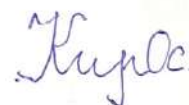


Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

«Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева»

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Сибирский государственный индустриальный университет»



На правах рукописи

Осинцев Кирилл Александрович

Влияние электронно-пучковой обработки на структуру и механические свойства высокоэнтропийного сплава Al-Co-Cr-Fe-Ni, изготовленного с помощью аддитивного производства

Специальность 2.6.1 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель

доктор технических наук, профессор

Коновалов Сергей Валерьевич

Самара, Новокузнецк – 2023

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
ГЛАВА 1 Анализ свойств и методов получения высокоэнтروпийных сплавов	12
1.1 Свойства и перспективы применения высокоэнтропийных сплавов	12
1.2 Влияние химических элементов на свойства высокоэнтропийных сплавов	15
1.3 Изготовление порошков высокоэнтропийных сплавов	21
1.4 Методы порошковой металлургии, применяемые для создания ВЭС	25
1.5 Технологии литья, применяемые для создания высокоэнтропийных сплавов	32
1.6 Технологии нанесения покрытий из ВЭС	36
1.7 Технологии аддитивного производства ВЭС.....	41
1.8 Методы поверхностной обработки высокоэнтропийных сплавов.....	47
1.9 Постановка цели и задач исследования.....	51
ГЛАВА 2 Разработка методики по выбору исходных жил для многожильной проволоки, формирующей высокоэнтропийный сплав	54
2.1 Расчет химического состава высокоэнтропийного сплава, наплавленного с использованием многожильной проволоки, состоящей из n-жил	55
2.2 Прогнозирование фазового состава высокоэнтропийного сплава системы Al- Co-Cr-Fe-Ni.....	57
2.3 Выбор химического состава исходных жил для многожильной проволоки на основании прогнозируемого фазового состава высокоэнтропийного сплава	60
ГЛАВА 3 Материалы и методы исследования	64
3.1 Материал исследования	64
3.2 Методика изготовления и технологические режимы получения заготовок высокоэнтропийного сплава методом проволочно-дугового аддитивного производства	66
3.3 Методика электронно-пучковой обработки высокоэнтропийного сплава ...	67

3.4 Методы исследования структуры и фазового состава высокоэнтропийного сплава	68
3.5 Механические испытания высокоэнтропийного сплава системы Al-Co-Cr-Fe-Ni, изготовленного с помощью проволочно-дугового аддитивного производства и обработанного электронным пучком.....	69
ГЛАВА 4 Исследование структурно-фазового состояния и механических свойств сплава Al-Co-Cr-Fe-Ni после проволочно-дугового аддитивного производства ...	72
ГЛАВА 5 Влияние электронно-пучковой обработки на микроструктуру, фазовый состав и свойства высокоэнтропийного сплава	85
5.1 Изменение структурно-фазового состояния высокоэнтропийного сплава системы Al-Co-Cr-Fe-Ni, изготовленного с помощью проволочно-дугового аддитивного производства и обработанного электронными пучками	85
5.2 Оценка механических свойств высокоэнтропийного сплава системы Al-Co-Cr-Fe-Ni после электронно-пучковой обработки	91
5.3 Фрактография поверхности разрушения высокоэнтропийного сплава системы Al-Co-Cr-Fe-Ni, изготовленного с помощью проволочно-дугового аддитивного производства и обработанного электронным пучком	92
5.4 ДюрOMETрические исследования.....	95
5.5 Трибологические исследования	96
Заключение.....	100
Список литературы.....	102
Приложения.....	121

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. В последние десятилетия внимание исследователей привлекла концепция высокоэнтروпийных сплавов (ВЭСов), которые состоят из не менее пяти компонентов с концентрациями от 5 до 35 ат. %. Атомы разнородных элементов в структуре ВЭС имеют равную вероятность расположения в узлах кристаллической решетки, поэтому такая система с точки зрения статистической термодинамики обладает высокой энтропией смешения. Предыдущие исследования показали, что благодаря этому в ВЭСах стабильными фазами являются простые кубические структуры с объемно-центрированной (ОЦК) и/или гранецентрированной (ГЦК) кристаллическими решетками вместо большого количества интерметаллидов. Наряду с этим, расположение разнородных атомов в узлах ячеек снижает скорость их диффузии, что увеличивает твердость, коррозионную стойкость, износостойкость и жаропрочность сплава.

Благодаря обнаруженным свойствам ВЭСы перспективны для аэрокосмической, автомобильной, и энергетической промышленности, в которых к материалам предъявляются повышенные требования. Поскольку некоторые ВЭСы, например, системы Al-Co-Cr-Fe-Ni, обладают высокими прочностью и пределом текучести и характеризуются низкой обрабатываемостью, их внедрение экономически целесообразно только при минимальном использовании механической обработки в технологическом процессе. Снижение затрат может быть достигнуто с помощью аддитивного производства, которое в отличие от литья и штамповки позволяет создавать физические объекты по электронной геометрической модели путем добавления материала слой за слоем.

При аддитивном производстве число операций технологического процесса снижается, и изготавливаемое изделие не вырезается из заготовки. Тем не менее, поверхность требуется обрабатывать для получения заданных свойств. Среди перспективных способов выделяется обработка высокоинтенсивным импульсным

электронным пучком (ЭПО), который отличается очень быстрым нагревом (до 10^6 К/с) и охлаждением (10^4 - 10^9 К/с) поверхности материалов, что формирует неравновесные субмикро- и нанокристаллические структуры, обладающие повышенной твердостью. Данный вид обработки продемонстрировал увеличение механических и трибологических свойств поверхности сталей, алюминиевых и никелевых сплавов, а также чистых металлов. Однако остается малоизученным влияние ЭПО с различной плотностью энергии пучка электронов на механические свойства и структуру поверхности ВЭСов.

Таким образом, исследование влияния различных режимов высокоинтенсивной импульсной электронно-пучковой обработки на структурно-фазовое состояние и механические характеристики высокоэнтропийного сплава системы Al-Co-Cr-Fe-Ni, изготовленного методом проволоочно-дугового аддитивного производства, является актуальным и перспективным для дальнейшего развития и внедрения ВЭСов в современное производство.

Исследования по теме диссертационной работы проводились в рамках гранта РФФИ № 20-19-00452 «Исследование высокоэнтропийных сплавов, получаемых с помощью технологии холодного переноса металла».

Степень научной разработанности проблемы.

Анализ состояния научной проблемы показал, что в большинстве исследований, посвященных изготовлению ВЭСов с помощью аддитивных технологий, использовались такие методы, как селективное лазерное сплавление или прямое лазерное осаждение. Однако затраты на дорогостоящее оборудование и исходный материал – порошок из чистых компонентов – превышают предполагаемый экономический эффект от внедрения ВЭСов с использованием данных способов. Помимо этого, селективное лазерное сплавление подразумевает наличие рабочей камеры, наполненной инертным газом, что делает невозможным изготовление цельных крупногабаритных изделий. Имеющиеся ограничения свидетельствуют о необходимости проведения дальнейших исследований по разработке доступных технологий для изготовления ВЭСов.

Одним из перспективных способов является проволочно-дуговое аддитивное производство, в котором в качестве исходного материала используется металлическая проволока. Возможность получения ВЭСов с помощью данной технологии рассматривалась в ряде работ. В частности, в работах Шэнь К. с соавторами и Ахсан М. Р. с соавторами показано применение многожильных проволок кабельного типа, состоящих из жил чистых металлов и сплавов, для проволочно-дугового аддитивного производства ВЭСов. Использование этого метода осложняется тем, что число доступных проволок из чистых металлов, как и сплавов, ограничено. При этом необходимо точно определять химический и фазовый состав конечного сплава, путем подбора проволок с различными композициями и диаметрами сечения, что является трудоемким процессом. Поэтому для дальнейшего развития технологии проволочно-дугового аддитивного производства для изготовления ВЭСов требуется создание методики, позволяющей ускорить процесс выбора исходных проволок.

Изучению влияния электронного пучка на ВЭСы посвящено ограниченное число работ. Так Лю с соавторами фокусировались на изучении влияния количества импульсов на микроструктуру и свойства литого сплава $\text{CrFeCoNiMo}_{0.2}$. А Нахмани с соавторами применили данный вид энергетического воздействия для сварки высокоэнтропийных сплавов $\text{Al}_{0.6}\text{CrFeCoNi}$ и $\text{Al}_{0.8}\text{CrFeCoNi}$. Полученные результаты показали увеличение износостойкости и микротвердости обработанных материалов за счет измельчения дендритных зерен. Тем не менее, влияние одного из главных параметров обработки электронным пучком, такого как плотность энергии пучка электронов, на микроструктуру, механические и трибологические свойства ВЭС до сих пор остается не изученным.

Данные аспекты определили тему исследования, постановку цели и задач.

Цель работы: установить влияние различных режимов высокоинтенсивной импульсной электронно-пучковой обработки на структурно-фазовое состояние и

механические характеристики высокоэнтропийного сплава системы Al-Co-Cr-Fe-Ni, изготовленного методом проволочно-дугового аддитивного производства.

В соответствии с этим в работе были поставлены следующие **задачи**:

1. Разработать методику для выбора исходных жил многожильной проволоки, формирующей при проволочно-дуговом аддитивном производстве высокоэнтропийный сплав с заданным химическим и фазовым составом.

2. Выявить особенности микроструктуры, фазового состава, механических и трибологических свойств высокоэнтропийного сплава, изготовленного с помощью проволочно-дугового аддитивного производства.

3. Установить влияние импульсной электронно-пучковой обработки с различной плотностью энергии на микроструктуру, фазовый состав, механические и трибологические свойства высокоэнтропийного сплава, изготовленного с помощью проволочно-дугового аддитивного производства.

Научная новизна.

1. Предложена методика для выбора исходных жил многожильной проволоки, позволяющая получать высокоэнтропийный сплав с заданным химическим и фазовым составом при проволочно-дуговом аддитивном производстве. Разработаны программы для ЭВМ № 2021667530 и № 2020666726 для расчета химического состава изделий, изготавливаемых с помощью многожильной проволоки по технологии проволочно-дугового аддитивного производства, а также для сопоставления рассчитанных термодинамических и физических параметров с феноменологическими критериями и определения на основе этого фазового состава пятикомпонентных высокоэнтропийных сплавов.

2. Впервые изготовлен высокоэнтропийный сплав $Al_{36}Co_5Cr_8Fe_{17}Ni_{34}$ с помощью проволочно-дугового аддитивного производства с использованием многожильной проволоки. Показано, что сплав имеет микроструктуру, состоящую из основной фазы AlNi с типом строения упорядоченной ОЦК/B2 решетки и включений вторых фаз Al_3Ni , Cr_3C_2 и $(Ni,Co)_3Al_4$, выделившихся в междендритных областях.

3. Впервые установлено влияние различной плотности энергии пучка электронов импульсной электронно-пучковой обработки на микроструктуру, фазовый состав, механические и трибологические свойства высокоэнтропийного сплава $Al_{36}Co_5Cr_8Fe_{17}Ni_{34}$, изготовленного с помощью проволочно-дугового аддитивного производства. Обнаружено увеличение однородности распределения химических элементов, а также растворение включений вторых фаз в поверхности после ЭПО, приводящее к увеличению механических и трибологических свойств.

Теоретическая и практическая значимость работы. Результаты исследования, полученные в ходе выполнения диссертационной работы, продемонстрировали возможность изготовления высокоэнтропийного сплава с заданным химическим и фазовым составом с помощью проволочно-дугового аддитивного производства с использованием многожильной проволоки. Показана эффективность ЭПО для улучшения свойств поверхности высокоэнтропийного сплава $Al_{36}Co_5Cr_8Fe_{17}Ni_{34}$, изготовленного с помощью проволочно-дугового аддитивного производства, которая выражается в формировании мелкозернистой ячеистой структуры и увеличении однородности распределения химических элементов. Использование данного метода поверхностной модификации имеет перспективы для уменьшения скорости износа и коэффициента трения высокоэнтропийного сплава, а также улучшения механических свойств.

Методология и методы исследования. Методологической основой исследования послужили работы ведущих российских и зарубежных ученых в области высокоэнтропийных сплавов, а также исследований в области аддитивного производства и поверхностной обработки металлических материалов. Для достижения поставленной цели в диссертационной работе были использованы следующие методы исследования: рентгеноструктурный анализ, оптическая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, измерение микротвердости, испытания на одноосное сжатие, трибологические испытания.

Положения, выносимые на защиту:

1. Методика для выбора исходных жил многожильной проволоки, позволяющая получать высокоэнтропийный сплав с заданным химическим и фазовым составом при проволочно-дуговом аддитивном производстве.

2. Результаты исследования микроструктуры, фазового состава, механических и трибологических свойств высокоэнтропийного сплава $Al_{36}Co_5Cr_8Fe_{17}Ni_{34}$, изготовленного с помощью проволочно-дугового аддитивного производства.

3. Результаты исследования влияния электронно-пучковой обработки с различной плотностью энергии на микроструктуру, фазовый состав, механические и трибологические свойства высокоэнтропийного сплава $Al_{36}Co_5Cr_8Fe_{17}Ni_{34}$, изготовленного с помощью проволочно-дугового аддитивного производства.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность проведенного исследования обеспечивается применением комплекса современных методов исследований, значительным объемом экспериментальных данных и их согласованностью с результатами, полученными другими исследователями.

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на XI Международной конференции «Фазовые превращения и прочность кристаллов», Россия, г. Тольятти, 26–30 октября 2020 г., XIII ежегодном заседании Научного Совета РАН по физике конденсированных сред и научно-практическом семинаре «Актуальные проблемы физики конденсированных сред», Россия, г. Черноголовка, 2020, международной конференции «Twenty-Eighth International Conference on Processing and Fabrication of Advanced Materials» Индия, г. Ченнай, 2020, международной научно-практической конференции «Проблемы прочности и пластичности материалов в условиях внешних энергетических воздействий», Россия, г. Новокузнецк, 2021, международной конференции «Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной

структурой и интеллектуальные производственные технологии», Россия, г. Томск, 2021 г., LXIII Международной конференции «Актуальные проблемы прочности», Россия, г. Тольятти, 2021, XXII Международной научно-практической конференции «Металлургия: технологии, инновации, качество», Россия, г. Новокузнецк, 2021, международной конференции «The VIII International Youth Scientific Conference Physics. Technologies. Innovation. PTI-2021», Россия, г. Екатеринбург, 2021, международной конференции «The IX International Youth Scientific Conference Physics. Technologies. Innovation. PTI-2022», Россия, г. Екатеринбург, 2022, всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Наука и молодежь: проблемы, поиски, решения», Россия, г. Новокузнецк, 2022.

Публикации. Соискатель имеет 26 опубликованных работ по теме диссертации общим объёмом 24,625 печатных листов, из которых 2 монографии, 11 работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, в том числе 4, проиндексированных в международных базах цитирования Scopus и Web of Science, 9 в сборниках трудов международных научно-технических конференций, 1 в прочих изданиях. Получено 2 свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ, а также 1 патент на изобретение.

Личный вклад автора состоит в разработке методики для выбора исходных жил многожильной проволоки, позволяющей получать высокоэнтропийный сплав с заданным химическим и фазовым составом при проволочно-дуговом аддитивном производстве, изготовлении образцов высокоэнтропийного сплава с помощью проволочно-дугового аддитивного производства, проведении структурного анализа с использованием оптической и электронной микроскопии, оценке фазового состава методом рентгеноструктурного анализа, обобщении и анализе полученных экспериментальных данных, а также формировании выводов.

Соответствие диссертации специальности. Тема и содержание диссертационной работы соответствует научной специальности 2.6.1 – Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов в части пунктов:

2. Теоретические и экспериментальные исследования фазовых и структурных превращений в металлах и сплавах, происходящих при различных внешних воздействиях, включая технологические воздействия, и влияние сварочного цикла на металл зоны термического влияния, их моделирование и прогнозирование.

11. Определение механизмов влияния различных механических, тепловых, магнитных и других внешних воздействий на структуру металлических материалов и разработка на этой основе новых методик их испытаний, обеспечивающих надежное прогнозирование и моделирование работоспособности конструкций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и 6 приложений. Полный объем диссертации составляет 126 страниц, включая 47 рисунков и 3 таблицы. Список литературы содержит 150 наименований.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.т.н., профессору Коновалову С.В., PhD, профессору Чэнь С., д.ф.-м.н., профессору Громову В.Е., д.ф.-м.н., профессору Иванову Ю.Ф., д.т.н., профессору Носовой Е.А., а также сотрудникам кафедры технологии металлов и авиационного материаловедения Самарского университета за переданные знания в исследовательской деятельности, внесенный вклад в диссертационную работу и плодотворное обсуждение полученных результатов.

ГЛАВА 1 АНАЛИЗ СВОЙСТВ И МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ

Представленные в настоящей главе результаты аналитического обзора опубликованы в монографии [1] и учебном пособии [2].

1.1 Свойства и перспективы применения высокоэнтропийных сплавов

В зависимости от состава и микроструктуры высокоэнтропийные сплавы могут обладать комбинацией свойств, таких как высокая прочность, коррозионная стойкость, износостойкость, пластичность, жаропрочность, высокая твердость [3].

Производство литых ВЭС в коммерческих целях уже началось, но пока рано говорить о целенаправленном полномасштабном промышленном внедрении. Корректнее на данном этапе развития науки о ВЭС говорить о ближайших перспективах применения. Высокие эксплуатационные свойства высокоэнтропийных сплавов делают их потенциально пригодными для применения, в качестве инструментов, пресс-форм, штампов, механических частей и деталей печей, которые требуют высокой прочности, термостойкости, сопротивления окислению и износу. Они также обладают превосходной коррозионной стойкостью и могут быть использованы в качестве антикоррозионных высокопрочных материалов на химических заводах, в трубопроводах и деталях насосов, эксплуатируемых в морской воде. Кроме того, развитие технологий нанесения покрытий будет способствовать дальнейшему расширению применения ВЭСов в качестве функциональных покрытий, таких как диффузионные барьеры для соединений меди в сверхбольших интегральных схемах и в качестве магнитомягких пленок для высокочастотной связи [3].

Для возможности использования жаропрочных ВЭСов в качестве тепловых барьеров для сверхзвуковых самолетов, лопаток для газовых турбин и т. п. необходимо придерживаться требований: рабочая температура от 20°C до 1500°C; предел текучести выше 400 МПа; удлинение > 6 % хорошее сопротивление

окислению. Исследование механических свойств высокоэнтропийных сплавов (NbMoWTa и VNbMoWTa) показало, что в интервале температур $T=800 - 1600^{\circ}\text{C}$, их предел текучести значительно выше, чем у суперсплавов [3].

Одной из перспективных областей применения нитридных покрытий на основе высокоэнтропийных сплавов – биомедицина. Защитные покрытия для биомедицинского применения должны обладать низким модулем эластичности, высокой химической стабильностью, износостойкостью и коррозионной стойкостью в физиологических средах, низким коэффициентом трения, биологической совместимостью и отличной адгезией к поверхности, на которую осаждаются защитные покрытия [4].

В работе [4] отмечается, что высокоэнтропийные сплавы могут применяться, в частности, в ядерной энергетике, так как обладают высокой стойкостью к облучению [5]. Перспективным направлением считаются применение ВЭС в качестве магнитомягких материалов [6–8] и сплавов для работы при низких температурах [9]. Имеются сведения сверхпроводимости ВЭС систем ReNbTiZrHf и LaCePrNdSmFeBeS [10–13].

Исследование сплава $\text{Co}_{1,5}\text{CrFeNi}_{1,5}\text{Ti}_{0,5}$ показало, что в литом состоянии он имеет твердость 378 HV, а после старения при 800°C в течение 5 часов это значение увеличивается до 513 HV [14]. К тому же после старения сплав проявляет меньшую намагниченность и высокое удельное сопротивление. Сплав имеет незначительные потери на вихревых токах при переменном магнитном поле. Он также показывает лучшее сопротивление абразивному изнашиванию и более высокую коррозионную стойкость в растворе $0,5\text{H}_2\text{SO}_4+10,5\text{NaCl}$. Данные свойства позволяют использовать сплав $\text{Co}_{1,5}\text{CrFeNi}_{1,5}\text{Ti}_{0,5}$ в качестве материала для деталей подземных электрических насосов, используемых в системе нефтяной скважины. Благодаря своей высокой температурной прочности и стойкости к окислению, сплав может быть использован в качестве шатунов и высокотемпературных держателей на растяжение в разрывных машинах при

температуре до 1000 °С. При этой температуре сплав сохраняет твердость около 250 HV, что выше, чем у большинства коммерческих жаропрочных сплавов.

Высокоэнтропийный сплав системы Al-Co-Cr-Fe-Ni также имеет ряд уникальных свойств, позволяющих ему в дальнейшем найти широкое применение в различных отраслях промышленности. Исследования показали, что он обладает большим потенциалом применения в экстремальных условиях, включая высокую температуру [15], криогенные [16], коррозию [17] и износ [18]. Так, в работе [17] показано, что сплав обладает высокой жаропрочностью, делая его потенциальным кандидатом для применения в высокотемпературных конструкциях, например, в компонентах аэрокосмических двигателей. Высокоэнтропийный сплав AlCoCrFeNi_{2,1} может быть использован для судовых винтов благодаря высокой коррозионной стойкости и хорошим литейным свойствам [17]. Исследование спектроскопии электрохимического импеданса, проведенное в работе [19] в моделируемой среде человеческого организма, показало, что сплавы Al_xCoCrFeNi (x = 0,6, 0,8 и 1,0) подходят для использования в качестве материалов для медицинских инструментов.

Объем исследований высокоэнтропийных сплавов постоянно растет, но еще многое предстоит открыть. С новыми знаниями также появляется больше потенциальных применений. Таким образом, высокоэнтропийные сплавы обладают широким потенциалом возможного применения в качестве функциональных и структурных материалов. Их свойства во многом определяются химическим составом, поэтому в следующем подразделе рассмотрим влияние различных химических элементов на свойства высокоэнтропийных сплавов.

1.2 Влияние химических элементов на свойства высокоэнтропийных сплавов

Алюминий считается одним из наиболее распространенных компонентов используемым в высокоэнтропийных сплавах. Установлено, что его добавление может влиять на такие механические характеристики, как твердость, предел текучести при сжатии, предел текучести при растяжении и пластическую деформацию. Механизм влияния алюминия на механическое поведение ВЭСов может быть обусловлен тремя факторами. Во-первых, его добавление оказывает воздействие на фазовое превращение, так как данный элемент является стабилизатором ОЦК решетки. Примером этому является работа [20], в которой было показано, что с увеличением содержания алюминия от 0 до 10 ат. % в сплаве $Al_xCoCrFeNi$ структура изменяется с однофазной ГЦК кристаллической решетки на двухфазную ГЦК+ОЦК и, при дальнейшем увеличении с 16 до 33 ат. % на однофазную ОЦК кристаллическую решетку.

Другим фактором улучшения механических свойств является твердорастворное упрочнение, обусловленное увеличением искажения кристаллической решетки при внедрении в нее атомов алюминия [21]. Это приводит к увеличению сопротивления скольжению и модуля Юнга.

Третьим фактором может являться изменение электронных структур сплава, связанное с добавлением алюминия, которое воздействует на кристаллическую решетку и свойства [22]. Это может происходить, потому что Al имеет электронную конфигурацию $3s^2p^1$ с тремя электронами на внешнем электронном слое, что обеспечивает малую работу выхода электронов и высокую способность к ионизации. В данном случае, алюминий, который имеет высокую плотность электронов и энергию Ферми, формирует прочные ковалентные связи путем передачи электронов переходным металлам, таким как Ni, Co, Fe и Cr, что приводит к упрочнению твердого раствора.

Однако добавление алюминия не всегда оказывает упрочняющее воздействие на структуру высокоэнтропийных сплавов. Например, в сплаве $\text{Al}_x\text{CoCrFeMo}_{0,5}\text{Ni}$ [23], было обнаружено, что добавление 0,5 и 1,0 атомных долей алюминия приводит к образованию твердых σ -(Fe, Co, Ni)(Cr, Mo) и B2 фаз и соответствующему увеличению твердости с 220 HV до 720 HV, по сравнению со сплавом без Al. Однако дальнейшее увеличение атомного процента алюминия от 1,5 до 2,0 привело к снижению твердости до 615 HV. Причиной этого является уменьшение количества твердой σ -фазы, сопровождающееся увеличением более мягкой фазы B2.

Таким образом, добавление алюминия в системы высокоэнтропийных сплавов может изменять их механические свойства тремя способами: влиять на фазовое превращение, производить твердорастворное упрочнение и изменять электронные структуры сплава. В большинстве случаев добавление алюминия приводит к повышению твердости. Однако в некоторых случаях наблюдается обратный эффект.

Добавление Co в состав высокоэнтропийных сплавов систем Al-Co-Cr-Fe-Ni, Co-Cr-Cu-Fe-Ni и Co-Cr-Fe-Mn-Ni оказывает незначительное отрицательное влияние на их твердость [24]. В работе [25] были изучены микроструктура и свойства сплава $\text{AlCo}_x\text{CrFeNi}_{3,1-x}$ ($x = 0,4, 1$) с пониженным содержанием кобальта и повышенным содержанием никеля. Необходимость уменьшения содержания кобальта и его замена на никель была объяснена с точки зрения увеличения экономической эффективности, так как кобальт является более дорогостоящим материалом, а значения их атомных радиусов схожи. Установлено, что микроструктура сплава $\text{AlCo}_{0,4}\text{CrFeNi}_{2,7}$ с уменьшенным содержанием кобальта и повышенным содержанием никеля, по сравнению со сплавом $\text{AlCoCrFeNi}_{2,1}$, отличается увеличением объемной доли ГЦК фазы. Это обусловлено тем, что никель обладает большей способностью стабилизировать ГЦК-фазу, чем кобальт. Испытания на ударный изгиб по Шарпи показали, что энергия, требуемая для разрушения сплава $\text{AlCo}_{0,4}\text{CrFeNi}_{2,7}$ выше, чем в $\text{AlCoCrFeNi}_{2,1}$.

Добавление хрома в системы высокоэнтропийных сплавов приводит к увеличению твердости, предела текучести и прочности на сжатие. Твердость таких систем, как Al-Co-Cr-Fe-Mo-Ni [26] и Al-Co-Cr-Fe-Ni [27] увеличивается более чем на 200 HV по мере увеличения содержания Cr с 18 ат. % до 30 ат. %. Такое изменение может быть обусловлено двумя факторами: твердорастворным упрочнением и упрочнением фазами Лавеса. Твердорастворное упрочнение связано с большим искажением решетки, вызванным относительно малым атомным радиусом Cr [28]. Образование фаз Лавеса при добавлении хрома происходит, как установлено в работе [29], вследствие несоответствия атомных радиусов компонентов более чем на 5 % и разницы в электроотрицательности по Аллену более чем на 7 %. В связи с тем, что фазы Лавеса являются очень твердыми соединениями, это увеличивает твердость высокоэнтропийных сплавов, в структуре которых они образуются.

Увеличение содержания Fe в сплаве AlCoCrFexNi в диапазоне значений $0 \leq x \leq 2$, приводит к снижению микротвердости от 637,2 HV до 460,2 HV, и соответствующему увеличению пластичности [30]. Это происходит потому, что Fe способствует уменьшению искажения кристаллической решетки, а также изменению фазового состава с B2 + ОЦК + Cr₃Ni₂ до B2 + ОЦК (твердое интерметаллидное соединение Cr₃Ni₂ отсутствует). Что касается морфологии, то добавление железа изменяет структуру зерен с дендритной на равноосную. В работе [31] было показано, что добавление Fe ($x = 5, 15, 20$) увеличивает объемную долю ГЦК-фазы в структуре сплава (AlCoCrFeNi)_{100-x}Fe_x, и увеличивает число обогащенных железом и хромом включений в ОЦК-фазе. По мере увеличения содержания Fe от 0% до 20 ат. %, объемная доля ГЦК -фазы увеличивается с 31,5% до 67,8%.

Влияние марганца на механические свойства высокоэнтропийных сплавов в настоящий момент установлено не окончательно. Как показано в работе [32], марганец в разной степени влияет на механические свойства в системах сплавов Co-Cr-Fe-Mn-Ni-V и Co-Cr-Fe-Mn-Ni. Добавление Mn в количестве 16 ат. % в

сплав CoCrFeNiV , имеющий микротвердость 524 HV, увеличивает ее значение до 650 HV. При добавлении 20 ат. % Mn в сплав CoCrFeNi микротвердость увеличилась лишь на 10 HV (с 160 до 170 HV). Это различие обусловлено тем, что в первом случае марганец увеличивает объемную долю прочной и хрупкой тетрагональной σ -фазы, образованию которой способствовало добавление малорастворимого V. А в системе Co-Cr-Fe-Ni , добавление марганца способствует образованию дендритной структуры, в которой марганец одинаково растворим, как в зернах, так и в межзеренных областях. С увеличением содержания Mn кристаллическая структура ВЭС труднее поддается тепловому расширению, а энергия разрушения кристаллической ячейки больше в направлениях [100], [010] и [001], что отражает то, что увеличение содержания Mn в CrFeCoNiMnx ($0 < x < 3$) улучшает прочность атомных связей [33].

Влияние молибдена на механические свойства высокоэнтропийных сплавов представлено в работах [34,35]. Было установлено, что добавление молибдена увеличивает твердость и прочность, что сопровождается снижением их пластичности. Так, в сплаве $\text{Al}_{0,3}\text{CoCrFeNiMo}_{0,1}$ после проведения старения длительностью 144 ч при температуре 700 °С, твердость материала увеличилась на 89%, что обусловлено изменением структуры с дендритной, имеющей ГЦК кристаллическую решетку, на ГЦК + ОЦК + σ кристаллическую структуру. В данном случае значительное упрочнение достигнуто благодаря выделению ОЦК и σ -фаз.

Добавление ниобия, как показано в работе [36] привело к увеличению объемной доли фазы Лавеса в сплаве CoCrFeNbxNi , которое способствует уменьшению пластичности. Наибольшее увеличение механических свойств было достигнуто при эвтектическом составе сплава ($x=0,45$), представляющем собой смесь ГЦК-фаз и фаз Лавеса, при котором предел текучести, временное сопротивление на разрыв и относительное удлинение достигли, соответственно, 1474,9 МПа, 2558 МПа и 21,26%. При заэвтектическом составе сплава ($x=1,2$), в

структуре которого преобладающей является фаза Лавеса, наблюдаются наибольшие значения микротвердости и износостойкости.

Как продемонстрировано в работах [27,37], добавление Ni от 27 ат. % до 43 ат. % снижает твердость и прочность ВЭСов при одновременном повышении их пластичности. Отмечается, что эти изменения вызваны способностью Ni увеличивать образование мягкой ГЦК-фазы и уменьшать образование прочной σ -фазы. Установлено, что увеличение содержания Ni от 33 ат. % до 50 ат. % в сплаве AlCoCrFeNi_x приводит к изменению системы скольжения в ГЦК фазе с планарной на деформацию с образованием волнистых полос скольжения [38].

Добавление Ti позволяет повысить твердость и прочность высокоэнтропийных сплавов, с соответствующим снижением пластичности. Такое воздействие было установлено для систем сплавов Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni-Ti [39], Al-Co-Cu-Fe-Ni-Ti [39], Al-Fe-Mn-Ni-Ti [40], Co-Cr-Fe-Ni-Ti [35], Mo-Nb-Ta-Ti-V-W [41]. Упрочняющий эффект Ti, наблюдаемый в этих системах, может быть обусловлен твердорастворным упрочнением атомами Ti, а также образованием твердых фаз, таких как фазы Лавеса.

Как показано в работах [32,42,43], добавление V от 0 до 20 ат. % увеличивает твердость и прочность при одновременном снижении пластичности ВЭСов. Установлено, что такое изменение механических свойств вызвано фазовыми превращениями из ГЦК в ОЦК кристаллическую решетку [42], твердорастворным упрочнением [32,43] и образованию твердых σ -фаз, обогащенных ванадием.

В работе [31], было установлено влияние вольфрама на механические свойства сплавов CrFeNiV_{0.5}W_x и CrFeNi₂V_{0.5}W_x. Обнаружено, что с увеличением содержания W от 0,25 до 1,0 атомных долей микротвердость сплава CrFeNiV_{0.5}W_x уменьшается с 840 до 630 HV. Однако для CrFeNi₂V_{0.5}W_x значение микротвердости увеличилось с 223 до 305 HV с увеличением содержания W (0,25 $\leq x \leq 1$), что связано с увеличением объемной доли ОЦК фазы.

Изучение влияния циркония на механические свойства сплавов FeNiAlCoCrZr_x и TiMoNbZr_x было проведено в работах [44,45]. Было установлено, что твердость в сплаве FeNiAlCoCrZr_x может быть значительно повышена с 450 HV ($x=0$) до 858 HV с добавлением Zr ($x=0,6$). Однако дальнейшее увеличение содержания Zr до $x=1,0$ приводит к уменьшению твердости до 808 HV, что может быть связано с изменением морфологии фаз. Образование при этом интерметаллидов и кристаллизация какой-либо одной предпочтительной ОЦК или ГЦК фазы не происходит. При увеличении содержания Zr от 0 до 20 ат. % в сплаве TiMoNbZr_x параметр решетки увеличивался от 0,326 нм до 0,329 нм [45]. По сравнению со сплавом без Zr предел текучести и временное сопротивление на сжатие сплава $\text{Zr}_{0.5}$ были увеличены на 18,47 % (до 1314 ± 33 МПа) и на 18,14 % (до 1673 ± 11 МПа) соответственно. Кроме того, $\text{Zr}_{0.5}$ показал максимальную ширину дорожки износа (2,49 нм) и минимальную глубину (что свидетельствует о высокой износостойкости) при нагрузках 30, 50 и 100 Н. Увеличение износостойкости в сплаве TiMoNbZr_x с добавлением Zr связано с образованием оксидной пленки на изнашиваемой поверхности, которая действовала как смазка.

Использование кремния для увеличения твердости и износостойкости высокоэнтропийного сплава системы Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni было представлено в работе [46]. Показано, что добавление Si с содержанием x от 0 до 0,8 приводит к изменению кристаллической структуры от ГЦК к ОЦК и твердорастворному упрочнению. Микротвердость при $x=0,8$ достигает максимального значения в 653 HV, что в 2,5 раза выше значения микротвердости сплава системы Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni без добавления кремния. Износостойкость увеличилась при этом в 8,6 раз.

Добавление углерода в системы высокоэнтропийных сплавов может в целом улучшить механические свойства. Так, добавление 1,1 ат. % C в сплав $\text{Fe}_{40.4}\text{Ni}_{11.3}\text{Mn}_{34.8}\text{Al}_{7.5}\text{Cr}_6$ [47] приводит к образованию структуры, которая состоит из решетки Тейлора, доменных границ и микрополос. Предел текучести повышается за счет упрочнения кристаллической решетки внедренным в

межузельное пространство углеродом. В системе C-Co-Cr-Fe-Mn-Ni, установлено, что упрочняющий эффект от добавления углерода можно отнести к твердорастворному упрочнению ГЦК-фазы углеродом и карбидами [48]. В этой же системе авторы работы [49] увеличение деформационного упрочнения и прочности связывают с усилением деформационного двойникования.

В работе [50] при увеличении содержания бора в сплаве AlFeCoNiB_x от $x = 0$ до $x = 0,2$ предел текучести на разрыв увеличивается с 805 МПа до 1253 МПа, временное сопротивление на разрыв увеличивается с 850 МПа до 2293 МПа и относительное удлинение - с 7 до 27 %. Повышение предела текучести происходит за счет твердорастворного упрочнения и упрочнения за счет уменьшения размера зерна. При этом первый механизм упрочнения вносит больший вклад в увеличение предела текучести, чем упрочнение, происходящее за счет второго механизма, а повышение относительного удлинения происходит за счет образования эвтектической структуры ГЦК фазы.

Таким образом, основными механизмами, с помощью которых добавление тех или иных химических элементов способно влиять на механические свойства высокоэнтропийных сплавов, являются твердорастворное упрочнение (Al, Cr, Si), образование твердых σ -фаз (V, Ti, Ni, Mo, Mn, Al), фаз Лавеса (Cr, Nb, Ti) и/или изменение фазового состояния с менее твердой ГЦК кристаллической решетки на ОЦК (Al, Fe, Mo, V, W, Si).

1.3 Изготовление порошков высокоэнтропийных сплавов

В первых исследованиях, которые были посвящены изучению микроструктуры и свойств высокоэнтропийных сплавов, в качестве методов изготовления были использованы индукционная и дуговая плавка с последующим литьем [51,52]. В дальнейшем число методов увеличивалось; большинство из них используют порошки в качестве исходных материалов.

Рассмотрим технологии, посредством которых изготавливают порошки высокоэнтропийных сплавов. Наиболее широко распространенной на данный момент технологией является механическое сплавление (mechanical alloying/high-energy ball milling). На втором и третьем местах по популярности находятся технологии газовой атомизация (gas atomization) и водной атомизации (water atomization).

