

УДК 669

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ НА СТРУКТУРУ ПОВЕРХНОСТИ НЕЭКВИАТОМНОГО ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Al–Co–Cr–Fe–Ni

© 2021 г. К. А. Осинцев^{a, b}, В. Е. Громов^a, С. В. Коновалов^{a, b, *},
Ю. Ф. Иванов^{a, c}, И. А. Панченко^a, С. Чэнь^{a, b}

^aСибирский государственный индустриальный университет,
Новокузнецк, 654007 Россия

^bСамарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П. Королева,
Самара, 443086 Россия

^cИнститут сильноточной электроники Сибирского отделения Российской академии наук,
Томск, 634055 Россия

*e-mail: ksv@ssau.ru

Поступила в редакцию 27.11.2020 г.

После доработки 26.01.2021 г.

Принята к публикации 30.01.2021 г.

Проведено электронно-микроскопическое исследование поверхности высокоэнтропийного сплава системы Al–Co–Cr–Fe–Ni, полученного с помощью проволочно-дугового аддитивного производства и облученного импульсным электронным пучком. Показано, что сплав является поликристаллическим агрегатом с размером зерен (4–15) мкм и обладает неэквивалентным составом с повышенным содержанием алюминия и никеля. Установлено, что приграничные объемы сплава (объемы, расположенные вдоль границ зерен) обогащены атомами хрома и железа, объем зерен обогащен атомами никеля и алюминия, кобальт распределен в сплаве квазиоднородно. Показано, что облучение высокоэнтропийного сплава импульсным электронным пучком приводит к фрагментации поверхностного слоя образцов микротрещинами, сопровождается гомогенизацией поверхностного слоя и образованием субмикро- нанокристаллической (100–200 нм) структуры. Изменение элементного состава поверхностного слоя образцов высокоэнтропийного сплава после облучения в вакууме импульсным электронным пучком не выявлено.

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав, Al–Co–Cr–Fe–Ni, проволочно-дуговое аддитивное производство, импульсный электронный пучок, микроструктура, сканирующая электронная микроскопия, поверхность, нанокристаллическая структура.

DOI: 10.31857/S1028096021080112

ВВЕДЕНИЕ

Одним из стремительно развивающихся направлений современного материаловедения является разработка и исследование относительно нового класса материалов – высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) [1–3]. Повышенное внимание к этим сплавам вызвано их необычными свойствами, микроструктурой и композиционным составом [4]. В отличие от традиционных сплавов, ВЭС состоят из нескольких основных элементов (не менее 5), содержание каждого из которых может варьироваться от 5 до 35 ат. % [5]. Это приводит к возникновению различных эффектов, таких как высокая энтропия смешения элементов, низкая скорость диффузии и сильное искажение кристаллической решетки, что обуславливает высо-

кую термическую стабильность, прочность и твердость высокоэнтропийных сплавов [6, 7].

В настоящее время известны различные способы получения ВЭС, включающие как традиционные методы (вакуумная дуговая плавка [8]), так и аддитивные технологии (селективное лазерное плавление (selective laser melting) [9], прямое осаждение металла (direct metal deposition) [10], плавление электронным пучком (electron beam melting) [11] и лазерная наплавка (laser cladding) [12]). В одной из последних работ был предложен инновационный метод изготовления высокоэнтропийных сплавов с помощью проволочно-дугового аддитивного производства с использованием комбинированной проволоки из нескольких жил (combined cable wire arc additive manufacturing) [13].

Сплав системы Al–Co–Cr–Fe–Ni, полученный этим методом продемонстрировал возможность изготовления больших деталей из высокоэнтропийных материалов с высокой скоростью, что являлось недоступным при других методах аддитивного производства.

За последние десятилетия внешние энергетические воздействия, такие как лазерные пучки, пучки ионов и электронов, привлекли большое внимание в области модификации поверхности [14, 15]. Известно, что такого рода модификация позволяет улучшить свойства поверхности (например, твердость и коррозионную стойкость) в результате образования мелкозернистой структуры из сильно переохлажденного расплава и метастабильных фазовых превращений, а также благодаря деформационному упрочнению, вызванному термическими напряжениями [16, 17].

Поверхностная обработка высокоэнтропийных сплавов с помощью электронных пучков была также применена в ряде работ с целью улучшения поверхностных свойств, гомогенизации элементного состава и измельчения зеренной структуры [18, 19].

