  составляет 0.3371 нм. Это значение исходя из построенного для этого покрытия  $a\text{-sin}^2\psi$ -графика (график 1 на рис. 3) соответствует величине ненапряженного сечения  $2\nu/(1+\nu) = 0.45$  ( $\nu$  — коэффициент Пуассона). Отсюда  $\nu = 0.29$ , а развивающиеся в таком покрытии упругие напряжения сжатия имеют величину  $-2.2$  ГПа.

Представленный подход применим и для вычисления напряжений в нитридных одноосноориентированных покрытиях. В случае же двухосной ориентации (как на рис. 3, графики 2 и 3) использование усредненного значения  $a_\Sigma$  позволяет провести корректно оценку только деформированного состояния кристаллической решетки.

Проведенный таким образом анализ деформированного состояния показал, что в случае биаксиальной текстуры деформация решетки в кристаллитах с осью текстуры [110] превышает деформацию в группе с осью [111]. Наибольшая деформация сжатия наблюдается в кристаллитах покрытий, полученных при максимальной  $U_b = -200$  В и достигает в случае  $P_N = 0.27$  Па величины  $-1.79\%$  и  $-3.7\%$  для групп кристаллитов с осью [111] и [110] соответственно. Для более низкого  $P_N = 0.11$  Па величина деформации несколько меньшая и составляет соответственно  $-1.7\%$  и  $-3.45\%$ . При этом в областях, прилегающих к подложке (на глубине до  $1\ \mu\text{m}$  от подложки), наблюдается меньшая деформация (уменьшение достигает 20%), что, по-видимому, связано с частичной релаксацией деформации путем течения подложки из нержавеющей стали 12Х18Н9Т в приграничной области [10,12]. В случае высокой хрупкости подложки (монокристалльная пластина Si толщиной  $380\ \mu\text{m}$ ) высокое напряженно-деформированное состояние сжатия в покрытии приводит к разрушению подложки. При понижении  $U_b$  до  $-50$  В величина деформации сжатия решетки не превышает по абсолютному значению 2%.

Таким образом, при одноосном текстурном состоянии твердость нитридных покрытий на основе высокоэнтропийных сплавов не превышает 60 GPa, а более высокая твердость достигается в случае образования биаксиальной текстуры с осями [111] и [110], что наблюдается при  $U_b = -200$  V в сплавах с достаточно высоким содержанием Hf.

## Список литературы

- [1] *Dolique V., Thomann A.-L., Brault P., Tessier Y., Gillon P.* // Materials Chemistry and Physics. 2009. V. 117. N 1. P. 142–147.
- [2] *Tsai M., Wang C., Tsai C., Shen W., Yeh J., Gan J., Wu W.* // J. Electrochemical Society. 2011. V. 158. N 11. P. H1161–H1165.
- [3] *Li A., Zhang X.* // Acta Metall. Sin. (Engl. Lett.) 2009. V. 22. N 3. P. 219–224.
- [4] *Соболев О.В., Андреев А.А., Григорьев С.Н., Горбань В.Ф., Столбовой В.А., Сердюк И.В., Фильчиков В.Е.* // Восточно-европейский журнал передовых технологий. 2011. Т. 6/5 (54). С. 4–9.
- [5] *Андреев А.А., Саблев Л.П., Григорьев С.Н.* Вакуумно-дуговые покрытия. Харьков: НИЦ ХФТИ, 2010. 318 с.
- [6] *Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П.* // Композиты и наноматериалы. 2011. № 2. С. 5–20.
- [7] *Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Самелюк А.В.* // Дислокационная структура и механические свойства металлов и сплавов. Екатеринбург: Институт физики металлов УрО РАН, 2011. С. 51–55.
- [8] *Соболев О.В., Погребняк А.Д., Береснев В.М.* // ФММ. 2011. Т. 112. № 2. С. 199–206.
- [9] *Pogrebnyak A.D., Sobol O.V., Beresnev V.M., Turbin P.V., Kirik G.V., Makhmudov N.A., Pyasenko M.V., Shypulyenko A.P., Kaverin M.V., Tashmetov M.Yu., Pshyk A.V.* // Nanostructured Materials and Nanotechnology IV: Ceramic Engineering and Science Proceedings. Wiley, 2010. V. 31. N 7. P. 127–138.
- [10] *Азаренков Н.А., Соболев О.В., Погребняк А.Д., Береснев В.М.* Инженерия вакуумно-плазменных покрытий. Харьков: Изд-во ХНУ им. Каразина, 2011. 344 с.
- [11] *Genzel C., Reintners W.* // Phys. Stat. Solidi: A-Applied Research. 1998. V. 166. N 2. P. 751–762.
- [12] *Соболев О.В., Андреев А.А., Столбовой В.А., Фильчиков В.Е.* // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. В. 4. С. 26–33.
- [13] *Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М.* Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. М.: Наука, 1972. 320 с.