

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Сибирский государственный индустриальный университет»

На правах рукописи



Ефимов Михаил Олегович  
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ  
ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ  
ОБРАБОТКЕ

Специальность 1.3.8 – физика конденсированного состояния  
Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель –  
д.ф.-м.н., профессор  
В.Е. Громов

Новокузнецк – 2024

## Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Структура и свойства ВЭС, полученных аддитивными технологиями .....	11
1.1. Характеристика микроструктуры ВЭС, изготовленных аддитивными технологиями .....	16
1.2. Механические свойства ВЭС, полученных аддитивным производством	23
1.3. Криогенные и высокотемпературные свойства .....	27
1.4. Функциональные свойства ВЭС, изготовленных аддитивным производством .....	34
1.5. Текущие проблемы и перспективы, краткие выводы .....	36
Заключение .....	39
Глава 2. Материалы и методы исследования .....	40
2.1. Методика формирования высокоэнтропийного сплава Co-Cr-Fe-Ni-Al	40
2.2. Методика получения высокоэнтропийного сплава Кантора Co-Cr-Fe-Ni-Mn.....	41
2.3. Электронно-пучковая обработка ВЭС .....	43
2.4. Методы исследования и методика механических испытаний .....	45
Глава 3. Формирование и изменение Структуры, фазового состава и свойств ВЭС Co-Cr-Fe-Ni-Mn на подложке из нержавеющей стали после электронно-пучковой обработки .....	47
3.1. Структурно-фазовые состояния ВЭС Co-Cr-Fe-Ni-Mn.....	47
3.2. Механические свойства ВЭС Кантора неэквивалентного состава Co-Cr-Fe-Ni-Mn .....	54
3.3. Структура, фазовый состав и свойства ВЭС, после ЭПО.....	61
Заключение .....	77
Глава 4. Структура и свойства ВЭС наплавленного на сплав 5083 после электронно-пучковой обработки .....	79
4.1. Структура, фазовый состав и свойства ВЭС Кантора Co-Cr-Fe-Ni-Mn.	79
Заключение .....	88

4.2. Структура зоны контакта подложки (сплав 5083) и наплавки (ВЭС – Co-Cr-Fe-Ni-Mn), после электронно-пучковой обработки .....	88
Заключение .....	94
Глава 5. Структура и свойства поверхности ВЭС Co-Cr-Fe-Ni-Al после нанесения пленки (В+Cr) и облучения импульсным электронным пучком .....	95
5.1. Структура и свойства ВЭС Co-Cr-Fe-Ni-Al в исходном состоянии .....	95
5.2. Структура и свойства ВЭС с пленкой после ЭПО .....	98
Заключение .....	108
Основные выводы .....	110
Список литературы .....	112
ПРИЛОЖЕНИЯ.....	132
ПРИЛОЖЕНИЕ А – АКТ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ НА ООО «КУЗНЕЦКИЙ МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫЙ ЗАВОД- МЕТАЛЛУРГИЯ» .....	132
ПРИЛОЖЕНИЕ Б – АКТ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ НА АО «НЗРМК ИМ.Н.Е. КРЮКОВА» .....	133
ПРИЛОЖЕНИЕ В – СПРАВКА ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ НА ООО «КУЗБАССКИЙ ЦЕНТР СВАРКИ И КОНТРОЛЯ».....	134
ПРИЛОЖЕНИЕ Г – СПРАВКА ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ В ФГБОУ ВО «СИБГИУ».....	135
ПРИЛОЖЕНИЕ Д – СПРАВКА ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ В ГНЦ ФГУП«ЦНИИ ЧЕРМЕТ ИМ.И.П. БАРДИНА» .....	136
ПРИЛОЖЕНИЕ Е – СПРАВКА ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ В ООО «ПРОММЕСТ» .....	137

## ВВЕДЕНИЕ

Начало 21 века переориентировало металлосведов и металлофизиков на создание нового класса материалов – высокоэнтропийных сплавов (ВЭС). Как правило, эти сплавы имеют однофазную структуру с высоким комплексом механических свойств в широком температурном интервале. Интерес к исследованию ВЭС обусловлен их уникальными свойствами и перспективами их применения как, например, конструкционных материалов.

Многообразие комбинаций при создании ВЭС может достигать нескольких десятков тысяч только при использовании 13 металлов из периодической системы. Их число возрастет на порядки, если применять не эквипотные составы. Это обеспечивает многообразие высоких функциональных свойств, таких как износ- и коррозионная стойкость, жаропрочность, сверхпластичность, повышенные магнитные и электрические свойства. Перспективными выглядят разработки магнитомягких материалов, свойствами которых можно управлять легированием и варьированием стехиометрии. Повышенный интерес представляют ВЭС на основе редкоземельных и тугоплавких элементов. В последние пять лет появились сообщения о высокоэнтропийных соединениях – боридах, нитридах, карбидах, силицидах пяти и более металлов.

Анализ литературы показывает, что ВЭС являются перспективными материалами для применения во многих наукоемких отраслях. Вследствие естественно возрастающих потребностей развивающейся промышленности в улучшенных функциональных металлических материалах необходимо создание новых перспективных технологий и на их основе улучшенных легированных сплавов. Так что в историческом аспекте появление в начале 21 века первых публикаций по созданию и исследованию ВЭС было вполне закономерным. В последние годы показано, что ВЭС демонстрируют целый ряд уникальных свойств, присущих, например, металлокерамикам. В настоящее время идет накопление и осмысление обширной информации по методам получения ВЭС, исследованию их структурно-фазовых состояний, дефектной субструктуры, свойств. К настоящему времени по базам данных Scopus и Web of Science

опубликовано порядка 10000 работ по проблеме ВЭС, причем доля публикаций составляет 20-22% для Китая и США. Имеющиеся данные позволяют считать, что бурное развитие ВЭС будет продолжено.

В последнее пятилетие наметились попытки улучшения свойств поверхности путем создания тонких покрытий и пленок и модифицирования поверхности ВЭС электронно-пучковой обработкой. Наибольшее распространение получили магнетронное, термическое, лазерное напыление и электроосаждение пленок и покрытий. Таким методом были получены многослойные наноструктуры. Одним из перспективных высокоэффективных методов поверхностного упрочнения изделий является электронно-пучковая обработка. В результате такой обработки в поверхностных слоях формируются неравновесные микро и нанокристаллические структурно-фазовые состояния, а всё изделие приобретает улучшенные функциональные свойства. Имеющиеся на сегодня данные использования внешних энергетических воздействий и тенденции свидетельствуют о том, что такой подход является перспективным и можно ожидать прорывных достижений в области масштабного применения ВЭС.

### **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

**Актуальность темы.** Привлекательной особенностью ВЭС являются уникальные физико-механические и функциональные свойства по сравнению с традиционными легированными сплавами. На основе формирования однофазного термодинамически устойчивого и высокопрочного твердого раствора замещения преимущественно с ГЦК- или ОЦК- решеткой. Среди многообразия методов получения ВЭС особое место занимают аддитивные технологии. В последние годы наметились два принципиально новых направления в физике ВЭС: улучшение свойств поверхности путем создания тонких покрытий и пленок и модифицирование поверхности за счет внешних энергетических воздействий. Одним из высокоэффективных методов поверхностного упрочнения является электронно-пучковая обработка, обеспечивающая сверхвысокие скорости нагрева поверхностного слоя и охлаждения его за счет теплоотвода в основной объем материала, в результате чего образуются субмикро- и нанокристаллические

структурно-фазовые состояния. Научно-практический интерес представляют другие виды поверхностной обработки ВЭС, в частности, напыление пленок. Это способствует появлению новых полезных свойств и позволяет значительно расширить области возможного применения ВЭС.

**Цель работы:** установление закономерностей формирования структурно-фазовых состояний и свойств ВЭС, подвергнутых электронно-пучковой обработке.

**При достижении цели были решены следующие задачи:**

1. Изучение структурно-фазовых состояний и свойств ВЭС Co-Cr-Fe-Ni-Mn, нанесенного на подложку из нержавеющей стали, проволоочно-дуговой аддитивной технологией и подвергнутого электронно-пучковой обработке.

2. Изучение структурно-фазовых состояний и свойств ВЭС Co-Cr-Fe-Ni-Mn, нанесенного на подложку из сплава 5083, проволоочно-дуговой аддитивной технологией и подвергнутого электронно-пучковой обработке

3. Анализ структуры и свойств зоны контакта «покрытия ВЭС Co-Cr-Fe-Ni-Mn/подложка (сплав 5083)» после электронно-пучковой обработки.

4. Выявление закономерностей эволюции структурно-фазовых состояний и свойств поверхности ВЭС Co-Cr-Fe-Ni-Al с пленкой (В+Cr) после электронно-пучковой обработки.

**Степень разработанности темы исследования.** Исследование структурно-фазовых состояний, свойств, термодинамики ВЭС, моделирования их структуры, методов получения и областей применения занимают одно из центральных мест в современной физике конденсированного состояния. По базе данных Web of Science число публикаций по этой теме уже значительно превышает 10000.

Наиболее значимые результаты достигнуты исследованиями отечественных и зарубежных ученых Погребняка А.Д., Рогачева А.С., Салищева Г.А., Фирстова С.А., Шайсултанова Д.Г., Senkov O.N., Chen S.K., Jeh J.W., Shang Y., Cantor B., Miracle D.B., Murty B.S. и других. Необходимо отметить, что число публикаций зарубежных коллег значительно больше, чем отечественных. Электронно-пучковая обработка материалов, как показал анализ публикаций ученых

Института сильноточной электроники СО РАН РФ, приводит к наноструктурированию поверхности и значительному улучшению комплекса свойств. Необходимо констатировать, что, количество работ, по влиянию ЭПО на ВЭС крайне ограничено (Lyu P., Peng T., Cai J., Громов В.Е., Осинцев К.А.), что не позволяет провести систематический анализ и выявить физическую природу эволюции структуры, фазового состава и свойств ВЭС при электронно-пучковой обработке. Вышеизложенное позволило сформулировать тему исследования, постановку цели и задач.

**Научная новизна.** На основе выявленных закономерностей формирования и эволюции структуры и свойств ВЭС при электронной пучковой обработке в работе впервые:

1. Определены механические и трибологические свойства сплава ВЭС Co-Cr-Fe-Ni-Mn, после ЭПО с плотностью энергии  $E_s = 10-30$  Дж/см<sup>2</sup>. Установлено, что ЭПО формирует в поверхностном слое до 5 мкм зернистую структуру высокоскоростной ячеистой кристаллизации, размер ячеек которой возрастает с ростом  $E_s$  в диапазоне 310-800 нм. Показано, что ЭПО при  $E_s=15$  Дж/см<sup>2</sup> увеличивает износостойкость в 4,5 раза.

2. Исследованы структура и свойства ВЭС Кантора неэквивалентного состава Co-Cr-Fe-Ni-Mn, на подложке из сплава 5083. Показано, что нанесение покрытий ВЭС приводит к взаимному легированию покрытия и подложки. Проанализированы зависимости структурно-фазовых состояний покрытий от расстояния до зоны контакта «покрытие-подложка».

3. Выявлена роль ЭПО в изменении элементного и фазового состава, состояния дефектной структуры сплава в зоне контакта. Показано формирование многоэлементной субмикро- нанокристаллической структуры зоны контакта «покрытие (ВЭС)/подложка (сплав 5083) подложка», образовавшейся преимущественно в сплаве 5083.

4. Сформированная на поверхности ВЭС Co-Cr-Fe-Ni-Al пленка (Cr+B) после облучения электронным пучком в различных режимах плотности энергии пучка электронов обладает повышенной микротвердостью и износостойкостью.

При этом коэффициент трения снижается. Обсуждена физическая природа наблюдаемых изменений.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Сформирован банк данных по влиянию электронно-пучковой обработки на эволюцию структурно-фазовых состояний и свойств ВЭС Co-Cr-Fe-Ni-Mn и Co-Cr-Fe-Ni-Al, сформированных на подложках из нержавеющей стали и сплава 5083. Эти результаты имеют фундаментальную ценность для развития области физики конденсированного состояния, связанной с разработкой нового класса материалов и методов их поверхностной обработки. Результаты диссертации будут способствовать развитию теории структурно-фазовых превращений в многокомпонентных системах при облучении пучками электронов. Факультативные курсы по физическому материаловедению и физике конденсированного состояния могут содержать основные положения и выводы диссертации. Практическая значимость работы заключается в том, что ее результаты могут использоваться при решении металлургических задач и создании технологий обработки ВЭС. Справки и акты об использовании результатов диссертационной работы прилагаются.

**Методология и методы исследования.** Результаты исследований отечественных и зарубежных ученых последних двух десятилетий, а также положения физики конденсированного состояния, физического материаловедения и физических методов исследования явились методологической основой работы.

При выполнении экспериментов использовалось аналитическое и испытательное оборудование кафедры естественнонаучных дисциплин имени профессора В.М. Финкеля, центра коллективного пользования «Материаловедение» при Сибирском государственном индустриальном университете, Томского материаловедческого центра коллективного пользования при Национальном исследовательском Томском государственном университете, лаборатории плазменной эмиссионной электроники Института сильноточной электроники СО РАН (оптический микроскоп Olympus GX-51, растровый электронный микроскоп Phillips SEM 515 с приставкой для

микрорентгеноспектрального анализа EDAX ECON IV, просвечивающий электронный дифракционный микроскоп JEOL JEM-2100F, прибор HVS-1000A, трибометр Pin on Disc and Oscillating TRIBOtester (TRIBOtechnic, Франция)).

### **Основные положения, выносимые на защиту.**

1. Результаты изучения структурно-фазовых состояний, механических и трибологических свойств ВЭС Co-Cr-Fe-Ni-Mn, на подложке из нержавеющей стали методом WAAM после ЭПО в различных режимах.

2. Совокупность изучения влияния ЭПО на структурно-фазовые состояния ВЭС Co-Cr-Fe-Ni-Mn, на подложке из сплава 5083, после ЭПО.

3. Результаты исследования элементного и фазового состава, дефектной субструктуры и свойств зоны контакта ВЭС Co-Cr-Fe-Ni-Mn-(покрытие) - сплав 5083 (подложка) после ЭПО.

4. Закономерности формирования и эволюции структуры, фазового состава и свойств поверхности ВЭС Co-Cr-Fe-Ni-Al с пленкой (Cr+B) после электронно-пучковой обработки.

**Достоверность** результатов и сделанных выводов обеспечиваются, использованием современных взаимодополняющих методов современного физического материаловедения при исследовании структуры и свойств на сертифицированном исследовательском оборудовании, статистической обработкой результатов, а также сопоставлением полученных результатов, их соответствием с опубликованными работами других авторов и обсуждением на международных и всероссийских конференциях.

**Апробация работы.** Результаты работы доложены и обсуждены на следующих конференциях: 11-13th International online symposium on materials in external fields. Novokuznetsk, 2022-2024; XV Международная конференция «Металлургия 22», Новокузнецк, 2022; 3-я Международная научно-практическая конференция «Современные проблемы и направления развития материаловедения и термической обработки металлов и сплавов», Курск, 2022; Международные конференции Физическая мезомеханика материалов. Физические принципы

формирования многоуровневой структуры и механизмы нелинейного поведения, Томск, 2023-24; LXVIII Международная конференция «Актуальные проблемы прочности» Витебск, Беларусь 2024.

**Личный вклад автора.** Автор лично принимал непосредственное участие при получении всех результатов диссертации. Разработка идеи исследований, их целей и задач, статистическая обработка и анализ данных, написание статей и тезисов формулировка основных положений и выводов выполнены автором.

**Публикации.** Результаты работы представлены в 35 публикациях, в том числе 12 статьях в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ, 12 статьях в изданиях, входящих в перечень Scopus и Web of Science, 2 главах в монографиях. Список основных работ приведен в конце автореферата.

**Соответствие диссертации паспорту специальности.** Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, методам исследования, научной новизне соответствует пункту 3 «Экспериментальное исследование воздействия различных видов излучений, высокотемпературной плазмы на природу изменений физических свойств конденсированных веществ», пункту 6 «Установление закономерностей влияния технологии получения и обработки материалов на их структуру, механические, химические и физические свойства, а также технологические свойства изделий, предназначенных для использования в различных областях промышленности и медицины» паспорта специальности 1.3.8 «Физика конденсированного состояния» (технические науки).

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа структурно выполнена в виде введения, 5 глав, основных выводов, приложений и списка цитируемой литературы из 155 наименований. Объем диссертации 137 страниц, в том числе 113 рисунков и 22 таблицы.

