

СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО ПОКРЫТИЯ TiNiZrCuCr

Юров В.М., Гученко С.А., Маханов К.М.

*Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова, Караганда,
e-mail: exciton@list.ru*

Настоящая статья является продолжением исследований TiNiZrCuCr, изложенных нами в предыдущей работе. В этой статье показано, что отмеченное выше покрытие обладает плотностью более низкой (5,8 г/см³) и твердостью в три раза большей (9,6 ГПа) по сравнению с известными сплавами и покрытиями, которые считаются высокоэнтропийными. Коэффициент трения отмеченного выше покрытия равен $k = 0,04$, что подобно трению слоистых кристаллов. Цель работы – выяснить причину столь разительных отличий. Эксперимент показал, что из пяти высокоэнтропийных покрытий ZrTiCrNiCu три имеют ГКЦ-структуру, TiCr₂ дает фазу Лавеса и NiTi дает мартенсит со структурой B19'. Микротвердость в сочетании с низким коэффициентом трения приводит к хорошей износостойкости покрытия ZrTiCrNiCu. Нанесение такого покрытия на детали локомотивов подвижного состава показало увеличение срока службы в 4 раза. Покрытия наносили на детали из стали DTRKZ4AC00446. Очень хорошие характеристики покрытий из мишени ZrTiCrNiCu, скорее всего, связаны с никелидами титана и циркония. Эти соединения обладают свойством памяти формы. Прикладное направление в использовании отмеченных выше никелидов титана состоит в разработке устройств, которые тепловую энергию превращали бы в механическую, например при движении валов, приводов и т.д. В таких аппаратах сплав, который обладает эффектом памяти, зависит от термомеханических воздействий, например силовое нагружение, изменение температуры многократно или изменение температуры через неполный или полный промежуток мартенситного преобразования.

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав, фазовый состав, структура, фаза Лавеса

STRUCTURAL PROPERTIES OF HIGH ENTROPY COATING TiNiZrCuCr

Yurov V.M., Guchenko S.A., Makhanov K.M.

Karaganda state university of E.A. Buketov, Karaganda, e-mail: exciton@list.ru

This work is a continuation of the work of TiNiZrCuCr, set forth by us in a previous work. In this work, it was shown that the coating noted above has a lower density (5.8 g / cm³) and a hardness three times higher (9.6 GPa) in comparison with the known alloys and coatings, which are considered highly entropic. The friction coefficient of the coating noted above is $k = 0.04$ and is similar to the friction of layered crystals. The purpose of the work is to find out the reason for such striking differences. The experiment showed that of the five highly entropic ZrTiCrNiCu coatings, three have an MCC structure, TiCr₂ gives the Laves phase, and NiTi gives martensite with the B19' structure. Microhardness in combination with a low coefficient of friction leads to good wear resistance of the ZrTiCrNiCu coating. The application of such a coating to parts of locomotives of rolling stock showed an increase in service life by 4 times. The coatings were made on steel parts DTRKZ4AC00446. The very good performance of the coatings from the ZrTiCrNiCu target is most likely due to titanium and zirconium nickelides. These compounds have the property of shape memory. An applied direction in the use of titanium nickelides noted above is the development of devices that would convert thermal energy into mechanical energy, for example, when moving shafts, drives, etc. In such devices, an alloy that has a memory effect depends on thermomechanical influences, for example, force loading, a change in temperature many times, or a change in temperature through an incomplete or full interval of martensitic transformation.

Keywords: highly entropic alloy, phase composition, structure, Laves phase

В 2004 г. были открыты высокоэнтропийные сплавы [1]. Эти сплавы представляли собой многоэлементные сплавы, содержащие не менее 5 элементов в эквиатомных соотношениях и имеющие высокую энтропию смещения.

Один из первых обзоров по схеме «получение-структура-свойство» для высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе был сделан в работе [2].

Была сделана проверка сегодняшней ситуации при получении высокоэнтропийных покрытий. Прежде всего, вызывал интерес их фазовый и элементный состав, а также их структурные особенности, морфология. Интересно было проследить зависимость физических свойств покрытий от темпера-

туры, давления остаточного газа, потенциала подложки и многое другое. Затем появилось много работ, посвященных синтезу и исследованию различных ВЭСов [3–5].

