DOI: 10.30906/mitom.2022.5.35-39 УДК 669.017.15

Влияние электронно-пучковой обработки на характер разрушения высокоэнтропийного Cr – Mn – Fe – Co – Ni-сплава

В. Е. ГРОМОВ¹, д-р физ.-мат. наук, Ю. А. ШЛЯРОВА¹, Ю. Ф. ИВАНОВ², д-р физ.-мат. наук, С. В. КОНОВАЛОВ³,

д-р техн. наук, С. В. ВОРОБЬЕВ¹, д-р техн. наук

¹ Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк, Россия (gromov@physics.sibsiu.ru)

² Институт сильноточной электроники СО РАН, г. Томск, Россия

³ Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева, г. Самара, Россия

Исследован высокоэнтропийный сплав системы Co - Cr - Fe - Mn - Ni неэквиатомного состава, полученный по технологии проволочно-дугового аддитивного производства и подвергнутый электронно-пучковой обработке. Проанализированы кривые деформации при растяжении образцов сплава после изготовления и электронно-пучковой обработки. Методами сканирующей электронной микроскопии исследована структура поверхности разрушения сплава. Установлено, что с ростом плотности энергии пучка электронов прочность и пластичность сплава снижаются. Сделано предположение, что это связано с появлением дефектов в структуре поверхностных слоев в результате упругих напряжений, возникающих при высокоскоростной закалке образцов после термического воздействия пучка электронов.

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав; Cr – Mn – Fe – Co – Ni; электродуговая аддитивная технология; импульсный электронный пучок; испытания на растяжение; структура поверхности разрушения.

ВВЕДЕНИЕ

В последние два десятилетия внимание ученых в области физического материаловедения привлечено к изучению высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) [1-7], обладающих комплексом уникальных свойств, не достижимых при легировании традиционными методами [8]. Идея высокоэнтропийных сплавов заключается в том, что основные элементы находятся в виде простых твердых растворов, образование которых вызывает деформацию кристаллической структуры и улучшает термодинамическую стабильность свойств за счет различий атомных радиусов компонентов. Это приводит к формированию высокой энтропии, что будет способствовать созданию сплавов с уникальными свойствами, которые невозможны при использовании традиционных методов микролегирования [9-12].

Одним из первых исследуемых высокоэнтропийных сплавов является сплав системы Co – Cr – Fe – Mn – Ni, который способен сохранять ГЦК-структуру в широком диапазоне температур, а также обладает хорошим балансом прочности и пластичности [13]. В работе [14] показано, что этот сплав одновременно имеет высокие характеристики прочности при комнатной температуре и вязкости при криогенной температуре (77 K) в результате доминирования двойникования в качестве механизма деформации. Однако недостатком сплавов системы Co – Cr – Fe – Mn – Ni является относительно низкий предел текучести при комнатной температуре.

Электронно-пучковая обработка (ЭПО) является одним из перспективных методов поверхностной модификации металлических материалов, способствующих значительному увеличению их механических свойств за счет оптимизации структуры поверхностного слоя [15]. В процессе облучения пучки электронов высокой плотности за чрезвычайно короткий промежуток времени вызывают различные процессы в поверхностном слое, такие как высокоскоростная рекристаллизация, сглаживание поверхности и отжиг [16, 17].

При ЭПО возникают сверхвысокие скорости нагрева (до 10^6 K/c) поверхностного слоя до заданных температур и его охлаждения за счет теплоотвода в основной объем материала со скоростями $1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^9$ K/c. В результате этого в поверхностном слое образуются неравновесные субмикро- и нанокристаллические структурно-фазовые состояния.

