

**МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ
(TiHfZrVNb)N**

¹Константинов С.В., ¹Комаров Ф.Ф., ²Погребняк А.Д., ¹Пилько В.В.

¹Научно-исследовательское учреждение «Институт прикладных физических проблем имени А.Н. Севченко» БГУ,

г. Минск, Беларусь E-mail: komarovF@bsu.by, bymail3000@tut.by

²Сумский государственный университет, г. Сумы, Украина

Высокоэнтропийные сплавы, состоящие из 5 и более элементов в близких пропорциях, а также покрытия на их основе являются новым перспективным классом материалов [1]. Такие материалы могут обладать высокими эксплуатационными свойствами, такими как повышенная твердость, износостойкость, коррозионная стойкость и жаропрочность [2]. Актуальными являются исследования радиационной стойкости высокоэнтропийных сплавов и покрытий на их основе [3].

Исследования проводились на образцах покрытий (TiHfZrVNb)N, нанесенных методом сепарируемого вакуумно-дугового осаждения в различных режимах. Подробно процесс формирования покрытий описан в работе [4]. Образцы подвергались облучению ионами гелия с энергиями 500 кэВ и флюенсами от $5 \cdot 10^{16}$ до $3 \cdot 10^{17}$ ион/см² на ускорителе ионов AN 2500 фирмы «HighVoltageEngineeringEuropeB.V.». Затем проводился термический отжиг покрытий при температуре 773 К в течение 15 мин. Были проведены дюрометрические испытания покрытий (TiHfZrVNb)N по методу восстановленного отпечатка для исследования влияния облучения на эксплуатационные свойства покрытия. Измерения микротвердости покрытий (TiHfZrVNb)N проводились на установке DuraScan 20. Использовались нагрузки в диапазоне величин 0,09–0,98 Н.

В таблице 1 указаны значения микротвердости покрытий (TiHfZrVNb)N различного состава (МПа), измеренные до и после отжига при температуре 500°C в течение 15 мин.

Наибольшей микротвердостью 46 533 МПа обладает покрытие, нанесенное с избытком азота – образец 2, $P=5 \cdot 10^{-1}$ Па, с концентрацией атомов N в покрытии, равной 51,13 ат. %. Уменьшение концентрации азота на 1,98 ат. % (образец 1) приводит к уменьшению микротвердости на 5 607 МПа до 40 926 МПа. Дальнейшее снижение давления азота в процессе нанесения до $2,3 \cdot 10^{-1}$ Па (образец 5) приводит к снижению концентрации азота в покрытии на 5,71 ат. % до 43,44 ат. % и к снижению микротвердости на 1 403 МПа до 39 523 МПа. В случае концентрации азота в покрытии 36,05 ат. % (образец 4) микротвердость минимальна и составляет 23 410 МПа. В первом случае (образец 2), кроме максимальной микротвердости, установлено также сильное растрескивание покрытия при приложении нагрузки на индентор, что свидетельствует о неудовлетворительной пластичности покрытия. В остальных случаях суммарная длина трещин по поверхности покрытия уменьшается с уменьшением концентрации азота в покрытии и достигает минимума при концентрации азота, равной 36,05 ат. %.

В общем случае следует, что избыток азота (концентрация выше 50 ат. % в покрытии) позволяет добиться максимальной микротвердости, однако за счет снижения пластичности покрытия и адгезии к подложке. Концентрация азота в покрытии менее стехиометрической (менее 50 ат. %) позволяет добиться высокой пластичности, минимизировать растрескивание под нагрузкой, улучшить адгезию, однако микротвердость оказывается заметно ниже, чем в случае избытка или стехиометрической концентрации азота. Разумный баланс свойств покрытия – высокую микротвердость и приемлемый уровень пластичности с хорошей адгезией позволяет получить режим нанесения со стехиометрической концентрацией азота – 50 ат. % N \pm 1 ат. %.

Таблица 1 – Микротвердость покрытий (TiHfZrVNb)N различного состава

Образец	Микротвердость покрытия, МПа	
	до отжига	после отжига
1	40 926	26 103
2	46 533	30 819
3	32 436	27 894
4	23 410	19 773
5	39 523	32 144

Как видно из результатов измерения (табл.1), микротвердость всех образцов покрытий (TiHfZrVNb)N уменьшилась после отжига. Это произошло ввиду перевода системы в термодинамически более стабильное состояние, из метастабильного, сформированного после нанесения. Из этого следует, что фиксация метастабильного состояния покрытия с максимально возможным энергетическим порогом ΔE , который необходимо преодолеть для перевода системы в стабильное состояние, позволит значительно повысить эксплуатационные характеристики покрытия и, в частности, микротвердость.

