DOI: 10.24892/RIJIE/20250311

Защитные нитридные покрытия на основе высокоэнтропийного сплава Ti-Al-Cr-Fe-Ni полученные вакуумно-дуговым осаждением из сепарированного плазменного потока*

Куис Д.В., Гордиенко Д.Д., Раковец А.С.
Белорусский государственный технологический университет
г. Минск, Республика Беларусь
dmitrykuis@mail.ru

Латушкина С.Д., Посылкина О.И.
Физико-технический институт НАН Беларуси
г. Минск, Республика Беларусь
phti@tut.by

Аннотация. **Определена актуальность применения высокоэнтропийных систем для получения покрытий вакуумно-плазменными методами с использованием систем сепарации плазмы. Изучены особенности фазообразования и структурообразования покрытий (Ti-Al-Cr-Fe-Ni), полученных методом вакуумно-дугового осаждения из сепарированного плазменного потока, и изучено влияние технологических параметров процесса осаждения на их показатели защитных свойств. Установлено, что на основе выбранных элементов возможно формирование высокоэнтропийного соединения в виде твердого раствора. Изучены структура и показатели свойств нитридных покрытий на основе высокоэнтропийных соединений, сформированных методом вакуумно-дугового напыления. Установлено, что фазовый состав покрытий во многом зависит от соотношения титана и алюминия, которое определяется технологическими параметрами нанесения. Анализ результатов исследований показал, что повышение защитных свойств покрытий (Al,Ti,Fe,Cr,Ni)N обусловлено синергетическим эффектом образования твердого раствора замещения с плотной наноразмерной структурой и повышенным относительным содержанием в них алюминия.**

Ключевые слова**: вакуумно-дуговое осаждение, покрытия из высокоэнтропийных сплавов, технологические параметры, коррозионная стойкость**

Введение

Развитие теорий и технологий в области создания новых материалов привело к увеличению числа составляющих элементов металлических сплавов свыше трех. В последнее десятилетие разработан новый класс металлических соединений – так называемых высокоэнтропийных сплавов (ВЭС). Такие многокомпонентные сплавы включают не менее пяти основных металлов, содержание каждого из которых составляет от 5 до 35 ат. %. Главная особенность ВЭС заключается в формировании однофазного стабильного термодинамически устойчивого и высокопрочного твердого раствора замещения преимущественно с ГЦК– или ОЦК– решеткой. Стабилизация твердого раствора и предотвращение образования интерметаллических фаз при кристаллизации обеспечиваются высокой энтропией смешения компонентов.

Исследования ВЭС показали, что в них возможно формирование наноразмерных структур и даже аморфных фаз вследствие значительных искажений решетки, обусловленных различием атомных радиусов элементов замещения. При этом уменьшается скорость диффузионных процессов и, как следствие, снижается скорость роста кристаллитов.

Одним из основных аспектов технического прогресса является разработка принципиально новых материалов с необходимыми физико-химическими и высокими механическими свойствами либо комплексом свойств [1]. Эффективным методом повышения производительности и долговечности различных деталей и изделий является формирование защитных и износостойких покрытий [2, 3]. В последние годы в этом направлении повышенное внимание уделяется нитридам – соединениям металлов и неметаллов с азотом. Нитриды переходных металлов характеризуются высокой твердостью, стойкостью к окислению и износу. Одним из наиболее распространенных нитридов является TiN, который при температуре > 500 °C быстро окисляется, что ограничивает его применение. В последнее десятилетие стали широко использовать покрытия на основе TiN, легированного Al, Cr и другими элементами, т.е. системы с улучшенными эксплуатационными характеристиками, а именно обладающие более высокой стойкостью к окислению и износу. Очевидно, что универсализация комплекса свойств защитных покрытий достигается путем увеличения числа составляющих элементов (переходных металлов) в нитридных системах [1].

