DOI: 10.54826/19979258_2022_4_102
УДК 536.425:539.25:539.531:669.017

Структура и свойства высокоэнтропийного сплава, подвергнутого электронно-ионно-плазменной обработке

© **Иванов Юрий Федорович[1]**, д-р физ.-мат. наук; **Громов Виктор Евгеньевич[2]**, д-р физ.-мат. наук; **Коновалов Сергей Валерьевич[2]**, д-р техн. наук; **Шугуров Владимир Викторович[1]; Ефимов Михаил Олегович[1]; Тересов Антон Дмитриевич[1]; Петрикова Елизавета Алексеевна[1]; Панченко Ирина Алексеевна[2]**, канд. техн. наук; **Шлярова Юлия Андреевна[2]**

[1] ***Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск, Россия.*** *E-mail: yufi55@mail.ru*
[2] ***Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк, Россия.*** *E-mail: gromov@physics.sibsiu.ru; konovalov@sibsiu.ru*

Методом проволочно-дугового аддитивного производства (WAAM) изготовлены объемные образцы высокоэнтропийного сплава нестехиометрического состава (33,4 Al; 8,3 Cr; 17,1 Fe; 5,4 Co; 35,7 Ni, ат. %). В работе выполнен анализ элементного и фазового состава, дефектной субструктуры и трибологических свойств поверхностного слоя ВЭС, сформированного в результате комплексной обработки, сочетающей напыление пленки (B + Cr) и облучение импульсным электронным пучком в среде аргона. Выявлен режим облучения (20 Дж/см^2, 200 мкс, 3 имп., 0,3 с$^{-1}$), позволяющий повысить микротвердость (почти в два раза) и износостойкость (более чем в пять раз), снизить коэффициент трения в 1,3 раза. При плотности энергии пучка электронов E_S = 20 Дж/см^2 поверхность фрагментируется сеткой микротрещин. Размеры фрагментов изменяются в пределах 40–200 мкм. Увеличение плотности энергии пучка электронов приводит к полному растворению пленки (B + Cr). Независимо от величины E_S ВЭС является однофазным материалом, имеет простую кубическую кристаллическую решетку. Высокая кристаллизация поверхностного слоя приводит к формированию субзеренной структуры 150–200 нм. Высказано предположение, что увеличение прочностных и трибологических свойств ВЭС обусловлено существенным (в 4,5 раза) снижением среднего размера зерна, формированием частиц боридов и оксиборидов сложного элементного состава, внедрением атомов бора в кристаллическую решетку ВЭС.

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав, AlCrFeCoNi, электронно-ионно-плазменная обработка, система «пленка/подложка», борирование, структура, свойства.

Bulk samples of a high-entropy nonstoichiometric alloy (33,4 Al; 8,3 Cr; 17,1 Fe; 5,4 Co; 35,7 Ni, at. %) were fabricated by the wire-arc additive manufacturing (WAAM) method. The paper analyzes the elemental and phase composition, defect substructure, and tribological properties of the HEA surface layer formed as a result of a complex treatment that combines (B + Cr) film deposition and irradiation with a pulsed electron beam in an argon medium. An irradiation mode (20 J/cm^2, 200 μs, 3 pulses, 0,3 s^{-1}) was revealed, which makes it possible to increase microhardness (almost 2 times) and wear resistance (more than 5 times), reduce the friction coefficient by 1,3 times. At the energy density of the electron beam E_S = 20 J/cm^2, the surface is fragmented by a network of microcracks. Fragment sizes vary within 40–200 μm. An increase in the energy density of the electron beam leads to complete dissolution of the film (B + Cr). Regardless of the value of ES, HEA is a single-phase material and has a simple cubic crystal lattice. High crystallization of the surface layer leads to the formation of a subgrain structure 150–200 nm. It has been suggested that the increase in the strength and tribological properties of HEA is due to a significant (4,5 times) decrease in the average grain size, the formation of particles of borides and oxyborides of complex elemental composition, and the incorporation of boron atoms into the crystal lattice of HEA.

Keywords: high-entropy alloy, AlCrFeCoNi, electron-ion-plasma processing, film/substrate system, boriding, structure, properties.

Введение

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) представляют собой новый класс материалов, состоящих из не менее пяти элементов, находящихся в эквиатомном (или близком к эквиатомному) соотношении, что обеспечивает им в отличие от традиционных сплавов уникальные свойства [1]. Концепция ВЭС основана на идее, что высокая энтропия смешения может способствовать образованию стабильных однофазных микроструктур [2], что не противоречит правилу фаз, основанному на законах термодинамики. Она вызвала беспрецедентный интерес во всем мире к разработке и исследованию ВЭС. Первой работой в этом направлении следует считать исследование [3], в котором атомная концентрация элементов, составляющих ВЭС, колеблется от 5 до 35 %. Особенности химического состава и структуры ВЭС приводят к так называемым «основным» эффектам (core effects), определяющим уникальный комплекс свойств этих материалов [4–7]: эффекту высокой энтропии, эффекту сильных искажений кристаллической решетки, эффекту замедленной диффузии и «коктейльному» эффекту. Обобщение обширных оригинальных результатов, разбор и анализ свойств ВЭС, перспективы их применения сделаны в обзорах и монографиях [1, 8, 9].

В последнее пятилетие несмотря на значительное число публикаций по ВЭС и существующие при этом серьезные проблемы, проанализированные в [1, 2, 8, 9], наметились два принципиально новых направления в физическом материаловедении высокоэнтропийных сплавов – улучшение свойств поверхности путем создания тонких покрытий и пленок и модифицирования поверхности ВЭС различными видами обработки. Среди многочисленных методов нанесения пленок или покрытий из ВЭС необходимо остановиться на четырех из них, обладающих рядом преимуществ: магнетронное напыление [10], термическое распыление [11], лазерное напыление [12], электроосаждение [13]. Использование покрытий из ВЭС вместо объемных значительно снижает стоимость изделий с одной стороны, а также значительно расширяет области применения, с другой [13].

Магнетронное напыление. Ранее первые такие работы были выполнены для получения покрытий из многокомпонентных карбидов, нитридов и оксидов [14]. В последнее время методом магнетронного напыления были получены многослойные наноструктурные ломинаты [15]. Необходимо остановиться на новом методе получения наночастиц ВЭС с покрытием из многослойного графена [16], который может быть полезен при механическом синтезе ВЭС. Магнетронное напыление ВЭС дает возможность получать высокооднородные тонкие покрытия, свойства которых значительно превосходят свойства подложки.