В уменьшении микротвердости покрытий (TiHfZrVNb)N после отжига наблюдаются определенные закономерности. Микротвердость покрытия с концентрацией азота 43,44 ат. % (образец 5) уменьшилась минимально, сохраняя максимальное значение микротвердости после отжига, на 7 379 МПа, то есть на 18,7 % от первоначальной микротвердости. Также микротвердость покрытия с концентрацией азота 46,65 ат. % (образец 3) уменьшилась только на 4 542 МПа, или на 14 %. Оба эти случая соответствуют нанесению покрытия с недостатком азота. Умеренное снижение микротвердости на 14 823 МПа или на 36,2 %, наблюдалось в случае покрытия со стехиометрической концентрацией азота, равной 49,15 ат. % (образец 1). И максимальное снижение микротвердости на 15 714 МПа или на 33,8 % наблюдалось в случае нанесения покрытия (TiHfZrVNb)N в режиме с избытком азота (образец 2), концентрация азота в покрытии составляла 51,13 ат. %. Снижение микротвердости покрытий (TiHfZrVNb)N после отжига происходит за счет двух эффектов. Во-первых, термический отжиг активизирует диффузионную подвижность атомов материала как следствие имеет место увеличение размера кристаллитов покрытия и за счет этого – снижение микротвердости. Во-вторых, при большем содержании азота он может выделяться в нанопузыри при отжиге, а это вызывает деградацию микротвердости и других эксплуатационных свойств.

Из приведенных результатов следует, что наиболее стабильным состоянием, обладает покрытие, нанесенное в режиме с возможно минимальной концентрацией азота. С увеличением концентрации азота степень неупорядоченности в структуре покрытия возрастает, возрастает при этом также и микротвердость, однако стабильность свойств такого покрытия при термическом воздействии ниже, чем в случаях нанесения с недостатком и стехиометрической концентрацией азота.

Установлено нелинейное влияние флюенса облучения на микротвёрдость высокоэнтропийных покрытий (TiHfZrVNb)N, как это следует из рисунка 1.

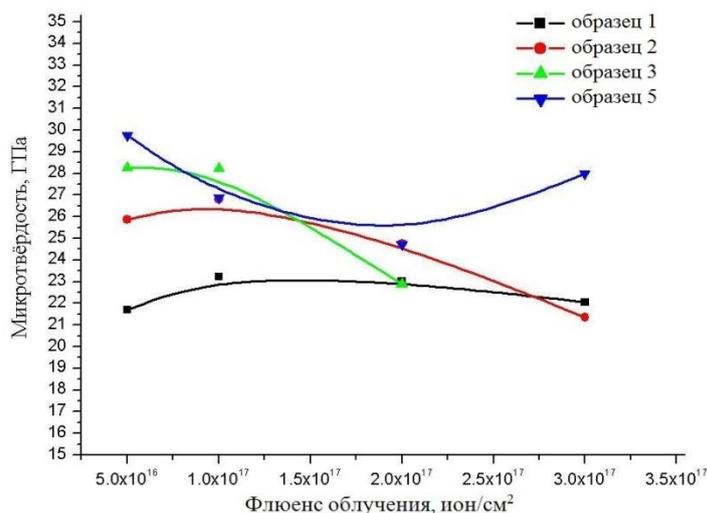


Рисунок 1 – График зависимости микротвёрдости покрытий (TiHfZrVNb)N толщиной 4,7 мкм от флюенса облучения ионами гелия с энергией 500 кэВ после отжига при 500 °С в течение 15 мин

Тенденция такова, что для образцов 1, 2 и 3 происходит упрочнение покрытий до флюенса $1 \cdot 10^{17}$ ион/см² приблизительно на 4–10 %. Далее, при увеличении флюенса до $3 \cdot 10^{17}$ ион/см² наблюдается уменьшение микротвёрдости на 9–15 %. Для образца с минимальной концентрацией атомов самого тяжелого компонента –Hf наблюдается противоположная зависимость микротвердости от флюенса ионов гелия. Микротвердость покрытия с ростом флюенса до $2 \cdot 10^{17}$ ион/см² уменьшается, а затем заметно возрастает при $D=3 \cdot 10^{17}$ ион/см². Измерение при этом флюенсе проводилось на неповрежденной части, без следов флехинга на поверхности покрытия [4].

Обнаружено, что облучение ионами He⁺ слабо сказывается на прочностных характеристиках покрытий (TiHfZrVNb)N. Изменения величины микротвёрдости наблюдаются в пределах 9-17 % при облучении ионами He⁺ с энергией 500 кэВ в диапазоне флюенсов от $5 \cdot 10^{16}$ ион/см² до $3 \cdot 10^{17}$ ион/см².

Установленная высокая радиационная стойкость высокоэнтропийных покрытий обусловлена эффективными механизмами рекомбинации точечных радиационно-индуцированных дефектов в наноструктурированных покрытиях, в первую очередь на границах кристаллитов. Можно прогнозировать, что данные покрытия являются перспективными в качестве радиационно-стойких на оболочках тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) ядерных реакторов.

Список литературы:

1. Murty, B. S. High-Entropy Alloys / B. S. Murty, J. W. Yeh, S. Ranganathan. – London: Elsevier, 2014. – 213 p.
2. Microstructures and properties of high-entropy Alloys / Y. Zhang [et al.]. – Progress in Materials Science. – 2014. – Vol. 61. – p. 1–93.
3. Влияние остаточного давления и ионной имплантации на структуру, элементный состав и свойства нитридов (TiZrAlYNb)N / А. Д. Погребняк [и др.] – Журнал технической физики. – 2015. – Т. 85, Вып. 8. – С. 72–79.
4. Комаров, Ф. Ф. Влияние высокофлюенсного ионного облучения на структуру и механические свойства покрытий из наноструктурированных нитридов высокоэнтропийных сплавов (Ti, Hf, Zr, V, Nb) / Ф. Ф. Комаров, С. В. Константинов, А. Д. Погребняк // Доклады НАН Беларуси. – 2015. – Т. 59, № 5. – С. 24–30.