Таким образом, принципиально новые перспективы появились с созданием многокомпонентных защитных покрытий на основе высокоэнтропийных сплавов, обладающих сочетанием высокой твердости, вязкости разрушения, жаростойкостью и стабильностью свойств [2-5]. Для создания покрытий из ВЭС применяются различные технологии, включая лазерную наплавку [6, 7], плазменное напыление [8]. Наибольшее количество научных исследований посвящено изучению особенностей формирования таких покрытий методом магнетронного распыления [9-13].

* Статья публикуется по рекомендации программного комитета Всероссийской научно-технической конференции "Пром-Инжиниринг", https://icie-rus.org

В тоже время представляет интерес получения покрытий из ВЭС методом вакуумно-дугового осаждения [14, 15]. Высокая степень ионизации плазмообразующих металлов, реализуемая данным методом, позволяющая обеспечить высокую адгезионную прочность, высокую вероятность плазмохимических реакций образования соединений, прохождение диффузионных процессов в покрытии, расширяет технологические возможности осаждения покрытий из высокоэнтропийных сплавов. С технологической точки зрения научно-практический интерес представляют нитридные, карбидные, оксидные покрытия на основе высокоэнтропийных сплавов, что обусловлено их улучшенными физико-химическими свойствами, проявляющимися за счет деформационного эффекта упрочнения твердых растворов, искажений кристаллической решетки и нанокомпозитной структуры [16]. К сожалению, на сегодняшний день опубликованные данные достаточно разрознены, и иногда противоречивы. Применительно к пучковым и плазменным технологиям крайне трудно гарантировать получение оптимального химического состава и структурного состояния покрытий для конденсации сплава в структуре с максимальной энтропией смешения, что определяет актуальность проводимых исследований в этом направлении.

Целью данной работы является исследование закономерностей влияния технологических параметров вакуумно-дугового осаждения с сепарацией плазменного потока на элементный состав, структурное состояние и свойства многокомпонентных покрытий на основе высокоэнтропийных сплавов.

Методика эксперимента

В работе для формирования покрытий был выбран высокоэнтропийный сплав на основе переходных 3d-металлов Ti,Al,Cr,Fe,Ni (табл. 1).

Таблица 1

Основные характеристики элементов материала покрытия

Металлы	Атомный радиус, r, нм	Температура плавления, $T_{пл}$, °C	Концентрация валентных электронов, VECi
Al	0,1431	660	3
Cr	0,128	1875	6
Ni	0,1245	1453	10
Fe	0,126	1536	8
Ti	0,147	1668	4

Известно, что сплавы на основе данной группы металлов характеризуются твердостью, прочностью, высокими значениями износо– и коррозионной стойкости [1]. К тому же ряд элементов, входящих в сплав, отличаются способностью формировать пассивные оксидные слои в коррозионных средах.

Расчеты показывают, что высокоэнтропийные сплавы на основе IV-й и V-й групп таблицы Менделеева будут обладать электронной концентрацией в пределах 4,25-4,75 эл./атом и все элементы данных групп с высокой вероятностью будут образовывать нитридные соединения (табл. 2), что позволяет обеспечить их высокие физико-механические свойства (табл. 2) [17, 18].

Таблица 2

Энтальпии образования *(ΔH)* нитридов металлов на основе базовых элементов

ΔH	TiN	Ni_3N	Fe_4N	Fe_2N	Cr_2N	CrN	AlN
кДж/моль	-337,7	-5,0	-10,9	-3,8	-118,1	-105,5	-319,0

Выбранный в настоящей работе состав покрытия (Al,Ti,Fe,Cr,Ni)N должен обеспечивать возможность формирования широкого спектра различных фаз и сложных соединений на их основе, а также достаточное содержание пластичной металлической фазы для релаксации внутренних напряжений. Исходя из представленных значений, можно предположить, что наиболее активно образовывать нитридные соединения будут титан и алюминий.