Механическое сплавление порошков высокоэнтропийных сплавов

Механическое сплавление – это технология обработки порошков, позволяющая получать химически и структурно однородные материалы, начиная со смесей элементарных порошков (с высокой чистотой >99,5 %). При механическом сплавлении частицы порошка захватываются между размольными телами и подвергаются процессу деформации и/или разрушения, а конечная химическая однородность зависит от механического поведения исходных компонентов порошка. Этот процесс может производиться в планетарных мельницах, в которых имеются 3 или 4 барабана, вращающиеся вокруг центральной и одновременно вокруг собственных осей в противоположном направлении (подобно движению планет вокруг Солнца) (Рисунок 1.1, (а)). Частицы измельчаемого материала претерпевают множество соударений с размольными телами (шарами) и стенками барабана (Рисунок 1.1, (б)) [53]. Во избежание соединения и холодной сварки частиц порошков могут быть использованы такие вещества, как этанол, толуол, метанол, бензол, гептан и другие [54,55]. В качестве контролируемых параметров в данном методе выступают: время смешивания, скорость вращения планетарного диска, тип и размер размольных тел, тип вещества, предотвращающего склеивание частиц, а также защитный газ.

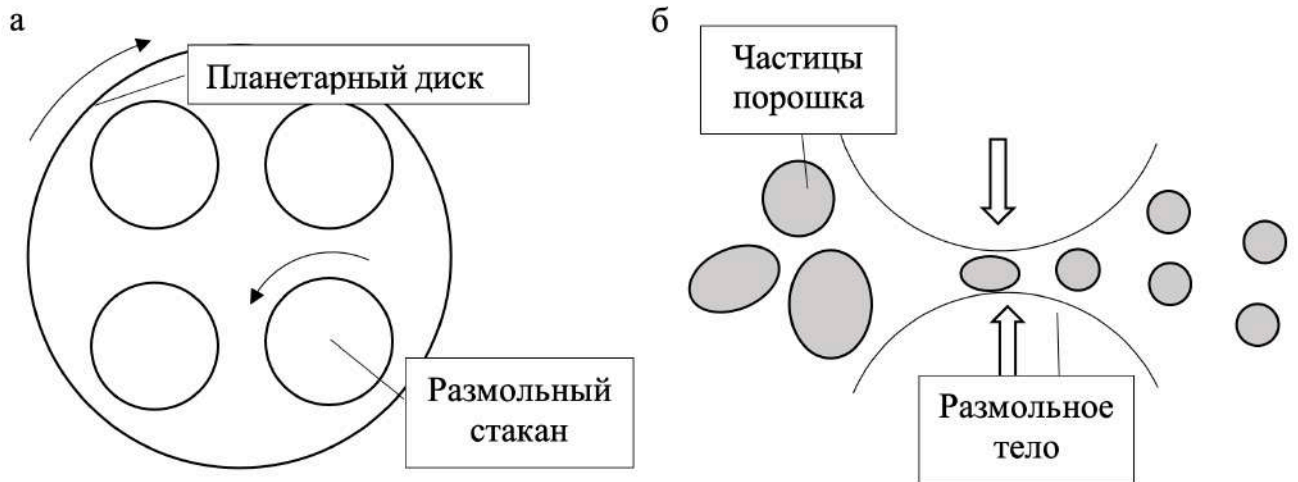


Рисунок 1.1 – (а) Схема устройства планетарной мельницы; (б) процесс механического сплавления порошков (стрелками показано направление движения мельящих тел) [53]

В работе [54] было изучено влияние времени механического сплавления на размер частиц и деформацию кристаллической решетки порошка эквиатомного высокоэнтропийного сплава AlCoCrFeNi. Установлено, что при 5-часовом механическом сплавлении размер кристаллитов составляет 19 нм, а деформация – 0,56 %. С каждым увеличением времени механического сплавления на 5 часов происходит уменьшение размера зерен на 2–3 нм и достигает наименьшего значения при 30 ч. Деформация при этом увеличивается линейно и достигает максимума в 1,2 % при 30 ч.

Преимущества: данный метод позволяет обеспечить высокую однородность состава сплава.

Недостатки: необходимость использования агента, предотвращающего склеивание частиц порошка, однако загрязняющего состав порошка. Возможные потери материала, связанные с трением.

Газовая атомизация порошков высокоэнтропийных сплавов

Технология газовой атомизации заключается в расплавлении порошков чистых веществ и последующем пропускании через жидкий металл охлаждающей газовой среды под высоким давлением (рисунок 1.2) [56]. В качестве газа обычно используется аргон. Для обеспечения более гладкого процесса атомизации может

быть использован подогрев сопла до 700 °С, как это было проведено в работе [57], в которой порошок эквиатомного высокоэнтропийного сплава AlCoCrFeNi был изготовлен. Размеры полученных частиц варьировались в диапазоне 10–250 мкм.

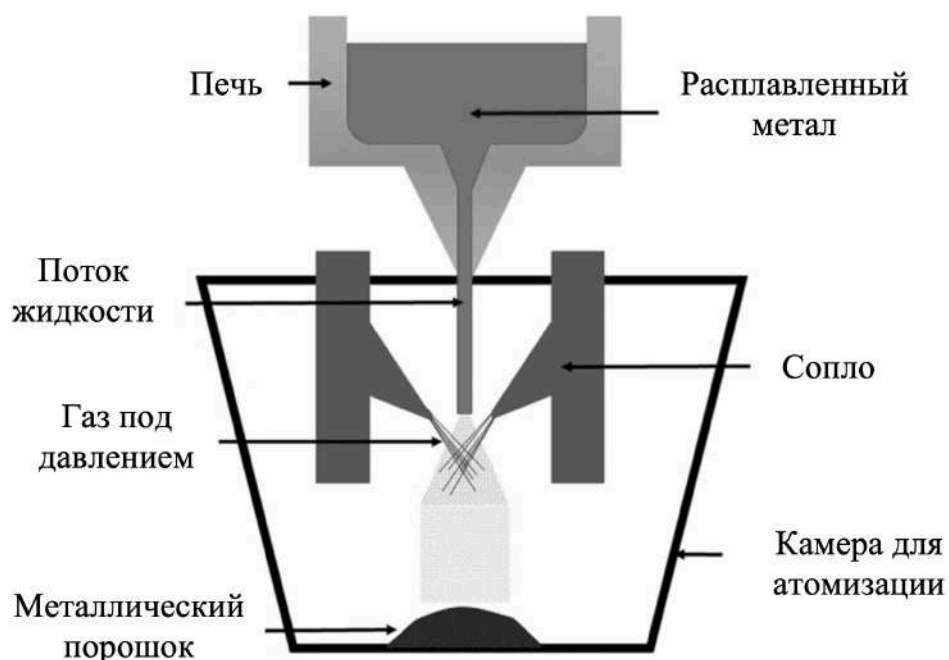


Рисунок 1.2 – Схема устройства процесса газовой атомизации [56]

Преимущества: позволяет получать частицы порошков сферической формы с гладкой поверхностью. Это в свою очередь обеспечивает лучшую плотность и сыпучесть порошкам.

Недостатки: частицы имеют разные размеры, которые могут отличаться на 200 мкм.

Получение порошков высокоэнтропийных сплавов с помощью водной атомизации

Форма частиц порошков, изготовленных методом водной атомизации, значительно отличаются от формы частиц, полученных путем газовой атомизации. Изменения в морфологии порошка могут быть связаны с тем, что теплопроводность газовой охлаждающей среды меньше по сравнению с теплопроводностью жидкости. Благодаря этому, порошки, полученные распылением в струе газа, охлаждаются медленнее, что дает большее время для уменьшения размеров частиц и придает им сферическую форму, а частицы

порошков, полученные в жидкой среде, имеют неправильную форму и большие размеры. Так, при водной атомизации под давлением 30 бар из расплава, состоящего из Co, Cr, Fe, Mn и Ni, были получены порошки с размером агломерированных частиц в диапазоне 150-200 мкм [58].

Преимущества: размеры частиц варьируются в меньшем диапазоне, чем при газовой атомизации (50 мкм).

Недостатки: частицы имеют неправильную форму.

1.4 Методы порошковой металлургии, применяемые для создания ВЭС

В результате анализа методов порошковой металлургии, применяемых для создания ВЭС, было установлено, что наиболее часто используемыми методами являются технологии, относящиеся к горячему прессованию: искровое плазменное спекание, горячее прессование, осуществляемое непрямым нагревом сопротивлением и горячее изостатическое прессование. Жидкофазное спекание, СВС синтез и холодное прессование являются менее распространенными для получения ВЭС.

Искровое плазменное спекание

Процесс искрового плазменного спекания представляет собой метод спекания, во время которого одновременно прикладывается внешнее давление и электрическое поле для усиления уплотнения порошковой смеси. При этом процессе постоянный ток пропускается через проводящую матрицу и через образец, создавая электрическое поле в процессе спекания. Спекание происходит за счет того, что порошки нагреваются как снаружи, так и изнутри [59].

В работе [60] эквиатомный высокоэнтропийный сплав AlCoCrFeNi был изготовлен с помощью искрового плазменного спекания. Порошковая смесь, предварительно подготовленная в миксере в течение 5 часов засыпалась в графитовую матрицу и нагревалась от комнатной температуры до 1200 °C со скоростью нагрева 50 °C/мин. Затем было произведено спекание при этой

температуре в течение 20 мин под давлением 30 МПа с последующим охлаждением в печи. Было обнаружено, что полученный материал состоит из ГЦК-фазы и дулексной ОЦК-структуры, состоящей из неупорядоченной и упорядоченной ОЦК-фаз. Полученный ВЭС продемонстрировал отличные механические свойства в результате сочетания ОЦК и ГЦК фаз.

Преимущества: нагрев осуществляется, как снаружи, так и изнутри порошков, что увеличивает экономическую эффективность, так как это уменьшает температуру спекания и сокращает время на ее поддержание.

Недостатки: порошки должны проводить электрический ток.

Горячее прессование

Процесс горячего прессования может проводиться в вакууме или контролируемой газовой атмосфере. Заготовленный порошок погружается в камеру, которая нагревается графитовыми нагревательными элементами, и получает тепло от нее конвекцией. Этот метод является более простым, по сравнению с искровым плазменным спеканием, позволяет обеспечить высокую температуру нагрева и не зависит от проводимости порошковой формы. Благодаря однородности распределения температуры в пресс-форме могут быть получены большие образцы диаметром до 150 мм [61].

Как было показано в работе [62], увеличение температуры горячего прессования оказывает влияние на фазовый состав, изменяя при этом параметр решетки и химический состав высокоэнтропийного сплава $\text{Al}_2\text{NbTi}_3\text{V}_2\text{Zr}$. Фазовый состав матрицы при увеличении температуры спекания изменяется с простой кубической решетки на ОЦК кристаллическую решетку. При этом была обнаружена корреляция между содержанием Zr и параметром решетки фазы матрицы, поскольку Zr имеет наибольший радиус среди атомов других элементов. Содержание Zr и параметр решетки первоначально увеличивались, а затем уменьшались при температурах спекания 1200-1350°C [62].

Преимущества: простой метод, который позволяет спекать порошки вне зависимости от их электрической проводимости.

Недостатки: низкая энергетическая и экономическая эффективность, так как этот метод требует большое количество времени на нагрев камеры.

Горячее изостатическое прессование

Отличительной особенностью горячего изостатического прессования (hot isostatic pressing) является то, что процесс спекания происходит при постоянном давлении. В отличие от горячего прессования, давление воздействует равномерно во всех направлениях (Рисунок 1.3). Главным преимуществом этого метода является большое разнообразие форм образцов, которые могут быть подвержены компактированию. Процесс спекания одновременно уплотняет и связывает порошки или пористые тела. Этот процесс может улучшить механические свойства и обрабатываемость материала [61].

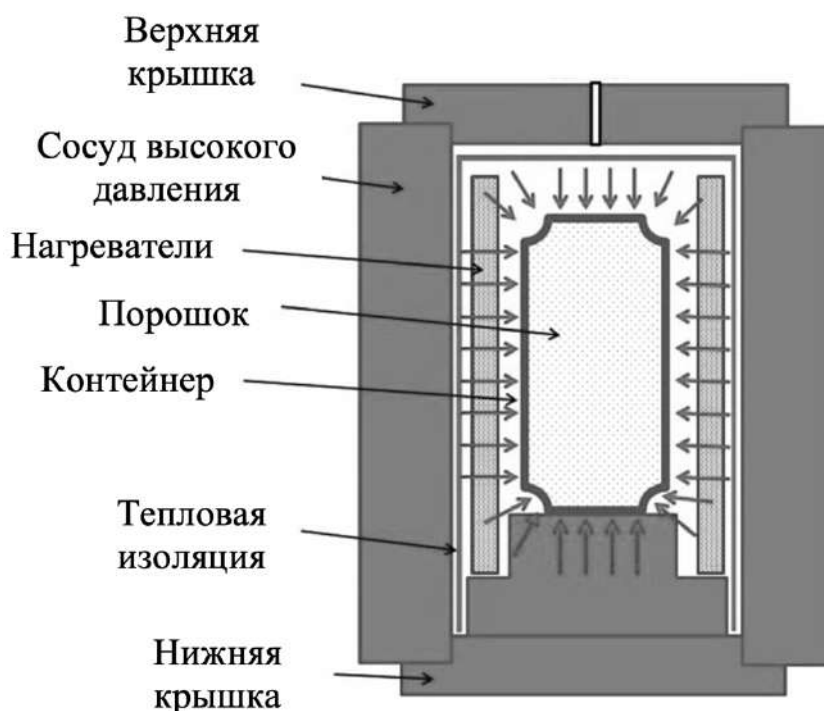


Рисунок 1.3 – Схема процесса горячего изостатического прессования [63]

В работе [64] горячее изостатическое прессование было применено к образцам высокоэнтропийного сплава $Al_xCoCrFeNi$, полученным с помощью прямого лазерного осаждения. Было установлено, что обработанный горячим изостатическим прессованием сплав $Al_{0.6}CoCrFeNi$ показал значительно измененную микроструктуру с укрупненными глобулярными зёрнами ГЦК и

ОЦК фаз с различными размерами, и морфологией. Исходные и обработанные образцы продемонстрировали сходное механическое поведение при сжатии, однако при растяжении обработанный образец показывал хрупкое разрушение. Предполагается, что снижение пластичности при растяжении сплава $Al_{0.6}$ после горячего изостатического прессования связано с образованием крупных включений В2 фазы на межфазных границах и границах зерен.

Преимущества: прессование происходит во всех направлениях одновременно, что позволяет использовать большое количество разных форм образцов.

Недостатки: технология ограничена своей сложностью, высокой стоимостью оборудования. Самое высокое рабочее давление составляет 200 МПа.

Жидкофазное спекание

Процесс жидкофазного спекания начинается со смешивания частиц порошков, имеющих разный диапазон температуры плавления. При нагревании частицы порошка одного типа остаются в твердом состоянии, в то время как частицы другого порошка образуют жидкую фазу. Это приводит к перестроению частиц, оставшихся в твердой фазе, изменению их формы и последующему уплотнению. Диффузия твердых частиц в жидкости приводит также к удалению пор (Рисунок 1.4).

В работе [65] данный метод был применен для формирования композиционного материала, наполнителем которого являлись частицы вольфрама, а матрицей – высокоэнтропийный сплав $Al_{0.5}Cr_{0.9}FeNi_{2.5}V_{0.2}$. Процесс жидкофазного спекания проходил в атмосфере H_2 при температуре 1500 °С на протяжении 0, 30, 60, 90 и 120 минут, соответственно.

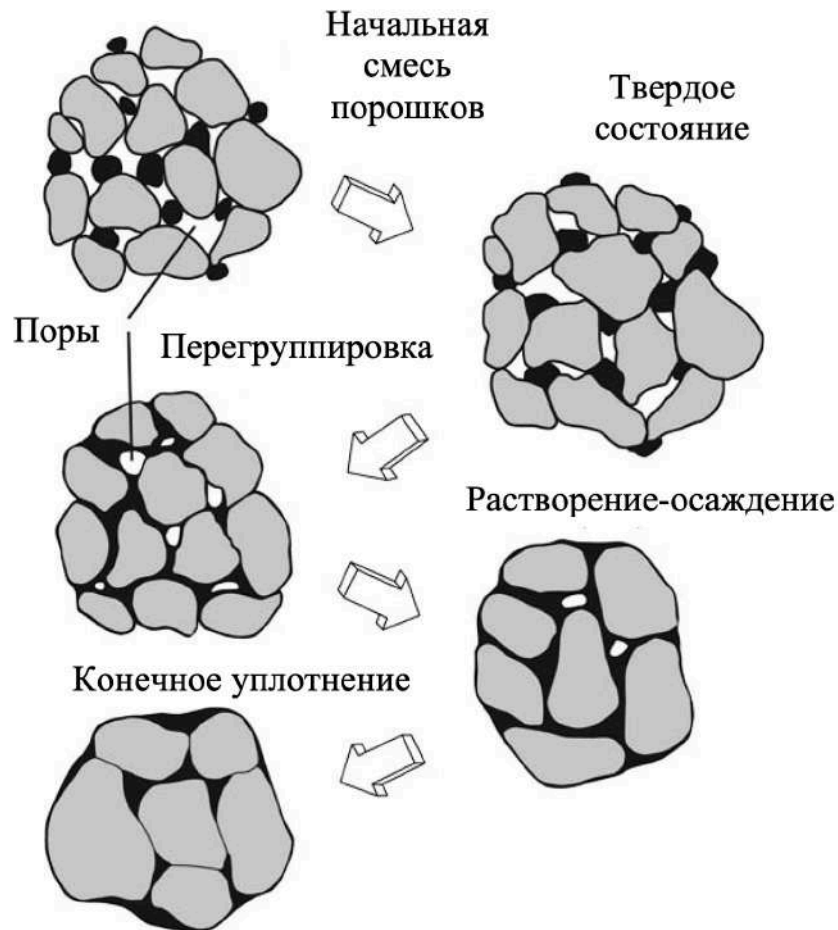


Рисунок 1.4 – Схема изменения микроструктуры при жидкофазном спекании [66]

Полученный в результате жидкофазного спекания композитный материал имеет мелкозернистую структуру с размером зерен вольфрама 9,7 мкм и плотностью 16,1 г/см³, предполагающей растворение 4 % вольфрама. Эти результаты открывают новую возможность для получения мелкозернистых вольфрамовых сплавов, благодаря использованию ВЭС в качестве матрицы.

Преимущества: метод позволяет получать композиционные материалы сложного состава.

Недостатки: высокая искаженность кристаллической решетки, ухудшение механических свойств из-за затвердевания хрупких фаз вдоль границ зерен и/или роста зерен при спекании, ограничение конечной детали для высокотемпературных применений.

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез

Основной принцип самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (Self-Propagating High-Temperature Synthesis) заключается в развитии экзотермической реакции (например, окислительно-восстановительной, окислительной, термической) в порошковой заготовке, инициируемой внешним тепловым потоком (Рисунок 1.5). Температура воспламенения (600-900 °С) инициирует реакцию горения, которая мгновенно повышает температуру до 2000-3500 °С в течение нескольких секунд, обеспечивая самораспространяющийся синтез всей детали, в результате чего получается спеченный материал [67].

Как было показано в работе [68], самораспространяющийся высокотемпературный синтез позволил сформировать высокоэнтропийный сплав системы Ni–Cr–Co–Fe–Mn–Al_x с композиционной структурой и наноразмерными дисперсными включениями. Данные по интегральному химическому составу позволяют сделать вывод, что композиционная структура сплава NiCrCoFeMnAl_{1.6} образована из NiAl, а многочисленные округлые наноразмерные включения, имеющие размеры 100–150 нм, состоят из твердого раствора на основе полиметаллического расплава Cr–Fe–Co–Mn.

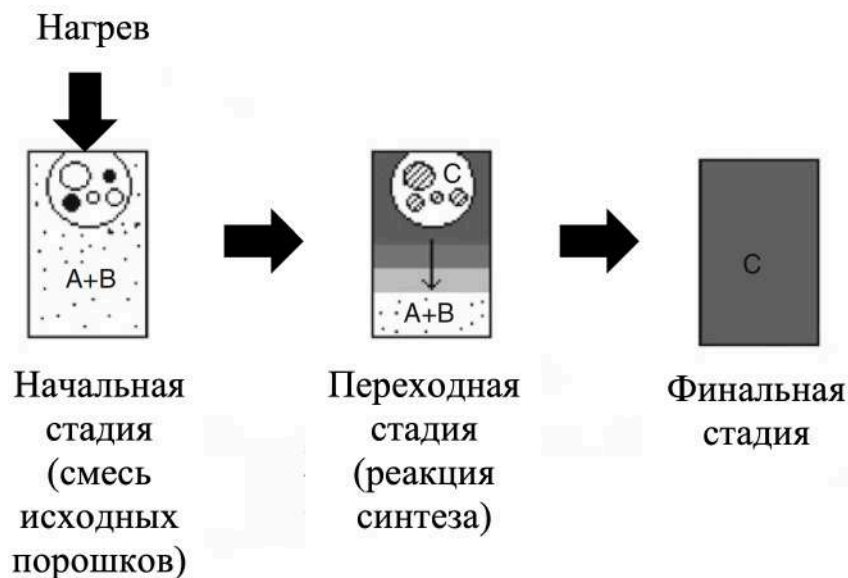


Рисунок 1.5 – Схема процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [67]

Преимущества: простой процесс, низкие энергозатраты, высокое качество продукции (т. е. химическая чистота), одновременное формирование и уплотнение материала, а также большой диапазон достижимых микроструктур [67].

Недостатки: реакцию СВС очень трудно контролировать, так как её инициация и завершение происходят в течение очень короткого промежутка времени. Кинетика реакции зависит от нескольких параметров процесса, и небольшое отклонение параметров может изменить кинетику, приводя к присутствию непрореагировавших фаз в продукте, что ухудшает свойства. Продукт, полученный методом СВС, может иметь метастабильные фазы, что также нежелательно [69].

Холодное прессование

Холодное прессование – это процесс, который заключается в прессовании порошковых частиц при комнатной температуре (Рисунок 1.6). С помощью холодного прессования при нагрузке 310 МПа в работе [70] были получены заготовки из высокоэнтропийного сплава и достигнута относительная плотность более 91 %.

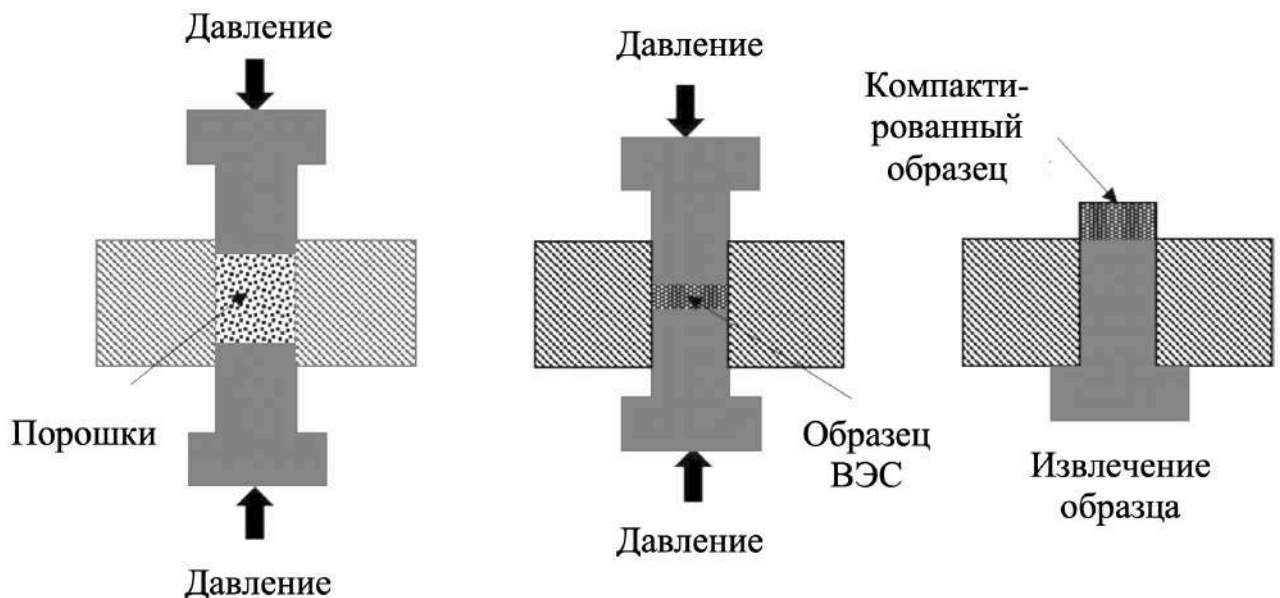


Рисунок 1.6 – Схема процесса холодного прессования [56]

Преимущества данного метода заключается его простота и экономность.

Недостатком метода является то, что он производит неоднородное уплотнение.

1.5 Технологии литья, применяемые для создания высокоэнтропийных сплавов

Другой группой технологий, с помощью которых могут быть получены высокоэнтропийные сплавы являются литьевые технологии. Наиболее часто используемая из них - вакуумная дуговая плавка. Затем идут вакуумная индукционная плавка и направленное затвердевание, которые одинаково часто встречаются в современных публикациях, в качестве методов для получения ВЭС.

Вакуумная дуговая плавка

При вакуумно-дуговой плавке используется электрическая дуговая печь и механический насос, который позволяет полностью выкачать воздух и достичь давления $6 \cdot 10^{-2}$ Па. При получении высокоэнтропийных сплавов этим методом исходные порошки обычно переплавляют не менее пяти раз с целью достижения однородности химического состава [50]. Скорость охлаждения при вакуумно-дуговой плавке составляет 10-100 °/С, что может приводить к расслоению однородного вещества на различные фазы (спинодальный распад) и образованию текстуры кристаллизации. Так, двухфазный (ОЦК+ГЦК) сплав $Al_{0,7}CoCrFeNi$, полученный с помощью данного метода показал распад ОЦК фазы на упорядоченную и неупорядоченную ОЦК фазы [50].

Преимущества: метод вакуумной дуговой плавки является простым и позволяет получать образцы, свободные от примесей различных газов.

Недостатки: испарение легкоплавких элементов в процессе плавления. Образование гетерогенной структуры, которая образуется в связи с низкой скоростью кристаллизации.

Вакуумная индукционная плавка

В качестве источника энергии в вакуумной индукционной плавке выступает электромагнитное поле, создающее вихревые токи в материале заготовки, что приводит к его плавлению. В работе [71] индукционная плавка была проведена при уровне вакуума $5 \cdot 10^{-3}$ Па для получения матричного композита из высокоэнтропийного сплава. Индуцированный ток первоначально устанавливался равным 600 А и уменьшался до 300 А перед перемешиванием. Затем расплавленный металл заливался в медный тигель с водяным охлаждением и охлаждался до комнатной температуры. Было установлено, что матричные композиты из высокоэнтропийных сплавов NbC/FeCrNiCu состоят из мелких частиц NbC, встроенных в матрицу ГЦК. Медь сегрегируется на границах зерен. Частицы NbC имеют прямоугольную морфологию со средним размером 1,6 мкм в композитах (NbC)₅.

Преимущества: метод вакуумной индукционной плавки является простым и позволяет получать образцы, свободные от примесей различных газов. Создаваемый при плавлении вакуум защищает материал от окисления.

Недостатки: загрязнение слитка углеродом из графитного тигля. Возможна потеря элементов в результате испарения.

Направленное затвердевание

Изготовление отливок методом направленного затвердевания (directional solidification) основано на перемещении керамической формы, заполненной расплавленным металлом, с определенной скоростью из зоны нагрева в зону охлаждения. Таким образом, может быть достигнуто как положительное значение температурного градиента, так и движение непрерывного фронта затвердевания по высоте отливки. Положительный температурный градиент в отливке может быть получен различными методами. Все доступные из них основаны на управлении тепловым потоком в отливке. Прямой поток тепла достигается за счет применения интенсивного охлаждения пресс-формы, расположенной ниже зоны нагрева (Рисунок 1.7) [72].

С помощью направленного затвердевания был получен высокоэнтропийный сплав $\text{FeCoCrNiCuTi}_{0.8}$ при различных скоростях перемещения формы (50 мкм/с, 100 мкм/с, 500 мкм/с) [73]. Результаты показали, что микроструктура была дендритной при всех скоростях перемещения.

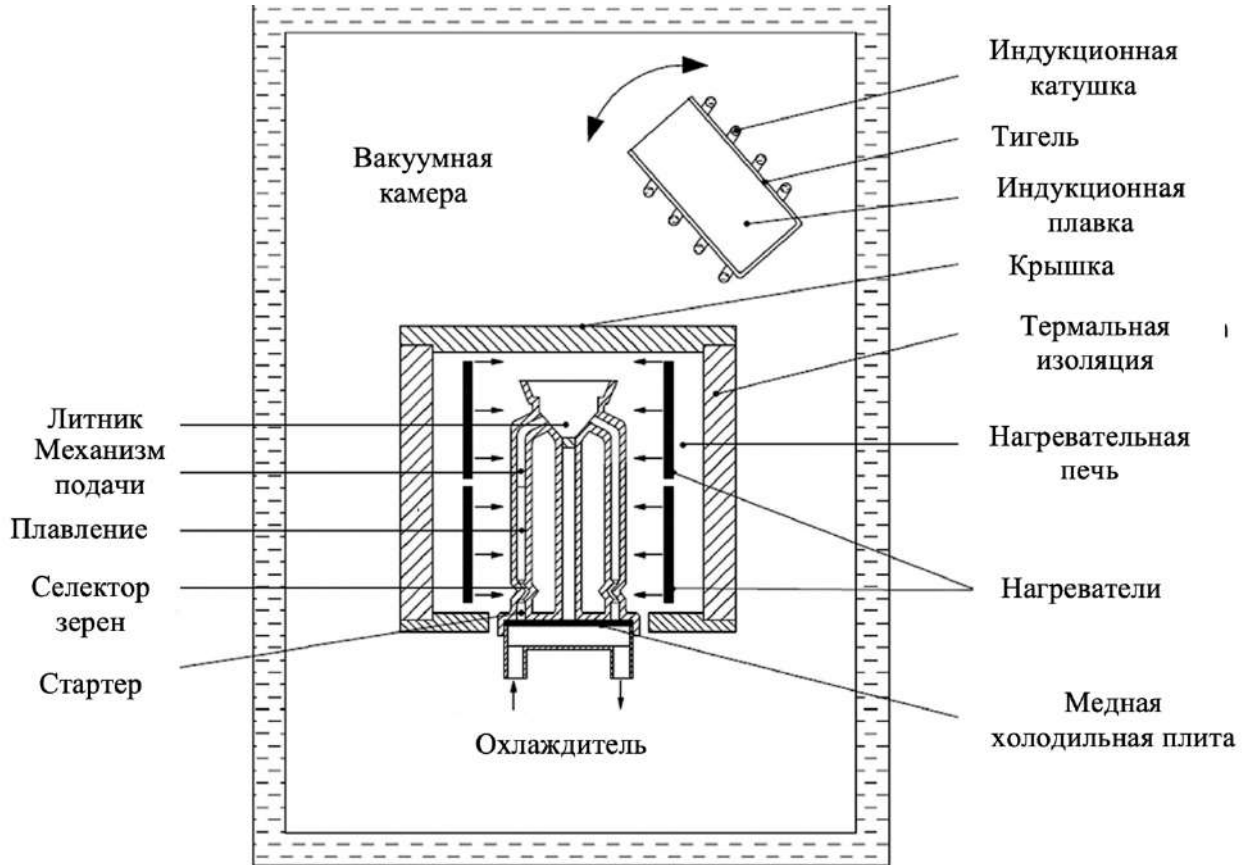


Рисунок 1.7 – Схема процесса направленного затвердевания [72]

По мере увеличения скорости извлечения ориентация дендритов становится однороднее. Кроме того, накопление элементов Cr и Ti на границе раздела твердой и жидкой фаз вызывает образование дендритов. Путем измерения первичного расстояния между дендритами (λ_1) и вторичного расстояния между дендритами (λ_2) был сделан вывод о том, что структура дендритов явно улучшается с увеличением скорости извлечения до 500 мкм/с. Максимальная прочность на сжатие достигала 1449,8 МПа, а максимальная твердость 520 НВ. Причем пластическая деформация сплава без направленного затвердевания составила 2,11%, а пластическая деформация при направленном затвердевании 12,57% при 500 мкм/с. Доказано, что технология направленного затвердевания

позволяет эффективно улучшить механические свойства высокоэнтропийного сплава $\text{CoCrCuFeNiTi}_{0.8}$.

Преимущества: большое разнообразие возможных микроструктур и морфологий, которые могут быть получены при изменении значений скорости роста и скорости охлаждения. Возможность формирования монокристаллов.

Недостатки: ограничения по размеру производимых заготовок.

Левитационная индукционная плавка

Типичное устройство установки для левитационной индукционной плавки состоит из полой металлической катушки с несколькими витками. Между обратным витком обмотки в верхней части и охлаждаемыми водой левитационными катушками находится зона низкой магнитной индукции. Высокочастотный переменный ток протекает через катушку для создания переменного магнитного поля. Это магнитное поле индуцирует вихревые токи в образце, которые рассеивают энергию и создают силы Лоренца, поддерживающие образец в состоянии левитации [74].

С помощью левитационной индукционной плавки в атмосфере аргона был получен высокоэнтропийный сплав $\text{HfMo}_{0.5}\text{NbTiV}_{0.5}\text{Si}_x$ [75]. Было показано, что матрица $\text{HfMo}_{0.5}\text{NbTiV}_{0.5}$ состоит в основном из ОЦК-фазы. После добавления элемента Si внутри сплава образуется многокомпонентный силицид $(\text{Hf, Nb, Ti})_5\text{Si}_3$. При концентрации Si составляло 6,9 ат. %, сплав имел доэвтектическую микроструктуру. С увеличением концентрации Si микроструктура силицида претерпевала эволюцию от доэвтектической структуры к эвтектической, а затем к гиперэвтектической.

Преимущества: по сравнению с дуговой плавкой одним из преимуществ индукционной левитационной плавки является возможность получения образцов большего размера. Вес слитка может достигать более 1 кг [76].

Недостатки: основным недостатком индукционной левитационной плавки является то, что она дает высокий уровень брака отливок из-за низкого перегрева

сплава. Для преодоления этой проблемы необходим перегрев формы, однако это увеличивает загрязнение и затраты энергии.

1.6 Технологии нанесения покрытий из ВЭС

Наряду с получением объемных высокоэнтропийных сплавов, в настоящее время широко исследуется вопрос о нанесении покрытий из ВЭС. Лазерная наплавка и магнетронное распыление являются наиболее распространенными методами, применяемыми для решения этого вопроса.

Лазерная наплавка

Лазерная наплавка (laser cladding) используется для получения относительно толстого, обычно от 50 мкм до 2 мм, и однородного покрытия на подложку. Процесс осуществляется с помощью мощного лазерного луча, расплавляющего поверхность подложки с одновременной подачей порошкообразных материалов в ванну расплава [77].

В работе [78] методом лазерной наплавки были получены покрытия из высокоэнтропийных сплавов $\text{FeNiCoCrTi}_{0,5}\text{Nb}_x$ ($x=0,25; 0,50; 0,75; 1,00$) на подложке из стали 45. Показано, что покрытия имеют следующие фазы: ОЦК, ГЦК и фазу Лавеса, содержание которой увеличивается с увеличением содержания Nb в покрытии. Твердость покрытий $\text{FeNiCoCrTi}_{0,5}\text{Nb}_x$ в 2,9 раза превышает твердость подложки.

Преимущества: уменьшение (или устранение) пористости и трещин по сравнению с плазменным напылением; уменьшение зоны термического воздействия и снижение затрат на последующую механическую обработку по сравнению с плазменным напылением.

Недостатки: высокая стоимость оборудования.

Магнетронное распыление

При магнетронном распылении (magnetron sputtering) высокое электрическое поле, возникающее от потенциала катода, ускоряет вторичные

электроны в направлении, нормальном к поверхности мишени (Рисунок 1.8, (а)). Конфигурация магнитного поля обычно проектируется таким образом, чтобы силовые линии были параллельны поверхности мишени, что действует на вторичные электроны [79]. Таким образом, электроны вынуждены двигаться по циклоидальным дрейфовым орбитам параллельно поверхности мишени, что приводит к дополнительной ионизации атомов распыляемого газа и более высоким общим токам плазмы (Рисунок 1.8, (б)). Ионы, образующиеся в области дрейфа, имеют высокую вероятность попадания на катод, находящийся рядом. Это приводит к еще большему производству вторичных электронов и в итоге к чрезвычайно плотной плазме. Благодаря магнитному полю, которое генерируется от катода, ионизированные атомы воздействуют на мишень, которая в свою очередь высвобождает частицы для покрытия подложки.

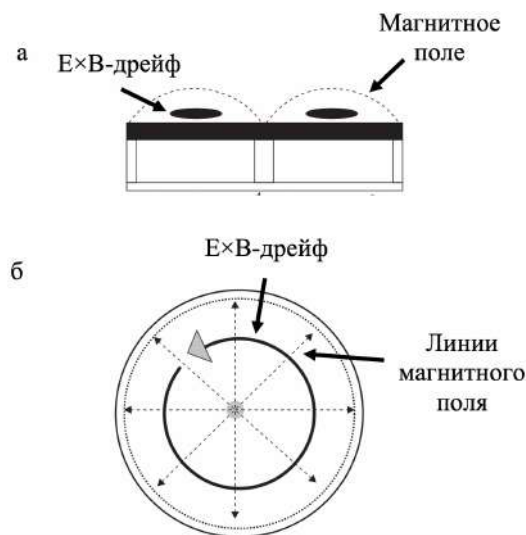


Рисунок 1.8 – (а) конфигурация магнитного поля плоского магнетрона (вид сбоку). (б) конфигурация магнитного поля плоского магнетрона (вид сверху), показывающая орбитальный путь дрейфа $E \times B$ вторичных электронов в плазме

[80]

В работе [121] эквимоллярный сплав CrMnFeCoNi был нанесен методом магнетронного распыления, чтобы понять механизмы образования фаз. Было установлено, что ни одна из пленок в исследовании не образовывала однофазной структуры. Вместо этого они показали различное количество ГЦК, ОЦК и σ -фазы,

а также MnNi фазы и фазы χ . Это контрастирует с объемным синтезом, при котором образуется однофазная ГЦК кристаллическая решетка. При магнетронном распылении синтез происходит ниже температуры стабильности однофазного твердого раствора, и возможна более быстрая диффузия, что приводит к образованию равновесных фаз при осаждении.