Лазерные покрытия. Пленки ВЭС $FeNiCoCrMo_x$ (x = 0; 0,15; 0,20; 0,25), нанесенные на нержавеющие стали 304 и 316, обеспечивали увеличение микротвердости на 90,5 % относительно подложки, снижение скорости изнашивания на 38,9 %. Снижение коэффициента трения и рост коррозионной стойкости обусловлены, по мнению авторов, влиянием оксида MO_3 на пассивирующее покрытие [17]. Эта нержавеющая сталь 304 с покрытиями различных ВЭС является предметом многочисленных исследований [18, 19]. Для борьбы с высокотемпературным износом, где основными механизмами являются окисление и абразивный износ, авторы [20] предлагают использовать AlCrFeMnNi ВЭС покрытия, обладающие защитным эффектом благодаря созданию оксидной защитной пленки, снижающей заметно коэффициент трения и параметр износа до $0{,}48 \cdot 10^{-4}$ и $1{,}25 \cdot 10^{-4}$ мм^3/Н·м, соответственно, при 400 °С. Лазерное воздействие, обеспечивающее переплав поверхности стали Cr13, упрочненной высокоэнтропийным $FeCrCoAl_x$ покрытием, приводит к однородному распределению элементов в объемно-центрированной решетке благодаря повышенной энтропии смешения и образованию оксидных пленок состава AlO_x и CrO_x. Все это обеспечивает значительное повышенное сопротивление коррозии [21]. Двухслойное $CoCrFeMnTi_{0,2}$ ВЭС покрытие, сформированное на 15CrMn стали, облада-

ет микротвердостью 428,26 $HV_{0,3}$, в 3,5 раза превосходящей микротвердость объемного ВЭС CoCrFeMnNi. Это достигается за счет твердорастворного упрочнения, упрочнения выделениями и мартенситного превращения. Механизмы износа – абразивный и окислительный, скорость коррозии 0,131 мкм/год. Основная роль в этом принадлежит мелкозеренной структуре покрытия и наличию высокопассивирующих элементов [22].

Среди новых способов нанесения покрытий из ВЭС и последующей обработки следует остановиться на работе [23], в которой проанализированы результаты микроструктуры, фазового состава, ориентации зерен, морфологии поверхности NiFeCrNbTiAl ВЭС покрытия, сформированного отложением сверхзвуковых частиц с последующим лазерным облучением. Такая комбинированная технология обеспечила следующие параметры изделия: предел усталости 252 МПа, предел прочности 3000 МПа, относительное удлинение 14 %, коэффициент трения 0,189, микротвердость 72 ГПа, остаточное напряжение 14,3 МПа. Такие показатели были обеспечены изотропной субмикро- и наноразмерной зеренной структурой.

Одним из наиболее перспективных и продемонстрировавших высокую эффективность методов поверхностного упрочнения изделий является электронно-пучковая обработка [24, 25]. Электронно-пучковая обработка обеспечивает сверхвысокие скорости нагрева (до 10^6 К/с) поверхностного слоя до заданных температур и охлаждение поверхностного слоя за счет теплоотвода в основном в объем материала со скоростями 10^4–10^9 К/с, в результате чего в поверхностном слое образуются неравновесные субмикро- и нанокристаллические структурно-фазовые состояния. В работах [26, 27] выполнен анализ структурно-фазовых состояний и свойств ВЭС CrMnFeCoNi и CoCrFeNiAl неэквиатомных составов, полученных методом проволочно-дугового аддитивного производства (WAAM) и подвергнутых электронно-пучковой обработке (ЭПО) с параметрами: плотность энергии пучка электронов 10–30 Дж/см^2, длительность 50–200 мкс, частота 0,3 с$^{-1}$, число импульсов – 3. Показано, что ЭПО, приводящая к высокоскоростной кристаллизации расплавленного поверхностного слоя, сопровождается формированием нанокристаллической столбчатой структуры, увеличивает прочностные и пластические свойства ВЭС, гомогенизирует материал.

Цель работы – анализ структуры, элементного и фазового состава, дефектной структуры поверхностного слоя высокоэнтропийного AlCrFeCoNi сплава после нанесения пленки (B + Cr) и облучения импульсным электронным пучком.

Материал и методы исследования

В качестве материала исследования использован высокоэнтропийный сплав (ВЭС) элементного состава Al, Cr, Fe, Co, Ni, полученный с помощью проволочно-дугового аддитивного производства WAAM. Для формирования объемных образцов высокоэнтропийного сплава в качестве исходного материала была использована многокомпонентная проволока, состоящая из трех жил различного элементного состава: алюминиевая проволока (Al ≈ 99,95 %, диаметр 0,5 мм), хромоникелевая проволока Х20Н80 (Cr ≈ 20 %, Ni ≈ 80 %, диам. 0,4 мм) и проволока из прецизионного сплава 29НК (Co ≈ 17 %, Fe ≈ 54 %, Ni ≈ 29 %, диам. 0,4 мм). Многокомпонентная проволока была получена путем автоматизированного скручивания данных трех жил. Выбор проволок данных марок и их диаметра был обусловлен получением высокоэнтропийного сплава предварительно рассчитанного элементного состава. Изготовление образцов ВЭС осуществляли в атмосфере инертного газа (Ar ≈ 99,99 %) при следующих параметрах работы наплавочного комплекса: скорость подачи проволоки 8 м/мин; напряжение 17 В; скорость движения горелки 0,3 м/мин; скорость подачи газа (Ar) 14 л/мин. Изготовленный слиток был разрезан на образцы размерами 15×15×5 мм.

Часть образцов подвергали модифицированию на установке «КОМПЛЕКС», а именно, напыляли пленку бора толщиной 0,5 мкм,

поверх пленки бора напыляли пленку хрома толщиной 0,5 мкм. Сформированную таким образом систему «пленка (B) + пленка (Cr) / (ВЭС) подложка» облучали импульсным электронным пучком. Формирование пленки бора на поверхности образцов ВЭС осуществляли методом плазменно-ассистированного ВЧ-распыления катода из порошка бора при следующих параметрах процесса: ВЧ мощность W = 800 Вт; частота f = 13,56 МГц, длительность процессов t = 35 мин, что соответствовало толщине пленки бора 0,5 мкм; давление аргона p = 0,3 Па; ток плазмогенератора «ПИНК» $I_п$ = 50 А; ток накала $I_н$ = 145 А; напряжение смещения $U_{см}$ = 50 В; коэффициент заполнения 75 %; частота смещения 50 кГц. Перед формированием пленки бора (после помещения в камеру установки и последующего вакуумирования) поверхность образцов ВЭС подвергалась дополнительному кратковременному (15 мин) травлению плазмой аргона. На образцы с пленкой бора напыляли пленку хрома толщиной 0,5 мкм с помощью дугового испарителя при следующих параметрах процесса: образцы с пленкой бора напротив дугового испарителя, без вращения, ток дугового испарителя $I_д$ = 80 А, $I_п$ = 20 А, $I_н$ = 135 А, 75 %, $U_{см}$ = 35 В, p = 0,3 Па время напыления пленки хрома – 10 мин. Облучение системы «пленка/подложка» интенсивным импульсным электронным пучком осуществляли на установке «СОЛО» при следующих параметрах процесса: энергия ускоренных электронов U = 18 кэВ, плотность энергии пучка электронов E_S = 20–40 Дж/см^2, длительность импульса пучка электронов t = 200 мкс, количество импульсов N = 3, частота следования импульсов f = 0,3 с$^{-1}$. Облучение осуществляли в вакууме при давлении остаточного газа (аргон) в камере установки p = 0,02 Па. При таких параметрах облучения, как показали предварительно выполненные исследования, температура поверхностного слоя системы «пленка (B + Cr) / (ВЭС) подложка» превышает температуру плавления ВЭС. Следовательно, можно ожидать реализацию процесса формирования на стадии высокоскоростного нагрева, расплавленного поверхностного слоя образцов ВЭС, легированного атомами бора и хрома, и на стадии высокоскоростного охлаждения, субмикро- и нанокристаллической многофазной структуры, упрочненной боридами металлов.

