

УДК 536.425:539.25:539.351

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА AlCrFeCoNi ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОННО-ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ

© 2023 г. В. Е. Громов^{1,*}, Ю. Ф. Иванов², М. О. Ефимов¹, Ю. А. Шлярова¹

Представлено академиком РАН К.В. Григоровичем 18.10.2022 г.

Поступило 09.01.2023 г.

После доработки 09.01.2023 г.

Принято к публикации 13.03.2023 г.

С помощью проволочного дугового аддитивного производства подготовлен ВЭС AlCrFeCoNi: неэквивалентного состава, на который методом плазменно-ассистированного ВЧ-распыления была нанесена пленка В + Cr толщиной ~ 1 мкм. Последующая обработка состояла в электронно-пучковом облучении поверхности с параметрами: плотность энергии 20–40 Дж/см², длительность импульса 200 мкс, частота 0.3 с⁻¹, число импульсов 3. Установлено квазипериодическое распределение химических элементов (ат. %) 33.4 Al; 8.3 Cr; 17.1 Fe; 5.4 Co; 35.7 Ni. Показано, что при плотности энергии пучка электронов $E_s = 20$ Дж/см² микротвердость повышается в 2 раза, износостойкость в 5 раз, коэффициент трения снижается в 1.3 раза. Высокоскоростная кристаллизация поверхностного слоя приводит к образованию субзернистой структуры с размерами субзерен 150–200 нм. Возрастание прочностных и трибологических свойств при электронно-пучковой обработке интерпретировано с учетом снижения размера зерен, формирования оксидов хрома и алюминия, образования твердого раствора внедрения бора в кристаллическую решетку ВЭС.

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав AlCrFeCoNi, пленка В+Cr, электронно-пучковая обработка, фазы, элементный состав, свойства

DOI: 10.31857/S2686740023040041, EDN: VQNVCP

Исследования высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) с равными или близкими концентрациями компонентов занимают ведущее место в современном физическом материаловедении последнего десятилетия [1, 2]. Это объясняется высоким уровнем функциональных свойств ВЭС. Быстрыми темпами создаются и совершенствуются методы получения ВЭС: кристаллизация из расплавов после аргоно-дугового, индукционного, селективного лазерного плавления [3–6]. В отдельную группу можно выделить методы получения ВЭС в виде тонких покрытий и пленок. Обычно они основаны на использовании магнетронного напыления для получения многокомпонентных нитридов [7, 8], карбидов [9], оксидов [10]. В последние годы этим методом получены многослойные наноструктуры, в которых ВЭС-слои чередуются со слоями чистого металла [11, 12]. Высокоэнтропийные покрытия и пленки вместо объемных ВЭС снижают стоимость изделий и расширяют

области их применения. Покрытия из FeCoNiCrX (X = Mn, Al) ВЭС на медной подложке, полученные методом электроосаждения, в разы увеличивают микротвердость, коррозионную стойкость, снижают коэффициент трения и износ [13].

В целях улучшения свойств поверхности ВЭС их подвергают различным видам поверхностной обработки: электролитическому полированию, электроэрозивной обработке, фрезерованию, шлифованию, механической полировке, а также комбинированию этих методов [14]. В работе [15] проблема низкой прочности и износостойкости сплава CoCrFeMnNi была решена методом порошкового борирования (powder pack boriding). Одним из перспективных высокоэффективных методов поверхностного упрочнения является электронно-пучковая обработка [16]. Она обеспечивает сверхвысокие скорости нагрева (до 10⁸ К/с) поверхности и охлаждения за счет теплоотвода в основной объем материала, в результате чего образуются неравновесные субмикро- и нанокристаллические структурно-фазовые состояния [17].

Целью настоящей работы является установление влияния электронно-пучковой обработки на элементный, фазовый состав, дефектную субструктуру и свойства пленки В+Cr, нанесенной

¹ Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк, Россия

² Институт сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук, Томск, Россия