Преимущества: высокая скорость осаждения, малое повышение температуры подложки при осаждении, пленки обладают высокой чистотой. Процесс распыления имеет хорошую повторяемость, и пленка с равномерной толщиной может быть получена на подложке большой площади.

Недостатки: плазменные неустойчивости. Низкий коэффициент использования мишени, обусловленный круговым магнитным полем, создаваемым при магнетронным распылении.

Импульсное лазерное осаждение

Процесс импульсного лазерного осаждения (pulsed laser deposition) представлен на рисунке 1.9. Луч импульсного лазера фокусируется на материале мишени, находящейся в вакууме. Мишень обычно поворачивают или растягивают, чтобы избежать повторной абляции из одного и того же места на мишени. Выброшенный поток плазмы ударяется об интересующую подложку, и происходит осаждение пленки. Рост и качество получаемой пленки, как правило, зависят от ряда фундаментальных параметров, включая выбор подложки, температуру подложки, а также абсолютную и относительную кинетическую энергию и/или скорость поступления различных компонентов в поток плазмы. На последнее может влиять выбор длины волны возбуждения, длительность, энергия и интенсивность лазерного импульса, наличие любого фонового газа и вторичная активация плазмы в зазоре мишень-подложка [81].

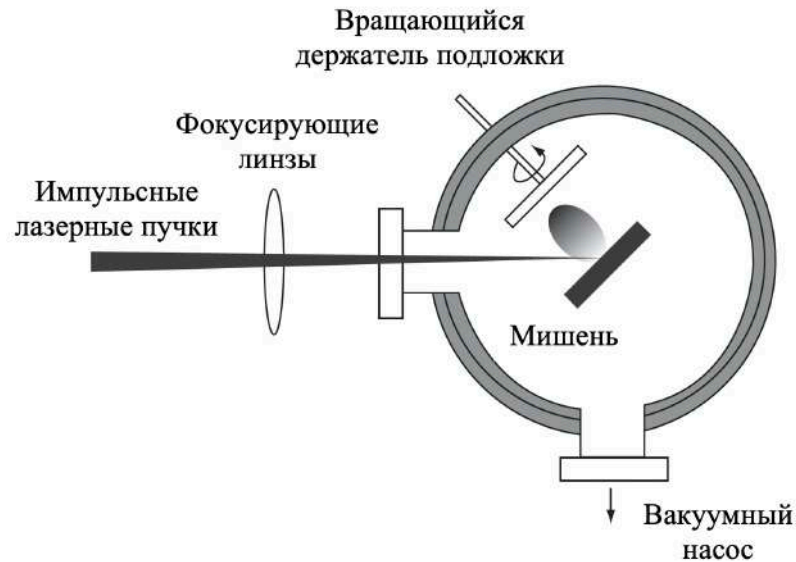


Рисунок 1.9 – Схема процесса импульсного лазерного осаждения [81]

В работе [82] тонкая пленка из высокоэнтропийного сплава $\text{CoCrFeNiAl}_{0,3}$ была нанесена на подложку из кремния с помощью импульсного лазерного осаждения. Полученное покрытие имело простую ГЦК структуру и показало высокую нанотвердость, которая составила 7,66 ГПа, что примерно в три раза выше, чем у объемных ВЭС этого же состава. Модуль упругости составил примерно 150 ГПа, что ниже, чем у объемных ВЭС. Коррозионная стойкость у полученного покрытия оказалась лучше, чем у нержавеющей стали 316L.

Преимущества: возможность нанесения очень гладких покрытий.

Недостатки: неоднородное распределение энергии в профиле лазерного луча может приводить к неоднородному энергетическому профилю и угловому распределению энергии в лазерном шлейфе.

Плазменное напыление

Плазменное напыление является частью методов термического напыления, в которых мелкодисперсные металлические и неметаллические материалы осаждаются в расплавленном или полурасплавленном состоянии на подготовленную подложку [83]. Материалы вводятся в плазму или плазменную струю, где частицы ускоряются и плавятся или частично плавятся, прежде чем они достигают подложки и затвердевают (Рисунок 1.10).

В работе [84] был выявлен механизм растрескивания при затвердевании в покрытии из высокоэнтропийного сплава CoCrFeMnNi , полученного с помощью плазменного напыления. Образованию трещин при затвердевании способствует разница в коэффициенте термического расширения покрытия и подложки.



Рисунок 1.10 – Схема процесса плазменного напыления [83]

Установлено, что напыленное покрытие имеет микропористость, что нежелательно для поверхностно-защитного покрытия. Также обнаружено, что покрытие имеют низкую адгезию с подложкой, что приводит к отслоению.

Преимущества: широкий диапазон температур, который может быть использован для нанесения покрытий на материалы. Это позволяет наносить широкий спектр тугоплавких и легкоплавких материалов.

Недостатки: процесс может быть довольно сложным из-за количества взаимодействующих параметров. Наличие трещин и отслаивание.

1.7 Технологии аддитивного производства ВЭС

В последнее время технологии аддитивного производства становятся всё более популярными в качестве методов изготовления высокоэнтропийных сплавов. Это обусловлено возможностью создания изделий со сложной геометрией путем послойного формирования, а не «вычитанием», которое обычно реализуется при традиционных технологиях производства.

Аддитивные технологии могут быть разделены по типу источника энергии, которая используется для расплавления исходного материала: лазерная энергия, энергия пучка электронов, энергия дуги и энергия плазмы. Наибольшее распространение получил метод селективного лазерного сплавления. Далее идут плазменная дуговая наплавка и прямое осаждение металла. Селективная электронно-лучевая плавка, порошковая плазменная наплавка и проволочно-дуговое аддитивное производство замыкают список методов аддитивного производства, применяемых для изготовления ВЭС в настоящее время.

Селективное лазерное сплавление

Селективное лазерное сплавление (*selective laser melting*) – это процесс, который относится к технологии синтеза материала на подложке (*laser powder bed fusion*). Заключается метод в послойном переплавлении порошка, в соответствии с заданной 3D моделью (Рисунок 1.11). Порошок связывается с предыдущим слоем локальным плавлением с помощью высокоинтенсивного лазерного луча. Основными компонентами установки для селективного лазерного сплавления являются лазерный источник, платформа, на которой строится деталь, загрузочный контейнер, в котором хранится порошок, и ролик для равномерного нанесения слоя порошка на уже затвердевший слой. После того как слой порошка положен на базовую пластину, лазерный луч выборочно сканирует слой порошка, отслеживая геометрию. Затем строительный цилиндр опускают на величину, равную толщине слоя (30–70 мкм), валик наносит следующий слой порошка и процесс продолжается.

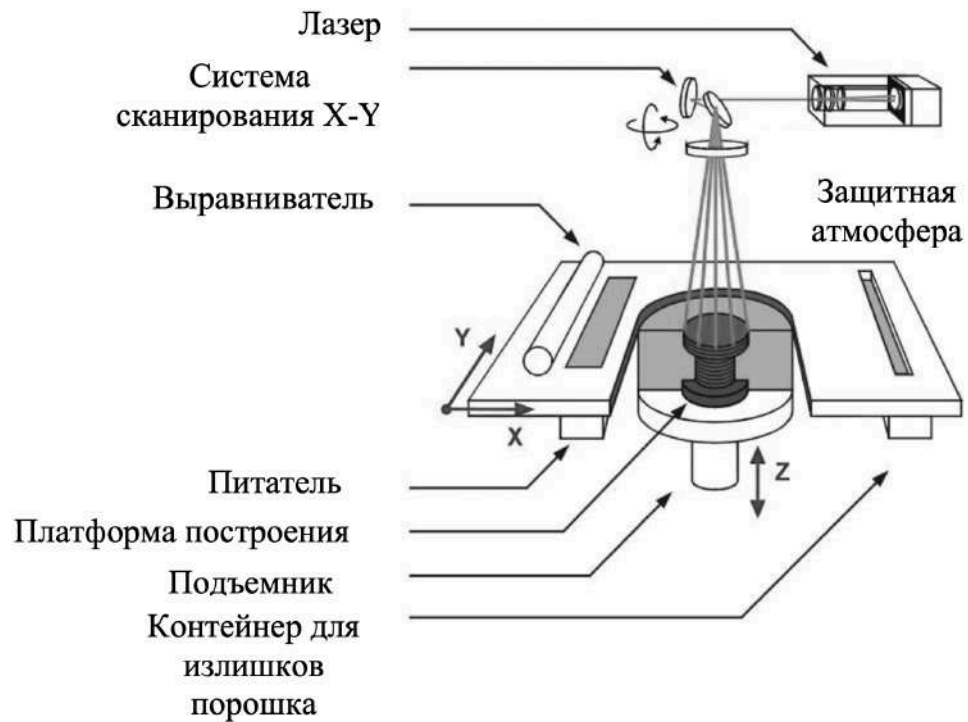


Рисунок 1.11 – Схема процесса селективного лазерного плавления [85]

В работе [86] с помощью селективного лазерного сплавления был получен эквимольный высокоэнтропийный сплав AlCoCrFeNi. Было изучено влияние объемной плотности энергии лазерного луча на плотность изготовленного изделия. Установлено, что при увеличении объемной плотности энергии, плотность изделия линейно увеличивается.

Преимущества: Высокая точность сплавления. Возможность изготовления изделий со сложной геометрией из жаропрочных материалов.

Недостатки: Пористость, наличие несплавленных частиц, ограниченный размер изделий, из-за ограничений размеров камеры. Значительные напряжения, вызванные температурным градиентом.

Прямое осаждение металла

Прямое осаждение металла с использованием мощного лазера в качестве источника энергии – это аддитивная технология производства, которая может быть использована для получения металлических компонентов с высокой эффективностью. Метод заключается в подаче порошка напрямую в сопло [87]. Высокоэнергетический лазерный луч подается вдоль оси z в центре матрицы

сопел и фокусируется линзой в непосредственной близости от заготовки. Перемещение линзы и порошковых сопел в направлении z управляет фокусным расстоянием как лазера, так и порошка. Заготовка перемещается в направлении x-y с помощью управляемой компьютером приводной системы под зоной взаимодействия луча и порошка для формирования требуемой геометрии. Слои аддитивно осаждаются, образуя трехмерную деталь (Рисунок 1.12).

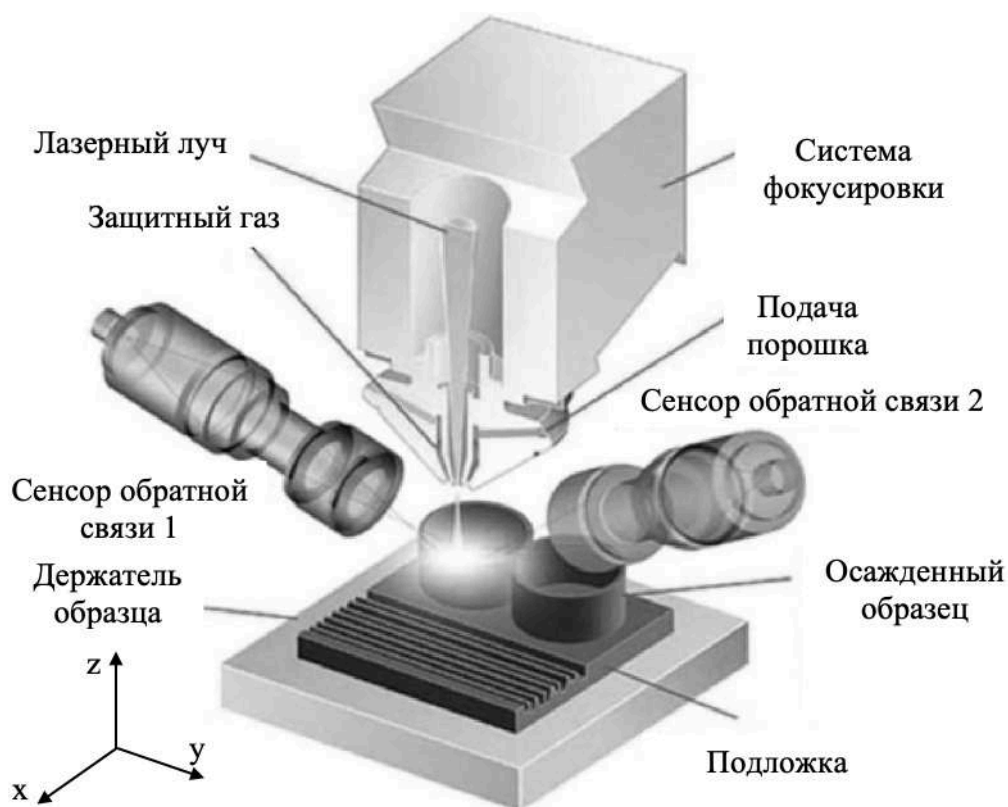


Рисунок 1.12 – Схема процесса прямого осаждения металла [87]

В работе [88] высокоэнтропийный сплав $Al_xFeCoCrNi_{2-x}$ ($x=0,3; 1$) был получен методом прямого осаждения металла. Исследованы фазовые превращения, микроструктура и твердость при различном содержании Al и Ni, как без термической обработки, так и после закалки и отжига. Установлено, что соотношение Al/Ni оказывает глубокое влияние на фазовые превращения, микроструктуру и твердость исследуемых сплавов. Параметр решетки увеличился с 0,288 нм до 0,357 нм, а микроструктура изменилась с дендритной - на равноосную и на столбчатую, при уменьшении значения соотношения Al/Ni.

Преимущества: экономия затрат на сырье за счет исключения производственных стадий, необходимых для получения предварительно легированных порошков. Пригодность для изготовления композиционно градуированных структур и материалов [87].

Недостатки: экономические затраты системы прямого осаждения металла являются более высокими по сравнению с другими типами аддитивного производства.

Селективная электронно-лучевая плавка

Селективная электронно-лучевая плавка, являющаяся разновидностью метода синтеза порошка на подложке (laser powder bed fusion), в последние годы привлекла большое внимание из-за своих уникальных характеристик, таких как высокая плотность энергии падающего электронного пучка, высокая скорость сканирования и умеренные эксплуатационные расходы. При электронно-лучевой плавке (Рисунок 1.13) используется мощный электронный пучок, управляемый электромагнитными катушками. Электронный луч нагревает весь слой порошка для каждого слоя сборки. Вся процедура происходит при высокой температуре и в вакууме.

В работе [89] с помощью селективного электронно-пучкового плавления был изготовлен эквимольный высокоэнтропийный сплав AlCoCrFeNi. Полученные результаты сравнивались с результатами того же сплава, полученного литьем. Оба сплава преимущественно состояли из тонкой модулированной структуры фазы B2/ОЦК.

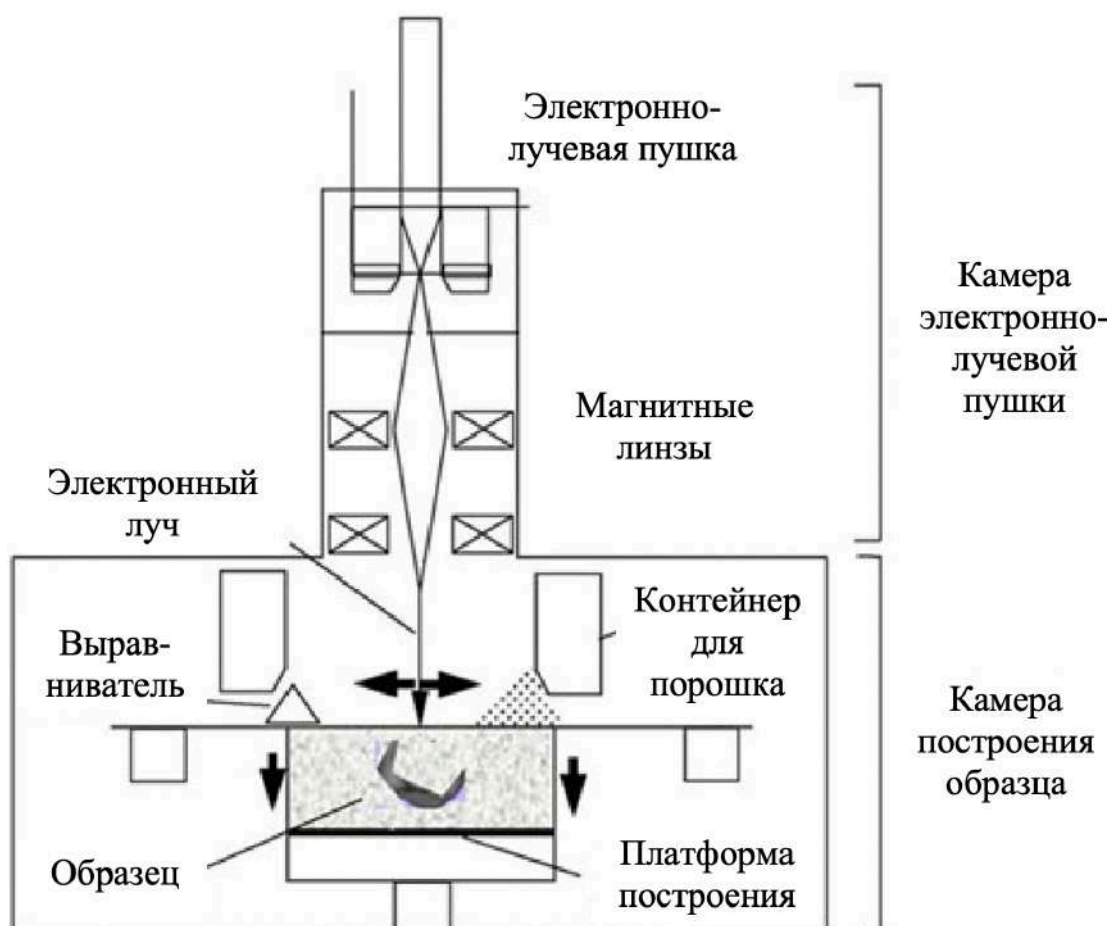


Рисунок 1.13 – Схема процесса селективного электронно-пучкового плавления [130]

Хотя верхняя часть образца ВЭС имела микроструктуры, сходные с микроструктурами литого образца, в нижней части наблюдалось огрубение модулированной структуры. Фаза ГЦК осаждалась на границах зерен В2/ОЦК образцов. Доля фазы ГЦК в нижней части была значительно выше, чем в верхней. Предварительный нагрев при температуре 950 °С во время изготовления привел к образованию фазы ГЦК.

Преимущества: большая геометрическая свобода. Минимум отходов материала. Гибкий процесс без затрат на оснастку и настройку. Повышенная температура процесса сводит к минимуму остаточные напряжения. Вакуумная среда устраняет такие примеси, как оксиды.

Недостатки: коммерчески доступные материалы ограничены.

Проволочно-дуговое аддитивное производство

Проволочно-дуговое аддитивное производство – это технология, которая использует проволоку в качестве исходного материала для построения деталей, а электрическую дугу в качестве источника энергии (Рисунок 1.14). Проволочно-дуговое аддитивное производство имеет свои уникальные преимущества, но до настоящего времени не использовалось для изготовления ВЭС из-за того, что производство проволоки требует таких процессов, как выплавка сырого металла и последующее волочение, стоимость высока и занимает много времени. В работе [18] был разработан комбинированный кабельный провод, который дает возможный способ изготовления ВЭС с помощью этого метода.

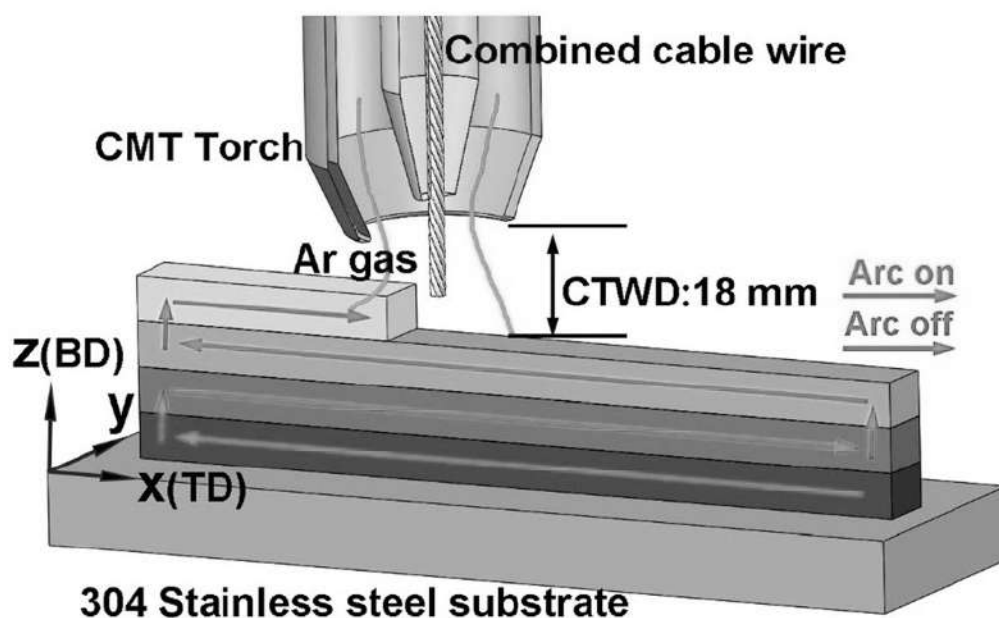


Рисунок 1.14 – Схема процесса проволочно-дугового аддитивного производства для получения высокоэнтропийного сплава системы Al-Co-Cr-Fe-Ni [90]

Было установлено, что по сравнению с литыми образцами, изготовленные методом проволочно-дугового аддитивного производства образцы обладают более высокими пределом прочности на сжатие и удлинением, однако меньшей микротвердостью.

Преимущества: Возможность изготовления больших образцов, по сравнению с другими методами аддитивного производства. Высокая скорость

осаждения. Низкая стоимость исходного сырья (проволоки), по сравнению с порошком.

Недостатки: высокие напряжения, вызываемые температурным градиентом. Высокая шероховатость поверхности. Наличие пор.

1.8 Методы поверхностной обработки высокоэнтропийных сплавов

Некоторые дефекты, такие как поры, шероховатость и неоднородность микроструктуры, возникают в ВЭС в процессе производства. Для устранения этих дефектов модификация поверхности была признана эффективным способом радикальной оптимизации микроструктуры и значительного улучшения общих характеристик [91].

Обработка поверхности с помощью традиционных методов

В работе [92] был проведен обзор различных традиционных методов поверхностной обработки материалов и их влияние на высокоэнтропийный сплав CoCrFeMnNi, полученный методом селективного лазерного сплавления. Были использованы следующие виды обработки: электролитическое полирование, электроэрозионная обработка, фрезерование, шлифование, механическая полировка с использованием абразивов, а также комбинирование этих методов. Результаты продемонстрировали, что шлифование приводит к сглаживанию поверхности и увеличению микротвердости, однако оставляет следы от воздействия инструмента и остаточные напряжения, которые возникают вследствие деформации микроструктуры. Механическая полировка с использованием абразивов способствовала созданию сверхгладкой поверхности без подповерхностных повреждений. Электроэрозионная обработка вызвала оплавление поверхности, что привело к увеличению остаточных напряжений и микротвердости. Применение электролитического полирования совместно с другими методами сглаживало поверхность, удаляя остаточные напряжения и повреждения, полученные при предыдущей обработке. Однако использование

электролитического полирования отдельно от других методов не приводило к микрометровому уровню поверхностной шероховатости.

Преимущества: относительно низкая стоимость.

Недостатки: небольшая толщина обработанной поверхности, а также незначительное улучшение свойств материала.

Ультразвуковая модификация поверхности

Ультразвуковая модификация поверхности (ultrasonic nanocrystal surface modification) – является одним из методов холоднойковки, который индуцирует интенсивную пластическую деформацию с помощью низкочастотных ультразвуковых вибраций, наложенных на статическую нагрузку, которая ударяет поверхность подложки до миллионов раз в секунду [93]. Метод работает по принципу преобразования гармонической осцилляции в ударную энергию на поверхности, нанесенной с ультразвуковой частотой.

Измельчение зерен, обусловленное увеличением плотности дислокаций, возникших в процессе ультразвуковой модификации поверхности сплава CoCrFeMnNi, приводит к увеличению его прочности и твердости на ~170 HV [94]. В то же время увеличение нагрузки при обработке приводит к формированию градиентной структуры с меньшей способностью аккумулировать дефекты во время растяжения, что снижает удлинение при растяжении с 60 % до 20 %.

Преимущества: метод позволяет формировать однородную поверхность с высокой плотностью, что улучшает механические свойства материала.

Недостатки: возможно снижение пластичности материала.

Лазерная ударная обработка

Лазерная ударная обработка (laser shock peening) – технология, при которой импульсный лазер с высокой плотностью мощности вызывает пластическую деформацию в поверхности металлических материалов, благодаря возникающей ударной волне [95]. Ударная волна вызывает относительно однородные остаточные напряжения на поверхности, которые убывают по мере удаления в глубину материала.

С помощью лазерной ударной обработки различной энергии (3, 5, 7 Дж) была модифицирована поверхность сплава CoCrFeMnNi [96]. Показано, что с увеличением энергии лазера от 3 до 7 Дж растет микротвердость от 260 и до 320 HV и толщина обработанного слоя от 270 мкм и до 510 мкм. Наибольшая микротвердость 320 HV была достигнута в поверхности образца, обработанного с энергией лазера 7 Дж. Это значение снижается до 210 HV, на расстоянии 510 мкм от поверхности, что соответствует исходной микротвердости.

Преимущества: высокая степень автоматизации и точность метода.

Недостатки: низкая эффективность, связанная с низким коэффициентом поглощения поверхностью лазерного излучения. Для уменьшения отражающей способности, на материал необходимо наносить прозрачные слои из воды, стекла или кварца [95].

Плазменное азотирование

Плазменное азотирование (plasma nitriding) – способ модификации поверхности с использованием технологии тлеющего разряда для введения азота в поверхность, который впоследствии диффундирует вглубь материала [97]. В этом методе образец и его поверхность заряжаются отрицательно при напряжении в несколько тысяч вольт, а газообразный азот или газовая смесь подаются под низким давлением (10^{-2} - 10^2 Па). При тлеющем разряде и градиенте электрического потенциала газ ионизируется, и ионы азота ускоряются по направлению к отрицательно заряженной поверхности, на которой образуется твердая оболочка.

После плазменного азотирования сплава CoCrFeMnNi в поверхностном слое увеличился объем ГЦК кристаллической решетки за счет внедрения атомов азота [98]. Искажения в кристаллической решетке привели к увеличению твердости с 300 HV до 1500 HV при температуре азотирования 773 °К.

Преимущества: равномерная обработка поверхности вне зависимости от геометрии.

Недостатки: для обработки поверхности больших образцов необходимы большие вакуумные камеры с контролем плазмы, давления и температуры.

Газовая цементация

Газовая цементация (gaseous carburizing) – поверхностная обработка, которая проводится в газовой атмосфере, содержащей CO и CH₄. Газ каталитически диссоциирует на поверхности горячего металлического материала с образованием элементарных атомов углерода и диффундирует в кристаллическую решетку, образуя обогащенный углеродом поверхностный слой.

Сплав CoCrFeNi, обработанный с помощью газовой цементации и содержащий 3 % углерода в поверхностном слое с толщиной 15 мкм, продемонстрировал высокую твердость поверхности 1221 HV, что в 5 раз выше твердости не обработанного материала. Увеличение твердости обусловлено твердорастворным упрочнением, благодаря внедренным в кристаллическую решетку атомам углерода, а также расширением объема самой решетки [99].

Преимущества: во время газовой цементации относительно легко контролировать температуру и атмосферу, и этот процесс подходит для массового производства.

Недостатки: необходимость в дорогом оборудовании.

Модификация поверхности импульсным электронным пучком

Электронно-пучковая обработка (high-current pulsed electron beam treatment) – модификация поверхности материалов, осуществляемая с помощью воздействия сильноточного импульсного пучка ускоренных электронов. Данный вид обработки отличается сверхвысокими скоростями нагрева поверхности материалов (до 10⁶ К/с) и охлаждения (10⁴-10⁹ К/с), что обеспечивает формирование неравновесных субмикро- и нанокристаллических структур, обладающих повышенной твердостью. В отличие от лазерного луча, электронный пучок обладает большей эффективностью поглощения [100], которая не зависит от оптических свойств поверхности, что позволяет воздействовать на нее с большей энергией.

Сильноточный импульсный электронный пучок оказался эффективным инструментом для микроструктурной модификации сталей [101,102], сплавов Al-Mg [103] и Ni [104]. Однако лишь несколько исследований были посвящены модификации поверхности ВЭС с помощью ЭПО. Лю и др. изучена корреляция между количеством импульсов и микроструктурой и свойствами литого CrFeCoNiMo_{0.2}. Было показано, что поверхностная микротвердость и износостойкость сплава улучшаются после облучения ЭПО, главным образом, в результате дисперсионного упрочнения твердой упрочненной σ -фазы и мелкозернистого упрочнения ультрадисперсных кристаллов ГЦК фазы. Максимальная микротвердость (392,9 НВ) и наименьшая скорость износа ($0,92 \cdot 10^{-4} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$) были получены после 35-импульсного облучения [105]. Нахмани и др. применили электронно-лучевую плавку для сварки высокоэнтропийных сплавов Al_{0,6}CrFeCoNi и Al_{0,8}CrFeCoNi [106]. Зоны расплава, полученные электронно-лучевым поверхностным переплавом ВЭС, показали значительное увеличение микротвердости по сравнению с основным металлом.

Преимущества: высокая эффективность воздействия электронного луча.

Недостатки: ограниченный размер обрабатываемой поверхности.

1.9 Постановка цели и задач исследования

Существующие в настоящее время методы получения высокоэнтропийных сплавов позволяют охватить большой спектр возможных применений и включают в себя, как получение объемных материалов, так и нанесение покрытий.

Исходя из анализа публикаций, в которых были применены описанные в данной главе методы, можно сделать вывод, что наиболее распространенными в настоящее время методами получения объемных образцов из ВЭС, является технология вакуумной дуговой плавки. Получение покрытий осуществляется в большинстве представленных работ с помощью лазерной наплавки, а самым

распространенным методом аддитивного производства является селективное лазерное сплавление.

Метод проволочно-дугового аддитивного производства, показавший перспективу применения для создания высокоэнтропийных сплавов, имеет ряд преимуществ перед другими аддитивными технологиями. Благодаря использованию проволоки в качестве исходного материала, а также возможности изготавливать с высокой скоростью осаднения объемные детали, этот метод заслуживает внимания для изучения. Однако метод имеет ограничения в виде отсутствия ряда проволок из чистых металлов. Эту проблему можно решить с помощью использования нескольких проволок известного химического состава. Варьируя диаметрами и комбинациями проволок, можно получить высокоэнтропийный сплав с требуемым химическим составом.

Поскольку электронно-пучковая обработка является наиболее эффективным методом модификации поверхности материалов, и лишь ограниченное число исследований было сосредоточено на использовании этой технологии, исследование ее влияния на высокоэнтропийный сплав является актуальным и своевременным.

Исходя из вышесказанного, **цель работы** состоит в выявлении особенностей структурно-фазового состояния и механических свойств высокоэнтропийного сплава системы Al-Co-Cr-Fe-Ni, полученного с помощью проволочно-дугового аддитивного производства и обработанного высокоинтенсивным импульсным электронным пучком с различной плотностью энергии.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

4. Разработать методику по выбору исходных жил для многожильной проволоки, формирующей при проволочно-дуговом аддитивном производстве высокоэнтропийный сплав.

5. Прогнозирование химического и фазового состава высокоэнтропийного сплава системы Al-Co-Cr-Fe-Ni и его изготовление с помощью технологии проволочно-дугового аддитивного производства.

6. Исследование микроструктуры, фазового состава, механических и трибологических свойств высокоэнтропийного сплава, изготовленного с помощью проволочно-дугового аддитивного производства.

7. Обработка импульсным электронным пучком с различной плотностью энергии изготовленного высокоэнтропийного сплава и анализ изменения микроструктуры, фазового состава, механических и трибологических свойств.

ГЛАВА 2 РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ПО ВЫБОРУ ИСХОДНЫХ ЖИЛ ДЛЯ МНОГОЖИЛЬНОЙ ПРОВОЛОКИ, ФОРМИРУЮЩЕЙ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЙ СПЛАВ

Традиционно для проволочно-дугового аддитивного производства используются одножильные сварочные проволоки, имеющие известный химический состав. Для изготовления высокоэнтропийного сплава этим способом необходимо в качестве исходного материала использовать либо одножильную проволоку состава, соответствующего высокоэнтропийному, либо многожильную проволоку, состоящую из жил различного химического состава, сплавление которых приведет к созданию сплава требуемой композиции.

В связи с тем, что в настоящее время проволоки высокоэнтропийного состава отсутствуют в коммерческих масштабах из-за новизны темы и ее низкой разработанности, в рамках данной работы было решено использовать многожильную проволоку, состоящую из нескольких жил, при сплавлении которых образуется высокоэнтропийный сплав.

Для того, чтобы выбрать химический состав исходных проволок и их диаметров, при сплавлении которых полученный сплав являлся бы высокоэнтропийным (то есть концентрация каждого из пяти основных компонентов была бы от 5 до 35 ат. %) и для оценки его фазового состава, были проведены следующие действия:

1. Была создана база данных проволок (как из чистых металлов, так и из сплавов) с их химическим составом, доступных на российском рынке, и разработана программа WAAMwire_v.1, которая позволяет вычислять химический состав их «виртуального сплавления». Поскольку в качестве вводных переменных был использован диаметр и названия проволок (программа позволяет искать химический состав автоматически по базе данных), то варьируя этими двумя параметрами, мы могли подобрать нужное количество и химический состав

исходных проволок для получения высокоэнтропийного сплава требуемого химического состава.

2. В разработанной программе NEAPredict_v.1 проводился расчет фазового состава на основе феноменологических критериев, термодинамических и физических параметров, известных в литературе.

Обе программы прошли государственную регистрацию и получили свидетельства [107,108]. Представленные в настоящей главе результаты, опубликованы в научных работах [1,109], а также используются в образовательном процессе (Приложения 3,4).

2.1 Расчет химического состава высокоэнтропийного сплава, наплавленного с использованием многожильной проволоки, состоящей из n -жил

Для выбора оптимального химического состава и диаметра жил для исходной многожильной проволоки необходимо иметь возможность прогнозировать конечный химический состав. Для этого рассмотрим n -компонентную проволоку, как одножильную проволоку, чтобы рассчитать химический состав ее поперечного сечения.

Рассмотрим в качестве модели поперечный вырез из проволоки, состоящей из трех жил (1, 2 и 3), диаметрами d_1 , d_2 и d_3 и толщиной в 1 атом. Пусть каждая жила имеет сплошную поверхность (без дефектов), а атомы находятся на бесконечно малых расстояниях друг от друга, тем самым занимая всю площадь поперечного сечения. Тогда площадь занимаемой атомами поверхности будет пропорциональна их химическому составу в исходных жилах. Если нам известны атомные соотношения элементов каждой из исходных жил, тогда, чтобы найти общий химический состав, нам необходимо количество атомов каждого из элементов разделить на общее число атомов. Таким образом, расчет сводится к

нахождению общего количества атомов каждого из элементов, которые зависят от химического состава исходных проволок и их диаметров.

Рассмотрим расчет атомного процента элемента «а» в жиле 1. Если элемент «а» присутствует только в одной из жил, то количество его атомов определим, как

$$N_a = n_a \cdot N_A = \frac{m_a}{M_a} \cdot N_A = \frac{\rho_a \cdot V_1}{M_a} \cdot N_A, \quad (1)$$

где N_a – количество атомов элемента «а», N_A – число Авогадро, n_a – количество молей элемента «а», m_a – атомная масса элемента «а», M_a – молярная масса элемента «а», ρ_a – плотность элемента «а», V_1 – объем, занимаемый атомами элемента «а» в жиле.

Так как толщина рассматриваемого среза жилы – один атом, то примем за занимаемый атомами объем V_1 долю площади поперечного сечения жилы, которая равна произведению всей площади жилы S_a на химический состав исходной проволоки, выраженный в долях, x_a тогда:

$$N_a = \frac{\rho_a \cdot S_a}{M_a} \cdot N_A = \frac{\rho_a \cdot \pi \cdot D_1^2 \cdot x_{1a}}{M_a \cdot 4} \cdot N_A, \quad (2)$$

где S_a – площадь поперечного сечения жилы 1, D_1 – диаметр жилы 1, x_{1a} – атомная доля элемента «а» в жиле 1.

