

PACS numbers: 06.06.Vz, 61.68.+n, 68.37.Og, 81.05.Bx, 81.05.Zx, 81.15.Gh, 89.20.Kk

Динамика информационных потоков по вакуумно-дуговым высокоэнтропийным наноструктурным покрытиям

А. Г. Шепелев, О. В. Немашкало

ННЦ «Харьковский физико-технический институт НАН Украины»,
ул. Академическая, 1,
61108 Харьков, Украина

Проведена аналіза показала, що високоентропійні покриття в цей час мають найліпші фізико-механічні, антикорозійні й ін. характеристики. Однак вони є надто дорогими через складність процесу одержання вихідного стопу багаторазовим перетопленням у вакуумі. Тому застосування їх доцільне там, де воно необхідне для розв'язання відповідальних завдань і економічно виправдане.

The analysis showed that high-entropy coatings currently have the best physical-mechanical, anti-corrosion, *etc.* characteristics. However, they are the most expensive because of the complexity of the process of obtaining the original alloy by multiple melting in a vacuum. Therefore, their use is appropriate where it is necessary to meet the most important tasks and is economically justified.

Ключові слова: динаміка інформаційних потоків, вакуумно-дугові високоентропійні наноструктуровані покриття.

Key words: information flow dynamics, vacuum-arc high-entropy nanostructured coatings.

(Отримано 6 грудня 2019 р.)

Около 100 лет тому назад акад. А. Ф. Иоффе открыл эффект значительного влияния качества поверхности на пластичность и прочность твёрдых тел [1]. В настоящее время покрытия и плёнки являются, видимо, наиболее востребованной формой материалов. В 1970-х гг. в ННЦ «ХФТИ» А. А. Романовым и А. А. Андреевым [2] были созданы оборудование и технология для вакуумно-дугового осаждения покрытий (Государственная премия СССР 1986 г.). Они оказались очень эффективными, поскольку обеспечивали высокие

физико-механические, химические, адгезионные и др. их свойства. Сверхвысокая их твёрдость достигала 57–60 ГПа с высокой адгезией в диапазоне температур подложки от 100 до 600°C, термостойкостью до 1100°C и низким коэффициентом трения (до 0,05) [3]. Такие характеристики, в частности, позволили увеличить работоспособность отрезных резцов в промышленном производстве в 6 раз, износостойкость поршневых колец и цилиндров мощных дизелей — в 10 раз, матриц вырубных штампов из стали Х12М — в 10 раз, стойкости свёрл из стали Р6М5 — до 20 раз и пр. [3–5].

Поэтому вакуумно-дуговой способ нанесения покрытий быстро завоевал позиции во всём мире, прежде всего, в машиностроении. Этому способствовала продажа Лицензторгом СССР в 1979 г. лицензии компании США Noble Field (впоследствии — Multy Arc Vacuum Systems) на право использования пакета соответствующих патентов ХФТИ. По этому лицензионному соглашению была передана

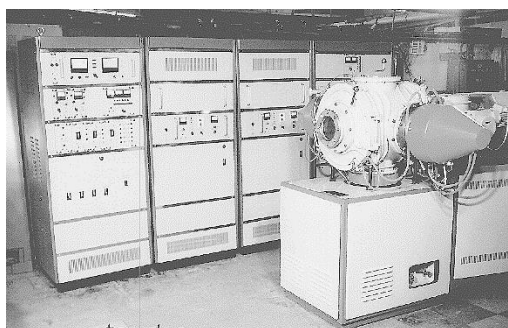


Рис. 1. Вакуумно-дуговая установка «Булат-3» с тремя испарителями.¹



Рис. 2.²



Рис. 3.³

технология осаждения покрытий TiN на инструменты из быстрорежущих сталей и пилотный образец установки «Булат-3» (рис. 1).

В полной мере используя приобретённое исключительное право на технологию и оборудование, вышеуказанная фирма создала сеть дочерних фирм более чем в 40 пунктах Североамериканского, Европейского и Азиатского континентов.

