

METALLIC SURFACES AND FILMS

PACS numbers: 68.35.bd, 68.35.Gy, 68.37.Hk, 68.55.-a, 81.40.Np, 81.70.Jb

Морфологічні особливості структур поверхонь руйнування високоентропійних покриттів

П. Ю. Волосевич, С. Ю. Макаренко, А. В. Прошак, В. Є. Панарін,
М. Є. Свавільний, В. І. Бондарчук

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

В роботі розглянуто вплив матеріалу підкладок з міді і нержавіючої сталі на закономірності формування структури поверхонь руйнування та особливості розподілу вздовж них легувальних елементів у покриттях, отриманих методом конденсації з іонним бомбардуванням, шляхом вакуумно-дугового розпилення катоду з високоентропійного сплаву еквіатомного складу AlCuCoFeNiCr. Продемонстровано особливості впливу змін теплофізичних параметрів в системі покриття–підкладка на формування структур та поверхонь руйнування покриттів. При цьому встановлено, що навіть в шарах покриттів, наближених до поверхонь підкладок, де згідно коефіцієнтів їх теплопровідності швидкість охолодження на міді повинна до восьми разів перевищувати випадок із нержавіючою сталлю, очікуваного ефекту подрібнення структур у випадку мідної підкладки (0,5–2,5 мкм) не спостерігається, на відміну від значного зменшення розмірів цих структур до <0,5 мкм, що відбувається по всій товщині покриття, знятого із нержавіючої сталі. У той же час у покритті на міді процес диспергування структур не тільки слабший, а й закінчується на відстані до 10 мкм від контактної з підкладкою поверхні. Це супроводжується зміною характеру руйнування на згин у покритті з мідної підкладки від квазікрихкого з мінімальними ознаками пластичної деформації при високому ступені її локалізації в області диспергованих структур до крихко-в'язкого з фраг-

Corresponding author: Pavlo Yuriyovych Volosevych
E-mail: volosp@imp.kiev.ua

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Citation: P. Yu. Volosevych, S. Yu. Makarenko, A. V. Proshak, V. E. Panarin, M. Ye. Svavil'nyi, and V. I. Bondarchuk, Morphological Features of Structures of Fracture Surfaces of High-Entropy Coatings, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 1: 51–68 (2020) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.42.01.0051](https://doi.org/10.15407/mfint.42.01.0051).

ментами інтеркристалітного розшарування в перехідних зонах. В'язкий механізм з інтеркристалітними ознаками руйнування вздовж границь стовпчастих елементів структури спостерігається аж до поверхні покриття. У той же час поверхня руйнування у покритті з нержавіючої сталі має переважно транскристалітний характер. Крім того, збільшення значень структурних параметрів у покритті з міді супроводжується підвищенням неоднорідності розподілу в структурах поверхні руйнування хімічних елементів у бік утворення сполуки Cu–Ni–Al. Збільшення ймовірності її зародження і розмірів відповідних областей відбувається в обох покриттях по мірі віддалення від контактних із підкладками поверхонь. Зокрема підтверджено, що обидва покриття мають подібний до катоду хімічний склад, а відмінності у структурних змінах пов'язані із значно більшою швидкістю нагрівання мідної підкладки, підвищеною температурою покриття на ній та, відповідно, краще розвиненими процесами формування структур та розпаду твердого розчину.

Ключові слова: іонно-плазмові покриття, високоентропійний сплав, швидкість нагрівання, структура поверхонь руйнування, хімічний склад.

The paper considers the influence of copper and stainless steel substrates on the formation patterns of destruction surfaces structure and the peculiarities of the doping elements distribution on the surface in the coating, which is obtained by the PVD of a high-entropy AlCuCoFeNiCr alloy of the equiatomic composition. Peculiarities of the formation of the destruction surfaces structure as a function of the thermophysical parameters are demonstrated. As found, even in coating layers closed to the surfaces, where, according to the coefficients of their thermal conductivity, the rate of cooling on copper should be up to eight times more than one in case of stainless steel, the expected effect of structures refinement ($0.5\text{--}2.5\text{ }\mu\text{m}$) in the copper substrate case is not observed as opposed to significant structures refinement up to the $<0.5\text{ }\mu\text{m}$, which occurs throughout the thickness of the coating taken off from stainless steel. At the same time, in the copper coating, the process of the structure dispersing is weaker and ends at a smaller distance up to 10 microns from the surface contacting with substrate. This is accompanied by the change in the behaviour of bending fracture of the cover taken off from copper from the quasi-brittle with minimal signs of plastic deformation with a high degree of its localization in the region of the dispersed structures to the brittle-viscous one with the fragments of the intercrystalline bundle in the transition zones. The viscous bending fracture with the intercrystalline destruction along the boundaries of the column structure elements occurs up to the surface. At the same time, the surface of destruction of a coating from stainless steel has a predominantly transcrystalline character. In addition, the increase of structural parameters values for coating from copper is accompanied by an increase in the heterogeneity of chemical elements distribution in the destruction surface structures in the direction of the formation of Cu–Ni–Al compound. Increasing of probability of its nucleation and sizes of corresponding regions occurs in both coatings when a distance from surface of contact with substrate is increased. In particular, it is confirmed that the two coatings have the chemical composition similar to the cathode one. The differences in structural changes are associated with the significantly higher

heating rate of the copper substrate, an increased temperature of the coating, and better developed processes of structures formation and solid solution decomposition.

Key words: ion-plasma coatings, high-entropy alloys, heating speed, structure of fracture surfaces, chemical composition.

В работе рассмотрено влияние материала подложек из меди и нержавеющей стали на закономерности формирования структуры поверхностей разрушения и особенности распределения вдоль них легирующих элементов в покрытиях, полученных методом конденсации с ионной бомбардировкой катода из высокоэнтروпийного сплава эквиатомного состава AlCuCoFeNiCr. Продемонстрированы особенности влияния изменений теплофизических параметров в системе покрытие–подложка на формирование структур и поверхностей разрушения покрытий. При этом установлено, что даже в слоях покрытий, приближённых к поверхностям подложек, где согласно коэффициентам их теплопроводности скорость охлаждения на меди должна до восьми раз превышать случай с нержавеющей сталью, ожидаемого эффекта измельчения структур в случае медной подложки (0,5–2,5 мкм) не наблюдается. В тоже время значительное измельчение этих структур до размеров <0,5 мкм происходит по всей толщине покрытия, снятого с нержавеющей стали. В покрытии с меди процесс диспергирования структур слабее, и заканчивается на расстоянии до 10 мкм от контактной с подложкой поверхности. Это сопровождается изменением характера разрушения на изгиб покрытия с медной подложки от квазихрупкого с минимальными признаками пластической деформации при высокой степени её локализации в области диспергированных структур к хрупко-вязкому с фрагментами интеркристаллитного расслоения в переходных зонах. Вязкий механизм с участием интеркристаллитного разрушения вдоль границ столбчатых элементов структуры наблюдается вплоть до поверхности покрытия. В тоже время поверхность разрушения у покрытия с нержавеющей стали имеет преимущественно транскристаллитный характер. Кроме того, увеличение значений структурных параметров в покрытии с меди сопровождается повышением неоднородности распределения в структурах поверхности разрушения химических элементов в сторону образования соединения Cu–Ni–Al. Увеличение вероятности его зарождения и размеров соответствующих областей происходит в обоих покрытиях по мере удаления от поверхности контакта с подложкой. В частности подтверждено, что оба покрытия имеют подобный катоду химический состав, а различия в структурных изменениях связаны со значительно большей скоростью нагрева медной подложки, повышенной температурой покрытия на ней и, соответственно, лучше развитыми процессами формирования структур и распада твёрдого раствора.