Если элемент «а» присутствует в нескольких жилах, то общее количество его атомов найдем суммированием количества атомов элемента «а» в каждой из жил. Например, если атомы элемента «а» присутствует в двух жилах, то общее количество его атомов равно:

$$N_a = \frac{\rho_a \cdot \pi \cdot D_1^2 \cdot x_{1a}}{M_a \cdot 4} \cdot N_A + \frac{\rho_a \cdot \pi \cdot D_2^2 \cdot x_{2a}}{M_a \cdot 4} \cdot N_A, \quad (3)$$

где D_2 – диаметр жилы 2, а x_{2a} – атомная доля элемента «а» в жиле 2.

Таким образом, рассчитав количество атомов каждого из элементов, входящего в состав жил многокомпонентной проволоки, можно найти атомный процент каждого из элементов по следующей формуле:

$$A = \frac{N_a}{N_{\text{общ}}} \cdot 100\% = \frac{N_a}{N_a + N_b + N_c + N_d + N_e} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где $N_{\text{общ}} = N_a + N_b + N_c + N_d + N_e$ – общее количество атомов во всем поперечном срезе многожильной проволоки.

На основании предложенной формулы была разработана программа, упрощающая процесс расчета химического состава высокоэнтропийного сплава, наплавленного с помощью многожильной проволоки. Фрагмент программы представлен на рисунке 2.1.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
1	Проволока	Al	Co	Cr	Fe	Ni	Ti	C	Si	Mn	S	Cu	P	Mo
2	X20H80	0,20	0,00	23,00	1,50	72,19	0,30	0,06	1,50	0,70	0,02	0,00	0,03	
3	A995	99,99	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
4	НП1	0,01	0,10	0,00	0,03	99,78	0,00	0,03	0,01	0,00	0,00	0,02	0,00	
5	29НК	0,20	18,00	0,10	51,14	29,50	0,10	0,03	0,30	0,40	0,02	0,20	0,02	
6	23X5ЮТ	5,80	0,00	24,00	68,01	0,60	0,50	0,05	0,50	0,30	0,02	0,00	0,03	
7	НМц5				0,65	94,20		0,15		5,00				
8	Св08Х20Н9Г7Т			20,00	62,88	9,00	0,02	0,10	1,00	7,00				
9	Св08Х21Н10Г6			21,00	61,28	10,00	0,02		0,70	7,00				
10	Св30Х25Н16Г7			26,00	50,68	16,00	0,02		0,30	7,00				
11	Autrod 16.95			19,00	64,00	9,00			1,00	7,00				
12	K1		99,15		0,40	0,30		0,03		0,07	0,00	0,03		
13	304 steel			19,50	66,86	10,50		0,07	1,00	2,00	0,03		0,04	
14	34НКМ		30,00		31,00	34,85		0,03	0,30	0,60	0,02			3,20
15	ХК62М6Л		61,62	27,00	1,00	1,00		0,35	1,00	1,00	0,02		0,02	7,00
16	M1				0,01	0,00					0,00	99,92		
17	Титан						99,90							
18	Никель					99,92								

Рисунок 2.1 – Фрагмент базы данных химических составов проволок, использованных в программе WAAMwire_v.1

2.2 Прогнозирование фазового состава высокоэнтропийного сплава системы Al-Co-Cr-Fe-Ni

Прогнозирование структуры высокоэнтропийных сплавов предполагает поиск составов, образующих неупорядоченные или упорядоченные твердые растворы, которые могли бы быть основой сплава, а затем легирующих элементов, которые привели бы к ее упрочнению и образованию в ней упрочняющих фаз. К сожалению, огромное количество возможных составов ВЭС усложняет задачу поиска наилучшего, с точки зрения требуемых свойств, состава сплава. Однако существуют способы, позволяющие оценить образование тех или иных структур и соответствующих им физических и/или механических свойств,

используя феноменологические критерии, основанные на правилах Юм-Розери и/или термодинамических параметрах [110].

В высокоэнтропийных сплавах атомы компонентов имеют одинаковую вероятность занять места в кристаллической решетке с образованием твердого раствора. В связи с этим, каждый атом элемента ВЭС можно рассматривать, как атом растворенного вещества. Структура твердого раствора при этом имеет значительные искажения кристаллической решетки, вызванные разницей атомных радиусов между компонентами, что отличает структуру ВЭС от структуры чистых металлов и традиционных сплавов. Поэтому для прогнозирования образования неупорядоченных твердых растворов замещения используются модифицированные правила Юм-Розери. Было продемонстрировано, что твердые растворы в ВЭСах образуются при $-20 \leq \Delta H_{\text{смеш}} \leq 5$ кДж/моль, $1 < \delta_r < 6,6\%$ [111], где $\Delta H_{\text{смеш}}$ – энтальпия смешения, а δ_r – разница в атомных радиусах компонентов сплава, которые рассчитываются по следующим формулам:

$$\Delta H_{\text{смеш}} = -R \sum 4\omega_{ij} c_i c_j \quad (5)$$

$$\omega_{ij} = \sum_{k=0}^3 \Omega_k [(c_i - c_j)/(c_i + c_j)]^k, \quad (6)$$

где $\Delta H_{\text{смеш}}$ – энтальпия смешения; ω_{ij} – зависящий от концентрации параметр, характеризующий взаимодействие между элементами в твердом растворе.

$$\delta_r = 100\% \sqrt{\sum c_i (1 - r_i/\bar{r})^2}, \quad (7)$$

где δ_r – разница атомных радиусов компонентов; r_i – атомный радиус i -го компонента; $\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i$ – средний атомный радиус.

В работе [112] был предложен термодинамический параметр $\Omega > 1.1$, который также может быть использован для прогнозирования образования твердого раствора для многих высокоэнтропийных сплавов. Введение этого параметра обусловлено вкладом энтропии смешения в образование твердого раствора:

$$\Omega = \frac{T_{\text{пл}} \Delta S_{\text{смеш}}}{|\Delta H_{\text{смеш}}|}, \quad (8)$$

где Ω – термодинамический параметр, оценивающий образование твердых растворов и интерметаллидных фаз; $\Delta S_{\text{смеш}}$ – энтропия смешения; $T_{\text{пл}}$ – средняя температура плавления сплава.

$$T_{\text{пл}} = \sum_{i=1}^n c_i (T_{\text{пл}})_i, \quad (9)$$

где $(T_{\text{пл}})_i$ – температура плавления i -го элемента

$$\Delta S_{\text{смеш}} = -R \sum c_i \ln c_i \quad (10)$$

где $\Delta S_{\text{смеш}}$ – конфигурационная энтропия смешения, R – газовая постоянная и c_i – атомная концентрация i -го элемента.

Разности электроотрицательности компонентов $\Delta\chi_{\text{Полинг}}$ и $\Delta\chi_{\text{Аллен}}$ позволяют оценить возможность формирования топологически плотноупакованной кристаллической решетки (ТПУ) и фаз Лавеса в высокоэнтропийных сплавах [113]:

$$\Delta\chi_{\text{Полинг}} = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (\chi_i^{\text{Полинг}} - \bar{\chi})^2}, \quad (11)$$

где $\Delta\chi_{\text{Полинг}}$ – разность электроотрицательностей компонентов по Полингу; $\chi_i^{\text{Полинг}}$ – электроотрицательность по Полингу для i -го компонента, $\bar{\chi} = \sum c_i \chi_i$ – средняя электроотрицательность.

$$\Delta\chi_{\text{Аллен}} = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{\chi_i^{\text{Аллен}}}{\chi_a}\right)^2} \quad (12)$$

где $\Delta\chi_{\text{Аллен}}$ – разность электроотрицательностей компонентов по Аллену; $\chi_i^{\text{Аллен}}$ – электроотрицательность по Аллену для i -го компонента; $\chi_a = \sum c_i \chi_i^{\text{Аллен}}$ – средняя электроотрицательность.

Так, было показано в работе [113], что ТПУ образуется при $\Delta\chi_{\text{Полинг}} > 0,133$ (кроме сплавов с содержанием Al > 28 ат. %), а фазы Лавеса образуются при $\delta r > 5,0\%$, $\Delta\chi_{\text{Аллен}} > 7,0\%$ [29].

Определение значения концентрации валентных электронов (КВЭ) позволяет оценить возможность формирования объемноцентрированной и/или гранецентрированной кубических решеток в высокоэнтропийных сплавах. В предшествующих исследованиях было продемонстрировано, что ОЦК образуется

при $KВЭ < 6,87$, ГЦК образуется при $KВЭ \geq 8$, а ОЦК+ГЦК образуется при $6,87 \leq KВЭ < 8$ [114]. Образование σ -фазы также определяется значением $KВЭ$ при условии, что в сплаве содержатся Cr и/или V: $6,88 \leq KВЭ \leq 7,84$ [115].

$KВЭ$ может быть рассчитана по следующей формуле:

$$KВЭ = \sum c_i KВЭ_i \quad (13)$$

где $KВЭ$ – концентрация валентных электронов; $(KВЭ)_i$ – концентрация валентных электронов i -го элемента.

Исходя из проведенного анализа литературы, было установлено, что сплавы системы Al-Co-Cr-Fe-Ni, имеющие ОЦК кристаллическую решетку, обладают более высокой прочностью и твердостью, чем сплавы с ГЦК кристаллической решеткой. Поэтому для проведения исследования было принято решение выбрать сплав, в котором прогнозируется образование ОЦК кристаллической решетки.

2.3 Выбор химического состава исходных жил для многожильной проволоки на основании прогнозируемого фазового состава высокоэнтропийного сплава

Основываясь на представленных в п. 2.1 и 2.2 теоретических основаниях, выбор химического состава исходных жил производился с использованием разработанных программ, по следующей методике:

1. В базу данных программы WAAMwire_v.1 вносились химические составы различных проволок (Рисунок 2.1).

2. Варьируя значением диаметров (d_1 - d_7) и химическим составом исходных проволок (путем внесения названий проволок в ячейки В2:Н2), рассчитывались химические составы сплавов, которые могут быть получены в результате наплавки (Рисунок 2.2).

3. Результаты комбинирования вносились в таблицу, представленную в Приложении 1 и далее использовались в программе HEAPredict_v.1 (Рисунок 2.3).

4. Критерием выбора являлось формирование однофазной объемно-центрированной кубической решетки.

Разработанная программа по расчету термодинамических параметров, позволяющая прогнозировать фазовый состав высокоэнтروпийных сплавов, имеет простой интерфейс и представлена на рисунке 2.3. В результате комбинирования проволок, представленных в Приложении 1, и прогнозирования фазового состава была определена композиция высокоэнтропийного сплава 35,0 ат. % Al, 6,0 ат. % Co, 7,1 ат. % Cr, 16,6 ат. % Fe и 34,4 ат. % Ni (примеси: 0,33 ат. % Si, 0,04 ат. % C, 0,33 ат. % Mn), которая будет образовывать ОЦК кристаллическую решетку.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1		Проволока1	Проволока2	Проволока3	Проволока4	Проволока5	Проволока6	Проволока7			
2	Введите названия проволок	A995	29HK	X20H80						Рассчитать	
3		d1	d2	d3	d4	d5	d6	d7			
4	Введите диаметры проволок, мм	0,5	0,4	0,4							
5		Al	Co	Cr	Fe	Ni	Ti	C	Si	Mn	S
6	Рассчитанный состав полученного материала: ат %	35,0	6,0	7,1	16,6	34,5	0,08	0,04	0,33	0,33	0,01

Рисунок 2.2 – Пример представления результатов расчетов химического состава сплава, осуществленных в программе WAAMwire_v.1

Входными данными программы NEAPredict_v.1 являются названия химических элементов, а также их концентрация в атомных процентах. Выходными данными программы являются значения химического состава, энтропии, $\Delta S_{смеш}$ и энтальпии смешения, $\Delta H_{смеш}$, разницы атомных радиусов, δ_r элементов, температуры плавления в Цельсиях и Кельвинах, термодинамического параметра Ω , позволяющего оценить формирование твердого раствора в высокоэнтропийных сплавах, концентрации валентных электронов, электроотрицательности по Полингу и Аллену. Полученные значения применяются для прогнозирования фазового состава путем их сравнения с граничными условиями образования твердого раствора, фаз Лавеса, объемно-центрированной, гранецентрированной кубической и/или топологически плотноупакованной кристаллической решеток (ТПУ), а также σ -фазы, рассчитанными по формулам, представленным в п 2.2 [116].

Входные данные

Химический элемент	Al	Co	Cr	Fe	Ni
Химический состав, ат. %	35,0	6,0	7,1	16,6	34,4
Радиус атома элемента, пм	143,17	125,1	124,91	124,12	124,59

Результаты расчета

Энтропия смещения, Дж/К·моль	Энтальпия смещения, ΔH , кДж/моль	Разница в атомных радиусах, δr , %	Тпл, С	Тпл, К	Ω	КВЭ	$\Delta \chi$ Полинг	$\Delta \chi$ Аллен
11,58	-17,35	6,79	1222,78	1495,93	1,00	6,85	0,134	6,91

Прогнозирование фазового состава высокоэнтропийного сплава

Образование твердого раствора			Фазы Лавеса	ОЦК	ГЦК	ОЦК+ГЦК	ТПУ	σ -фаза в сплавах, с Cr и/или V
$-20 \leq \Delta H \leq 5$ кДж/моль,	$\Omega > 1.1$	$1 < \delta, < 6,6\%$	$\delta r > 5,0\%$, $\Delta \chi_{\text{Аллен}} > 7,0\%$.	КВЭ < 6,87	КВЭ ≥ 8	$6,87 \leq \text{КВЭ} < 8$	$\Delta \chi_{\text{Полинг}} > 0,133$, Al < 28 ат.%	$6,88 \leq \text{КВЭ} \leq 7,84$
Да	Нет	Нет	Нет	Да	Нет	Нет	Нет	Нет

Рисунок 2.3 – Интерфейс программы NEAPredict_v.1 по расчету термодинамических параметров и прогнозированию фазового состава пятикомпонентных высокоэнтропийных сплавов

База данных физических и электрических свойств химических элементов (Рисунок 2.4), а также база данных значений энтальпий смещения, основанной на макроскопической модели Миедемы [117], размещены на отдельных листах в книге в среде Microsoft Excel (Рисунок 2.5).

	A	B	C	D	E	F	G
1	Element ▾	Atomic number ▾	Atom radius (pm) ▾	Tm (K) ▾	Pauling EN ▾	VEC ▾	Allen EN ▾
2	H	1	25,00				2,3
3	Li	3	151,94	454	0,98	1	0,91
4	Be	4	112,80	1560	1,57	2	1,58
5	B	5	82,00	2348	2,04	3	2,05
6	C	6	77,30	4742	2,55	4	2,54
7	N	7	75,00	63	3,04	5	3,07
8	O	8	73,00	54	136,26	137	3,61
9	Na	11	185,70	371	0,93	1	0,87
10	Mg	12	160,13	923	1,31	2	1,29
11	Al	13	143,17	933	1,61	3	1,61
12	Si	14	115,30	1687	1,90	4	1,92
13	P	15	106,00	317	2,19	5	2,25
14	S	16	102,00	388	2,58	6	2,59
15	K	19	231,00	337	0,82	1	0,73
16	Ca	20	197,60	1115	1,00	2	1,03
17	Sc	21	164,10	1814	1,36	3	1,19
18	Ti	22	146,15	1941	1,54	4	1,38
19	V	23	131,60	2183	1,63	5	1,53
20	Cr	24	124,91	2180	1,66	6	1,65
21	Mn	25	135,00	1519	1,55	7	1,75
22	Fe	26	124,12	1811	1,83	8	1,80
23	Co	27	125,10	1768	1,88	9	1,84
24	Ni	28	124,59	1728	1,91	10	1,88

Рисунок 2.4 – Фрагмент базы данных физических свойств элементов, с помощью которой в программе осуществляется расчет термодинамических параметров и прогнозирование фазового состава

	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W	
1		1	3	4	5	6	7	11	12	13	14	15	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	
2		H	Li	Be	B	C	N	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	
3	H		-25	2	5	-3	-18	-16	-19	-8	-19	1	-16	-46	-60	-54	-39	-28	-34	-23	-23	-23	
4	Li	-25		-5	-6	-61	-145	4	0	-4	-30	-46	11	-1	12	34	37	35	19	26	8	1	
5	Be	2	-5		0	-15	-39	18	-3	0	-15	4	27	-14	-36	-30	-16	-7	-10	-4	-4	-4	
6	B	5	-6	0		-10	-28	18	-4	0	-14	5	27	-22	-55	-58	-42	-31	-32	-26	-24	-24	
7	C	-3	-61	-15	-10		-2	-45	-55	-36	-39	-5	-43	-89	-118	-109	-82	-61	-66	-50	-42	-39	
8	N	-18	-145	-39	-28	-2		-141	-134	-92	-81	-25	-152	-201	-224	-190	-143	-107	-119	-87	-75	-69	
9	Na	-16	4	18	18	-45	-141		10	13	-11	-27	1	1	34	68	73	71	49	62	41	32	
10	Mg	-19	0	-3	-4	-55	-134	10		-2	-26	-40	20	-6	-3	16	23	24	10	18	3	-4	
11	Al	-8	-4	0	0	-36	-92	13	-2		-19	-21	23	-20	-38	-30	-16	-10	-19	-11	-19	-22	
12	Si	-19	-30	-15	-14	-39	-81	-11	-26	-19		-26	-4	-51	-74	-66	-48	-37	-45	-35	-38	-40	
13	P	1	-46	-4	5	-5	-25	-27	-40	-21	-26		-25	-82	-112,5	-100,5	-71	-50	-58	-40	-36	-35	
14	K	-16	11	27	27	-43	-152	1	20	23	-4	-25		12	58	94	96	91	66	81	55	45	
15	Ca	-46	-1	-14	-22	-89	-201	1	-6	-20	-51	-82	12		17	43	44	38	19	25	2	-7	
16	Sc	-60	12	-36	-55	-118	-224	34	-3	-38	-74	-113	58	17		8	7	1	-8	-11	-30	-39	
17	Ti	-54	34	-30	-58	-109	-190	68	16	-30	-66	-101	94	43	8		-2	-2	-7	-8	-17	-28	-35
18	V	-39	37	-16	-42	-82	-143	73	23	-16	-48	-71	96	44	7	-2		-2	-1	-7	-14	-18	
19	Cr	-28	35	-7	-31	-61	-107	71	24	-10	-37	-50	91	38	1	-7	-2		2	-1	-4	-7	
20	Mn	-34	19	-10	-32	-66	-119	49	10	-19	-45	-58	66	19	-8	-8	-1	2		0	-5	-8	
21	Fe	-23	26	-4	-26	-50	-87	62	18	-11	-35	-40	81	25	-11	-17	-7	-1	0		-1	-2	
22	Co	-23	8	-4	-24	-42	-75	41	3	-19	-38	-36	55	2	-30	-28	-14	-4	-5	-1		0	
23	Ni	-23	1	-4	-24	-39	-69	32	-4	-22	-40	-35	45	-7	-39	-35	-18	-7	-8	-2	0		

Рисунок 2.5 – Фрагмент базы данных значений энтальпий смешения, основанной на макроскопической модели Миедымы

Выводы по Главе 2

1. В данной главе представлена разработанная методика прогнозирования химического и фазового состава сплавов (в том числе высокоэнтропийных), изготавливаемых с помощью проволочно-дугового аддитивного производства с использованием многожильной наплавочной проволоки.

2. Благодаря универсальности программ, наличию базы данных химического состава проволок, а также возможности комбинировать до 7 различных проволок и их диаметров, методика позволяет подобрать оптимальный химический состав исходных материалов в зависимости от требуемого химического и фазового состава.

3. На основе разработанных программ по расчету химического и фазового состава, определена неэквивалентная композиция высокоэнтропийного сплава $Al_{35}Co_6Cr_7Fe_{17}Ni_{35}$, для которой прогнозируется формирование объемно-центрированной кристаллической решетки.

ГЛАВА 3 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1 Материал исследования

Объемные образцы высокоэнтропийного сплава системы Al-Co-Cr-Fe-Ni изготавливались из многожильной проволоки, состоящей из чистой алюминиевой проволоки А995 с диаметром 0,5 мм, хромоникелевой проволоки Х20Н80 с диаметром 0,4 мм и прецизионной проволоки 29НК с диаметром 0,4 мм. Массовая доля примесей в проволоке А995 составляет не более (в масс. %): Si 0,0015 %, Fe 0,0015 %, Cu 0,001 %, Mn 0,001 %, Mg 0,001 %, Zn 0,001 %, Ga 0,003 %, Ti 0,001 % (ГОСТ 11069-2019). Проволоки Х20Н80 и 29НК соответствовали ГОСТу 10994-74. Проволока Х20Н80 имеет состав (в масс. %): Cr 20–23 %, Si 1–1,5 %, Zr 0,2–0,5 % С до 0,6 %, Mn до 0,6 %, Al до 0,2 %, Fe до 1 %, S до 0,015 %, P до 0,02 %, Ti до 0,2 %, Ni – остальное. Проволока 29НК имеет состав (в масс. %): Ni 28,76 %, Co 17,93 %, Si 0,25 %, Mn 0,3 %, Fe – остальное (Рисунок 3.1 (а)).

Многокомпонентная проволока с диаметром 1 мм (Рисунок 3.1 (б)) была изготовлена путем автоматизированного скручивания трех жил на лабораторной установке планетарного типа (Рисунок 3.1 (в)) [118]. Частота вращения принимающей катушки и частота вращения подающих катушек синхронизировались таким образом, чтобы шаг скрутки составлял 10 мм.

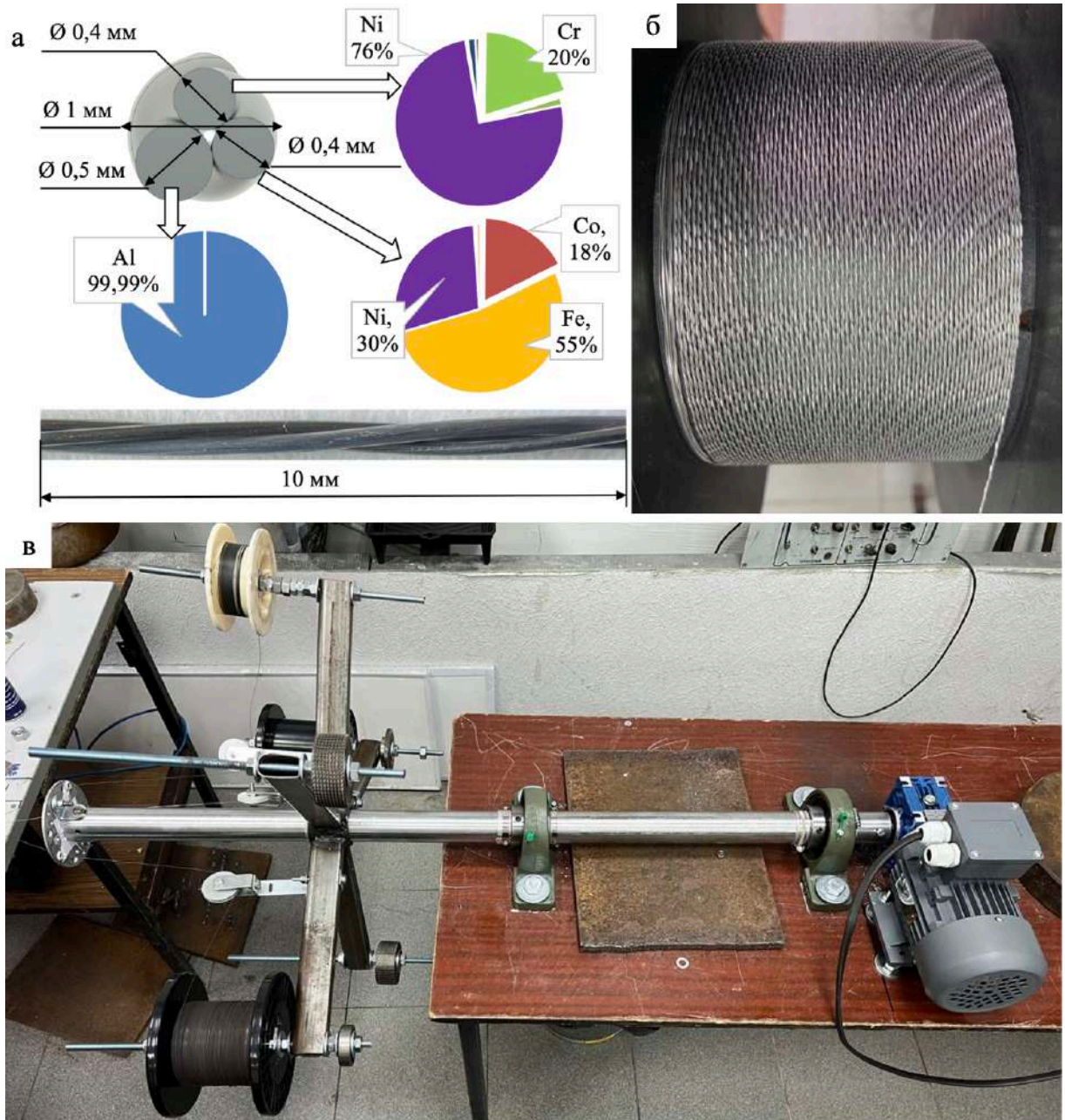


Рисунок 3.1 – (а) Химический состав и фотография многожильной проволоки, (б) установка по скручиванию, (в) скрученная проволока

3.2 Методика изготовления и технологические режимы получения заготовок высокоэнтропийного сплава методом проволочно-дугового аддитивного производства

Изготовление образцов ВЭС осуществлялось послойным нанесением на подложку из стали 20 (0,2 масс. % С, 0,3 масс. % Si, 0,5 масс. % Mn, Fe – остальное) с помощью технологии проволочно-дугового аддитивного производства в атмосфере инертного газа ($\text{Ar} \approx 99,99\%$) (Рисунок 3.2). Наплавочный комплекс состоял из инверторного сварочного аппарата для полуавтоматической сварки Сварог Tech MIG 250, а также модифицированного для наплавки металлических материалов 3D принтера Anycubic Chiron. Сварочный аппарат был подключен к 3D принтеру таким образом, что зажигание дуги, направление и скорость движения горелки задавались программным путем. Следующие параметры работы наплавочного комплекса были подобраны в результате предварительных экспериментов и сохранялись постоянными во время аддитивного производства: скорость подачи проволоки – 8 м/мин, напряжение – 17 В, скорость движения горелки – 0,3 м/мин, скорость подачи газа (Ar) – 14 л/мин. Для уменьшения внутренних напряжений подложка нагревалась до температуры 250 °С. Поскольку одной из жил в скрученной проволоке являлась алюминиевая проволока, которая имеет высокую теплопроводность, с целью уменьшения пригорания проволоки к наконечнику при сварке, горелка была наклонена на 10° по отношению к вертикали, а расстояние от наконечника до подложки составляло 20 мм [119]. Перемещение горелки осуществляли по направлению «на себя», как указано стрелкой на рисунке 3.2. Полученные заготовки высокоэнтропийного сплава имели размеры 60x140x20 мм и представляли собой параллелепипеды, состоящие из 20 наплавленных слоев в высоту и 4 слоев в толщину.

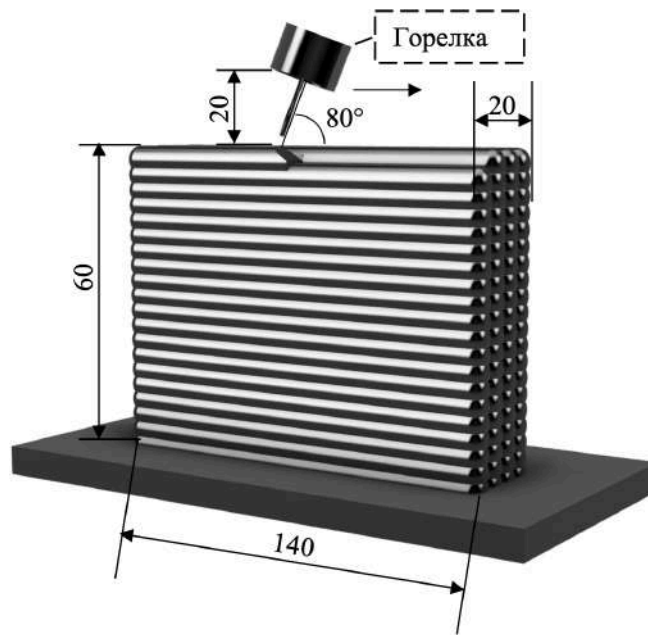


Рисунок 3.2 – Схема проведения проволочно-дугового аддитивного производства образцов высокоэнтропийного сплава системы Al-Co-Cr-Fe-Ni. Стрелкой указано направление движения горелки

3.3 Методика электронно-пучковой обработки высокоэнтропийного сплава

Облучение образцов интенсивным импульсным электронным пучком осуществляли на установке «СОЛО» в Институте сильноточной электроники СО РАН [120]. Электронно-пучковая обработка была проведена при следующих параметрах: энергия ускоренных электронов $U = 18$ кэВ, плотность энергии пучка электронов $E_s = (10, 20, 30)$ Дж/см², длительность импульса пучка электронов $f = 200$ мкс, количество импульсов $N = 3$. Облучение осуществляли в вакууме при давлении остаточного газа (аргон) в камере установки $p = 0,02$ Па.

Для установления влияния электронно-пучковой обработки на микроструктуру, фазовый состав, микротвердость, модуль упругости, скорость износа и коэффициент трения из изготовленной заготовки ВЭС вырезались образцы размером $15 \times 10 \times 5$ мм и перед модификацией поверхности полировались бумагой SiC с зернистостью до 2500. Для изучения механических свойств обработке подвергались цилиндрические образцы с диаметром 5 мм и высотой 10

мм. На рисунке 2.8 представлена схема проведения электронно-пучковой обработки и характерный вид обработанного образца.

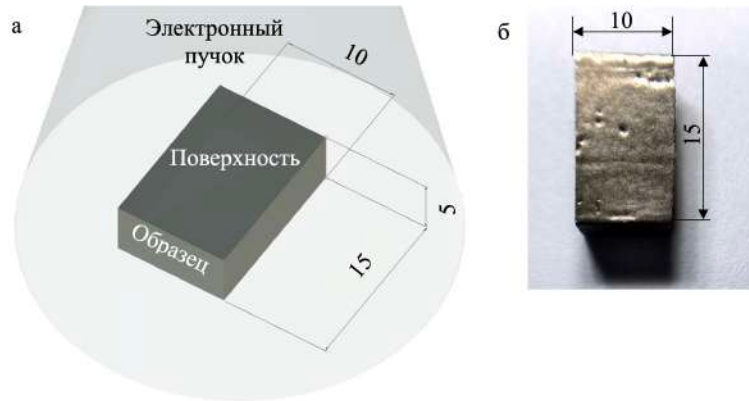


Рисунок 3.3 – (а) Схема электронно-пучковой обработки образцов высокоэнтропийного сплава системы Al-Co-Cr-Fe-Ni, (б) Изображение обработанного образца с плотностью энергии пучка электронов 30 Дж/см²

3.4 Методы исследования структуры и фазового состава высокоэнтропийного сплава

Образцы высокоэнтропийного сплава системы Al-Co-Cr-Fe-Ni, изготовленные с помощью проволочно-дугового аддитивного производства, вырезались в поперечном сечении относительно нанесенных слоев, шлифовались с помощью наждачной бумаги с зернистостью от 80 до 2500, полировались пастой ГОИ на круге из фетра и травились в течение 12 с раствором царской водки (H₂O:HNO₃:HCl = 6:1:3) для выявления микроструктуры. Полученные образцы использовались для оптической и сканирующей электронной микроскопии, а также рентгенофазового анализа.

В качестве оборудования для металлографии был использован оптический микроскоп ЛОМО МЕТАМ РВ-21.

Для составления карт распределения химических элементов, исследования фрактографии разрушения образцов до и после электронно-пучковой обработки, а также для выявления особенностей микроструктуры применяли растровые сканирующие электронные микроскопы «LEO EVO 50», Carl Zeiss с

энергодисперсионным анализатором INCA–energy и TESCAN VEGA с энергодисперсионным анализатором INCAx-act. Для исследования с помощью сканирующей электронной микроскопии модифицированных поверхностей, а также фрактографии поверхности разрушения образцы не подвергались ни травлению, ни полировке.

Фазовый состав и состояние кристаллической решетки образцов ВЭС до и после электронно-пучковой обработки изучали методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа (рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD 6000 и ДРОН-7); съемку осуществляли в медном отфильтрованном излучении $\text{Cu-K}\alpha 1$. Анализ фазового состава проводили с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4.

Распределение химических элементов в ВЭС до и после электронно-пучковой обработки изучали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (JEOL JEM-2100, Япония, с насадкой EM-24511SIOD). Исследования ПЭМ проводились с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Нанотех” Института физики прочности и материаловедения СО РАН. Фольгу толщиной в диапазоне 150–200 нм изготавливали из пластин, вырезанных параллельно модифицированной поверхности, а размер анализируемой структуры составлял в основном 10–15 мкм. Фольгу получали методом ионного травления (устройство для ионной резки (EM-09100IS) в атмосфере аргона).

3.5 Механические испытания высокоэнтропийного сплава системы Al-Co-Cr-Fe-Ni, изготовленного с помощью проволочно-дугового аддитивного производства и обработанного электронным пучком

Измерение микротвердости

Микротвердость ВЭС, полученного с помощью проволочно-дугового аддитивного производства определяли на микротвердомере HV-1000 в

соответствии с ГОСТ 9450-76. Во время испытаний нагрузка и время выдержки составляли 1 Н и 10 с. Измерения проводили по 5 и более измерениям в 14 областях через каждые 5 мм в поперечном сечении образцов для установления степени механической однородности материала.

Микротвердость образцов, обработанных с помощью электронного пучка, определяли на обработанной поверхности. Нагрузка на индентор при индентировании в обработанном слое была снижена до 0,3 Н для того, чтобы размер отпечатка не превышал толщину слоя. Время выдержки составляло 10 с. Количество измерений составляло не менее 5.

Оценка механических и трибологических свойств

Предварительный анализ научных источников показал, что наиболее часто испытания по определению пластических свойств высокоэнтропийных сплавов проводится методом одноосного сжатия, поскольку размеры изготавливаемых образцов были слишком малы для испытаний на растяжение [30,60]. В связи с этим было принято решение основные испытания провести методом одноосного сжатия, а дополнительные – методом одноосного растяжения. Для реализации испытаний методом одноосного сжатия из объемной заготовки ВЭС электроэрозионным методом были вырезаны цилиндрические образцы высотой 10 мм и диаметром 5 мм. Для испытаний на одноосное растяжение были изготовлены образцы толщиной 2,3 мм, шириной 9,1 мм и длиной рабочей части 16,0 мм. Было изготовлено не менее пяти цилиндрических образцов и пяти плоских образцов. Испытания на сжатие и растяжение проводили при комнатной температуре.

Испытания на сжатие проводились на испытательном прессе ИП-500М-авто. Скорость нагружения составляла 0,1 кН/с. Испытания на растяжение проводились на установке Instron 3369 при скорости испытаний 2 мм/мин.

Трибологические свойства (износостойкость и коэффициент трения) определяли на плоских образцах на трибометре Pin on Disc and Oscillating TRIBOtester (TRIBOtechnic, Франция) при следующих параметрах: шарик из

керамического материала Al_2O_3 диаметром 6 мм, скорость вращения образца 25 мм/с, путь, пройденный контртелом, 100 м, нагрузка на индентор 5 Н, радиус трека износа 2 мм, температура комнатная, нормальная влажность.

ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВА AL-CO-CR-FE-NI ПОСЛЕ ПРОВОЛОЧНО-ДУГОВОГО АДДИТИВНОГО ПРОИЗВОДСТВА

В главе представлены результаты исследований микроструктуры, фазового и химического состава, а также механических свойств сплава Al-Co-Cr-Fe-Ni, изготовленного с помощью проволочно-дугового аддитивного производства, которые опубликованы в работах [121–131].

Каждый наплавленный слой ВЭСа имеет высоту 2,4 мм и состоит из дендритных зерен, образование которых характерно для проволочно-дугового аддитивного производства и обусловлено скоростями охлаждения 100–300 К/с [132], сравнимыми со скоростями охлаждения при дуговой плавке (100 К/с) [133]. (рисунок 3.1). Кристаллизация жидкого металла, поступающего от расплавляемой проволоки, начинается в нижней части ванны расплава, контактирующей с предыдущим наплавленным слоем. Возникает явление сильного переохлаждения, в результате которого образуется прослойка толщиной 80–100 мкм, состоящая из полиэдрических зерен с размерами 14–40 мкм (рисунок 3.1 (б, г, д, ж)). Образовавшаяся прослойка уменьшает скорость теплообмена, поэтому микроструктура в средней части наплавленного слоя имеет форму столбчатых зерен, ориентированных вдоль направлений отвода тепла, с продольными размерами 100–250 мкм и поперечными размерами 30–70 мкм (рисунок 2 (в, е)). В верхней части наплавленного слоя наблюдается образование дефектов в виде пор с размерами 20–75 мкм, наличие которых может быть связано поглощением H_2 , O_2 и/или N_2 в виде газа в расплавленной ванне. Наряду с этим, причиной возникновения пор может являться Al, который имеет в 2 раза больший коэффициент линейного термического расширения и меньшую температуру плавления, чем остальные элементы, входящие в состав сплава. Поскольку содержание Al в сплаве превышает стехиометрическое значение для образования фазы AlNi, то часть чистого Al, которая не сплавилась с Ni при температуре 1638

°С, находится между кристаллами в жидкой фазе до температуры ~660 °С и заполняет больший объем, чем в твердой фазе. При охлаждении ниже температуры солидуса занимаемый атомами Al объем уменьшается и формируются наблюдаемые пустоты (Рисунок 4.1 д).