*E-mail: gromov@physics.sibsiu.ru

на подложку из высокоэнтропийного сплава AlCrFeCoNi.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Высокоэнтропийный сплав неэквивалентного состава AlCrFeCoNi, полученный по аддитивной технологии WAAM – проволочно-дугового аддитивного производства, был использован в качестве материала исследования. Первоначально на поверхности ВЭС была сформирована пленка В+Сг толщиной 0.5 мкм каждого элемента. Формирование пленки бора на поверхности образцов ВЭС осуществляли методом плазменно-ассистированного высокочастотного распыления катода из порошка бора при следующих параметрах процесса: мощность $W = 800$ Вт, частота $f = 13.56$ МГц, длительность процессов $t = 35$ мин. 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 в течение 10 мин. Далее сформированную на подложке пленку облучали электронным пучком с параметрами: энергия ускоренных электронов 18 кэВ, плотность энергии пучка электронов 20–40 Дж/см², длительность импульса 200 мкс, количество импульсов 3, частота следования импульсов 0.3 с⁻¹, давление рабочего газа (аргон) 0.02 Па. При таком облучении температура поверхности ВЭС превышает температуру плавления. При высокоскоростном нагреве и последующем охлаждении со скоростью $\sim 10^7$ К/с возможно формирование субмикронной и нанокристаллической многофазной структуры, содержащей бориды в качестве упрочняющей фазы. Исследования элементного и фазового состава, состояния дефектной субструктуры системы “пленка (Сг + В)/(ВЭС) подложка” проводили методами сканирующей электронной микроскопии (прибор SEM 515 Philips с микрорентгеноспектральным анализатором EDAX ECON IV). 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 Cu-K α 1; монохроматор СМ-3121. Анализ фазового состава проводили с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. 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 Pin on Disc and Oscillating TRIBOtester (TRIBO-

technic, Франция) при следующих параметрах: шарик из керамического материала Al₂O₃ диаметром 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 ИССЛЕДОВАНИЯ

Структура ВЭС, сформированного методом WAAM, имеет строение со средним размером зерна 12.3 мкм.

По данным микрорентгеноспектрального анализа соотношение элементов следующее (ат. %) 33.4 Al; 8.3 Сг; 17.1 Fe; 5.4 Co; 35.7 Ni. Методами картирования установлено, что атомы Со распределены в объеме сплава однородно, а границы зерен и дендритов обогащены атомами Сг и Fe, объем зерен обогащен атомами Al и Ni. По результатам рентгенофазового анализа исследуемый ВЭС имеет простую кубическую решетку с параметром 0.28795 нм.

Импульсная электронно-пучковая обработка системы “пленка–подложка” значительно изменяет механические и трибологические свойства ВЭС (рис. 1). Во-первых, значительно возрастает микротвердость, достигая максимума при плотности энергии пучка электронов $E_s = 20$ Дж/см². При этом же значении E_s снижаются износ и коэффициент трения. Это может быть обусловлено преобразованием структуры поверхностного слоя. Анализ, выполненный методами СЭМ, показывает, что поверхность системы “пленка–подложка” при $E_s = 20$ Дж/см² фрагментирована сеткой микротрещин, размеры фрагментов 40–200 мкм. Средний размер зерен во фрагментах составляет 2.7 мкм, что в 4.5 раза меньше размера зерен ВЭС до облучения. Такое значительное уменьшение среднего размера является причиной повышения прочностных свойств системы “пленка–подложка”. При $E_s = 40$ Дж/см² наблюдается рост среднего размера зерен до 10 мкм, сетка микротрещин сохраняется, что свидетельствует о высоком уровне растягивающих напряжений в поверхностных слоях при облучении.

При облучении системы “пленка–подложка” с $E_s = 20$ Дж/см² наблюдается растворение пленки. Выявлены протяженные прослойки пленки в объеме и вдоль границ фрагментов и островки пленки в стыках фрагментов. При $E_s = 30$ Дж/см² и выше пленка (В+Сг) полностью растворяется. Методами микрорентгеноспектрального анализа показано, что сохранившиеся после облучения системы “пленка–подложка” импульсным электронным пучком при 20 Дж/см² участки пленки