На рисунке 2 в качестве примера реализации показан вариант загрузки вакуумно-дуговой установки фирмы Balzers. Технология позволяет одновременное нанесение износостойких покрытий на различные инструменты и детали.

По-видимому, наиболее активно эта технология применяется в Китае, где в установках такого типа используются до 40 испарителей (рис. 3).

Появление около 15 лет тому назад [6, 7] высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), представляющих собой твёрдые растворы из не менее 5 элементов с простой кристаллической решёткой, вызвало большой интерес из-за увеличенной фазовой стабильности, прочности и термостабильности, обусловленных высоким разупорядочением и большим значением конфигурационной энтропии ($> 13,5$ Дж/(моль·К)). Количество таких сплавов по состоянию на 2017 г. составило более 400 (рис. 4) [8].

Покрытия на основе ВЭС обладают свойствами, отличными от свойств объёмных высокоэнтропийных сплавов, при сохранении термостабильности. Характерная их особенность — кластерное строение. При наличии элементов с разным атомным радиусом становится термодинамически выгодным поддерживать стабильный фазовый состав с небольшими отклонениями в параметре решётки благодаря варьированию химического состава в каждом кластере.

Электронно-микроскопические исследования подтвердили данное соображение. На рисунке 5 представлены снимки высокого разрешения участка зерна высокоэнтропийного покрытия, полученного из сплава Ti–V–Zr–Nb–Hf–Ta. Размер таких нанозёрен достаточно мал и составляет от 2 до 5 нм [9].

Анализ химического состава с пятном зонда 0,5 нм показал, что каждое нанозерно существенно отличается по составу (рис. 6).

Так, в 10 точках анализа, проведённого на общем расстоянии 60 нм с шагом 6 нм, оказалось, что разброс химического состава элементов высокоэнтропийного покрытия, полученного из сплава Ti–V–Zr–Nb–Hf–Ta, колеблется от 13,0 до 25,5 ат. % по титану, от 14,0 до 17,0 ат. % по цирконию, от 8,0 до 17,0 ат. % по ниобию, от 13,5 до 20,0 ат. % по гафнию, от 13,5 до 24,5 ат. % по ванадию и от 15,0 до 18,5 ат. % по танталу [9]. Такие существенные колебания в химическом составе, естественно, отражаются на искажении кристаллической решётки и сопряжений кластеров друг с другом, что оказывает влияние на физико-механические характеристики покрытий.

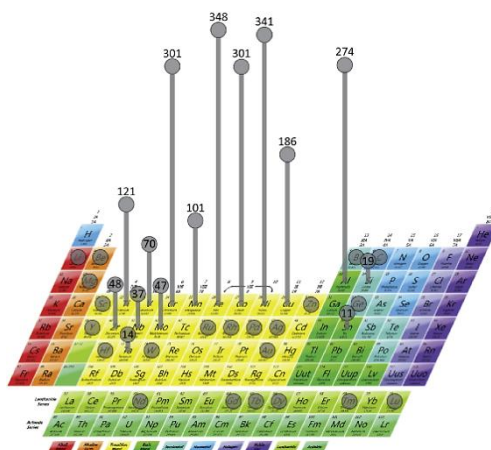


Рис. 4. Частота включения элементов в ВЭС [8].⁴

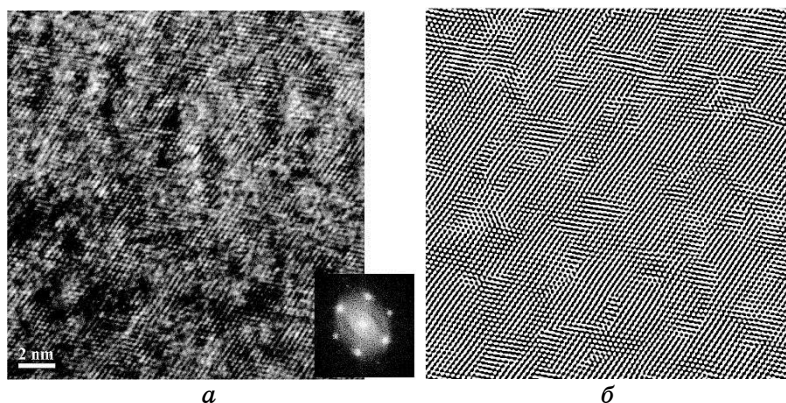


Рис. 5. Микроснимки высокого разрешения участка зерна высокоэнтропийного покрытия, полученного из сплава Ti–V–Zr–Nb–Hf–Ta: *a* — снимок прямого разрешения; *б* — фурье-преобразование данного снимка [9].⁵