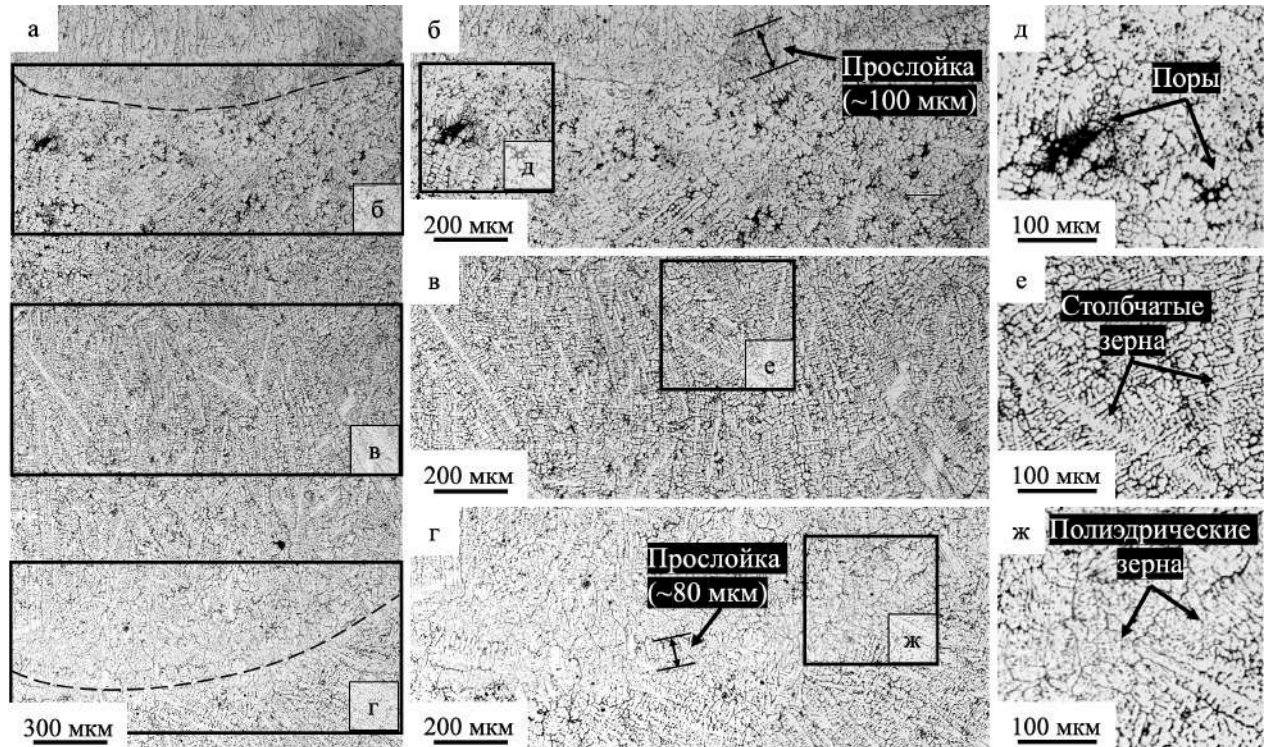


Рисунок 4.1 – (а) Панорамное изображение микроструктуры поперечного сечения ВЭС $\text{Al}_{36}\text{Co}_5\text{Cr}_8\text{Fe}_{17}\text{Ni}_{34}$, полученное с помощью оптической микроскопии: (а) наплавленный слой, условные границы которого обозначены пунктирными линиями, (б–ж) увеличенные изображения микроструктуры, соответствующие выделенным областям

Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия поперечного сечения образцов, выполненная через каждые 5 мм, позволила установить, что элементы распределены однородно (отклонение не более 2 ат. %) по всему объему материала, кроме первого слоя, прилегающего к подложке (Рисунок 4.2). В этой области было выявлено увеличение содержания железа на 10 % относительно других областей. Это может быть обусловлено тем, что в процессе проволочно-дугового аддитивного производства происходит диффузия элементов подложки в наплавленный слой. Без учета первого слоя сплав имеет следующий химический

состав: Al – $35,6 \pm 1,3$ ат. %, Co – $5,0 \pm 0,1$ ат. %, Cr – $8,3 \pm 0,2$ ат. %, Fe – $17,3 \pm 1,8$ ат. % и Ni – $33,8 \pm 0,5$ ат. %. Абсолютная погрешность рассчитанной концентрации химических элементов с полученной экспериментально составляет не более 1 ат. % (Приложение 1), подтверждая применимость разработанной модели.

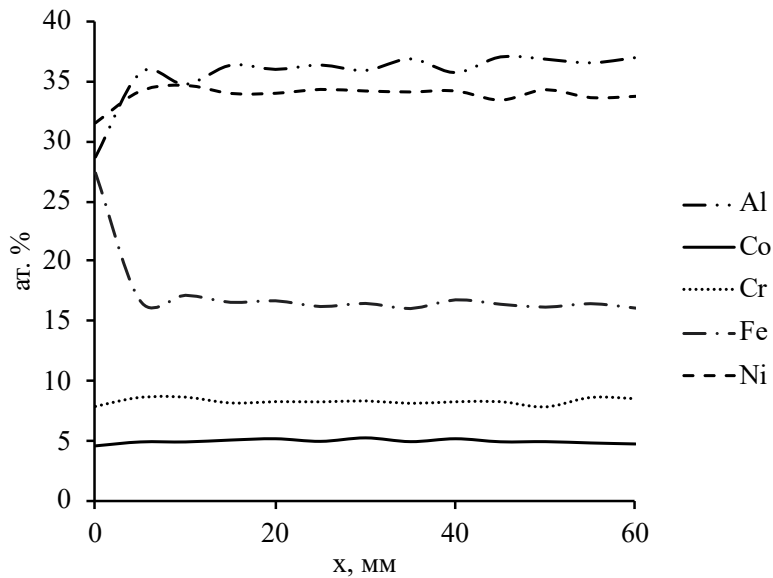


Рисунок 4.2 – Изменение содержания химических элементов в зависимости от расстояния от подложки

С помощью сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа установлено неоднородное распределение химических элементов в осях и межосных промежутках дендритов (дендритная ликвация): Ni и Al сосредоточены в осях дендритов, Fe и Cr выделяются по границам и в междендритных областях, а Co распределен однородно (рисунок 4.3). Скорость распространения фронта кристаллизации напрямую влияет на ликвацию, и, чем она выше, тем меньше сегрегация элементов и выше плотность дислокаций [134]. Поскольку, скорость охлаждения при проволочно-дуговом аддитивном производстве относительно невысокая и уменьшается с увеличением количества наплавленных слоев [135], то за время кристаллизации такие элементы, как хром и железо успевают перераспределиться и выделиться в виде частиц вторых фаз в межосных промежутках дендритов. В данном случае,

вероятно, что Al и Ni сосредоточены в осях дендритов, потому что эти элементы имеют более высокую скорость диффузии, чем Fe и Cr, которые собираются в областях, где диффузионный поток меньше. Co распределен однородно, вероятно, из-за того, что его концентрация в сплаве невысока (5 ат.%), и он диффундирует в кристаллическую решетку без какой-либо предпочтительной ориентации. (Рисунок 4.3).

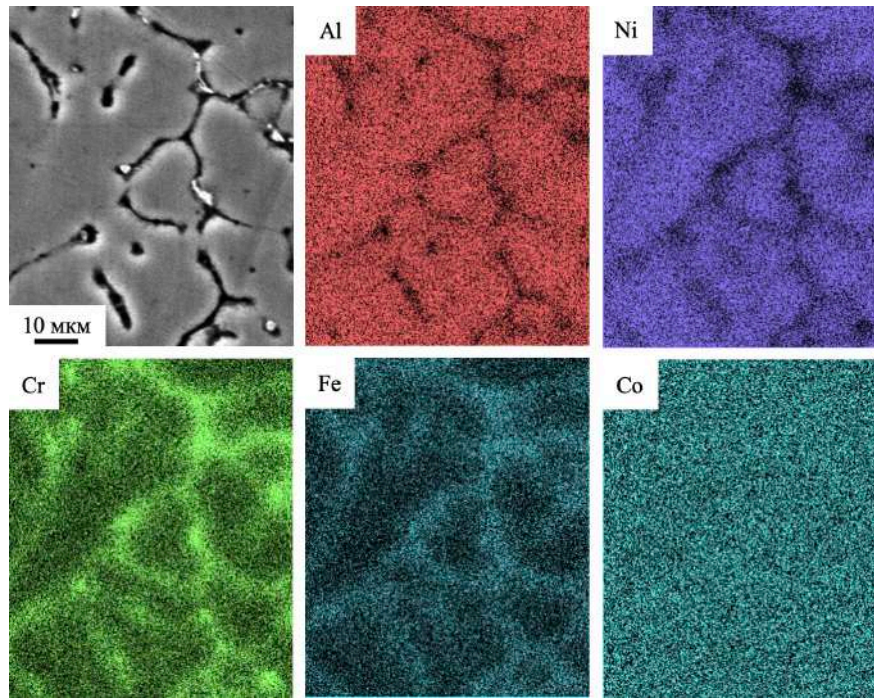


Рисунок 4.3 – СЭМ-изображение и карты распределения компонентов в микроструктуре ВЭС $\text{Al}_{36}\text{Co}_5\text{Cr}_8\text{Fe}_{17}\text{Ni}_{34}$, полученные с помощью энергодисперсионного микроанализа

Рентгенофазовый анализ установил формирование фазы AlNi с типом строения упорядоченной ОЦК/ B2 решетки с параметром 0,2883 нм (рисунок 4.4). Однако, этот метод не всегда позволяет распознать все фазы, присутствующие в материале, особенно в случае, когда фазы имеют схожие параметры решетки или содержат атомы с близкими зарядами, поэтому для уточнения фазового состава был также применен микродифракционный анализ с использованием просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

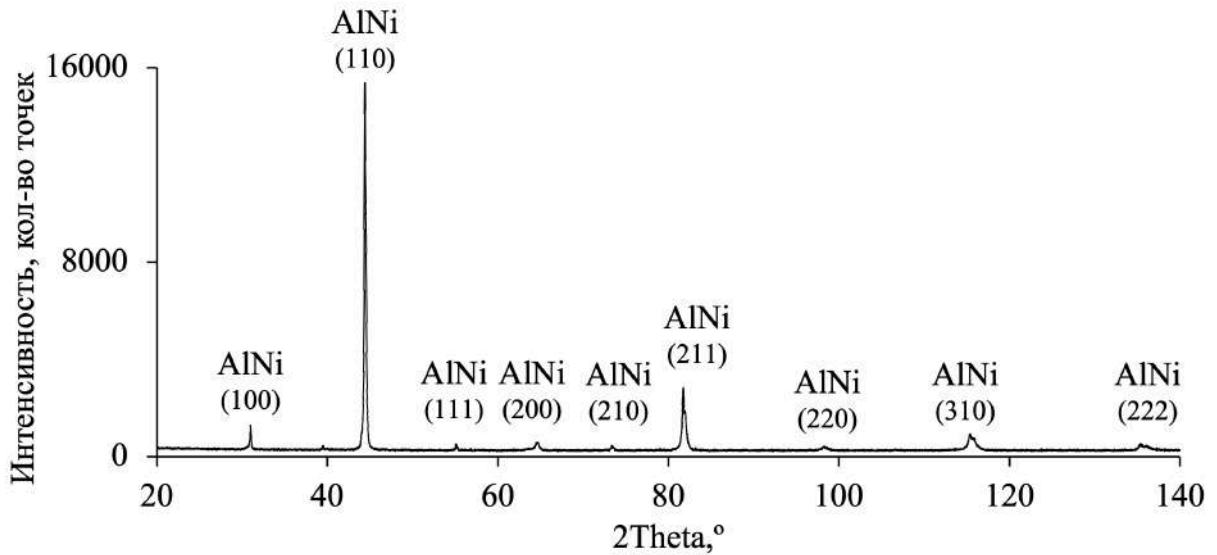


Рисунок 4.4 – (а) Дифрактограмма ВЭС $\text{Al}_{36}\text{Co}_5\text{Cr}_8\text{Fe}_{17}\text{Ni}_{34}$

Анализ структуры сплава методами просвечивающей электронной микроскопии позволил исследовать на субмикро- и наноразмерных уровнях распределение элементного состава и морфологию фаз материала. Установлено, что в межосных промежутках дендритов присутствуют кубовидные частицы с размерами 42 ± 3 нм (Рисунок 4.5 (б), вытянутые лентообразные частицы с продольными размерами 590 ± 229 нм, поперечными размерами 152 ± 30 нм (Рисунок 4.5 (в) и наноразмерные частицы с размерами 3-10 нм (Рисунок 4.5 (г, ж)). Результаты микродифракционного анализа и микрорентгеноспектрального анализа (Рисунок 4.6) показали, что частицы кубовидной формы являются интерметаллидам Al_3Ni , вытянутые частицы – Cr_3C_2 , а наноразмерные частицы – алюминиды $(\text{Ni},\text{Co})_3\text{Al}_4$. Обнаружение в междендритных промежутках частиц карбида Cr_3C_2 может быть обусловлено тем, что в процессе наплавки на поверхности материала образовался оксидный слой, который содержал углерод. Этот слой может образоваться из углекислого газа, который образуется в результате реакции между металлом и оксидами, присутствующими в окружающей среде. Далее, при наплавке, углерод из оксидного слоя может взаимодействовать с хромом, образуя карбид Cr_3C_2 .

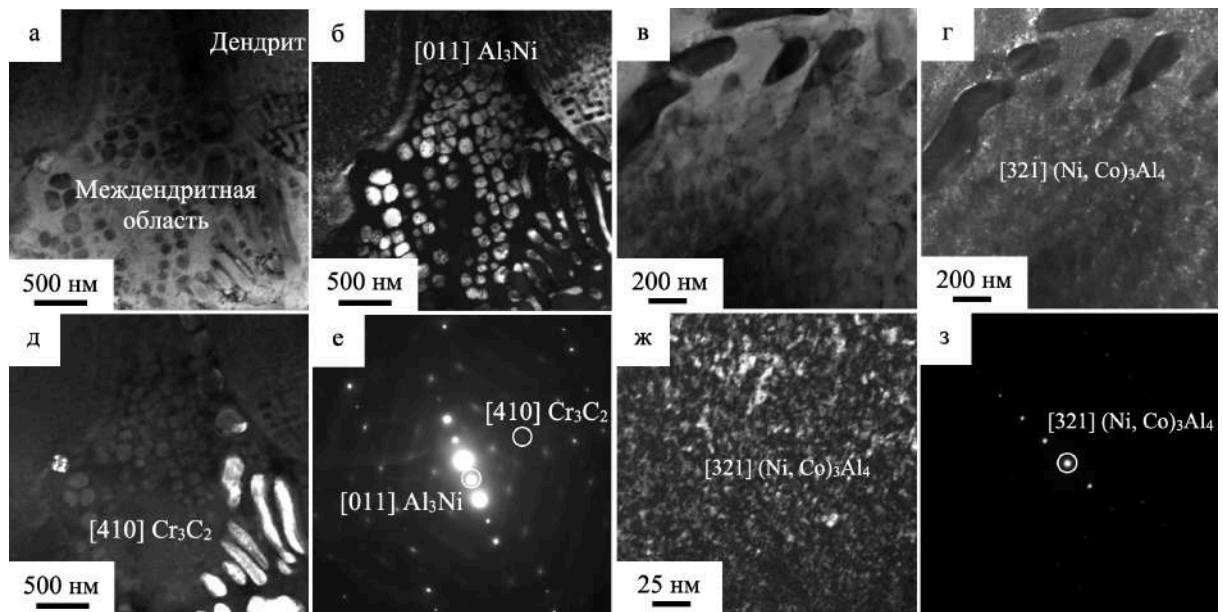


Рисунок 4.5 – ПЭМ-изображения ВЭС; (а, в) – светлопольные изображения; (б) – темнопольное изображение в рефлексе $[011] \text{Al}_3\text{Ni}$; (г, ж) – темнопольные изображения в рефлексе $[321] (\text{Ni}, \text{Co})_3\text{Al}_4$; (д) – темнопольное изображение в рефлексе $[410] \text{Cr}_3\text{C}_2$; (е, з) – дифракционные картины соответствующих участков

Наибольшей ликвацией в исходном состоянии обладают Al (23,5) и Cr (16,6) (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Результаты энергодисперсионного анализа химического состава (ат. %) в точках, указанных на рисунке 3.6

№	Al	Co	Cr	Fe	Ni	C	Si	O
1	0,9	1,0	40,4	6,6	3,0	46,6	0,4	1,1
2	1,0	0,9	35,6	6,1	3,0	52,9	0,5	-
3	0,9	0,9	35,3	6,5	3,5	50,7	0,6	1,6
4	1,5	1,0	31,8	6,5	3,9	53,5	0,5	1,3
5	0,9	1,1	19,5	4,9	5,2	64,4	0,6	3,5
6	10,0	3,9	12,6	19,8	14,0	30,8	3,0	5,9
7	9,6	2,1	2,4	6,1	13,3	59,4	1,8	5,2
8	12,3	3,5	10,5	16,8	15,4	37,4	2,7	1,6
9	7,4	4,9	22,0	30,8	12,4	13,0	4,3	5,3
10	20,0	4,2	10,6	18,7	21,9	20,4	2,1	2,2
Среднее	6,4	2,3	22,1	12,3	9,6	42,9	1,6	3,1
Макс.	20,0	4,9	40,4	30,8	21,9	64,4	4,3	5,9
Мин.	0,9	0,9	2,4	4,9	3,0	13,0	0,4	1,1
$K_{ц}$ (макс/мин)	23,5	5,5	16,6	6,3	7,3	4,9	10,7	5,3

ПЭМ-анализ междендритных областей исходных образцов методом микрорентгеноспектрального анализа показал, что Cr в основном выделяется в виде продолговатых частиц (темные области на рисунке 4.6). Его содержание в этих областях колеблется от 19,5 до 40,4 ат. % (таблица 4.1). Элементный анализ показал, что O, C и Si также присутствуют в некоторых количествах в структуре материала. Примеси Si содержались в проволоках X20H80 и/или 29HK до 1 %, а кислород мог оказаться в ванне расплава в результате взаимодействия расплавленного металла с окружающей средой, в связи с высокой химической активностью алюминия при нагревании.

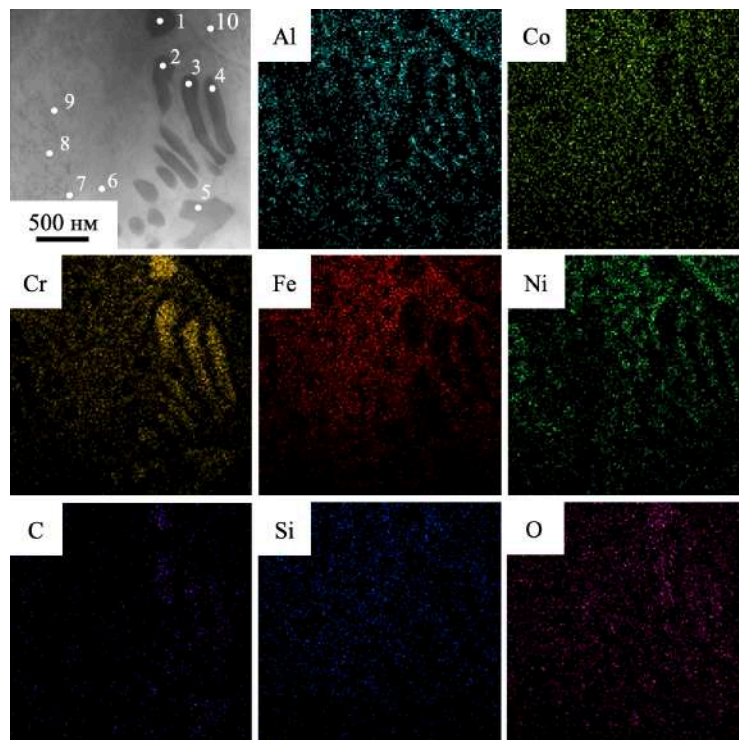


Рисунок 4.6 – Карты распределения химических элементов высокоэнтропийного сплава системы Al-Co-Cr-Fe-Ni, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии

Среднее значение микротвердости в поперечном сечении изготовленного высокоэнтропийного сплава составляет 465 ± 12 HV (Рисунок 4.7). Однако было обнаружено увеличение значения микротвердости на 5 % (до 485 ± 8 HV) в области, находящейся на границе с подложкой. Это может быть связано с увеличением содержания Fe на 10 %, выявленным при послойном элементном

анализе (Рисунок 4.2), так как это может влиять на фазовый состав и строение кристаллической решетки. Еще одним возможным фактором увеличения микротвердости могут служить большие внутренние остаточные напряжения в первом слое, связанные с различиями в коэффициентах линейного термического расширения наплавляемого сплава (для AlCoCrFeNi, $\alpha = 9,03 \times 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ при $T = 20\text{--}30 \text{ }^\circ\text{C}$, $\alpha = 12,47 \times 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ при $T = 95\text{--}105 \text{ }^\circ\text{C}$ и $\alpha = 13,54 \times 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ при $T = 150\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$ [136]) и подложки (для Ст20 $\alpha = 11,1 \times 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ при $T = 20\text{--}100 \text{ }^\circ\text{C}$, $13,9 \times 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ при $T = 20\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$ и $14,8 \times 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ при $T = 20\text{--}700 \text{ }^\circ\text{C}$ [137]). Более точное установление механизма увеличения твердости требует проведения дополнительных исследований, которые не предусматривались в рамках выполнения данной работы.

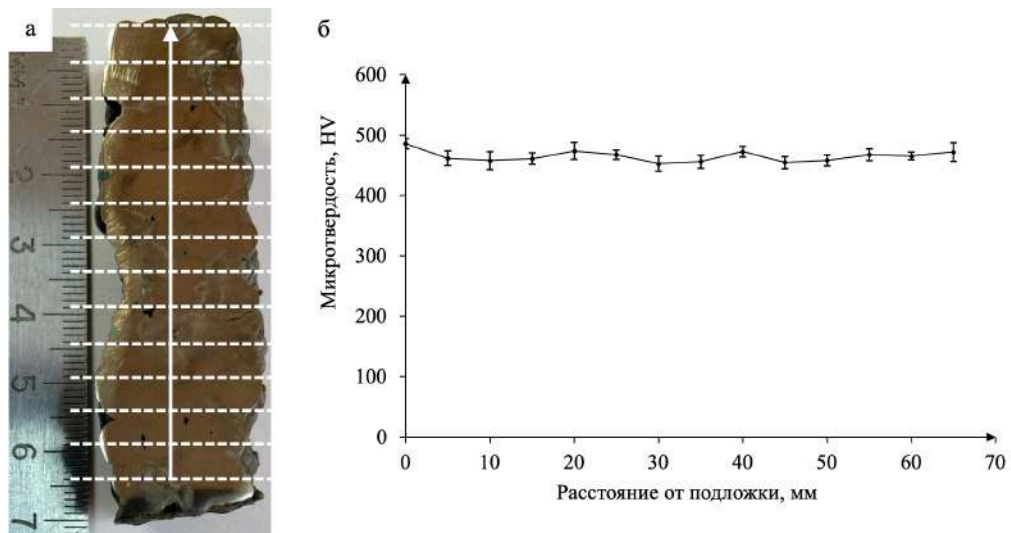


Рисунок 4.7 – (а) Изображение поперечного сечения образца ВЭС, с указанием пунктирных линий, вдоль которых измерялась микротвердость (б) зависимость микротвердости ВЭС от расстояния от подложки

Характерный вид образцов ВЭС до и после испытаний методом одноосного сжатия приведен на рисунке 4.8

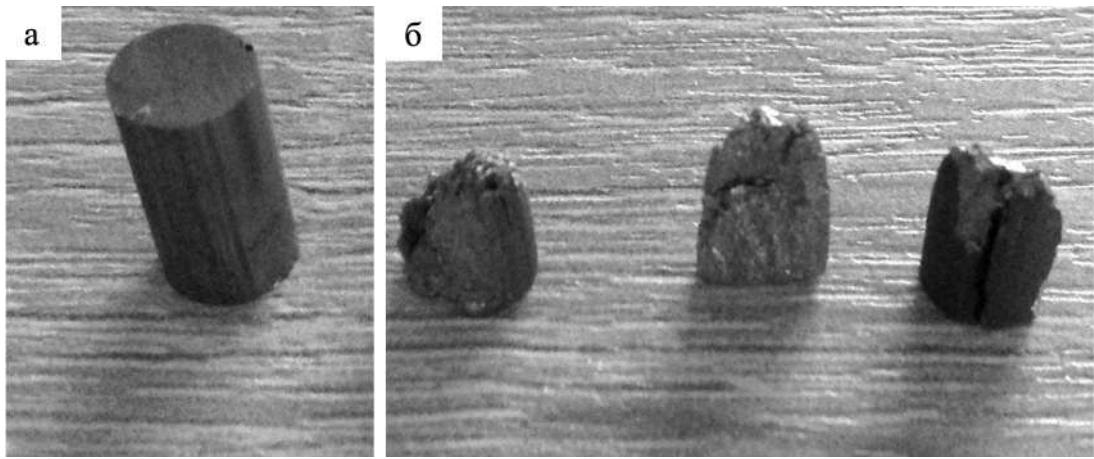


Рисунок 4.8 – (а) Характерный вид образца до испытаний на сжатие, (б) – образцы после испытаний на сжатие

Характерная кривая одноосного сжатия образцов ВЭС приведена на рисунке 3.9. Результаты испытаний методом сжатия образцов ВЭС показали, что временное сопротивление материала составляет 1361 МПа, условный предел текучести 523 МПа, деформация до разрушения 11 %.

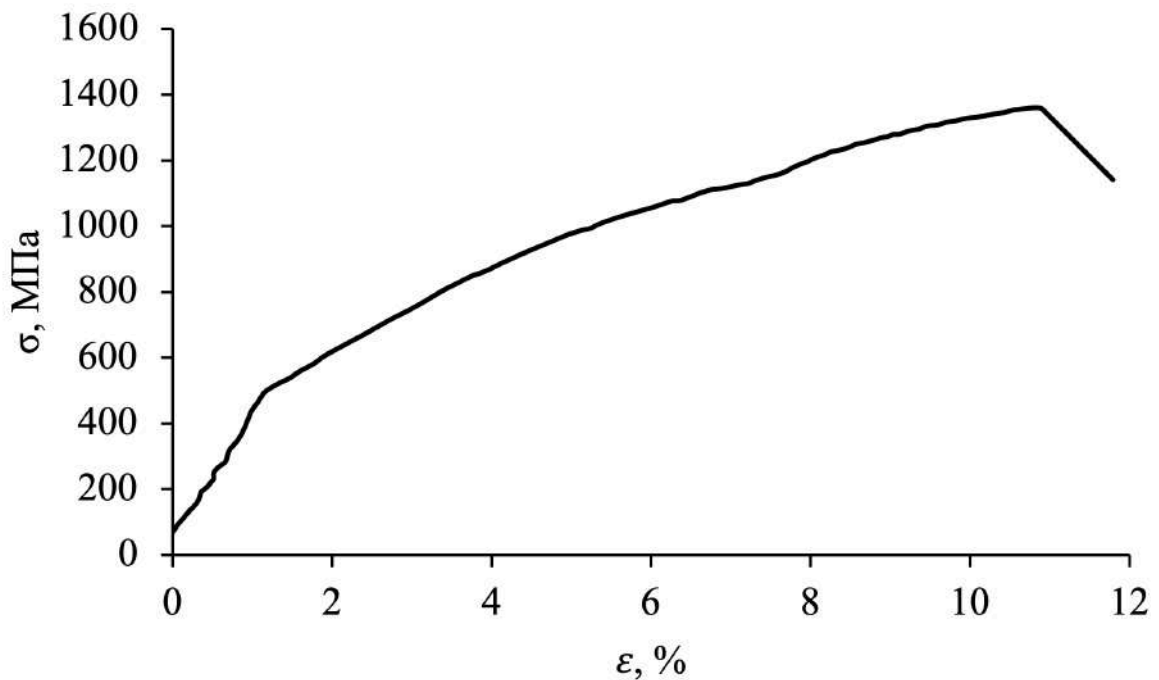


Рисунок 4.9 – Кривая напряжение-деформация ВЭС, испытанного при одноосном сжатии

Результаты проведения испытаний на растяжение при температуре 20 °С выявили хрупкое разрушение полученных образцов независимо от места, из

которого они вырезались из массивной заготовки. Характерная деформационная кривая упрочнения ВЭС приведена на рисунке 4.10 (а). Разрушение произошло по механизму внутризеренного скола по плоскости, расположенной под углом 45 градусов к оси растяжения (Рисунок 4.10 (б)). Временное сопротивление при растяжении составило в среднем 4 МПа.

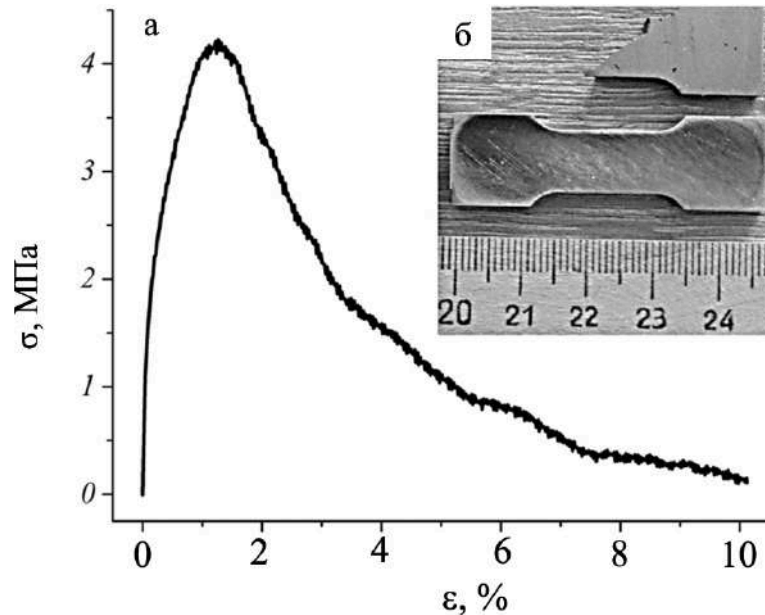


Рисунок 4.10 – (а) Кривая напряжение-деформация ВЭС, испытанного при растяжении, (б) – Характерный вид образцов до и после испытаний на растяжение

Сканирующая электронная микроскопия поверхности разрушения показала, что в объеме зерен присутствует ручьистый узор, который представляет собой ступеньки между различными локальными фасетками скола одной и той же общей плоскости (Рисунок 4.11). Источником локального разрушения явилась частица второй фазы, расположенная в стыке четырех зерен (место расположения частицы указано на рисунке 4.12 (а) стрелкой). Исходя из результатов, полученных с помощью ПЭМ, такой фазой могли быть: Al_3Ni , $(\text{Ni}, \text{Co})_3\text{Al}_4$ и Cr_3C_2 . Микрорельеф в соседних зернах различен, что указывает на различную их кристаллографическую ориентацию. На рисунке 4.12 (б) стрелкой указана система широко раскрытых вторичных трещин, что свидетельствует о растрескивании материала в направлении, перпендикулярном главной плоскости разрушения.

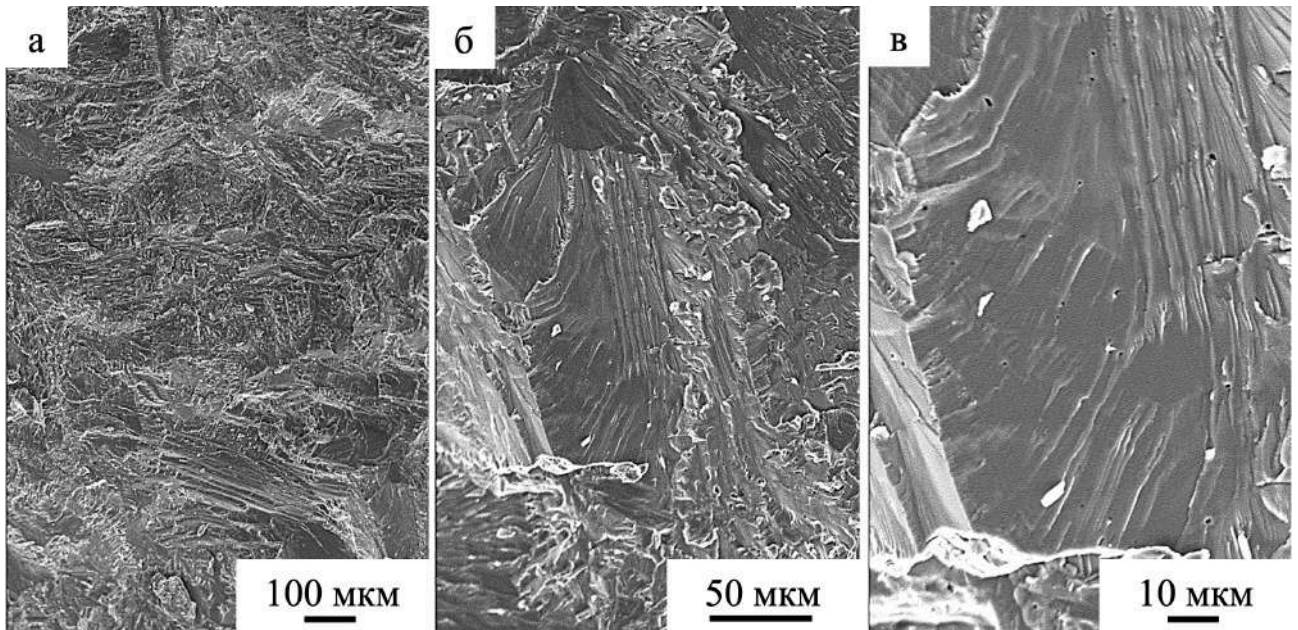


Рисунок 4.11 – СЭМ поверхности разрушения ВЭС, подвергнутого деформации растяжением

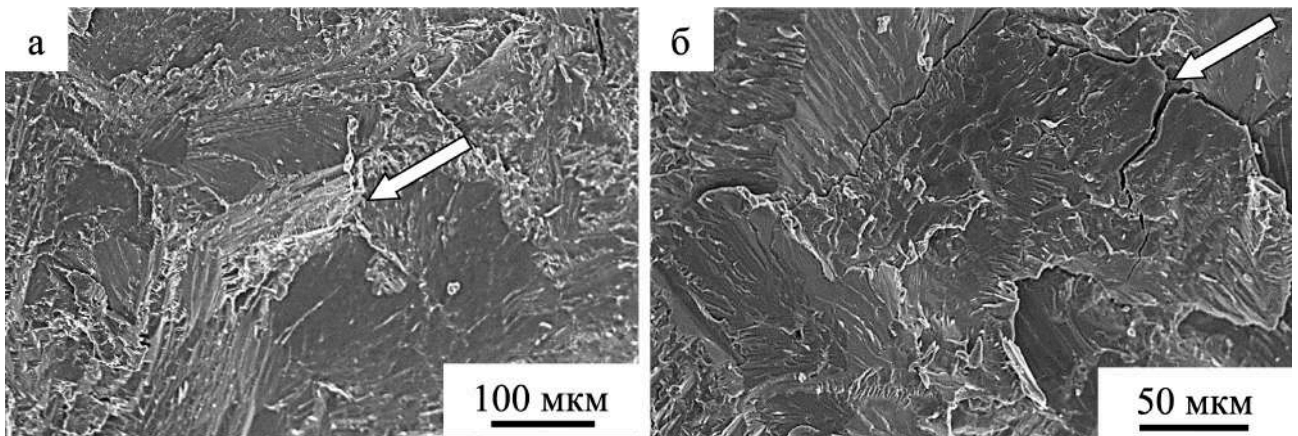


Рисунок 4.12 – СЭМ характерных элементов структуры поверхности разрушения ВЭС, подвергнутого деформации растяжением. Стрелкой указана частица второй фазы, являющейся источником локального разрушения образца

Анализ научных источников, содержащих сведения о механических свойствах высокоэнтропийных сплавов системы Al-Co-Cr-Fe-Ni, полученных по другим технологиям, показал, что временное сопротивление при сжатии варьируется (в зависимости от способа изготовления и от химического состава) от 1579 до 2790 МПа, предел текучести от 440 до 1394 МПа, микротвердость - от 241 до 540 HV (Приложение 2). Наиболее близкие механические свойства к исследуемому сплаву наблюдаются в сплаве AlCoCr_{0.3}FeNi, изготовленном с

помощью вакуумной дуговой плавки [138]. Таким образом, изготовленный с помощью проволочно-дугового аддитивного производства высокоэнтропийный сплав имеет механические свойства, сравнимые с литым материалом.

Выводы по Главе 3

1. Изготовленный с помощью проволочно-дугового аддитивного производства высокоэнтропийный сплав $Al_{36}Co_5Cr_8Fe_{17}Ni_{34}$ имеет дендритную структуру с расстояниями между осями дендритов первого порядка 82 ± 27 мкм. На границе между наплавленными слоями за счет рекристаллизации дендриты приобретают форму округлых зерен с размерами ~ 30 мкм.