Цель настоящей работы — исследование влияния электронно-пучковой обработки на механические свойства и характер разрушения высокоэнтропийного сплава системы Co – Cr – Fe – Mn – Ni.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследовали высокоэнтропийный сплав (ВЭС) системы Со – Сг – Fe – Мn – Ni. Сплав был изготов-

Состояние	Содержание легирующих элементов, %					
	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	
До облучения	14,3/15,5	3,0/3,1	38,4/38,9	25,7/24,6	18,6/17,9	
После облучения	14,3/15,5	3,0/3,1	37,8/37,9	27,0/26,0	17,9/17,5	

Таблица.	Химический состав	высокоэнтропийного	Cr - Mn	– Fe –	Со – Ni-сплава
----------	-------------------	--------------------	---------	--------	----------------

Примечания. 1. В числителе приведено содержание элементов в массовых долях, в знаменателе — в атомных.

2. Состав сплава определяли методами микрорентгеноспектрального анализа.



Рис. 1. Деформационные кривые, полученные при растяжении высокоэнтропийного Cr - Mn - Fe - Co - Ni-сплава в исходном состоянии (1) и после облучения импульсным электронным пучком при $E_s = 30$ Дж/см² (2)

лен методом электродуговой аддитивной технологии (WAAM) [8]. Для получения этого сплава в качестве исходного материала использовали трехжильную проволоку, состоящую из чистой кобальтовой проволоки (≈ 99,9 % (ат.) Со) диаметром Ø 0,47 мм; сварочной проволоки Autrod 16.95 (≈ 65,3 % (ат.) Fe; 19,6 % (ar.) Co; 7,3 % (ar.) Ni; 1,6 % (ar.) Si; 6,2 % (ат.) Mn), которая была предварительно утонена от \emptyset 0,80 до \emptyset 0,74 мм; хромоникелевой проволоки Ni80Cr20 диаметром 0,4 мм (≈ 22,5 % (ат.) Cr; 1,5 % (ar.) Fe; 72,1 % (ar.) Ni; 0,8 % (ar.) Al; 2,9 % (ar.) Si; 0,2 % (ат.) Mn). Исходные проволоки скручивали с помощью специального скручивающего устройства. Диаметр комбинированного кабеля системы Со -Cr - Fe - Mn - Ni составил $\approx 1,25$ мм, с длиной укладки 10 мм. Изготовление образцов ВЭС осуществляли послойным нанесением исходного материала на подложку из стали 12X18H10T с помощью технологии проволочно-дугового аддитивного производства в атмосфере инертного газа (≈ 99,99 % Ar). Нанесение слоев проводили по следующему режиму: скорость подачи проволоки 13 м/мин, напряжение 22 В, скорость движения горелки 0,1 м/мин. Полученная заготовка из высокоэнтропийного сплава имела размеры 140 × 20 × 30 мм и представляла собой параллелепипед, состоящий из семи наплавленных слоев в высоту и четырех слоев в ширину. Испытания на растяжение осуществляли на плоских пропорциональных образцах в виде двухсторонних лопаток в соответствии с ГОСТ 1497–84 [18]. Образцы вырезали из массивной заготовки методами электроэрозионной резки. Перед испытаниями образцы имели следующие размеры: толщина 1,05 мм; ширина 4,4 мм; длина рабочей части 8,0 мм.

Часть образцов подвергали ЭПО — облучению пучком электронов высокой плотности с двух сторон (рабочая часть) на установке "СОЛО", разработанной и изготовленной в ИСЭ СО РАН [19]. Режимы облучения: плотность энергии пучка электронов 10, 15, 20, 25, 30 Дж/см², длительность импульса пучка 50 мкс, количество импульсов 3, частота следования импульсов 0,3 с⁻¹. Облучение проводили в среде аргона при остаточном давлении 0,02 Па. Испытания на одноосное растяжение образцов осуществляли на установке Instron 3369 (скорость испытаний 1,2 мм/мин, температура 22 °С) с автоматической записью кривой деформации.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав ВЭС приведен в таблице. Анализ данных, представленных в таблице, показал, что полученный сплав по соотношению химических элементов относится к сплавам неэквиатомного состава. Кроме того, облучение сплава импульсным электронным пучком приводит к некоторому перераспределению химических элементов в поверхностном слое: снижению концентрации железа и никеля и увеличению концентрации кобальта. Новых фаз в ВЭС после ЭПО не обнаружено, что свидетельствует о термической стабильности кристаллической решетки сплава.