Ключевые слова: ионно-плазменные покрытия, высокоэнтропийный сплав, скорость нагрева, структура поверхностей разрушения, химический состав.

(Отримано 2 жовтня 2018 р.; остаточн. варіант — 12 травня 2019 р.)

1. ВСТУП

Перспективи створення антифрикційних матеріалів на базі використання покриттів, отриманих методом конденсації з іонним бомбардуванням (КІБ) [1], шляхом вакуумно-дугового розпилення катоду, виготовленого з високоентропійного сплаву, із різним вмістом хімічних елементів є досить обґрунтованими. Це пов'язано з високою твердістю як самих сплавів [2–5], так і отриманих із них покриттів [6,7], фазовий склад яких може змінюватись від 1 до 6–7 фаз [3–5, 8–10], а параметри розмірів елементів структур від сотень мікрон аж до нанорозмірів [11]. При цьому всі перелічені особливості залежать не тільки від температурно-часових інтервалів процесу отримання покриттів, які можуть регулюватися [12], а й від матеріалів самих деталей-підкладок завдяки їх різним фізико-хімічним властивостям, таким як теплопровідність та теплоємність, а також адгезії та когезії між поверхнями, які визначають якість контакту. З огляду на це, означена технологія та сплави можуть бути використані при створенні оптимальних умов тертя, досягнення яких для кожної пари залежить не тільки від навантаження та механічних властивостей тіла і контртіла, а і їх структурних особливостей, або згідно [13] — від здатності структур до утворення (або наявності) в них на початкових стадіях тертя в одному з учасників таких структурних елементів чи їхніх угруповань, розташування, площа перетину та механічні властивості яких відповідають вимогам «оптимальної механічної схеми тертя» для запропонованих умов. Реалізація означеного на практиці вимагає відповідного знання не тільки про особливості фазового складу покриття [11], а і його структурний стан, механічні властивості, здатність до деформації та руйнування, що детально досліджено тільки у литому стані [5]. Такий підхід робить роботу актуальною на тлі відсутності в літературі досліджень відносно особливостей формування структурних станів та розподілу в них легувальних елементів за здатності до деформації та руйнування покриттів, отриманих з високоентропійного сплаву (ВЕС), на підкладках з різними теплофізичними характеристиками, чому і присвячено проведене дослідження.

2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Матеріали дослідження представлено двома покриттями, одержаними шляхом конденсації фракцій вакуумно-дугового розпилення катоду, виготовленого із зливка ВЕС еквіатомного складу AlFeNiCoCuCr із масою 1,2 кг, виплавленого в вакуумній індукційній печі. В якості компонентів шихти використовували Al, Fe, Ni, Co, Cu, Cr чистотою 99,9%. Результати рентгеноспектрального та енергодисперсійного аналізів хімічного складу катоду та покриттів

з нього наведено в табл. 1.

Із отриманого зливка механічним способом виготовляли катод у формі зрізаного конуса, з якого в установці «Булат» в атмосфері аргону напилювали покриття на двох видах прямокутних металічних підкладок з розмірами $1 \times 30 \times 100$ мм³, виготовлених з міді та нержавіючої сталі. Вони додатково не охолоджувались, а істотна (в 8 разів) різниця у теплопровідностях ($\lambda_{\text{н.ст}} = 47$ Вт/(м·К) та $\lambda_{\text{Cu}} = 390\text{--}401$ Вт/(м·К)) дає змогу сподіватися на вплив температури і швидкостей нагрівання та охолодження покриттів на їх структурний стан і характер процесів руйнування на згин.

Підкладинки були розташовані на однаковій відстані від катоду (10 см), паралельно до його робочої поверхні. Таке розміщення при використаних параметрах формування плазмової дуги забезпечувало максимальну щільність потоку паро-крапельної суміші. Швидкість напилення складала 1 мкм·хв⁻¹. Кінцева товщина покриттів дорівнювала 40 мкм.

Дослідження фрактографічних особливостей поверхонь руйнування проведено за допомогою багатофункціонального скануючого електронного мікроскопу TESCAN з використанням енергодисперсійного аналізу.

Для визначення хімічного складу та розподілу легувальних елементів в межах різних фрагментів структури проводились відповідні картування поверхонь зламів.

ТАБЛИЦЯ 1. Хімічний склад зливку (катоду) AlCuCoFeNiCr та покриттів, одержаних на підкладинках з міді та нержавіючої сталі.

TABLE 1. The chemical composition of the AlCuCoFeNiCr ingot (cathode) and the coatings obtained from copper and stainless steel substrates.

Тип сплаву	Вміст елементів (ат.%)					
	Cu	Ni	Co	Fe	Cr	Al
Катод AlCuCoFeNiCr	19,47 (16,0)	19,04 (16,9)	18,23 (16,2)	18,22 (17,1)	15,74 (15,8)	9,3 (18,0)
Покриття на Cu						
Біля підкладки	19,6	22,6	18,2	19,4	13,2	7
і вільної поверхні*	10–72	6–18	4–22	4–22	6–20	4–10
Покриття на нержавіючій сталі						
Біля підкладки	21,09	21,83	17,62	16,86	15,53	7,07
і вільної поверхні*	10–43	14–23	10–21	10–20	13–20	6–16