В данной работе использовалась технология вакуумно-дугового осаждения с применением плазмооптической системы сепарации плазмы на модифицированной установке УРМ3.279.048 с двухкатодным испарением. При формировании покрытий использовали титановый катод (ВТ1-0) и составной катод (рис. 1), содержащий алюминий, хром, никель, железо, в качестве реакционного газа использовался азот. Ток дуги на катодах изменялся в пределах от 60 А до 80 А. Осаждение покрытий производилось при подаче на основу потенциала $U_п$ = −60–80 В и постоянном давлении азота P_N = 0,4 Па. Начальное давление в рабочей камере $P = 3 \cdot 10^{-3}$ Па.

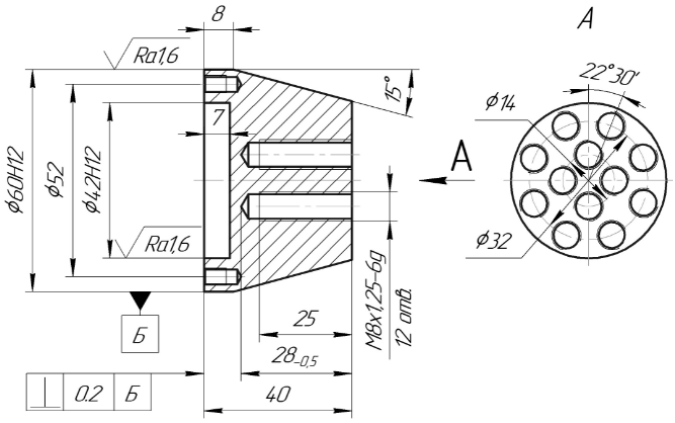


Рис. 1. Эскиз составного катода

Элементный состав покрытия исследовали методом энергодисперсионной рентгеновской микрозондовой спектроскопии на электронно-зондовом микроанализаторе “Oxford”. Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ проводился с помощью дифрактометра ДРОН-3М в интервале углов ~30–90° в фильтрованном Cu-$K_α$-излучении. Использование основных характеристик дифракционных максимумов позволило рассчитать параметр решетки, размер областей когерентного рассеяния определялся по уширению линии (111) из соотношения Селякова-Шеррера. Микротвердость определяли на микротвердомереDURAMIN при нагрузке 10 г. Триботехнические испытания проводили на трибометре JLTB-02 в отсутствии смазки, работающем по схеме «шар – диск». Материал шарика – сталь ШХ 15, твердость 58–63 HRC, нагрузка на шарик 1 Н, скорость вращения диска 380 об/мин, время испытаний 1 ч.

Результаты эксперимента

Формирование покрытий методом вакуумно-дугового осаждения представляет собой многостадийный и сложный процесс. При осаждении формируемый слой полностью повторяет исходный микрорельеф поверхности, дополняя его рельефом структурных дефектов покрытия либо нано- и микросоставляющими плазменного потока. Известно [19], что важной проблемой получения покрытий методами вакуумно-плазменных технологий является обеспечение стабильности их структуры и свойств. Это связано с наличием многочисленных параметров процесса, основными из которых являются ток разряда, напряжение смещения на подложке, давление остаточной атмосферы и реакционного газа (смеси газов) в вакуумном технологическом объеме. Некоторые из указанных технологических параметров определяют физические параметры процесса: среднюю энергию иона, плотность теплового потока, плотность потока ионов. В случае многокомпонентного плазменного потока при вакуумно-дуговом осаждении важной характеристикой является как энергия ионизации отдельных элементов, так и скорость эрозии катода при вакуумно-дуговом испарении, которую можно регулировать величиной тока дугового разряда. В табл. 3 приведены их значения для элементов, использованных в настоящей работе.

Таблица 3

Значения скорости эрозии различных металлов

	Al	Ti	Fe	Cr	Ni
Энергия ионизации, Дж/моль	578,0	658,8	762,5	652,9	735,1
Скорость эрозии холодного катода, V_q(10^{-4} см^3/Кл) [20]	1,25	0,53	0,77	0,42	1,001

Исходя из вышеприведенных характеристик, было сделано предположение о возможности равномерного испарения металлов, содержащихся в составном катоде.