Механические испытания ВЭС в исходном и облученном состояниях, выполненные путем одноосного растяжения плоских пропорциональных образцов, показали, что в исходном состоянии (до облучения) сплав имеет высокий уровень пластичности (относительное удлинение превышает 70 %) и прочности (предел прочности достигает 500 МПа) (рис. 1, кривая 1). Облучение сплава импульсным электронным пучком в режиме высокоскоростного плавления и последующей высокоскоростной кристаллизации



Рис. 2. Поверхность разрушения высокоэнтропийного Cr – Mn – Fe – Co – Ni-сплава в исходном состоянии:

а — вязкий ямочный излом; *б*, *в*, *с* — микропоры, микрорасслоения и слоистое расположение микропор соответственно (показаны стрелками)



Рис. 3. Поверхность разрушения высокоэнтропийного Cr – Mn – Fe – Co – Ni-сплава после облучения импульсным электронным пучком при $E_s = 30 \text{ Дж/см}^2$ и испытания на растяжение: *a* — в полосе разрушения; *б* — вне полосы

поверхностного слоя приводит к одновременному снижению характеристик прочности и пластичности материала (рис. 1, кривая 2).

Электронно-микроскопический анализ поверхности разрушения исходных образцов, наряду с вязким ямочным характером излома (рис. 2, a), выявил наличие в материале микропор, микрорасслоений и пустот (рис. 2, δ , s). Эти дефекты материала весьма часто располагаются в изломе в виде протяженных полос (рис. 2, c). Можно предположить, что такое

распределение дефектов обусловлено особенностями изготовления объемного материала.

Двухстороннее облучение рабочей поверхности образцов, приготовленных для испытания на растяжение, приводит к снижению прочностных и пластических свойств ВЭС. Исследования поверхности разрушения образцов после ЭПО выявили, наряду с областями, разрушенными по вязкому механизму, участки материала, при разрушении которых формируется полосчатая (пластинчатая) структура излома (рис. 3).



Рис. 4. Структура высокоскоростной ячеистой кристаллизации в изломе поверхностного слоя высокоэнтропийного Cr – Mn – Fe – Co – Ni-сплава после облучении импульсным электронным пучком при $E_s = 30 \text{ Дж/см}^2$ (стрелками показаны микропоры)

Полосы разрушения в большинстве случаев пересекают излом образца от его верхней до нижней кромки и располагаются под углом 90 или 45° к поверхности образца. Разрушение образца в таких полосах протекает по вязкому механизму. Диаметр ямок отрыва в полосах разрушения изменяется в пределах 0,1 – 0,2 мкм, что почти на порядок меньше диаметра ямок вязкого отрыва в остальной части образца.

Выполненные исследования показали, что в образце, не облученном импульсным электронным пучком, полосы разрушения материала не формируются. Размер области материала, разрушение которого произошло с образованием полосовой структуры излома, увеличивается с ростом плотности энергии пучка электронов. Так, при $E_s = 10$ и 30 Дж/см² области с полосовой структурой излома занимают ≈ 25 и ≈ 65 % от общей площади излома соответственно. Можно предположить, что формирование полосовой структуры излома при разрушении ВЭС является одной из причин снижения характеристик прочности и пластичности материала в облученном состоянии.

Облучение металлов и сплавов импульсным электронным пучком, как правило, приводит к формированию структуры высокоскоростной ячеистой кристаллизации в поверхностном слое образца (рис. 4, *a*). Установлено, что средний размер ячеек кристаллизации зависит от плотности энергии пучка электронов и увеличивается от 310 нм при $E_s = 15 \text{ Дж/см}^2$ до 800 нм при $E_s = 30 \text{ Дж/см}^2$. При облучении с $E_s = 10 \text{ Дж/см}^2$ поверхностный слой ВЭС не плавится.