Высокое значение энтропии в ВЭСax объясняется в рамках классической термодинамики. Согласно ее представлениям энтропия суммы между несколькими составами химических элементов максимальна в том случае, если эти составы находятся в эквимолярном соотношении [6; 7]. Для идеальных твердых растворов энтропия смеси выражается равенством $S_{\text{смеси}} = R \ln N$, где R – универсальная газовая постоянная, а N – суммарное число компонент в твердом растворе (сплаве). Согласно этому равенству энтропия $S_{\text{смеси}}$ увеличивает-

ся в эквиатомных сплавах при увеличении числа компонент не менее пяти, которые образуют этот сплав. В эквиатомных сплавах довольно часто наблюдаются значения $S_{\text{смеси}} > 11$ Дж/моль К. Эти значения энтропии приводят к уменьшению свободной энергии твердых растворов, что приводит в основном к кристаллизации в виде простых кристаллических решеток. Многие ВЭСы поэтому кристаллизуются, как правило, в форме твердых растворов замещения с простой кристаллической решеткой ГЦК- или ОЦК-типов. Поскольку в ВЭСах находится пять и более атомов различных элементов с разными размерами и электронными конфигурациями, включая электроотрицательность и концентрацию электронов, то кристаллическая решетка ВЭСов заметно искажена. В результате такого искажения возникают стабильность ВЭСов как в термическом, так и механическом плане [8; 9].

В настоящее время в течение 15 лет после открытия ВЭСов во всем мире исследовано около 200 ВЭСов. Исследования касаются пока чисто научных интересов, связанных с выяснением зависимости состава смеси в основном и механической и термической стойкости сплавов. Предварительные результаты некоторых исследований дают надежду на то, что есть ВЭСы, которые по своим прочностным характеристикам, стойкости к коррозии, стойкости к абразивному износу, жаростойкости смогут в будущем конкурировать с традиционными сплавами.

В сплавах, состоящих из многих химических компонент, как правило, все элементы формируют фазу интерметалла или твердый раствор замещения в том или ином количестве или качестве. При этом физические свойства и их термодинамическое поведение определяют качественное и количественное соотношение наблюдаемых фаз. Из физических свойств самой главной является их электронная структура, которая определяется концентрацией электронов. К электронной структуре относятся и радиус атома элемента, и температура его плавления. Нельзя забывать и о термодинамических параметрах структуры (энтропия, энтальпия), каков тип и структура кристаллической решетки. Для образования твердых растворов замещения важную роль играет подвижность элементов к диффузии.

При получении фазы интерметаллида из разных элементов путем затвердевания расплава сплав определяется типом реакции формирования. Процесс формирования фазы интерметаллида зависит от температуры и энтальпии расплава, а также от количества компонент элементов расплава.

При получении фазы твердого раствора замещения путем затвердевания расплава эта фаза зависит, прежде всего, от концентрации электронов в металле и его температуры плавления.

При точном и аккуратном соблюдении режимов затвердевания расплава обе фазы возникают в таком количестве, какое допускает состав элементов кристаллизующегося в процессе плавления сплава. Последний обзор по ВЭСам был сделан в работе [10]. Анализ более 200 полученных высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) позволил установить взаимосвязь между электронной концентрацией, фазовым составом, параметром решетки и свойствами твердых растворов на основе ОЦК-, ГЦК-решетки. Выявлены основные условия появления высокоэнтропийных химических соединений – фазы Лавеса, σ - и μ -фаз. Чтобы прошел процесс возникновения σ -фазы с вероятностью 100%, нужно, чтобы элементы, составляющие высокоэнтропийный сплав, который состоит из двух компонент, а также их концентрация электронов составляли 6,7–7,3 электронов/атом. Чтобы прошел процесс возникновения фазы Лавеса с вероятностью 100%, нужно, чтобы энтальпия образования сплава была минус 7 кДж/моль, а для двух компонент энтальпия смешивания должна быть меньше минус 30 кДж/моль. Нужно также, чтобы размеры двух атомов были отличны друг от друга не более 12%. В целом обычная средняя концентрация электронов в сплаве должна быть равна 5–6 электрон/атом. Показано, что отношения параметров решеток твердорастворных ВЭС, определенных в эксперименте, к параметру решетки самого тугоплавкого металла в ВЭС определяют величину модуля упругости.

Настоящая работа является продолжением работы TiNiZrCuCr, изложенной нами в работе [11]. В этой работе показано, что отмеченное выше покрытие обладает плотностью более низкой (5,8 г/см³) и твердостью в три раза большей (9,6 ГПа) по сравнению с известными сплавами и покрытиями, которые считаются высокоэнтропийными. Коэффициент трения отмеченного выше покрытия равен $k = 0,04$ и подобен трению слоистых кристаллов.