Структурные исследования показали, что покрытия отличаются однородностью и отсутствием столбчатой структуры, характерной для мононитридных покрытий, осаждаемых данным методом (рис. 2). При этом наблюдается четкая граница раздела между покрытием (толщина 2,1 мкм) и титановым подслоем (толщина 198 нм).

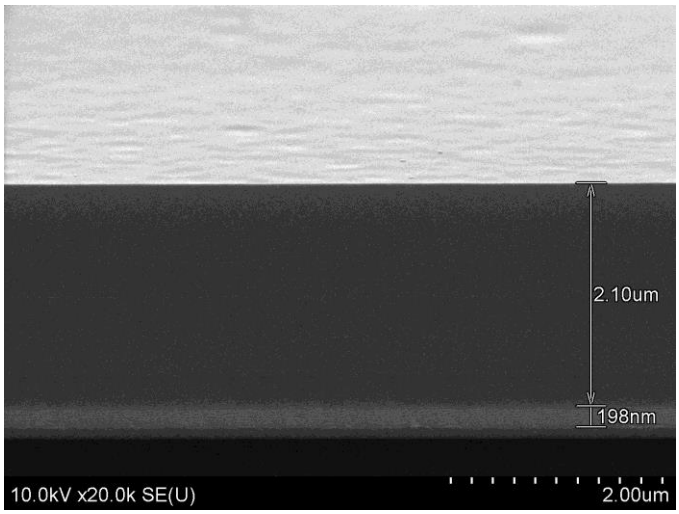


Рис. 1. Структура покрытия (Al,Ti,Fe,Cr,Ni)N

Как показали эксперименты, величина тока дуги на катодах, в основном, оказывает влияние на содержание титана и алюминия в покрытии (табл. 4).

Таблица 4

Результаты элементного анализа покрытия (Al,Ti,Fe,Cr,Ni)N при различных параметрах осаждения

Параметр	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Ток дуги Ti, А	60	60	80	80
Ток дуги составного катода, А	80	80	80	80
Потенциал на основе, В	–60	–80	–60	–80
Элемент	Содержание элемента в покрытии, ат. %			
N	39,80	40,34	33,90	34,00
Al	22,70	17,20	21,70	17,50
Ti	22,06	27,10	28,80	31,60
Cr	5,44	6,16	5,60	6,10
Fe	5,02	5,00	5,00	5,30
Ni	4,98	5,20	5,00	5,50

