

УДК 536.425:539.25:539.351

ИЗМЕНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА CoCrFeMnNi ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ

Ю. Ф. Иванов¹, С. В. Коновалов², С. В. Воробьев³, Ю. А. Шлярова³, В. Е. Громов³,
А. П. Семин³, А. В. Кириллова²

¹Институт сильноточной электроники СО РАН (Россия, 634055, Томск, пр. Академический, 2/3)

²Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева (Россия, 443086, Самара, Московское шоссе, 34)

³Сибирский государственный индустриальный университет (Россия, 654007, Кемеровская обл. – Кузбасс, Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

Аннотация. По технологии проволоочно-дугового аддитивного производства (WAAM) был получен высокоэнтропийный сплав (ВЭС) CoCrFeMnNi неэквивалентного состава. Методами сканирующей электронной микроскопии исследована структура поверхности разрушения образцов ВЭС в исходном состоянии и после облучения импульсным электронным пучком (плотность энергии пучка электронов 10 – 30 Дж/см²; длительность 50 мкс; количество импульсов 3; частота следования импульсов 0,3 Гц). Исследование поверхности разрушения высокоэнтропийных сплавов после электронно-пучковой обработки (ЭПО) кроме областей с вязким механизмом разрушения выявило области с полосовой (пластинчатой) структурой. Площадь с полосовой структурой увеличивается с ростом плотности пучка электронов от 25 (10 Дж/см²) до 65 % (30 Дж/см²). Диаметр ямок отрыва в полосах разрушения изменяется в пределах 0,1 – 0,2 мкм, что значительно меньше размера ямок отрыва остальной части образца ВЭС. Толщина расплавленного слоя после ЭПО изменяется в пределах 0,8 – 5,0 мкм и увеличивается с ростом плотности энергии пучка электронов. Средний размер ячеек кристаллизации, сформированных при ЭПО, зависит от плотности энергии пучка электронов и увеличивается от 310 (15 Дж/см²) до 800 нм (30 Дж/см²).

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав, электронно-пучковая обработка, структура, поверхность разрушения

Финансирование: Работа выполнена при поддержке гранта РНФ проект 2019-00452.

Для цитирования: Иванов Ю.Ф., Коновалов С.В., Воробьев С.В., Шлярова Ю.А., Громов В.Е., Семин А.П., Кириллова А.В. Изменение поверхности разрушения высокоэнтропийного сплава CoCrFeMnNi после электронно-пучковой обработки // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2022. № 1 (39). С. 69 – 74.

CHANGES IN THE FRACTURE SURFACE OF A HIGH-ENTROPY CoCrFeMnNi ALLOY AFTER ELECTRON BEAM PROCESSING

Yu. F. Ivanov¹, S. V. Konovalov², S. V. Vorob'ev³, Yu. A. Shlyarova³,
V. E. Gromov³, A. P. Semin³

¹Institute of High Current Electronics, SB RAS (2/3 Akademicheskii ave., Tomsk 634055, Russian Federation)

²Samara National Research University (34 Moskovskoe route, Samara 443086, Russian Federation)

³Siberian State Industrial University (42 Kirova Str., Novokuznetsk, Kemerovo Region – Kuzbass 654007, Russian Federation)

Abstract. Using the technology of wire-arc additive manufacturing (WAAM), a high-entropy alloy (HEA) CoCrFeMnNi of non-equiatom composition was obtained. Using scanning electron microscopy, the structure of the destruction surface of HEA samples in the initial state and after irradiation with a pulsed electron beam with the following parameters was studied: electron beam energy density 10–30 J/cm², duration 50 μs, number of pulses 3, pulse repetition rate 0,3 Hz. The study of the destruction surface of the HEA after EPO, in addition to

areas with a viscous mechanism of destruction, revealed areas with a strip (lamellar) structure. The area with a band structure increases with an increase in the electron beam density from 25 % at 10 J/cm² to 65 % at 30 J/cm². The diameter of the separation pits in the fracture bands varies within 0.1–0.2 μm, which is much smaller than the size of the separation pits in the rest of the HEA sample. After EPO, the thickness of the molten layer varies within (0.8–5.0) μm and increases with increasing energy density of the electron beam. The average size of crystallization cells formed during EPO depends on the energy density of the electron beam and increases from 310 nm at 15 J/cm² to 800 nm at 30 J/cm².

