РАЗДЕЛ XIX. ФИЗИКА

Юров В.М., Гученко С.А., Завацкая О.Н.

Поверхностные характеристики покрытия высокоэнтروпийного типа

*Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова
(Казахстан, Караганда)*

doi: 10.18411/lj-09-2019-144

idsp: lj-09-2019-144

Аннотация

В работе исследовались покрытия, нанесенные одновременно с трех катодов - 12X15Г9НД, Cu и Al, в газовой среде аргона и азота. Цель экспериментов было получение сведений о синтезе высокоэнтропийных покрытий. 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. Микротвердость измерялась прибором HVS – 1000. Измерялся также и коэффициент трения. Результаты настоящего исследования позволяют сделать вывод, что одновременное нанесение осаждаемых катодов различных металлов (особенно композиционных) в принципе позволяет получать высокоэнтропийные покрытия. Здесь нужно учесть два момента: во-первых, нужно увеличить число распыляемых катодов; во-вторых, нужно учесть значения коэффициента эрозии для используемых катодов, чтобы распыляемые потоки были эквимоларно пропорциональными.

Ключевые слова: высокоэнтропийные покрытия, катод, аргон, азот, микротвердость, коэффициент трения.

Abstract

In this work, we studied coatings deposited simultaneously from three cathodes — 12Cr15G9ND, Cu and Al, in a gaseous medium of argon and nitrogen. The purpose of the experiments was to obtain information on the synthesis of highly entropic coatings. Electron microscopy was carried out using a TESCAN MIRA 3 scanning electron microscope. The studies were carried out at an accelerating voltage of 20 kV and a working distance of about 15 mm. The microhardness is varied by the HVS - 1000 instrument. The friction coefficient was also measured. The results of this study allow us to conclude that the simultaneous deposition of deposited cathodes of various metals (especially composite) in principle allows to obtain highly entropic coatings. Two points must be taken into account here: firstly, the number of atomized cathodes must be increased; secondly, it is necessary to take into account the values of the erosion coefficient for the cathodes used so that the atomized fluxes are equimolarly proportional.

Key words: highly entropic coatings, cathode, argon, nitrogen, microhardness, coefficient of friction.

Введение

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭСы) представляют собой новый класс металлических материалов, исследование которых началось 15 лет тому назад [1]. Для достижения высокой энтропии смешения сплав должен, как правило, состоять из пяти и более основных элементов с атомной концентрацией между 5 и 35 %. Получение ВЭС может быть из жидкого состояния, из твердого состояния. Наиболее распространенный метод – дуговая плавка. Температура при дуговой плавке может быть очень высокой (> 3000 °C). Механическое легирование – это разрушение в

шаровой мельнице и повторная сварка частиц порошка. В настоящей работе применяется другой метод получения ВЭСов.

Объекты и методика эксперимента

Вырезанные на токарном станке для установки ННВ-6.6И1 катоды 12Х15Г9НД, Cu, Al полировались и очищались бензином «Калоша» и протирались спиртом. Перед заполнением камеры рабочим газом (Ar) ее откачивали до давления $\sim 5 \cdot 10^{-3}$ Па, после чего заполняли аргоном до рабочего давления $\sim 0,15$ Па. Давление поддерживалось постоянным электромагнитным натекалем. В качестве источника металлической плазмы (ПИНК) использован стандартный для установок типа ННВ 6.6-И1 электродуговой испаритель на основе самостоятельного дугового разряда с холодным катодом, магнитным удержанием катодного пятна и фокусировкой плазменного потока. На исследуемые образцы подавалось напряжение смещения 1000 В и в течение 20 минут проводилась ионная очистка и нагрев до температуры 450 °С. Затем одновременно включались три катода с током дуги 80 А и в течение 20 минут на опорном напряжении 150 В проводилось нанесение покрытия. После остывания образцов под вакуумом в течение часа один образец вынимался и весь процесс повторялся вновь. Таким образом были получены 8 образцов 12Х15Г9НД+Cu+Al, в газовой среде аргона и азота, время нанесения 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160 мин. 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. Микротвердость изменялась прибором HVS – 1000. Коэффициент трения на установке работы [2].

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 показано электронно-микроскопическое изображение сплава 12Х15Г9НД+Cu+Al, а на рис. 2 – его РФЭС спектр.