*Розбіги значень концентрації кожного з елементів біля вільних поверхонь зразків (з боку напилення), отримані за результатами точкового аналізу і пов'язані з нерівномірністю їх розподілу.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Фрактограми поверхні руйнування покриття, отриманого на підкладці з нержавіючої сталі, наведені на рис. 1. Їх загальний вигляд, за практичної відсутності ямкових елементів руйнування, свідчить про переважно крихкий його механізм по всьому перетину при слабкому виявленні ознак видовження (стовпчатості) структури матеріалу в окремих місцях. Вони починають виявлятися від середини кінцевої товщини покриття, в незначній мірі підсилюючись з наближенням до поверхні напilenня. Слід відзначити, що біля контактної з підкладкою поверхні у шарі товщиною до 10 мкм більша частина поверхні руйнування покриття сформована структурними елементами з розмірами $<0,5$ мкм. Стовпчатість елементів структури у цій зоні майже не визначається. Найбільш чітко розміри перетинів стовпчастих елементів (зерен) виявляються в місцях падіння крапель більших за 3–5 мкм у діаметрі (рис. 1, *а* позначені стрілками) і становлять від 0,15 до 1,5 мкм, поступово зростаючи із наближенням до вільної поверхні. Крім цього по товщині покриття (після його руйнування згином) спостерігається певна кількість розташо-

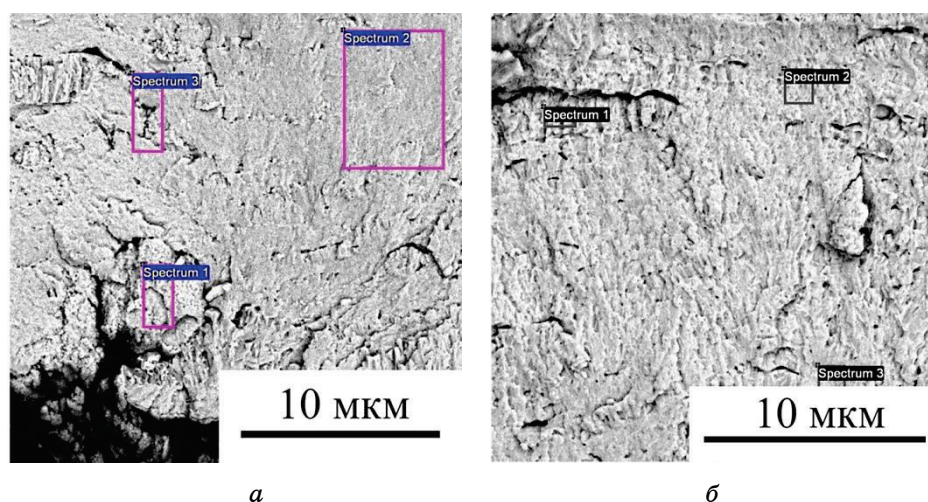


Рис. 1. Фрактограми (*а, б*) поверхонь руйнування покриття, отриманого на підкладці з нержавіючої сталі з боку конденсації (вільна поверхня) та біля поверхні підкладки відповідно. Прямокутниками 1, 2, 3 на (*а, б*) позначені місця отримання спектрів.

Fig. 1. The fractograms (*а, б*) of the fracture surfaces of the coating obtained on the stainless steel substrate from the side of condensation (free surface) and near the substrate surface, respectively. The rectangles 1, 2, 3 on (*а, б*) indicate the regions for spectra investigation.

ваних переважно паралельно до обох поверхонь крихких тріщин різної довжини (від 0,75 до 7–8 мкм). Характер розтріскувань за морфологічними ознаками відповідає інтеркристалітному механізму руйнування (пограничному розтріскуванню) рис. 1. З наближенням до зовнішньої поверхні (рис. 1, б) стає очевидним, що поява тріщин та особливості їх розташування мають зв'язок з границями крапель різних розмірів та наслідками їх кристалізації за відповідних змін температури, залежної від часу напилення, матеріалу підкладок, товщини покриття та розмірів крапель. Останні визначають об'єми, які кристалізують із відповідними виділеннями тепла, що сприяє додатковому зменшенню швидкості охолодження в місцях їх падіння.

Крім цього результати енергодисперсійного аналізу поверхні руйнування покриття, отриманого на підкладці із сталі, свідчать про те, що в місцях розтріскування, як правило, спостерігається значне підвищення концентрацій (табл. 2, спектри 1, 3) міді та нікелю, які в приповерхневій (з боку конденсації) частині плівки можуть досягати 43% та 23%, а у покриття з міді 72% та 18% відповідно (табл. 1). Нерівномірність перерозподілу міді та нікелю підтверджується і результатами розрахунків спектрів наведених на рис. 1, а, б та у табл. 2, 3.

Відзначимо, що із збільшенням товщини покриття (відстані від підкладинки) отриманого на сталі, спостерігається поступове набування відхилень від рівномірного розподілів концентрацій таких елементів як Ni та Cu. Їх зосередження спостерігається переважно в місцях падіння крапель і може бути пов'язано з локальним ростом температури, як самого покриття, так і підкладинки на момент його нанесення. Це підтверджується і результатами картування рис. 2, є.

Результати досліджень поверхонь руйнування покриття, отриманого на мідній підкладці, наведено на рис. 3, 4. Вони свідчать, що

ТАБЛИЦЯ 2. Вміст елементів на ділянках отримання спектрів, позначених на рис. 1, а (ат. %).

TABLE 2. The elements concentration in the regions of obtaining the spectra indicated in Fig. 1, a (at. %).

Спектр	O	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
Спектр 1		15,66	14,53	17,10	17,46	20,64	14,61
Спектр 2		14,05	16,02	16,17	16,03	19,93	17,80
Спектр 3	2,88	13,48	18,12	16,51	18,25	17,11	13,65
Max	2,88	15,66	18,12	17,10	18,25	20,64	17,80
Min	2,88	13,48	14,53	16,17	16,03	17,11	13,65

подібні особливості формування стовпчастих структур у межах крапель за утворенням вздовж їх границь тріщин при згині спостерігається і в цьому випадку. При цьому розміри крапель, незалежно від місця їх знаходження (всередині чи на поверхні), в меншій мірі впливають на ширину стовпчастих елементів структури покриття, що може свідчити про більш високу температуру його розігріву. Розміри поперечних перетинів стовпчастих зерен значно більші ніж в покритті з нержавіючої сталі і лежать в межах 0,5–2,5 мкм, зростаючи з наближенням до поверхні покриття з боку напилення рис. 4, б.

Наведене свідчить про те, що покриття з мідної підкладки має значно більші розміри елементів структури, які виявляються на поверхні руйнування, а місця їх розташування можна визначити п'ятьма зонами, кожній із яких притаманні відповідні зміни розмірів структурних елементів від 0,5 до 2,5 мкм, а також механізмів та особливостей руйнувань рис. 4.

З наближенням до контактної з мідною підкладкою поверхні (в зонах I–III на рис. 4, а) спостерігається диспергізація структури при підвищенні ступеня локалізації пластичної деформації із набуванням поверхнею руйнування ознак суміші транс- та інтеркристалітного руйнування.

