

Modyfikacja powierzchni stopów o wysokiej entropii poprzez azotowanie plazmowe.

Dariusz Jarząbek

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN

Stopy o wysokiej entropii (HEA) należą do grupy materiałów intensywnie badanych ze względu na ich wyjątkowe połączenie wysokiej wytrzymałości, twardości, stabilności termicznej oraz odporności na zużycie i korozję. Ich potencjalne zastosowania obejmują środowiska o skrajnych wymaganiach, takie jak przestrzeń kosmiczna, reaktory jądrowe czy technologie wysokotemperaturowe. Pomimo bardzo dobrych właściwości tribologicznych, dalsze zwiększenie trwałości powierzchni HEA można osiągnąć poprzez azotowanie plazmowe, które prowadzi do powstawania twardych, wieloskładnikowych warstw azotkowych dobrze związanych z podłożem. Proces ten pozwala znacząco poprawić odporność na ścieranie, utlenianie i korozję, lecz jego przebieg jest złożony i silnie zależy od składu chemicznego stopu. W strukturze HEA współwystępują bowiem pierwiastki o bardzo różnym powinowactwie do azotu - takie jak Ti, Zr, Nb czy Hf, które łatwo tworzą azotki, oraz elementy, które praktycznie z azotem nie reagują, jak Co, Ni czy Fe. Ta różnorodność prowadzi do lokalnych różnic w dyfuzji azotu, segregacji pierwiastków i niejednorodnych przemian fazowych. Zrozumienie tych zjawisk jest kluczowe dla kontrolowanego kształtowania powierzchni HEA i tworzenia warstw azotkowych o wysokiej entropii, które mogą jeszcze bardziej poprawić ich właściwości tribologiczne i odporność na korozję.

W ostatnich latach m.in. w Laboratorium Mikromechaniki Doświadczalnej ZMM IPPT PAN przeprowadzono szereg badań nad wpływem azotowania plazmowego na mikrostrukturę i właściwości mechaniczne różnych stopów HEA. W przypadku stopu $\text{AlCoCrFeNiTi}_{0.2}$ wykazano, że proces prowadzony w temperaturze 730 °C powoduje głębokie zmiany w strukturze krystalicznej, prowadząc do przemiany z fazy BCC w FCC, zaniku fazy σ oraz powstawania heksagonalnych azotków glinu [1]. Analizy SEM, EDS i EBSD ujawniły złożoną segregację pierwiastków oraz tworzenie faz azotkowych o strukturze typu NaCl, takich jak $(\text{AlCrCoFeNiTi}_{0.2})\text{N}$. Mimo lokalnej porowatości, pomiary nanoindentacyjne i testy ściskania mikrokolumn potwierdziły istotny wzrost twardości i sprężystości, a także znaczną redukcję współczynnika tarcia. Wyniki te wskazują, że nawet w stopach zawierających pierwiastki o ograniczonym powinowactwie do azotu możliwe jest uzyskanie trwałej warstwy azotkowej o poprawionych właściwościach tribologicznych.

Dla stopu $Zr_{45}Ti_{31.5}Nb_{13.5}Al_{10}$, zawierającego elementy silnie reagujące z azotem, proces azotowania przebiegał bardziej jednorodnie. W wyniku obróbki powstała ciągła, zwarta warstwa bogata w azotki ZrN i TiN, charakteryzująca się wysoką twardością i dobrą adhezją do podłoża. Badania mikroskopowe (SEM, TEM, EBSD) oraz pomiary metodami AFM i nanoindentacji wykazały wyraźne umocnienie warstwy powierzchniowej, zwiększoną odporność na zarysowanie i zużycie oraz poprawę właściwości sprężysto-plastycznych. Pokazuje to, że odpowiedni dobór składu stopu - zapewniający obecność pierwiastków silnie reagujących z azotem - ma kluczowe znaczenie dla efektywności procesu azotowania.