Цель настоящей работы – выяснить причину столь разительных отличий.

Материалы и методы исследования

Для покрытия различных деталей на ионно-плазменной установке ННВ-6.6И1 синтезирована высокоэнтропийная магнетронная мишень методом механического легирования, описанным в работе [12; 13].

Порошки микронного ряда помещали в вакуумную печь и там сушили. После этого микропорошок с помощью пресса формировали в диск радиусом 200 мм и высотой 5 мм. Затем полученный диск помещали в высокотемпературную печь и там выдерживали 3 часа.

Испытание на микроскопе марки MIRA-3 проведено с точностью не менее 20 нм. Оно показало почти эквимольное содержание всех пяти элементов, так что сплав TiNiZrCuCr вполне оказался составом с высокой энтропией. На рентгенов-

ском дифрактометре XRD-6000 подробно и качественно исследовался фазовый состав и параметры структуры нанесенного ионно-плазменного покрытия. В таблице и на рис. 1 приведены данные по исследованным образцам.

Результаты исследования и их обсуждение

Наша задача – сравнить обнаруженные фазы на рис. 1 и в таблице со свойствами и характеристиками синтезированного покрытия.

Фазовый состав покрытия

Образец	Обнаруженные фазы	Содержание фаз, ат. %	Параметры решетки, Å
TiNiZrCuCr	$\text{Cu}_{1,5}\text{ZrNi}_{3,5}$	10,0	a = 6,7671
	Cu	7,8	a = 3,6178
	$\text{Zr}_{0,02}\text{Ni}_{0,98}$	19,8	a = 3,5406
	TiCr_2	29,5	a = 4,9076 c = 15,9700
	NiTi	33,0	a = 2,8007 b = 4,6192 c = 4,1824 $\beta = 97,5793$
Возможно присутствие фаз ZrNi, Cu ₂ Ti,			

