

УДК 531.43

DOI 10.21661/r-508093

В.М. Юров, С.А. Гученко

К ВОПРОСУ О ТРЕНИИ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ И ПОКРЫТИЙ

Аннотация: в настоящей работе авторами предлагается новый подход к рассмотрению явления трения в ВЭСах и, в частности, сухого трения. Получено уравнение, которое показывает нелинейную зависимость коэффициента трения от энергии Гиббса G^0 , от температуры T , от концентрации числа электронов N и которое позволяет прогнозировать формирование высокоэнтروпийных сплавов и покрытий.

Ключевые слова: трение, энергия Гиббса, температура, электрон, высокоэнтропийный сплав, покрытие.

V.M. Yurov, S.A. Guchenko

REVISITING THE FRICTION OF HIGH ENTROPY ALLOYS AND COATINGS

Abstract: in this paper, the authors propose a new approach to the consideration of the friction phenomenon in HEAs and, in particular, dry friction. An equation is obtained that shows the nonlinear dependence of the friction coefficient on Gibbs energy G^0 , on temperature T , on the concentration of the number of electrons N and which allows predicting the formation of high entropy alloys and coatings.

Keywords: friction, Gibbs energy, temperature, electron, high entropy alloy, coating.

Введение. Основной причиной, приводящей к износу деталей механизмов и машин, является трение. Само это явление настолько многообразно, что требует привлечения большого числа смежных дисциплин. Тем не менее, многие аспекты этого явления являются предметом интенсивных исследований и в настоящее время [1].

Начало XXI века ознаменовалось открытием нового класса металлических систем – высокоэнтروпийных сплавов (ВЭСов) [2]. Данная концепция предложила обширные возможности для разработки новых сплавов для конструкционных и функциональных применений. Мы не будем останавливаться на всех вопросах, связанных с фазобразованием в таких сплавах, отсылая к работам [2–8]. В настоящей работе нами предлагается новый подход к рассмотрению явления трения в ВЭСах и, в частности, сухого трения.

Анализ модели. В работе [9] в рамках термодинамического подхода для коэффициента сухого трения нами получена следующая формула:

$$k_{mp} = C \cdot T \cdot \frac{A}{\Delta G^0} \cdot \bar{N} \quad (1)$$

где A – работа (энергия) разрушения, T – температура, ΔG^0 – энергия Гиббса, \bar{N} – среднее число элементарных носителей разрушения (пропорциональное числу дефектов), C – постоянная.

Поскольку, как известно,

$$G^0 = H - TS + PV \quad (2)$$

где H – энтальпия; T – температура; S – энтропия; V – объем.

Изменение энергии Гиббса в общем случае равно:

$$\Delta G^0 = \Delta H - T\Delta S + P\Delta V + V\Delta P \quad (3)$$

Из уравнения 2 следует, что возможность самопроизвольного протекания химических реакций зависит от соотношения величин ΔH и $T\Delta S$ [10].

Общая энтропия смешения складывается из четырех составляющих: конфигурационная, $S_{\text{конф}}$, колебательная, S_v , магнитная, S_m , электронная, S_e [10].

Следовательно, энтропия смешения:

$$\Delta S_{\text{смеш}} = \Delta S_{\text{конф}} + \Delta S_v + \Delta S_m + \Delta S_e \quad (4)$$

По мнению автора работы [2], для случая многокомпонентных высокоэнтропийных сплавов, состоящих из 5 и более элементов конфигурационная энтропия смешения доминирует над тремя другими составляющими. Таким образом, увеличение количества элементов должно снижать свободную энергию из-за роста вклада энтропии смешения.

Расчетные формулы параметров представлены в работе [11]:

– энтропия смешения:

$$\Delta S_{\text{смеш}} = -R \sum c_i \ln c_i, \quad (5)$$

где R – универсальная газовая постоянная, c_i – содержание (ат. %) i -того элемента в сплаве;

– энтальпия смешения:

$$\Delta H_{\text{смеш}} = \sum 4\Omega_{ij} c_i c_j \quad (6)$$

Но в работе [11] не учитывается параметр ΔP из уравнения (3), который для ВЭСов играет значительную роль [12]. Тогда из (1) мы имеем следующую зависимость коэффициента трения от давления:

$$k_{\text{тр}} = \frac{a}{b + cP} \quad (7)$$

где a , b , c – постоянные.

Из (7) следует, что коэффициент трения увеличивается с уменьшением давления. Это приводит к нежелательным эффектам в условиях космического вакуума. На рисунке 1 приведена подобная зависимость из работы [13]. Зависимость очень хорошо описывается нашей формулой (7).