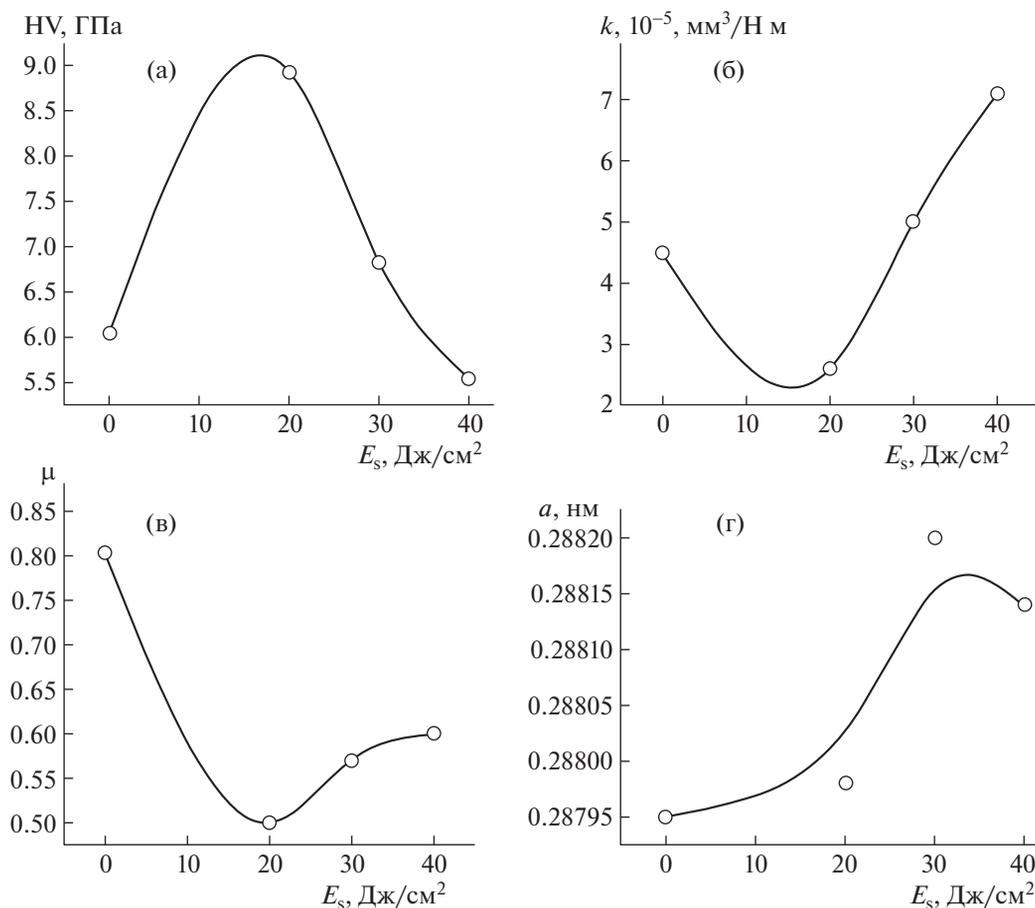


Рис. 1. Зависимость микротвердости (а), параметра износа (б), коэффициента трения (в) и параметра кристаллической решетки (г) поверхностного слоя системы “пленка–подложка” от плотности энергии пучка электронов. Микротвердость, параметр износа и коэффициент трения ВЭС в исходном состоянии 4.7 ГПа, 14×10^{-5} мм³/Н * м и 0.65 соответственно.

обогащены атомами хрома, бора и кислорода. Вдоль границ фрагментов наблюдаются протяженные прослойки, обогащенные кислородом и алюминием. При высокоскоростной кристаллизации поверхностного слоя формируется субзеренная структура. При $E_s = 20$ Дж/см² субзеренная структура наблюдается редко; при $E_s = 30$ Дж/см² субзеренная структура формируется в стыках границ зерен и фрагментов; при $E_s = 40$ Дж/см² субзерна формируются по всей поверхности образца. Размер субзерен не зависит от плотности энергии пучка электронов и составляет 150–200 нм. Участки, образовавшиеся на поверхности при облучении системы “пленка-подложка” при $E_s = 30$ –40 Дж/см², обогащены атомами хрома, алюминия и кислорода (рис. 2).

Результаты микрорентгеноспектрального анализа свидетельствуют, что в результате облучения системы “пленка–подложка” образуются оксиды хрома и алюминия, количество которых снижается с увеличением плотности энергии пуч-

ка электронов. Формирование оксидов также будет способствовать повышению микротвердости и износостойкости ВЭС.

Методом рентгенофазового анализа поверхности системы “пленка–подложка” было показано, что независимо от величины E_s сплав представляет собой однофазный материал с простой кубической решеткой.

Из рис. 1 следует, что параметр кристаллической решетки немонотонно возрастает при увеличении E_s .