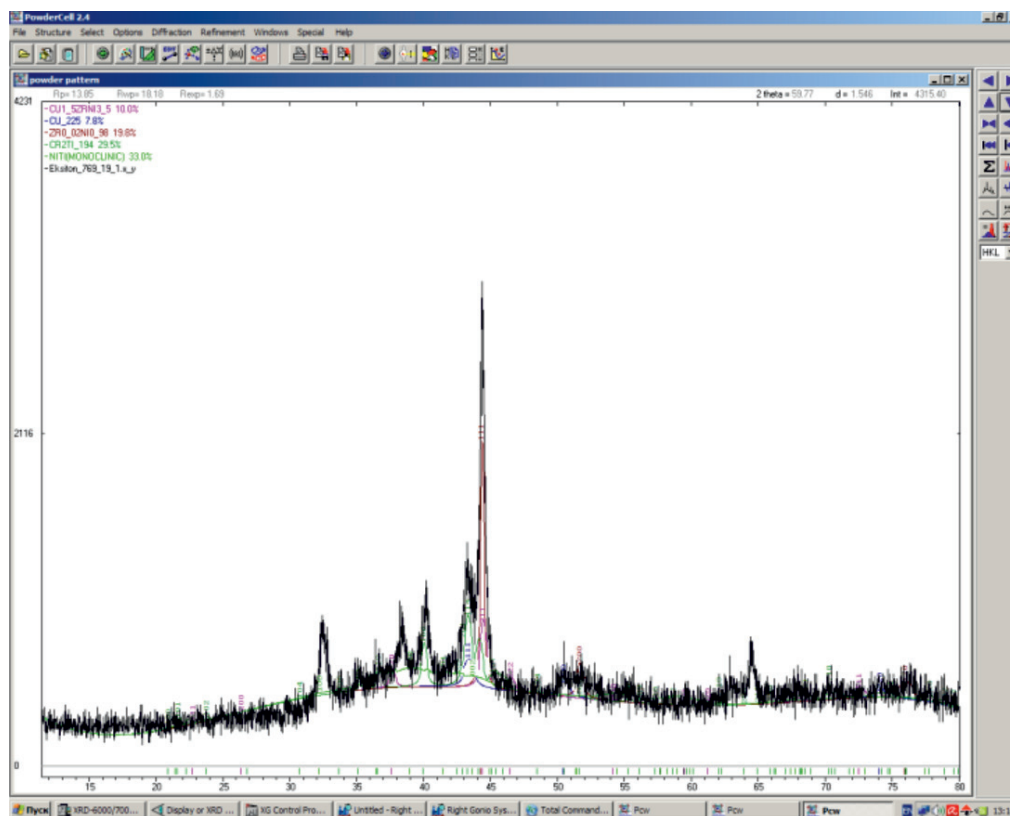


Рис. 1. Участок дифрактограммы ZrTiCrNiCu

Первым идет $\text{Cu}_{1,5}\text{ZrNi}_{3,5}$ с содержанием фаз 10 ат. % и с постоянной решетки, равной $a = 6,7671 \text{ \AA}$. Этот сплав может существовать в форме аустенитной B2 или мартенситной фазы B19' (рис. 2). Сам параметр решетки соответствует фазе B2. Согласно работам [14; 15] структура $\text{Cu}_{1,5}\text{ZrNi}_{3,5}$ представляет собой B2 – высокотемпературную аустенитную фазу, упорядоченную по типу CsCl (Pm3m-ГЦК). На втором месте стоит Cu с содержанием фаз 7,8 ат. % и постоянной решетки $a = 3,6178 \text{ \AA}$. Элементарная ячейка меди – ГЦК (рис. 3).

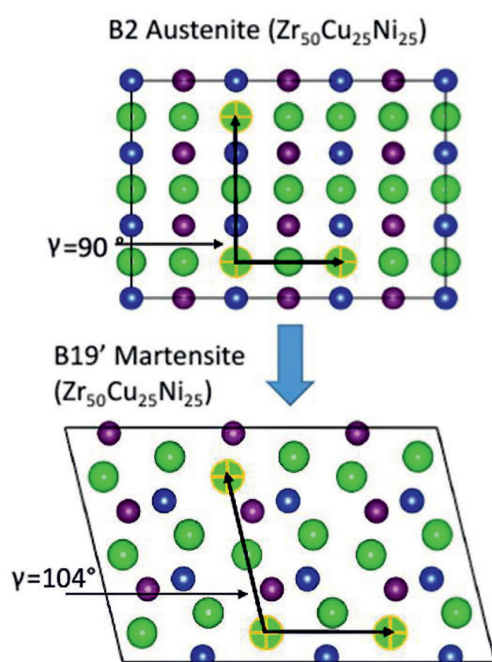


Рис. 2. Переход B2 → B19' [13]

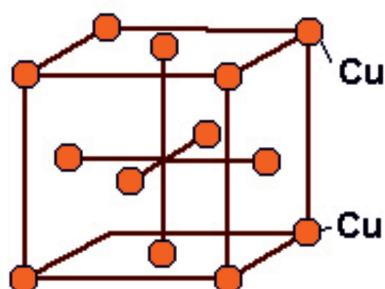


Рис. 3. Элементарная ячейка меди

На третьем месте стоит $\text{Zr}_{0,02}\text{Ni}_{0,98}$ с содержанием фаз 19,8 ат. % и постоянной решетки $a = 3,3406 \text{ \AA}$. По данным рентгеноспектрального анализа, основным компонентом эвтектики является соединение никеля и циркония. В большинстве случа-

ев компонента эвтектики зарегистрирована в форме интерметаллида – никелид циркония с ГЦК-структурой и решеткой типа сфалерита (рис. 4).

На четвертом месте стоит TiCr_2 с содержанием фаз 29,5 ат. % и постоянной решетки $a = 4,9076 \text{ \AA}$ и $c = 15,9700 \text{ \AA}$. Вблизи состава TiCr_2 образуются промежуточные со структурой фаз Лавеса [14]. Почти все двухкомпонентные интерметаллиды возникают чаще всего и наиболее часто из расплавленного состояния. Но интерметаллид хромид титана (рис. 5) возникает очень часто при расщеплении твердого раствора по конгруэнтному типу реакции [15].