## **ГЛАВА 1. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВЭС, ПОЛУЧЕННЫХ АДДИТИВНЫМИ ТЕХНОЛОГИЯМИ**

Выявленные более 25 лет назад высокоэнтروпийные сплавы (ВЭС) представляют собой новый класс материалов, обладающих уникальными свойствами [1]. Теоретической основой образования ВЭС является тот факт, что энтропия смешения может способствовать образованию стабильных однофазных микроструктур [2]. Она вызвала беспрецедентный интерес во всем мире к разработке и исследованию ВЭС. Первой работой в этом направлении следует считать исследование [3], в котором атомная концентрация элементов, составляющих ВЭС, колеблется от 5 до 35%. Уникальный комплекс свойств этих материалов [4-8] обусловлен эффектами: высокой энтропии, сильных искажений кристаллической решетки, замедленной диффузии и «коктейльному» эффекту. Физическая природа этих эффектов подробно обсуждена в [2, 8-12]. Эффект замедленной диффузии имеет большое прикладное значение, так как от скорости диффузии зависит, например, коррозионная стойкость. Обобщение обширных оригинальных результатов, их анализ, перспективы их применения сделаны в обзорах и монографиях [1, 13-16].

### **Аддитивные технологии**

Сплавы с высокой энтропией (ВЭС), также называемые сплавами с несколькими основными элементами и сложными концентрированными сплавами, впервые были описаны Yeh et al. и Cantor et al в 2004 году, которые первоначально определили ВЭС как сплав, содержащий более пяти основных элементов с концентрацией каждого от 5% до 35%. Как правило, ВЭС имеют простую фазу твердого раствора, такую как объемно-центрированный куб (ОЦК) [17, 18], гранецентрированные кубические (ГЦК) [19, 20] или гексагональные структуры с плотной упаковкой (ГПУ) [20, 21]. Сочетание высокой энтропии, сильного искажения решетки, медленной диффузии, ближнего упорядочения и эффекты коктейля способствуют высокой фазовой стабильности и отличным характеристикам ВЭС [6], таким как сочетание высокого предела текучести и

высокой пластичности [22], отличное сохранение прочности при криогенных [23] и повышенных температурах [24], отличная термостабильность [25], высокая устойчивость к коррозии [26], окислению [27], износу [28] и усталости [29]. Многокомпонентные ВЭС обычно изготавливаются обычной индукционной плавкой или вакуумно-дуговой плавкой с последующим литьем, что требует повторного переплава для получения химической однородности [30]. Поэтому существует настоятельная необходимость в разработке эффективных и действенных методов изготовления этого нового класса сплавов, среди которых методы аддитивного производства (АП), которые могут обеспечить быстрые скорости охлаждения и затвердевания и позволяют создавать сложные геометрические формы, а также конструкции с высокой степенью свободы, показали большой потенциал для производства ВЭС как высокоэффективных инженерных материалов. В ссылках на работы, приведенные в этом обзоре литературы, содержатся сокращения, которые оставлены в авторской редакции, но которые необходимо расшифровать: АП – аддитивное производство; EBM – electron beam melting – плавление электронным пучком; LMD – Laser melting deposition - отложение при лазерном плавлении; SLM – Selective laser melting – селективное лазерное плавление; WAAM – Wire arc additive manufacturing – проволочно-дуговое аддитивное производство; LBM – Laser beam melting – плавление лазерным лучом.

Технология аддитивного производства АП, также известная как быстрое прототипирование или 3D-печать, опережающими темпами развивалась в последние годы. На основе модели автоматизированного проектирования (САПР). АП особенно подходит для изготовления геометрически сложных деталей с меньшими затратами времени, что позволяет использовать ее во многих наукоемких отраслях промышленности [31, 32]. Основными методами являются селективная лазерная плавка (SLM), лазерное наплавление (LMD), электронно-лучевая плавка (EBM) и проволочно-дуговое аддитивное производство (WAAM) [33, 34]. Каждый из процессов имеет свои собственные характеристики. SLM, также известный как плавление лазерным лучом (LBM) [35, 36] и лазерное

сплавление в порошковом слое (PBF) [37], является наиболее широко используемыми методами АП на основе порошкового слоя. Во время процесса SLM лазерный луч используется для плавления и сплавления металлических порошков вместе. Тонкий слой порошка равномерно распределяется по подложке или ранее нанесенному слою, а затем лазерный луч избирательно плавит и сплавляет частицы порошка, как предписано моделью САПР. Для метода SLM несколько параметров процесса, в основном мощность лазера, скорость лазерного сканирования, толщина слоя, расстояние штриховки и стратегия сканирования должны быть тщательно скорректированы для изготовления бездефектных деталей с оптимизированной микроструктурой и свойствами. В зависимости от реакционной способности используемых металлических порошков процесс SLM обычно выполняется в закрытой камере, заполненной инертной атмосферой, такой как аргон или азот. Кроме того, камера сборки также подвергается воздействию избыточного давления, что помогает свести к минимуму загрязнение кислородом в процессе производства. В процессе SLM может быть достигнута высокая скорость охлаждения в диапазоне от  $10^4$  до  $10^6$  К/с. Гарантируя качество металлических порошков, можно было бы гарантировать точный контроль размеров и хорошую конечную однородность изготовленных деталей при оптимизированных параметрах обработки во время этого процесса АП.

LMD – это еще один метод АП на основе лазера с системами подачи порошка, который обеспечивает более высокую гибкость и производительность производства за счет регулировки исходного материала. LMD также называют в разных источниках лазерным формированием сетки [38], прямым лазерным изготовлением (DLF) [39], прямым осаждением металла (DMD) [40], прямым энергетическим осаждением (DED) [41] и лазерным направленным энергетическим осаждением (LDED) [42]. Во время процесса LMD металлические порошки динамически подаются в пятно лазерного луча и расплавляются вместе с ранее нанесенным слоем для создания определенной структуры [43]. Лазерная плавильная ванна обычно защищена от окисления путем применения защитных газов, таких как аргон или азот. В этом способе можно использовать два или

более бункера, что особенно привлекательно для изготовления ВЭС, поскольку можно избежать необходимости в предварительно легированных порошках, используя элементарные порошки в качестве исходного сырья. В то же время можно получать как химически однородные, так и композиционно однородные материалы, регулируя подачу порошков из разных бункеров и легирование *in situ* при оптимизированных условиях обработки [44]. По сравнению с технологией SLM, технология LMD обеспечивает более высокую скорость нанесения и позволяет печатать объемные образцы больших размеров. Одна проблема, о которой следует знать, заключается в том, что полученный химический состав может отличаться от исходного состава порошка из-за испарения некоторых элементов во время этого процесса.

EBM – это технология плавления в порошковом слое с использованием мощного электронного пучка, который функционирует как источник нагрева для плавления металлических порошков в вакууме, также называемый селективным электронно-лучевой плавкой (SEBM) [45] в некоторых литературных источниках. EBM имеет аналогичный принцип работы с SLM, оба из которых используют послойный метод для плавления и сплавления металлических порошков. Процесс EBM осуществляется в атмосфере высокого вакуума, где обычно предотвращается окисление изготовленных деталей. Во время процесса EBM предварительный нагрев слоя порошка необходим для предотвращения структурной деформации изготовленной детали, вызванной остаточными термическими напряжениями, что влияет на скорость охлаждения и конечную микроструктуру в готовых компонентах. Этот процесс EBM довольно медленный и, таким образом, делает изготовленные детали очень дорогими. Кроме того, существуют ограничения с точки зрения размера встроенных деталей и минимального размера ячеек в структуре [35].

Существенно отличающийся от упомянутых выше методов АП на основе металлического порошка, WAAM использует электрическую дугу в качестве источника тепла и металлические присадочные проволоки в качестве исходных материалов, что считается экономически эффективной технологией [34, 44]. Во

время процесса WAAM, учитывая желаемые составы, в качестве сырья обычно используется комбинированный кабель из имеющихся в продаже металлических проволок, которые могут быть полностью расплавлены, чтобы избежать потери материалов из-за неплавящихся порошков в случае нанесения порошковой основы

Кроме того, WAAM также обладает преимуществами высокой скоростью осаждения, низкой стоимостью оборудования и материалов, что делает его пригодным для производства крупномасштабных металлических компонентов [45]. Однако использование WAAM для изготовления металлических компонентов также приводит к таким недостаткам, как плохое качество поверхности, недостаточная точность размеров и иногда низкая плотность из-за интенсивного взаимодействия расплавленной ванны. Кроме того, относительно низкая скорость охлаждения и большое пятно источника тепла WAAM могут привести к увеличению остаточных напряжений при растяжении и деформации изготовленных деталей. Быстрое затвердевание во время вышеупомянутых процессов AP может ограничить композиционную сегрегацию и образование хрупких интерметаллидов в сборных деталях, способствуя упрочняющему эффекту за счет измельчения зерна. Первая исследовательская работа по производству ВЭС методами AP была проведена Kuncse et al. [46] в 2013 году. Впоследствии за последние десять лет число публикаций на эту тему значительно возросло (рисунок 1.1), особенно с 2019 года. Следует отметить, что существует несколько обзорных работ [47, 48], в которых представлена важная информация о микроструктуре и свойствах, однако систематическая обзорная статья в отношении подробных микроструктурных характеристик, механических и функциональных свойств по-прежнему отсутствует.

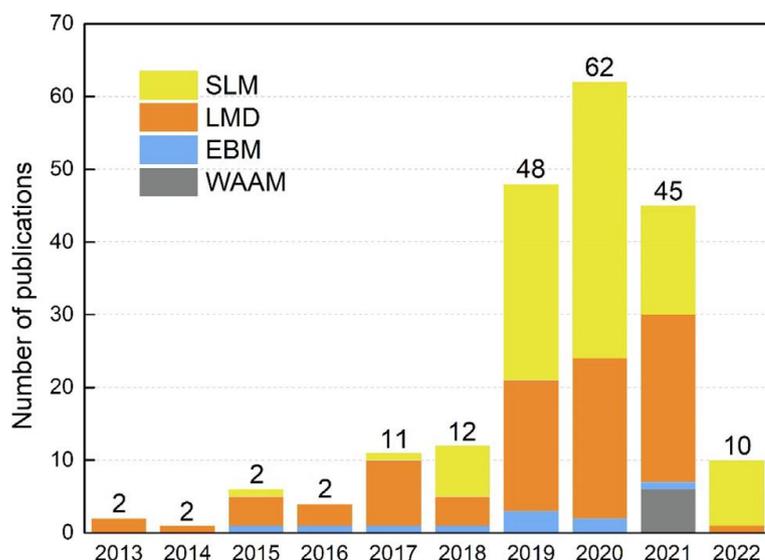


Рисунок 1.1 – Статьи, опубликованные с 2013 года на АП ВЭС (публикации учитываются до марта 2022 года)

### **ВЭС для аддитивного производства**

Для получения ВЭС методами АП до настоящего времени, в основном используются легкие, 3d переходные металлы, тугоплавкие металлы, металлоидный элемент Si и лантаноидные элементы La, Sm. Некоторые варианты ВЭС также включают другие замещающие или промежуточные элементы, такие как С и Н. Системы AlCoCrFeNi и CoCrFeMnNi ВЭС, основанные на основной группе переходных металлов, составляют основную группу этих классов сплавов, разработанных с помощью методов АП.

#### **1.1. Характеристика микроструктуры ВЭС, изготовленных аддитивными технологиями**

##### **Относительная плотность и остаточные напряжения**

Во время процессов АП изготовление деталей с высокой относительной плотностью (обычно  $> 99,5\%$ ) обычно является основной целью оптимизации и контроля параметров процесса. В противном случае высокая пористость компонентов будет способствовать распространению трещин и тем самым ухудшит механические характеристики [49].

Остаточные напряжения - это самоуравновешивающиеся внутренние напряжения, которые остаются в объекте даже при отсутствии внешних сил или

ограничений, действующих на его границу, которые обычно возникают в производственных процессах быстрого затвердевания [50]. Во время процесса АП, когда основной материал повторно нагревается и частично переплавляется с помощью высокоэнергетического источника тепла, в то время как наносится последующий слой, динамические термические циклы повторяющегося быстрого нагрева/охлаждения и высоких скоростей охлаждения в расплавленной ванне могут вызвать накопление остаточного напряжения в затвердевшем слое. Таким образом, большой температурный градиент создает чередующиеся растягивающие и сжимающие остаточные напряжения между нижележащим и последующими слоями. Большое и неоднородное распределение остаточных напряжений внутри компонентов может привести к деформации или образованию трещин, что значительно ухудшит их эксплуатационные характеристики. Поэтому крайне важно количественно охарактеризовать величину, распределение и эволюцию остаточных напряжений в ВЭС.

### **Микроструктура и дефектная субструктура при АП**

Независимо от состава элементов, одним из ключевых преимуществ ВЭС, изготовленных АП, по сравнению с традиционными технологиями является их высокая скорость охлаждения, обусловленная локализованным подводом тепла и небольшим количеством расплавленного материала, что позволяет получить более тонкую микроструктуру [35]. Однако АП представляет собой динамичный и сложный производственный процесс, состоящий из циклических процессов нагрева и охлаждения. Следовательно, микроструктурная эволюция во время АП обычно приводит к сложной микроструктуре, включающей зерна, текстуры и дислокационные сетки, которые стали одним из основных направлений в этой области исследований.

Дислокационные сетки и ячейки являются типичными особенностями материала при SLM. Обычно считается, что образование больших термических остаточных напряжений во время SLM связано с увеличением концентрации вакансий и, как следствие, образованием дислокационных сеток в субзернах. Согласно [51], режим затвердевания определяется степенью переохлаждения во

время металлургического процесса. Степень естественного переохлаждения для определенного сплава зависит от параметров затвердевания таких как температурный градиент  $G$  и скорость затвердевания  $R$ . Для однослойного осаждения в процессе АП значения  $G$  и  $R$  являются самыми высокими на дне и поверхности ванны расплава, соответственно. Высокий температурный градиент обеспечивает движущую силу для столбчатых зерен, растущих вдоль направления градиента, что приводит к образованию столбчатых зерен перпендикулярно границе ванны расплава. Между тем, увеличение высоты осаждения приводит к накоплению тепла в верхней части ванны расплава, что приводит к уменьшению значения  $G/R$ , и соответствует увеличению степени естественного переохлаждения. Схематическое представление характеристик микроструктуры в вертикальном сечении одной плавильной ванны вдоль направления наращивания во время процесса АП показано на рисунке 1.2 [51].



Рисунок 1.2 – Схематическое представление характеристик микроструктуры вдоль поперечного сечения одной ванны расплава во время процесса АП [51]

### **Распределение элементов и фазовый состав**

Большинство ВЭС содержат более четырех составляющих элементов, где образование фаз после процесса АП сильно зависит от однородности этих

элементов. Naase et al. [52] выполнили LMD на CoCrFeMnNi ВЭС из смесей элементарных порошков и показали, что по сравнению с той же системой сплавов после обычного процесса литья, где обычно происходит макросегрегация, распределение пяти составляющих элементов было значительно более равномерным, за исключением оксидов. Для деталей CoCrFeMnNi ВЭС, изготовленных с помощью SLM, результаты микроанализа подтвердили, что Co, Cr, Fe и элементы Ni были равномерно распределены по всей ванне расплава, в то время как локальное обогащение Mn наблюдалось на границе ванны расплава и поверхности образца. Выявлено, что образование дислокационных ячеек способствовало более значительной сегрегации элементов

Химическая однородность ВЭС деталей в значительной степени зависит от потребляемой энергии и результирующего размера расплавленной ванны во время процесса АП [37]. С одной стороны, недостаточные энергозатраты приводят к неоднородному распределению элементов, обусловленному частично расплавленными порошками с высокими температурами плавления. С другой стороны, небольшой размер ванны расплава препятствует достаточному перетеканию и перемешиванию элементов в процессе затвердевания. Кроме того, степень сегрегации сильно зависит от скорости охлаждения. Низкая скорость охлаждения ведет к более заметной сегрегации элементов. Как правило, чем ниже температура плавления элемента, тем выше будет его концентрация в изготовленных образцах [40].

Варьируя процентное содержание Al в AlCoCrFeNi, в [53] были получены три совершенно разные микроструктуры с помощью метода LMD. С увеличением содержания Al микроструктура менялась от начальной ГЦК до ГЦК/ОЦК, а затем полностью до ОЦК. Существует сильное сходство между однофазными ГЦК и ОЦК ВЭС, полученными методом дуговой плавки и LMD, однако, двухфазная структура значительно отличалась, что было обусловлено различными скоростями затвердевания и температурными градиентами в расплавленной ванне этих двух способов изготовления. Интересно, что микроструктура LMD двухфазного ГЦК/ОЦК показала равноосную морфологию зерен вдоль

направления строительства, а не типичную столбчатую структуру, что объясняется более низкой теплопроводностью двухфазного ВЭС.  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$  ВЭС, полученный SLM с различным содержанием Al, также приводил к различным фазовым составляющим, то есть к однофазной структуре ГЦК для  $x = 0,3$  и двухфазной микроструктуре В2 / ГЦК для  $x = 0,7$ . Постепенное увеличение с  $x = 0,3$  до  $x = 0,7$ , привело к образованию переходной зоны с промежуточным составом и сложной микроструктурой, включающей удлиненные зерна ГЦК, выделения В2 вдоль границ зерен, а также пластинки ГЦК и В2.