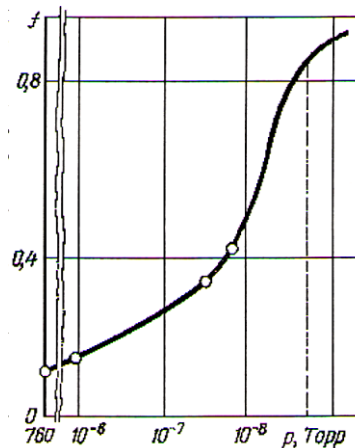


Рис. 1. Зависимость коэффициента трения алмаза по алмазу в вакууме от давления

Зависимость (1) должна наблюдаться и от концентрации числа электронов \bar{N} : $k \sim \bar{N}$. Такой зависимости нами не обнаружено, но можно поступить по иному. Исследования показали [14], что дополнительная добавка в высокоэнтропийный сплав количества атомов какого-либо базового элемента

будет оказывать влияние на параметр решетки и соответственно на такие характеристики, как модуль упругости и твердость (и электрические характеристики). В табл. 1 представлены результаты дополнительного легирования эквивалентного сплава VNbTaCrMoW с ОЦК решеткой различными базовыми элементами на характеристики контактного модуля упругости (E_r) и твердости (H) [14].

Представленные данные наглядно демонстрируют, что снижение расчетного атомного радиуса сопровождается увеличением контактного модуля упругости и твердости независимо от модуля упругости атомов вводимого дополнительно элемента.

Таблица 1

Соотношение расчетной величины усредненного атомного радиуса с контактным модулем упругости и твердостью в высокоэнтропийных сплавах [14]

Состав	Расчетный атомный радиус, нм	E_r , ГПа	H, ГПа
VNb ₂ TaCrMoW	0,1370	111	6,1
VNbTaCrMo ₂ W	0,1360	126	7,2
VNbTaCrMoW	0,1361	127	7,2
NbCrMoV ₂ TaW	0,1358	131	8,4
NbCr ₂ MoV ₂ TaW	0,1344	134	9,0
VNbTaCr ₂ MoW	0,1341	155	10,5
NbCr ₂ MoVTaW	0,1331	167	13,0

Из полученной нами формулы (1) следует, что коэффициент сухого трения линейно зависит от работы разрушения контактов (шероховатостей).

Работа A (Дж), затрачиваемая на разрушения контактов пропорциональна вновь образованной поверхности частиц разрушенного продукта:

$$A = \gamma \Delta S = K_R D^2 \quad (8)$$

где γ – временное сопротивление сжатию (Н·м / м²), ΔS – площадь вновь образованной поверхности (м²), K_R – коэффициент пропорциональности (Н·м / м²), D – характерный размер контакта (м).

Уравнение (8) соответствует гипотезе Риттингера (1867 г.) [15]. Если при разрушении контакта кубической формы энергия затрачивается в основном на деформацию объема, то в этом случае производимая работа прямо пропорциональна изменению его первоначального объема и определяется по формуле Кирпичева – Кика [15]:

$$A = K \Delta V = K_K D^3 \quad (9)$$

где K и K_K – коэффициенты пропорциональности ($\text{Н} \cdot \text{м} / \text{м}^3$), ΔV – деформированный объем (м^3).

П.А. Ребиндер (1941 г.) объединил обе гипотезы и в этом случае полная работа разрушения равна [15]:

$$A = K_R D^2 + K_K D^3 \quad (10)$$

По гипотезе Бонда (1950 г.) работа разрушения пропорциональна среднему геометрическому между объемом и площадью поверхности контакта [15]:

$$A = K_B \sqrt{D^2 D^3} = K_B D^{2.5} \quad (11)$$

Все формулы (9) – (11) различаются коэффициентами пропорциональности и показателями степени диаметра контакта. Этот показатель связан с размерностью поверхности контакта, которая в современном понимании имеет фрактальную природу. Все формулы показывают, что коэффициент трения $k_{\text{тр}}$ пропорционален работе A в формуле (1), то есть пропорционален твердости. В качестве примера, такие данные представлены в таблице 2.

Таблица 2

Трибологические характеристики испытываемых систем [16]

Образец	Коэффициент трения, $k_{\text{тр}}$,		Фактор износа $\text{мм}^3 \text{хН}^{-1} \text{хмм}^{-1}$	
	начальный	при испытаниях	контртела ($\times 10^{-5}$)	образца ($\times 10^{-5}$)
Покрытие (Ti-Hf-Xr-V-Nb)N	0,469	1,19	2,401	0,039
Сталь 45	0,204	0,67	0,269	35,36

Из данных, представленных в табл. 2, видно, что нанесение (Ti-Hf-Xr-V-Nb)N нитридного покрытия на сталь 45 приводит к повышению коэффициента трения от 0,469 до 1,19 [16].