Высокоэнтропийные покрытия имеют высокие характеристики термостабильности. Проведённые эксперименты показали, что они термостабильны до температуры отжига в вакууме 1100°C. Например, отжиг покрытия Ti–Zr–Hf–Nb–Ta–Cr по режиму 1000 и 1100°C в течение 2 часов мало повлиял на характеристики твёрдости. Такую же термостойкость при отжиге в вакууме показывают и нитридные ВЭС с твёрдостью до 60–66 ГПа [10].

Отжиг высокоэнтропийной оксидной фазы в покрытии при температуре 1100°C в течение 300 минут снижает твёрдость покрытий с 24 до 17 ГПа и имеет низкий коэффициент трения, который дости-

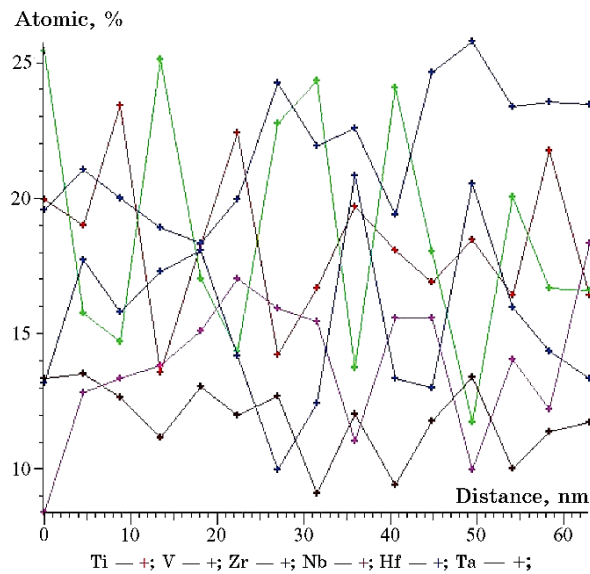


Рис. 6. Разброс химического состава элементов высокоэнтропийного покрытия, полученного из сплава Ti–V–Zr–Nb–Hf–Ta в 10 точках с шагом 6 нм [9].⁶

гает значений 0,05 в оптимальном состоянии [11].

Для изучения динамики информационных потоков нами была проанализирована Международная универсальная база данных SCOPUS за время 2004–2019 гг. ((TITLE-ABS-KEY('HIGH-ENTROPY ALLOY')) OR (TITLE-ABS-KEY('HIGH-ENTROPY ALLOYS')) AND ((TITLE-ABS-KEY(COATING* OR FILM*)) AND (TITLE-ABS-KEY('VACUUM ARC')))).

Выяснилось, что около 30 организаций в 7 странах мира заняты исследованиями вакуумно-дуговых высокоэнтропийных покрытий.

Организации, которые принимают участие в указанных исследованиях

1	National Science Centre 'Kharkiv Institute of Physics and Technology', Ukraine	18
2	Karazin Kharkiv National University, Ukraine	17
3	National Technical University 'Kharkivs'kyi Polytechnic Institute', Ukraine	17
4	Sumy State University, Ukraine	16
5	I. M. Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, Kyiv, Ukraine	13
6	Belgorod National Research University, Russian Federation	7
7	National Institute for Material Science, Tsukuba, Japan	5
8	Adam Mickiewicz University, Poznań, Poland	4