В LMD  $\text{CoCrFeMnNi}$  [54] было замечено, что тонкая вторая фаза ОЦК распределялась по границам зерен матрицы ГЦК, а в морфологии фазы ОЦК определяет фазовое превращение границы зерен. В работе Gao et al. [55] сообщалось об упрочнении  $\text{CoCrFeMnNi}$  in situ добавлением Al с помощью LMD, фазы менялись от одиночных ГЦК до дуплексных ГЦЛ и ОЦК с содержанием Al в диапазоне от 5 ат. % до 8 ат. %. Другой интересной работой, связанной с этим  $\text{CoCrFeMnNi}$ , было формирование локализованной структуры аморфизации с добавлением нано олова благодаря стратегии лазерного переплава [56]. Недавно с помощью SLM был изготовлен новый метастабильный  $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{15}\text{Fe}_{40}\text{Mn}_{20}\text{Si}_5$  ВЭС, который показал двухфазную микроструктуру с преобладанием ГПУ (72%) и сохранением 28%  $\gamma$ -фазы.

### **Выделения**

Тонкостенные образцы  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$ , изготовленные LMD, при различных скоростях лазерного сканирования содержали дендриты и междендритные области, обогащенные Fe-Cr выделениями ОЦК в матрице, обогащенной Al-Ni В2 [38]. Морфология ОЦК-выделений изменилась с пластинчатой и кубовидной на эллиптическую и субсферическую. Игольчатые интерметаллические выделения  $\text{Ni}_3\text{Ti}$  с морфологией корзиночного переплетения равномерно распределены в матрице, сильно отличаясь от образцов для литья.

Обогащенные Cr-C наноразмерные выделения были диспергированы вдоль границ зерен, ячеистых и столбчатых субзеренных границ в полученном SLM C-содержащем  $\text{CoCrFeNi}$  ВЭС [57]. Эти выделения были полностью сферическими с

размерами в диапазоне от 10 до 100 нм. 7% объемной доли частиц  $Mn_2O_3$  и  $MnO$  были обнаружены в SLM *in situ*, легированном  $CoCrFeMnNi$  ВЭС, скорее всего, из-за порошкового сырья, вторичные частицы оксидов  $Mn$  также были обнаружены в [58, 59]. Для АП методом SLM  $CoCrFeMnNi$  ВЭС [58], наноразмерные выделения, имеющие почти сферическую форму, распределены вдоль границ ячеистой структуры. Картирование методом электронной спектроскопии показало, что выделения представляли собой смесь карбида, обогащенного  $Cr$ , оксида и сульфида, обогащенных  $Mn$ , с размерами от 30 до 70 нм. Для других композитов с матрицей  $CoCrFeMnNi$ , армированных наночастицами [60], было обнаружено, что синтезированный SLM чистый ВЭС и его композиты имели равномерно распределенные выделения, но с разными составами и размерами, как показано на рисунке 1.3 (а-д).

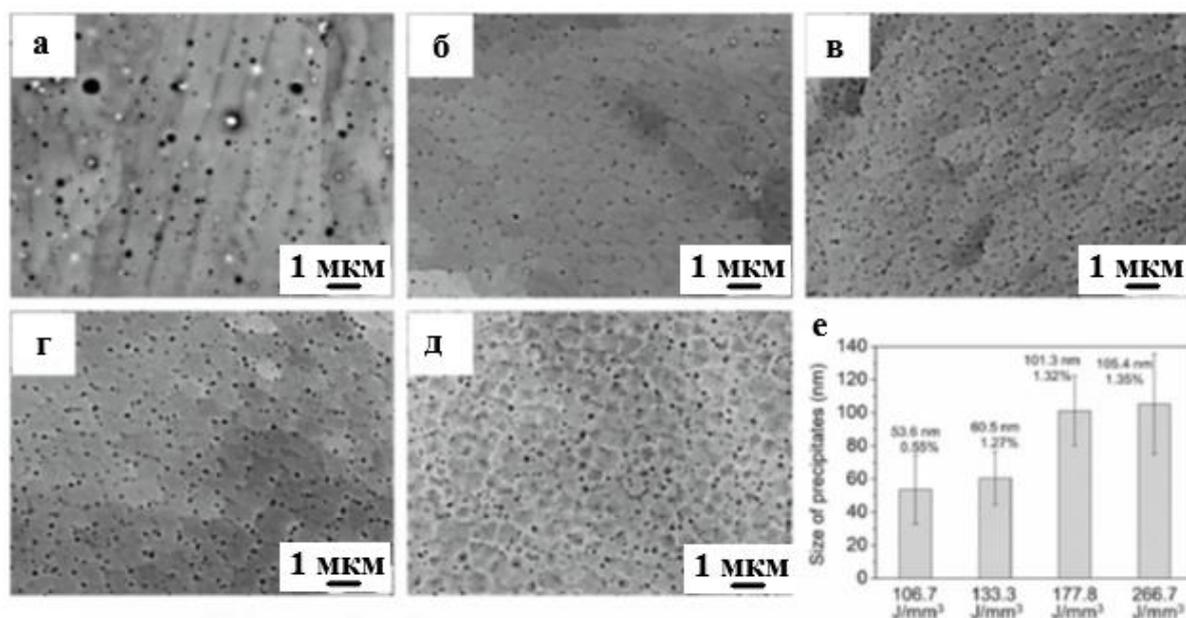


Рисунок 1.3 – Микроструктура изготовленного на SLM чистого  $CoCrFeMnNi$  ВЭС (а) и его композитов, армированных частицами  $TiC$ , изготовленных при изменении плотности энергии: (б)  $106,7 \text{ Дж}/\text{мм}^3$ , (в)  $133,3 \text{ Дж}/\text{мм}^3$ , (г)  $177,8 \text{ Дж}/\text{мм}^3$ , (д)  $266,7 \text{ Дж}/\text{мм}^3$ . (е) Размер и объемная доля выделений, образующихся в композитах ВЭС при различных плотностях энергии, где средний диаметр (в нм) и объемная доля (%) показаны над столбцами [60]

Выделения, образовавшиеся в чистом CoCrFeMnNi, представляли собой оксиды  $Mn_2O_3$ , в то время как выделения композитов представляли собой карбиды типа TiC<sub>1-x</sub>, а размер выделений в чистом ВЭС ( $\square$  250 нм) был намного больше.

### **Роль термообработки**

В целом, термическая обработка, в основном включающая горячее изостатическое прессование и отжиг, может быть применена для уплотнения деталей АП за счет уменьшения остаточной пористости [53]. Однако это также имеет два отрицательных эффекта, а именно огрубение микроструктуры и образование  $\sigma$ -фазы, что всегда будет ухудшать эксплуатационные характеристики сплавов с высоким содержанием Cr [61].

Отжиг образцов CoCrFeMnNi, полученных LMD, позволил получить химически однородную и перекристаллизованную микроструктуру с присутствием двойников отжига высокой плотности [62]. Li et al. [53] обсуждали гомогенизацию напечатанного на SLM CoCrFeMnNi путем отжига при температуре выше 900 °C. Наблюдается, что микроструктуры были химически гомогенизированы, а плотные дислокационные субструктуры были ослаблены, в то время как обогащенная Cr  $\sigma$ -фаза обычно образовывалась после длительного времени отжига. Zhu et al. [63] сообщили, что после термообработки при 900°C в течение 1 ч в аргоне с последующим охлаждением в печи ячеистая структура CoCrFeMnNi ВЭС почти исчезла, поскольку оставшаяся более низкая плотность дислокаций подразумевала термодинамически метастабильные характеристики этих ячеистых структур. Li et al. [53] проиллюстрировали, что термообработка не приводит к изменению текстуры образца CoCrFeMnNi, поскольку ориентация зерен в образце осталась неизменной. Также обнаружено, что посттермическая обработка может устранить сегрегацию Mn на границе ванны расплава и поверхности образца, способствуя более однородному распределению элементов.

В дополнение к модификации микроструктуры, последующая обработка также играет важную роль в снятии остаточных напряжений, возникающих в результате процессов АП. Отжиг, один из наиболее распространенных методов

постобработки после АП, может повысить надежность деталей, находящихся в эксплуатации, за счет эффективного снятия остаточных напряжений [64, 65]. Li et al. [66] исследовали тенденцию изменения остаточных напряжений в CoCrFeMnNi ВЭС, напечатанных на SLM, при различных температурах отжига. Было обнаружено, что остаточное растягивающее напряжение постепенно уменьшалось с повышением температуры отжига, которое было почти полностью устранено при отжиге при 1300°C из-за распада дислокационных сеток. В другой работе Lin et al. [67] сообщается, что остаточное напряжение в холоднодеформированном CoCrFeNi ВЭС было выше, чем в образцах после печати, из-за более высокой плотности дислокаций, но после отжига остаточное напряжение постепенно уменьшалось и оставалось постоянным при отжиге при 900°C.

## **1.2. Механические свойства ВЭС, полученных аддитивным производством**

### **Микротвердость**

Как правило, механическая прочность деталей, изготовленных АП, зависит от плотности и микроструктуры. По сравнению с деталями, изготовленными традиционными способами (например, литьем), более тонкая микроструктура деталей, изготовленных методом АП, способствует более высоким механическим свойствам, чем у их аналогов [35]. До настоящего времени механические свойства АП ВЭС изучались с точки зрения твердости, испытаний на растяжение и сжатие и т.д. Последующие обработки могут дополнительно улучшить качество за счет устранения металлургических дефектов и остаточных напряжений.

Твердость даже в одной и той же системе ВЭС варьируется в широком диапазоне в зависимости от технологии обработки и соотношения элементов сплава. В целом, твердость ВЭС с ОЦК-фазовой структурой (например, MoNbTaW) выше, чем с фазой ГЦК (например, CoCrFeNi). Более высокая твердость ОЦК-фазы в твердом растворе в ВЭС обусловлена большим искажением решетки по сравнению с фазой ГЦК. Недавно сообщалось о повышенной твердости из-за добавления V в системе AlCrFeMoV, созданной LMD [68], которая увеличилась с 485 HV до 581 HV при увеличении содержания V с 0,3 ат. % до 18,5 ат. %, что объясняется механизмом упрочнения в твердом

растворе. Взаимосвязь между вводимой энергией и твердостью ВЭС CoCrFeNi, изготовленного SLM, была изучена в [69]. Было замечено, что твердость сначала увеличилась с 247 HV до 276 HV при энергии в диапазоне 100 ~ 750 Дж мм<sup>-3</sup>, с последующим снижением до 233 HV при увеличении энергии, из-за повышенной пористости. Zou et al. [70] подготовили CoCrFeNiC0.05 ВЭС с помощью SLM и протестировали твердость различных фаз. Результаты показали, что новообразованная карбидная фаза в полученных образцах обладала существенно более высокой твердостью (1157 HV), чем у ГЦК матрицы (440 HV). Pegues et al. [71] провели систематический анализ твердости на изготовленном LMD композиционно-градуированном CoCrFeMnNi ВЭС с различными тугоплавкими металлами и сплавами (Nb, Ta и Ti-6Al-4V). Как правило, каждая система ВЭС демонстрировала постепенное увеличение твердости с добавлением соответствующего тугоплавкого металла до примерно эквиатомного состава, после чего твердость значительно возрастала из-за присутствия интерметаллических фаз.

### **Свойства при растяжении и сжатии**

Свойства при растяжении сильно различаются в пределах одной и той же системы ВЭС, такой как AlCoCrFeNi, в зависимости от полученной микроструктуры с помощью различных технологий АП и выбранных параметров обработки [35].

Во время испытаний на растяжение изготовленного LMD CoCrFeMnNi ВЭС произошло пластичное разрушение с образованием углублений, связанных с наноразмерными частицами оксида, что продемонстрировало более высокий предел текучести и пластичность по сравнению с литой системой [62]. Xiang et al. [72] предположили, что механические свойства образцов CoCrFeMnNi можно регулировать с помощью изменения мощности лазера и стратегии сканирования. Они сообщили, что при увеличении мощности лазера с 1000 до 1400 Вт доминирующая (001) текстура трансформируется в случайную текстуру, что приводит к слабой анизотропии структуры и лучшим механическим характеристикам даже по сравнению с литым сплавом.

Что касается зависимости предела текучести от среднего размера зерна поликристаллического материала, то обнаружено, что ВЭС, изготовленные АП, следуют соотношению Холла-Петча, как указано в [51]. В сочетании с предотвращением образования хрупких интерметаллических соединений или вторых фаз, ВЭС обладает как высокой прочностью, так и хорошей пластичностью. Стоит отметить, что предел текучести увеличился в три раза по сравнению с его литым эквивалентом. В работе Zhou et al. [73], среди LMD  $\text{CoCrFeNiNb}_x$  ВЭС удлинение образца ( $x = 0$ ) достигло 92,5%, самого высокого значения из всех ВЭС, изготовленных АП. Между тем, по сравнению с литым аналогом, образец  $\text{CoCrFeNiNb}_{0.1}$  продемонстрировал повышение как прочности, так и пластичности.

Систематическое исследование механических свойств мелкозернистого  $\text{Cr}_4\text{Fe}_9\text{Ni}_6\text{TiW}$  ВЭС, изготовленного SLM, было проведено в [74]. Было обнаружено, что частицы наноразмерного размера, диспергированные внутри зерен и на границе зерен, служили двойной цели блокирования дислокаций и сохранения дислокаций, что уменьшало склонность к межзеренному разрушению и, таким образом, увеличивало общее удлинение перед разрушением.

Некоторые исследователи пытались добавлять промежуточные элементы для получения композитов ВЭС для повышения их прочности. Изготовленный LMD на основе  $\text{CoCrFeMnNi}$  с определенными улучшенными механическими свойствами был получен путем регулирования количества  $\text{TiC}$  [75]. При добавлении 5 масс.%  $\text{TiC}$  сплав показал прочность на растяжение и деформацию 723 МПа и 32%, соответственно, по сравнению с 550 МПа и 50% для образца без добавления  $\text{TiC}$ .

Аналогичным образом, путем добавления олова и  $\text{WC}$  были получены как повышенная прочность на растяжение, так и пониженная пластичность  $\text{CoCrFeMnNi}$  HEA в [76]. В [77] сообщалось об исключительном синергизме прочности и пластичности упрочненного промежуточным раствором  $\text{CoCrFeMn}$  ВЭС, который превзошел таковой у большинства обычных сплавов с SLM-печатью благодаря сочетанию эффектов дислокационного скольжения,

деформационного упрочнения и фазового превращения. Park et al. [58] сообщили о высокой комбинации прочности и пластичности напечатанных на SLM С-легированных  $\text{CoCrFeMnNi}$  ВЭС за счет наномасштабных неоднородностей растворенного вещества в матрице, с пределом прочности при растяжении и относительным удлинением в диапазоне 768~989 МПа и 24,3~51,6 %, соответственно. Легирование атомами N  $\text{CoCrFeMnNi}$  ВЭС также привело к одновременному повышению прочности и пластичности за счет образования упорядоченных азотных комплексов [78]. Hao et al. [79] добавили порошки Si к метастабильным порошкам  $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$  во время SLM. Результаты показали, что прочность Si-содержащих метастабильных ВЭС постепенно увеличивалась с увеличением Si, и общее удлинение могло достигать 30% и выше. Этот компромисс между прочностью и пластичностью был вызван тем, что Si увеличивал метастабильность ГЦК-фазы в  $\text{Fe}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}$ , способствуя пластичности, вызванной фазовым превращением.

По сравнению со свойствами при растяжении, существует меньше исследований свойств при сжатии. Fujieda et al. [80] провели исследование, в котором свойства на сжатие  $\text{AlCoCrFeNi}$  ВЭС, изготовленного методом EBM, сравнивались параллельно и перпендикулярно направлению изготовления. Наилучшие прочностные свойства были получены в направлении роста со значением 1668 МПа. Образец EBM показал гораздо более высокую пластическую деформируемость, чем литой аналог во время испытания на сжатие без значительной потери прочности, что было связано с более мелкими зернами и более пластичными фазами ГЦК образцов EBM. С другой стороны, литой образец почти полностью состоял из смеси фаз В2 и ОЦК, в нем отсутствовала система скольжения, что приводило к хрупкому разрушению во время испытания на сжатие. Прочность на сжатие, изготовленных LMD  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$  ВЭС увеличивается с увеличением концентрации Al, но за счет снижения пластичности [81]. Напротив, наблюдались более высокая прочность и меньшее относительное удлинение 2250 МПа и 24,5%, соответственно, сплава ОЦК с  $x = 0,85$ , вызванные высокой объемной долей частиц спинодальной второй фазы. Значительная

разница в пластичности между растяжением и сжатием была обнаружена во время механических испытаний LMD  $Al_{0,3}CoCrFeNi$  [82], что было прямым следствием технологии изготовления. Исключительная высокая способность к упрочнению была обусловлена образованием двойников, вызванных деформацией, которые отсутствовали в образцах при растяжении, поскольку критическое напряжение, необходимое для начала двойникования, не могло быть достигнуто до окончательного разрушения. Анизотропия механических свойств, относящихся к пределу текучести, была зарегистрирована в ВЭС  $CoCrFeMnNi$ , напечатанном SLM, что является результатом разницы в размере зерна и коэффициентах Тейлора для каждой оси нагружения, влияющих на критическое напряжение двойникования [83].