Целью настоящей работы являлось исследование структуры и элементного состава высокоэнтропийного сплава, изготовленного методом проволочно-дугового аддитивного производства с использованием комбинированной проволоки из нескольких жил и подвергнутого облучению импульсным электронным пучком.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для изготовления объемных образцов в качестве исходного материала была использована проволока, состоящая из трех жил различного состава: алюминиевая проволока (Al = 99.95%, диаметр 0.5 мм), хромоникелевая проволока X20H80 (Cr = 20%, Ni = 80%, диаметр 0.4 мм), а также проволока из прецизионного сплава 29НК (Co = 17%, Fe = 54%, Ni = 29%, диаметр 0.4 мм). Диаметр комбинированной проволоки составлял = 1 мм. Образцы были получены послойным нанесением на подложку из стали с помощью плавления проволоки в атмосфере инертного газа (Ar = 99.99%) [13]. Использовался следующий режим нанесения слоев: скорость подачи проволоки 8 м/мин, напряжение 17 В, скорость движения горелки 0.3 м/мин, температура подогрева подложки = 250°C. Исходные образцы имели размеры 60 × 140 × 20 мм. Для облучения электронным пучком образцы размером 10 × 10 × 5 мм вырезали из средней части исходных образцов. Обработку поверхности сплава осуществляли на установке

“СОЛО” [20] при следующих параметрах: энергия ускоренных электронов 18 кэВ, плотность энергии пучка электронов $E_S = 10, 15, 20, 25, 30$ Дж/см², длительность импульса пучка электронов 200 мкс, количество импульсов 3. Облучение проводили в вакууме при давлении остаточного газа (аргон) в камере установки 0.02 Па. Травление поверхности исходных образцов для выявления микроструктуры осуществляли раствором HNO₃ и HCl в соотношении 1 : 3. Структуру и элементный состав поверхности облученных образцов изучали методами растровой электронной микроскопии (прибор “LEO EVO 50”, Carl Zeiss) с энергодисперсионным анализатором INCA-energy.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характерное изображение структуры образцов ВЭС в исходном состоянии, полученное методом растровой электронной микроскопии (РЭМ), представлено на рис. 1. Травление поверхности образцов ВЭС приводит к выявлению зеренной структуры (рис. 1а). Размеры зерен изменяются в пределах от 4 до 15 мкм. Вдоль границ зерен выявляются включения второй фазы (рис. 1б, включения указаны стрелками).

Элементный состав сплава перед облучением импульсным электронным пучком определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА). На рис. 2а приведен энергетический спектр участка сплава, РЭМ-изображение которого представлено на рис. 2б.

Отчетливо видно, что в исследуемом материале присутствуют атомы алюминия, железа, никеля, хрома и кобальта. Результаты количественного анализа элементного состава исследуемого сплава до энергетического воздействия (усреднение осуществляли по пяти произвольно выбранным участкам) приведены в табл. 1. в строке с индексом “0”. Отчетливо видно, что основными элементами исследуемого сплава являются алюминий (36.5 ат. %) и никель (33.7 ат. %). Железо, хром и кобальт присутствуют в сравнительно меньшем количестве. Таким образом, использованный в настоящей работе метод изготовления материала приводит к формированию ВЭС неэквивалентного состава с повышенным содержанием алюминия и никеля.

Методами картирования установлено, что границы зерен и примыкающие к ним области обогащены атомами хрома и железа, объем зерен обогащен атомами никеля и алюминия, кобальт распределен в сплаве квазиоднородно. Таким об-