Результати картування розподілів легувальних елементів по поверхні руйнування покриття, отриманого на мідній підкладці, наведені на рис. 5, 6, свідчать, що у зонах I–IV спостерігається практично рівномірний розподіл легувальних елементів за винятком Cr. Особливості його розподілу (рис. 5, в, вказано стрілками) пов'язані з короткими зупинками, що були в процесі напилення. Основна нерівномірність розподілу в цих зонах визначається тільки для Cu,

ТАБЛИЦЯ 3. Вміст елементів на ділянках отримання спектрів, позначених на рис. 1, б (ат. %).

TABLE 3. The elements concentration in the regions of obtaining the spectra indicated in Fig. 1, б (at. %).

Спектр	O	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
Спектр 1	6,02	12,23	12,83	9,77	10,00	13,59	35,56
Спектр 2	5,54	11,84	16,55	15,97	15,45	17,05	17,60
Спектр 3	6,50	13,44	16,29	14,12	13,90	15,99	19,76
Середнє	6,02	12,50	15,22	13,29	13,12	15,54	24,31
Стандартне відхилення	0,48	0,84	2,07	3,18	2,81	1,77	9,81
Max	6,50	13,44	16,55	15,97	15,45	17,05	35,56
Min	5,54	11,84	12,83	9,77	10,00	13,59	17,60

яка зосереджена, як у складі окремих структурних утворень, так і вздовж їх границь рис. 5, є.

Водночас зона III із максимальними за розмірами (до 2,5 мкм) плоскими відколами свідчить про значне підвищення температури (не нижче 850–950°C), що веде до розвитку збиральної кристалізації і відповідає результатам [11]. В цій зоні спостерігається чіткий перехід до змішаного характеру руйнування за участі транс та інтеркристалітного механізмів з ознаками в'язкого. При переході до зони IV відбувається значне подрібнення структурних елементів, які, очевидно, стають зародками стовпчастих зерен, розміри яких збільшуються із наближенням до поверхні конденсації. Найбільш

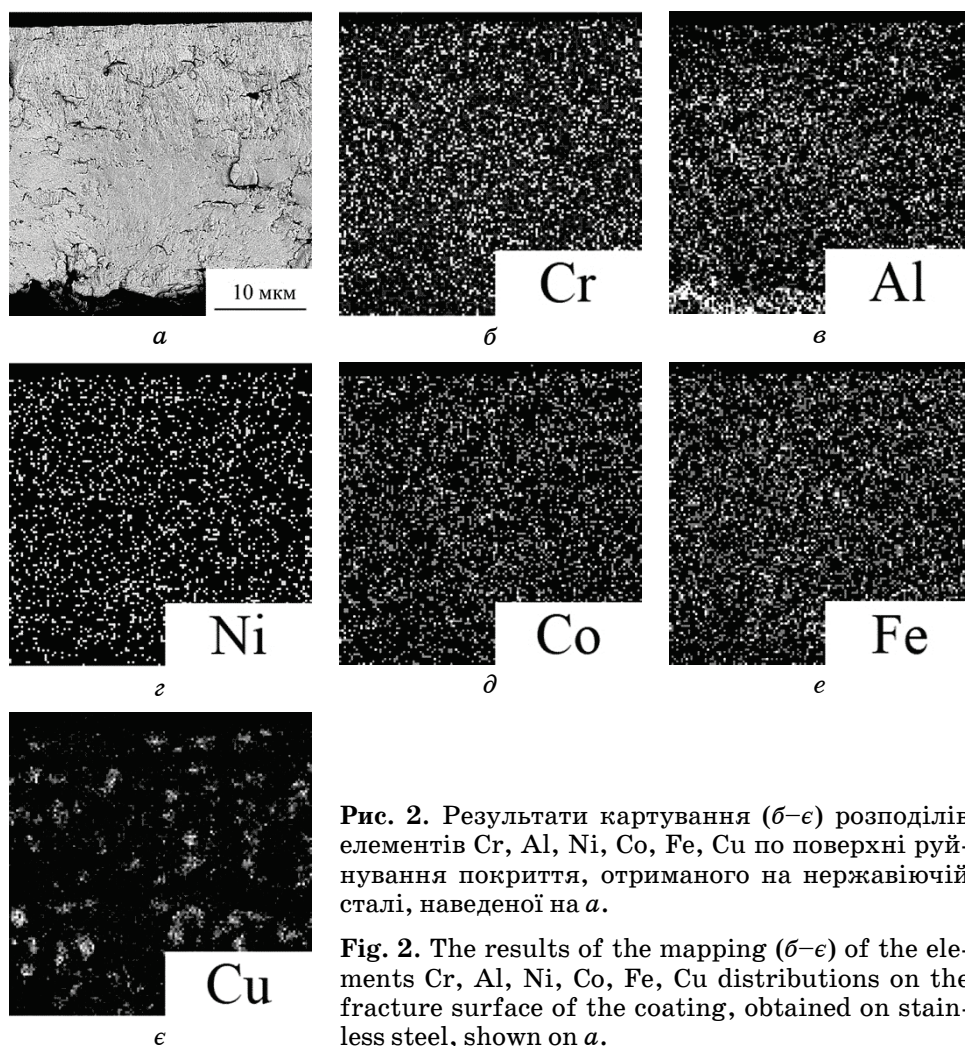


Рис. 2. Результати картування (б–є) розподілів елементів Cr, Al, Ni, Co, Fe, Cu по поверхні руйнування покриття, отриманого на нержавіючій сталі, наведеної на а.

Fig. 2. The results of the mapping (b–e) of the elements Cr, Al, Ni, Co, Fe, Cu distributions on the fracture surface of the coating, obtained on stainless steel, shown on a.

виразне виявлення інтеркристалітного механізму руйнування з ознаками в'язкого відбувається у середовищі елементів стовпчастих структур із максимальними розмірами рис. 4, б та 6, а.

При цьому чітко виявлення інтеркристалітного механізму руйнування, спостерігається переважно вздовж границь стовпчастих зерен, а в'язкого на подібних до леза елементах відриву самих зерен, вздовж гребінців яких рис. 4, б та 6, а знаходяться ямки з розмірами радіусів до 0,4 мкм. Їх наявність свідчить про існування всередині стовпчастих кристалів дисперсних глобулярних виділень з розмірами, від 0,06 до 0,15 мкм, що збігається з результатами досліджень їх внутрішньої структури [11].