Zbliżone zjawiska obserwowano również w przypadku amorficznych filmów HfMoNbTaTiVWZr, w których azotowanie prowadzono in situ podczas osadzania metodą magnetronowego rozpylania w atmosferze Ar/N₂. Wraz ze wzrostem udziału azotu w atmosferze procesu następowało przejście od struktury amorficznej do nanokrystalicznej, a uzyskane powłoki azotkowe osiągały twardość rzędu 18–19 GPa, wytrzymałość na ściskanie do 10 GPa i stabilność termiczną do 950 °C. Wysoki stopień zniekształcenia sieci i efekt stabilizacji entropowej pozwoliły na uzyskanie filmów o wyjątkowej odporności mechanicznej i cieplnej, co otwiera możliwości ich wykorzystania w ekstremalnych warunkach pracy.

Alternatywnym podejściem do modyfikacji powierzchni HEA jest implantacja jonów azotu, pozwalająca na precyzyjne wprowadzanie azotu w strefę przypowierzchniową bez konieczności stosowania wysokiej temperatury. W przypadku stopu AlCoCrFeNiTi_{0.2} wykazano, że implantacja wysokimi dawkami powoduje przemianę fazową $\sigma \rightarrow$ BCC oraz powstawanie nowych, nieznanych faz azotkowych o cechach ceramiki wysokiej entropii, którym towarzyszy wzrost twardości i odporności na zużycie [2]. Z kolei w filmie amorficznym HfMoNbTaTiVWZr implantacja azotu prowadziła do lokalnych uporządkowań atomowych, powstawania drobnych azotków i umocnienia powierzchniowego do poziomu ok. 20 GPa przy jednoczesnym obniżeniu współczynnika tarcia [3].

Porównanie wyników obu metod wskazuje, że zarówno azotowanie plazmowe, jak i implantacja jonowa mogą skutecznie poprawiać właściwości powierzchniowe stopów o wysokiej entropii, choć poprzez odmienne mechanizmy. Azotowanie umożliwia tworzenie grubszych warstw o złożonej mikrostrukturze, podczas gdy implantacja pozwala na precyzyjne modyfikowanie stref przypowierzchniowych w temperaturach bliskich temperaturze pokojowej. Oba podejścia otwierają nowe perspektywy dla zastosowania materiałów wysokiej entropii w środowiskach ekstremalnych, gdzie wymagana jest wyjątkowa kombinacja twardości, odporności na zużycie i stabilności strukturalnej.

Modification of the surface of high-entropy alloys through plasma nitriding.

High-entropy alloys (HEAs) belong to a group of materials that have been intensively investigated due to their exceptional combination of high strength, hardness, thermal stability, and resistance to wear and corrosion. Their potential applications include extreme environments such as outer space, nuclear reactors, and high-temperature technologies. Despite their inherently very good tribological properties, the surface durability of HEAs can be further improved through plasma nitriding, which leads to the formation of hard, multicomponent nitride layers strongly bonded to the substrate. This process can significantly enhance wear, oxidation, and corrosion resistance; however, its course is complex and highly dependent on the alloy's chemical composition. The structure of HEAs includes elements with very different affinities for nitrogen – such as Ti, Zr, Nb, or Hf, which readily form nitrides, as well as elements that practically do not react with nitrogen, such as Co, Ni, or Fe. This diversity results in local variations in nitrogen diffusion, elemental segregation, and heterogeneous phase transformations. Understanding these phenomena is crucial for the controlled formation of high-entropy nitride layers that can further improve the tribological and corrosion performance of HEAs.

In recent years, a series of studies have been conducted at the Experimental Micromechanics Laboratory, IPPT PAN, on the effect of plasma nitriding on the microstructure and mechanical properties of various HEAs. For the AlCoCrFeNiTi_{0.2} alloy, it was demonstrated that the process carried out at 730 °C induces profound changes in the crystalline structure, leading to a transformation from BCC to FCC, disappearance of the σ phase, and formation of hexagonal AlN [1]. SEM, EDS, and EBSD analyses revealed complex elemental segregation and the formation of nitride phases with a NaCl-type structure, such as (AlCrCoFeNiTi_{0.2})N. Despite local porosity, nanoindentation and microcompression tests confirmed a significant increase in hardness and elasticity, as well as a considerable reduction in the coefficient of friction. These results indicate that even for alloys containing elements with limited nitrogen affinity, it is possible to form durable nitride layers with improved tribological performance.