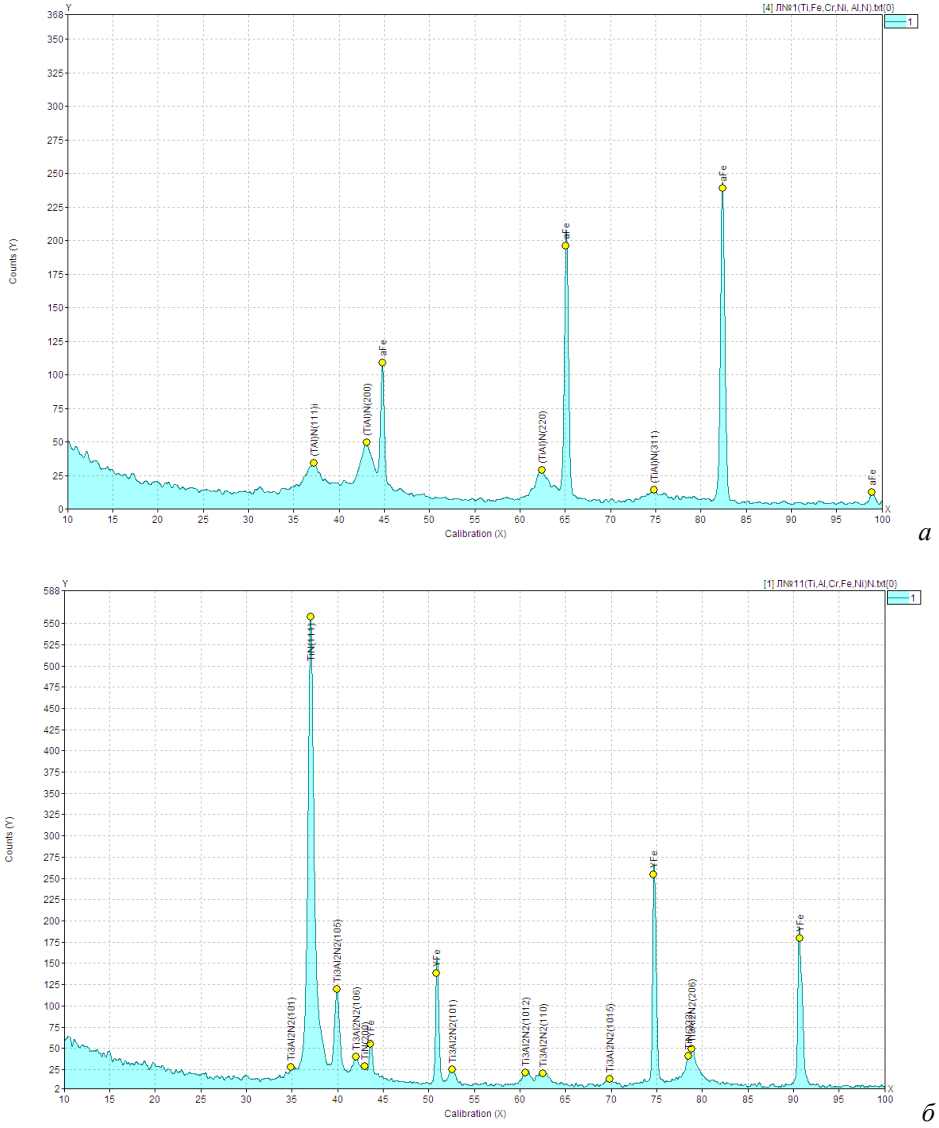
В тоже время влияние потенциала смещения на основе на элементный состав покрытий имеет свои особенности. При изменении потенциала от –60 до –80 В в формируемых покрытиях наблюдается снижение количества алюминия при постоянном значении тока дугового разряда на алюминиевом катоде. Эффект обратного рассеяния ионов распыляемого металла на поверхности подложки при больших значениях напряжения смещения (свыше 200 В) хорошо известен. Однако в данном случае изменение элементного состава наблюдается при более низких значениях потенциала смещения. По-видимому, для ионов алюминия, обладающих меньшей массой, чем ионы титана, необходима и более низкая энергия для их реиспарения с поверхности конденсации во время осаждения покрытия. Поэтому, в определенном интервале значений потенциала, подаваемого на подложку, ионы алюминия начинают реиспаряться с подложки, в то время как ионы титана продолжают процесс осаждения на поверхности.

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа покрытия (Al,Ti,Fe,Cr,Ni)N, установлено, что потенциал смещения на подложке оказывает существенное влияние и на фазовый состав осаждаемых вакуумно-дуговым методом с использованием сепарирующей системы покрытий (рис. 3).

Так покрытия, осажденные при потенциале –60 В, представляли собой твердый раствора на основе (Ti,Al)N с параметром решетки 0,42145 мкм (рис. 3, *а*). Заметное уширение рефлексов на рентгенограмме свидетельствует о формировании наноразмерной структуры покрытий, что подтверждается расчетами о. к. р. (9–10 нм), в то время как осаждение при потенциале –80 обеспечивало формирование двухфазной композиции соединений TiN и $Ti_3Al_2N_2$ (рис. 3, *б*).