Keywords: high-entropy alloy, electron-beam processing, structure, fracture surface

Funding: The work was supported by the Russian Science Foundation grant project 2019-00452.

For citation: Ivanov Yu.F., Kononov S.V., Vorob'ev S.V., Shlyarova Yu.A., Gromov V.E., Semin A.P. Changes in the fracture surface of a high-entropy CrMnFeCoNi alloy after electron beam processing. *Bulletin of SibSIU*. 2022. No. 1 (39), pp. 69 – 74. (In Russ.).

Введение

В последние годы внимание ученых привлекает новая система сплавов, известная как высокоэнтропийные сплавы (ВЭС). В отличие от традиционных сплавов высокоэнтропийные состоят из пяти и более основных элементов с процентным содержанием от 5 до 35 % (ат.).

Оригинальные результаты, полученные при изучении ВЭС, подробно рассмотрены в работах [1 – 6], в которых описаны микроструктура, свойства, термодинамика ВЭС, рассмотрены результаты моделирования их структуры и обсуждены новые варианты методов получения многокомпонентных сплавов. Исследования ВЭС показали, что в них возможно формирование наноразмерных структур и даже аморфных фаз вследствие значительных искажений решетки, обусловленных различием атомных радиусов элементов замещения [1, 5]. Одним из первых исследуемых высокоэнтропийных материалов является сплав CoCrFeMnNi, который способен сохранять гранецентрированную кубическую структуру в широком диапазоне температур, а также обладает хорошим балансом прочности и пластичности.

Электронно-пучковая обработка является одним из перспективных методов поверхностной модификации металлических материалов, приводящих к значительному увеличению механических свойств всего материала за счет оптимизации структуры его поверхностного слоя. Характеристики металлов и сплавов, подвергнутых облучению электронным пучком, могут вырасти в 20 раз, что значительно превышает эффективность традиционных видов обработки. В процессе облучения пучки электронов высокой плотности за чрезвычайно короткий промежуток времени вызывают различные явления в поверхностном слое, такие как высокоскоростная рекристаллизация, сглаживание поверхности и отжиг. Электронно-пучковая обработка может вызывать пластиче-

скую деформацию приповерхностного слоя, что приводит к образованию дислокаций с высокой плотностью и значительному улучшению свойств [7]. Электронно-пучковая обработка обеспечивает сверхвысокие скорости нагрева (до 10⁶ К/с) поверхностного слоя до заданных температур и охлаждение за счет теплоотвода в основной объем материала со скоростями 10⁴ – 10⁹ К/с, в результате чего в поверхностном слое образуются неравновесные субмикро- и нанокристаллические структурно-фазовые состояния. Ранее было показано, что электронно-пучковая обработка приводит к гомогенизации химического состава высокоэнтропийного сплава системы CoCrFeAlNi [8].

Целью настоящей работы является исследование структурно-фазового состояния дефектной субструктуры, поверхности разрушения и свойств высокоэнтропийного сплава CoCrFeMnNi, подвергнутого электронно-пучковой обработке.

Материал и методы исследования

В качестве материала исследования был использован высокоэнтропийный сплав (ВЭС) элементного состава CoCrFeMnNi. Сплав был изготовлен методом электродуговой аддитивной технологии (WAAM) [5]. Изготовление образцов ВЭС осуществлялось послойным нанесением на подложку из стали марки 12X18H10T с помощью технологии проволоочно-дугового аддитивного производства в атмосфере инертного газа (99,99 % Ar). Использовался следующий режим нанесения слоев: скорость подачи проволоки 13 м/мин, напряжение 22 В, скорость движения горелки 0,1 м/мин. Полученный образец высокоэнтропийный сплав имел размеры 140×20×30 мм и представлял собой параллелепипед, состоящий из семи наплавленных слоев в высоту и четырех слоев в толщину. Испытания на растяжение осуществляли на плоских пропорциональных образцах в виде двухсторонних лопаток в соответствии с ГОСТ 1497 – 84. Образцы вырезали из массивной заготовки методами