Исследования элементного и фазового составов, состояния дефектной субструктуры системы «пленка (Cr + B) / (ВЭС) подложка» проводили методами сканирующей (прибор SEM 515 Philips с микрорентгеноспектральным анализатором EDAX ECON IV) и просвечивающей дифракционной (прибор JEM 2100F, JEOL) электронной микроскопии. Фазовый состав и состояние кристаллической решетки основных фаз поверхностного слоя образцов изучали методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа (рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD 6000, Япония); съемку осуществляли в медном отфильтрованном излучении; монохроматор CM-3121. Анализ фазового состава проводили с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Подбор режима напыления пленок бора и хрома с целью получения необходимой толщины пленки осуществляли путем выполнения тестировочных экспериментов, используя прибор Calotest CAT-S-0000, предназначенный для определения толщины напыляемых пленок. Твердость материала определяли по схеме Виккерса на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 0,5 Н. Исследование трибологических (коэффициент трения и параметр износа) характеристик материала осуществляли на трибометре Pinon Discand Oscillating TRIBOtester (TRIBOtechnic, Франция) при следующих параметрах: шарик из керамического материала Al_2O_3 диам. 6 мм; радиус дорожки трения 2 мм; путь, пройденный контртелом, – 100 м; скорость вращения образца 25 мм/с; нагрузка на индентор 2 Н. Трибологические испытания осуществляли в условиях сухого трения при комнатной температуре.

Результаты и их обсуждение

Структура и свойства литого ВЭС в исходном состоянии. Высокоэнтропийный сплав, сформированный методом аддитивных тех-

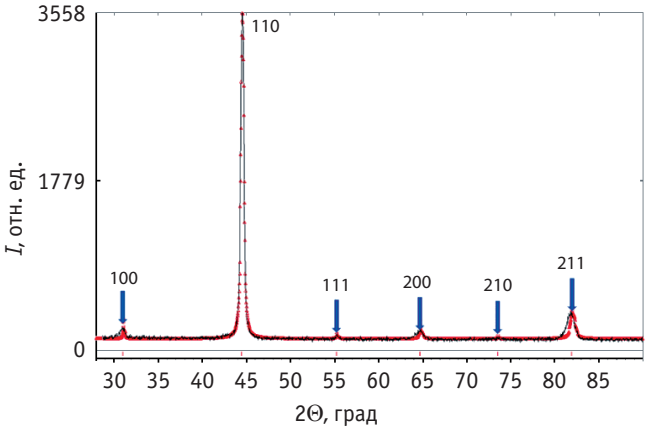


Рис. 1. Фрагмент рентгенограммы ВЭС перед модифицированием

нологий, имеет дендритное строение. Дендриты являются поликристаллическими агрегатами со средним размером зерен 12,3 мкм. Методами микрорентгеноспектрального анализа установлено, что ВЭС сформирован химическими элементами Al, Cr, Fe, Co, Ni в следующем соотношении, ат. %: 33,4Al–8,3Cr–17,1Fe–5,4Co–35,7Ni. Методом картирования осуществлена визуализация распределения атомов в объеме сплава. Показано, что границы зерен и дендритов обогащены атомами хрома и железа; объем зерен обогащен атомами алюминия, никеля и кобальта, т.е. полученный сплав характеризуется расслоением химических элементов.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа, выполненные методом «вдоль линии», подтвердили сделанные выше выводы о квазипериодическом распределении атомов, формирующих исследуемый высокоэнтропийный сплав.

Методами рентгенофазового анализа показано, что исследуемый сплав имеет простую кубическую кристаллическую решетку (рис. 1), размером 0,28795 нм. Микротвердость ВЭС в исходном состоянии 4,7 ГПа. Параметр износа ВЭС в исходном состоянии $14 \cdot 10^{-5}$ мм^3/Н·м, коэффициент трения 0,65.

Структура и свойства ВЭС, подвергнутого поверхностному легированию и электронно-пучковой обработке. Облучение системы «пленка (Cr + B) / (ВЭС) подложка» импульсным электронным пучком при вариации плотности энергии пучка электронов приводит, во-первых, к фрагментации, независимо от величины E_S, поверхностного слоя микротрещинами (рис. 2) и, во-вторых, к формированию при E_S = 20 Дж/см^2 структуры типа «пчелиных сотов» (рис. 3), а при E_S, равном 30 и 40 Дж/см^2, – структуры островкового типа (см. рис. 2, *б*, *в*; рис. 4). При этом размеры и ко-

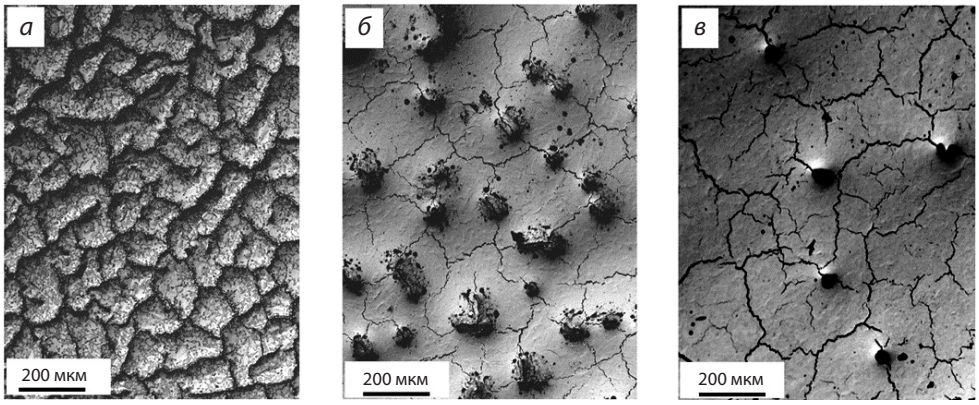


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхности системы «пленка (Cr + B) / (ВЭС) подложка», облученной импульсным электронным пучком при плотности энергии пучка электронов 20 (*а*), 30 (*б*), 40 (*в*) Дж/см^2

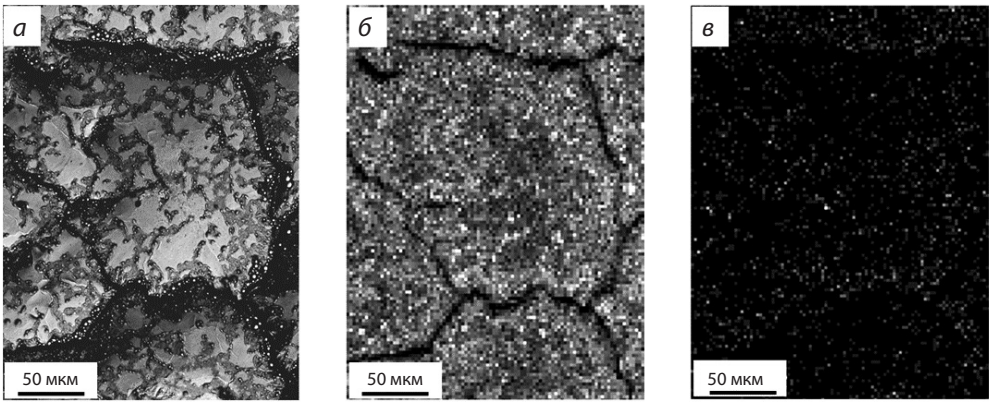


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхности системы «пленка (Cr + B) / (ВЭС) подложка», облученной импульсным электронным пучком 20 Дж/см^2 (*а*); *б*, *в* – изображения участка образца (*а*), полученные в характеристическом рентгеновском излучении атомов Cr (*б*) и B (*в*)

Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхности системы «пленка (Cr + B) / (ВЭС) подложка», облученной импульсным электронным пучком 30 Дж/см^2 (*а*); *б–г* – изображения участка образца (*а*), полученные в характеристическом рентгеновском излучении атомов Cr (*б*), Al (*в*) и O (*г*)

личество островков на единицу длины с увеличением плотности энергии пучка электронов снижаются (см. рис. 2, *б*, *в*).