Рисунок 1 – Микроструктура покрытия сплава в аргоне (а) и в азоте (б)

Рисунок 2 – РФЭС покрытия в аргоне (а) и в азоте (б)

В аргоне и азоте спектры РФЭС покрытия существенно различаются: железо в аргоне ~ 40 вес. %, а в азоте ~ 22 вес. %, т.е. в два раза меньше; наоборот медь в аргоне ~ 14 вес. %, а в азоте ~ 28 вес. %, т.е. в два раза больше. Это наблюдается во всех исследованных точках. Алюминий и хром изменились не столь резко. Никель, марганец и титан находятся на уровне ~ 1 вес. %. Таким образом, 4 металла (железо, медь, алюминий и хром) находятся в диапазоне 5–35 вес. %, характерной для ВЭСов, но в неэквивалентной пропорции.

Интересно выяснить какими твердостными и трибологическими характеристиками обладает полученный сплав. В таблице 1 показана микротвердость полученного покрытия в аргоне.

Таблица 1

Микротвердость образцов из стали АiSi с покрытием Cu+AL+12X15Г9НД, 1 час – в аргоне:

Кол-во измерений	Микротвердость покрытия Cu+AL+12X15Г9НД, МПа – в аргоне						
	HV1= 9,807N	HV0,5= 4,903N	HV0,3= 2,942N	HV0,2= 1,961N	HV0,1= 0,981N	HV0,05= 0,49N	HV0,025= 0,245N
1	394	357,2	440,8	385,7	551,4	454,6	357,2
2	317,7	336,6	371,1	430,2	517,6	530,5	351,5
3	379,5	322,6	363,1	467,6	483,3	504,4	445,6
4	366	435,3	354,7	383,2	524	475,4	367,8
5	346,9	343,9	398,1	386,5	441,2	507,6	487,5
6	337,4	397,5	360,6	423,1	465,1	555,2	416,7
7	310,6	339,3	363,5	360,2	521,5	547	502,8
8	312,6	328,4	345,1	417,1	450,6	469,3	454,5
9	323,5	415,9	416,1	373,9	471,5	471,2	473,9
10	309,7	343,4	413,4	401,2	467,8	471,9	503
Ср. арифмет.	339,7	362	382,6	402,8	489,4	498,7	436

В таблице 2 показана микротвердость полученного покрытия в азоте.

Таблица 2

Микротвердость образцов из стали АiSi с покрытием Cu+AL+12X15Г9НД, 1 час – в азоте:

Кол-во измерений	Микротвердость покрытия Cu+AL+12X15Г9НД, МПа – в азоте				
	HV1= 9,807N	HV0,5= 4,903N	HV0,3= 2,942N	HV0,2= 1,961N	HV0,1= 0,981N
1	383,6	439	520,6	531,7	821,3
2	391,5	437,2	538,2	518,3	824,6
3	380,5	414,7	495,4	533	789,2
4	416,2	423,4	517	555,8	723,7
5	354,7	488,1	580,8	540,6	733,4
6	418,2	425,9	546,9	511,9	751,4
7	406,8	429,9	487,8	554,4	803,1
8	395,2	435,2	510,5	531,2	784,6
9	401,3	451,3	529,3	505,4	810,4
10	379,1	410	497,6	529	792,2
Ср. арифмет.	392,7	435,4	522,4	531,1	783,3

В два раза в азоте увеличивается микротвердость. Сравним показатели микротвердости с некоторыми известными материалами.

Таблица 2

Микротвердость образцов некоторых материалов

Материал	Временное сопротивление, δ_b , МПа	Относительное удлинение, δ_5 , %
сталь 12Х18Н10Т	530	40
сталь СтЗсп	360-460	22
медь М1	200-260	36
алюминий А5М	60	30

Микротвердость Cu+AL+12Х15Г9НД не уступает обычным сталям, но конечно отстает наноструктурным покрытиям (30-50 ГПа).

Коэффициент трения с покрытием Cu+AL+12Х15Г9НД в аргоне и азоте представлены в табл. 4 и 5.

Таблица 4

Коэффициенты трения образцов из стали АiSi с покрытием Cu+AL+12Х15Г9НД в азоте.

Кол-во измерений	Коэффициент трения покрытия			
	40 минут	1 час	2 часа	2 часа 20 мин.
1	0,265	0,296	0,309	0,385
2	0,293	0,340	0,297	0,332
3	0,264	0,316	0,291	0,397
4	0,254	0,284	0,276	0,382
5	0,242	0,296	0,263	0,319
Ср. арифмет	0,274	0,298	0,282	0,353

В среднем коэффициент трения покрытия в аргоне и в азоте практически не отличаются и составляют около 0,270.