Подібний в'язкий механізм руйнування при наявності дисперсних виділень глобулярної форми спостерігається і в об'ємах збагачених міддю, які розташовані переважно вздовж границь стовпчастих елементів структури в зоні V (рис. 6, а, д). Продемонстровано, що на відміну від наведеного на рис. 5 у цій зоні спостерігається незначна нерівномірність розподілу концентрації Ni в напрямках зон збагачених Cu і Al, розташованих переважно вздовж границь стовпчастих елементів структури рис. 6, б, е, є. Зростаючий розбіг значень вмісту кожного з хімічних елементів в напрямку від контактних з підкладками до зовнішніх поверхонь більш чітко виявляється на покритті з мідної підкладки. Це пов'язано із значно вищою температурою його формування, що супроводжується змінами не тільки фазового і хімічного складу [11], а й відповідних розмірів елементів структури та інтенсифікацією процесу розпаду твердого роз-

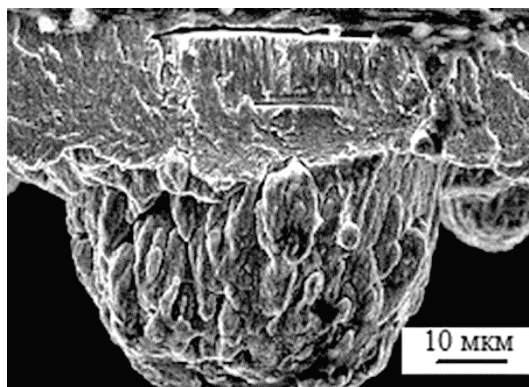


Рис. 3. Крапельна складова із стовпчастими елементами структури з боку поверхні напilenня на покритті з мідної підкладки та тріщини у ньому, що утворилися під краплею внаслідок пластичної деформації згином.

Fig. 3. The drip-component with columnar elements of structure from the side of the sputter surface on the copper substrate coating and cracks into it, which formed due to plastic deformation by bending.

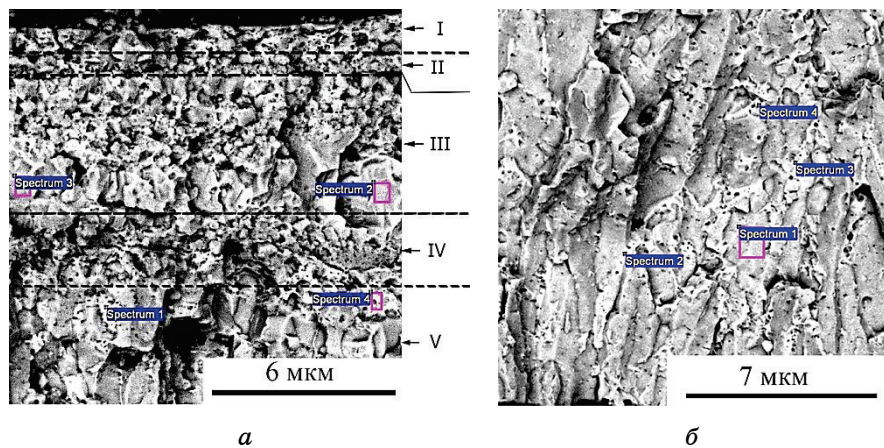


Рис. 4. Фрактограми (*а, б*) поверхні руйнування покриття, отриманого на міді, з боку підкладки (зони I–V) та конденсації (продовження зони V) з позначеними місцями 1–5 одержання спектрів, відповідно.

Fig. 4. The fractograms (*a, b*) of the fracture surfaces of the coating obtained on the copper from the side of substrate (zones I–V) and condensation (continuation of zone V) with the indicated locations 1–5 of the obtained spectra, respectively.

чину на відміну від покриття, знятого із нержавіючої сталі.

4. ОБГОВОРЕННЯ

Закономірності протікання вище означених процесів руйнування, зміни хімічного складу та формування структури покриттів у залежності від температурно-часових умов їх отримання на підкладках з міді та нержавіючої сталі можуть бути розглянуті на підставі продемонстрованої у роботах [14] залежності температури рідини на фронті її кристалізації в умовах швидкого охолодження. При тому автором показано, що різке зниження температури зразка на першому етапі охолодження визначає величину його переохолодження відносно температури плавлення на момент початку утворення зародків кристалізації. При цьому їхня кількість до досягнення контакту між сусідами прямо пропорційно збільшується що до величини переохолодження, а кількість тепла, яке виділяється на стадії утворення мінімізованих за розмірами кристалічних елементів структури відповідно зменшується. Це забезпечує за різних умов переохолодження різні тепловиділення за відповідним підвищенням температури поверхні зразка, яка залежить від ступеня розвитку збирального процесу збільшення зародків (збиральної рекристалізації). Автором продемонстровано, що з розвитком цього

ТАБЛИЦЯ 4. Вміст елементів на ділянках отримання спектрів, позначених на рис. 4, *a* (ат. %).**TABLE 4.** The elements concentration in the regions of obtaining the spectra indicated in Fig. 4, *a* (at. %).

Спектр	O	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
Спектр 1		9,58	1,28	2,98	1,88	6,75	77,53
Спектр 2		13,75	13,56	18,65	16,60	20,82	16,62
Спектр 3		11,85	10,66	18,44	18,69	21,96	18,40
Спектр 4	1,10	6,53	2,36	2,81	3,92	8,67	74,61
Max	1,10	13,75	13,56	18,65	18,69	21,96	77,53
Min	1,10	6,53	1,28	2,81	1,88	6,75	16,62

явища зростання температури припиняється з виходом на полицку, яка продовжується до його завершення. Після припинення конденсації зниження температури відбувається згідно умов оточення.

Подібний підхід у графічному вигляді рис. 7 використано для пояснення експериментальних результатів, отриманих у наведеній роботі та роботі [11]. Тут залежності 1 і 2 на перших етапах охолодження представляють особливості змін температур підкладок із міді і нержавіючої сталі разом із покриттями відповідно до їхніх теплоємностей в однаковому часовому інтервалі конденсації, визначаючи величину переохолодження кожного із зразків.

Отримані результати та наведене на рис. 7 свідчить про те, що навіть протягом першого етапу конденсації (до товщини 3 мкм) температура покриття на мідній підкладці значно випереджає його те-

ТАБЛИЦЯ 5. Вміст елементів на ділянках отримання спектрів, позначених на рис. 4, *b* (ат. %).**TABLE 5.** The elements concentration in the regions of obtaining the spectra indicated in Fig. 4, *b* (at. %).

Спектр	O	Al	Cr	Fe	Co	Ni	Cu
Спектр 1	1,05	17,06	18,39	16,54	16,53	16,45	13,98
Спектр 2		10,52	10,09	7,42	4,66	8,87	58,44
Спектр 3		9,05	15,93	12,35	9,05	5,88	47,74
Спектр 4	1,95	11,05	6,41	3,78	3,66	8,53	64,62
Спектр 5		18,96	19,97	19,93	18,82	14,42	7,90
Max	1,95	18,96	19,97	19,93	18,82	16,45	64,62
Min	1,05	9,05	6,41	3,78	3,66	5,88	7,90

мпературу на нержавіючій сталі. Це пов'язано із більшою теплопровідністю міді, яка за той же час розігрівається до більш високих температур ніж підкладка з нержавіючої сталі.