Методами микрорентгеноспектрального анализа показано, что при облучении поверхности системы «пленка (Cr + B) / (ВЭС) подложка» импульсным электронным пучком при E_S = 20 Дж/см^2 границы сотов обогащены преимущественно атомами хрома и бора (см. рис. 3). При большей плотности энергии пучка электронов формирующиеся островки обогащены атомами хрома, алюминия и кислорода (см. рис. 4). Атомы бора не выявляются, что может свидетельствовать об их диффузии в объем поверхностного слоя образца ВЭС.

Облучение системы «пленка/подложка» импульсным электронным пучком сопровождается не только преобразованием структуры пленки (Cr + B), но и структуры поверхностного слоя подложек. Во-первых, выявлено изменение размеров зерен: если

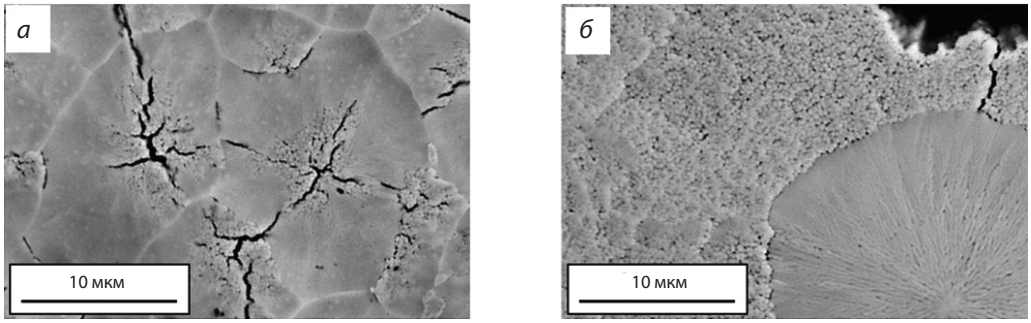


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхности системы «пленка (Cr + B) / (ВЭС) подложка», облученной импульсным электронным пучком при плотности энергии пучка электронов 30 (*а*) и 40 (*б*) Дж/см^2

в исходных образцах ВЭС средний размер зерен 12,3 мкм, то после облучения при E_S = 20 Дж/см^2 средний размер зерен 2,7 мкм. При больших значениях E_S размер зерен увеличивается и при E_S = 40 Дж/см^2 достигает 19,1 мкм. Во-вторых, высокоскоростная кристаллизация поверхностного слоя приводит к повсеместному формированию субзеренной структуры (структуры высокоскоростной ячеистой кристаллизации) с размером кристаллитов 150–200 нм. При E_S = 20 Дж/см^2 структура ячеистой кристаллизации практически не выявляется; при E_S = 30 Дж/см^2 ячейки кристаллизации наблюдаются преимущественно в стыках зерен (рис. 5, *а*); при E_S = 40 Дж/см^2 ячейки высокоскоростной кристаллизации покрывают всю площадь образца (рис. 5, *б*).

Фазовый состав поверхностного слоя ВЭС, модифицированного в результате облучения системы «пленка/подложка» импульсным электронным пучком, исследовали методами рентгенофазового анализа. Показано, что независимо от величины плотности энергии пучка электронов сплав является однофазным материалом, имеющим простую кубическую кристаллическую решетку (рис. 6, *а*). Одновременно с этим обнаружива-

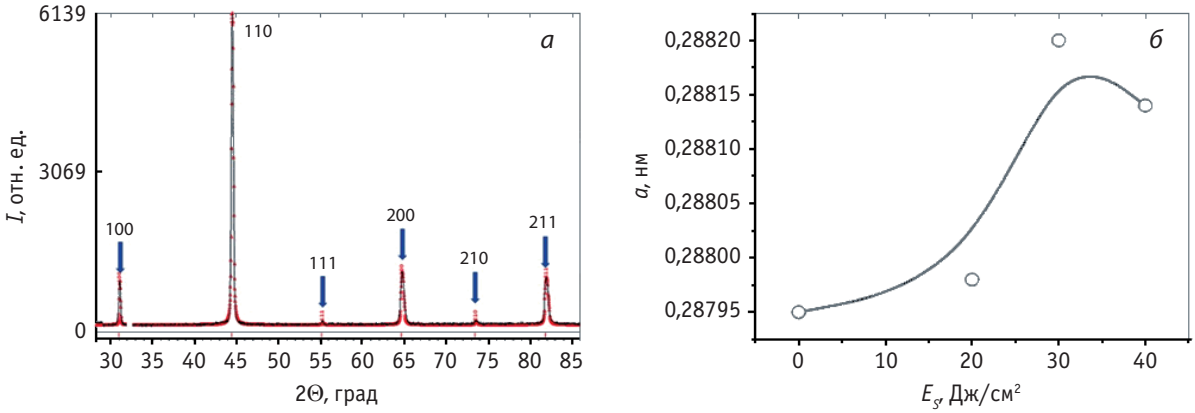


Рис. 6. Фрагмент рентгенограммы поверхностного слоя ВЭС, модифицированного путем облучения системы «пленка/подложка» импульсным электронным пучком при E_S = 30 Дж/см^2 (*а*) и зависимость параметра кристаллической решетки ВЭС от плотности энергии пучка электронов (*б*)

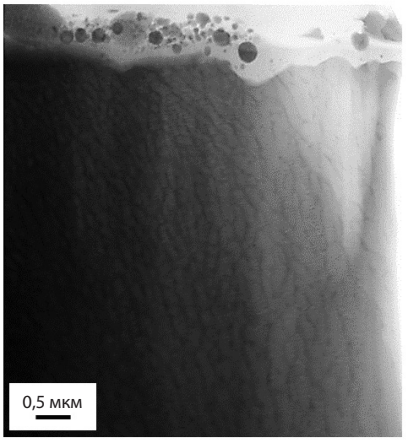


Рис. 7. Электронно-микроскопическое изображение (метод STEM анализа) участка фольги

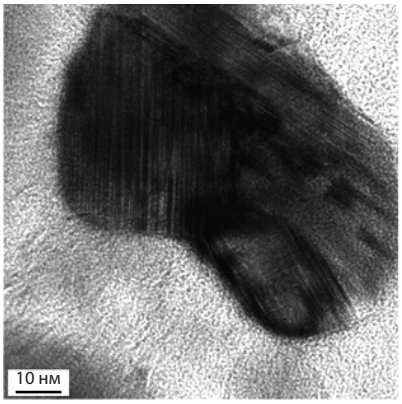
Элементный состав участка фольги (электронно-микроскопическое изображение приведено на рис. 7)

Элемент	*U*, кэВ	масс. %	ошибка, %	ат. %
B	0,183	3,28	0,05	15,19
Cr	5,411	11,95	0,03	11,51
Fe	6,398	26,15	0,01	23,47
Ni	7,471	55,36	0,01	47,26
Cu	8,040	3,27	0,16	2,58

ется изменение параметра кристаллической решетки сплава (рис. 6, *б*). Одной из причин изменения параметра кристаллической решетки сплава является легирование образцов атомами бора, концентрация которых в объеме сплава, судя по результатам, полученным методами сканирующей электронной микроскопии, будет увеличиваться с ростом плотности энергии в интервале E_S = 20–30 Дж/см^2. Следует отметить, что располагаться атомы бора в кристаллической решетке ВЭС будут на позициях внедрения, что и приведет к росту параметра решетки. Наличия упрочняющих фаз в исследуемом сплаве методами рентгенофазового анализа не обнаружено, что может быть обусловлено их малым количеством.