Необходимо отметить [16], что (Ti-Hf-Xr-V-Nb)N покрытия обладают сравнительно меньшим коэффициентом трения по сравнению с другими покрытиями на основе высокоэнтропийных сплавов, например: 0,76 для (Al-Cr-Ta-Ti-Zr)N покрытия, 0,96 – (Ti-Zr-Nb-Hf-Ta)N, 0,8 – (Al-Cr-Mo-Ta-Ti-Zr)N.

В формуле (1) коэффициент трения $k_{тр}$ содержит зависимость от температуры. Начиная с И.В. Крагельского (1950–1960) температурная зависимость коэффициента трения вычислялась множеством раз. Мы приведем формулу из работы [17], которая, по сути, подобна формуле И.В. Крагельского:

$$k_{mp} = C_1 T_a^{-A_0 C_v} + 2 T_{max}^{-1} \frac{dT}{dx} + C_2 \quad (12)$$

где C_v – теплоемкость.

Формула (12) содержит 5 неизвестных параметров и она мало пригодна при интерпретации экспериментальных данных. Нашу формулу (1) можно переписать в виде, используя формулу А.Г. Булаха ($G^0 = a + bT + cT^2$) [18]:

$$k_{mp} = C \cdot \frac{T}{a + bT + cT^2} \quad (13)$$

Формула (13) описывает всю область температурной зависимости коэффициента трения: при $A \gg bT + cT^2$ – линейная; $bT \gg a + cT^2$ – постоянная; $cT^2 \gg a + bT$ гиперболически убывающая.

Заключение. Таким образом, нами получено уравнение (1), которое показывает нелинейную зависимость коэффициента трения от энергии Гиббса G^0 , от температуры T , от концентрации числа электронов \bar{N} и которое позволяет прогнозировать формирование высокоэнтропийных сплавов.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РК. Гранты №0118PK000063 и №Ф.0781.

Список литературы

1. Фролов К.В. Современная трибология: Итоги и перспективы. – М.: Наука, 2008. – 480 с.

2. 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.
3. Фирстов С.А. Новый класс материалов – высокоэнтروпийные сплавы и покрытия / С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Н.А. Крапивка [и др.] // Вестник ТГУ. – 2013. – Т.18. Вып.4. – С. 1938–1940.
4. Погребняк А.Д. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе / А.Д. Погребняк, А.А. Багдасарян, И.В. Якушенко [и др.] // Успехи химии. – 2014. – Т. 83(11). – С. 1027–1061.
5. Погребняк А.Д. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе / А.Д. Погребняк, А.А. Багдасарян, И.В. Якушенко [и др.] // Успехи химии. – 2014. – Т. 83(11). – С. 1027–1061.
6. Ивченко М.В. Структура, фазовые превращения и свойства высокоэнтропийных эквиатомных металлических сплавов на основе AlCrFeCoNiCu: дис. ... канд. физ.-мат. наук. – Екатеринбург, 2015. – 167 с.
7. Юрченко Н.Ю. Разработка и исследование высокоэнтропийных сплавов с высокой удельной прочностью на основе системы Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr: дис. ... канд. техн. наук. – Белгород, 2019. – 187 с.
8. Коуров Н.И. Структура и физические свойства быстрозакаленного из расплава высокоэнтропийного сплава AlCrFeCoNiCu / Н.И. Коуров, В.Г. Пушин, А.В. Королёв [и др.] // ФТТ. – 2015. – Т. 57. Вып. 8. – С. 1579–1589.
9. Юров В.М. Определение коэффициента трения скольжения / В.М. Юров, С.А. Гученко, Н.Х. Ибраев // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2010. – №8. – С. 148–152.
10. Готтштайн Г. Физико-химические основы материаловедения. – М.: Бинном. Лаборатория знаний, 2009. – 400 с.
11. Шайсултанов Д.Г. Структура и механические свойства высокоэнтропийных сплавов системы CoCrFeNiX (X=Mn, V, Mn и V, Al и Cu): дис. ... канд. тех. наук. – Белгород, 2015. – 142 с.

12. Фирстов С.А. Влияние пластической деформации на фазовый состав и свойства высокоэнтропийных сплавов / С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Н.А. Крапивка [и др.] // Міжвузівський збірник «Наукові нотатки». Випуск №54. – Луцьк, 2016. – С. 326–338.

13. Нусинов М.Л. Космический вакуум и надежность космической техники // Новое в жизни, науке, технике. – 1986. – №6. – 59 с.

14. Фирстов С.А. Новый класс материалов – высокоэнтропийные сплавы и покрытия / С.А. Фирстов, В.Ф. Горбань, Н.А. Крапивка [и др.] // Вестник ТГУ. – 2013. – Т.18. Вып.4. – С. 1938–1940.

15. Партон В.З. Механика разрушения: от теории к практике. – М.: Наука, 1990. – 240 с.