Недавно методом LMD был изготовлен ламинированный ВЭС из  $AlCoCrFeNiTi/CoCrFeMnNi$  с чередующимися слоями  $AlCoCrFeNiTi$  и  $CoCrFeMnNi$  [84]. Типичные кривые напряжения–деформации при сжатии, соответствующие двум различным направлениям нагружения демонстрируют повышенную синергию прочности и пластичности по сравнению с монолитными объемными ВЭС, с пределом текучести до 990 МПа и отсутствием полного разрушения до 80% деформации.

### **1.3. Криогенные и высокотемпературные свойства**

Qiu et al. [23] провели испытания на растяжение  $CoCrFeMnNi$ , изготовленного LMD, при температуре  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  для изучения свойств при криогенной температуре. Как повышенные предел текучести, так и пластичность были получены при снижении температуры с  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  до  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Доминирующий механизм деформации, состоящий из движения дислокаций, был выявлен с помощью анализа дифракции обратно отраженных электронов и рентгеновской дифракции. Кроме того, двойникование, вызванное деформацией, при больших уровнях деформации в условиях криогенной температуры сыграло важную роль в повышении механических свойств. Превосходные криогенные свойства тех же систем также были описаны в [72]. Когда температура испытания снизилась с  $20^{\circ}\text{C}$  до  $-196^{\circ}\text{C}$ , то механические свойства (предел текучести, предел прочности,

относительное удлинение) увеличились с 290 МПа, 535 МПа и 55% до 402 МПа, 878 МПа и 95%, соответственно.

Что касается высокотемпературных свойств той же системы ВЭС, Li et al. [76] сообщили, что при 600°C изготовленная LMD CoCrFeMnNi с добавлением 5 мас.% WC показала повышенную прочность на разрыв с 280 МПа до 405 МПа при снижении пластичности с 57% до 45%, по сравнению с образцом, не содержащим WC. В [85] сообщалось об исключительных механических свойствах равноатомного CoCrFeMnNi ВЭС, напечатанного при SLM, при температуре до 700 °C (с пределом текучести при сжатии 545,8 МПа), которые превосходят таковые у CoCrFeMnNi, изготовленного другими производственными процессами. В целом, свойства CoCrFeMnNi при низкой температуре значительно лучше, чем при комнатной и высокой температуре, что объясняется активацией механизмов множественного скольжения и упрочнения при низкой температуре.

Есть также некоторые многообещающие результаты от других систем, производимых АП, с точки зрения криогенных и высокотемпературных свойств. Например, в изготовленном LMD промежуточном ВЭС из  $\text{Co}_{10}\text{Cr}_{10}\text{Fe}_{49,5}\text{Mn}_{30}\text{C}_{0,5}$  [86], была получена превосходная прочность на разрыв 1041 МПа и 1267 МПа при -40°C и -130°C, соответственно. По сравнению с образцами при растяжении при комнатной температуре, где активировалась пластичность, вызванная как двойникованием, так и превращениями в образцах, испытанных при криогенных температурах, почти не было обнаружено двойникования. Вместо этого наблюдалась гораздо более высокая доля вызванного деформацией фазового превращения ГПУ. Механические свойства изготовленного ВЭС CoCrFeMo<sub>0,2</sub>Ni значительно улучшились при комнатной температуре до -196°C, при этом прочность на разрыв и пластичность увеличились на 70% и 28% (с 560 МПа и 51% до 928 МПа и 60%), соответственно. Анализ высокотемпературных свойств при сжатии MoNbTaW свидетельствует о возможности их применения в аэрокосмической промышленности.

## Поведение при усталости и ползучести

Глубокое понимание усталостного поведения инженерных материалов имеет решающее значение для конструкций, поскольку усталостные свойства ответственны за большинство катастрофических отказов в механических ВЭС системах [87]. Учитывая большой потенциал ВЭС для будущих применений в конструкциях, Jin et al. [88] изучали усталостные повреждения напечатанных на SLM-принтере CoCrFeMnNi ВЭС с помощью различных стратегий сканирования. Все образцы показали короткое циклическое упрочнение в течение первых пяти циклов, за которым последовало циклическое разупрочнение. Стратегии сканирования, по-видимому, оказывают заметное влияние на поведение при пластической деформации с точки зрения распространения усталостных трещин, но мало влияют на усталостную долговечность. Однако состояние поверхности, по-видимому, оказало значительное влияние на усталостные характеристики, поскольку усталостная долговечность обработанного образца была увеличена примерно на 20%. Это было связано с устранением подповерхностной пористости в напечатанных ВЭС, что задерживало возникновение усталостных трещин. Анализ микроструктуры показал, что дислокационное скольжение было единственным доминирующим механизмом циклической пластичности CoCrFeMnNi, который отличался от пластической деформации при монотонном нагружении, где были идентифицированы как дислокационное скольжение, так и механизм двойникования.

ВЭС обладают хорошей устойчивостью к ползучести из-за медленной диффузии атомов и большого искажения решетки [89]. Однако свойства при ползучести ВЭС, изготовленных АП, могут отличаться от свойств, изготовленных обычными способами, поскольку процессы АП обычно приводят к высокой плотности дислокаций и меньшему размеру зерен. Kim et al. [90] исследовали высокотемпературную ползучесть при сжатии напечатанного при SLM CoCrFeMnNi, который показал превосходное сопротивление ползучести при 600°C. Смещение при ползучести увеличивалось с увеличением максимальной удерживающей нагрузки, а деформация не восстанавливалась полностью и

оставалась неизменной после разгрузки, подтверждая, что наблюдаемые изменения размеров были вызваны ползучестью, в основном возникающей из-за движения дислокаций, а не просто упругой плюс пластической деформацией. Измерение, основанное на наноиндентировании, было также применено для изучения механизма деформации ползучести на наноуровне  $Al_4(CoCrFeNi)_{94}Ti_2$  ВЭС [91]. Кристаллографические свойства ползучести, зависящие от ориентации, также наблюдались в этой работе, где зерно  $\{101\}$  продемонстрировало наибольшее сопротивление ползучести с доминирующим диффузионным механизмом ползучести. Также было обнаружено, что термообработка может устранить анизотропию ползучести на наноуровне, и снизить сопротивление ползучести; однако причины остались неясными.

### **Влияние последующей обработки**

Последующая обработка играет важную роль в устранении различных металлургических дефектов, а также снятии остаточных напряжений в изготовленных сплавах и оказывает значительное влияние на улучшение механических свойств. Влияние температур отжига на механические свойства  $CoCrFeNi$  ВЭС, изготовленного на SLM, было исследовано в [66]. Практически неизменная прочность на разрыв наблюдалась во всем диапазоне температур отжига от  $500^\circ C$  до  $1300^\circ C$  за счет уменьшения остаточных напряжений ( $< 900^\circ C$ ) и образования двойников и сеток дислокаций ( $> 1100^\circ C$ ). Однако при повышении температуры отжига также наблюдалось значительное повышение пластичности наряду со снижением предела текучести и твердости. Sistla et al. [92] сообщили, что отжиг при высокой температуре приводил к образованию  $\sigma$ -фазы в  $AlCoCrFeNi$  ВЭС, что в сочетании с упрочнением твердым раствором обеспечивало хороший компромисс между твердостью и прочностью термообработанных образцов. Для  $AlCoCrFeNi$ , изготовленных LMD, старение приводило к образованию мягкой ГЦК-фазы и, следовательно, к снижению прочности при сжатии и повышению пластичности [39]. Наблюдалось типичное хрупкое разрушение за исключением образцов, выдержанных при  $800^\circ C$  и  $1000^\circ C$ , которые показали комбинацию видов разрушения из-за присутствия

выделений ГЦК в зернах В2. При надлежащей скорости охлаждения могут быть улучшены механические свойства ГЦК ВЭС [81]. Стоит отметить, что для однофазного ГЦК  $Al_{0,3}CoCrFeNi$  ВЭС в этом исследовании наблюдалась истинная деформация 1,0 без разрушения образцов.

Fujieda et al. [93] изучали влияние обработки с закалкой и воздушным охлаждением ВЭС на основе  $CoCrFeNiTa$  и наблюдали улучшенные свойства при растяжении (прочность и относительное удлинение), особенно при применении водной закалки, благодаря однородному выделению мелкодисперсных упорядоченных частиц, обогащенных Ni и Ti. Было продемонстрировано, что предел текучести термообработанных образцов пропорционален квадратному корню из произведения объемной доли и радиуса упорядоченных частиц. Для  $CoCrFeMnNi$ , нанесенного LMD, микротвердость снижается после термообработки при более высокой температуре из-за укрупнения зерен. Было показано, что релаксация остаточного напряжения при растяжении, в основном вызванная скольжением и переползанием дислокаций при высокой температуре, благоприятна для повышения как прочности на растяжение, так и пластичности [51]. Снижение микротвердости также наблюдалось в произведенных SLM  $AlCuFeNi$  [94] и  $AlCrFe_2Ni_2$  ВЭС [95] в процессе термообработки из-за выделения более мягкой фазы ГЦК и укрупнения микроструктур. Свойства  $AlCoCuFeNi$  при сжатии были значительно улучшены, поскольку термообработанный при 1000 °C образец показал прочность на разрыв и пластическую деформацию 1600 МПа и 13,1% соответственно, что является результатом эффективного сочетания фаз ОЦК и ГЦК [94].

Интересная работа, исследующая влияние лазерного пинингования на изготовленные LMD  $CoCrFeMnNi$  ВЭС, была проведена в [96], где как прочность, так и пластичность готовых ВЭС были значительно повышены с 531,7 МПа и 31,9% до 639,9 МПа и 61%, соответственно. Режим разрушения трансформировался из комбинации хрупкого и вязкого разрушения в вязкое разрушение после многократной обработки LSP из-за возникающего в результате напряжения сжатия, закрытия пор, а также формирования многослойной

структуры (упрочненный поверхностный слой из нанозерен и размягченная сердцевина).

### **Механизмы прочности и пластичности**

До сих пор исследователи предлагали различные механизмы упрочнения, такие как измельчение зерна [97], упрочнение твердым раствором [98], упрочнение дислокационной структурой [97] и выделениями [76]. В образце AlCoCrFeNi, изготовленном методом EBM, повышение пластичности было обусловлено измельчением зерна и присутствием ГЦК фазы [70]. Zhang et al. [94] также обнаружили, что компромисс между прочностью и пластичностью был связан с выделением фазы ГЦК в ВЭС, изготовленном на основе SLM AlCoCuFeNi, что привело к значительному упрочнению при деформации и повышению пластичности. В механизме деформации CoCrFeMnNi ВЭС, полученного методом EBM, доминировало движение дислокаций с ограниченным вкладом механических двойников [99]. Экспериментальные результаты показали, что ячеистая структура не способствует механической прочности без наличия окружающих дислокационных сеток. Образование  $\gamma$ -фазы и ультратонких зерен в процессе SLM привело к улучшению механических свойств по сравнению с традиционно упрочненным CoCrFeMnNi ВЭС [53]. Zhu et al. [63] сообщили, что превосходная пластичность, связанная с устойчивым деформационным упрочнением CoCrFeMnNi, напечатанного SLM, контролировалась механизмом захвата и удержания дислокаций в ячеистых структурах, как показал анализ ПЭМ. Как правило, процесс деформации контролируется иерархической активностью дислокаций, в то время как двойники деформации вносят дополнительный вклад в поведение пластического течения. Кроме того, количественный анализ показал, что ячеистые структуры в значительной степени способствовали повышению прочности за счет дислокационного упрочнения вместо упрочнения границами ячеек для ВЭС, изготовленного LMD того же состава.

Yao et al. [100] сообщили, что субзерна в SLM AlCrFeNiV с фазой ГЦК значительно способствовали повышению прочности за счет дислокационного упрочнения, а превосходная пластичность была связана с механизмом

прогрессивного упрочнения, контролируемого гетерогенным распределением нанофазы L12 внутри субзерен. Дислокации сначала появляются в субзернах с низкой плотностью дислокаций. Однако их движению препятствует нанофаза L12, а также ранее существовавшие дислокации. Нанофаза L12 действует как сильный диффузный притягивающий барьер, который может задерживать движение дислокаций и формировать антифазные границы.

В новой системе сплавов AlCrFeMoV было обнаружено, что высокая растворимость V обеспечивает широкий спектр упрочнения в твердом растворе для ОЦК-матрицы со сложным составом, но простой структурой [386]. Атомы растворенного вещества увеличивали сопротивление трению при перемещении дислокаций в процессе деформации, тем самым повышая прочность сплава. Sarsavat et al. [101] предположили, что дисперсионное упрочнение является основным механизмом упрочнения композиционно сложных сплавов AlCoFeNiSmTiVZr. Nartu et al. [102] сообщили, что повышенный предел текучести изготовленного LMD Al<sub>0,3</sub>CoCrFeNi ВЭС был связан с наноразмерными кластерами растворенного вещества, обогащенными Al-Ni, и была создана простая модель взаимодействия кластера и дислокации, содержащая когерентное поле деформации этих кластеров. Был сделан вывод, что эти кластеры действовали как центры деформации, которые взаимодействовали с дислокациями в процессе пластической деформации и приводили к повышению предела текучести. Yang et al. [103] сообщили, что контроль ориентации зерен является эффективным подходом для повышения прочности и одновременного улучшения пластичности сплавов SLM CrFeNiTiW, поскольку зерна с различной ориентацией могут препятствовать распространению ранее существовавших трещин. В [83] были предложены пять механизмов упрочнения, включая напряжение трения решетки, упрочнение границами зерен, упрочнение твердого раствора, упрочнение дислокациями и упрочнение по Оровану, связанное с наноразмерными оксидами в матрице CoCrFeMnNi ВЭС. Количественный расчет различных вкладов в общую прочность показал, что наиболее важную роль сыграло упрочнение Орована со значением 44%.

## 1.4. Функциональные свойства ВЭС, изготовленных аддитивным производством

### Коррозионная стойкость ВЭС

Коррозионные характеристики ВЭС зависят от взаимодействия между рабочей средой и материалами, которое для последних обычно определяется легирующими элементами, фазовым превращением и разделением фаз. Wang et al. [39] обнаружили, что коррозионные свойства AlCoCrFeNi производства LMD были менее конкурентоспособными, чем у нержавеющей стали 304. Точечная коррозия произошла после разрушения пассивирующей пленки. Матрица В2, обогащенная Al-Ni, подверглась сильной коррозии, что было связано с эффектами гальванической связи с выделениями ГЦК, обогащенными Cr-Fe в микромасштабе, где выделения действовали как катод, в то время как матрица В2 действовала как анод. В результате, когда образец помещали в раствор электролита, существовал электрический потенциал, который создавал сильную движущую силу для коррозии матрицы В2, бедной Cr. В качестве основного механизма локальной коррозионной восприимчивости была предложена пассивирующая оксидная пленка, обедненная Cr, со значительным включением катионов Mn. Аналогичным образом, обедненная Cr оксидная пленка ((Mn, Co, Ni)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) также наблюдалась в CoCrFeMnNi после длительного испытания в смеси NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub> [104].

Сопоставимый анализ коррозионной стойкости образцов SLM и EBM CoCrFeNiTi в 3,5 масс.% растворе NaCl был проведен в [93], и для SLM ВЭС был измерен более высокий питтинговый потенциал, чем у EBM, со значениями  $0,88 \pm 0,03$  В и  $0,50 \pm 0,04$  В по сравнению с Ag/AgCl, соответственно. Стойкость к точечной коррозии была дополнительно улучшена до  $1,00 \pm 0,01$  В и  $0,90 \pm 0,01$  В по сравнению с Ag/AgCl для образцов SLM и EBM, соответственно, путем закалки в воде после обработки раствором. Полученные свойства превосходят свойства обычных сплавов с высокой коррозионной стойкостью, таких как суперсплавы на основе никеля и супердуплексные нержавеющие стали, используемые в агрессивных средах. Сообщалось, что питтинговые потенциалы

образцов, обработанных раствором, были обратно пропорциональны объемной доле и радиусу образовавшихся упорядоченных частиц, которые обладали более высокой стойкостью к питтинговой коррозии. Недавно было показано, что два новых ВЭС ( $\text{AlCoFeNiSm}_{0,1}\text{TiV}_{0,9}$  и  $\text{AlCoFeNiSm}_{0,1}\text{V}_{0,9}$ ), изготовленные SLM, имеют высокую коррозионную стойкость, что было выявлено с помощью потенциодинамических поляризационных тестов и анализа электрохимического импеданса [101]. Высокотемпературные коррозионные свойства этих двух ВЭС также были изучены Sarkar et al. [105], и протестированы в агрессивном синтез-газе ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ), чтобы изучить их применимость в суровых условиях. Результаты показали, что в поперечном сечении образца ВЭС не было ни крупных поверхностных трещин, ни пористости по Киркендаллу после воздействия коррозионной атмосферы, в то время как наблюдались глобулоподобные выделения фаз, богатых Ti, что указывает на вероятность образования фаз Лавеса.