Распределение химических элементов по толщине поверхностного слоя системы «пленка/подложка» исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии образцов, облученных при E_S = 20 Дж/см^2. Методами микрорентгеноспектрального анализа участка фольги, STEM изображение которого приведено на рис. 7, показано, что основным элементом анализируемого слоя является никель (47,3 ат. %); концентрация атомов бора составляет 15,2 ат. %. (см. таблицу).

Особенность модифицированного поверхностного слоя – наличие образований сферической формы, размеры которых изменяются в пределах от единиц до сотен нанометров (см. рис. 7). Методами прямого



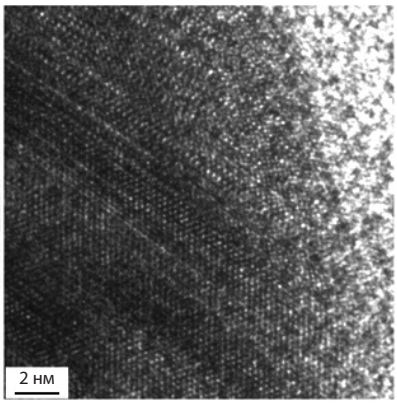


Рис. 8. Структура поверхностного слоя системы «пленка (B + Cr) / (ВЭС) подложка», облученной импульсным электронным пучком при E_S = 20 Дж/см^2

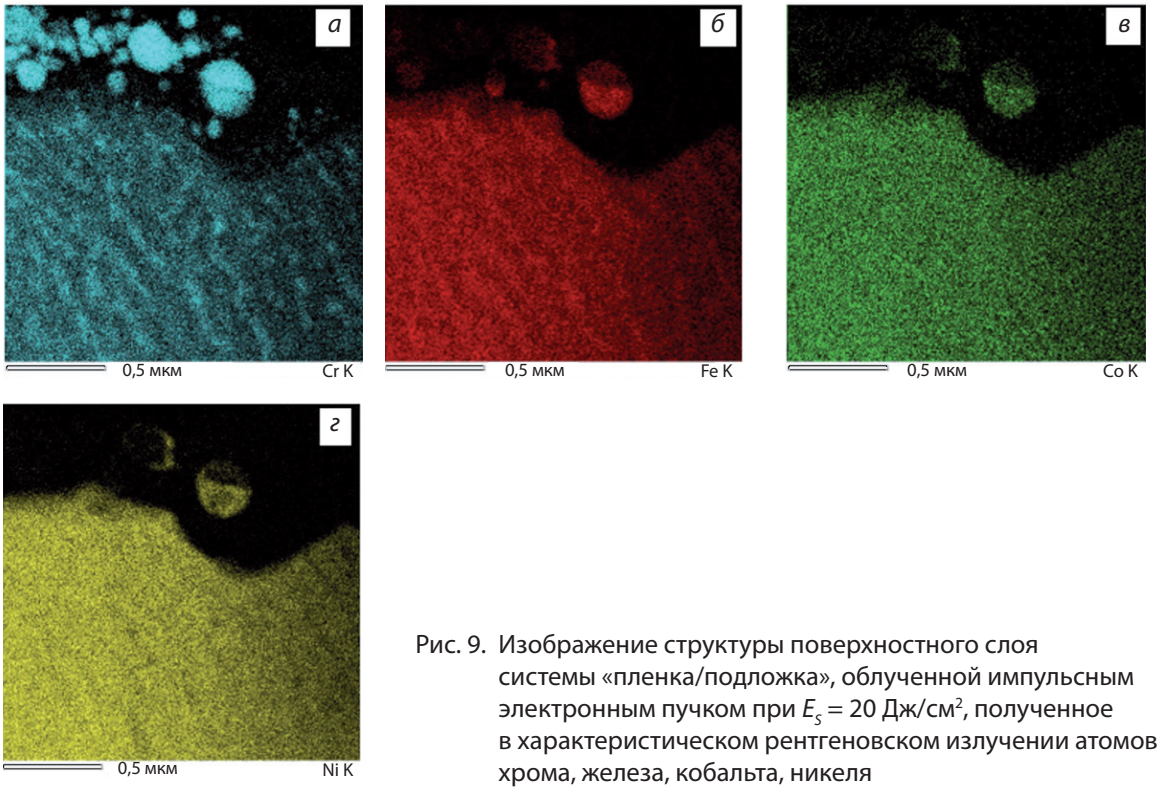


Рис. 9. Изображение структуры поверхностного слоя системы «пленка/подложка», облученной импульсным электронным пучком при E_S = 20 Дж/см^2, полученное в характеристическом рентгеновском излучении атомов хрома, железа, кобальта, никеля

разрешения кристаллической решетки установлено, что частицы являются кристаллическими образованиями; расположены данные частицы в слое, имеющем аморфную структуру (рис. 8). Методами микрорентгеноспектрального анализа установлено, что частицы обогащены атомами хрома, железа, никеля и кобальта (рис. 9).

Облучение системы «пленка/подложка» сопровождается преобразованием поверхностного слоя ВЭС. Формируется структура высокоскоростной кристаллизации ячеистого типа с размером ячеек 100–120 нм. Ячейки разделены прослойками второй фазы толщиной 35–45 нм. Методами микрорентгеноспектрального анализа установлено, что прослойки, разделяющие ячейки, обогащены атомами хрома и железа (см. рис. 9, *а*, *б*).

Анализ микроэлектронограмм и соответствующих им темнопольных изображений позволил изучить фазовый состав поверхностного слоя системы «пленка/подложка», облученной импульсным электронным пучком. На рис. 10 приведены результаты исследования фазового состава слоя ВЭС, примыкающего к напыленной пленке. Анализ микроэлектронограммы показывает, что по границам ячеек высокоскоростной кристаллизации формируются бориды различного элементного состава. Последнее указывает на насыщение поверхностного слоя ВЭС атомами бора, имеющее место в условиях кратковременного (сотни микросекунд) термического воздействия. Следует отметить, что толщина насыщенного бором слоя ВЭС будет зависеть от параметров облучения (плотности энергии пучка электронов, длительности импульса, количества и частоты следования импульсов), т.е. является контролируемой величиной.