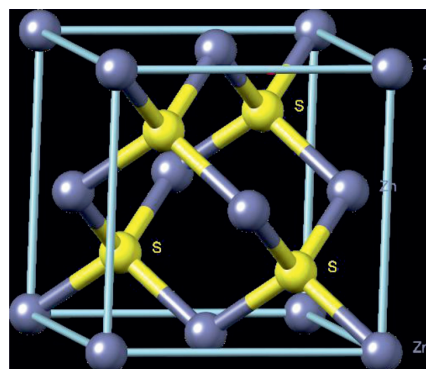


Рис. 4. Решетка типа сфалерита

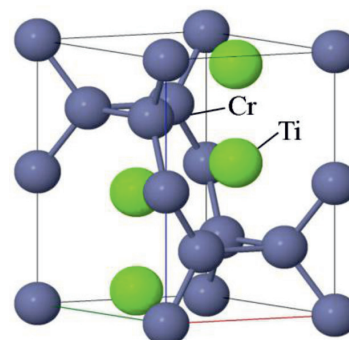


Рис. 5. Интерметаллид TiCr_2

Электронная концентрация интерметаллида TiCr_2 рассчитывалась из среднего значения валентных электронов всех элементов хромид титана. Для TiCr_2 , электронная концентрация равна $C_{sd} = 5,34 \text{ эл./ат.}$, что соответствует фазам Лавеса [16].

Для интерметаллида TiCr_2 считалось среднее значение атомных радиусов. Большой атомный радиус обозначался R_1 (Ti), а малый атомный радиус обозначался R_2 (Cr). Определялось их отношение $R_1/R_2 = 1,147$, которое также соответствует фазе Лавеса.

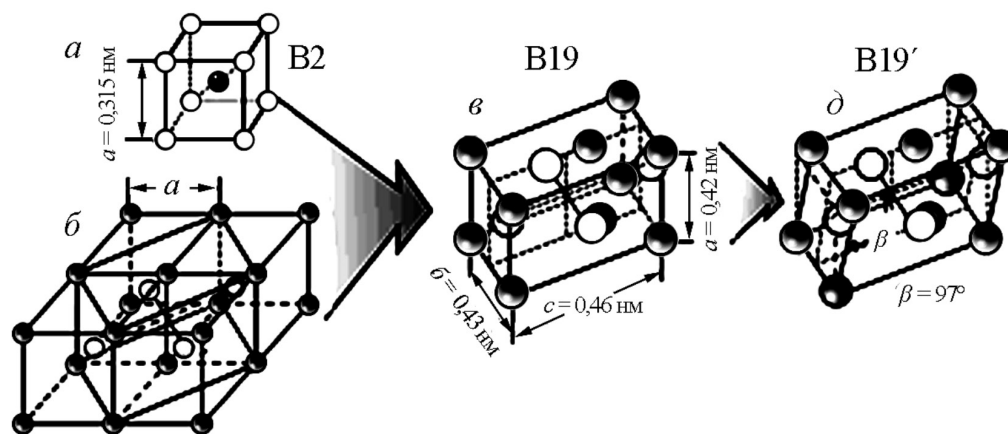


Рис. 6. Кристаллические решетки Ti-Ni [16]

На пятом месте стоит NiTi с содержанием фаз 33 ат.% и постоянной решетки $a = 2,8007 \text{ \AA}$, $b = 4,6192 \text{ \AA}$, $c = 4,1824 \text{ \AA}$, $\beta = 97,5793$. Согласно работе [17] нейтронный анализ тщательно исследованных сплавов в закаленном состоянии свидетельствует о том, что соединение $\text{Ti}_{49,5}\text{Ni}_{50,5}$ при температуре около 25°C обнаруживается в аустенитной модификации. Ее кристаллическая решетка B2 (a) и средний уровень атомного порядка (η) оказались в действительности равными $a = 0,30125 \text{ нм}$ и $\eta = 1,00 \pm 0,05$. Однако соединение $\text{Ti}_{50,5}\text{Ni}_{49,5}$ при температуре около 25°C обнаруживается в модификации B19' – мартенсита, на что прямо указывает нейтронный анализ и дает соответственно $a = 0,2903$, $b = 0,4112$, $c = 0,4636 \text{ нм}$, $\beta = 97,25$. Наблюдаемый нами NiTi оказывается мартенситом со структурой B19' (рис. 6).

Таким образом, из пяти ВЭСов ZrTiCrNiCu три имеют ГКЦ-структуру, TiCr_2 дает фазу Лавеса и NiTi дает мартенсит со структурой B19'.

Выводы

Микротвердость в сочетании с низким коэффициентом трения приводит к хорошей износостойкости покрытия ZrTiCrNiCu. Нанесение такого покрытия на детали локомотивов подвижного состава показало увеличение срока службы в четыре раза. Покрытия делались на детали из стали DTRKZ4AC00446. Очень хорошие характеристики покрытий из мишени ZrTiCrNiCu, скорее всего, связаны с никелидами титана и циркония. Эти соединения обладают свойством памяти формы [18]. Прикладное использование материалов с памятью заключается в следующем: создаются активные устройства, которые совершают

механическую работу за счет тепла. Таки устройствами могут служить привода. Сплав с памятью в таких устройствах испытывает различные термомеханические нагрузки и может восстанавливаться за счет обратимого мартенситного превращения.