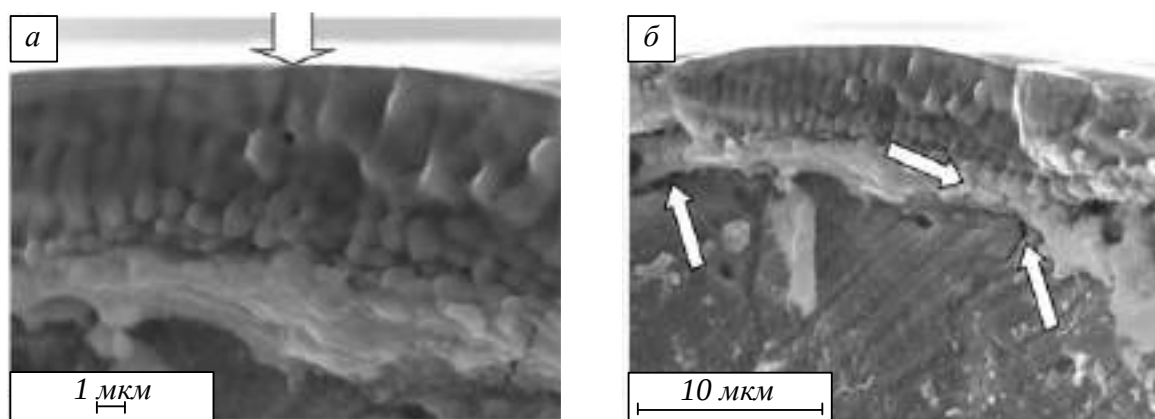


Рис. 1. Структура кристаллизации поверхностного слоя ВЭС, выявленная при анализе поверхности разрушения сплава (стрелкой указана поверхность облучения (а) и микротрещины и микропоры (б))

Fig. 1. The structure of crystallization of the HEA surface layer, revealed in the analysis of the fracture surface of the alloy (the arrow indicates the irradiation surface (a) and microcracks and micropores (b))

электроэрозионной резки. Перед испытаниями образцы имели следующие размеры: толщина 1,05 мм; ширина 4,4 мм; длина рабочей части 8,0 мм. Часть образцов облучали с двух сторон (рабочая часть) на установке СОЛЮ, разработанной и изготовленной в Институте сильноточной электроники СО РАН [9]. Режимы облучения: плотность энергии E_s пучка электронов 10, 15, 20, 25, 30 Дж/см², длительность импульса пучка 50 мкс; количество импульсов 3; частота следования импульсов 0,3 с⁻¹. Облучение проводили в среде аргона при остаточном давлении 0,02 Па. Деформацию образцов осуществляли путем одноосного растяжения на установке Instron 3369 (скорость испытаний – 1,2 мм/мин; температура – 22 °С) с автоматической записью кривой растяжения.

Состояние исходных и облученных образцов, а также образцов, разрушенных в результате испытаний на растяжение, изучали методами сканирующей электронной микроскопии (прибор LEO EVO 50 (Carl Zeiss), оснащенный энергодисперсионным анализатором INCA – energy).

Результаты и их обсуждение

Анализ поверхности разрушения образцов, формирующейся при одноосном растяжении, показал, что толщина поверхностного слоя, имеющего ячеистую структуру, составляет примерно 5 мкм. Ячейки имеют форму, близкую к равноосной, и формируют столбчатую структуру (рис. 1). Следует отметить, что формирование структуры высокоскоростной кристаллизации приводит к образованию прослойки микропор вдоль границы раздела модифицированного слоя и основного объема материала, в модифицированном слое и прилегающем к нему объеме сплава фиксируются микротрещины (рис. 1, б).

Электронно-микроскопический анализ поверхности разрушения образцов, наряду с вязким

ямочным характером излома (рис. 2), выявил присутствие в материале микропор, микрорасслоений и пустот (рис. 2, б, в). Весьма часто указанные дефекты материала располагаются на изломе в виде протяженных полос (рис. 2, з). Можно предположить, что такое расположение дефектов обусловлено методом изготовления объемного материала.

Исследования поверхности разрушения образцов, предварительно облученных импульсным электронным пучком, выявили, наряду с областями, разрушенными по вязкому механизму, области материала, при разрушении которых формируется полосовая (пластинчатая) структура (рис. 3).