Исследование поверхности разрушения образцов ВЭС позволило оценить толщину расплавленного слоя и рассмотреть состояние пограничного (расплав/твердое тело) слоя, формирующегося при высокоскоростной кристаллизации материала, реализующейся в результате облучения импульсным электронным пучком. Исследования показали, что с ростом плотности энергии пучка электронов толщина расплавленного слоя увеличивается от 0,8 до 5 мкм.

Размеры кристаллитов слоя практически совпадают с размерами ячеек кристаллизации, рассмотренными выше. Модифицированный электронным пучком объем ВЭС имеет двухслойное строение. На границе раздела поверхностного и подповерхностного слоев, а также подповерхностного слоя и основного металла располагаются микропоры (рис. 4, а). Подповерхностный слой и прилегающий к нему объем основного металла содержат микротрещины, расположенные преимущественно перпендикулярно к поверхности образца (рис. 4, б). В поверхностном слое такие трещины не обнаружены. Можно предположить, что дефекты, выявленные в этих слоях, формируются в результате упругих напряжений, возникающих при высокоскоростной закалке образцов после термического воздействия пучка электронов, т.е. дефектная субструктура ВЭС термически нестабильна, что приводит к снижению механических свойств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования высокоэнтропийного сплава системы Со – Сг – Fe – Мп – Ni после электронно-пучковой обработки (ЭПО) с плотностью энергии 10 – 30 Дж/см². Определено влияние ЭПО на механические свойства и структуру сплава.

Разрушение исходных и облученных образцов ВЭС при испытаниях на растяжение протекает по вязкому механизму. Показано, что облучение приводит к снижению характеристик прочности и пластичности ВЭС, усиливающемуся с ростом плотности энергии пучка электронов. Обнаружено, что разрушение ВЭС, предварительно облученных импульсным электронным пучком, сопровождается формированием полосовой структуры изломов. Площадь поверхности разрушения облученных образцов, занятая полосовой структурой, увеличивается с ростом плотности энергии пучка электронов. Показано, что толщина расплавленного слоя, выявленного при исследовании поверхности разрушения, изменяется в пределах от 0,8 до 5 мкм и увеличивается с ростом плотности энергии пучка электронов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ (проект № 20-19-00452).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- George E. P., Curtin W. A., Tasan C. C. High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms // Acta Materialia. 2020. V. 188. P. 435 – 474.
- Shivam V., Basu J., Pandey V. K. et al. Alloying behaviour, thermal stability and phase evolution in quinary AlCoCrFeNi high entropy alloy // Advanced Powder Technology. 2018. V. 29. P. 2221 – 2230.
- Ganesh U. L., Raghavendra H. Review on the transition from conventional to multi-component-based nano-high-entropy alloys-NHEAs // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2020. V. 139. P. 207 – 216.
- Alshataif Y. A., Sivasankaran S., Al-Mufadi F. A. et al. Manufacturing methods, microstructural and mechanical properties evolutions of high-entropy alloy: a review // Metals and Materials International. 2019. V. 26. P. 1099 – 1133.
- Cheng K. C., Chen J. H., Stadler S., Chen S. H. Properties of atomized AlCoCrFeNi high-entropy alloy powders and their phase-adjustable coatings prepared via plasma spray process // Applied Surface Science. 2019. V. 478. P. 478 – 486.
- Joseph J., Hodgson P., Jarvis T. et al. Effect of hot isostatic pressing on the microstructure and mechanical properties of additive manufactured Al_xCoCrFeNi high entropy alloys // Materials Science and Engineering A. 2018. V. 733. P. 59 – 70.
- Jian R., Wang L., Zhou S. et al. Achieving fine-grain tungsten heavy alloys by selecting a high entropy alloy matrix with low W grain growth rate // Materials Letters. 2020. V. 278. P. 128405.
- Gromov V. E., Konovalov S. V., Ivanov Yu. F., Osintsev K. A. Structure and properties of high-entropy alloys // Springer. Advanced structured materials. 2021. V. 107. P. 110.