Сделаем сравнение с трением различных металлов (табл. 6).

Таблица 5

Коэффициенты трения образцов из стали АiSi с покрытием Cu+AL+12Х15Г9НД в аргоне.

Кол-во измерений								
	20 минут	40 минут	1 час	1 час 20 мин.	1 час 40 мин.	2 часа	2 часа 20 мин.	2 часа 40 мин.
1	0,256	0,265	0,296	0,276	0,273	0,309	0,385	0,248
2	0,215	0,293	0,340	0,256	0,346	0,297	0,332	0,241
3	0,244	0,264	0,316	0,238	0,323	0,291	0,397	0,214
4	0,225	0,254	0,284	0,224	0,309	0,276	0,382	0,224
5	0,252	0,242	0,296	0,245	0,340	0,263	0,319	0,197
Ср. арифмет	0,228	0,274	0,298	0,258	0,305	0,282	0,353	0,234

Таблица 6

Коэффициенты трения для одноименных пар материалов [3]

Комбинации материалов		Коэффициент трения
Алюминий	Алюминий	(1,05-1,35)
Медь	Медь	1,0
Сталь	Сталь	0,8
Железо	Железо	1,0
Кадмий	Кадмий	0,5
Хром	Хром	0,41
Магний	Магний	0,6
Никель	Никель	(0,7-1,1)
Платина	Платина	1,2
Серебро	Серебро	1,4
Цинк	Цинк	0,6

Предложенные покрытия в 3 и более раз обладают антифрикционными свойствами и могут быть использованы в парах трибосопряжения.

Заключение

Результаты настоящего исследования позволяют сделать вывод, что одновременное нанесение осаждаемых катодов различных металлов (особенно композиционных) в принципе позволяет получать высокоэнтропийные покрытия. Здесь нужно учесть два момента: во-первых, нужно увеличить число распыляемых катодов; во-вторых, нужно учесть значения коэффициента эрозии для используемых катодов, чтобы распыляемые потоки были эквивалентно пропорциональными.

Благодарность

Работа выполнена по программе Министерства образования и науки Республики Казахстан. Гранты №0118PK000063 и №Ф.0781.

***

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. Юров В.М., Гученко С.А., Ибраев Н.Х. Определение коэффициента трения скольжения. // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2010. №8. – С. 148-152.
3. Крагельский И.В., Виноградова И.Э. Коэффициенты трения. - М.: Машгиз, 1962. – 220 с.

Юров В.М., Сыздыкова А.Ш., Гученко С.А.

Автоволновые процессы в покрытии высокоэнтропийного типа

*Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова
(Казахстан, Караганда)*

doi: 10.18411/lj-09-2019-145

idsp: ljjournal-09-2019-145

Аннотация

Осаждение покрытий в плазме представляет собой термодинамически неравновесный процесс в открытой системе. Нелинейность уравнений возникает из-за движения границы раздела фаз и малой диффузии поверхностных атомов. В этом случае возникает автоволновой процесс.

Из результатов эксперимента видно, что длина волны составляет порядка 10^{-4} м, т.е. скорость массопереноса составляет $\sim 10^{-4}$ м/с. Поскольку скорость массопереноса $V \approx \sqrt{D/t}$, то для коэффициента диффузии получаем оценку $D \sim 10^{-8}$ м²/с. Это отвечает режиму малой диффузии.

Полученные в работе экспериментальные результаты укладываются в модель макроскопической локализации пластического течения. В этой модели показано, что локализация пластического течения в металлах и сплавах имеет ярко выраженный волновой характер.

Ключевые слова: высокоэнтропийные покрытия, автоволновой процесс, длина волны, массоперенос, коэффициент диффузии.

Abstract

The deposition of coatings in a plasma is a thermodynamically nonequilibrium process in an open system. The nonlinearity of the equations arises due to the motion of the phase boundary and the small diffusion of surface atoms. In this case, an autowave process occurs.

It can be seen from the experimental results that the wavelength is about 10^{-4} m, i.e. mass transfer rate is $\sim 10^{-4}$ m/s. Since the mass transfer rate $V \approx \sqrt{D/t}$, for the diffusion coefficient we obtain the estimate $D \sim 10^{-8}$ m²/s. This corresponds to the mode of low diffusion.