Одной из причин такого поведения 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/см². Атомы бора в кристаллической решетке ВЭС будут на позициях внедрения, что и приведет к росту параметра решетки. Формирование твердого раствора внедрения является еще одним физическим

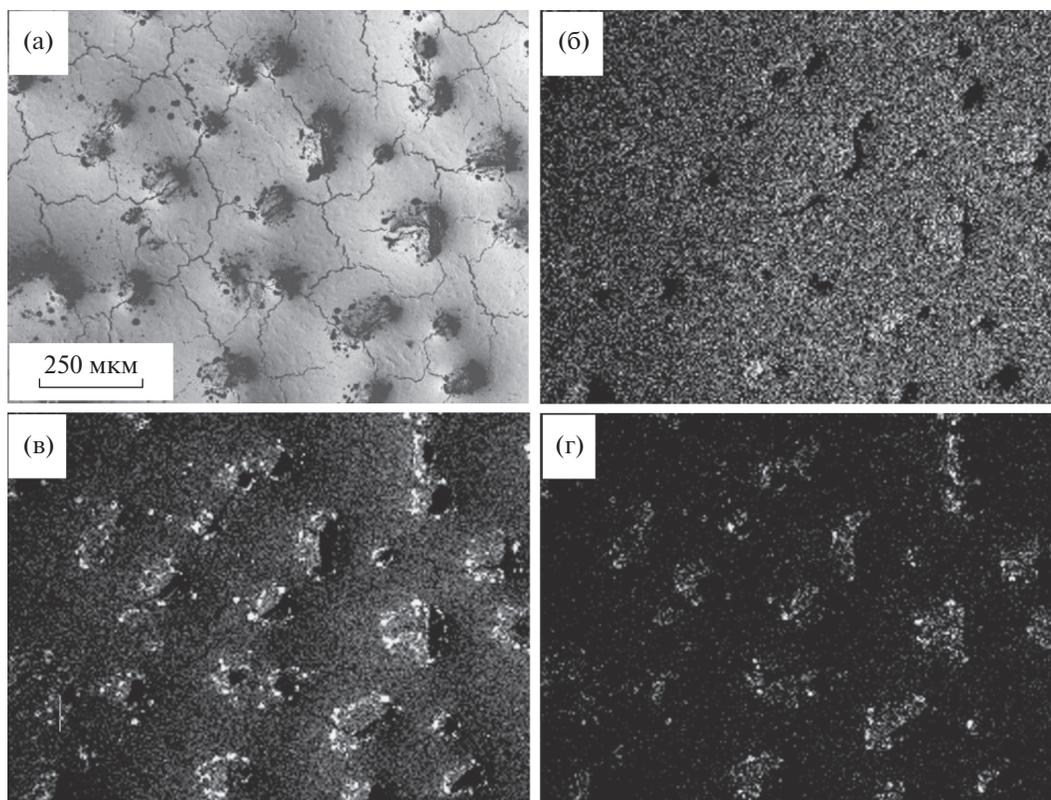


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение структуры системы “пленка–подложка”, облученной импульсным электронным пучком при плотности энергии $E_s = 30$ Дж/см², б–г – изображения участка образца (а), полученные в характеристическом рентгеновском излучении атомов Cr (б); O (в); Al (г).

механизмом, способствующим повышению твердости сплава. Наличие упрочняющих фаз в исследуемом сплаве методами рентгенофазового анализа не обнаружено.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Используя технологию проволочно-дугового аддитивного производства, получен высокоэнтропийный сплав AlCrFeCoNi неэквивалентного состава. Методами современного физического материаловедения проанализированы элементный и фазовый состав, дефектная субструктура, механические и трибологические свойства поверхности пленки В+Cr, напыленной на ВЭС и облученной импульсным электронным пучком.

Определен режим облучения (плотность энергии 20 Дж/см², длительность 200 мкс, число импульсов 3, частота 0.3 с⁻¹), повышающий почти в 2 раза микротвердость, более чем в 5 раз износостойкость и снижающий коэффициент трения в 1.3 раза. Обсуждены возможные причины увеличения прочностных и трибологических свойств системы “пленка–подложка”, заключающиеся в снижении среднего размера зерна, в формиро-

вании частиц оксидов Cr и Al и внедрении атомов бора в решетку ВЭС.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

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 РФФИ (проект 20-19-00452) – изготовление образцов ВЭС с помощью технологии проволочно-дугового аддитивного производства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Z., Huang Y., Yang Y., et al. Atomic-size effect and solid solubility of multicomponent alloys // Scripta Mater. 2015. V. 94. P. 28–31.
2. Li D.Y., Zhang Y. The ultrahigh charpy impact toughness of forged AlCoCrFeNi high entropy alloys at room and cryogenic temperatures // Intermetallics. 2016. V. 70. P. 24–28.
3. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.J., et al. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel design concepts and outcomes // Adv. Eng. Mater. 2004. V. 6. № 5. P. 299–303.

4. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // Mater. Sci. Eng. A 2004. V. 375–377. P. 213–218.
5. Yeh J.-W., Chen S.-K., Gan J.-Y., et al. Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements // Metal. Mater. Trans. A. 2004. V. 35A. P. 2533–2536.
6. Yeh J.-W., Chen Y.-L., Lin S.-J., et al. High-entropy alloys – a new era of exploration // Mater. Sci. Forum. 2007. V. 560. P. 1–9.
7. Chang S.Y., Lin S.Y., Huang Y.C., et al. Mechanical properties, deformation behaviors and interface adhesion of (AlCrTaTiZr)_{Nx} multi-component coatings // Surf. Coat. Technol. 2010. V. 204. P. 3307–3314.
8. Shen W.-J., Tsai M.-H., Chang Y.-S., et al. Effects of substrate bias on the structure and mechanical properties of (Al_{1.5}CrNb_{0.5}Si_{0.5}Ti)_{Nx} coatings // Thin Solid Films. 2012. V. 520. P. 6183–6188.
9. Braic V., Vladescu A., Balaceanu M., et al. Nanostructured multielement (TiZrNbHfTa)_N and (TiZrNbHfTa)_C hard coatings // Surf. Coat. Technol. 2012. V. 211. P. 117–121.
10. Lin M.I., Tsai M.H., Shen W.J., et al. Evolution of structure and properties of multi-component (AlCrTaTiZr)_{Ox} films // Thin Solid Films. 2010. V. 518. P. 2732–2737.
11. Zhao Y., Zhang J., Wang Y., et al. Size-dependent mechanical properties and deformation mechanisms in Cu/NbMoTaW nanolaminates // Sci. China Mater. 2020. V. 63. P. 444–452.
12. Cao Z.H., Ma Y.J., Cai Y.P., et al. High strength dual-phase high entropy alloys with a tunable nanolayer thickness // Scripta Mater. 2019. V. 173. P. 149–153.
13. Rong Z., Wang C., Wang Y., et al. Microstructure and properties of FeCoNiCrX (X=Mn,Al) high entropy alloy coatings // Journal of Alloys and Compounds. 2022. V. 921. P. 166061.
14. Guo J., Goh M., Zhu Z., et al. On the machining of selective laser melting CoCrFeMnNi high-entropy alloy // Materials and Design. 2018. V. 153. P. 211–220.
15. Lindner T., Löbel M., Sattler B., et al. Surface hardening of FCC phase high-entropy alloy system by powder-pack boriding // Surface and Coatings Technology. 2019. V. 371. P. 389–394.
16. Ivanov Yu.F., Gromov V.E., Zagulyaev D.V., et al. Prospects for the application of surface treatment of alloys by electron beams in state of the art technologies // Progress in Physics of metals. 2020. V. 21. № 3. P. 345–362.
17. Ivanov Yu.F., Gromov V.E., Zagulyaev D.V., et al. Improvement of functional properties of alloys by electron beam treatment // Steel in Translation. 2022. V. 52. № 1. P. 71–75.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF A HIGH-ENTROPY AlCrFeCoNi ALLOY AFTER ELECTRON-ION-PLASMA TREATMENT

V. E. Gromov^a, Yu. F. Ivanov^b, M. O. Efimov^a, and Yu. A. Shliarova^a

^a Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russia

^b Institute of High Current Electronics, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia

Presented by Academician of the RAS K.V. Grigorovich

With the help of wire arc additive manufacturing, a HEA of AlCrFeCoNi was prepared: of a non-equiatomic composition, on which a B + Cr film with a thickness of ~1 μm was deposited by plasma-assisted RF sputtering. Subsequent processing consisted in electron-beam irradiation of the surface with the following parameters: energy density 20–40 J/cm², pulse duration 200 μs, frequency 0.3 s⁻¹, number of pulses 3. A quasi-periodic distribution of chemical elements (at. %) 33.4Al; 8.3Cr; 17.1 Fe; 5.4Co; 35.7 Ni is established. It is shown that at the energy density of the electron beam $E_s = 20 \text{ J/cm}^2$, the microhardness increases by a factor of 2, wear resistance by a factor of 5, and the friction coefficient decreases by a factor of 1.3. High-speed crystallization of the surface layer leads to the formation of a subgrain structure with subgrain sizes (150–200 nm). The increase in strength and tribological properties during electron-beam processing is interpreted taking into account the reduction in grain size, the formation of chromium and aluminum oxyborides, and the formation of a solid solution of boron incorporation into the HEA crystal lattice.

Keywords: high-entropy AlCrFeCoNi alloy, B+Cr film, electron-beam processing, phases, elemental composition, properties