Полосы разрушения в большинстве случаев пересекают образец от верхней до нижней кромки, располагаются под углом 90 или 45° к поверхности образца. Разрушение образца в полосах также протекает по вязкому механизму. Диаметр ямок отрыва в полосах разрушения изменяется в пределах 0,1 – 0,2 мкм, что почти на порядок меньше диаметра ямок вязкого отрыва остальной части образца (рис. 3).

Выполненные исследования показали, что в образце, не облученном импульсным электронным пучком, полосы разрушения материала не формируются. В облученном сплаве размер области материала, разрушение которого произошло с образованием полосовой структуры, увеличивается с ростом плотности энергии пучка электронов (при $E_s = 10$ Дж/см² области с полосовой структурой занимают примерно 25 % площади излома; при $E_s = 30$ Дж/см² – примерно 65 %). Можно предположить, что формирование полосовой структуры при разрушении ВЭС является одной из причин снижения предельной прочности и пластичности материала в облученном состоянии.

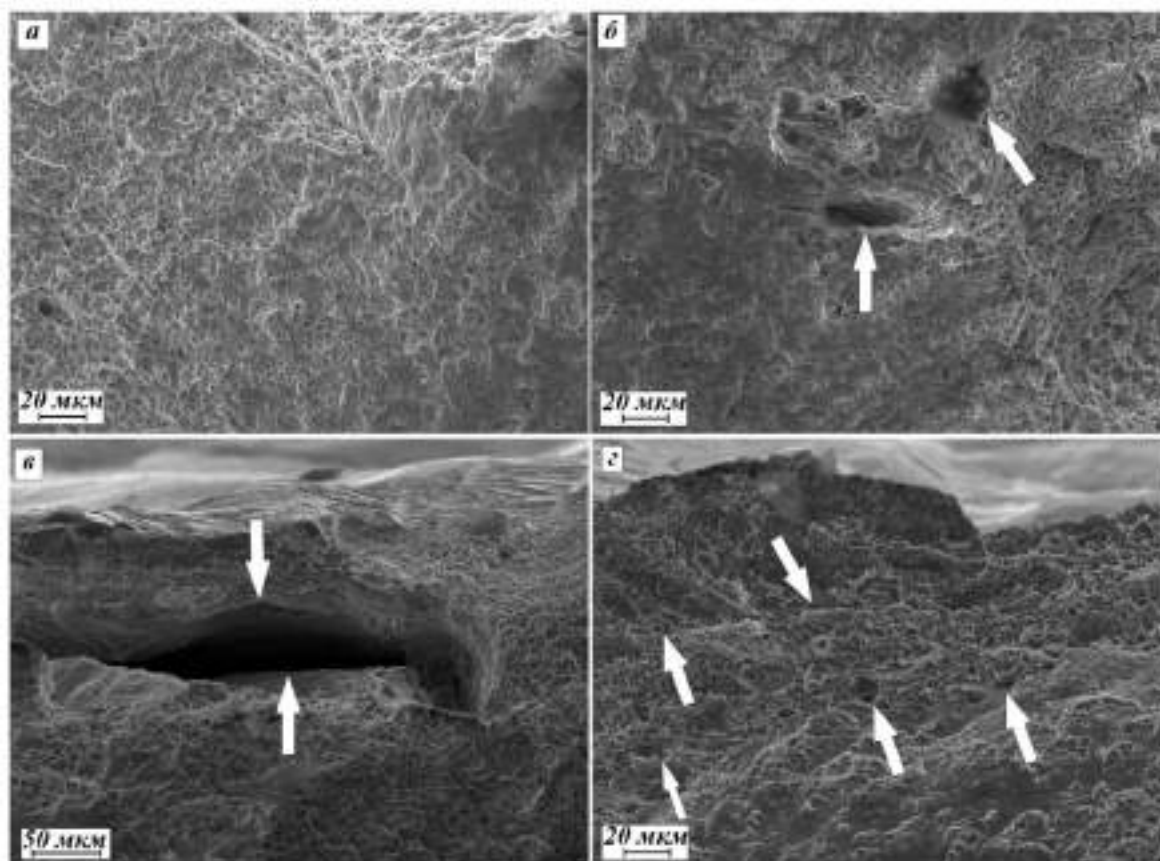


Рис. 2. Поверхность разрушения ВЭС в исходном состоянии:
а – вязкий ямочный излом; *б* – микропоры; *в* – микрорасслоения; *г* – слоистое расположение микропор
 Fig. 2. HEA fracture surface in the initial state:
a – viscous pit fracture; *б* – micropores; *в* – micro-layering; *г* – layered arrangement of micropores