Работа выполнена по программе МОН РК. Гранты № 0118PK000063 и № Ф.0781.

Список 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. Азаренков Н.А., Соболев О.В., Береснев В.М., Погребняк А.Д., Колесников Д.А., Турбин П.В., Торьяник И.Н. Вакуумно-плазменные покрытия на основе многоэлементных нитридов // Металлофизика и новейшие технологии / Metallofiz. Noveishie Tekhnol. 2013. Т. 35. № 8. С. 1061–1084.
3. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П. Новый класс материалов – высокоэнтропийные сплавы и покрытия // Вестник ТГУ. 2013. Т. 18. № 4. С. 1938–1940.
4. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Андреев А.О., Крапивка Н.А. Сверхтвердые покрытия из высокоэнтропийных сплавов // Наука и инновации. 2013. Т. 9. № 5. С. 32–39.
5. Погребняк А.Д., Багдасарян А.А., Якущенко И.И., Береснев В.М. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 11. С. 1027–1061.
6. Максимчук И.Н., Ткаченко В.Г., Вовчок А.С., Медлович Н.П., Макаренко Е.С. Кинетика распада и термическая стабилизация литого сплава системы Mg-Al-Ca-Mn-Ti // Металлофизика и новейшие технологии. 2014. Т. 36. № 1. С. 1–15.
7. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Карпец М.В. Связь соотношения σ -фазы и ГКЦ-фазы с электронной концентрацией литых двухфазных высокоэнтропийных сплавов // Композиты и наноструктуры. 2015. Т. 7. № 2. С. 72–84.
8. Табачникова Е.Д., Лактионова М.А., Семеренко Ю.А., Шумилин С.Э., Подольский А.В. Механические свойства высокоэнтропийного сплава $\text{Al}_{0,5}\text{CoCrCuFeNi}$ в разных структурных состояниях в интервале температур 0,5–300 К // Физика низких температур. 2017. Т. 43. № 9. С. 1381–1395.

9. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Даниленко Н.И., Копылов В.И. Влияние пластической деформации на фазовый состав и свойства высокоэнтропийных сплавов // Научные заметки. 2016. № 54. С. 326–338.
10. Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Фирстов С.А. Высокоэнтропийные сплавы – электронная концентрация – фазовый состав – параметр решетки – свойства // Физика металлов и металловедение. 2017. Т. 118. № 10. С. 1017–1029.
11. Юров В.М., Гученко С.А. Антифрикционные свойства высокоэнтропийного покрытия TiNiZrCuCr // Современные наукоемкие технологии. 2019. № 10. С. 97–101.
12. Юркова А.И., Чернявский В.В., Кравченко А.И. Формирование структуры и фазового состава нанокристаллического сплава CuNiAlFeCr методом механического легирования // Металлофизика и новейшие технологии. 2014. Т. 36. № 4. С. 477–490.
13. Юров В.М., Гученко С.А. Толщина поверхностного слоя высокоэнтропийных покрытий CrNiTiZrCu // Национальная ассоциация ученых (НАУ). 2019. № 44. Часть 1. С. 40–44.
14. Wang Q., Ding N., Cui Y.Y., Dai Y., Liu B.X. An intermediate fcc Zr state observed in the Cu–Zr–Ni system upon ion beam mixing. *Materials Letters*. 2012. V. 89. P. 90–92.
15. Лякишева Н.П. (ред.). Диаграммы состояния двойных металлических систем. М.: Машиностроение, 2000. 832 с.
16. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П., Карпец М.В. Влияние характеристик литых многокомпонентных эквивалентных двухфазных сплавов на количественное соотношение содержащихся в них поликомпонентной фазы Лавеса C14 и ОЦК-твердого раствора замещения // Композиты и наноструктуры. 2015. Т. 7. № 3. С. 127–144.
17. Комаров В.С. Диаграммы деформации, структурообразование и свойства объемных сплавов Ti–Ni, деформированных в изотермических условиях: дис. ... канд. тех. наук. Москва, 2018. 153 с.
18. Петров А.А. Функциональные свойства никелида титана при термомеханических воздействиях, характерных для активных устройств: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Санкт-Петербург, 2004. 114 с.