### **Магнитные свойства ВЭС**

ВЭС может обладать выдающимися магнитными свойствами, на которые может сильно влиять элементный состав. Borkar et al. [106] исследовали магнитные свойства  $\text{Al}_x\text{CrCuFeNi}_2$  ( $0 < x < 1,5$ ) ВЭС, изготовленных LMD. Было обнаружено, что области ГЦК /L12 с низким содержанием Al были слабо ферромагнитными, в то время как богатые Al области ОЦК/B2 были ферромагнитными с высокой намагниченностью насыщения, но были относительно мягкими с низкой коэрцитивной силой. При  $x = 1,3$  намагниченность насыщения и коэрцитивная сила достигли максимальных значений, что позволяет предположить, что магнитные свойства в этой системе могут быть изменены с помощью парамагнитного элемента. В другой работе [107] были исследованы магнитные свойства  $\text{AlCo}_x\text{Cr}_{1-x}\text{FeNi}$  ( $0 < x < 1$ ). Результаты показали, что намагниченность насыщения монотонно увеличивалась в 6 раз, в то время как изменение коэрцитивной силы было немонотонным, увеличившись в 7 раз от  $\text{AlCrFeNi}$  ( $x = 0$ ) до  $\text{AlCo}_{0,4}\text{Cr}_{0,6}\text{FeNi}$  ( $x = 0,4$ ), а затем уменьшилась в 14 раз ( $x = 0,4$ ) до  $\text{AlCoFeNi}$  ( $x = 1$ ). Температура магнитного фазового перехода для этих

ВЭС показала монотонную тенденцию к увеличению с увеличением содержания Co, и вторичный фазовый переход произошел в диапазоне состава от  $x = 0,6$  до  $x = 0,8$ .

### **Хранение водорода в ВЭС аддитивного производства**

Возможные применения водорода по-прежнему ограничены разработкой подходящих материалов для хранения [61]. Некоторые работы показали, что сплавы на основе твердого раствора ОЦК демонстрируют быструю кинетику поглощения и десорбции водорода при комнатной температуре, что открывает новую область исследований по хранению водорода [108]. Многие системы ВЭС могут обеспечить твердость ОЦК структуры за счет правильного сочетания легирующих элементов, тем самым предоставляя широкие возможности хранения водорода [42, 65]. Kuncce et al. [46] применили LMD для синтеза CrFeNiTiVZr и ВЭС MoNbTiVZr из элементарных порошков для хранения водорода посредством испытаний давлением-составом-температурой. Композиции были выбраны на основе их способности образовывать интерметаллические фазы, устойчивые при воздействии водорода. Результаты показали, что оба ВЭС могут поглощать и десорбировать водорода, а полученная максимальная емкость по водороду составила 1,56 масс.% и 2,3 масс.% соответственно. Установлено, что максимальная емкость по водороду пропорциональна атомному содержанию элемента La, так как La способен образовывать фазу  $La(Ni, Mn)_5$  с очень низким равновесным содержанием водорода [109]. Тем не менее, ВЭС, как правило, основаны не только на легких металлах/элементах, и поэтому их полезность для хранения водорода кажется очень ограниченной.

### **1.5. Текущие проблемы и перспективы, краткие выводы**

До сих пор было проведено много исследований АП ВЭС, однако в этой области все еще есть некоторые проблемы, такие как уплотнение, трещины и остаточные напряжения, точность размеров и отделка поверхности, химическая однородность, кристаллизация и контроль микроструктуры, анизотропия, производительность и т. д. Таким образом, следует провести дальнейшую работу по расширению знаний в этом новом семействе металлических материалов.

Важно и необходимо разработать новые системы ВЭС специально для этой передовой технологии АП [110]. Необходимо учитывать множество факторов в конструкции такого сплава с целью получения желаемых свойств деталей, таких как поглощающая способность лазера, температура плавления, текучесть, давление паров, термическая стабильность и устойчивость к образованию трещин каждого элемента. Это было продемонстрировано тем, что перспективные ВЭС с неравными молярными компонентами как правило, имеют лучшие свойства [111]. Низкая доступность порошков для новых перспективных ВЭС является одним из факторов и сильно ограничивает развитие АП [112]. Крайне важно исследовать эффективные методы смешивания порошков для уменьшения агломерации и повышения однородности. Также важно развивать использование промежуточных элементов, расширяя термодинамическую базу данных для сложных [37, 43, 52].

Чтобы получить оптимизированную структуру и производительность АП-процесс ВЭС может быть дополнительно улучшен следующими способами: глубоким пониманием принципа синтеза, контролем остаточных напряжений и деформаций при производстве, воспроизводимостью микроструктуры и свойств обрабатываемых сплавов, исследованием разрушения, ударной вязкости и усталостных свойств, необходимостью снижения анизотропии, предотвращения металлургических дефектов в изготовленных компонентах, неразрушающими испытаниями компонентов [31]. В случае неразрушающих испытаний деталей, изготовленных аддитивным способом, необходимо изучить системы мониторинга на месте для проведения неразрушающей оценки во время процесса АП, так как дефекты могут быть обнаружены на ранней стадии. Более того, параметры, связанные с материалами, такие как форма частиц и размер, фазообразование, сыпучесть и состояние поверхности порошков являются важными факторами для процесса аддитивного производства и свойств получаемого частей и, следовательно, их влияние еще предстоит изучить [113].

Чтобы предсказать эволюцию микроструктуры во время процесса АП в нескольких исследованиях использовались термодинамические расчеты, такие как Thermo-Calc в CoCrFeMnNi [114] и Al<sub>x</sub>CoCrFeNi система ВЭС [105],

термодинамическое моделирование CALPHAD в AlCrMnNbTa ВЭС [115], комбинация равновесных CALPHAD моделирования и неравновесный расчет Шейла в CoCrFeMnNi системе [52], комплексная вычислительная инженерия материалов в сочетании с термокинетическим моделированием в CoCrFeNiW [116]. Очень важно тщательно собрать достоверную базу данных для моделирования термодинамики фазовой диаграммы, чтобы точно предсказать возникающие фазовые составляющие и тем самым контролировать микроструктуры [52].

Таким образом, обзор текущего состояния ВЭС, созданных АП, показывает, что большие температурные градиенты и высокие скорости затвердевания, связанные с процессом АП обычно приводят к мелкозернистой микроструктуре с превосходными свойствами. Однако, поскольку теплопроводность анизотропна в процессах АП с заметно более высоким значением вдоль направления создания ВЭС, то это приводит к анизотропным характеристикам. Как микроструктура, так и свойства могут быть изменены в широком диапазоне путем последующей термообработки. Потенциал АП ВЭС огромен, а полученные свойства имеют высокую конкуренцию с литыми или коваными аналогами. Значительную дальнейшую работу, в том числе создание новых систем ВЭС, разработка процессов, их оптимизация, термодинамическое моделирование - все это необходимо провести, чтобы решить научно-технические и инженерные проблемы, способствующие применению аддитивных технологий в сфере ВЭС.

Знакомство с литературными источниками по ВЭС, созданных аддитивными технологиями, позволяет сделать вывод об отсутствии публикаций по модифицированию поверхности таких сплавов с помощью облучения электронными пучками. Вместе с тем, электронно-пучковая обработка является мощным инструментом создания улучшенных свойств поверхности обычных металлов и сплавов при различном деформационном поведении.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. ВЭС – это новый тип соединений, состоящих из не менее пяти элементов и обладающих уникальными свойствами, отличными от обычных сплавов.

2. Среди многочисленных методов изготовления ВЭС особое место занимают аддитивные технологии (АП), обладающие целым рядом преимуществ. Проволочно-дуговое аддитивное производство (WAAM) является очень эффективным и обладает возможностью создавать крупногабаритные изделия.

3. Проанализированы работы последних лет по формированию структурно-фазовых состояний, остаточным напряжениям, распределению зерен, термической обработке ВЭС, созданных АП – электронно-пучковым плавлением (EBM), лазерным отложением при расплавлении (LMD), селективным лазерным плавлением (SLM). Выполнен анализ механических свойств, поведения ВЭС при усталости, ползучести, высоких и криогенных температурах. Рассмотрены области использования ВЭС, полученных АП.

4. Отмечено, что ЭПО является перспективным методом поверхностного упрочнения, однако систематических исследований влияния ЭПО на поведение ВЭС практически нет.

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Методика формирования высокоэнтропийного сплава Co-Cr-Fe-Ni-Al

В работе высокоэнтропийные сплавы получались по технологии WAAM [117,118] (рис. 2.1). Исходным материала для ВЭС Co-Cr-Fe-Ni-Al была многожильная проволока, состоящая из: алюминиевой проволоки (Al  $\approx$  99,95 %, диаметр 0,5 мм), нихрома X20H80 (Cr  $\approx$  20 %, Ni  $\approx$  80 %, диаметр 0,4 мм), и сплава CoFeNi (Co  $\approx$  17 %, Fe  $\approx$  54 %, Ni  $\approx$  29 %, диаметр 0,4 мм). Далее эти три жилы скручивались (рисунок 2.1 (б)). Выбор проволок и жил обусловлен тем, что они обеспечивали получение высокоэнтропийного сплава предварительно рассчитанного состава [117, 118].

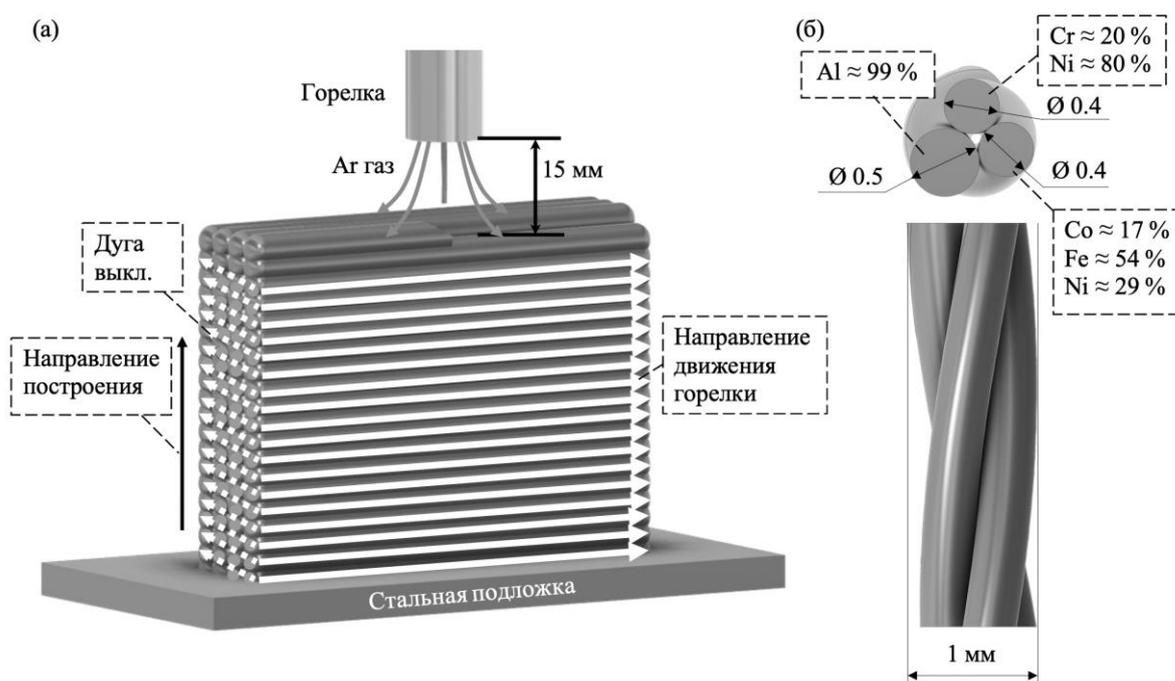


Рисунок 2.1 – (а) Применение технологии WAAM с использованием 3-х жильного кабеля, состоящего из 3 жил; (б) 3D-модель полученного провода

Диаметр скрученной проволоки, полученной таким методом, составил около  $\approx$  1 мм.

Образцы ВЭС послойно наносились на подложку из нержавеющей стали 12Х12Н10Т в атмосфере инертного газа ( $\text{Ar} \approx 99,99\%$ ) (рисунок 2.1 (а)). Использовалась установка кафедры технологии металлов и авиационного материаловедения Самарского национального исследовательского университета. Параметры: скорость подачи проволоки – 8 м/мин, напряжение – 17 В, скорость движения горелки – 0,3 м/мин, скорость подачи газа ( $\text{Ar}$ ) – 14 л/мин.

Применялись 3 режима нанесения всех слоев: а) «слева направо» при комнатной температуре, б) тоже, при температуре подложки  $250^\circ\text{C}$ , в) комбинация а) и б) при температуре подложки  $250^\circ\text{C}$  (рисунок 2.2).

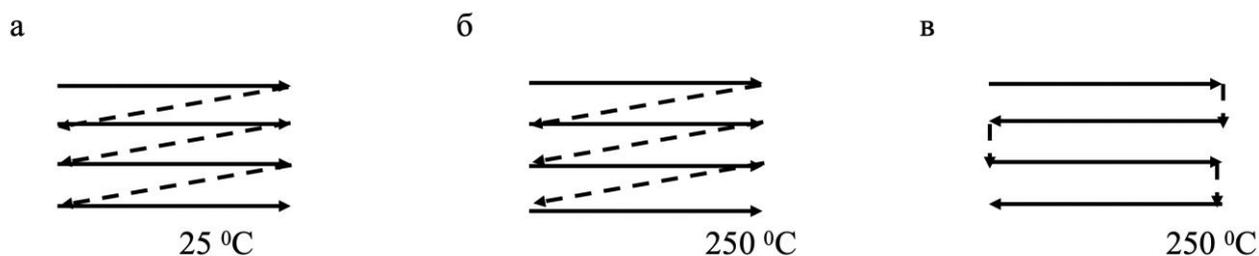


Рисунок 2.2 – (а) Траектория наплавления слоев образцов по режиму 1; (б) по режиму 2; (в) по режиму 3. Сплошными стрелками указано направление движения горелки с включенной дугой, прерывистыми – с выключенной

Полученная заготовка ВЭС состояла из 20 наплавленных слоев в высоту и 4 слоев в толщину. Её размеры  $60 \times 140 \times 20$  мм. Элементный состав сплава (масс. %): 15,64 Al, 7,78 Co, 8,87 Cr, 22,31 Fe, 44,57 Ni. В незначительном количестве присутствует атомы примесных элементов (масс. %) 0,53 Si, 0,18 Cu, 0,098 Ti, входящие в состав исходных проволок. По своему атомному составу – это неэквивалентный высокоэнтропийный сплав [117, 118].

## 2.2. Методика получения высокоэнтропийного сплава Кантора Co-Cr-Fe-Ni-Mn

Для Co-Cr-Fe-Ni-Mn были выбраны следующие проволоки: кобальтовая проволока (Co  $\approx 99,9$  ат. %) с диаметром 0,47 мм; сварочная проволока (Fe  $\approx 65,3$  ат. %, Cr  $\approx 19,6$  ат. %, Ni  $\approx 7,3$  ат. %, Si  $\approx 1,6$  ат. %, Mn  $\approx 6,2$  ат. %), диаметром

0.74 мм; нихром Ni80Cr20 (Cr  $\approx$  22.5 ат. %, Fe  $\approx$  1.5 ат. %, Ni  $\approx$  72.1 ат. %, Al  $\approx$  0.8 ат. %, Si  $\approx$  2.9 ат. %, Mn  $\approx$  0.2 ат. %) с диаметром 0,4 мм. Это позволило определить элементный состав сплава: Co 25,0 ат. %, Cr 14,9 ат. %, Fe 37,9 ат. %, Mn 3,5 ат. %, Ni 17,9 ат. %, Al 0,1 ат. %, Si 0,9 ат. %, где Al и Si – возможные примеси [117, 118].

Далее, как и для ВЭС Co-Cr-Fe-Ni-Al было проведено скручивание проволоки. Окончательный диаметр  $\approx$  1,2 мм, с длиной укладки 10 мм (рис.2.3).

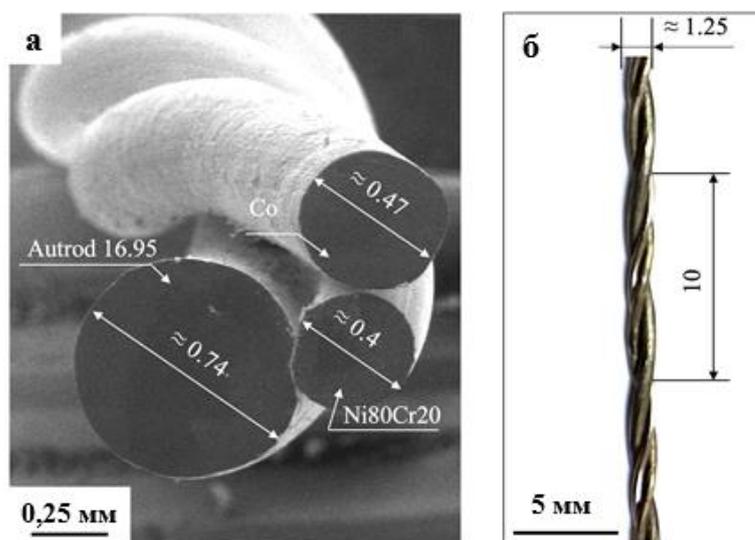


Рисунок 2.3 – (а) Сканирующая электронная микроскопия поперечного сечения многожильного провода, (б) результирующий провод.