2. Рентгенофазовый анализ выявил наличие объемно-центрированной кристаллической решетки по типу упорядоченной B2 структуры в нижней, средней и верхней частях изготовленного образца с параметром решетки, $a = 0,2883$ нм.

3. Энергодисперсионный анализ продемонстрировал однородное распределение химических элементов в поперечном сечении образца, за исключением первого слоя, примыкающего к подложке, в котором наблюдается увеличение содержания железа на 10 ат. %. Это может быть связано с диффузией атомов железа из подложки в наплавляемый слой при формировании ванны расплава. Методом картирования установлено неоднородное распределение химических элементов в осях и межосных промежутках дендритов: Ni и Al сосредоточены в осях дендритов, а Fe и Cr обогащают границы дендритов и междендритные области.

4. Просвечивающая электронная микроскопия позволила установить, что частицы, выделяемые в межосных промежутках дендритов, представляют собой карбиды хрома Cr_3C_2 , имеющие вытянутую лентообразную форму с продольными размерами 590 ± 229 нм, поперечными размерами 152 ± 30 нм. Фаза Al_3Ni , обнаруженная в осях дендритов, имеет кубовидную форму с размерами 42 ± 3 нм.

В пространстве между дендритами были обнаружены наноразмерные частицы с размерами 3-10 нм, которые являются фазой $(\text{Ni},\text{Co})_3\text{Al}_4$.

5. Изготовленный с помощью проволочно-дугового аддитивного производства высокоэнтропийный сплав $\text{Al}_{36}\text{Co}_5\text{Cr}_8\text{Fe}_{17}\text{Ni}_{34}$ обладает твердостью $465 \pm 3 \text{ HV}_1$.

6. При испытании на сжатие сплав демонстрирует следующие механические свойства: временное сопротивление при сжатии 1361 МПа, условный предел текучести 523 МПа и деформация до разрушения 11 %.

7. При испытании на растяжение наблюдается высокая хрупкость сплава (деформация до разрушения составляет 2 %) и низкое временное сопротивление (4 МПа). Такое деформационное поведение может быть обусловлено наличием частиц вторых фаз, выявленных в результате анализа поверхности излома материала. Эти частицы охрупчивают материал, становясь источниками локального разрушения.

ГЛАВА 5 ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ, ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА

В настоящей главе представлены результаты исследования влияния электронно-пучковой обработки с плотностью энергии 10, 20 и 30 Дж/см² на микроструктуру, фазовый состав, механические и трибологические свойства высокоэнтропийного сплава системы Al-Co-Cr-Fe-Ni, изготовленного с помощью проволочно-дугового аддитивного производства. Результаты опубликованы в работах [123,139–147].

5.1 Изменение структурно-фазового состояния высокоэнтропийного сплава системы Al-Co-Cr-Fe-Ni, изготовленного с помощью проволочно-дугового аддитивного производства и обработанного электронными пучками

При обработке ВЭС электронным пучком микроструктура поверхностного слоя изменяется на глубину от 5 до 15 мкм при увеличении плотности энергии пучка электронов от 10 до 30 Дж/см² (рисунок 5.1 (а–в)). Результаты сканирующей электронной микроскопии показали, что при воздействии с плотностью энергии пучка электронов 10 Дж/см² поверхность образца приобретает оплавленную и рельефную структуру, о наличии которой можно сделать вывод по темным и светлым областям (рисунок 5.1 (г)). Темные области представляют собой оплавленные границы зерен, а светлые – оплавленные зерна. Микроструктура поверхности после ЭПО с плотностью энергии 20 Дж/см² характеризуется менее выраженным рельефом, чем при 10 Дж/см², что может свидетельствовать о частичном переплавлении исходных зерен и формировании новых (рисунок 5.1 (б, д)). При режиме воздействия с плотностью энергии 30 Дж/см² в обработанной слое, как на поверхности, так и в поперечном сечении отсутствуют границы зерен исходного материала, что указывает на их полную перекристаллизацию (рисунок 5.1 (в, е)).

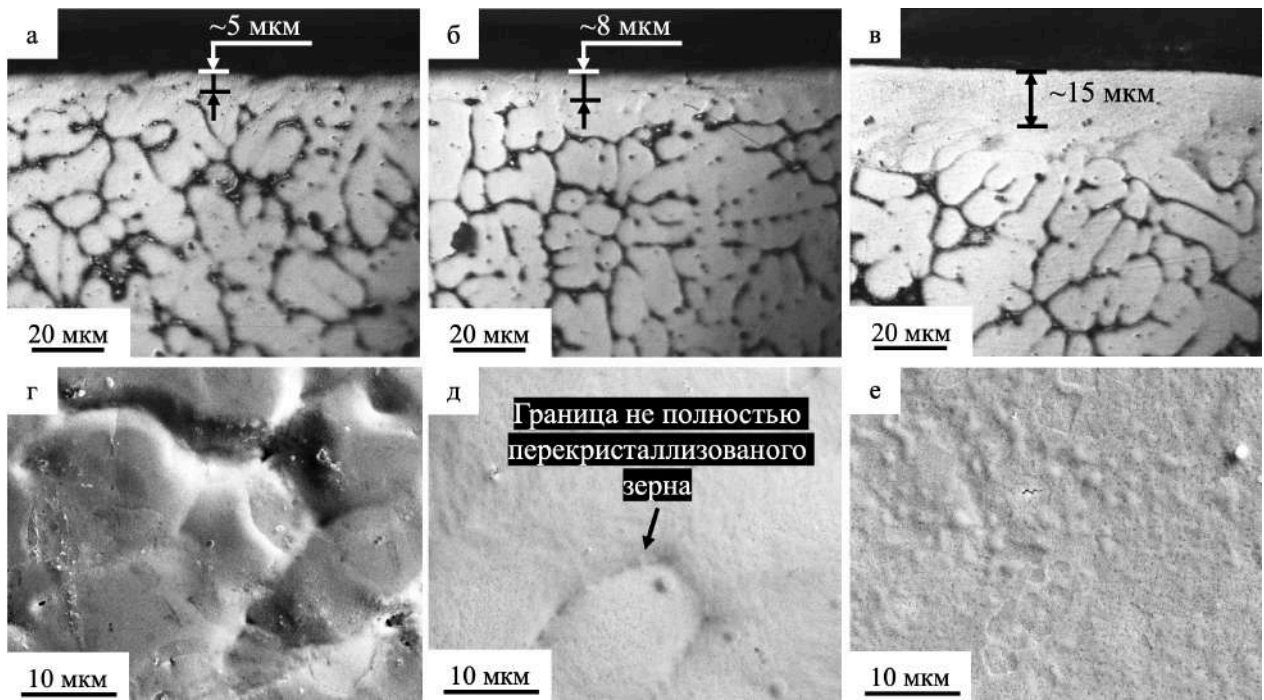


Рисунок 5.1 – СЭМ-изображения поперечного сечения (а–в) и обработанной поверхности (г–е) сплава Al-Co-Cr-Fe-Ni после ЭПО с различной плотностью энергии пучка электронов: (а, г) 10 Дж/см², (б, д) 20 Дж/см², (в, е) 30 Дж/см²

Облучение ВЭС импульсным электронным пучком в режиме плавления поверхностного слоя сопровождается гомогенизацией материала. Об этом свидетельствует освобождение междендритных пространств от выделений второй фазы. Увеличение плотности энергии пучка электронов приводит к интенсификации процесса формирования однородного по элементному составу сплава (рисунки 5.2-5.4).

Методом микрорентгеноспектрального анализа фольги «по точкам» был исследован элементный состав дендритов и междендритных пространств поверхностного слоя ВЭС, модифицированного импульсным электронным пучком с плотностью энергии 10 Дж/см². На рисунке 5.2 представлены изображения карт распределения химических элементов. Микроструктура поверхности образца после воздействия пучка электронов с плотностью энергии 10 Дж/см², демонстрирует сходства с микроструктурой в исходном состоянии: наблюдается неоднородное распределение химических элементов с преобладанием Cr (50,7 ± 18,1 ат. %) в междендритных областях (темные области)

и Fe ($31,3 \pm 8,2$ ат. %) и Ni ($20,7 \pm 7,2$ ат. %) в зернах (светлые области) (рисунок 5.2). Вероятно, это связано с тем, что плотность энергии пучка электронов при его воздействии на образец не позволяет достичь критических условий для полной перекристаллизации дендритных зерен и образования более однородной структуры. В то же время плотность энергии все еще достаточна для активации диффузионных процессов, что может приводить к некоторому перераспределению элементов, но не настолько интенсивному, чтобы существенно изменить микроструктуру.

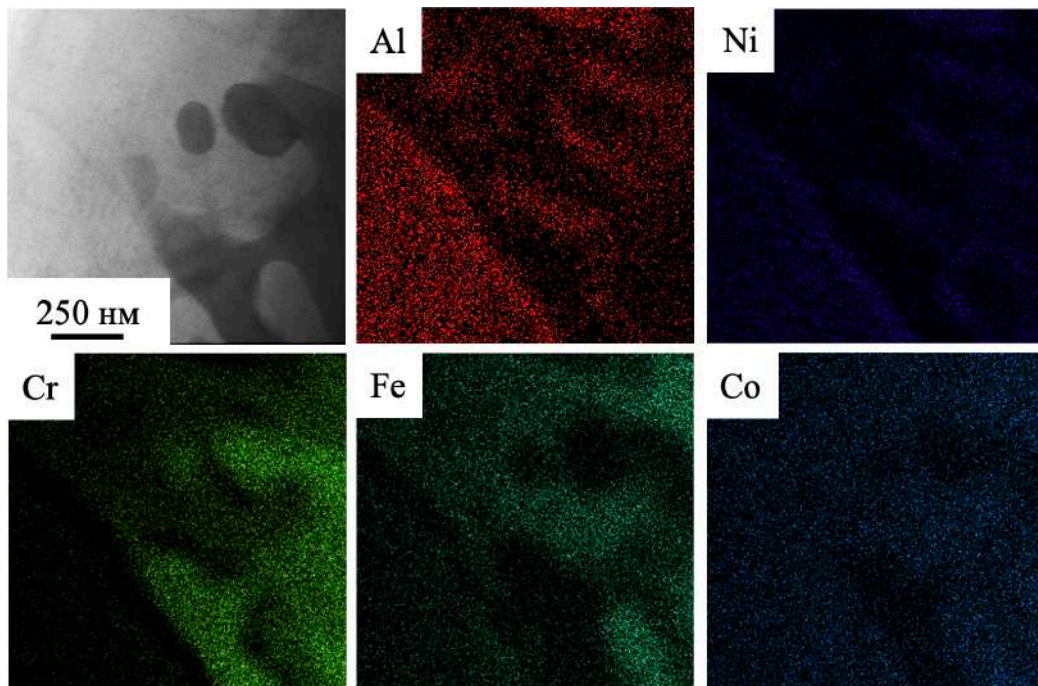


Рисунок 5.2 – Карты распределения элементного состава в ВЭС после облучения импульсным электронным пучком с плотностью энергии 10 Дж/см^2

Облучение ВЭС импульсным электронным пучком с плотностью энергии 20 Дж/см^2 (рисунок 5.3) формирует ячеистую структуру высокоскоростной кристаллизации в поверхностном слое. Размер ячеек варьируется в диапазоне $100\text{--}200$ нм. Микрорентгеноспектральный анализ показал, что границы ячеек обогащены Fe ($20,0 \pm 3,4$ ат. %) и Cr ($18,6 \pm 3,3$ ат. %), а внутри ячеек преобладают Al ($39,2 \pm 2,3$ ат. %) и Ni ($27,5 \pm 2,4$ ат. %).

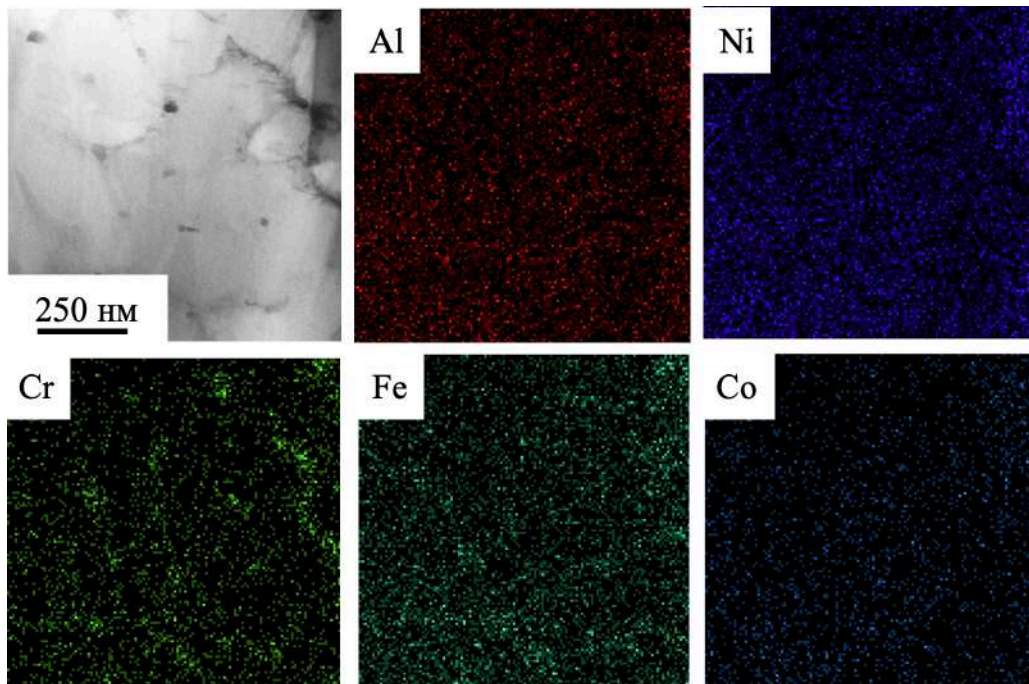


Рисунок 5.3 – Карты распределения элементов в ВЭС после облучения импульсным электронным пучком с плотностью энергии 20 Дж/см²

Увеличение плотности энергии пучка электронов до 30 Дж/см² приводит к полной перекристаллизации дендритных зерен и сопровождается формированием ячеек с размерами 192 ± 5 нм (рисунок 5.4). На границах ячеек наблюдаются скопления атомов Fe ($20,9 \pm 3,8$ ат. %) и Cr ($23,8 \pm 8,6$ ат. %), тогда как само зерно обогащено Al ($40,6 \pm 0,8$ ат. %) и Ni ($29,2 \pm 0,8$ ат. %). Полная перекристаллизация дендритных зерен может быть объяснена более интенсивным расплавлением материала и более высокими температурными градиентами, которые способствуют быстрому росту новых зерен и формированию мелкозернистой структуры. Скопления атомов Fe и Cr на границах ячеек могут быть обусловлены диффузией этих элементов в зоны повышенной температуры, где они могут растворяться более эффективно, а затем перемещаться к зонам более низкой температуры, где они конденсируются и образуют скопления. В то же время, обогащение Al и Ni в самом зерне может быть связано с их более эффективным растворением в расплавленной фазе и последующим сохранением в ней при охлаждении.

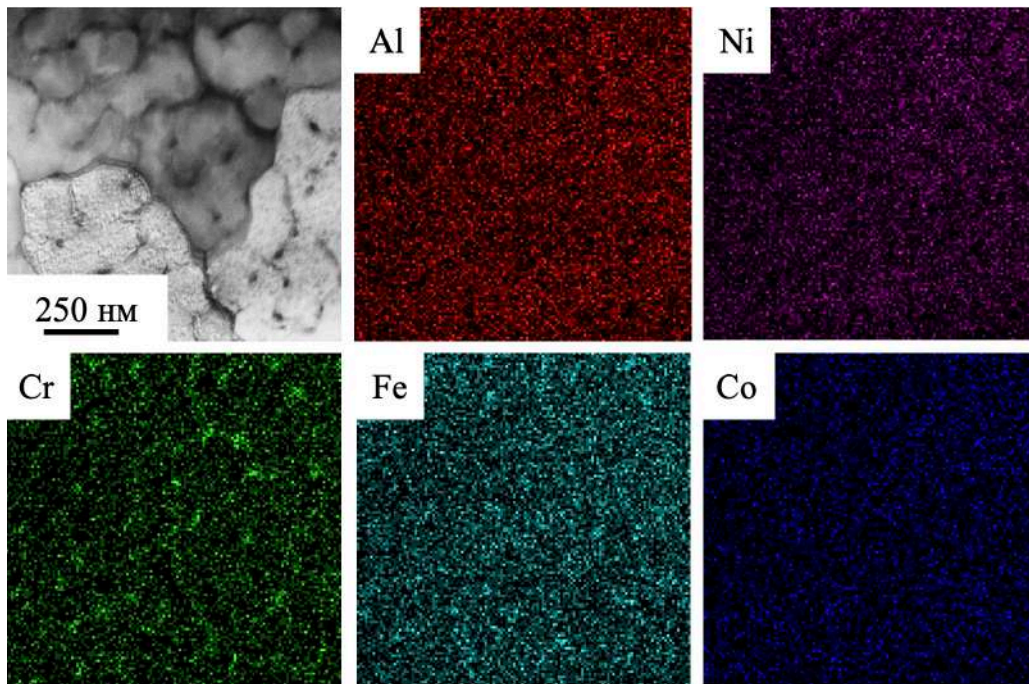


Рисунок 5.4 – Карты распределения элементов в ВЭС после облучения импульсным электронным пучком с плотностью энергии 30 Дж/см²

Для количественной оценки степени химической микронеоднородности был использован коэффициент ликвации, $K_{\text{л}}$, который определялся как отношение количества элемента на границе и внутри зерна, выраженных в процентном соотношении (рисунок 5.5). В исходном состоянии наибольшие значения $K_{\text{л}}$ наблюдаются у Al (7,2) и Ni (4,9). Воздействие электронными пучками снижает микронеоднородность распределения всех компонентов, при этом наибольшая однородность достигается при режимах обработки с плотностями энергии 20 и 30 Дж/см². Так, коэффициент ликвации Al снижается в ~4 раза до величины 1,8, а Ni – в ~3 раза до величины 1,7. Снижение коэффициента ликвации Al и Ni в результате обработки электронными пучками может быть объяснено эффектом термодиффузии. Этот эффект заключается в том, что при повышенной температуре в материале происходит диффузия элементов из областей повышенной концентрации в области сниженной концентрации. Таким образом, обработка электронными пучками ВЭС $\text{Al}_{36}\text{Co}_5\text{Cr}_8\text{Fe}_{17}\text{Ni}_{34}$ формирует мелкозернистую структуру с более однородным распределением компонентов, чем в исходном состоянии.

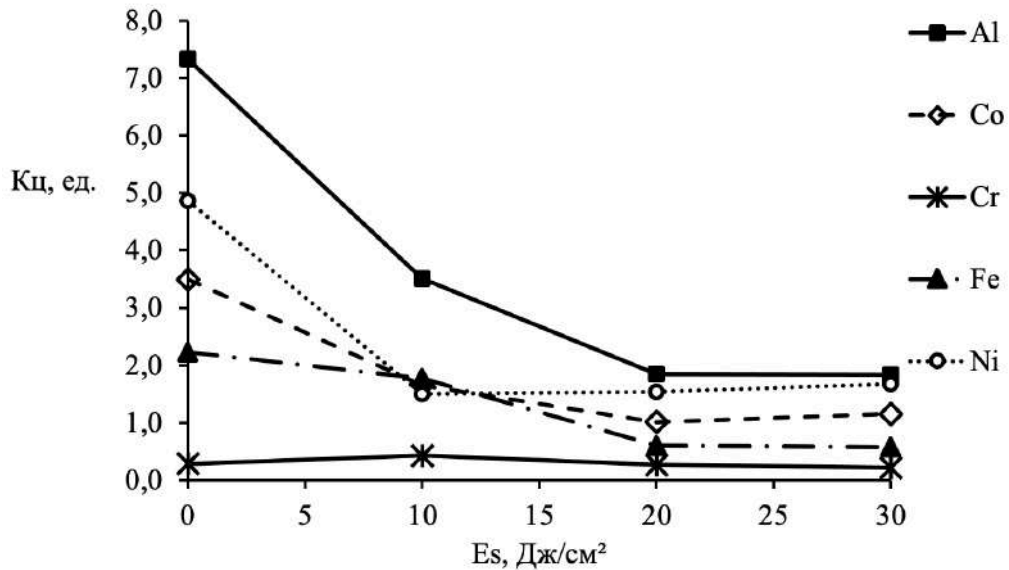


Рисунок 5.5 – Зависимость коэффициента ликвации химических элементов от плотности энергии пучка электронов

Методами рентгеновской дифракции был исследован фазовый состав ВЭС, обработанного с помощью ЭПО (Рисунок 5.6). Облучение сплава электронным пучком с различной плотностью энергии не приводит к изменению фазового состава материала, о чем свидетельствует сходство дифрактограмм. Однако наблюдается сдвиг дифракционных линий после облучения в сторону больших углов, что связано с уменьшением параметра решетки: 0,28832 нм (исходный), 0,28774 (10 Дж/см²), 0,28816 (20 Дж/см²), 0,28806 нм (30 Дж/см²).

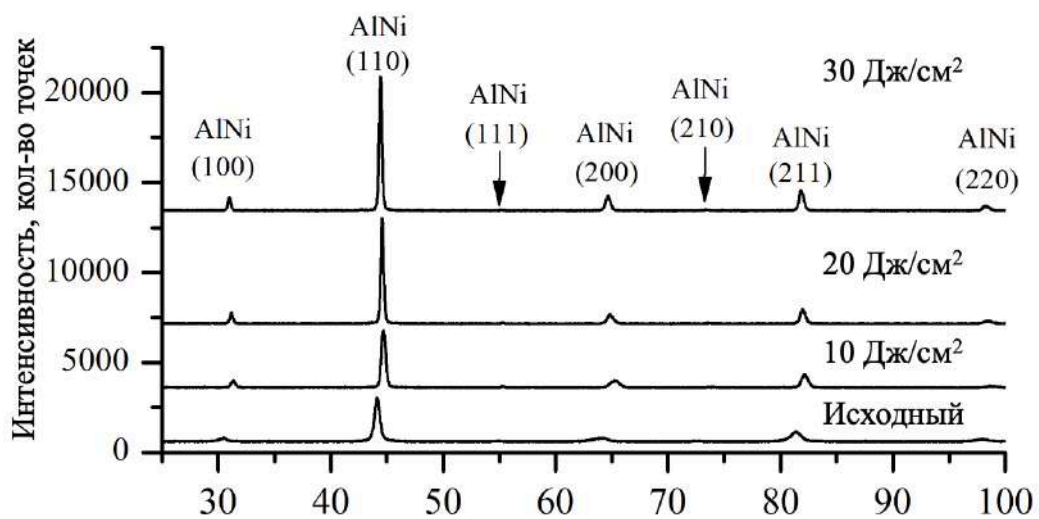


Рисунок 5.6 – Дифрактограммы ВЭС, полученные с поверхности, обработанной электронным пучком с различной плотностью энергии

Облучение сплава импульсным электронным пучком в режиме плавления поверхностного слоя может привести к неконтролируемому изменению элементного состава материала [120]. Выполненные методами микрорентгеноспектрального анализа исследования элементного состава поверхностного слоя ВЭС, облученного импульсным электронным пучком, не подтвердили данную гипотезу. Действительно, как следует из анализа результатов, приведенных в Приложении 3, химический состав поверхностного слоя сплава не изменяется в зависимости от плотности энергии пучка электронов и в пределах ошибки измерения соответствует элементному составу исходного материала.

5.2 Оценка механических свойств высокоэнтропийного сплава системы Al-Co-Cr-Fe-Ni после электронно-пучковой обработки

Облучение высокоэнтропийного сплава интенсивным импульсным электронным пучком привело к увеличению прочности и пластичности материала. Так, величина временного сопротивления на сжатие, увеличилась в ~1,5 раза (Рисунок 5.7). Наибольшее значение временного сопротивления при сжатии 2179 МПа было получено в сплаве, обработанном электронным пучком с плотностью энергии 30 Дж/см². Условный предел текучести при сжатии при этом составил 522 МПа, а деформация до разрушения 25 %, что превысило значение деформации до разрушения исходного состояния в ~2,3 раза (таблица 5.1).

Характерной особенностью полученных кривых напряжение-деформация для образцов высокоэнтропийного сплава системы Al-Co-Cr-Fe-Ni до и после электронно-пучковой обработки является то, что напряжение течения увеличивается сравнительно быстро на начальных стадиях деформации, затем его интенсивность плавно снижается и, с ростом деформации, почти не изменяется. Несмотря на увеличение механических свойств, характер кривых напряжение-

деформация сплавов после ЭПО не изменился, по сравнению с исходным состоянием, что свидетельствует о хрупком механизме разрушения.

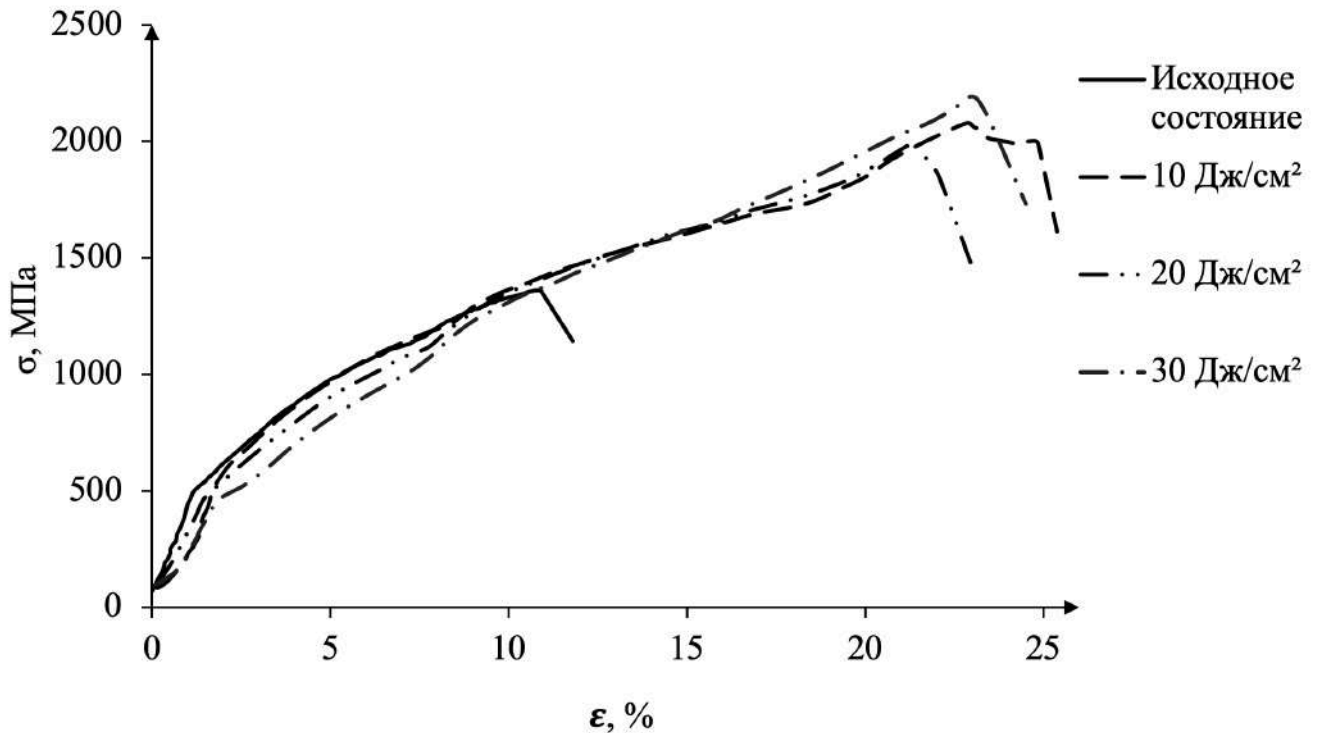


Рисунок 5.7 – Кривые напряжение-деформация ВЭС в исходном состоянии и после электронно-пучковой обработки

Таблица 5.1 – Механические свойства образцов высокоэнтропийного сплава до и после электронно-пучковой обработки, выявленные при испытаниях на сжатие

	$\sigma_{0,2}$, МПа	σ_b , МПа	ϵ , %
Исходный	523	1361	11
10 Дж/см ²	522	2078	25
20 Дж/см ²	474	2000	23
30 Дж/см ²	522	2179	25

5.3 Фрактография поверхности разрушения высокоэнтропийного сплава системы Al-Co-Cr-Fe-Ni, изготовленного с помощью проволочно-дугового аддитивного производства и обработанного электронным пучком

Характерное изображение поверхности, формирующейся при разрушении ВЭС в условиях сжатия, приведено на рисунке 5.8. Выполненные исследования

выявили структуру разрушения, подобную структуре, формирующейся при разрушении образцов ВЭС в условиях одноосного растяжения: наличие ручьистого узора, который представляет собой ступеньки между различными локальными фасетками скола одной и той же общей плоскости.

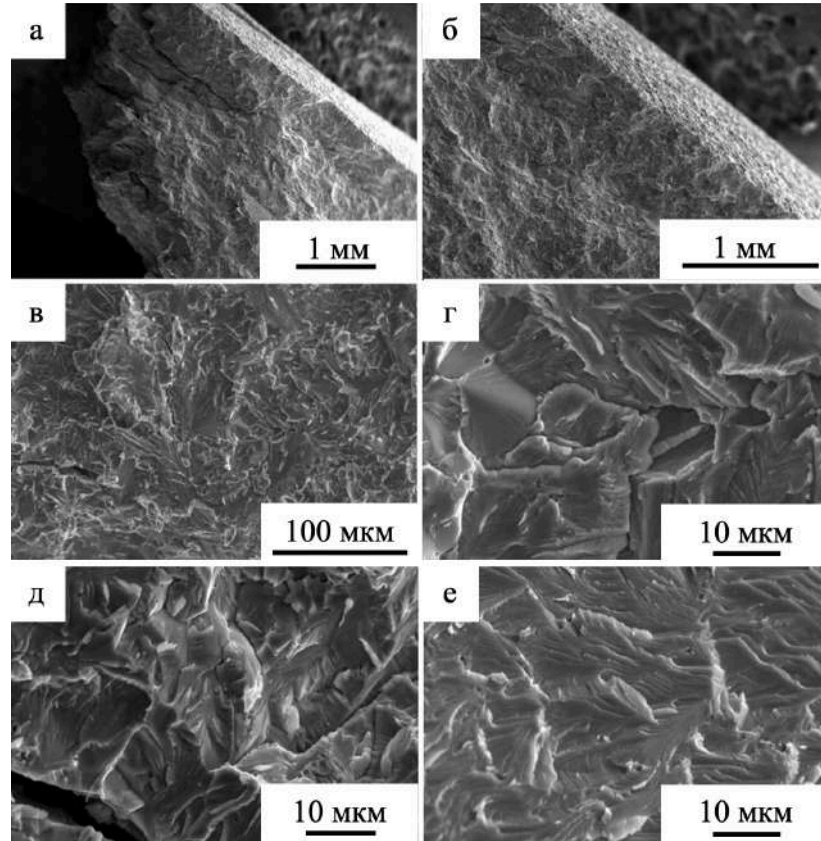


Рисунок 5.8 – Структура поверхности разрушения, формирующаяся при сжатии образца ВЭС. Сканирующая электронная микроскопия

Источником локального разрушения также являются частицы второй фазы, расположенные в стыке зерен (места расположения частиц указано на рисунке 5.9 (а) стрелками). На рисунке 5.9 (б) стрелкой указаны микропоры, которые также способствуют охрупчиванию сплава. Вторые фазы и микропоры могут создавать места с пониженной прочностью и являться местами концентрации напряжений, что способствует разрушению материала.

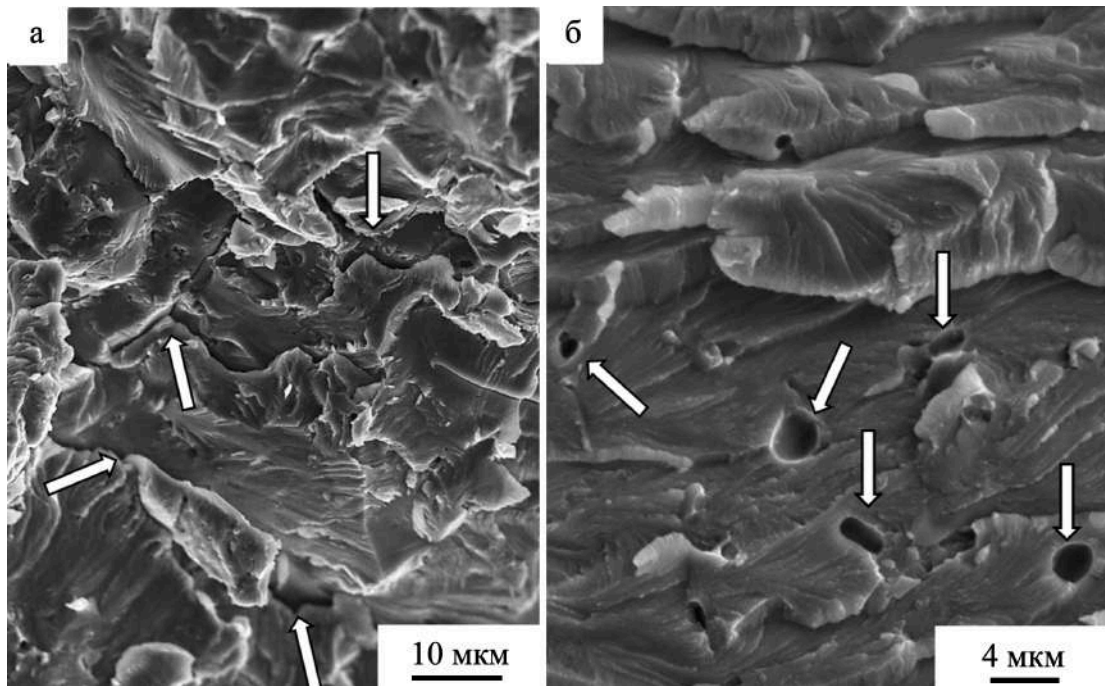


Рисунок 5.9 – СЭМ изображение характерных элементов структуры поверхности разрушения ВЭС, подвергнутого деформации одноосным сжатием. Стрелками на (а) указаны частицы второй фазы, являющиеся источником локального разрушения образца. На (б) стрелками указаны микропоры

Методами сканирующей электронной микроскопии проведены исследования структуры поверхности хрупкого излома образцов ВЭС, модифицированных импульсным электронным пучком. Установлено, что высокоскоростная кристаллизация поверхностного слоя сплава приводит к формированию столбчатой структуры, характерные изображения которых приведены на рисунке 4.10. Формирование столбчатой структуры обусловлено гомогенизацией поверхностного слоя, установленного в п. 4.1. Благодаря тому, что концентраторы напряжений в виде вторых фаз были растворены, это облегчало процесс пластической деформации материала и привело к увеличению пластичности и прочности сплава. Толщина модифицированного слоя увеличивается от 5 мкм до 15 мкм при увеличении плотности энергии пучка электронов от 10 Дж/см² до 30 Дж/см², что соответствует результатам, полученным с помощью оптической микроскопии (рисунок 4.1). При этом различия в толщине обработанного слоя практически не оказывают влияния на

изменение механических свойств среди образцов после ЭПО, поскольку они продемонстрировали близкие значения временного сопротивления и условного предела текучести (таблица 4.1). Таким образом, обработка поверхности даже с наименьшим значением плотности энергии пучка электронов приводит к увеличению механических характеристик, по сравнению с исходным состоянием.

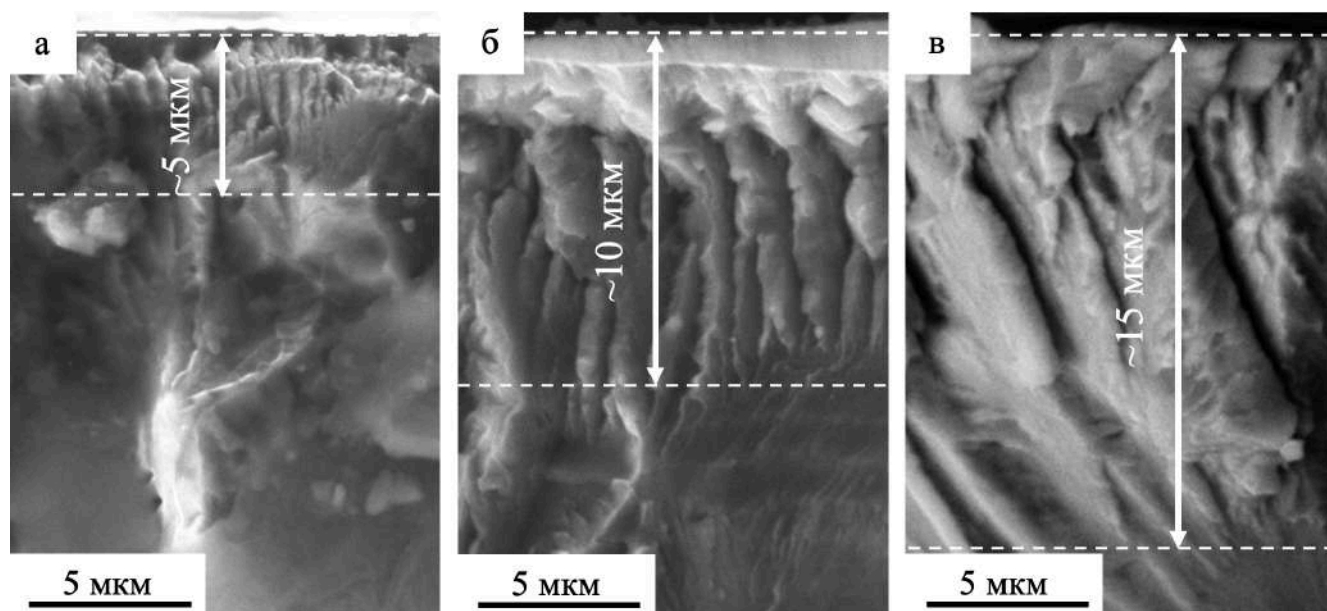


Рисунок 5.10 – СЭМ изображения микроструктуры излома ВЭС, обработанного импульсным пучком электронов с различной плотностью энергии: (а) 10 Дж/см², (б) 20 Дж/см², (в) 30 Дж/см²

5.4 Дюрометрические исследования

Измерение микротвердости выполнено на поверхности образцов, обработанных электронным пучком. Установлено, что электронно-пучковая обработка высокоэнтропийного сплава при различных плотностях энергии пучка электронов привела к уменьшению микротвердости поверхностного слоя (рисунок 4.11). Значения уменьшились в среднем на 81 HV в обработанном слое относительно исходного материала (около 18 %). Наименьшее значение микротвердости наблюдалось при режиме обработки с плотностью энергии пучка электронов 10 Дж/см² и составило на поверхности 368 ± 1 HV. Наибольшее

значение микротвердости обработанной поверхности 390 ± 4 HV обнаружено в материале, обработанном с плотностью энергии пучка электронов 30 Дж/см^2 .