Показатели микротвердости покрытий варьировались в интервале от 25 до 29 ГПа, увеличиваясь с повышением содержания титана в покрытии, приводящем к формированию твердого раствора и наноразмерной структуры.

Величина коэффициента трения, как показали трибологические исследования, зависит от технологических параметров осаждения (рис. 4).



а *б*

Рис. 3. Результаты рентгеноструктурного анализа покрытий (Al,Ti,Fe,Cr,Ni)N, осажденных при различных потенциалах смещения на подложке:
а – покрытие с твердым раствором на основе (Ti,Al)N; *б* – покрытие с двухфазной композицией соединений TiN и $Ti_3Al_2N_2$

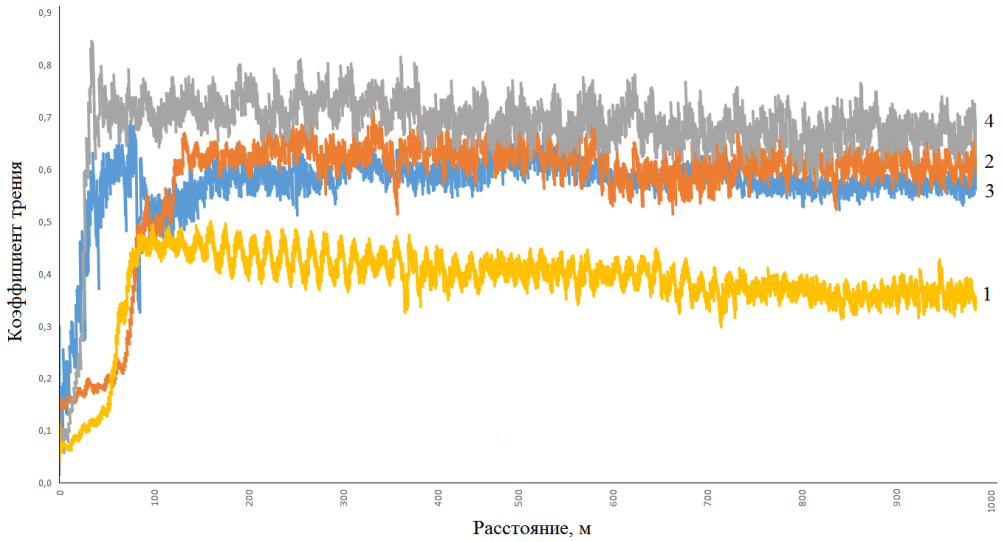


Рис. 4. Коэффициент трения покрытия (Al,Ti,Fe,Cr,Ni)N, осажденных по режимам:
1 – I_{Ti} = 60 А, $I_{сост}$ = 80 А, U = –60 В; 2 – I_{Ti} = 60 А, $I_{сост}$ = 80 А, U = –80 В;
3 – I_{Ti} = 90 А, $I_{сост}$ = 80 А, U = –60 В; 4 – I_{Ti} = 80 А, $I_{сост}$ = 80 А, U = –80 В

Как показывают результаты трибологических испытаний, наилучшим коэффициентом трения отличаются покрытия с максимальным содержанием алюминия и структурой твердого раствора (кривая 1), при повышении потенциала осаждения элементный состав изменяется незначительно, но коэффициент трения ухудшается за счет двухфазной структуры, в которой соединение TiN отличается высокой текстурированностью (кривая 2). С уменьшением содержания алюминия в покрытии коэффициент трения ухудшается (кривые 3, 4), но зависимость от фазового состава сохраняется.

Заключение (Выводы)

Изучено влияние параметров технологического процесса вакуумно-дугового осаждения из сепарированных потоков многокомпонентной плазмы на формирование покрытий на основе высокоэнтропийных соединений. Показано, что выбранная технология позволяет управлять элементным и фазовым составом покрытий. Установлено, что для улучшения механических свойств покрытий необходимо формирование в их составе твердого раствора замещения с плотной наноразмерной структурой и повышенным относительным содержанием в них алюминия.