9	Lublin University of Technology, Poland	4
10	Université de Poitiers, Chasseneuil-Futuroscope, France	4
11	Institute of Tele and Radio Technology, Warszawa, Poland	3
12	V. M. Bakul Institute for Superhard Materials, Kyiv, Ukraine	2
13	Gdansk University of Technology, Poland	2
14	Kazakh National Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan	2
15	Moscow State Technological University 'STANKIN', Russian Federation	2
16	Tsinghua University, Beijing, China	2
17	Xi'an Jiaotong University, Xi'an, China	2
18	National Technological University 'MIS&S', Moscow, Russian Federation	2
19	G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, Kyiv, Ukraine	1
20	Serikbaev East-Kazakhstan State Technical University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan	1
21	Harbin Institute of Technology, China	1
22	Kazakh University of Economics, Astana, Kazakhstan	1
23	Lanzhou Jiaotong University, China	1
24	National Institute for Material Science, Ibaraki, Japan	1
25	National Research University, Moscow, Russian Federation	1
26	Shakarim Semey State University, Semey City, Kazakhstan	1
27	University of Life Sciences in Lublin, Poland	1

На рисунке 7 отображена динамика соответствующих информационных потоков и количество публикаций по годам. Видно, что имеет место постоянный рост числа публикаций, что свидетельствует об актуальности данных исследований.

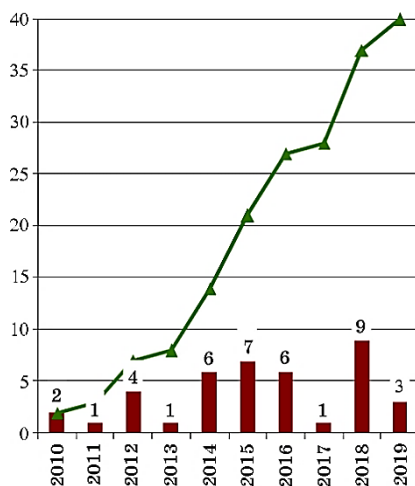


Рис. 7. Динамика соответствующих информационных потоков и количество публикаций по годам.⁷

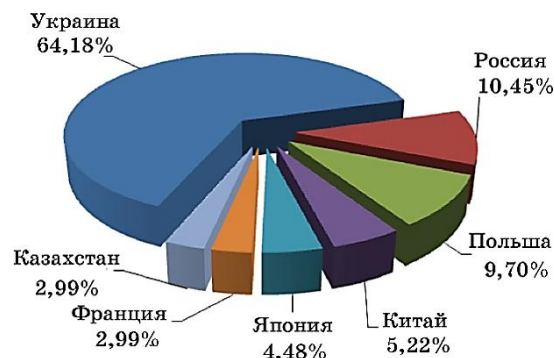


Рис. 8. Распределение публикаций по странам.⁸

На рисунке 8 приведён вклад в исследования всех семи стран, учёные которых принимают участие в таких исследованиях.

Проведённый анализ показал, что высокоэнтропийные покрытия в настоящее время обладают наилучшими физико-механическими, антикоррозионными и др. характеристиками. Однако необходимо иметь в виду, что они являются наиболее дорогими из-за сложности процесса получения исходного сплава многократным переплавлением в вакууме. Поэтому их применение целесообразно там, где оно необходимо для решения ответственных задач и экономически оправдано.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Иоффе, *Физика кристаллов* (Ленинград–Москва: ГосНТИ: 1929).
2. И. И. Аксенов, А. А. Андреев, *ВАНТ. Сер. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники*, вып. 2(3), 3(4): 3 (1998).
3. А. А. Андреев, Л. П. Саблев, С. Н. Григорьев, *Вакуумно-дуговые покрытия* (Харьков: ННЦ ХФТИ: 2010).
4. А. А. Романов, А. А. Андреев, А. С. Логинов и др., *Производственно-технический бюллетень*, 8: 26 (1973).
5. С. С. Исхаков, Т. А. Ходакова, И. Г. Лаптева, А. А. Андреев и др., *Тракторы и сельхозмашины*, 6: 37 (1978).
6. J.-W. Yeh et al., *Advanced Engineering Materials*, 6: 299 (2004).
7. B. Cantor, J. Chang, P. Knight et al., *Materials Science and Engineering*, A375–377: 213 (2004).
8. L. Edens, *A Review of Sluggish Diffusion in High-Entropy Alloys* (University of Milan: 2019).
9. С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Н. И. Даниленко, М. В. Карпец, А. А. Андреев, Е. С. Макаренко, *Порошковая металлургия*, 9/10: 93 (2013).
10. В. Ф. Горбань, А. А. Андреев, Н. А. Крапивка, О. В. Соболев, И. В. Сердюк, М. В. Карпец, В. А. Столбовой, С. А. Фирстов, *5 Міжн. конф. «Високочисті матеріали: Отримання, застосування, властивості»* (Харків: 2019), с. 37.