Результаты электронно-микроскопического анализа фазового состава системы «пленка/подложка», формирующегося в результате облучения импульсным электронным пучком (E_S = 20 Дж/см^2), представлены на рис. 11–13. Исследованиям подвергали уча-

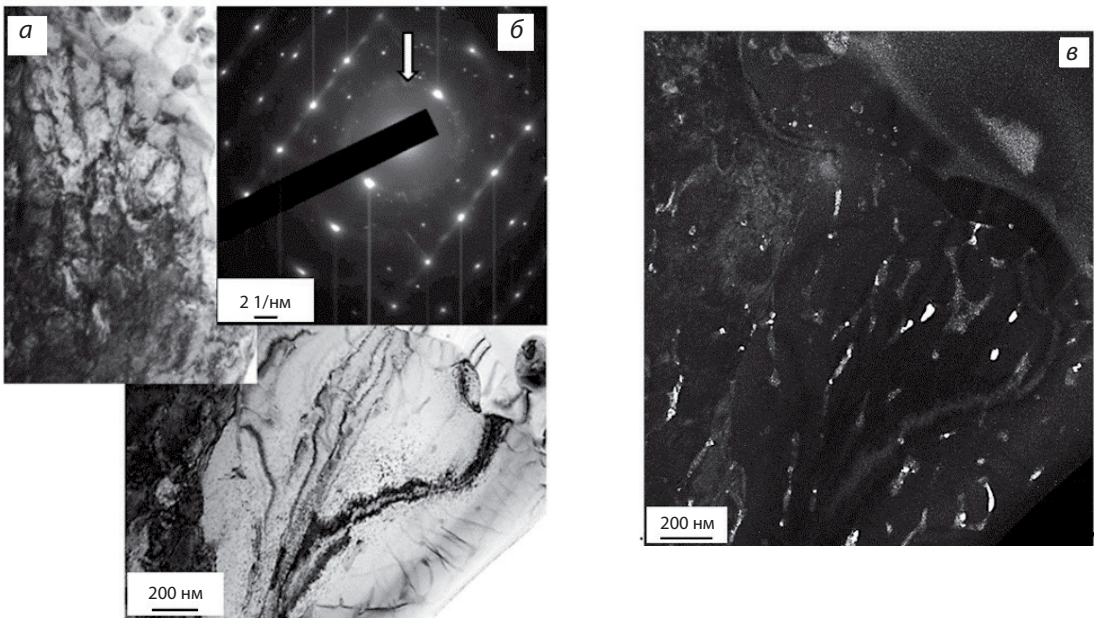


Рис. 10. Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхностного слоя ВЭС, сформировавшегося в результате облучения системы «пленка/подложка» импульсным электронным пучком при E_S = 20 Дж/см^2:
а – светлое поле; *б* – микроэлектронограмма, полученная с данного участка фольги;
в – темное поле, полученное в рефлексах [111]CrB + [131]Cr_3NiB_6 (на (*б*) стрелкой указан рефлекс, в которых получено темное поле (*в*))

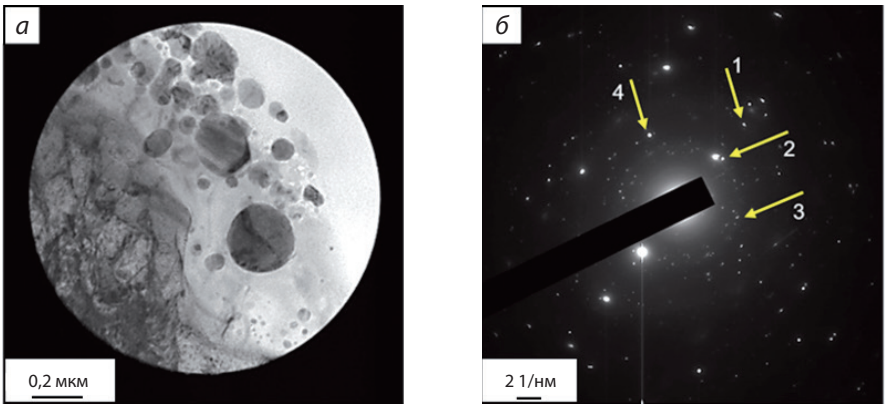


Рис. 11. Электронно-микроскопическое изображение структуры участка поверхностного слоя ВЭС, сформировавшегося в результате облучения системы «пленка/подложка» импульсным электронным пучком:
а – участок фольги, ограниченный селекторной диафрагмой электронного микроскопа;
б – микроэлектронограмма, полученная с участка (*а*) (на (*б*) стрелками указаны рефлексы, в которых получены темнопольные изображения, представленные на рис. 12 (рефлексы 1 и 2) и на рис. 13 (рефлексы 3 и 4))

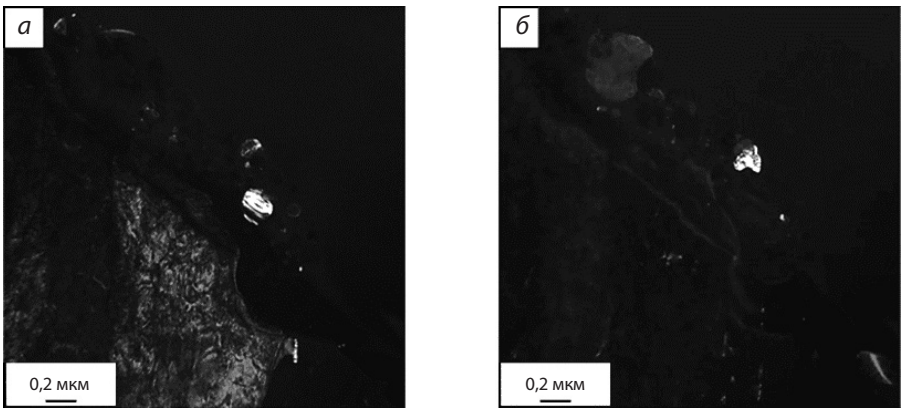


Рис. 12. Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхностного слоя ВЭС, сформировавшегося в результате облучения системы «пленка/подложка» импульсным электронным пучком:
а – темное поле, полученное в рефлексах [211]Cr + [172]Cr_3NiB_6;
б – темное поле, полученное в рефлексе [081]$Cr_2Ni_3B_6$ (рефлексы, в которых получены данные темные поля, указаны на рис. 11, *б* (рефлексы № 1 и 2, соответственно))

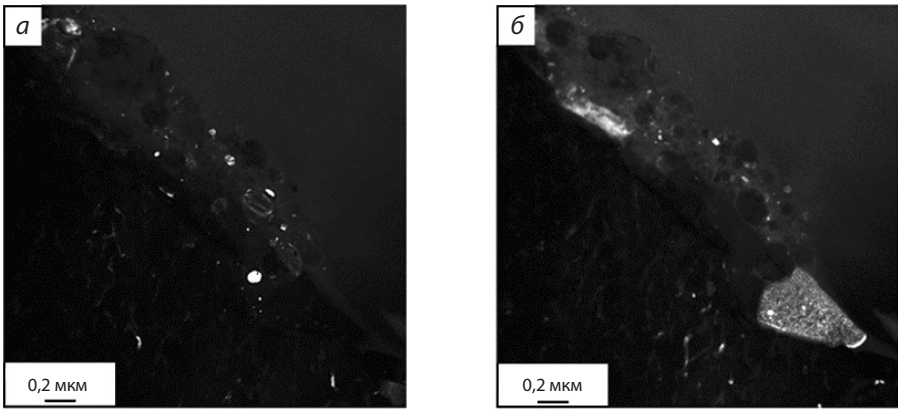


Рис. 13. Электронно-микроскопическое изображение структуры поверхностного слоя ВЭС, сформировавшегося в результате облучения системы «пленка/подложка» импульсным электронным пучком:
а – темное поле, полученное в рефлексе [110]Cr + [131]$Cr_2Ni_3B_6$; *б* – темное поле, полученное в рефлексах [002]ВЭС + [211]FeB (рефлексы, в которых получены данные темные поля, указаны на рис. 11, *б* (рефлексы № 3 и 4, соответственно))

сток фольги, ограниченный селекторной диафрагмой, электронно-микроскопическое изображение которого приведено на рис. 11, *а*.