Означений розбіг у температурах підкладок при однакових температурах паро-крапельної суміші (конденсату) є визначальним, що до величини переохолодження при кристалізації та відповідних дисперсностей структур, що утворились. Оскільки кількість виділеного при кристалізації тепла пропорційна темпу зростання розмірів її зародків, то в умовах охолодження на сталевій підкладці його кількість мінімізовано на відміну від мідної.

Ця обставина також сприяє підвищенню темпу зростання темпе-

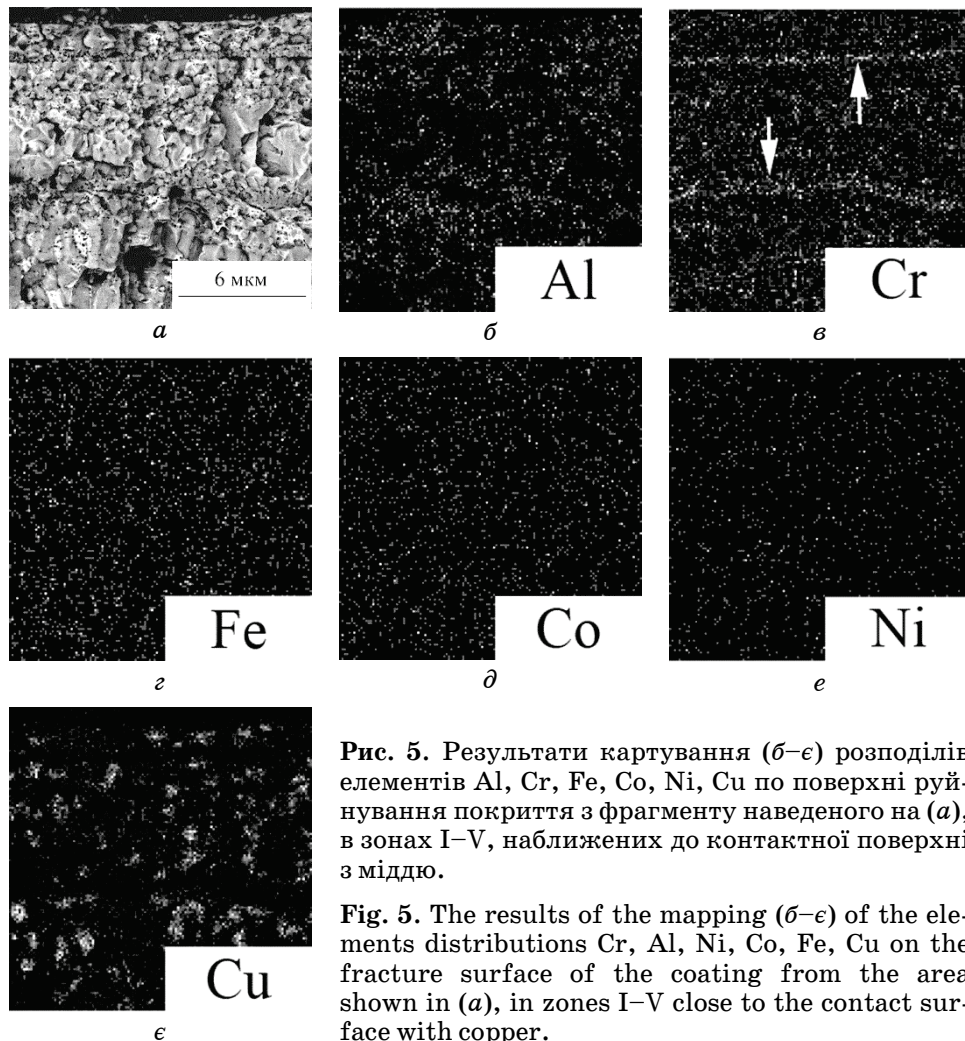


Рис. 5. Результати картування (б–е) розподілів елементів Al, Cr, Fe, Co, Ni, Cu по поверхні руйнування покриття з фрагменту наведеного на (а), в зонах I–V, наближених до контактної поверхні з міддю.

Fig. 5. The results of the mapping (б–е) of the elements distributions Cr, Al, Ni, Co, Fe, Cu on the fracture surface of the coating from the area shown in (a), in zones I–V close to the contact surface with copper.

ратури покриття на мідній підкладці (зони I–III) аж до утворення на фронті «твердіння» (кристалізації) полицьки (зона IV–V), яка існує до завершення процесу конденсації. У зонах IV–V відбуваються зародження та ріст стовпчастих елементів структури (температура утворення яких наближається до ліквідусу) із відповідними змінами рівнів концентрації в твердому розчині елементів з низькою розчинністю, таких як Cu та Al.

У той же час більш низькі температури покриття на сталевій підкладці за умов значно більшого переохолодження сприяють суттєвому збільшенню кількості зафіксованих кристалічних зародків на фоні значного зменшення їх розмірів. Це супроводжується змен-