Режим технологии изготовления для этого сплава на установке: скорость движения горелки 0,1 м/мин, скорость подачи проволоки 13 м/мин, напряжение 22 В.

Образцы были изготовлены по трем режимам, отличающимся траекторией движения горелки (рисунок 2. 4).

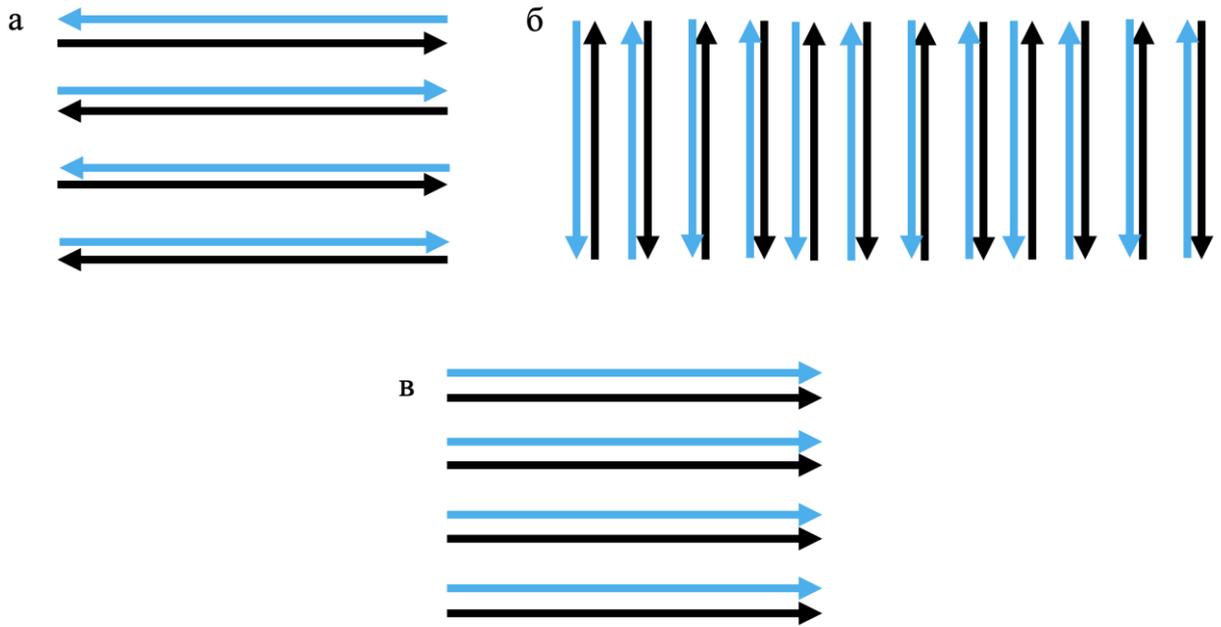


Рисунок 2.4 – Траектории нанесения слоев при различных режимах:  
 (а) – Режим № 1, (б) – Режим № 2, (в) – Режим № 3. Черными  
 обозначены направления движения горелки при наплавлении  
 нечетных слоев, синим – четных

Полученные таким образом заготовки имели длину 140 мм, толщину 20 мм и высоту 30 мм. Они состояли из 7 наплавленных слоев в высоту и 4 слоев в толщину. Химический состав образцов: Со – 25,2 ат.%, Сг – 15,1 ат.%, Fe – 37,8 ат.%, Mn – 3,4 ат.%, Ni – 16,3 ат.%, Al – 0,8 ат.%, Si – 1,4 ат.% [117, 118].

### 2.3. Электронно-пучковая обработка ВЭС

Для ЭПО использовалась установка «СОЛО» (ИСЭ СО РАН). Применяемые режимы: энергия ускоренных электронов  $U = 18$  кэВ, плотность энергии пучка электронов  $E_s = (20-40)$  Дж/см<sup>2</sup>, длительность импульса пучка электронов  $t = 200$  мкс, количество импульсов  $N = 3$ , частота следования импульсов  $f = 0,3$  с<sup>-1</sup>. Давление аргона в камере  $p = 0,02$  Па.

Используемые параметры установки СОЛО она превосходит зарубежные аналоги и может успешно использоваться для модификации поверхности различных материалов и изделий (рисунок 2.5).



Рисунок 2.5 – Внешний вид установки «СОЛО» (ИСЭ СО РАН).

Для напыления пленки бора толщиной 0,5 мкм с последующим напылением пленки хрома, толщиной 0,5 мкм применялась установка «КОМПЛЕКС» (ИСЭ СО РАН) (рисунок 2.6). Систему «пленка (В)+пленка (Cr)/(ВЭС) подложка» подвергали электронно-пучковой обработке на установке «СОЛО» с вышеприведёнными параметрами. Анализ ранее проведенных исследований показал, что эти характеристики обеспечивают превышение температуры плавления поверхности ВЭС. Это может привести к формированию нанокристаллической многофазной структуры, упрочненной боридными металлами.



Рисунок 2.6 – Внешний вид установки «КОМПЛЕКС» ИСЭ СО РАН РФ.

#### **2.4. Методы исследования и методика механических испытаний**

Методы современного физического материаловедения составляли основу изучения структурно-фазовых состояний и дефектной структуры ВЭС. Сканирующая электронная микроскопия проводилась на приборе SEM 515 Philips с микрорентгеноспектральным анализатором EDAX ECON IV. ПЭМ - на приборе JEM 2100F, JEOL, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD 6000, Япония, в медном излучении Cu-K $\alpha$ 1. Использовалась база данных PDF 4+, и программа полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Толщина напыляемых пленок определялась с помощью прибора Calotest CAT-S-0000. Твердость материала определялась на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 0,5 Н. Трибологические параметры (коэффициент трения и параметр износа) выявлялись на трибометре Pin on Disc and Oscillating TRIBOtester (TRIBOtechnic, Франция) при следующих параметрах: шарик из керамического материала Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> диаметром 6 мм, радиус дорожки

трения 2 мм, путь, пройденный контртелом, 100 м, скорость вращения образца 25 мм/с, нагрузка на индентор 2 Н.

Светлопольные изображения при ПЭМ исследованиях тонкой структуры использовались для классификации морфологии и структуры, размеров, объемной доли и мест локализации фаз. Для идентификации новых фаз использовали темнопольные изображения.

Использование прямоугольной координатной сетки [119-122] позволило оценить скалярную плотность дислокаций  $\rho$ .

$$\rho = \frac{M}{t} \left( \frac{n_1}{l_1} + \frac{n_2}{l_2} \right) \quad (2.1)$$

где  $M$  – увеличение микрофотографии,  $n_1$  и  $n_2$  – число пересечений дислокациями горизонтальных  $l_1$  и вертикальных  $l_2$  линий, соответственно ( $l_1$  и  $l_2$  – суммарная длина горизонтальных и вертикальных линий).

$\rho$  определялась отдельно для каждого типа дислокационных субструктур, а ее среднее значение рассчитывалось с учетом объемной доли  $P_v$  каждого типа ДСС  $\rho_i$ :

$$\rho = \sum_{i=1}^Z P_{vi} \rho_i \quad (2.2)$$

где  $Z$  – количество типов ДСС.

Избыточная плотность дислокаций  $\rho_{\pm} = \rho_+ + \rho_-$  вычислялась по градиенту разориентировки [123-126]:

$$\rho_{\pm} = \frac{1}{b} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial \ell} \quad (2.3)$$

где  $b$  – вектор Бюргерса дислокаций,  $\frac{\partial \varphi}{\partial \ell}$  – градиент кривизны фольги или кривизна-кручение кристаллической решетки  $\chi$ . Методики вычисления параметров  $\chi$ ,  $\frac{\partial \varphi}{\partial \ell}$ , не отличались от описанных в работах Томской школы меаллофизиков [123-127].

### ГЛАВА 3. ФОРМИРОВАНИЕ И ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ, ФАЗОВОГО СОСТАВА И СВОЙСТВ ВЭС CO-CR-Fe-NI-MN НА ПОДЛОЖКЕ ИЗ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ

#### 3.1. Структурно-фазовые состояния ВЭС Co-Cr-Fe-Ni-Mn.

Дендритная структура ВЭС Co-Cr-Fe-Ni-Mn была определена методами оптической микроскопии травленого шлифа (рисунок 3.1). Поперечный средний размер дендритов составляет  $7,7 \pm 0,4$  мкм.

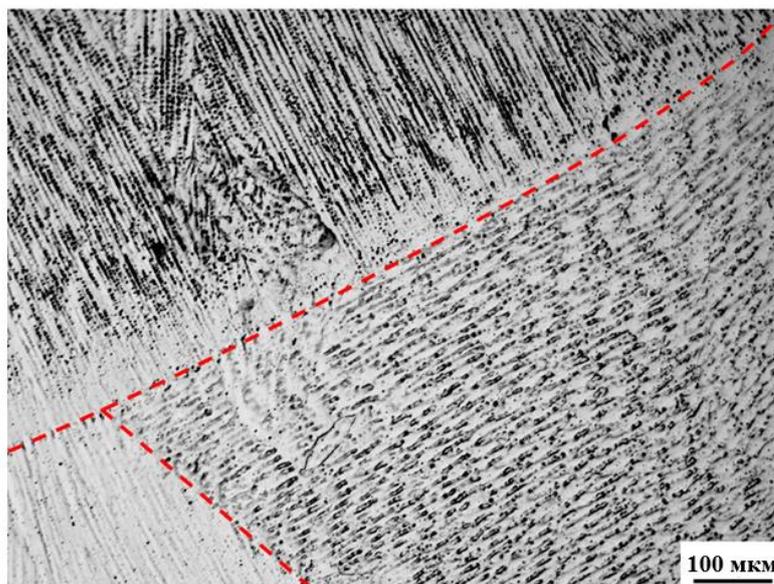


Рисунок 3.1 – Оптическая микроскопия средней части слитка изготовленного по режиму № 1. Пунктирные линии обозначают границы слоев

Методами сканирующей электронной микроскопии, было установлено формирование наличия округлых пор ( $1,3 \pm 0,1$  мкм) (рисунок 3.2 (а)). Причина может заключаться в особенностях технологии WAAM. При быстрой кристаллизации нанесенного слоя поры, имеющие форму сфер, могут быть образованы из попадающих в ванну газов.

Несмотря на то, что полученный высокоэнтропийный сплав имеет неэквимолярное соотношение элементов, среди которых Fe и Co являются

преобладающими и их относительное содержание в сумме составляет  $\approx 65$  ат. %, Картирование показало однородное распределение химических элементов (рисунок 3.2 (б-е)), хотя железо и кобальт являются преобладающими элементами.

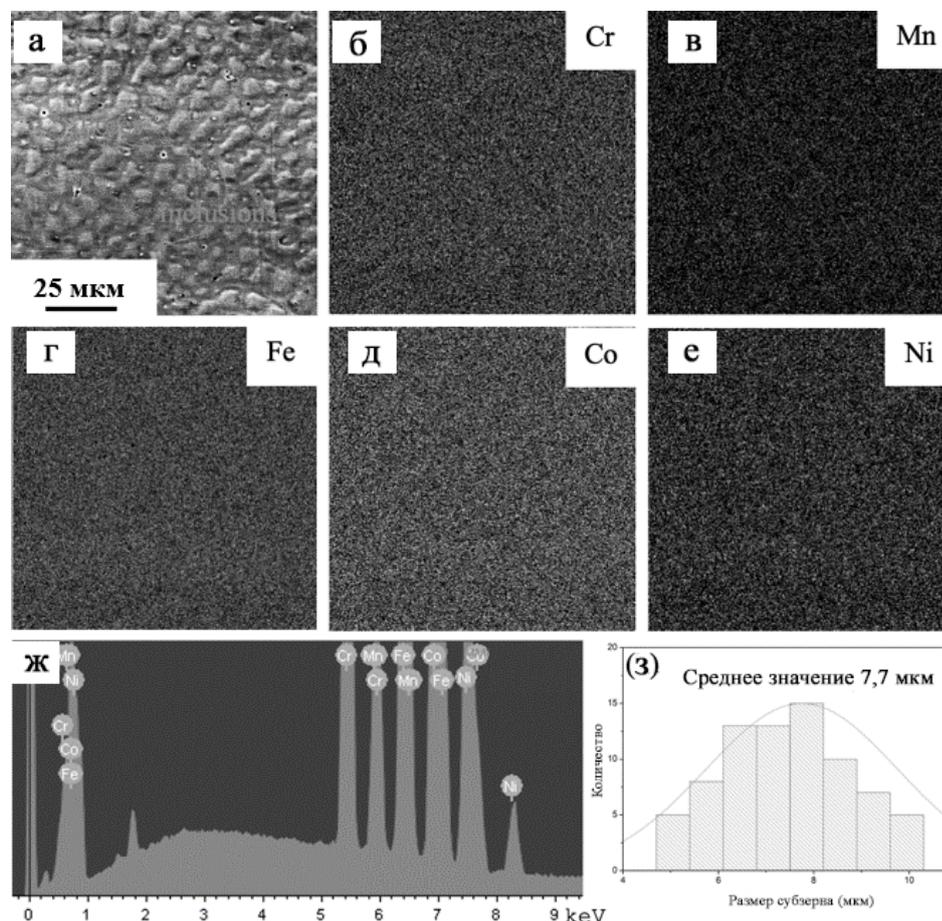


Рисунок 3.2 – (а) – ПЭМ изображение дендритной структуры: (б)-(е) – изображение участка (а), в характеристическом рентгеновском излучении Cr (б), Mn (в), Fe (г), Co (д), Ni (е); (ж) – спектры участка (а); (з) – гистограмма размеров субзерен дендрита.

Из рисунка 3.3 следует высокая однородность распределения элементов (рисунок 3.3).

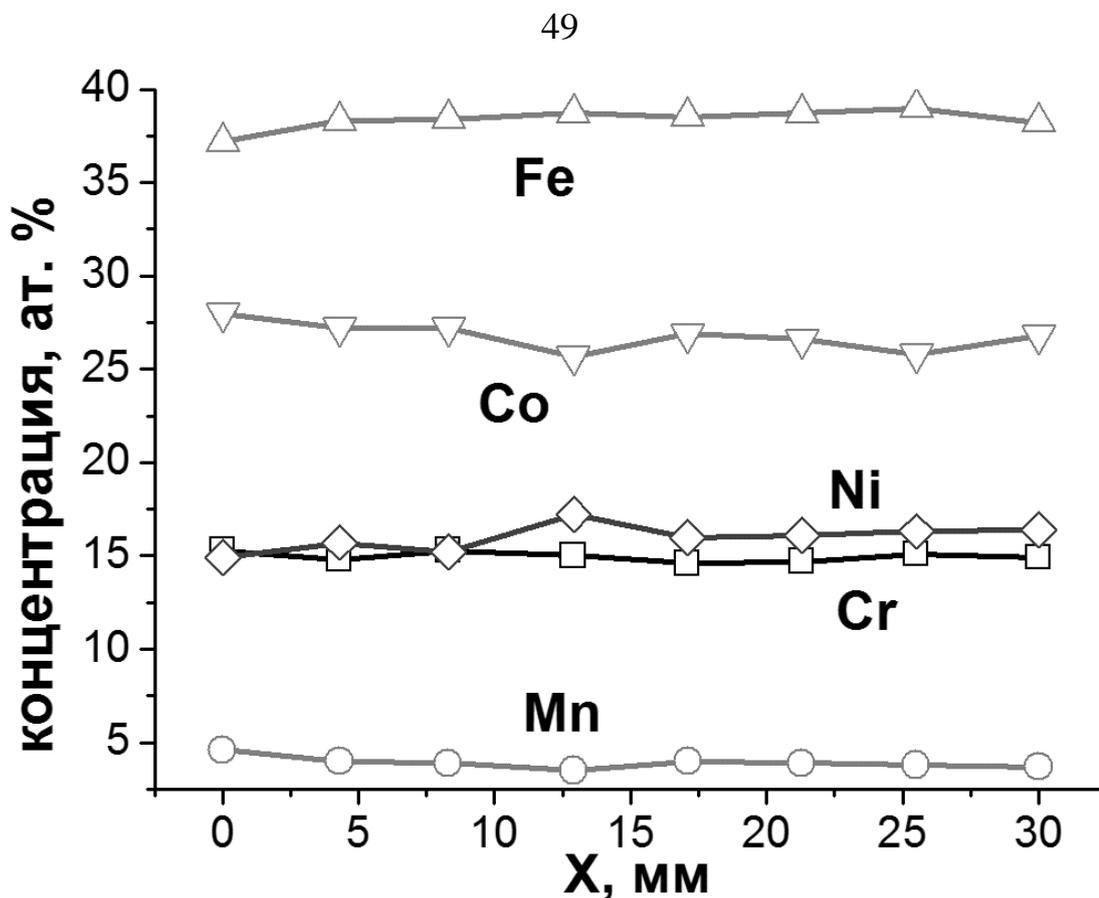


Рисунок 3.3 – Зависимость концентрации химических элементов ВЭС от расстояния от поверхности слитка

В отдельных случаях в сплаве обнаруживаются сферические включения, химический состав которых приведен в табл.3.1, со средним размером  $1,9 \pm 0,3$  мкм (рисунок 3.4, а).