16. Багдасарян А.А. Структурно-фазовое состояние и физико-механические свойства нитридных покрытий на основе Ti, Hf, Zr, V и Nb: дис. канд. физ.-мат. наук. – Сумы, 2014. – 140 с.

17. Рыжкин А.А. О влиянии температурного поля на трибологические характеристики пары трения // Вестник ДГТУ. – 2005. – Т.5. №3(25). – С. 460 – 471.

18. Булах А.Г. Методы термодинамики в минералогии. – М.: Недра. 1968. – 175 с.

References

1. Frolov, K. V. (2008). *Sovremennaiia tribologiiia: Itogi i perspektivy.*, 480. M.: Nauka.

2. Yeh, J. W., Chen, Y. L., & Lin, S. J. High-entropy alloys. *Materials Science Forum*. 2007. Vol. 560, P. 1.

3. Firstov, S. A., Gorban', V. F., & Krapivka, N. A. (2013). Novyi klass materialov. *Vestnik TGU*, T.18. Vyp.4, 1938-1940.

4. Pogrebniak, A. D., Bagdasarian, A. A., & Iakushenko, I. V. (2014). Struktura i svoistva vysokoentropiinykh splavov i nitridnykh pokrytii na ikh osnove. *Uspekhi khimii*, T. 83(11), 1027-1061.

5. Pogrebniak, A. D., Bagdasarian, A. A., & Iakushenko, I. V. (2014). Struktura i svoistva vysokoentropiinykh splavov i nitridnykh pokrytii na ikh osnove. *Uspekhi khimii*, T. 83(11), 1027-1061.
6. Ivchenko, M. V. (2015). Struktura, fazovye prevrashcheniia i svoistva vysokoentropiinykh ekvatomnykh metallicheskih splavov na osnove AlCrFeCoNiCu: dis. ... kand. fiz.-mat. nauk., 167. Ekaterinburg.
7. Iurchenko, N. Iu. (2019). Razrabotka i issledovanie vysokoentropiinykh splavov s vysokoi udel'noi prochnost'iu na osnove sistemy Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr., 187. Belgorod.
8. Kourov, N. I., Pushin, V. G., & Koroliov, A. V. (2015). Struktura i fizicheskie svoistva bystrozakalennogo iz rasplava vysokoentropiinogo splava AlCrFeCoNiCu. *FTT*, T. 57. Vyp. 8, 1579-1589.
9. Iurov, V. M., Guchenko, S. A., & Ibraev, N. Kh. (2010). Opredelenie koefitsienta treniia skol'zheniia. *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy*, 8, 148-152.
10. Gottshtain, G. (2009). Fiziko-khimicheskie osnovy materialovedeniia., 400. M.: Binom. Laboratoriia znaniy.
11. Shaisultanov, D. G. (2015). Struktura i mekhanicheskie svoistva vysokoentropiinykh splavov sistemy CoCrFeNiX (Kh=Mn, V, Mn i V, Al i Cu), 142. Belgorod.
12. Firstov, S. A., Gorban', V. F., & Krapivka, N. A. (2016). Vliianie plasticheskoi deformatsii na fazovyi sostav i svoistva vysokoentropiinykh splavov. *Mizhvuzivs'kii zbirnik "Naukovi notatki". Vipusk 54. -- S. 326-338, 326-338. Luts'k.*
13. Nusinov, M. L. (1986). Kosmicheskii vakuum i nadezhnost' kosmicheskoi tekhniki. *Novoe v zhizni, nauke, tekhnike*, 6, 59.
14. Firstov, S. A., Gorban', V. F., & Krapivka, N. A. (2013). Novyi klass materialov. *Vestnik TGU*, T.18. Vyp.4, 1938-1940.
15. Parton, V. Z. (1990). Mekhanika razrusheniia., 240. M.: Nauka.

16. Bagdasarian, A. A. (2014). Strukturno-fazovoe sostoianie i fiziko-mekhanicheskie svoistva nitridnykh pokrytii na osnove Ti, Hf, Zr, V i Nb., 140. Sumy.
 17. Ryzhkin, A. A. (2005). O vliianii temperaturnogo polia na tribologicheskie kharakteristiki pary treniia. *Vestnik DGTU*, T.5. 3(25), 460-471.
 18. Bulakh, A. G. Metody termodinamiki v mineralogii., 175.
-

Юров Виктор Михайлович – канд. физ.-мат наук, доцент, директор научно-исследовательского центра, Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан.

Yurov Viktor Mikhailovich – candidate of physical and mathematical sciences, associate professor, director of the scientific and research center, Karaganda State University named after E.A. Buketov, Karaganda, Kazakhstan.

Гученко Сергей Алексеевич – докторант, Карагандинский государственный университет имени Е.А. Букетова, Казахстан, Караганда.

Guchenko Sergey Alekseevich – doctoral candidate, Karaganda State University named after E.A. Buketov, Karaganda, Kazakhstan.