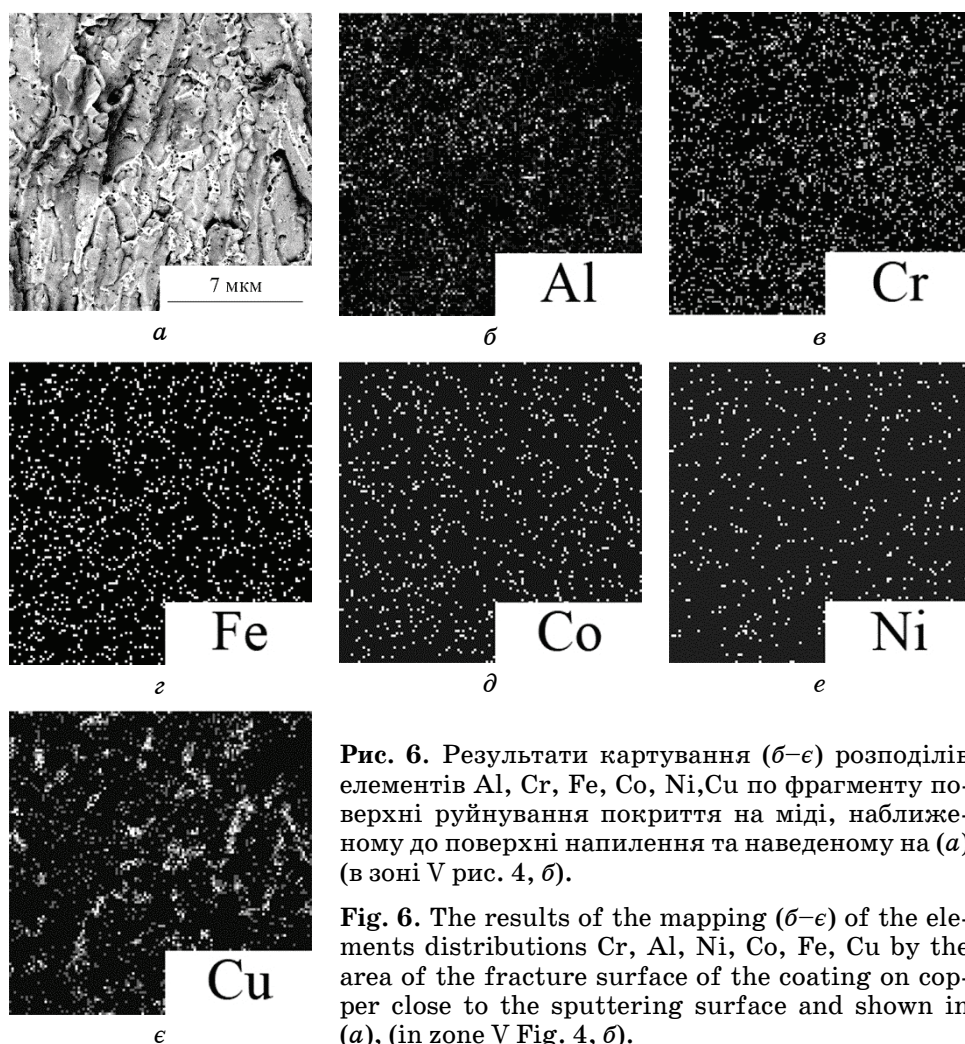


Рис. 6. Результати картування (б–е) розподілів елементів Al, Cr, Fe, Co, Ni, Cu по фрагменту поверхні руйнування покриття на міді, наближеному до поверхні напилення та наведеному на (а) (в зоні V рис. 4, б).

Fig. 6. The results of the mapping (б–е) of the elements distributions Cr, Al, Ni, Co, Fe, Cu by the area of the fracture surface of the coating on copper close to the sputtering surface and shown in (a), (in zone V Fig. 4, б).

шенням додаткового розігріву, що значно уповільнює його загальний темп у разі сталеві підкладки, температура покриття на якій на кінець процесу конденсації сягає значень, які не перевищують 600–650°C.

Значне підвищення та утримання в поверхневому шарі покриття температури в межах 950–1050°C у випадку мідної підкладки су-

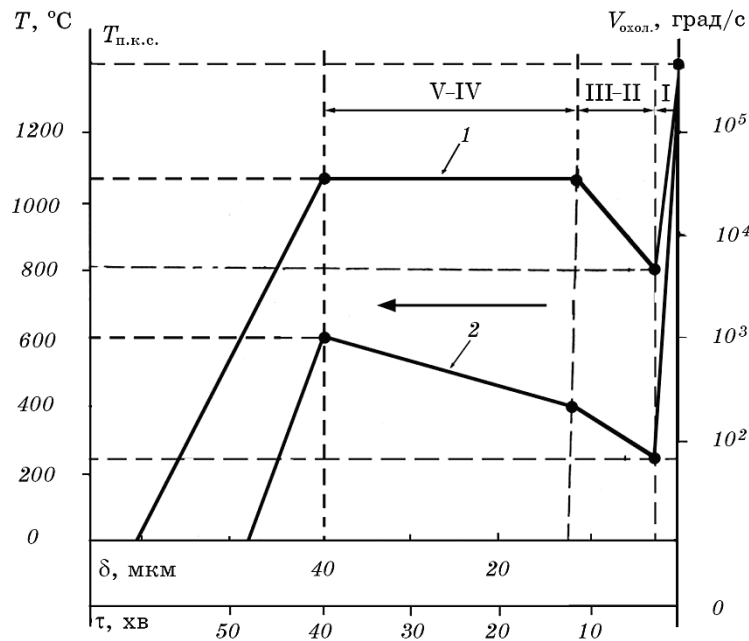


Рис. 7. Схематичні залежності (1, 2) змін температур (T) покриттів на фронтах кристалізації паро-крапельної суміші на підкладках з міді та нержавіючої сталі в умовах їх однакових товщин (δ), часу напилення (τ) та таких, що відрізняються процесами кристалізації, які йдуть в умовах різних переохолоджень та виділень тепла відповідно. Контактні поверхні покриттів з підкладками співпадають з віссю $V_{\text{охол.}}$. Стрілкою вказано напрямок руху з часом фронту конденсації, який залишає за собою зони I–V відповідних структурних змін; $T_{\text{п.к.с.}}$ — температура паро-крапельної суміші.

Fig. 7. Schematic dependences (1, 2) of the temperature changes (T) of coatings in the crystallization fronts of the vapor-drip mixture on substrates from copper and stainless steel under conditions of their the same thickness (δ) and sputtering time (τ), but different crystallization processes that occur in conditions of different overcooling and heat release, respectively. The contact surfaces of the coatings with the substrates coincide with the axis $V_{\text{охол.}}$. The arrow indicates the direction of move with the time of the condensation front, which forms the zones I–V of the corresponding structural changes; $T_{\text{п.к.с.}}$ — the temperature of the vapor-drip mixture.

проводжується спрямованим значним зростанням у напрямку поверхні конденсації розмірів елементів структури. Це підтверджується розглянутими експериментальними результатами та узгоджується з проведенням відпалів [2, 11]. У цей же час у покритті, отриманому на нержавіючій сталі, стовбчасті елементи структур спостерігаються тільки всередині крапель, розташованих переважно вище середини кінцевої товщини покриття. Це свідчить про значно нижчу температуру покриття.

Таким чином, продемонстровано необхідність врахування теплофізичних властивостей не тільки матеріалів самих деталей, на поверхнях яких відбувається конденсація продуктів розпилення катоду з великою часткою високоенергетичних іонів в потоці [12], а і особливостей структуроутворення в самих покриттях, які можуть суттєво впливати на температури їхнього ж розігріву та швидкості охолодження. Ці параметри визначають не тільки зміни розмірів елементів структур, їх фазовий склад та морфологію, а і стан твердих розчинів. Зокрема слід відзначити важливу роль щільності контакту покриття з підкладками. Співставлення отриманих в роботі результатів з даними [10, 11] по вивченню особливостей структур та фазового складу спінінгованих стрічок та покриттів, отриманих методом конденсації, свідчить про те, що квазікрихкий механізм руйнування у зонах з максимально подрібненими структурами може бути пов'язаний з їх поступовим переходом до структур із ОЦК-ґраткою, що посилюється в умовах покриття на нержавіючій сталі на відміну від зон стовпчастих кристалів та виділень збагачених міддю, де фазовий склад набуває ознак структур із ГЦК-кристалічною ґраткою [10, 11] та супроводжується переходом до в'язкого механізму руйнування з інтеркристалітними ознаками, притаманними покриттю, отриманому на міді.