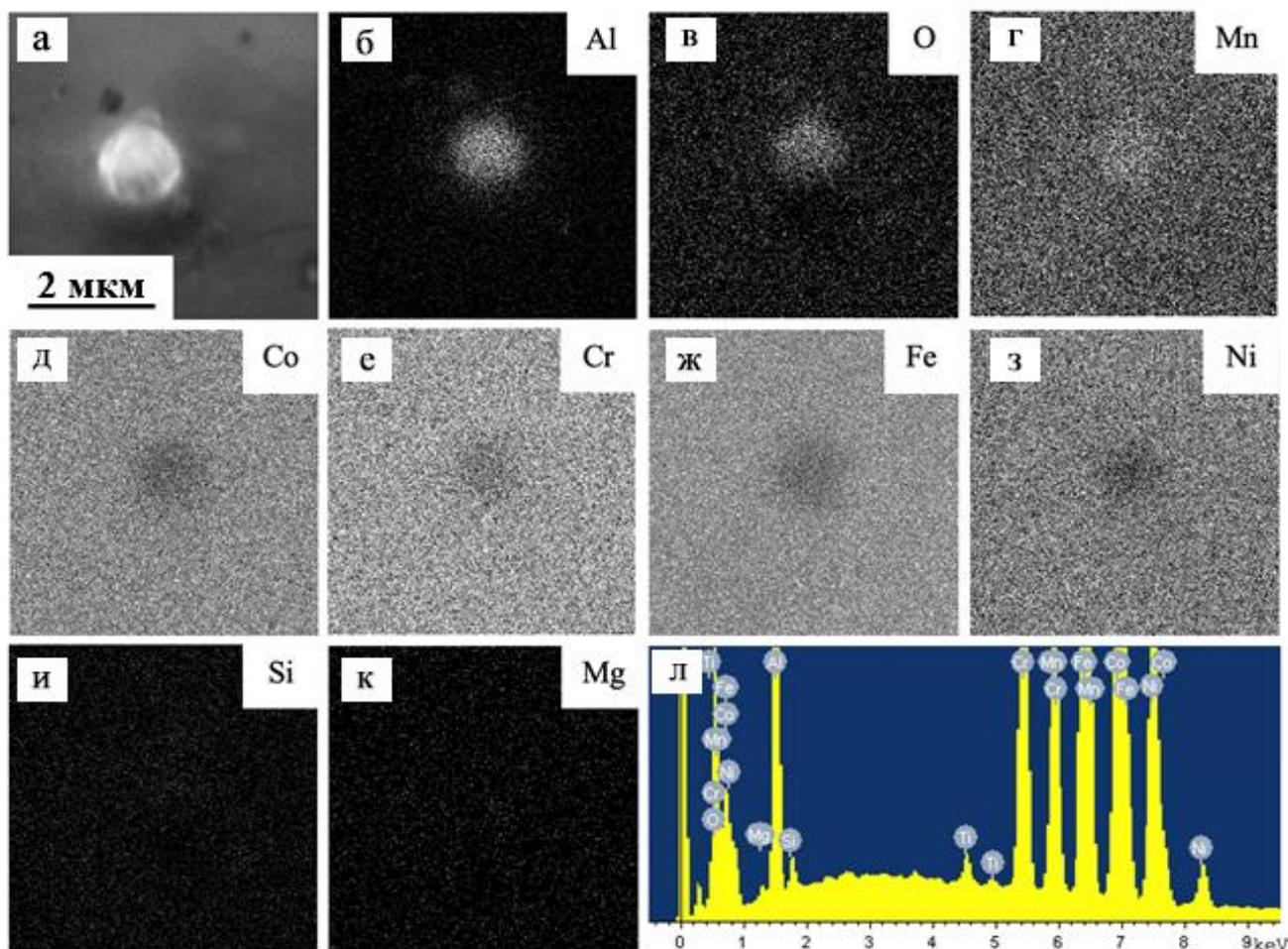


Рисунок 3.4 – (а) – ПЭМ изображение включения: (б)-(к) – изображение (а), в характеристическом рентгеновском излучении атомов Al (б), O (в), Mn (г), Co (д), Cr (е), Fe (ж), Ni (з), Si (и), Mg (к); (л) – энергетические спектры участка (а)

На основании микрорентгеноспектрального анализа можно сделать заключение, что они обогащены атомами Al, O и Mn (рисунок 3.4). Химический состав включений представлен в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Элементный состав включения, представленного на рисунке 3.4.

Элементы	Co	Cr	Fe	Mn	Ni	Al	Si	O	Mg	Ti
Включение, ат. %	11,1	8,0	18,7	3,2	8,0	18,3	1,1	30,5	0,8	0,3

Наличие в микроструктуре исследуемого ВЭС обнаруженных примесей ожидается, поскольку исходные проволоки содержали небольшое количество Al (менее 1 ат. %). Методами рентгенофазового анализа было показано, что ВЭС имеет гранцентрированную кубическую решетку. Его параметр кристаллической решетки ВЭС, определённый из рентгенограммы (рис.3.5) составляет 0,35582 нм.

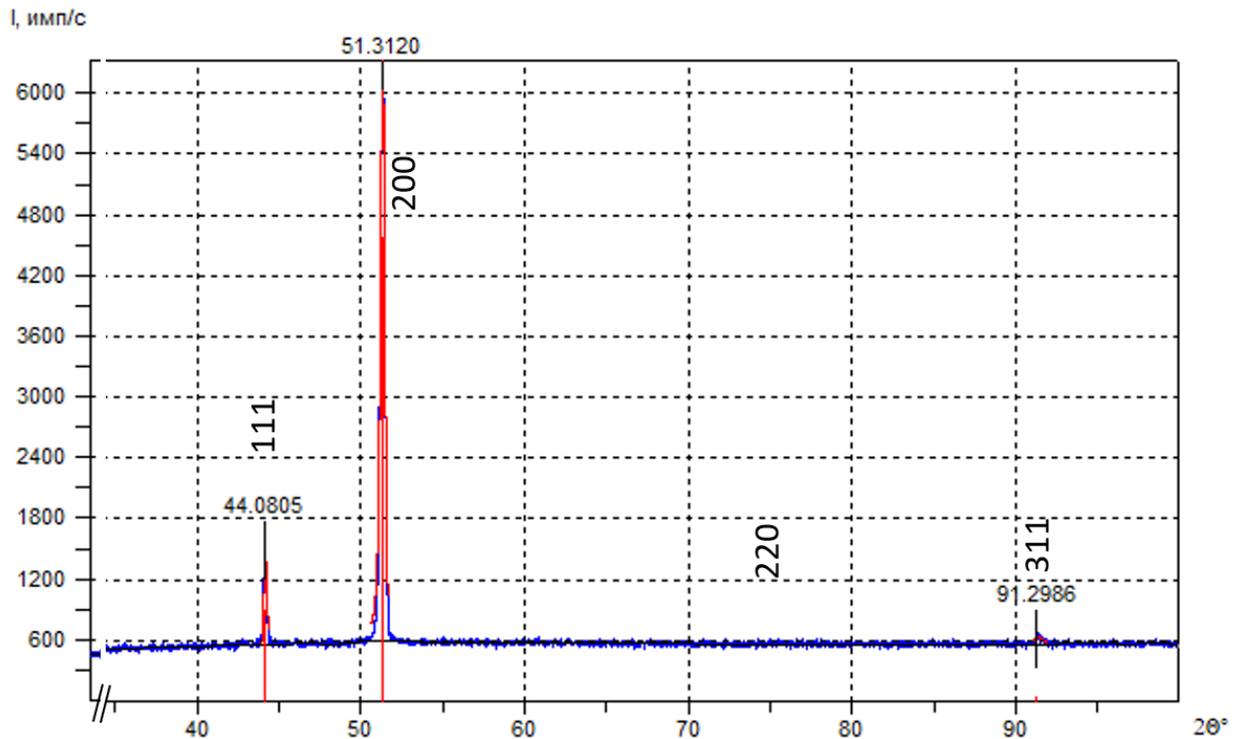


Рисунок 3.5 – Дифрактограмма рентгеновских лучей ВЭС состава Co-Cr-Fe-Ni-Mn

В объеме зерен сформирована хаотически распределённая дислокационная структура (рисунок 3.6) со скалярной плотностью дислокаций  $1,2 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ .

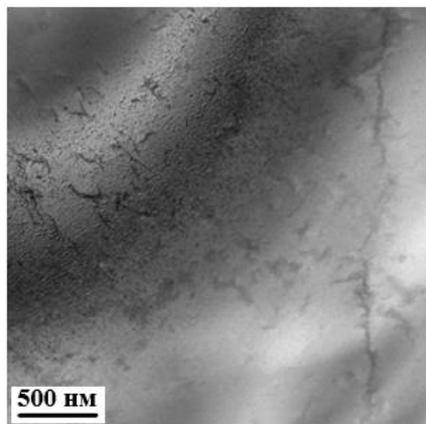


Рисунок 3.6 – ПЭМ изображение хаотической дислокационной структуры ВЭС

Методами микрорентгеноспектрального анализа (метод картирования) тонких фольг выявлено однородное распределение элементов в исследуемом ВЭС (рисунок 3.7).

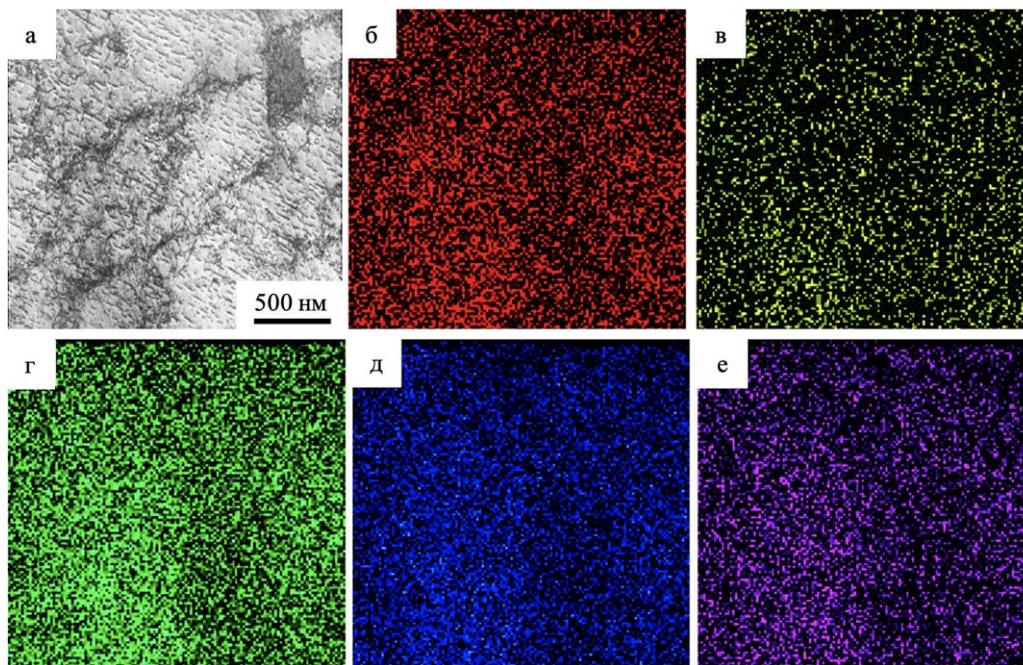


Рисунок 3.7 – ПЭМ (метод STEM анализа) изображение фольги (а); б-е – изображения (а) в характеристическом рентгеновском излучении атомов Cr (б), Mn (в), Fe (г), Co (д), Ni (е)

Отчетливо видно, что на светлопольных (рисунок 3.8, а, б) и темнопольном (рисунок 3.8, г) изображениях наблюдается крапчатый контраст, который может указывать на двухфазное (многофазное) состояние материала. Размеры частиц (элементов крапчатого контраста) изменяются в пределах (1,5-2,5) нм. На микроэлектронограмме (рисунок 3.8, в) выявляются два типа рефлексов. Во-первых, яркие точечные рефлексы, соответствующие плоскости типа  $\{110\}$  фазы с гранцентрированной кубической кристаллической решеткой. Во-вторых, диффузные рефлексы, расположенные вблизи точечных рефлексов (указаны на вставке на (в) стрелками). Данные диффузные рефлексы, по-видимому, принадлежат фазе CoCr.

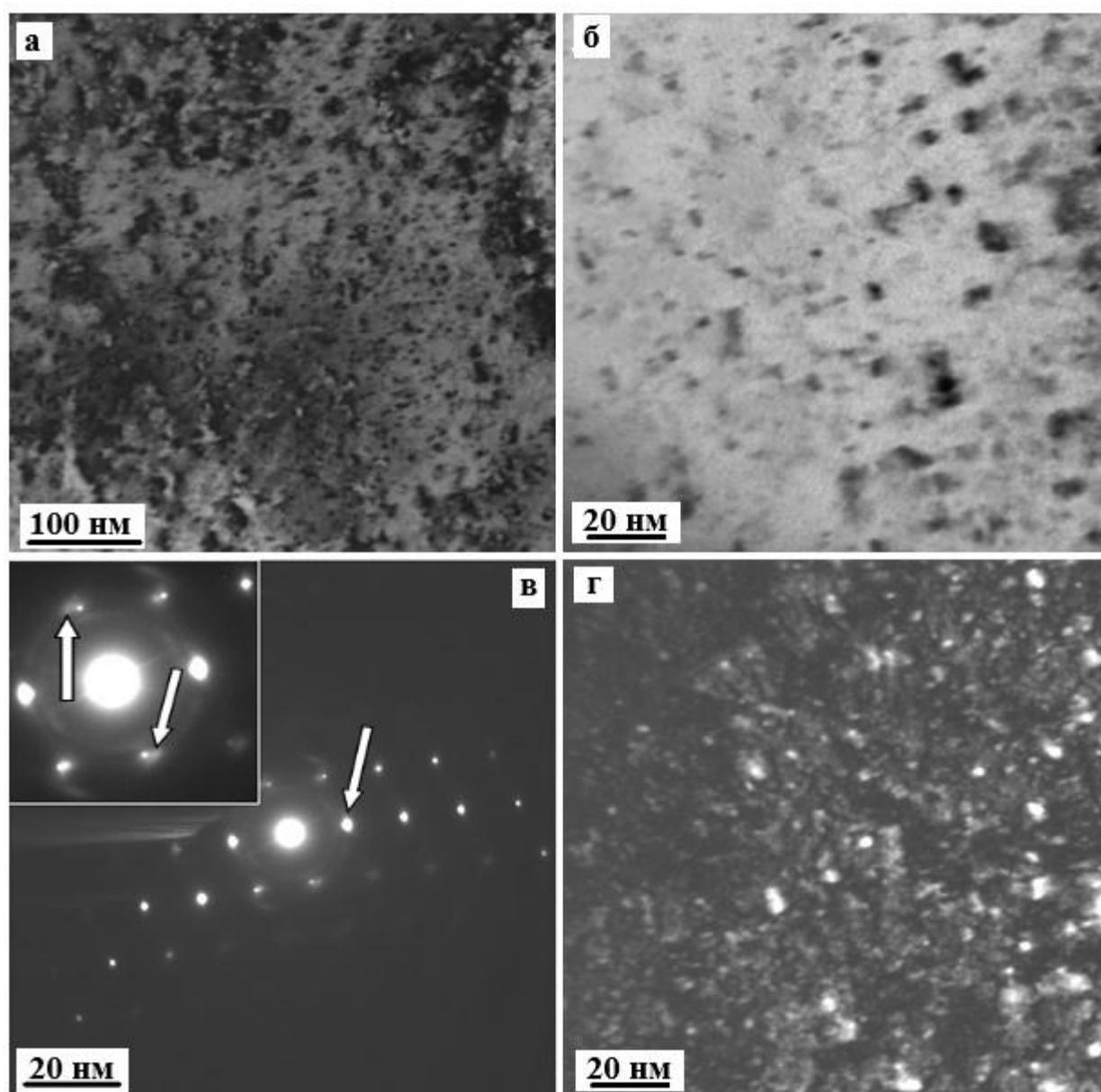


Рисунок 3.8 – Светлопольные (а,б) и темнопольные (г) ПЭМ изображения структуры ВЭС. (в) – микроэлектронограмма; г – темное поле в рефлексе [111] (указан стрелкой)

Таким образом, методами просвечивающей электронной микроскопии показано, что исследуемый ВЭС является двухфазным и содержит наноразмерные включения, предположительно, элементного состава CoCr.

Термогравиметрический анализ, используя прибор для синхронного термического анализа Setaram LabSys Evo, были установлены температуры начала и окончания плавления. Они составляют 1438,71 °C и 1449,74 °C соответственно.