Исследование поверхности разрушения образцов ВЭС позволило оценить толщину расплавленного слоя и рассмотреть состояние пограничного (расплава/твёрдое тело) слоя, формирующегося при высокоскоростной кристаллизации материала, реализую-

щейся в результате облучения импульсным электронным пучком. Выполненные исследования показали, что толщина расплавленного слоя изменяется в пределах от 0,8 до 5,0 мкм и увеличивается с ростом плотности энергии пучка электронов (рис. 4).

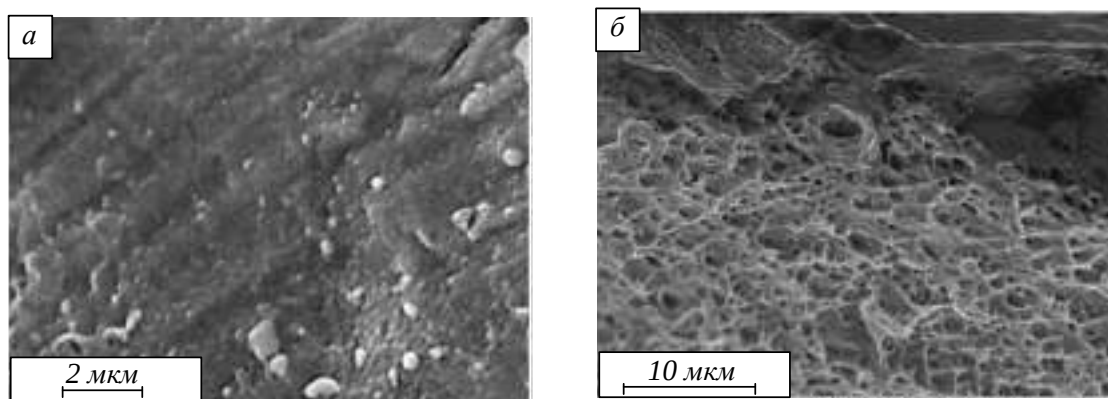


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение поверхности разрушения ВЭС, подвергнутого деформации растяжением (предварительное облучение импульсным электронным пучком при $E_s = 30$ Дж/см²):

а – структура в полосе разрушения; *б* – вне полосы

Fig. 3. Electron microscopic image of the fracture surface of HEA subjected to tensile deformation (preliminary irradiation with a pulsed electron beam at $E_s = 30$ J/cm²):

a – structure in the fracture zone; *б* – outside the zone

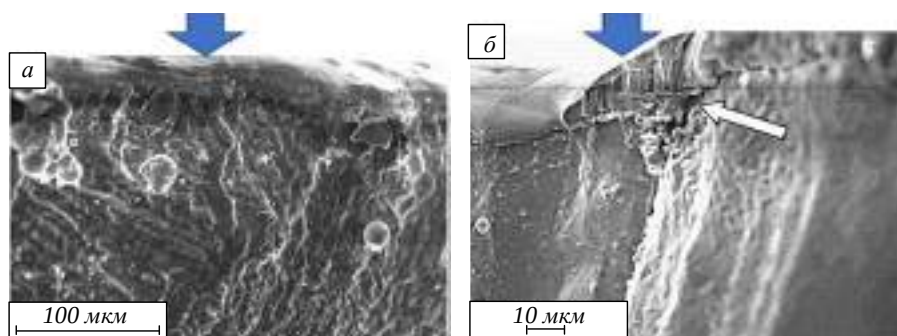


Рис. 4. Структура поверхности разрушения образца, облученного импульсным электронным пучком при $E_s = 20 \text{ Дж/см}^2$ (а) и $E_s = 25 \text{ Дж/см}^2$ (б) (темными стрелками указана поверхность облучения, светлой стрелкой – микротрещина)
 Fig. 4. Structure of the fracture surface of a sample irradiated with a pulsed electron beam at $E_s = 20 \text{ J/cm}^2$ (a) and $E_s = 25 \text{ J/cm}^2$ (b) (the dark arrows indicate the irradiation surface, the light arrow indicates the microcrack)