5. ВИСНОВКИ

Відповідальними параметрами за температурний режим покриттів, отриманих із ВЕС, а відповідно і кількість, морфологію та розміри елементів структури та особливості розподілу легувальних компонентів при кристалізації паро-крапельної суміші є її температура, теплофізичні властивості підкладок, якість їх контакту з покриттям, величина тепловиділення від кристалізації та час процесу наплення (розігріву системи). Продemonстровано, що значно повільніша швидкість розігріву підкладки із нержавіючої сталі при мінімальних надходженнях тепла від пригніченого процесу кристалізації є причиною формування на ній покриття, елементи структури якого мають розміри $<0,5$ мкм, у той час як покриття з міді, яке розігрівається швидше і до більш високих температур, у тому числі і за рахунок значного тепловиділення в наслідок збиральної рекрис-

талізації, має структуру, розміри елементів якої лежать в межах 0,5–2,5 мкм.

Більш низька температура розігріву покриття на нержавіючій сталі є перешкодою на шляху формування, в тому числі, і стовпчастих складових структури, слабкі ознаки якої виявляються лише в приповерхневому шарі в об'ємах осаджених крапель. В цей же час чітко виявлення стовпчатості в покритті з міді відбувається по його перетину з відстані більшої за 10 мкм від контактної з підкладкою поверхні з поступовим набуванням ширини та довжини стовпчастих зерен із наближенням до поверхні конденсації.

Встановлено, що на відміну від покриття, знятого із нержавіючої сталі, де спостерігається квазікрихкий транскристалітний механізм руйнування по усій товщині його перетину, особливості змін в механізмах руйнування покриття, знятого з міді, змінюються по товщині від квазікрихкого з елементами інтеркристалітного руйнування до в'язкого з пограничним розтріскуванням вздовж границь стовпчастих елементів структури.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. И. И. Аксенов, А. А. Андреев, В. А. Белоус, В. Е. Стрельницкий, В. М. Хороших, *Вакуумная дуга: источники плазмы, осаждение покрытий, поверхностное модифицирование* (Киев: Наукова думка: 2012).
2. Michael C. Gao, Jien-Wei Yeh, Peter K. Liaw, and Yong Zhang, *High-Entropy Alloys. Fundamentals and Applications* (Springer: 2016).
3. J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, and S. Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.*, **6**, Iss. 5: 299 (2004).
4. M. V. Ivchenko, V. G. Pushin, A. N. Uksusnikov, and N. Wanderka, *Fiz. Met. Metallogr.*, **114**, Iss. 6: 514 (2013).
5. Chung-Jin Tong, Min-Rui Chen, Jien-Wei Yeh, Su-Jien Lin, Swe-Kai Chen, Tao-Tsung Shun, and Shou-Yi Chang, *Metall. Mater. Transac. A*, **36**, Iss. 5: 1263 (2005).
6. S. Surinphong, *Basic Knowledge about PVD Systems and Coatings for Tools Coating* (1998).
7. Г. Ф. Ивановский, В. И. Петров, *Ионно-плазменная обработка материалов* (Москва: Радио и связь: 1986).
8. Ch.-Ch. Tung, J.-W. Yeh, T.-T. Shun, S.-K. Chen, Yu.-Sh. Huang, and H.-Ch. Chen, *Mater. Lett.*, **61**, Iss. 1: 1 (2007).
9. S. Singh, N. Wanderka, B. S. Murty, U. Glatzel, and J. Banhart, *Acta Mater.*, **59**: 182 (2011).
10. М. В. Ивченко, В. Г. Пушин, Н. Вандерка, *Техническая физика*, **84**: 57 (2014).
11. В. М. Надутов, П. Ю. Волосевич, А. В. Прошак, В. Е. Панарин, Н. Е. Свавильный, *Металлофиз. новейшие технол.*, **39**, № 11: 1525 (2017).
12. Н. Е. Свавильный, *Металлофиз. новейшие технол.*, **38**, № 2: 247 (2016).
13. П. Ю. Волосевич, С. А. Беспалов, *Металлофиз. новейшие технол.*, **24**, № 11: 1573 (2002).

14. И. С. Мирошніченко, *Закалка из жидкого состояния* (Москва: Металлургия: 1982).

REFERENCES

1. I. I. Aksenov, A. A. Andreev, V. A. Belous, V. E. Strelnitskiy, and V. M. Horoshikh, *Vakuumnaya Duga: Istochniki Plazmy, Osazhdenie Pokrytiy, Poverkhnostnoe Modifitsirovanie* (Kyiv: Naukova Dumka: 2012) (in Russian).
2. Michael C. Gao, Jien-Wei Yeh, Peter K. Liaw, and Yong Zhang, *High-Entropy Alloys. Fundamentals and Applications* (Springer: 2016).
3. J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, and S. Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.*, **6**, Iss. 5: 299 (2004).
4. M. V. Ivchenko, V. G. Pushin, A. N. Uksusnikov, and N. Wanderka, *Fiz. Met. Metallogr.*, **114**, Iss. 6: 514 (2013).
5. Chung-Jin Tong, Min-Rui Chen, Jien-Wei Yeh, Su-Jien Lin, Swe-Kai Chen, Tao-Tsung Shun, and Shou-Yi Chang, *Metall. Mater. Transac. A*, **36**, Iss. 5: 1263 (2005).
6. S. Surinphong, *Basic Knowledge about PVD Systems and Coatings for Tools Coating* (1998).
7. G. F. Ivanovsky and V. I. Petrov, *Ionno-Plazmennaya Obrabotka Materialov* [Ion-Plasma Treatment of Materials] (Moscow: Radio i Svyaz': 1986) (in Russian).
8. Ch.-Ch. Tung, J.-W. Yeh, T.-T. Shun, S.-K. Chen, Yu.-Sh. Huang, and H.-Ch. Chen, *Mater. Lett.*, **61**, Iss. 1: 1 (2007).
9. S. Singh, N. Wanderka, B. S. Murty, U. Glatzel, and J. Banhart, *Acta Mater.*, **59**: 182 (2011).
10. M. V. Ivchenko, V. G. Pushin, and N. Wanderka, *Tekhnicheskaya Fizika*, **84**: 57 (2014) (in Russian).
11. V. M. Nadutov, P. Yu. Volosevich, A. V. Proshak, V. E. Panarin, and M. E. Svavilnyy, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **39**, No. 11: 1525 (2017) (in Russian).
12. M. Ye. Svavil'nyi, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 2: 247 (2016) (in Russian).
13. P. Yu. Volosevich and S. A. Bepalov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **11**, **24**, No. 11: 1573 (2002) (in Russian).
14. I. S. Miroshnichenko, *Zakalka iz Zhidkogo Sostoyaniya* (Moscow: Metallurgiya: 1982) (in Russian).