Уменьшение микротвердости в поверхностном слое после электронно-пучковой обработки может быть обусловлено гомогенизацией химического состава и растворением твердых фаз, обнаруженных в междендритных пространствах, что продемонстрировано в п. 4.1.

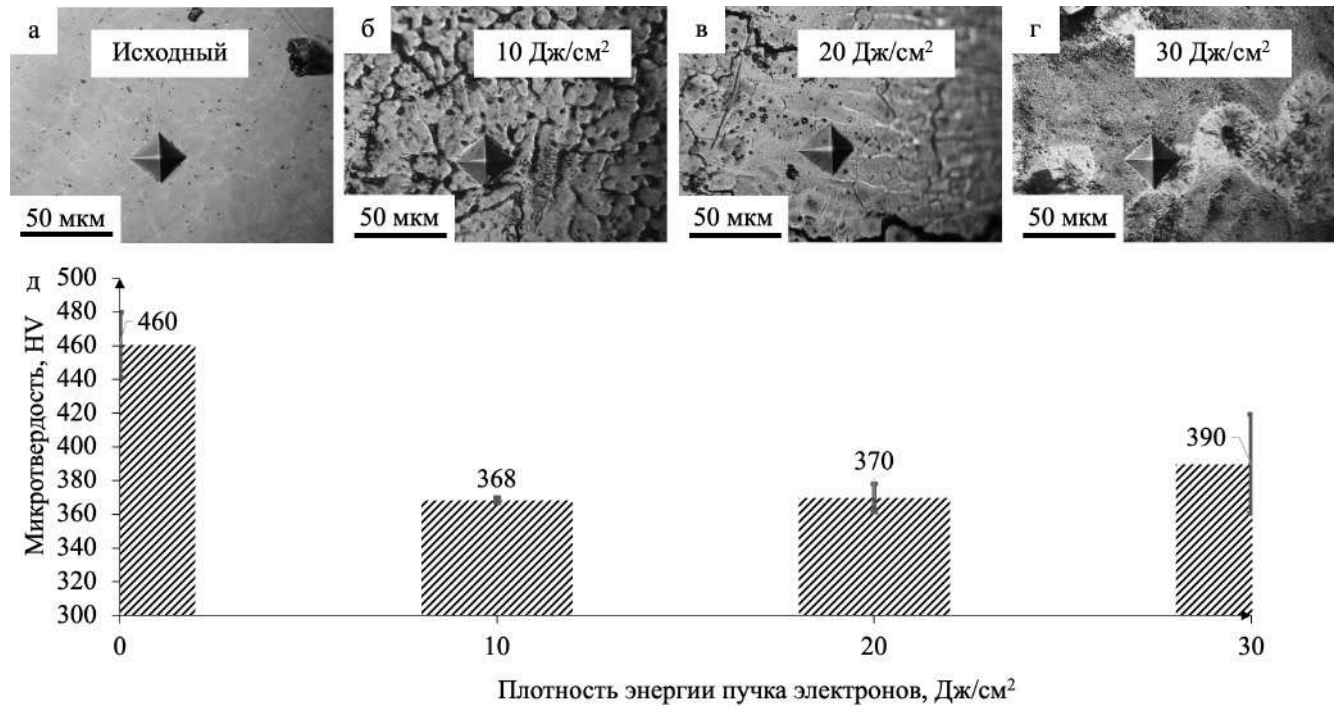


Рисунок 5.11 – (а–г) Микроструктура поверхности высокоэнтропийного сплава в исходном состоянии и обработанного электронным пучком с различной плотностью энергии после проведения индентирования, (д) зависимость микротвердости сплава от плотности энергии пучка электронов

5.5 Трибологические исследования

Результаты трибологических испытаний показали, что, несмотря на уменьшение микротвердости обработанного слоя, по сравнению с исходным материалом, электронно-пучковая обработка приводит к уменьшению площади износа до 40 % и скорости износа до 2-х раз (Рисунок 5.12). Это может быть связано с растворением твердых частиц из поверхностного слоя, которые могли

усиливать износ материала. Также возможной причиной является формирование оксидной пленки на обработанной поверхности, которая образуется при взаимодействии с контртелом и может выступать в качестве твердой смазки, уменьшая коэффициент трения и, соответственно, скорость износа материала [45].

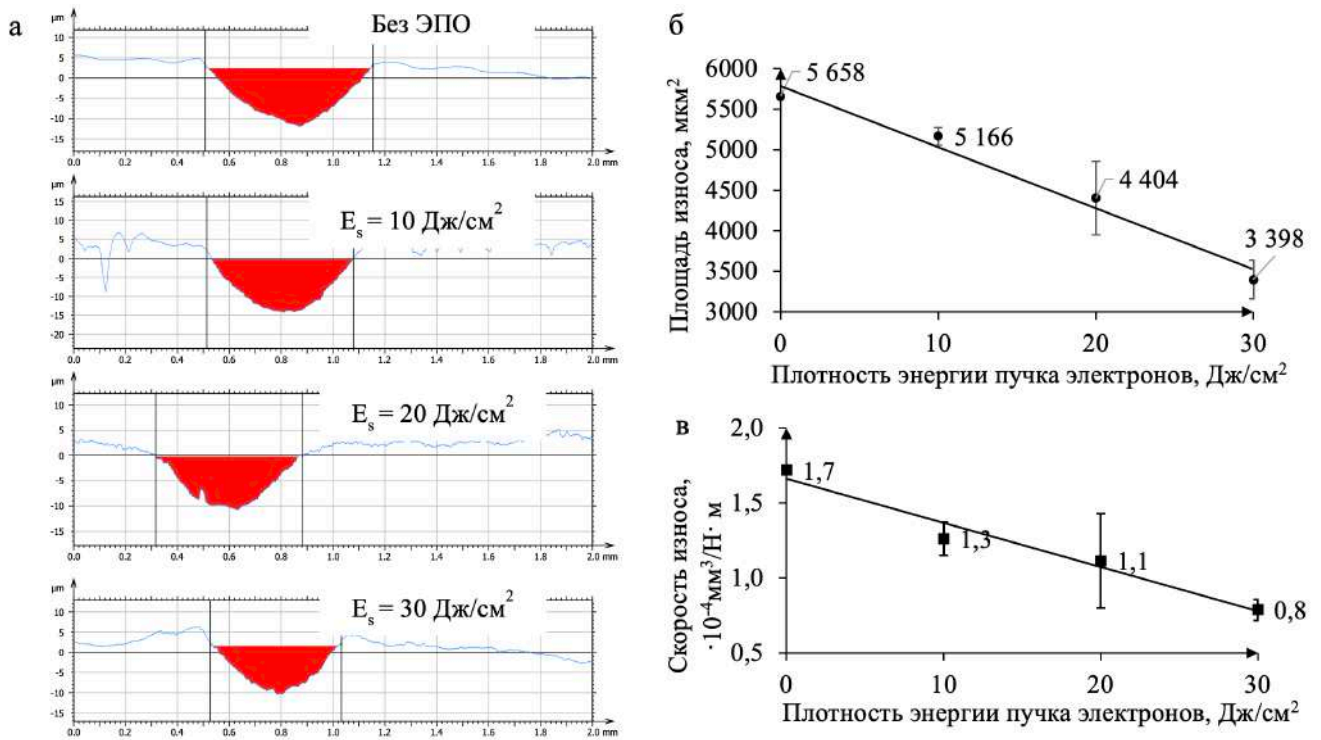


Рисунок 5.12 – Результаты трибологических исследований (а) профили износа до и после электронно-пучковой обработки, (б) зависимость площади износа от плотности энергии пучка электронов, (в) зависимость скорости износа от плотности энергии пучка электронов

На рисунке 5.13 представлены зависимости значения коэффициента трения от времени при различных режимах. В результате выполненных трибологических испытаний установлено, что величина коэффициента трения ВЭС на начальной стадии испытаний существенным образом зависит от плотности энергии пучка электронов. Коэффициент трения в первые 200–300 с не превышает 0,2. При увеличении времени испытания коэффициент трения резко увеличивается, что символизирует об увеличении скорости износа, которое происходит, вероятно, из-за разрушения обработанных слоев, а в исходном образце – это слой,

образованные в результате полировки. Далее значение коэффициента трения выходит на плато, соответствующее величине коэффициента трения исходного материала ($\mu = 0,7$). Можно предположить, что такое изменение коэффициента трения связано с двумя факторами. Во-первых, присутствием модифицированного слоя после облучения, коэффициент трения которого мал; во-вторых, разрушением этого слоя и его участием в изнашивании материала основы.

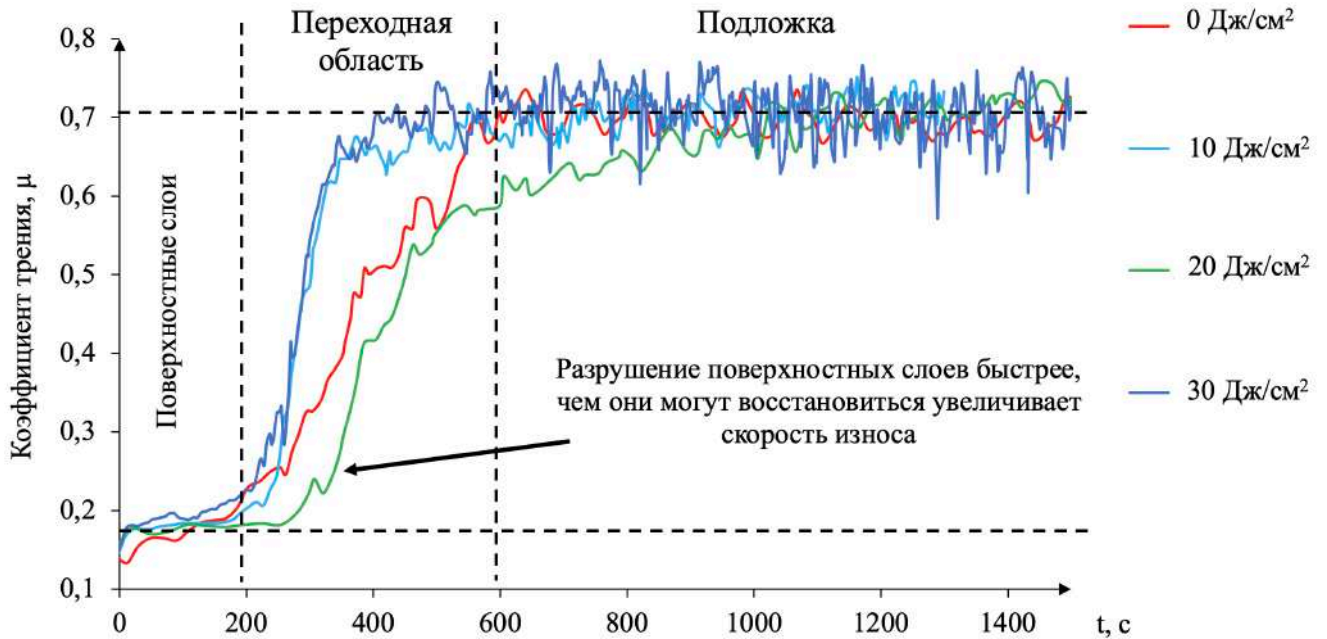


Рисунок 5.13 – Графики зависимости коэффициента трения при различных режимах от времени проведения испытания

Выводы по Главе 5

1. Облучение сплава электронным пучком с плотностью энергии 10 Дж/см² не приводит к разрушению дендритной структуры. При плотности энергии 20 и 30 Дж/см² дендритная структуры переплавляется, и, за счет высокоскоростного охлаждения, на поверхности формируется ячеистая структура, поперечные размеры которой составляют 100-200 нм. Глубина проплавления с увеличением плотности энергии пучка электронов возрастает с 3 мкм (10 Дж/см²) до 20 мкм (30 Дж/см²).

2. Электронно-пучковая обработка приводит к увеличению однородности распределения химических элементов в структуре поверхностного слоя.

Наибольшая однородность химического состава достигается при электронно-пучковой обработке с плотностью энергии 20 Дж/см^2 , при которой отношение наибольшей и наименьшей концентрации Cr и Al в осях и в межосных промежутках дендритов отличается не более, чем в 6 раз. При этом химический состав поверхностного слоя сплава практически не зависит от плотности энергии пучка электронов и в пределах ошибки измерения соответствует элементному составу исходного материала.

3. Выявлено, что облучение высокоэнтропийного сплава интенсивным импульсным электронным пучком приводит к увеличению прочности и пластичности материала, несмотря на сохранение хрупкого механизма разрушения. Временное сопротивление на сжатие увеличился в $\sim 1,5$ раза. Наибольшее значение временного сопротивления на сжатие 2179 МПа было получено в сплаве, обработанном электронным пучком с плотностью энергии 30 Дж/см^2 . Условный предел текучести на сжатие при этом составил 522 МПа , а деформация до разрушения 25% .

4. Установлено, что электронно-пучковая обработка приводит к снижению до 18% микротвердости в обработанном слое сплава, что может быть обусловлено гомогенизацией химического состава, растворением твердых фаз, обнаруженных в междендритных пространствах, и релаксацией внутренних напряжений.

5. Электронно-пучковая обработка приводит к уменьшению площади износа до 40% с увеличением плотности энергии пучка электронов. Обработанная поверхность сохраняет низкий коэффициент трения $0,2$ на протяжении 300 с , что замедляет скорость износа, по сравнению с исходным состоянием, в 2 раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований выявлены особенности структурно-фазового состояния и механических свойств высокоэнтропийного сплава системы Al-Co-Cr-Fe-Ni, полученного с помощью проволочно-дугового аддитивного производства и обработанного высокоинтенсивным импульсным электронным пучком с различной плотностью энергии. Основываясь на полученных результатах, можно сделать следующие выводы:

1. Предложена методика по расчету химического и фазового состава ВЭС, изготавливаемого с помощью проволочно-дугового аддитивного производства с использованием многожильной проволоки.

2. Установлено, что изготовленный методом проволочно-дугового аддитивного производства ВЭС $Al_{36}Co_5Cr_8Fe_{17}Ni_{34}$ характеризуется сложной микроструктурой, состоящей из основной фазы AlNi с типом строения упорядоченной ОЦК/B2 решетки и включений вторых фаз Al_3Ni , Cr_3C_2 и $(Ni,Co)_3Al_4$, выделившихся в междендритных областях.

3. Показано, что ВЭС в исходном состоянии обладает твердостью 465 ± 12 HV₁ и при деформации демонстрирует хрупкий механизм разрушения. Временное сопротивление материала при сжатии составляет 1361 МПа, условный предел текучести 523 МПа и относительная деформация до разрушения 11 %.

4. Исследовано влияние ЭПО с плотностью энергии от 10 Дж/см² до 30 Дж/см² на микроструктуру, фазовый состав, механические и трибологические свойства высокоэнтропийного сплава $Al_{36}Co_5Cr_8Fe_{17}Ni_{34}$, изготовленного с помощью проволочно-дугового аддитивного производства. Установлено, что ЭПО с плотностью энергии 10 Дж/см² не приводит к полной перекристаллизации дендритной структуры сплава. С увеличением плотности энергии до 20 и 30 Дж/см² дендритная структура плавится, и на поверхности формируется ячеистая структура с размерами ячеек 100-200 нм. Показано, что толщина обработанного

слоя на поверхности сплава увеличивается с ростом плотности энергии пучка электронов от 5 до 15 мкм.

5. Выявлено, что ЭПО приводит к увеличению однородности распределения химических элементов в структуре поверхностного слоя сплава. Наибольшая однородность химического состава достигается при ЭПО с плотностями энергии 20 и 30 Дж/см². Гомогенизация после ЭПО сопровождается растворением вторых фаз, обнаруженных в междендритных пространствах сплава в исходном состоянии.

6. Установлено, что ЭПО приводит к увеличению прочности материала. Наибольшее значение временного сопротивления на сжатие 2179 МПа было получено в сплаве при ЭПО с плотностью энергии 30 Дж/см², что превышает исходную величину в 1,6 раз. Условный предел текучести при сжатии составил 522 МПа, а деформация до разрушения 25 %. ЭПО приводит к уменьшению площади износа до 40 % и скорости износа в 2 раза с увеличением плотности энергии пучка электронов.

Перспективы дальнейшего развития темы исследования

На основе полученных в настоящей работе результатов можно сформулировать следующие направления исследований высокоэнтропийных сплавов, в том числе и на основе системы Al-Co-Cr-Fe-Ni:

1. Оптимизация параметров процесса проволочно-дугового аддитивного производства высокоэнтропийных сплавов.

2. Разработка методики получения одножильной проволоки из высокоэнтропийного сплава, которая может быть использована для проволочно-дугового аддитивного производства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gromov, V. E. Structure and properties of high-entropy alloys / V. E. Gromov, S. V. Konovalov, Yu. F. Ivanov, K. A. Osintsev. – Cham : Springer Nature Switzerland AG, 2021. – 110 p.
2. Методы получения, свойства и применение высокоэнтروпийных сплавов : учебное пособие / В. Е. Громов, С. В. Коновалов, А. Б. Юрьев, К. А. Осинцев, Ю. А. Рубанникова. – Новокузнецк : Издательский центр СибГИУ, 2021. – 110 с.
3. Шайсултанов, Д. Г. Структура и механические свойства высокоэнтропийных сплавов системы CoCrFeNiX (X=Mn, V, Mn и V, Al и Cu) : дисс. ... канд. техн. наук : 05.16.01 / Шайсултанов Дмитрий Георгиевич. – Белгород, 2015. – 142 с.
4. Погребняк, А. Д. Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и нитридных покрытий на их основе [Текст] / А. Д. Погребняк, А. А. Багдасарян, И. В. Якущенко, В. М. Береснев // Успехи химии. – 2014. – № 11. – С. 1027–1061.
5. Egami, T. Irradiation resistance of multicomponent alloys [Text] / T. Egami, W. Guo, P. Rack, T. Nagase// Metallurgical and Materials Transactions A. – 2014. – № 1. – P. 180–183.
6. Zuo, T. Tailoring magnetic behavior of CoFeMnNiX (X = Al, Cr, Ga, and Sn) high entropy alloys by metal doping [Text] / T. Zuo, M. Gao, L. Ouyang, X. Yang, Y. Cheng, R. Feng, S. Chen, P. Liaw, J. Hawk, Y. Zhang // Acta Mater. – 2017. – P. 10–18.
7. Mishra, R., A systematic approach for enhancing magnetic properties of CoCrFeNiTi-based high entropy alloys via stoichiometric variation and annealing [Text] / R. Mishra, R. Shahi // J Alloys Compd. – 2020. – P. 153534.
8. Shkodich, N. Structural evolution and magnetic properties of high-entropy CuCrFeTiNi alloys prepared by high-energy ball milling and spark plasma sintering [Text] / N. Shkodich, M. Spasova, M. Farle, D. Kovalev, A. Nepapushev, K. Kuskov, Yu. Vergunova, Yu. Scheck, A. Rogachev // J Alloys Compd. – 2020. – P. 152611.

9. Zhang, Y. High-entropy materials [Text] / Y. Zhang. – Singapore : Springer Singapore, 2019. – 152 p.
10. Vrtnik, S. Superconductivity in thermally annealed Ta-Nb-Hf-Zr-Ti high-entropy alloys [Text] / S. Vrtnik, P. Kožel, A. Meden, S. Maiti, W. Steurer, M. Feuerbacher, J. Dolinšek // *J Alloys Compd.* – 2017. – P. 3530–3540.
11. Marik, S. Superconductivity in equimolar Nb-Re-Hf-Zr-Ti high entropy alloy [Text] / S. Marik, M. Varghese, K. Sajilesh, D. Singh, R. Singh // *J Alloys Compd.* – 2018. – P. 1059–1063.
12. Marik, S. Superconductivity in a new hexagonal high-entropy alloy [Text] / S. Marik, K. Motla, M. Varghese, K. Sajilesh, D. Singh, Y. Breard, P. Boullay, R. Singh // *Phys Rev Mater.* – 2019. – № 6. – P. 060602.
13. Sogabe, R. Superconductivity in REO_{0.5}F_{0.5}BiS₂ with high-entropy-alloy-type blocking layers [Text] / R. Sogabe, Y. Goto, Y. Mizuguchi // *Applied Physics Express.* – 2018. – № 5. – P. 053102.
14. Murty, B. High-entropy alloys [Text] / B. Murty, J. Yeh, S. Ranganathan. – Amsterdam : Elsevier, 2014. – 218 p.
15. Lu, Y. Directly cast bulk eutectic and near-eutectic high entropy alloys with balanced strength and ductility in a wide temperature range [Text] / Y. Lu, X. Gao, L. Jiang, Z. Chen, T. Wang, J. Jie, H. Kang, Y. Zhang, S. Guo, H. Ruan, Z. Cao, T. Li // *Acta Mater.* – 2017. – P. 143–150.
16. Bhattacharjee, T. Effect of low temperature on tensile properties of AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high entropy alloy [Text] / T. Bhattacharjee, R. Zheng, Y. Chong, S. Sheikh, S. Guo, I. Clark, T. Okawa, I. Wani, P. Bhattacharjee, A. Shibata, A. Shibata, N. Tsuji // *Mater. Chem. Phys.* – 2018. – P. 207–212.
17. Yeh, J. Breakthrough applications of high-entropy materials [Text] / J. Yeh, S. Lin // *J. Mater. Res.* – 2018. – № 19. – P. 3129–3137.
18. Kafexhiu, F. Tribological behavior of as-cast and aged AlCoCrFeNi_{2.1} CCA [Text] / F. Kafexhiu, B., Podgornik, D. Feizpour // *Metals.* – 2020. – № 2. – P. 208.

19. Socorro-Perdomo, P. Comparative EIS study of Al_xCoCrFeNi alloys in ringer's solution for medical instruments [Text] / P. Socorro-Perdomo, N. Florido-Suárez, I. Voiculescu, J. Mirza-Rosca // *Metals*. – 2021. – № 6. – P. 928.
20. Kao, Y. Microstructure and mechanical property of as-cast, -homogenized, and -deformed Al_xCoCrFeNi ($0 \leq x \leq 2$) high-entropy alloys [Text] / Y. Kao, T. Chen, S. Chen, J. Yeh // *J. Alloys Compd.* – 2009. – № 1. – P. 57–64.
21. Tung, C. On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system [Text] / C. Tung, J. Yeh, T. Shun, S. Chen, Y. Huang, H. Chen // *Mater. Lett.* – 2007. – № 1. – P. 1–5.
22. Tang, Z. Aluminum alloying effects on lattice types, microstructures, and mechanical behavior of high-entropy alloys systems [Text] / Z. Tang, M. Gao, H. Diao, T. Yang, J. Liu, T. Zuo, Y. Zhang, Z. Lu, Y. Cheng, Y. Zhang, K. Dahmen, P. Liaw, T. Egami // *JOM*. – 2013. – № 12. – P. 1848–1858.
23. Hsu, C. Effect of aluminum content on microstructure and mechanical properties of Al_xCoCrFeMo_{0.5}Ni high-entropy alloys [Text] / C. Hsu, C. Juan, T. Sheu, S. Chen, J. Yeh // *JOM*. – 2013. – № 12. – P. 1840–1847.
24. Gao, X. Microstructural evolution and hardness of Co_xCrCuFeNi high-entropy alloys [Text] / X. Gao, N. Liu, Y. Jin, Z. Zhu // *Materials Science Forum*. – 2014. – 79–83 p.
25. Zhang, L. Tensile properties and impact toughness of AlCo_xCrFeNi_{3,1-x} ($x = 0, 4, 1$) high-entropy alloys [Text] / L. Zhang, Y. Zhang // *Front. Mater.* – 2020. – P. 1–8.
26. Hsu, C. On the superior hot hardness and softening resistance of AlCoCr_xFeMo_{0.5}Ni high-entropy alloys [Text] / C. Hsu, C. Juan, W. Wang, T. Sheu, J. Yeh, S. Chen // *Materials Science and Engineering A*. – 2011. – № 10–11. – P. 3581–3588.
27. Zhu, Z. Compositional dependence of phase formation and mechanical properties in three CoCrFeNi-(Mn/Al/Cu) high entropy alloys [Text] / Z. Zhu, K. Ma, Q. Wang, C. Shek // *Intermetallics*. – 2016. – P. 1–11.

28. Stepanov, N. Tensile properties of the Cr-Fe-Ni-Mn non-equiatomic multicomponent alloys with different Cr contents [Text] / N. Stepanov, D. Shaysultanov, M. Tikhonovsky, G. Salishchev // Mater. Des. – 2015. – P. 60–65.
29. Yurchenko, N. Laves-phase formation criterion for high-entropy alloys [Text] / N. Yurchenko, N. Stepanov, G. Salishchev // Materials Science and Technology. – 2017. – № 1. – P. 17–22.
30. Chen, Q. Effects of Fe content on microstructures and properties of AlCoCrFexNi high-entropy alloys [Text] / Q. Chen, K. Zhou, L. Jiang, Y. Lu, T. Li // Arab. J. Sci. Eng. – 2015. – № 12. – P. 3657–3663.
31. Guo, L. Effect of Fe on microstructure, phase evolution and mechanical properties of (AlCoCrFeNi)_{100-x}Fex high entropy alloys processed by spark plasma sintering [Text] / L. Guo, D. Xiao, W. Wu, S. Ni, M. Song // Intermetallics. – 2018. – P. 1–11.
32. Salishchev, G. Effect of Mn and V on structure and mechanical properties of high-entropy alloys based on CoCrFeNi system [Text] / G. Salishchev, M. Tikhonovsky, D. Shaysultanov, N. Stepanov, A. Kuznetsov, I. Kolodiy, A. Tortika, O. Senkov // J. Alloys Compd. – 2014. – № 2014. – P. 11–21.
33. Liu, Y. An initio study of thermodynamic and fracture properties of CrFeCoNiMn (0≤x≤3) high-entropy alloys [Text] / Y. Liu, W. Liu, Q. Zhou, C. Liu, T. Fan, Y. Wu, Z. Wang, P. Tang // Journal of Materials Research and Technology. – 2022. – P. 498–506.
34. Liu, W. Ductile CoCrFeNiMox high entropy alloys strengthened by hard intermetallic phases [Text] / W. Liu, Z. Lu, J. He, J. Luan, Z. Wang, B. Liu, Y. Liu, M. Chen, C. Liu // Acta Mater. – 2016. – P. 332–342.
35. Shun, T. The effects of secondary elemental Mo or Ti addition in Al_{0.3}CoCrFeNi high-entropy alloy on age hardening at 700 °C [Text] / T. Shun, C. Hung, C. Lee // J Alloys Compd. – 2010. – № 1. – P. 55–58.

36. Jiang, H. Effect of niobium on microstructure and properties of the CoCrFeNbxNi high entropy alloys [Text] / H. Jiang, Jiang L., D. Qiao, Y. Lu, T. Wang, Z. Cao, T. Li // *J. Mater. Sci. Technol.* – 2017. – № 7. – P. 712–717.
37. Cao, L. Microstructural evolution, phase formation and mechanical properties of multi-component AlCoCrFeNix alloys [Text] / L. Cao, X. Wang, Y. Wang, L. Zhang, Y. Yang, F. Liu, Y. Cui // *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* – 2019. – № 10. – P. 1–11.
38. Tian, Q. Effect of Ni content on the phase formation, tensile properties and deformation mechanisms of the Ni-rich AlCoCrFeNix ($x = 2, 3, 4$) high entropy alloys [Text] / Q. Tian, G. Zhang, K. Yin, W. Cheng, Y. Wang, J. Huang // *Mater. Charact.* – 2021. – P. 111148.
39. Xiao, D. Microstructure, mechanical and corrosion behaviors of AlCoCuFeNi-(Cr,Ti) high entropy alloys [Text] / D. Xiao, P. Zhou, W. Wu, H. Diao, M. Gao, M. Song, P. Liaw // *Mater. Des.* – 2017. – P. 438–447.
40. Wang, Z. Effect of Ti content on the microstructure and mechanical behavior of $(\text{Fe}_{36}\text{Ni}_{18}\text{Mn}_{33}\text{Al}_{13})_{100-x}\text{Ti}_x$ high entropy alloys [Text] / Z. Wang, M. Wu, Z. Cai, S. Chen, I. Baker // *Intermetallics.* – 2016. – P. 79–87.
41. Han, Z. Effect of Ti additions on mechanical properties of NbMoTaW and VNbMoTaW refractory high entropy alloys [Text] / Z. Han, N. Chen, S. Zhao, L. Fan, G. Yang, Y. Shao, K. Yao // *Intermetallics.* – 2017. – P. 153–157.
42. Chen, M. Effect of vanadium addition on the microstructure, hardness, and wear resistance of Al_{0.5}CoCrCuFeNi high-entropy alloy [Text] / M. Chen, S. Lin, J. Yeh, S. Chen, Y. Huang, M. Chuang // *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater Sci.* – 2006. – № 5. – P. 1363–1369.
43. Dong, Y. Effect of vanadium addition on the microstructure and properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy [Text] / Y. Dong, K. Zhou, Y. Lu, X. Gao, T. Wang, T. Li // *Mater. Des.* – 2014. – P. 67–72.

44. Razuan, R. An evaluation of microstructure and hardness properties of Zr added FeNiAlCoCr high entropy alloys [Text] / R. Razuan, M. Harun, M. Talari // Materials Science Forum. – 2016. – P. 20–26.
45. Chen, G. Effects of Zr content on the microstructure and performance of TiMoNbZrx high-entropy alloys [Text] / G. Chen, Y. Xiao, X. Ji, X. Liang, Y. Hu, Z. Cai, J. Liu, Y. Tong // Metals. – 2021. – № 8. – P. 1–12.
46. Liu, X. On the microstructures, phase assemblages and properties of Al_{0.5}CoCrCuFeNiSix high-entropy alloys [Text] / X. Liu, W. Lei, L. Ma, J. Liu, J. Liu, J. Cui // J. Alloys Compd. – 2015. – P. 151–157.
47. Wang, Z. The effect of carbon on the microstructures, mechanical properties, and deformation mechanisms of thermo-mechanically treated Fe_{40.4}Ni_{11.3}Mn_{34.8}Al_{7.5}Cr₆ high entropy alloys [Text] / Z. Wang, I. Baker, W. Guo, J. Poplawsky // Acta Mater. – 2017. – P. 346–360.
48. Stepanov, N. Effect of carbon content and annealing on structure and hardness of the CoCrFeNiMn-based high entropy alloys [Text] / N. Stepanov, N. Yurchenko, M. Tikhonovsky, G. Salishchev // J. Alloys Compd. – 2016. – P. 59–71.
49. Wu, Z., Nano-twin mediated plasticity in carbon-containing FeNiCoCrMn high entropy alloys [Text] / Z. Wu, C. Parish, H. Bei // J. Alloys Compd. – 2015. – P. 815–822.
50. Ma, X. Comparative study of the microstructure evolution of dual-phase Al-Co-Cr-Fe-Ni high-entropy alloy prepared by direct laser deposition and vacuum arc melting [Text] / X. Ma, D. Xin, J. Ye, J. Guo, H. Li // Materials letters. – 2022. – P. 132951.
51. Cantor, B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys [Text] / B. Cantor, I. Chang, P. Knight, A. Vincent // Materials Science and Engineering: A. – 2004. – № 1-2. – P. 213–218.
52. Yeh, J. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes [Text] / J. Yeh, S. Chen, S. Lin, J.

Gan, T. Chin, T. Shun, C. Tsau, S. Chang // *Adv. Eng. Mater.* – 2004. – № 5. – P. 299–303.

53. Черник, Г. Измельчение и механическое легирование в планетарных мельницах [Текст] / Г. Черник, Е. Фокина, Н. Будим, М. Хюллер, В. Кочнев // *Наноиндустрия.* – 2007. – № 5. – P. 32–35.

54. Shivam, V. Alloying behaviour, thermal stability and phase evolution in quinary AlCoCrFeNi high entropy alloy [Text] / V. Shivam, J. Basu, V. Pandey, Y. Shadangi, N. Mukhopadhyay // *Advanced Powder Technology.* – 2018. – № 9. – P. 2221–2230.

55. Ganesh, U. Review on the transition from conventional to multi-component-based nano-high-entropy alloys—NHEAs [Text] / U. Ganesh, H. Raghavendra // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2020. – № 1. – P. 207–216.

56. Alshataif, Y. Manufacturing Methods, Microstructural and Mechanical Properties Evolutions of High-Entropy Alloys: A Review [Text] / Y. Alshataif, S. Sivasankaran, E. Al-Mufadi, A. Alaboodi, H. Ammar // *Metals and Materials International.* – 2019. – P. 1099–1133.

57. Cheng, K. Properties of atomized AlCoCrFeNi high-entropy alloy powders and their phase-adjustable coatings prepared via plasma spray process [Text] / K. Cheng, J. Chen, S. Standler, S. Chen // *Appl. Surf. Sci.* – 2019. – P. 478–486.

58. Yim, D. Fabrication and mechanical properties of TiC reinforced CoCrFeMnNi high-entropy alloy composite by water atomization and spark plasma sintering [Text] / D. Yim, P. Sathiyamoorthi, S. Hong, H. Kim // *J. Alloys Compd.* – 2019. – P. 389–396.

59. Cavaliere, P. Spark plasma sintering of materials: Advances in processing and applications [Text] / P. Cavaliere // *Spark Plasma Sintering of Materials: Advances in Processing and Applications.* – 2019. – P. 1–781.

60. Zhang, A. Rapid preparation of AlCoCrFeNi high entropy alloy by spark plasma sintering from elemental powder mixture [Text] / A. Zhang, J. Han, J. Meng, B. Su, P. Li // *Mater. Lett.* – 2016. – P. 82–85.

61. Hu, C. Developments in hot pressing (HP) and hot isostatic pressing (HIP) of ceramic matrix composites [Text] / C. Hu, F. Li, D. Qu, Q. Wang, R. Xie, H. Zhang, S. Peng, Y. Bao, Y. Zhou // *Advances in Ceramic Matrix Composites*. – 2014. – P. 164–189.
62. Tan, X. Effects of hot pressing temperature on microstructure, hardness and corrosion resistance of Al₂NbTi₃V₂Zr high-entropy alloy [Text] / X. Tan, R. Zhao, B. Ren, Q. Zhi, G. Zhang, Z. Liu // *Materials Science and Technology*. – 2016. – P. 1–10.
63. Torralba, J. 3.11 - Improvement of Mechanical and Physical Properties in Powder Metallurgy [Text] / J. Torralba // *Comprehensive Materials Processing* / Oxford : Elsevier. – 2014. – P. 281–294.
64. Joseph, J. Effect of hot isostatic pressing on the microstructure and mechanical properties of additive manufactured Al_xCoCrFeNi high entropy alloys [Text] / J. Joseph, P. Hodgson, T. Jarvis, X. Wu, N. Stanford, D. Fabijanic // *Materials Science and Engineering A*. – 2018. – P. 59–70.
65. Jian, R. Achieving fine-grain tungsten heavy alloys by selecting a high entropy alloy matrix with low W grain growth rate [Text] / R. Jian, L. Wang, S. Zhou, Y. Zhu, Y. Liang, B. Wang, Y. Xue // *Mater. Lett.* – 2020. – P. 128405.
66. German, R. Review: Liquid phase sintering [Text] / R. German, P. Suri, S. Park // *J. Mater. Sci.* – 2009. – № 1. – P. 1–39.
67. Nee, A. Handbook of manufacturing engineering and technology [Text] / A. Nee. – London : Springer, 2015. – 3487 p.
68. Sanin, V. SHS metallurgy of high-entropy transition metal alloys [Text] / V. Sanin, V. Yukhvid, D. Ikornikov, D. Andreev, N. Sachkova, M. Alymov // *Doklady Physical Chemistry*. – 2016. – № 2. – P. 145–149.
69. Mishra, S. Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of advanced high-temperature ceramics [Text] / S. Mishra, L. Pathak // *Key Eng. Mater.* – 2009. – P. 15–38.