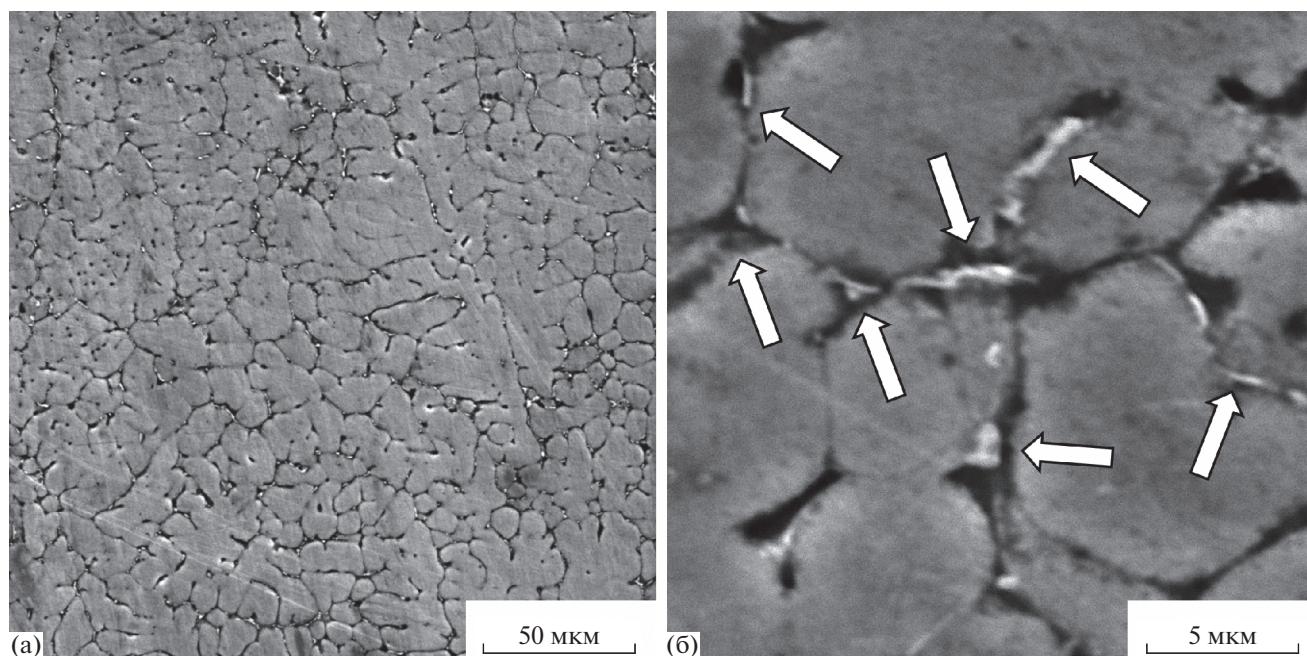


Рис. 1. РЭМ-изображение структуры поверхности ВЭС в исходном состоянии: а – увеличение $\times 1000$, б – увеличение $\times 10000$. Стрелками указаны включения второй фазы.

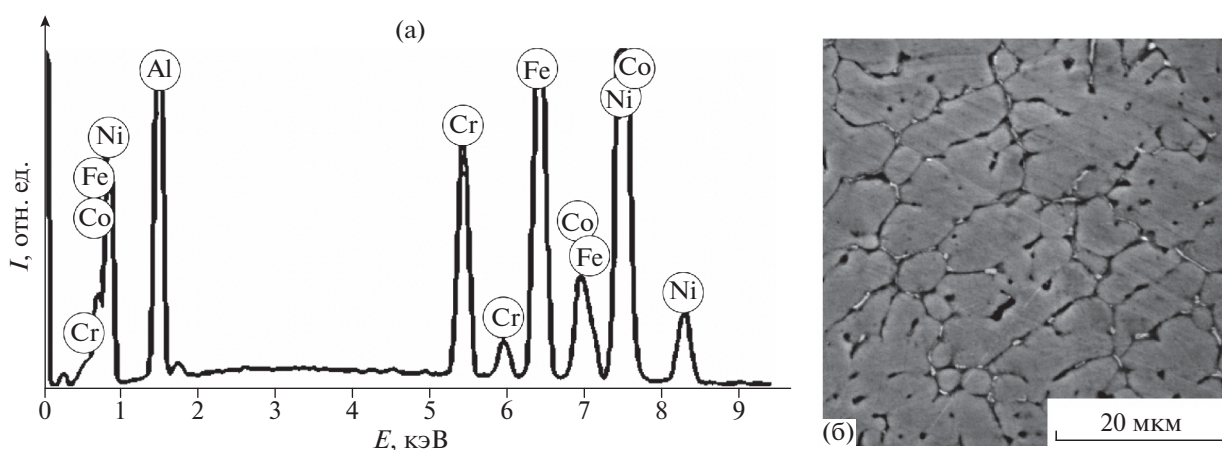


Рис. 2. РСМА-спектр (а), полученный с области ВЭС, РЭМ-изображение которого приведено на (б).

разом, в полученном сплаве наблюдается группирование атомов элементов по различным областям.

Облучение ВЭС импульсным электронным пучком приводит к существенному преобразованию структуры поверхностного слоя материала.

Выполненные исследования показали, что независимо от плотности энергии пучка электронов (в указанном выше диапазоне), поверхность облученного сплава разделяется на мелкие фрагменты посредством микротрещин (рис. 3а, 3б). При этом размеры фрагментов достигают не-

скольких сотен микрометров, существенно превышая размеры зерен исходного сплава.