Литература

1. Погребняк А.Д. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе / А.Д. Погребняк, А.А. Багдасарян, И.В. Якущенко, В.М. Береснев // Успехи химии. – 2014. – № 83(11). – С. 1027-1061.

2. 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, Ф.Д. Погребняк / Доклады НАН Беларуси. – 2015. – Т. 59. – С. 24-30.

3. Юров В.М. Структурные свойства высокоэнтропийного покрытия TiNiZrCuCrB / В.М. Юров, С.А. Гученко, К.М. Маханов // Современные наукоемкие технологии. – 2020. – № 4. – С. 78-83.

4. Chen T.K. Nanostructured Nitride Films of Multi–Element High–Entropy Alloys by Reactive DC Sputtering / T.K. Chen, M.S. Wong, T.T. Shun, J.W. Yeh // Surf. Coat. Technol. – 2005. – № 5-6. – P. 1361-1365.

5. Latushkina S. Synthesis of Al-Ti-Fe-Cr-Ni-N protective coatings by the method of vacuum-arc deposition from a separated vacuum flow / S. Latushkina, D. Kuis, O. Posylkina, A.Kasperovich, E. Panin // Materials Letters. – 2021. – 303. – 130527.

6. Zhang H. Formation of core-shell structure in high entropy alloy coating by laser cladding / H. Zhang, W. Wu, Y. He, et al. // Appl. Surf. Sci. – 2016. – 363. – P. 543-547.

7. Ji X. Slurry erosion resistance of laser clad $NiCoCrFeAl_3$ high-entropy alloy coatings / X. Ji, H. Duan, H. Zhang, et al. // Tribology Transactions**.** – 2015. – 58(6). – P. 1119-1123.

8. Yue T. Microstructure of laser Re-melted AlCoCrCuFeNi high entropy alloy coatings produced by plasma spraying / T. Yue, H. Xie, X. Lin, et al. // Entropy. – 2013. – 15. – P. 2833-2845.

9. Khan N.A. High entropy nitride (HEN) thin films of AlCoCrCu0.5FeNi deposited by reactive magnetron sputtering / N.A. Khan, B. Akhavan, C. Zhou, H. Zhou, L. Chang, Y. Wang, Y. Liu, M.M. Bilek, Z. Liu // Surf. Coat. Technol. – 2020. – 402. – 126327.

10. Tsai D.C. Oxidation resistance and characterization of (AlCrMoTaTi)-Si_x-N coating deposited via magnetron sputtering / D.C. Tsai, M.J. Deng, Z.C. Chang, B.H. Kuo, E.C. Chen, S.Y. Chang, F.S. Shieu // J. Alloys Compd. – 2015. – 647. – P. 179-188.

11. Chang Z.C. Structure and properties of duodenary (TiVCrZrNbMoHfTaWAlSi)N coatings by reactive magnetron sputtering // Mater. Chem. Phys. – 2018. – 220. – P. 98-110.

12. Chang Z.C. Characteristics of TiVCrAlZr multi-element nitride films prepared by reactive sputtering / Z.C. Chang, S.C. Liang, S. Han, Y.K. Chen, F.S. Shieu // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B. – 2010. – 268. – P. 2504-2509.

13. Ren B. Structure and properties of (AlCrMoNiTi)Nx and (AlCrMoZrTi)Nx films by reactive RF sputtering / B. Ren, S.Q. Yan, R.F. Zhao, Z.X. Liu // Surf. Coat. Technol. – 2013. – 235. – P. 764-772.

14. Latushkina S. Synthesis of Al-Ti-Fe-Cr-Ni-N protective coatings by the method of vacuum-arc deposition from a separated vacuum flow / S. Latushkina, D. Kuis, O. Posylkina, A. Kasperovich, E. Panin // Materials Letters. – 2021. – 303. – 130527.