70. Fan, Y. AlNiCrFeMo0.2CoCu high entropy alloys prepared by powder metallurgy [Text] / Y. Fan, Y. Zhang, H. Guan, H. Suo, L. He // Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng/Rare Metal Materials and Engineering. – 2013. – № 6. – P. 1127–1129.
71. Wu, H. Microstructures and mechanical properties of in-situ FeCrNiCu high entropy alloy matrix composites reinforced with NbC particles [Text] / H. Wu, S. Huang, C. Zhao, H. Zhu, Z. Xie, C. Tu, X. Li // Intermetallics. – 2020. – P. 106983.
72. Krzysztow, K. The Unidirectional Crystallization of Metals and Alloys (Turbine Blades) [Text] / K. Krzysztow // Handbook of Crystal Growth / K. Krzysztow, D. Szeliga, J. Sieniawski, A. Onyszko. – Amsterdam, 2015. – P. 413–457.
73. Xu, Y. Microstructure evolution and mechanical properties of FeCoCrNiCuTi0.8 high-entropy alloy prepared by directional solidification [Text] / Y. Xu, C. Li, Z. Huang, Y. Chen, L. Zhu // Entropy. – 2020. – № 7 – P. 786.
74. Bakhtiyarov, S. Electromagnetic levitation Part I: Theoretical and experimental considerations [Text] / S. Bakhtiyarov, D. Siginer // Fluid Dynamics and Materials Processing. – 2008. – № 2. – P. 99–112.
75. Liu, Y. Microstructure and mechanical properties of refractory HfMo0.5NbTiV0.5Six high-entropy composites [Text] / Y. Liu, Y. Zhang, H. Zhang N. Wang, X. Chen, H. Zhang, Y. Li // J. Alloys Compd. – 2017. – P. 869–876.
76. Zhang, Y. High Entropy Alloys: Manufacturing Routes [Text] / Y. Zhang, Q. Xing // Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. – 2020. – P. 1–13.
77. Liu, Z. Laser applied coatings [Text] / Z. Liu // Materials Science and Materials Engineering. – 2010. – P. 2622–2635.
78. Zhang, Y. Effect of Nb content on microstructure and properties of laser cladding FeNiCoCrTi0.5Nbx high-entropy alloy coating [Text] / Y. Zhang, T. Han, M. Xiao, Y. Shen // Optik. – 2019. – P. 163316.
79. Simon, A. Sputter processing [Text] / A. Simon // Handbook of Thin Film Deposition. – Norwich, 2018. – P. 195–230.

80. Rossnagel, S. Sputtering and sputter deposition [Text] / S. Rossnagel // Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques. – Norwich, 2001. – P. 319–348.
81. Nematollahi, M. Pulsed laser ablation and deposition of ZnS:Cr [Text] / M. Nematollahi, X. Yang, U. Gibson, T. Reenaas // Thin Solid Films. – 2015. – P. 28–32.
82. Lu, T. Microstructures and mechanical properties of CoCrFeNiAl_{0.3} high-entropy alloy thin films by pulsed laser deposition [Text] / T. Lu, C. Feng, Z. Wang, K. Liao, Z. Liu, Y. Xie, J. Hu, W. Liao // Appl. Surf. Sci. – 2019. – P. 72–79.
83. Fauchais, P. Understanding plasma spraying [Text] / P. Fauchais // J. Phys. D. Appl. Phys. – 2004. – № 9. – P. 86–108.
84. Wang, C. Phase evolution and solidification cracking sensibility in laser remelting treatment of the plasma-sprayed CrMnFeCoNi high entropy alloy coating [Text] / C. Wang, J. Yu, Y. Zhang, Y. Yu // Mater. Des. – 2019. – P. 108040.
85. Yasa, E. Investigation of sectoral scanning in selective laser melting [Text] / E. Yasa, J. Deckers, J. Kruth, M. Rombouts, J. Luyten // ASME 2010 10th Biennial Conference on Engineering Systems Design and Analysis. – 2016. – P. 1–9.
86. Niu, P. Microstructures and properties of an equimolar AlCoCrFeNi high entropy alloy printed by selective laser melting [Text] / P. Niu, R. Li, T. Yuan, S. Zhu, C. Chen, M. Wang, L. Huang // Intermetallics. – 2019. – P. 24–32.
87. Gu, D. Laser additive manufacturing of metallic components: Materials, processes and mechanisms [Text] / D. Gu, W. Meiners, K. Wissenbach, R. Poprawe // International Materials Reviews. – 2012. – № 3. – P. 133–164.
88. Sistla, H. Effect of Al/Ni ratio, heat treatment on phase transformations and microstructure of Al_xFeCoCrNi_{2-x} (x=0.3, 1) high entropy alloys [Text] / H. Sistla, J. Newkirk, L. Frank Liou // Mater. Des. – 2015. – P. 113–121.
89. Shiratori, H. Relationship between the microstructure and mechanical properties of an equiatomic AlCoCrFeNi high-entropy alloy fabricated by selective electron beam melting [Text] / H. Shiratori, T. Fujieda, K. Yamanaka, Y. Koizumi, K.

Kuwabara, T. Kato, A. Chiba // *Materials Science and Engineering A*. – 2016. – P. 39–46.

90. Shen, Q. Fabrication of bulk Al-Co-Cr-Fe-Ni high-entropy alloy using combined cable wire arc additive manufacturing (CCW-AAM): Microstructure and mechanical properties [Text] / Q. Shen, X. Kong, X. Chen // *J. Mater. Sci. Technol.* – 2021. – P. 136–142.

91. Lyu, P. Surface modification of CrFeCoNiMo high entropy alloy induced by high-current pulsed electron beam [Text] / P. Lyu, Y. Chen, Z. Liu, J. Cai, C. Zhang, Y. Jin, Q. Guan, N. Zhao // *Appl. Surf. Sci.* – 2020. – P. 144453.

92. Guo, J. On the machining of selective laser melting CoCrFeMnNi high-entropy alloy [Text] / J. Guo, M. Guo, Z. Zhu, X. Lee, M. Nai, J. Wei // *Mater. Des.* – 2018. – P. 211–220.

93. Kishore, A. Ultrasonic nanocrystal surface modification: processes, characterization, properties, and applications [Text] / A. Kishore, M. John, A. Ralls, S. Jose, U. Kuruveri, P. Menezes // *Nanomaterials*. – 2022. – № 9. – P. 1415.

94. Listyawan, T. Microstructure and mechanical properties of CoCrFeMnNi high entropy alloy with ultrasonic nanocrystal surface modification process [Text] / T. Listyawan, H. Lee, N. Park, U. Lee // *J. Mater. Sci. Technol.* – 2020. – P. 123–130.

95. Montross, C. Laser shock processing and its effects on microstructure and properties of metal alloys: a review [Text] / C. Montross, T. Wei, L. Ye, G. Clark, Y. Mai // *International Journal of Fatigue*. – 2002. – P. 1021–1036.

96. Tong, Z. Microstructure, microhardness and residual stress of laser additive manufactured CoCrFeMnNi high-entropy alloy subjected to laser shock peening [Text] / Z. Tong, H. Liu, J. Jiao, W. Zhou, Y. Yang, X. Ren // *J. Mater. Process. Technol.* – 2020. – P. 116806.

97. Schaaf, P. Laser Gas-Assisted Nitriding of Ti Alloys [Text] / P. Schaaf, J. Kaspar, D. Höche // *Comprehensive Materials Processing*. – 2014. – P. 261–278.

98. Hou, J. Surface modification of plasma nitriding on Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys [Text] / J. Hou, W. Song, L. Lan, J. Qiao // J. Mater. Sci. Technol. – 2020. – P. 140–145.
99. Peng, Y. Surface modification of CoCrFeNi high entropy alloy by low-temperature gaseous carburization [Text] / Y. Peng, J. Gong, T. Christiansen, M. Somers // Mater. Lett. – 2021. – P. 128896.
100. Proskurovsky, D. Pulsed electron-beam technology for surface modification of metallic materials [Text] / D. Proskurovsky, V. Rotshtein, G. Ozur, A. Markov, D. Nazarov, V. Shulov, Y. Ivanov, R. Buchheit // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 1998. – № 4. – P. 2480–2488.
101. Li, X. Surface morphology and grain size of 45 steel after scanning by electron beam [Text] / X. Li, R. Wang, Y. Dong, D. Wei, J. Guo // Mater. Lett. – 2021. – P. 129884.
102. Wang, H. Evolution of microstructure at the surface of 40CrNiMo7 steel treated by high-current pulsed electron beam [Text] / H. Wang, L. Li, S. Qiu, W. Zhai, Q. Li, S. Hao // Coatings. – 2020. – № 4. – P. 311.
103. Geng, Y. Effect of electron beam energy densities on the surface morphology and tensile property of additively manufactured Al-Mg alloy [Text] / Y. Geng, I. Panchenko, S. Konovalov, X. Chen, Y. Ivanov // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. – 2021. – P. 15–22.
104. Zhang, L. Influence of high current pulsed electron beam on microstructure and properties of Ni–W alloy coatings [Text] / L. Zhang, C. Peng, J. Shi, Y. Jin, R. Lu // J. Alloys Compd. – 2020. – P. 154460.
105. Lyu, P. Microstructure and properties of CoCrFeNiMo_{0.2} high-entropy alloy enhanced by high-current pulsed electron beam [Text] / P. Lyu, T. Peng, Y. Miao, Z. Liu, Q. Gao, C. Zhang, Y. Jin, Q. Guan, J. Cai // Surf. Coat. Technol. – 2021. – P. 126911.
106. Nahmany, M. Al_xCrFeCoNi high-entropy alloys: surface modification by electron beam bead-on-plate melting [Text] / M. Nahmany, Z. Hooper, A. Stern, V.

Geanta, I. Voiculescu // *Metallography, Microstructure, and Analysis*. – 2016. – № 3. – P. 229–240.

107. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ 2021667530 Российская Федерация. Программа WAAMwire_v.1 для расчета химического состава изделий, изготавливаемых с помощью комбинированной проволоки по технологии проволочно-дугового аддитивного производства [Текст] / Осинцев К. А., Коновалов С. В., Панченко И. А., Громов В. Е. ; заявитель и правообладатель Сибирский гос. инд. унив. – № 2021666557 ; заявл. 20.10.21 ; опублик. 29.10.21, Бюл. № 11. – 1 с.

108. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ 2020666726 Российская Федерация. Программа HEAPredict_v.1 для расчета термодинамических критериев и прогнозирования фазового состава пятикомпонентных высокоэнтропийных сплавов [Текст] / Осинцев К. А., Коновалов С. В., Панченко И. А., Громов В. Е. ; заявитель и правообладатель Сибирский гос. инд. унив. – № 2020665373 ; заявл. 26.11.20 ; опублик. 15.12.20, Бюл. № 12. – 1 с.

109. Osintsev, K. Phase composition prediction of Al-Co-Cr-Fe-Ni high entropy alloy system based on thermodynamic and electronic properties calculations [Text] / K. Osintsev, S. Konovalov, V. Gromov, I. Panchenko, X. Chen // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – P. 961–965.

110. Poletti, M. Electronic and thermodynamic criteria for the occurrence of high entropy alloys in metallic systems [Text] / M. Poletti, L. Battezzati // *Acta Mater.* – 2014. – P. 297–306.

111. Zhang, Y. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys [Text] / Y. Zhang, Y. Zhou, J. Lin, G. Chen, P. Liaw // *Adv. Eng. Mater.* – 2008. – № 6. – P. 534–538.

112. Yang, X., Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys [Text] / X. Yang, Y. Zhang // *Mater. Chem. Phys.* – 2012. – № 2–3. – P. 233–238.

113. Dong, Y. Effects of electro-negativity on the stability of topologically close-packed phase in high entropy alloys [Text] / Y. Dong, Y. Lu, L. Jiang, T. Wang, T. Li // *Intermetallics*. – 2014. – P. 105–109.

114. Guo, S. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys [Text] / S. Guo, C. Ng, J. Lu, C. Liu // *J. Appl. Phys.* – 2011. – № 10. – P. 103505.

115. Tsai, M. Criterion for sigma phase formation in Cr- and V-Containing high-entropy alloys [Text] / M. Tsai, K. Tsai, C. Tsai, C. Lee, C. Juan, J. Yeh // *Mater. Res. Lett.* – 2013. – № 4. – P. 207–212.

116. Miedema, A. Cohesion in alloys - fundamentals of a semi-empirical model [Text] / A. Miedema, P. de Châtel, F. de Boer // *Physica B+C*. – 1980. – № 1. – P. 1–28.

117. Осинцев, К. А. Прогнозирование фазового состава высокоэнтропийных сплавов системы Al-Co-Cr-Fe-Ni на основе расчета феноменологических параметров [Текст] / К. А. Осинцев, С. В. Коновалов, В. Е. Громов, И. А. Панченко // «Фазовые превращения и прочность кристаллов»: сб. тезисов XI Международной конференции. – Черноголовка, 2020. – С. 143.

118. Пат. 2759347 Российская Федерация, МПК⁵¹ В23К 35/30, В23К 35/08, В21F 15/04, В21С 23/22. Многокомпонентная проволока для получения высокоэнтропийного сплава AlCoCrFeNi [Текст] / Загуляев Д. В., Осинцев К. А., Коновалов С. В., Громов В. Е, Панченко И. А; заявитель и патентообладатель Сибирский гос. индустр. университет. – № 2021106005 ; заявл. 09.03.21 ; опубл. 12.11.21, Бюл. № 32. – 8 с.

119. Wahab, M. Manual metal arc welding and gas metal arc welding [Text] / M. Wahab // *Comprehensive Materials Processing*. – 2014. – P. 49–76.

120. Ivanov, Y. Electron-beam modification of the pearlite steel [Text] / Y. Ivanov, V. Gromov, S. Konovalov // *Arab. J. Sci. Eng.* – 2009. – № 2. – P. 233–243.

121. Osintsev, K. Microstructural and mechanical characterisation of non-equiatomic Al_{2.1}Co_{0.3}Cr_{0.5}FeNi_{2.1} high-entropy alloy fabricated via wire-arc additive

manufacturing [Text] / K. Osintsev, S. Konovalov, V. Gromov, I. Panchenko, Yu. Ivanov // Philos. Mag. Lett. – 2021. – № 9. – P. 353–359.

122. Osintsev, K. Research on the structure of Al_{2.1}Co_{0.3}Cr_{0.5}FeNi_{2.1} high-entropy alloy at submicro- and nano-scale levels [Text] / K. Osintsev, S. Konovalov, A. Glezer, V. Gromov, Yu. Ivanov, I. Panchenko, R. Sundeev // Mater. Lett. – 2021. – P. 129717.

123. Osintsev, K. Evolution of structure in AlCoCrFeNi high-entropy alloy irradiated by a pulsed electron beam [Text] / K. Osintsev, V. Gromov, Y. Ivanov, S. Konovalov, I. Panchenko, S. Vorobyev // Metals. – 2021. – № 8. – P. 1228.

124. Осинцев, К. А. Высокоэнтропийные сплавы: структура, механические свойства, механизмы деформации и применение [Текст] / К. А. Осинцев, В. Е. Громов, С. В. Коновалов, Ю. Ф. Иванов, И. А. Панченко // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2021. – № 4. – С. 249–258.

125. Осинцев, К. А. Структурно-фазовое состояние высокоэнтропийного сплава Al-Co-Cr-Fe-Ni, полученного проволочно-дуговой аддитивной технологией [Текст] / К. А. Осинцев, В. Е. Громов, С. В. Коновалов, Ю. Ф. Иванов, И. А. Панченко // Ползуновский вестник. – 2021. – № 1. – С. 141–146.

126. Осинцев К. А. Исследование структуры высокоэнтропийного сплава Al-Co-Cr-Fe-Ni, полученного проволочно-дуговой аддитивной технологией [Текст] / К. А. Осинцев, Громов В. Е., С. В. Коновалов, С. В. Воробьев, Ю. Ф. Иванов, И. А. Панченко, Е. О. Розенштейн // Физическое материаловедение. Актуальные проблемы прочности : сб. материалов X Международной школы, посвященной 10-летию лаборатории "Физика прочности и интеллектуальные диагностические системы" и LXIII Международной конференции. – Тольятти, 2021. – С. 248-249.

127. Розенштейн Е. О. Модифицирование 3D принтера для изготовления металлических материалов по технологии проволочно-дугового аддитивного производства / Е. О. Розенштейн, Б. В. Гомзяков, К. А. Осинцев, С. В. Коновалов

// *Металлургия: технологии, инновации, качество* : труды XXII Международной научно-практической конференции. – Новокузнецк, 2021. – С. 87-90.

128. Осинцев, К. А. Изменение структурно-фазового состояния ВЭС сплава Al-Co-Cr-Fe-Ni, полученного проволочно-дуговой аддитивной технологией [Текст] / К. А. Осинцев, В. Е. Громов, С. В. Коновалов, И. А. Панченко, Ю. Ф. Иванов, Е. С. Ващук // *Проблемы прочности и пластичности материалов в условиях внешних энергетических воздействий* : сб. трудов Международной научно-практической конференции. – Новокузнецк, 2021. – С. 103–104.

129. Осинцев, К. А. Исследование микроструктуры, фазового и элементного состава неэквимолярного высокоэнтропийного сплава системы Al-Co-Cr-Fe-Ni [Текст] / К. А. Осинцев, С. В. Коновалов, В. Е. Громов, И. А. Панченко, С. Чэнь // *Сб. трудов тринадцатого ежегодного заседания Научного Совета РАН по физике конденсированных сред и научно-практического семинара «Актуальные проблемы физики конденсированных сред»*. – Черногловка, 2020. – С. 28.

130. Громов, В. Е. Высокоэнтропийные сплавы [Текст] / В. Е. Громов, С. В. Коновалов, Ю. Ф. Иванов, К. А. Осинцев, Ю. А. Рубанникова, О. А. Перегудов, А. П. Семин. – Новокузнецк : ООО “Полиграфист”, 2021. – 178 с.

131. Розенштейн, Е. О. Автоматизация процесса наплавки с помощью настольного 3D принтера [Текст] / Е. О. Розенштейн, Б. В. Гомзяков, К. А. Осинцев, С. В. Коновалов // *Вестник Сибирского государственного индустриального университета*. – 2021. № 4. – С. 31-35.

132. Manzoni, A. Phase separation in equiatomic AlCoCrFeNi high-entropy alloy [Text] / A. Manzoni, H. Daoud, R. Völkl, U. Glatzel, N. Wanderka // *Ultramicroscopy*. – 2013. – № 132. – P. 212–215.

133. Ou, W. Fusion zone geometries, cooling rates and solidification parameters during wire arc additive manufacturing [Text] / W. Ou, T. Mukherjee, G. Knapp, Y. Wei, T. DebRoy // *Int. J. Heat Mass Transf.* – 2018. – P. 1084–1094.

134. Otto, F. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy [Text] / F. Otto, A. Dlouhý, C. Somsen, Bei H, G. Eggeler, E. George // *Acta Mater.* – 2013. – № 15. – P. 5743–5755.

135. Graf, M. Thermo-mechanical modelling of wire-arc additive manufacturing (WAAM) of semi-finished products [Text] / M. Graf, A. Hälsig, K. Höfer, B. Awiszus, P. Mayr // *Metals.* – 2018. – № 12. – P. 1009.

136. Chou, H. Microstructure, thermophysical and electrical properties in $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ ($0 \leq x \leq 2$) high-entropy alloys [Text] / H. Chou, Y. Chang, S. Chen, J. Yeh // *Mater. Sci. Eng. B. Solid State Mater. Adv. Technol.* – 2009. – № 3. – P. 184–189.

137. Драгунов, Ю. Г. Марочник сталей и сплавов [Текст] / Ю. Г. Драгунов, А. С. Зубченко, Ю. В. Каширский. – 4-е издание. – М. : Машиностроение, 2014. – 1216 с.

138. Shun, T. Effects of Cr Content on Microstructure and Mechanical Properties of $\text{AlCoCr}_x\text{FeNi}$ High-Entropy Alloy [Text] / T. Shun, W. Hung // *Advances in Materials Science and Engineering.* – 2018. – P. 1-7.

139. Nevskii, S. The mechanism of formation of surface micro- and nanostructures in the AlCoCrFeNi high-entropy alloy during electron-beam treatment [Text] / S. Nevskii, S. Konovalov, K. Osintsev, Yu. Ivanov, A. Granovskii, V. Gromov // *Letters on Materials.* – 2021. – № 3. – P. 309–314.

140. Невский, С.А. Механизм формирования поверхностных наноструктур в высокоэнтропийных сплавах при электронно-пучковой обработке [Текст] / С.А. Невский, С.В. Коновалов, К.А. Осинцев, В.Д. Сарычев, В.Е. Громов // *Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии.* – Томск, 2021. – С. 229.

141. Osintsev, K. 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 [Text]

/ K. Osintsev, V. Gromov, S. Konovalov, Yu. Ivanov, I. Panchenko, X. Chen // Journal of Surface Investigation. – 2021. – № 4. – P. 846–850.

142. Иванов, Ю.Ф. Деформационное поведение высокоэнтропийного сплава системы Al - Co - Cr - Fe - Ni, изготовленного методом проволочно-дугового аддитивного производства [Текст] / Ю.Ф. Иванов, К.А. Осинцев, В.Е. Громов, С.В. Коновалов, И.А. Панченко // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2021. – № 1. – P. 68–74.

143. Осинцев, К. А. Моделирование напряженно-деформированного состояния высокоэнтропийного сплава системы Al-Co-Cr-Fe-Ni, обработанного электронным пучком [Текст] / К. А. Осинцев, С. В. Коновалов, Ю. Ф. Иванов, С. В. Воронин, И. И. Левин, В. С. Данилушкин, В. Е. Громов, И. А. Панченко // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2022. – № 3. С. 376–383.

144. Осинцев К. А. Влияние электронно-пучковой обработки на напряженно-деформированное состояние сплава системы Al-Co-Cr-Fe-Ni, полученного с помощью проволочно-дугового аддитивного производства [Текст] / К. А. Осинцев, В. С. Данилушкин, М. А. Епифанцев, С. В. Воронин // «Наука и молодежь: проблемы, поиски, решения» : сб. трудов всероссийской научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых. – Новокузнецк, 2022. – С. 31-33.

145. Осинцев, К. А. Влияние облучения импульсным электронным пучком на структуру поверхности неэквивалентного высокоэнтропийного сплава системы Al-Co-Cr-Fe-Ni [Текст] / К. А. Осинцев, В. Е. Громов, С. В. Коновалов, Ю. Ф. Иванов, И. А. Панченко, С. Чэнь // Сб. трудов тринадцатого ежегодного заседания Научного Совета РАН по физике конденсированных сред и научно-практического семинара «Актуальные проблемы физики конденсированных сред». – Черногловка, 2020. – С. 29.

146. Osintsev, K. Influence of high-current pulsed electron beam surface treatment on tribological characteristics of non-equimolar Al-Co-Cr-Fe-Ni high-entropy

alloy [Text] / K. Osintsev, S. Konovalov, Yu. Ivanov, V. Gromov, I. Panchenko // Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2022. [Электронный ресурс]: тезисы докладов IX Международной молодежной научной конференции, посвященной 100-летию со дня рождения профессора С. П. Распопина, Екатеринбург, 16-20 мая 2022 г. / отв. за вып. А. В. Ищенко. – Екатеринбург: УрФУ, 2022. – 18 Мбайт. 1 электрон. опт диск (CDROM). – С. 283–284.

147. Nevskii, S. Modeling the mechanism of micro/nanostructured surface formation in Al-Co-Cr-Fe-Ni and Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys treated with a high current pulsed electron beam [Text] / S. Nevskii, V. Sarychev, S. Konovalov, K. Osintsev, Yu. Ivanov, I. Panchenko, V. Gromov // Letters on Materials. – 2021. – № 3. – P. 249-254.

148. Lan L, Effect of scanning speed on microstructure and mechanical properties of selective laser melting AlCoCrFeNi_{2.1} eutectic high-entropy alloy [Text] / L. Lam, W. Wang, Z. Cui, X. Hao // Materials Letters. – 2023. – № 330. – P. 133321.

149. Wang, R. Evolution of microstructure, mechanical and corrosion properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy prepared by direct laser fabrication [Text] / R. Wang, K. Zhang, C. Davies, X. Wu // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – № 694. – P. 971-981.

150. Kuwabara, K. Mechanical and corrosion properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy fabricated with selective electron beam melting [Text] / K. Kuwabara, H Shiratori, T. Fujieda, K. Yamanaka, Y. Koizumi, A. Chiba // Additive Manufacturing. – 2018. – № 23. – P. 264-271.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1. Расчет химического состава высокоэнтропийного сплава на основе комбинирования проволок с различным химическим составом

Комбинации проволок	Al	Co	Cr	Fe	Ni	Ti	C	Si	Mn	S
29НК (0,4 мм), НМц5 (0,4 мм), Св30Х25Н16Г7 (0,4 мм)	0,05	6,16	8,24	33,01	48,41	0,03	0,08	0,11	3,85	0,00
29НК (0,4 мм), НМц5 (0,4 мм), Autrod 16.95 (0,4 мм)	0,05	6,18	6,04	37,54	46,08	0,02	0,08	0,25	3,70	0,00
29НК (0,4 мм), Св08Х20Н9Г7Т (0,4 мм)	0,07	9,44	9,71	56,23	20,43	0,04	0,09	0,38	3,52	0,00
29НК (0,4 мм), Св08Х21Н10Г6 (0,4 мм)	0,07	9,43	10,19	55,40	20,94	0,04	0,02	0,29	3,51	0,00
29НК (0,4 мм), Св30Х25Н16Г7 (0,4 мм)	0,07	9,41	12,57	50,05	24,06	0,04	0,02	0,17	3,51	0,00
29НК (0,4 мм), Autrod 16.95 (0,4 мм)	0,07	9,44	9,23	57,03	20,43	0,03	0,02	0,38	3,28	0,00
29НК (0,4 мм), Autrod 16.95 (0,4 мм), К1 (0,5 мм)	0,05	40,29	6,06	37,55	13,51	0,02	0,03	0,25	2,17	0,00
К1 (0,4 мм), 29НК (0,4 мм), Св30Х25Н16Г7 (0,4 мм)	0,05	6,31	14,73	55,62	19,86	0,03	0,04	0,31	2,99	0,01
К1 (0,4 мм), НМц5 (0,4 мм), Св30Х25Н16Г7 (0,4 мм)	0,00	33,61	8,13	16,50	37,91	0,00	0,08	0,06	3,71	0,00
К1 (0,4 мм), НМц5 (0,4 мм), Св30Х25Н16Г7 (0,4 мм)	0,00	33,61	8,13	16,50	37,91	0,00	0,08	0,06	3,71	0,00
К1 (0,4 мм), НМц5 (0,4 мм), Св30Х25Н16Г7 (0,5 мм)	0,00	28,48	10,76	21,69	34,75	0,01	0,07	0,07	4,17	0,00
К1 (0,4 мм), НМц5 (0,4 мм), Св30Х25Н16Г7 (0,6 мм)	0,00	24,01	13,06	26,22	31,98	0,01	0,05	0,09	4,57	0,00
К1 (0,4 мм), НМц5 (0,4 мм), Autrod 16.95 (0,4 мм)	0,00	33,68	5,95	20,95	35,58	0,00	0,08	0,19	3,56	0,00
К1 (0,4 мм), НП1 (0,4 мм), А995 (0,5 мм), Св30Х25Н16Г7 (0,4 мм)	26,0 7	24,83	6,00	12,03	29,39	0,00	0,02	0,04	1,60	0,00
К1 (0,4 мм), НП1 (0,4 мм), Св30Х25Н16Г7 (0,4 мм)	0,00	33,58	8,11	16,27	39,75	0,00	0,03	0,06	2,17	0,00
К1 (0,4 мм), Autrod 16.95 (0,4 мм)	0,00	51,18	9,04	31,52	4,86	0,00	0,02	0,29	3,07	0,00
К1 (0,5 мм) НП1 (0,4 мм) А995 (0,5 мм) Св30Х25Н16Г7 (0,4 мм)	22,8 6	34,00	5,26	10,59	25,80	0,00	0,02	0,04	1,41	0,00
Выбранный состав, который удовлетворил критерию формирования однофазного твердого раствора	35,0	6,0	7,1	16,6	34,4	0,08	0,04	0,33	0,33	0,01
Полученный экспериментально	35,6	5,0	8,3	17,3	33,8					

Приложение 2. Сравнение механических свойств высокоэнтропийных сплавов системы Al-Co-Cr-Fe-Ni

Сплав	Микротвердость (HV)	Условный предел текучести при сжатии (МПа)	Временное сопротивление при сжатии (МПа)	Деформация до разрушения, %
Al ₃₆ Co ₅ Cr ₈ Fe ₁₇ Ni ₃₄ (данная работа, без ЭПО)	465	523	1361	11
Al ₃₆ Co ₅ Cr ₈ Fe ₁₇ Ni ₃₄ (данная работа, ЭПО с плотностью энергии 30 Дж/см ²)	390	522	2179	25
AlCoCr _{0.3} FeNi (литье) [138]	415	1109	1579	25
AlCoCr _{0.5} FeNi (литье) [138]	431	1144	1759	24
AlCoCr _{0.7} FeNi (литье) [138]	448	1267	1826	24
AlCoCrFeNi (литье) [138]	498	1394	1841	19
AlCoCrFeNi _{1.8} (литье) [37]	330	600	2470	37,6
AlCoCrFeNi _{2.4} (литье) [37]	270	500	2430	42,5
AlCoCrFeNi _{2.7} (литье) [37]	260	470	2790	49,3
AlCoCrFeNi _{3.0} (литье) [37]	241	440	2380	44,7
AlCoCrFeNi _{2.1} (SLM) [148]	540	944	1802	5,66
AlCoCrFeNi (DLD, отжиг при 600 °C) [149]	-	1310	2600	18,8
AlCoCrFeNi (SEBM) [150]	-	1015	1668,3	26,4
Al ₂₀ Co ₁₇ Cr ₃ Fe ₂₇ Ni ₃₃ (WAAM) [90]	337	816	2835	41,8

Приложение 3. Химический состав ВЭС $Al_{36}Co_5Cr_8Fe_{17}Ni_{34}$ в зависимости от области и режима изготовления

Режим	Область	O (ат. %)	Al (ат. %)	Si (ат. %)	Cr (ат. %)	Fe (ат. %)	Co (ат. %)	Ni (ат. %)	Ti (ат. %)
Расчет	-	-	35,0	0,3	7,6	16,6	6,0	34,4	0,1
Исходный	Номинальный	-	35,7	-	8,3	17,2	5,0	33,8	-
	Зерно	9,1	14,7	6,6	20,6	30,1	4,9	14,1	-
	Междендритная область	4,4	2,0	3,3	72,4	13,5	1,4	2,9	-
	$K_{ц}$	2,1	7,3	2,0	0,3	2,2	3,5	4,9	-
10 Дж/см ²	Номинальный	-	33,1	-	8,8	16,8	5,0	36,3	-
	Зерно	7,3	8,9	4,8	21,5	31,3	5,4	20,7	-
	Междендритная область	7,7	2,5	4,4	50,7	17,7	3,3	13,8	-
	$K_{ц}$	1,0	3,5	1,1	0,4	1,8	1,7	1,5	-
20 Дж/см ²	Номинальный	-	34,8	-	7,4	15,3	5,3	37,2	-
	Зерно	8,7	39,2	3,5	4,9	12,0	4,2	27,5	-
	Междендритная область	10,1	21,1	8,1	18,6	20,0	4,2	17,9	-
	$K_{ц}$	0,9	1,9	0,4	0,3	0,6	1,0	1,5	-
30 Дж/см ²	Номинальный	-	32,8	-	8,0	16,0	5,3	37,9	-
	Зерно	-	40,6	8,6	5,1	12,1	4,4	29,2	0,1
	Междендритная область	-	22,0	11,3	23,8	20,9	3,8	17,5	0,6
	$K_{ц}$	-	1,8	0,8	0,2	0,6	1,2	1,7	0,1

Приложение 4

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19) **RU** (11) **2 759 347**⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК
B23K 35/30 (2006.01)
B23K 35/08 (2006.01)
B21F 15/04 (2006.01)
B21C 23/22 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

B23K 35/02 (2021.08); *B23K 35/30* (2021.08); *B21F 15/04* (2021.08); *B21C 23/22* (2021.08)

(21)(22) Заявка: 2021106005, 09.03.2021

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
09.03.2021

Дата регистрации:
12.11.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 09.03.2021

(45) Опубликовано: 12.11.2021 Бюл. № 32

Адрес для переписки:

654007, Кемеровская обл. - Кузбасс, г.
Новокузнецк, Центральный р-н, ул. Кирова,
зд. 42, ФГБОУ ВО "Сибирский
государственный индустриальный
университет", ведущему специалисту по защите
интеллектуальной собственности Володиной
О.Ф.

(72) Автор(ы):

Загуляев Дмитрий Валерьевич (RU),
Осинцев Кирилл Александрович (RU),
Коновалов Сергей Валерьевич (RU),
Громов Виктор Евгеньевич (RU),
Панченко Ирина Алексеевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Сибирский государственный
индустриальный университет", ФГБОУ ВО
"СибГИУ" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2412792 C1, 27.02.2011. RU
2084303 C1, 20.07.1997. RU 2711286 C1,
16.01.2020. SU 1230772 A1, 15.05.1986. WO
2014063222 A1, 01.05.2014.

(54) МНОГОКОМПОНЕНТНАЯ ПРОВОЛОКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО
СПЛАВА $AlCoCrFeNi$

(57) Реферат:

Изобретение относится к созданию
многокомпонентной проволоки, предназначенной
для проволочно-дугового аддитивного
производства, и может быть использовано для
получения послыонной наплавкой
высокоэнтропийного сплава состава $AlCoCrFeNi$.
Многокомпонентная проволока содержит
алюминиевую жилу круглого сечения и две жилы
круглого сечения диаметром не более 0,4 мм, одна
из которых представляет собой хромоникелевую

проволоку X20H80, а другая - проволоку из
прецизионного сплава 29НК. Все жилы скручены
по спирали с получением диаметра
многокомпонентной проволоки не более 1 мм,
при этом содержание алюминия в алюминиевой
проволоке составляет 99,95%, а ее диаметр
составляет не более 0,5 мм. Проволока
обеспечивает получение высокоэнтропийного
сплава с высокими механическими свойствами. 3
ил.

RU 2 7 5 9 3 4 7 C 1

RU 2 7 5 9 3 4 7 C 1

Приложение 5

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



RU2020666726

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
ГОСУДАРСТВЕННАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ПРОГРАММЫ ДЛЯ ЭВМ

Номер регистрации (свидетельства): 2020666726 Дата регистрации: 15.12.2020 Номер и дата поступления заявки: 2020665373 26.11.2020 Дата публикации и номер бюллетеня: 15.12.2020 Бюл. № 12 Контактные реквизиты: patuni@sibsiu.ru	Автор(ы): Осинцев Кирилл Александрович (RU), Коновалов Сергей Валерьевич (RU), Панченко Ирина Алексеевна (RU), Громов Виктор Евгеньевич (RU) Правообладатель(и): Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Сибирский государственный индустриальный университет» (RU)
--	--

Название программы для ЭВМ:

Программа NEApredict_v.1 для расчета термодинамических критериев и прогнозирования фазового состава пятикомпонентных высокоэнтروпийных сплавов

Реферат:

Программа предназначена для расчета термодинамических и феноменологических параметров пятикомпонентных высокоэнтропийных сплавов, а также прогнозирования их фазового состава и типа кристаллической решетки. Входными данными программы являются названия химических элементов, а также их атомная доля. Интерфейс программы, таблица физических и электрических свойств химических элементов, а также таблица значений энтальпий смешения, основанной на макроскопической модели Миедемы, размещены на отдельных листах в книге в среде Microsoft Excel. Выходными данными программы являются значения химического состава, энтропии и энтальпии смешения, разницы в атомных радиусах элементов, температуры плавления в Цельсиях и Кельвинах, термодинамического параметра Ω , позволяющего оценить формирование твердого раствора в высокоэнтропийных сплавах, концентрации валентных электронов, электроотрицательности по Полингу и Адлену. Полученные значения применяются для прогнозирования фазового состава путем их сравнения с граничными условиями образования твердого раствора, фаз Лавеса, объемно-центрированной, гранецентрированной кубической и/или тетрагональной плотноупакованной кристаллической решеток, а также σ -фазы, известные из литературных источников. Тип ЭВМ: IBM PC-совмест. ПК. ОС: Windows, Mac.

Язык программирования: Visual Basic for applications

Объем программы для ЭВМ: 26 КБ

Приложение 6

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2021667530

**Программа WAAMwire_v.1 для расчета химического
состава изделий, изготавливаемых с помощью
комбинированной проволоки по технологии
проволочно-дугового аддитивного производства**

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования «Сибирский
государственный индустриальный университет» (RU)*

Авторы: *Осищев Кирилл Александрович (RU), Коновалов Сергей
Валерьевич (RU), Панченко Ирина Алексеевна (RU), Громов
Виктор Евгеньевич (RU)*

Заявка № 2021666557

Дата поступления 20 октября 2021 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 29 октября 2021 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Налиев