Размеры кристаллитов слоя практически совпадают с размерами ячеек кристаллизации, указанными выше. Модифицированный электронным пучком объем ВЭС имеет двухслойное строение. На границе раздела поверхностного и подповерхностного слоев, а также подповерхностного слоя и основного объема сплава располагаются микропоры. Подповерхностный слой и прилегающий к нему объем образца содержат микротрещины, расположенные преимущественно перпендикулярно к поверхности образца (рис. 4, б). В поверхностном слое такие трещины не обнаружены. Можно предположить, что дефекты, выявленные в поверхностном и подповерхностном слоях, формируются в результате упругих напряжений, возникающих при высокоскоростной закалке образцов после завершения термического воздействия пучка электронов. Рассматриваемые дефекты также могут быть причиной снижения предельной прочности и пластичности материала в облученном состоянии.

Выводы

Методами современного физического материаловедения проведены исследования поверхности разрушения ВЭС CoCrFeMnNi, подвергнутого электронно-пучковой обработке (плотность энергии пучка $10 - 30 \text{ Дж/см}^2$; длительность 50 мкс ; частота $0,3 \text{ с}^{-1}$; количество импульсов 3). Выявлены механизм разрушения и его эволюция с ростом плотности энергии пучка электронов. Проведена оценка толщины расплавленного слоя и состояние пограничного (расплав/твердое тело) слоя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. George E.P., Curtin W.A., Tazan C.C. High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms // *Acta Materialia*. 2020. Vol. 188. P. 435–474.
2. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Materialia*. 2017. Vol. 122. P. 448–511.

3. Zhang W., Liaw P.K., Zhang Y. Science and technology in high-entropy alloys // *Science China Materials*. 2018. Vol. 61. No. 1. P. 2–22.
4. Осинцев К.А., Громов В.Е., Коновалов С.В., Иванов Ю.Ф., Панченко И.А. ВЭС: структура, механические свойства, механизмы деформации и применение // *Известия вузов. Черная металлургия*. 2021. Т. 64. № 4. С. 259–265.
5. Gromov V.E., Konovalov S.V., Ivanov Yu.F., Osintsev K.A. Structure and properties of high-entropy alloys // *Springer. Advanced structured materials*. 2021. Vol. 107. P. 79–110.
6. Иванов Ю.Ф., Громов В.Е., Коновалов С.В., Шлярова Ю.А. Эволюция структуры AlCoCrFeNi высокоэнтروпийного сплава при облучении импульсным электронным пучком // *Журнал технической физики*. 2021. Т. 91. № 12. С. 1971–1974.
7. Konovalov S.V., Komissarova I.A., Kosiniv D.A., Ivanov Y.F., Gromov V.E. Structure of titanium alloy, modified by electron beams and destroyed during fatigue // *Letters on Materials*. 2017. Vol. 7. No. 3. P. 266–271.
8. Osintsev K., Gromov V., Ivanov Y., Konovalov S., Panchenko I., Vorobyev S. Evolution of structure in alccrfe high-entropy alloy irradiated by a pulsed electron beam // *Metals*. 2021. Vol. 11. P. 1228.
9. Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф. Наноструктурирование поверхности металлокерамических и керамических материалов при импульсной электронно-пучковой обработке // *Известия вузов. Физика*. 2008. № 5. С. 60–70.

REFERENCES

1. George E.P., Curtin W.A., Tazan C.C. High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms. *Acta Materialia*. 2020, vol. 188, pp. 435–474.
2. Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*. 2017, vol. 122, pp. 448–511.