15. Торяник И.Н. Многоэлементные покрытия (Zr-Ti-Al-Nb-Y)N, полученные вакуумно-дуговым осаждением / И.Н. Торяник, В.М. Береснев, У.С. Немченко, Д.А. Колесников, П.В Турбин., С.С. Гранкин, Е.В. Береснева, В.В. Ганенко // ФИП. – 2013. – Т.11, № 4. – С. 420-426.

16. Константинов С.В. Структурно-фазовое состояние наноструктурированных нитридных покрытий на основе высокоэнтропийного сплава TiHfZrVNb / С.В. Константинов, Ф.Ф. Комаров // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: материалы XIII Международной научно-технической конференции, 12-14 сентября 2018 г. – Минск: БГТУ, 2018.

17. Guo S. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase / S. Guo, C.T. Liu // Progress in Natural Science: Materials International. – 2011. – vol. 21. – P. 433-446.

18. Азаренков Н.А. Вакуумно-плазменные покрытия на основе многоэлементных нитридов / Н.А. Азаренков и др. // Металлофизика и новейшие технологии. – 2013. – Т. 35, № 8. – С. 1001-1024.

19. Mafthewes A. Problems in the physical vapour deposition of titanium nitride / A. Mafthewes, A.R. Lefkow // Thin Solid Films. – 1985. – vol. 126. – P.283-291.

20. Вершина А.К. Ионно-плазменные защитно-декоративные покрытия / А.К. Вершина, В.А. Агеев. – Гомель: ИММС НАНБ, 2001. – 172 с.

DOI: 10.24892/RIJIE/20250311

Protective Nitride Coatings Based on the High-Entropy Ti-Al-Cr-Fe-Ni Alloy Obtained by Vacuum Arc Deposition from a Separated Plasma Stream

Kuis D., Gordienko D., Rakovets A.
Belarusian State Technological University
Minsk, Republic of Belarus
dmitrykuis@mail.ru

Latushkina S., Posylkina O.
Institute of Physics and Technology
of the National Academy of Sciences of Belarus
Minsk, Republic of Belarus
phti@tut.by

Abstract. **The relevance of using high-entropy systems for producing coatings by vacuum-plasma methods using plasma separation systems is determined. The features of phase formation and structure formation of coatings (Ti-Al-Cr-Fe-Ni) obtained by vacuum-arc deposition from separated plasma flow are studied, and the influence of technological parameters of the deposition process on their protective properties is studied. It is established that on the basis of the selected elements it is possible to form a high-entropy compound in the form of a solid solution. The structure and properties of nitride coatings based on high-entropy compounds formed by vacuum-arc spraying are studied. It is established that the phase composition of the coatings largely depends on the ratio of titanium and aluminum, which is determined by the technological parameters of application. Analysis of the research results showed that the increase in the protective properties of (Al, Ti, Fe, Cr, Ni)N coatings is due to the synergistic effect of the formation of a substitution solid solution with a dense nanoscale structure and an increased relative content of aluminum in them.**

Keywords: **vacuum-arc deposition, coatings made of high-entropy alloys, technological parameters, corrosion resistance**

Библиографическое описание статьи

Куис Д.В. Защитные нитридные покрытия на основе высокоэнтропийного сплава Ti-Al-Cr-Fe-Ni полученные вакуумно-дуговым осаждением из сепарированного плазменного потока / Д.В. Куис, Д.Д. Гордиенко, А.С. Раковец, С.Д. Латушкина, О.И. Посылкина // Машиностроение: сетевой электронный научный журнал. – 2025. – Т.12, №3. – С. 67-73. DOI: 10.24892/RIJIE/20250311

Reference to article

Kuis D., Gordienko D., Rakovets A., Latushkina S., Posylkina O. Protective nitride coatings based on the high-entropy Ti-Al-Cr-Fe-Ni alloy obtained by vacuum arc deposition from a separated plasma stream, *Russian Internet Journal of Industrial Engineering*, 2025, vol.12, no.3, pp. 68-73. DOI: 10.24892/RIJIE/20250311