Представленное на рис. 12, *а* темнопольное изображение, полученное в рефлексе, указанном на рис. 11, *б* под № 1, свидетельствует о том, что частицы сферической формы образованы твердым раствором на основе кристаллической решетки хрома. Одновременно с частицами хрома на темнопольном изображении подсвечивается прилегающий к покрытию слой ВЭС, а также наноразмерные частицы состава Cr_3NiB_6. На рис. 12, *б* представлено темнопольное изображение, полученное в рефлексе, указанном на рис. 11, *б* под № 2. Анализ микроэлектронограммы (см. рис. 11, *б*) свиде-

тельствует о том, что выявленные частицы являются фазой состава $Cr_2Ni_3B_6$.

Темнопольное изображение, приведенное на рис. 13, *а*, демонстрирует присутствие в поверхностном слое частиц CrB и $Cr_2N_3B_6$; на рис. 13, *б* – частиц FeB, расположенных в покрытии и переходном слое подложки.

Облучение системы «пленка/подложка» импульсным электронным пучком приводит к существенному изменению механических и трибологических свойств образцов ВЭС. Во-первых, существенно (почти в два раза) увеличивается микротвердость, достигая максимального значения после облучения системы «пленка/подложка» импульсным электронным пучком с плотностью энергии пучка электронов 20 Дж/см^2 (рис. 14).

Во-вторых, повышается (более чем в пять раз) износостойкость образцов и снижается (в 1,3 раза) коэффициент трения, достигая наилучших значений после облучения системы «пленка/подложка» импульсным электронным пучком с плотностью энергии пучка электронов 20 Дж/см^2 (рис. 15).

Выполненные в настоящей работе исследования элементного и фазового составов, состояния дефектной субструктуры позволяют заключить, что основными физическими механизмами повышения механических и трибологических свойств модифицированного слоя ВЭС являются, во-первых, зернограничный, обусловленный снижением среднего размера зерен сплава при облучении и формировании структуры ячеистой кристаллизации, во-вторых, твердорастворный,

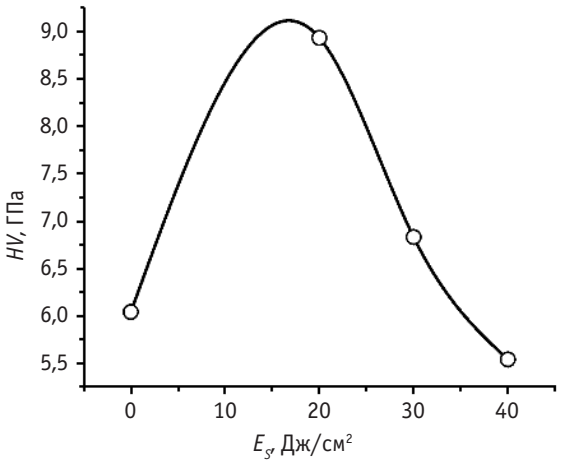


Рис. 14. Зависимость микротвердости поверхностного слоя системы «пленка/подложка» от плотности энергии пучка электронов (микротвердость ВЭС в исходном состоянии 4,7 ГПа)

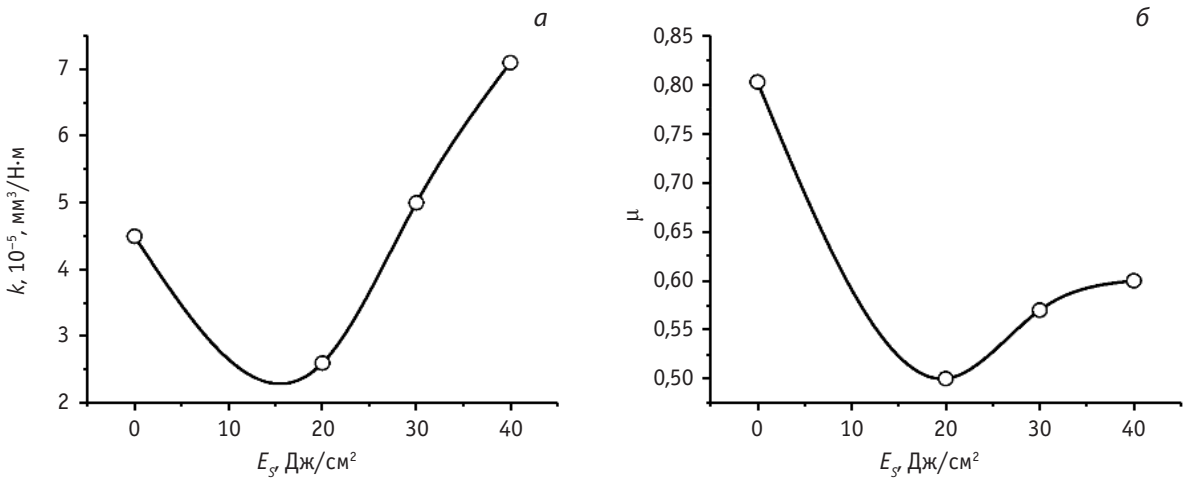


Рис. 15. Зависимость параметра износа (*а*) и коэффициента трения (*б*) поверхностного слоя системы «пленка/подложка» от плотности энергии пучка электронов (параметр износа ВЭС в исходном состоянии 14·10^{-5} мм^3/Н·м, коэффициент трения 0,65)

обусловленный внедрением атомов бора в кристаллическую решетку ВЭС, в-третьих, дисперсионный, обусловленный формированием наноразмерных частиц второй фазы в объеме и на границах зерен и ячеек.

Заключение

Используя технологию проволочно-дугового аддитивного производства (WAAM), изготовлены образцы высокоэнтропийного сплава неэквивалентного элементного состава AlCrFeCoNi. Осуществлена комплексная обработка поверхностного слоя образцов ВЭС, сочетающая формирование системы «пленка (Cr + B) / (ВЭС) подложка» и последующее облучение импульсным электронным пучком при различных (20–40 Дж/см^2) значениях плотности энергии пучка электронов. Выявлен режим облучения (20 Дж/см^2, 200 мкс, 3 имп., 0,3 с$^{-1}$), позволяющий существенно повысить микротвердость (почти в два раза) и износостойкость (более чем в пять раз), снизить коэффициент трения в 1,3 раза. В результате выполненных исследований структуры и фазового состава высказано предположение, что увеличение прочностных и трибологических свойств ВЭС обусловлено существенным (в 4,5 раза) снижением среднего размера зерна, формированием частиц боридов и оксиборидов сложного элементного состава, внедрением атомов бора в кристаллическую решетку ВЭС.