- Ремпель А. А., Гельчинский Б. Р. Высокоэнтропийные сплавы: получение, свойства, практическое применение // Известия ВУЗов. Черная металлургия. 2020. Т. 63, № 3 4. С. 248 – 253.
- Рогачев А. С. Структура, стабильность и свойства высокоэнтропийных сплавов // Физика металлов и металловедение. 2020. Т. 121. С. 807 – 841.
- Башев В. Ф., Кушнерев А. И. Структура и свойства литых и жидкозакаленных высокоэнтропийных сплавов системы Al – Cu – Fe – Ni – Si // Физика металлов и металловедение. 2017. Т. 118, № 1. С. 42 – 50.
- Шайсултанов Д. Г., Степанов Н. Д., Салищев Г. А., Тихоновский М. А. Влияние термической обработки на структуру и твердость высокоэнтропийных сплавов CoCrFeNiMnV_X (X = 0,25, 0,5, 0,75, 1) // Физика металлов и металловедение. 2017. Т. 118, № 6. С. 610 – 621.
- Zhang T., Xin L., Wu F. et al. Microstructure and mechanical of Fe_xCoCrNiMn high-entropy alloys // Journal of Materials Science and Technology. 2019. V. 35, No. 10. P. 2331 – 2335.
- Gludovatz B. A., Hohenwarter A., Catoor D. et al. Fractureresistant high-entropy alloy for cryogenic applications // Science. 2014. V. 345, No. 6201. P. 1153 – 1158.
- Proskyrovsky D. I., Rotshtein V. P., Ozur G. E. et al. Physical foundations for surface treatment of materials with low energy, high current electron beams // Surface and Coatings Technology. 2000. V. 125, No. 1 – 3. P. 49 – 56.
- Konovalov S., Ivanov Y., Gromov V., Panchenko I. Fatigue-induced evolution of AISI 310S steel microstructure after electron beam treatment // Materials. 2020. V. 13, No. 20. P. 4567.
- Osintsev K., Gromov V., Ivanov Y. et al. Evolution of structure in AlCoCrFeNi high-entropy alloy irradiated by a pulsed electron beam // Metals. 2021. V. 11. P. 1228.
- ГОСТ 1497–84. Металлы. Методы испытаний на растяжение. М.: Стандартинформ. 2005. 24 с.
- Коваль Н. Н., Иванов Ю. Ф. Наноструктурирование поверхности металлокерамических и керамических материалов при импульсной электронно-пучковой обработке // Известия ВУЗов. Физика. 2008. № 5. С. 60 – 70.

Статья поступила в редакцию 23.12.2021 г.

Effect of electron beam treatment on the fracture behavior of high-entropy Cr - Mn - Fe - Co - Ni alloy

V. E. Gromov¹, Yu. A. Shlyarova¹, Yu. F. Ivanov², S. V. Konovalov³, and S. V. Vorob'ev¹

- ¹ Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russia
- ² Institute of High-Current Electronics of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia
- ³ S. P. Korolev Samara National Research University, Samara, Russia

High-entropy Cr - Mn - Fe - Co - Ni alloy with nonequilibrium composition obtained by the method of wire-arc additive production and subjected to electron beam treatment is studied. The tensile deformation curves of the specimens are analyzed after fabrication and after electron beam treatment. Scanning electron microscopy is used to study the structure of fracture surfaces. It is shown the elevation of energy density of the electron beam is accompanied by decrease in the strength and ductility of the alloy. This is associated with appearance of defects in the structure of the surface layers as a result of the elastic stresses arising under rapid quenching of the specimens after the thermal impact of the electron beam.

Keywords: high-entropy Cr - Mn - Fe - Co - Ni alloy, electric arc additive technology, pulsed electron beam, tensile test, structure of fracture surface.