Увеличение плотности энергии пучка электронов до 30 Дж/см^2 приводит к формированию поверхностного слоя, зеренная структура которого при сравнительно малых увеличениях не выявляется (рис. 3б). Последнее позволяет предположить, что высокоскоростное плавление и последующая высокоскоростная кристаллизация, имеющие место при облучении материала импульсным электронным пучком, приводит к гомогенизации поверхностного слоя образца, т.е. к формированию

Таблица 1. Элементный состав поверхностного слоя ВЭС в исходном состоянии и после облучения импульсным электронным пучком

E_S , Дж/см ²	Концентрация, ат. %				
	Al	Cr	Fe	Co	Ni
0	36.5	8.6	16.4	4.9	33.7
10	33.1	8.8	16.8	5.0	36.3
15	34.4	8.2	16.0	5.0	36.4
20	34.8	7.4	15.3	5.3	37.2
25	34.1	8.3	16.4	5.0	36.2
30	32.8	8.0	16.0	5.3	37.9

однородного по элементному составу сплава. В этом случае границы зерен не выявляются.

Исследование облученного сплава при больших увеличениях позволило выявить формирование в поверхностном слое субмикро- нанокристаллической структуры (рис. 3в–3д). Размеры

кристаллитов изменяются в пределах от 100 до 200 нм (рис. 3г, 3д).

Методом картирования установлено, что приграничные объемы сплава (объемы, расположенные вдоль границ зерен) в исходном состоянии обогащены атомами хрома и железа, объем зерен обогащен атомами никеля и алюминия, атомы кобальта распределены в сплаве квазиоднородно.

Существует вероятность, что облучение сплава импульсным электронным пучком в режиме плавления поверхностного слоя может привести к неконтролируемому изменению элементного состава материала, связанного с удалением поверхностных загрязнений [21]. Выполненные методом РСМА исследования элементного состава поверхностного слоя ВЭС, облученного импульсным электронным пучком, не подтвердили данное предположение. Действительно, как следует из анализа результатов, приведенных в табл. 1, элементный состав поверхностного слоя сплава практически не зависит от плотности энергии пучка электронов и в пределах ошибки измере-