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда № 19-19-00183, https://rscf.ru/project/19-19-00183/ – модифицирование ВЭС, исследование структуры и свойств модифицированного слоя ВЭС; при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 20-19-00452) – изготовление образцов ВЭС с помощью технологии холодного переноса металла.

Литература

1. *Gromov V.E., Konovalov S.V., Ivanov Yu.F., Osintsev K.A.* Structure and properties of high-entropy alloys / Springer. Advanced structured materials. 2021. Vol. 107. 110 p.
2. *Рогачев А.С.* Структура, стабильность и свойства высокоэнтропийных сплавов // Физика металлов и металловедение. 2020. Т. 121, № 8. С. 807–841.
3. *Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., Gan J.Y., Chin T.S., Shun T.T., Tsau C.H., Chang S.Y.* Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes // Advanced Engineering Materials. 2004. Vol. 6. No. 5. P. 299–303.
4. *Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P.* Microstructures and properties of high-entropy alloys // Progress in Materials Science. 2014. Vol. 61. P. 1–93.
5. *Cantor B.* Multicomponent and high entropy alloys // Entropy. 2014. Vol. 16. P. 4749–4768.
6. *Miracle D.B., Senkov O.N.* A critical review of high entropy alloys and related concepts // Acta Mater. 2017. Vol. 122. P. 448–511.
7. *Zhang W., Liaw P.K., Zhang Y.* Science and technology in high-entropy alloys // Sci China Mater. 2018. Vol. 61, No. 1. P. 2–22.
8. *Murty B.S., Yeh J.W., Ranganathan S., Bhattacharjee P.P.* High-Entropy Alloys. Second edition. Amsterdam : Elsevier. 2019. 374 p.
9. *Zhang Y.* High-Entropy Materials. A brief introduction. Singapore : Springer Nature. 2019. 159 p.
10. *Ma Y., Peng G.J., Ven D.H., Zhang T.H.* Nanoindentation creep behavior in a CoCrFeCuNi high-entropy alloys film with two different structure states // Mater. Sci. Eng. A. 2015. Vol. 621. P. 111–117.
11. *Wang L.M., Chen G.G., Yeh J.W., Ke S.T.* The microstructure and strengthening mechanism of thermal spray coating $Ni_xCo_{0.6}Fe_{0.2}Cr_ySi_zAlTi_{0.2}$ high-entropy alloys // Mater. Chem. Phy. 2011. Vol. 126. P. 880–885.
12. *Gao W.Y., Chang C., Li G., Xue Y.F., Wang J.J., Zhang Z.Y., Lin X.G.* Study on the laser cladding of FeCrNi coating // Optic. 2019. Vol. 178. P. 950–957.
13. *Rong Z., Wang C., Wang Y., Dongetal M.* Microstructure and properties of FeCoNiCrX (X = Mn,Al) high-entropy alloys // Journal of alloys and Compounds. 2022. Vol. 921. P. 166061.
14. *Braic V., Vladescu A., Balaceanu M., Luculescu C.R., Braic M.* Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings // Surf. Coat. Technol. 2012. Vol. 211. P. 117–121.

15. *Zhao Y., Zhang J., Wang Y., Wu K., Liu G., Sun J.* Size-dependent mechanical properties and deformation mechanisms in Cu/NbMoTaW nanolaminates // Sci. China Mater. 2020. Vol. 63. P. 444–452.
16. *Xu H., Zang J., Yuan Y., Zhou Y., Tian P., Wang Y.* In-situ assembly from graphene encapsulated CoCrFeMnNi high-entropy alloy nanoparticles for improvement corrosion resistance and mechanical properties in metal matrix composites // J. Alloys Compd. 2019. Vol. 811. P. 1–15.
17. *Wu H., Zhang S., Wang Z.Y., Zhang C.H., Chen H.T., Chen J.* New studies on wear and corrosion behavior of laser cladding FeNiCoCrMox high entropy alloy coating: The role of Mo // Inter. Journal of refectory metals and Hard Materials. 2022. Vol. 102. P. 105721.
18. *Zhang G., Liu H., Tian X., Chen P., Yang H., Hao J.* Microstructure and properties of AlCoCrFeNiSi high-entropy alloy coating on AISI 304 stainless steel by laser cladding // J. Mater. Eng. Perform. 2020. Vol. 29. P. 278–288.
19. *Liu H., Zhang T., Sum S., Zhang G., Tian X., Chen P.* Microstructure and dislocation density of $AlCoCrFeNiSi_x$ high-entropy alloy coatings by laser cladding // Mater. Lett. 2021. Vol. 283. P. 128746.
20. *Zhang M., Wang D., He L., Ye X., Ouyang W., Xu Z., Zhang W., Zhou X.* Microstructure and elevated temperature wear behavior of laser-cladded AlCrFeMnNi high-entropy alloy coating // Optics. and Laser Technology. 2022. Vol. 149. P. 107845.
21. *Zhang P., Xu Z., Yao Z., Liu Y., Lin S., He M., Lu S., Wu X.* A high-corrosion-resistant high-entropy alloys (HEAs) coatings with single BCC solid solution structure by laser remelting // Materials Letters. 2022. Vol. 324. P. 132728.
22. *Liu H., Li X., Liu J., Gao W., Du X., Hao J.* Microstructure evolution and properties of dual-layer CoCrFeMnTi0.2 high-entropy alloy coating fabricated by laser cladding // Optics and Laser Technology. 2021. Vol. 134. P. 106646.
23. *Bingyuan H., Shaoyi B., Wenbo D., Weixing H., Xue Y., Fangfang C., Jiajie C., Xianghan G., Sheng Z.* Laser irradiation induced dynamically recrystallized microstructure and properties of supersonic deposited Ni–Fe–Cr–Nb–Ti–Al high-entropy alloy coating // Mater. Characterization. 2022. Vol. 183. P. 111600.
24. *Ivanov Yu.F., Gromov V.E., Zagulyaev D.V., Konovalov S.V., Rubannikova Yu.A., Semin A.P.* Prospects for the application of surface treatment of alloys by electron beams in state of the art technologies // Progress in Physics of metals. 2020. Vol. 21, No. 3. P. 345–362.
25. *Громов В.Е., Коновалов С.В., Иванов Ю.Ф., Осинцев К.А., Шлярова Ю.А., Семин А.П.* Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов. Новокузнецк : Сибирский государственный индустриальный университет, 2022. 230 с.
26. *Gromov V.E., Konovalov S.V., Ivanov Yu.F., Shliarova Yu.A., Vorobyov S.V., Semin A.P.* Structure and properties of CrMnFeCoNi high-entropy alloy irradiated with a pulsed electron beam // Journal Mater. Res. and Techn. 2022. Vol. 19. P. 4258–4269.
27. *Osintsev K.A., Gromov V.E., Ivanov Yu.F., Konovalov S.V., Panchenko I.A., Vorobyov S.V.* Evolution of structure in AlCoCrFeNi high-entropy alloy irradiated by pulsed electron beam // Metals. 2021. Vol. 11 (8), No. 1228.

Статья поступила в редакцию 24.08.2022
После доработки 20.10.2022
Принята к публикации 20.10.2022