For the Zr₄₅Ti_{31.5}Nb_{13.5}Al₁₀ alloy, which contains elements that react strongly with nitrogen, the nitriding process proceeded more uniformly. The treatment resulted in a continuous, dense layer rich in ZrN and TiN nitrides, characterized by high hardness and good adhesion to the substrate. Microscopic observations (SEM, TEM, EBSD) and measurements performed using AFM and nanoindentation revealed significant surface hardening, increased scratch and wear resistance, and improved elastoplastic behavior. This demonstrates that the proper selection of alloy composition—ensuring the presence of nitrogen-reactive elements—is crucial for the efficiency of the nitriding process.

Similar effects were observed for amorphous HfMoNbTaTiVWZr thin films, where nitriding was performed in situ during magnetron sputtering in an Ar/N₂ atmosphere. With increasing

nitrogen content in the deposition atmosphere, a transition from amorphous to nanocrystalline structure occurred, and the resulting nitride coatings exhibited hardness values of 18–19 GPa, compressive strength up to 10 GPa, and thermal stability up to 950 °C. A high degree of lattice distortion and entropy stabilization enabled the formation of films with exceptional mechanical and thermal resistance, opening possibilities for their use under extreme operating conditions.

An alternative approach to surface modification of HEAs is nitrogen ion implantation, which allows for precise nitrogen incorporation into the near-surface region without the need for high-temperature processing. In the AlCoCrFeNiTi_{0.2} alloy, high-dose implantation caused a $\sigma \rightarrow$ BCC phase transformation and the formation of new, unidentified nitride phases with characteristics of high-entropy ceramics, accompanied by increased hardness and wear resistance [2]. In amorphous HfMoNbTaTiVWZr films, nitrogen implantation induced local atomic rearrangements, formation of fine nitrides, and surface hardening up to ~20 GPa, while simultaneously reducing the friction coefficient [3].

A comparison of both methods shows that plasma nitriding and ion implantation can effectively improve the surface properties of HEAs, although through different mechanisms. Plasma nitriding enables the formation of thick, complex microstructural layers, while ion implantation allows for precise modification of the near-surface region at near-room temperature. Both approaches open new perspectives for applying high-entropy materials in extreme environments where an exceptional combination of hardness, wear resistance, and structural stability is required.

[1] Włoczewski M., Jasiewicz K., Jenczyk P., Gadalińska E., Kulikowski K., Zhang Y., Li R., Jarząbek D. M., AlCoCrFeNiTi_{0.2} High-Entropy Alloy Under Plasma Nitriding: Complex Microstructure Transformation, Mechanical and Tribological Enhancement, METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A-PHYSICAL METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE, ISSN: 1073-5623, DOI: 10.1007/s11661-025-07752-1, pp.1-17, 2025

[2] Jenczyk P., Jarząbek D.M., Lu Z., Gadalińska E., Levintant-Zayonts N., Zhang Y., Unexpected crystallographic structure, phase transformation, and hardening behavior in the AlCoCrFeNiTi_{0.2} high-entropy alloy after high-dose nitrogen ion implantation, Materials & Design, ISSN: 0264-1275, DOI: 10.1016/j.matdes.2022.110568, Vol.216, pp.110568-1-11, 2022

[3] Alvi S., Milczarek M., Jarząbek D.M., Hedman D., Kohan M.G., Levintant-Zayonts N., Vomiero A., Akhtar F., Enhanced mechanical, thermal and electrical properties of high-entropy HfMoNbTaTiVWZr thin film metallic glass and its nitrides, Advanced Engineering Materials, ISSN: 1438-1656, DOI: 10.1002/adem.202101626, pp.2101626-1-10, 2022