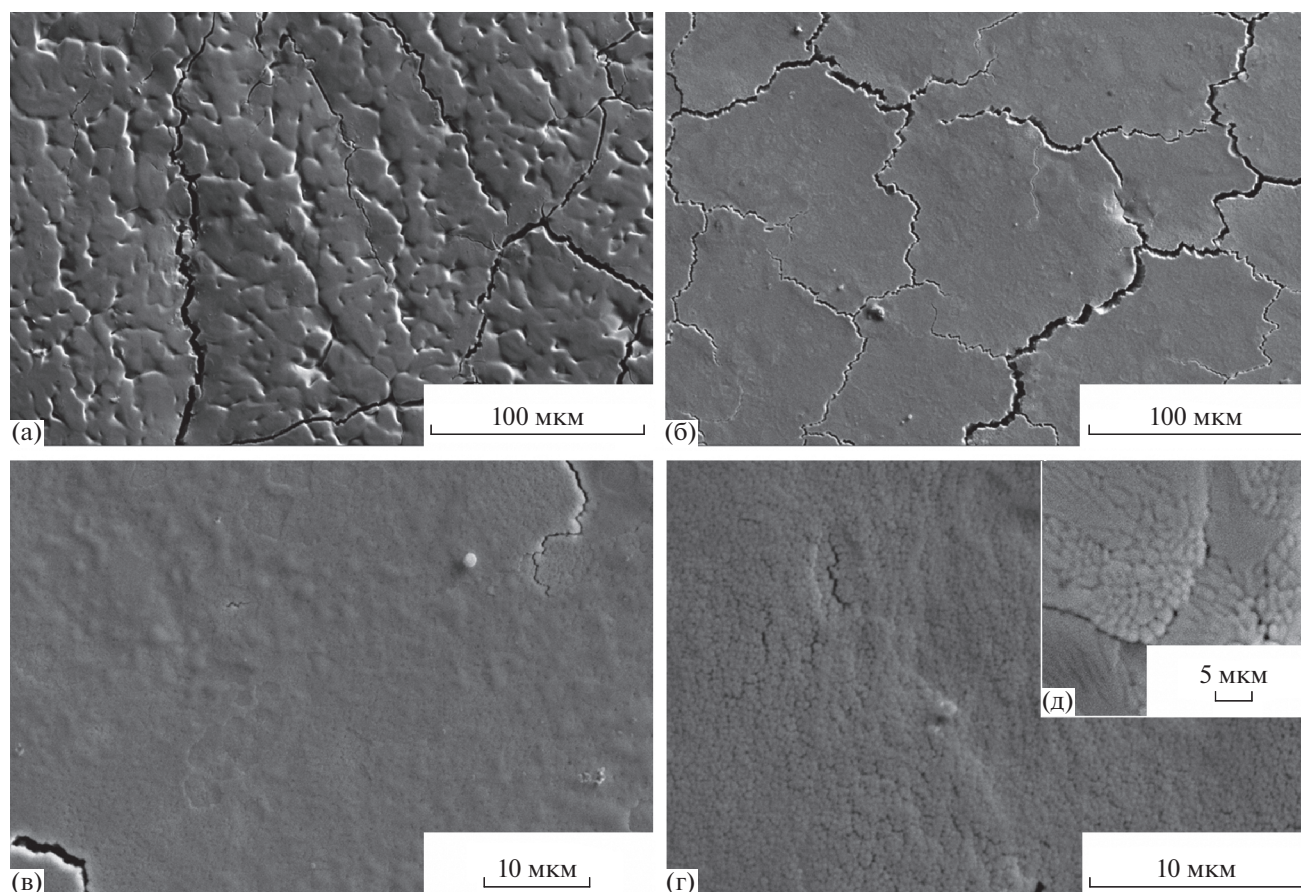


Рис. 3. РЭМ-изображения структуры поверхности образцов высокоэнтропийного сплава, облученного импульсным электронным пучком (200 мкс, 3 имп.) при различных плотностях энергии пучка электронов: а – 10 Дж/см², б–г, д (врезка) – 30 Дж/см².