3. Zhang W., Liaw P.K., Zhang Y. Science and technology in high-entropy alloys. *Science China Materials*. 2018, vol. 61, no. 1, pp. 2–22.
4. Osintsev K.A., Gromov V.E., Konovalov S.V., Ivanov Yu.F., Panchenko I.A. WES: structure, mechanical properties, deformation mechanisms and application. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2021, no. 4, pp. 1–8. (In Russ.).
5. Gromov V.E., Konovalov S.V., Ivanov Yu.F., Osintsev K.A. Structure and properties of high-entropy alloys. *Springer. Advanced structured materials*. 2021, vol. 107, pp. 79–110.
6. Ivanov Yu.F., Gromov V.E., Konovalov S.V., Shlyarova Yu.A. Structure evolution of AlCo-CrFeNi high-entropy alloy under pulsed electron beam irradiation. *Zhurnal tekhnicheskoi fiziki*. 2021, vol. 91, no. 12, pp. 1971–1974. (In Russ.).
7. Konovalov S.V., Komissarova I.A., Kosiniv D.A., Ivanov Y.F., Gromov V.E. Structure of titanium alloy, modified by electron beams and destroyed during fatigue. *Letters on Materials*. 2017, vol. 7, no. 3, pp. 266–271.
8. Osintsev K., Gromov V., Ivanov Y., Konovalov S., Panchenko I., Vorobyev S. Evolution of structure in alccrfeNi high-entropy alloy irradiated by a pulsed electron beam. *Metals*. 2021, vol. 11, p. 1228.
9. Koval' N.N., Ivanov Yu.F. Nanostructuring of the surface of ceramic-metal and ceramic materials during pulsed electron-beam processing. *Izvestiya vuzov. Fizika*. 2008, no. 5, pp. 60–70. (In Russ.).

Сведения об авторах

Юрий Федорович Иванов, д.ф.-м.н., профессор, главный научный сотрудник, Институт сильноточной электроники СО РАН
ORCID: 0000-0001-8022-7958
E-mail: yufi55@mail.ru

Сергей Валерьевич Коновалов, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой технологии металлов и авиационного материаловедения, Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева
ORCID: 0000-0003-4809-8660
E-mail: ksv@ssau.ru

Сергей Владимирович Воробьев, д.т.н., старший научный сотрудник управления научных исследований, Сибирский государственный индустриальный университет
ORCID: 0000-0003-3957-0249
E-mail: sparrow1981@mail.ru

Юлия Андреевна Шлярова, аспирант кафедры естественнонаучных дисциплин им. проф. В.М. Финкеля, научный сотрудник лаборатории электронной микроскопии и обработки изображений, Сибирский государственный индустриальный университет
ORCID: 0000-0001-5677-1427
E-mail: rubannikova96@mail.ru

Виктор Евгеньевич Громов, д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой естественнонаучных дисциплин им. профессора В.М. Финкеля, Сибирский государственный индустриальный университет
ORCID: 0000-0002-5147-5343
E-mail: gromov@physics.sibsiu.ru

Александр Петрович Семин, к.т.н., заведующий кафедрой инженерных конструкций, строительных технологий и материалов, Сибирский государственный индустриальный университет
ORCID: 0000-0002-3989-7420
E-mail: syomin53@gmail.com

Information about the authors

Yuri F. Ivanov, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Chief Researcher, Institute of High Current Electronics SB RAS
ORCID: 0000-0001-8022-7958
E-mail: yufi55@mail.ru

Sergei V. Konovalov, Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of Metal Technology and Aviation Materials Science, Samara National Research University
ORCID: 0000-0003-4809-8660
E-mail: ksv@ssau.ru

Sergei V. Vorob'ov, Doctor of Technical Sciences, Senior Researcher, Department of Scientific Research, Siberian State Industrial University
ORCID: 0000-0003-3957-0249
E-mail: sparrow1981@mail.ru

Yulia A. Shlyarova, postgraduate student of the Department of Natural Sciences n.a. Prof. V.M. Finkel, Researcher, Laboratory of Electron Microscopy and Image Processing, Siberian State Industrial University
ORCID: 0000-0001-5677-1427
E-mail: rubannikova96@mail.ru

Viktor E. Gromov, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Head of the Department of Natural Sciences n.a. Prof. V.M. Finkel, Siberian State Industrial University
ORCID: 0000-0002-5147-5343
E-mail: gromov@physics.sibsiu.ru

Alexander P. Semin, Candidate of Technical Sciences, Head of the Department of Engineering Structures, Building Technologies and Materials, Siberian State Industrial University
ORCID: 0000-0002-3989-7420
E-mail: syomin53@gmail.com

© 2022 г. Ю.Ф. Иванов, С.В. Коновалов, С.В. Воробьев, Ю.А. Шлярова, В.Е. Громов, А.П. Семин
 Поступила в редакцию 11.02.2022 г.