11. В. Ф. Горбань, А. А. Андреев, А. М. Чикрыжов, М. В. Карпец, Н. А. Крапивка, А. В. Доломанов, А. А. Островерх, *Сверхтвердые материалы*, **1**, № 237: 51 (2019).

REFERENCES

1. A. F. Ioffe, *Fizika Kristallov* (Leningrad–Moscow: GosNTI: 1929) (in Russian).
2. I. I. Aksenov and A. A. Andreev, *VANT. Ser. Vakuum, Chistyye Materialy, Sverkhprovodniki*, **2**(3), **3**(4): 3 (1998) (in Russian).
3. A. A. Andreev, L. P. Sablev, and S. N. Grigoriev, *Vakuumno-Dugovyye Pokrytiya* (Khar'kov: NNTs KhFTI: 2010) (in Russian).
4. A. A. Romanov, A. A. Andreev, A. S. Loginov et al., *Proizvodstvenno-Tekhnicheskii Byulleten'*, **8**: 26 (1973) (in Russian).
5. S. S. Iskhakov, T. A. Khodakova, I. G. Lapteva, A. A. Andreev et al., *Traktory i Sel'khoz mashiny*, **6**: 37 (1978) (in Russian).
6. J.-W. Yeh et al., *Advanced Engineering Materials*, **6**: 299 (2004).
7. B. Cantor, J. Chang, P. Knight et al., *Materials Science and Engineering A*, **375–377**: 213 (2004).
8. L. Edens, *A Review of Sluggish Diffusion in High-Entropy Alloys* (University of Milan: 2019).
9. S. A. Firstov, V. F. Gorban', N. I. Danilenko, M. V. Karpets, A. A. Andreev, and E. S. Makarenko, *Poroshkovaya Metallurgiya*, **9/10**: 93 (2013).
10. V. F. Gorban', A. A. Andreev, N. A. Krapivka, O. V. Sobol', I. V. Serdyuk, M. V. Karpets, V. A. Stolbovoy, and S. A. Firstov, *5 Mizhn. Konf. 'Vysokochysti Materialy: Otrymannya, Zastosuvannya, Vlastyvosti'* (Kharkiv: 2019), p. 37.
11. V. F. Gorban', A. A. Andreev, A. M. Chikryzhov, M. V. Karpets, N. A. Krapivka, A. V. Dolomanov, and A. A. Ostroverkh, *Sverkhtverdyye Materialy*, **1**, No. 237: 51 (2019).

*NSC 'Kharkiv Institute of Physics and Technology of the N.A.S. of Ukraine',
Akademichna Str., 1,
UA-61108 Kharkiv, Ukraine*

¹ Fig. 1. Vacuum arc 'Bulat-3' with three vaporizers.

² Fig. 2.

³ Fig. 3.

⁴ Fig. 4. The frequency of elements being included in HEA [8].

⁵ Fig. 5. High-resolution micrographs of a high-entropy grain area obtained from the Ti–V–Zr–Nb–Hf–Ta alloy: (a) a direct resolution image; (b) Fourier transform of this image [9].

⁶ Fig. 6. Spread of the chemical composition of the elements of the high-entropy coating obtained from the Ti–V–Zr–Nb–Hf–Ta alloy in 10 points with a step of 6 nm [9].

⁷ Fig. 7. The dynamics of the relevant information flows and the number of publications by years.

⁸ Fig. 8. Distribution of publications by countries.