ния повторяет элементный состав исходного материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом проволочно-дугового аддитивного производства получен неэквивалентный высокоэнтропийный сплав системы Al–Co–Cr–Fe–Ni. Показано, что сплав является поликристаллическим агрегатом, размеры зерен которого изменяются в пределах (4–15) мкм. Вдоль границ зерен выявляются включения второй фазы. Установлено, что приграничные объемы сплава (объемы, расположенные вдоль границ зерен) обогащены атомами хрома и железа, объем зерен обогащен атомами никеля и алюминия, кобальт распределен в сплаве квазиоднородно. Показано, что облучение ВЭС импульсным электронным пучком приводит к фрагментации поверхностного слоя образцов микротрещинами. Размеры фрагментов достигают нескольких сотен микрометров, существенно превышая размеры зерен исходного сплава. Установлено, что облучение ВЭС импульсным электронным пучком (30 Дж/см², 200 мкс, 3 имп.) сопровождается гомогенизацией поверхностного слоя образцов и образованием субмикронанокристаллической структуры с размером кристаллитов 100–200 нм. Показано, что облучение ВЭС в вакууме импульсным электронным пучком с теми же параметрами не приводит к изменению элементного состава сплава.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 20-19-00452).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Miracle D.B., Senkov O.N.* // Acta Mater. Elsevier Ltd. 2017. V. 122. P. 448.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
2. *Tsai M.-H., Yeh J.-W.* // Mater. Res. Lett. 2014. V. 2. № 3. P. 107.
<https://doi.org/10.1080/21663831.2014.912690>
3. *Ye Y.F., Wang Q., Lu J., Liu C.T., Yang Y.* // Mater. Today. 2016. V. 19. № 6. P. 349.
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2015.11.026>
4. *Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K.* // Prog. Mater. Sci. Elsevier Ltd. 2014. V. 61. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>
5. *Cantor B., Chang I.H., Knight P., Vincent A.B.* // Mater. Sci. Eng. A. 2004. V. 375–377. № 1–2. P. 213.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
6. *Karati A., Guruvidyathri K., Hariharan V.S., Murty B.S.* // Scr. Mater. Elsevier Ltd. 2019. V. 162. P. 465.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.12.017>
7. *Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K.* // Prog. Mater. Sci. 2014. V. 61. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>
8. *Yurchenko N.Y., Stepanov N.D., Shaysultanov D.G., Tikhonovsky M.A., Salishchev G.A.* // Mater. Charact. 2016. V. 121. P. 125.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.09.039>
9. *Niu P.D., Li R.D., Yuan T.C., Zhu S.Y., Chen C., Wang M.B.* // Intermetallics. 2019. V. 104. P. 24.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2018.10.018>
10. *Sistla H.R., Newkirk J.W., Frank Liou F.* // Mater. Des. Elsevier Ltd. 2015. V. 81. P. 113.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.05.027>
11. *Shiratori H., Fujieda T., Yamanaka K., Koizumi Y., Kuwabara K., Kato T.* // Mater. Sci. Eng. A. Elsevier, 2016. V. 656. P. 39.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.01.019>
12. *Geng Y., Kononov S.V., Chen X.* // Prog. Phys. Met. 2020. V. 21. № 1. P. 26.
<https://doi.org/10.15407/ufm.21.01.026>
13. *Shen Q., Kong X., Chen X.* // J. Mater. Sci. Technol. Elsevier Ltd. 2021. V. 74. P. 136.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.10.037>
14. *Panin S.V., Vlasov I.V., Sergeev V.P., Maruschak P.O., Sunder R., Ovechkin B.B.* // Int. J. Fatigue. 2015. V. 76. P. 3.
<https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2014.10.011>
15. *Surzhikov A.P., Frangulyan T.S., Ghyngazov S.A., Vasil'ev I.P.* // Tech. Phys. Lett. 2014. V. 40. № 9. P. 762.
<https://doi.org/10.1134/S1063785014090144>
16. *Nahmany M., Hooper Z., Stern A., Geanta V., Voiculescu I.* // Metall. Microstruct. Anal. Springer US. 2016. V. 5. № 3. P. 229.
<https://doi.org/10.1007/s13632-016-0276-y>
17. *Moskvina V.A., Astafurova E.G., Ramazanov K.N., Mair G.G., Astafurov S.V., Melnikov E.V.* // Mater. Charact. Elsevier. 2019. V. 153. P. 372.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.05.029>
18. *Lyu P., Chen Y., Liu Z., Cai J., Zhang C., Jin Y.* // Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V. 2020. V. 504. P. 144453.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144453>
19. *Cai J., Zu Z., Li C., Lyu P., Guan Q., Li Y.* // Oxid. Met. 2020. V. 94. P. 1.
<https://doi.org/10.1007/s11085-020-10007-6>
20. *Ivanov Y.F., Gromov V.E., Kononov S.V.* // Arab. J. Sci. Eng. 2009. V. 34. № 2. P. 233.
<https://doi.org/10.1111/J.2191-4281>
21. *He J., Yang J., Zhao W., Long J., Lan C., Liu E., Chen X., Li J., Yang Z., Dong P., Wang T., Shi J.* // Appl. Surf. Sci. 2020. V. 515. P. 145990.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145990>

Effect of Pulsed Electron Beam Irradiation on The Surface Structure of a Non-Equiatomic High-Entropy Alloy of the Al–Co–Cr–Fe–Ni System

K. A. Osintsev^{1,2}, V. E. Gromov¹, S. V. Konovalov^{1,2,*}, Yu. F. Ivanov^{1,3}, I. A. Panchenko¹, X. Chen^{1,3}

¹*Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, 654007 Russia*

²*Samara National Research University, Samara, 443086 Russia*

³*Institute of High Current Electronics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Tomsk, 634055 Russia*

**e-mail: ksv@ssau.ru*

In this work, an electron microscopic study of the surface of a high-entropy alloy (HEA) of the Al–Co–Cr–Fe–Ni system was obtained by wire-arc additive manufacturing and modified with a pulsed electron beam was performed. It was shown that the alloy is a polycrystalline aggregate with a grain size of 4–15 μm and has a non-equiatomic composition with a high content of Al and Ni. It is established that the boundary volumes of the alloy (volumes located along the grain boundaries) are enriched with chromium and iron atoms, the grain volume is enriched with Ni and Al atoms, and Co is distributed in the alloy quasi-uniformly. It is shown that irradiation with a pulsed electron beam leads to fragmentation of the surface layer of samples by micro-cracks; it is accompanied by homogenization of the surface layer and the formation of a submicro-nanocrystalline (100–200) nm structure. There was no change found in the elemental composition of the HEA samples' surface layer after irradiation in a vacuum with a pulsed electron beam (200 μs , 10–30 J/cm^2 , 3 pulses).

Keywords: high-entropy alloy, AlCoCrFeNi, wire-arc additive manufacturing, pulsed electron beam, micro-structure, scanning electron microscopy, surface, nanocrystalline structure.