### 3.2. Механические свойства ВЭС Кантора неэквивалентного состава Co-Cr-Fe-Ni-Mn

Используя электроэрозионный станок DK7735 (Simos CNC Technology Co, LTD, Китай) были получены образцы на одноосное растяжение и сжатие. Образцы на сжатие представляли собой правильные параллелепипеды, которые имели следующие размеры: высота 9,8 мм, длина стороны 4,8 мм. Размеры образцов на растяжение: длина 18 мм, ширина 4,5 мм, толщина 1 мм с длиной рабочей части 8 мм. Фотографии образцов до и после разрушения, представлены на рисунке 3.9. Скорость сжатия составляла 0,2 мм/мин, а скорость растяжения – 1,2 мм/мин.

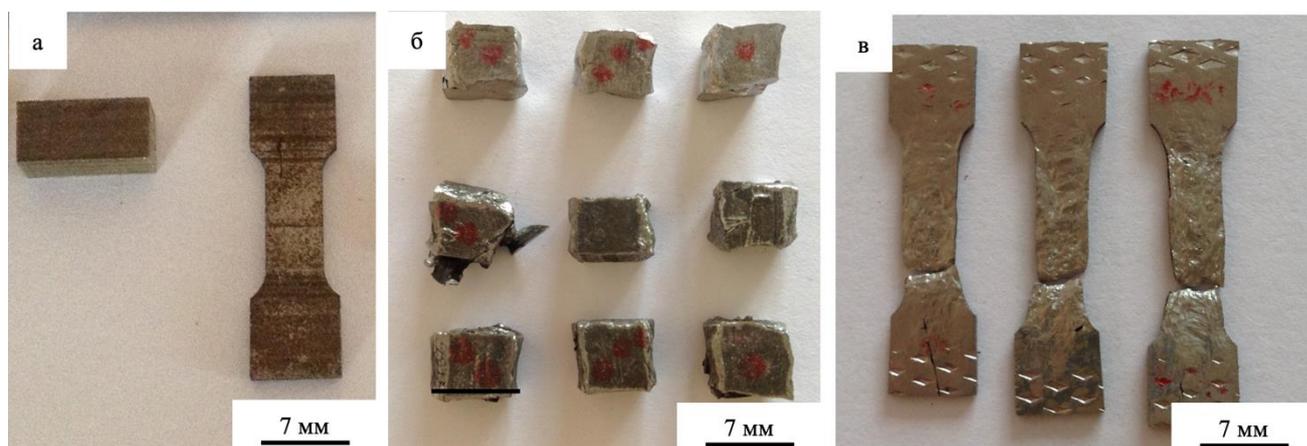


Рисунок 3.9 – (а) характерный вид образцов до механических испытаний, (б), (в) – образцы после механических испытаний

Анализ микротвердости по методу Виккерса проводился по не менее пяти точкам в 10-ти областях, нагрузка на индентор 0,5 Н. Измерение твердости по Роквеллу осуществлялось вдавливанием алмазного наконечника с нагрузкой 1,5 Н, проводилось не менее 3х уколов. Полученные результаты измерения механических свойств сравнивались с данными более десяти высокоэнтропийных сплавов Co-Cr-Fe-Ni-Mn, изготовленных с помощью общепринятых технологий [128-137].

Типичные диаграммы сжатия образцов высокоэнтропийного сплава Co-Cr-Fe-Ni-Mn, изготовленных при различных режимах работы наплавочного

комплекса, представлены на рисунке 3.10. Результаты испытаний на сжатие позволили определить режим, соответствующий наилучшему сочетанию прочности и пластичности. А именно, при режиме № 1, при котором условный предел текучести имел наибольшее значение, по сравнению с двумя другими режимами и составлял 279 МПа (таблица 3.2). Временное сопротивление при данном режиме имело среднее значение 1689 МПа, а относительная деформация при сжатии – 54 %. Другие режимы показали близкие значения временного сопротивления и относительной деформации, однако значительно уступали выбранному режиму в значении условного предела текучести.

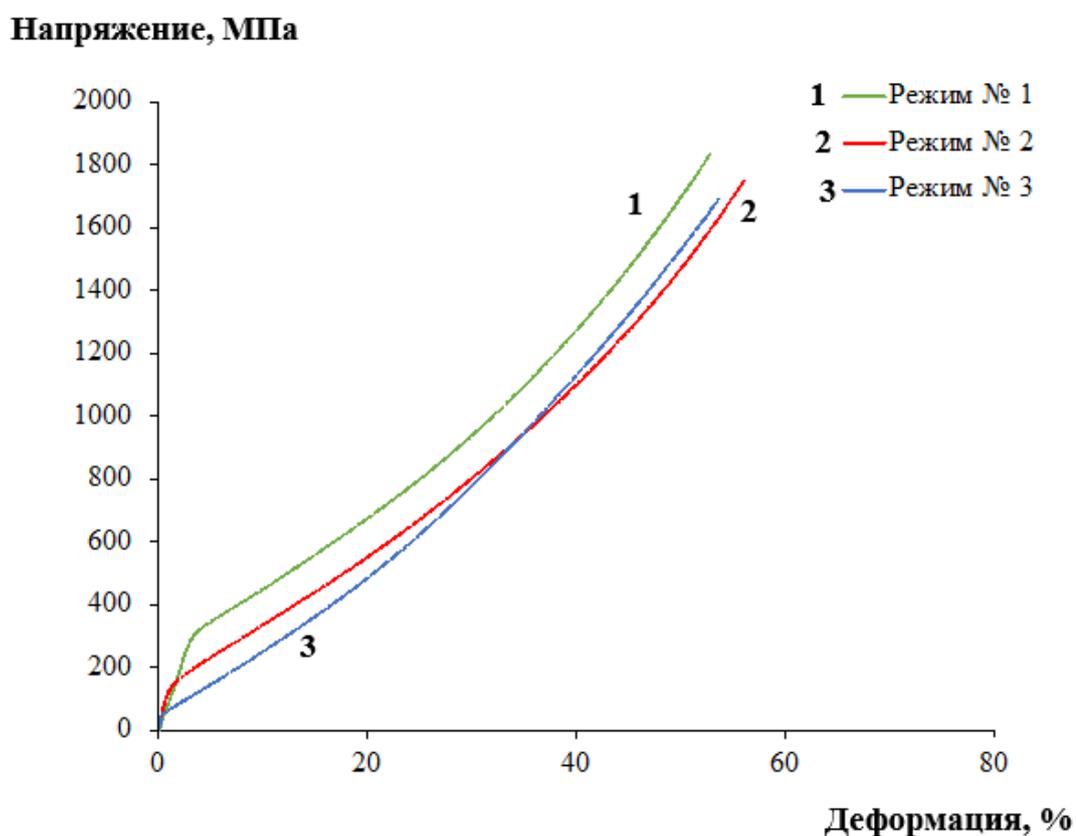


Рисунок 3.10 – Типичные диаграммы сжатия ВЭС Co-Cr-Fe-Ni-Mn

Характерные деформационные кривые высокоэнтропийного сплава, полученные при растяжении образцов, изготовленных по режиму №1, приведены на рисунке 3.11. Отчетливо видно, что испытываемые образцы обладают высоким уровнем пластичности (более 80 %) и прочности при разрыве (более 500 МПа). Также, как и при испытаниях на сжатие, наблюдается некоторый разброс

механических свойств образцов, обусловленный, очевидно, наличием в исследуемом сплаве дефектов (микропоры, микротрещины).

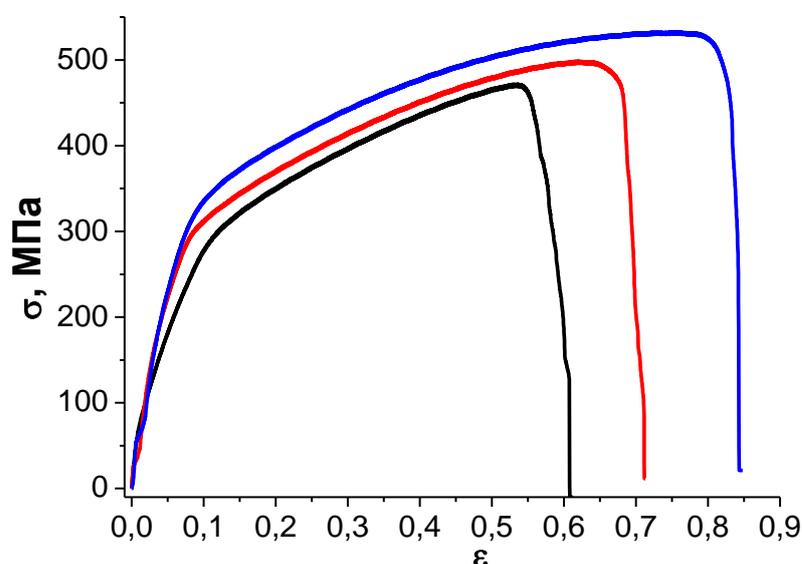


Рисунок 3.11 – Типичная диаграмма растяжения, полученная при испытании ВЭС Co-Cr-Fe-Ni-Mn, изготовленного по режиму № 1

Таблица 3.2 – Зависимость механических свойств ВЭС от режима изготовления (испытания на одноосное сжатие)

№ Режимы получения	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_{B}$ , МПа	$\delta$ , %	Микротвердость, HV
1	279	1689	54	174
2	155	1690	56	176
3	56	1720	56	178

Измерение микротвердости образцов показало, что на расстоянии менее 50 мкм от подложки образцы высокоэнтропийного сплава имеют повышенную микротвердость вне зависимости от режима нанесения. Очевидно, что это обусловлено легированием ВЭС химическими элементами подложки (сталь 12X18H10T). По мере отдаления от подложки с шагом 2 мм значения микротвердости уменьшаются и выравниваются, имея относительную

погрешность не более 7 %, что может свидетельствовать об однородном ее распределении (таблица 3.3). Наибольшим средним значением микротвердости, составляющим 178 HV<sub>0,1</sub>, обладает сплав, полученный по режиму № 3. С учетом допускаемой абсолютной погрешности измерения ( $\pm 14$  HV) при заданной на индентор нагрузке ( $\sim 10$  Н) и в указанном интервале измерения микротвердости, можно сделать вывод о том, что режим получения образцов практически не влияет на значения микротвердости.

Таблица 3.3 – Значения микротвердости и твердости на разном расстоянии от подложки

Расстояние от подложки, мм	Микротвердость, HV			Твердость, HRC		
	Режим № 1	Режим № 2	Режим № 3	Режим № 1	Режим № 2	Режим № 3
Подложка 12X18H10T	192	190	194	180	181	182
0	189	202	183	166	162	171
2	175	171	186			
4	162	172	178			
6	168	174	183	168	166	176
8	173	186	183			
10	184	154	174			
12	169	177	164	167	161	170
14	174	168	173			
Средняя микротвердость	174	176	178	167	163	172

Высокоэнтропийный сплав, полученный по режиму № 1, показал относительно высокие значения временного сопротивления, относительной деформации до разрушения и близкие значения условного предела текучести при сжатии (таблица 3.4) по сравнению со сплавами, изготовленными по другим

технологиям. Относительная деформация до разрушения при растяжении достигает 80 %, тогда как в сплаве Co-Cr-Fe-Ni-Mn, полученном с помощью селективного лазерного плавления, это значение не превысило 30 % [131].

Таблица 3.4 – Сравнительный анализ механических свойств ВЭС Co-Cr-Fe-Ni-Mn, полученных различными методами

№		Тип теста	Условный предел текучести, МПа	Временное сопротивление, МПа	Относительная деформация, %	Микротвердость, HV
1.	Co-Cr-Fe-Ni-Mn (эта работа)	Сжатие	279	1689	54	153
		Растяжение	279	499	63	
2.	Литье [130]	Сжатие	208	-	75	144
3.	Литье [132]	Растяжение	230	-	62	176
4.	Селективное лазерное плавление [131]	Растяжение	-	601	30	-
5.	Селективное лазерное плавление [133]	Растяжение	624	747	12,3	-
6.	Лазерное плавление [134]	Растяжение	245	550	52	-
7.	Холодная прокатка + отжиг при 800 °C [128]	Растяжение	350	670	-	-
8.	Холодная прокатка +	Растяжение	180	580	-	-

№		Тип теста	Условный предел текучести, МПа	Временное сопротивление, МПа	Относительная деформация, %	Микротвердость, НV
	отжиг при 1000 °С [128]					
9.	Холодная прокатка + отжиг при 1150 °С [128]	Растяжение	160	530	-	-
10.	Интенсивная пластическая деформация [129]	Растяжение	1900	1950	-	-
11.	Механическое легирование + интенсивная пластическая деформация [135]	Растяжение	1760	1950	-	-
12.	Механическое легирование (1 ч)+ Ударное компактирование [136]	Растяжение	630	800	-	-
13.	Спекание при высоком давлении [137]	Растяжение	358	778	-	-

Фрактографический анализ поверхности разрушения образцов, выявил ямочный излом (рисунок 3.12) и присутствие микропор, микрорасслоений и

пустот (рисунок 3.13). Эти дефекты могут располагаться в виде протяженных полос (рисунок 3.14), что обусловлено методом изготовления объемного материала ВЭС.

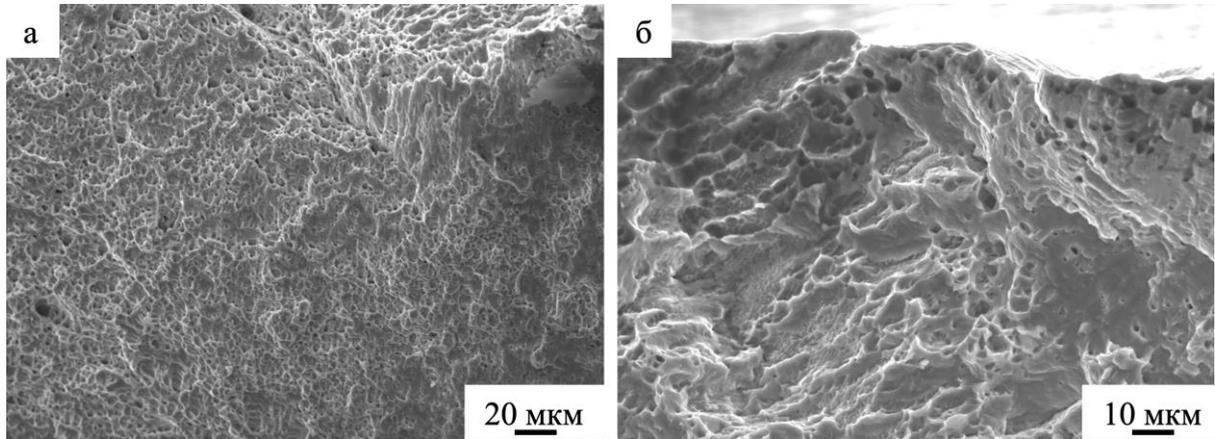


Рисунок 3.12 – Фрактография поверхности разрушения образца (режим № 1) при одноосном растяжении (размер ямок разрушения ~3 мкм)

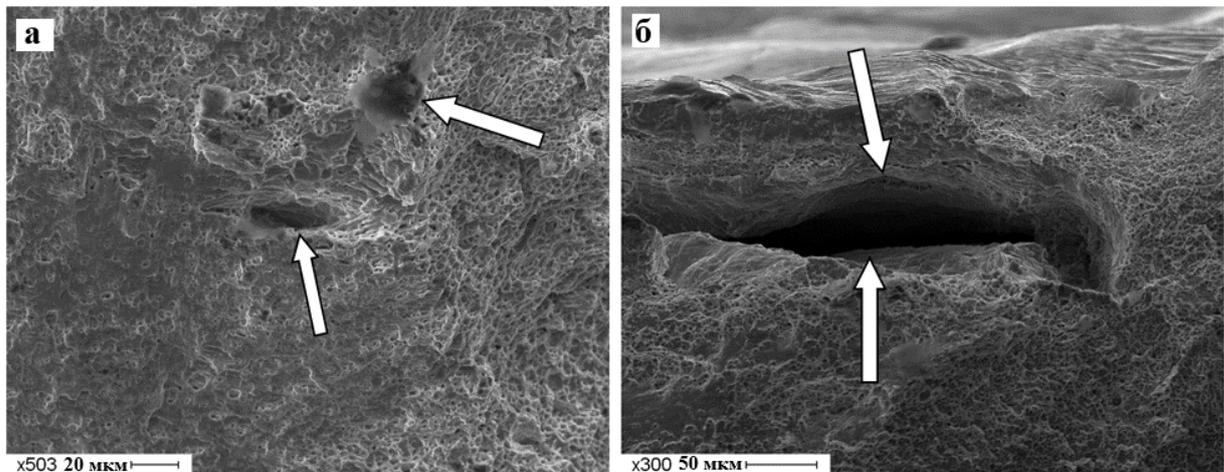


Рисунок 3.13 – Микропоры (а) и микрорасслоения (б), выявленные в образцах ВЭС, разрушенных при одноосном растяжении плоских образцов

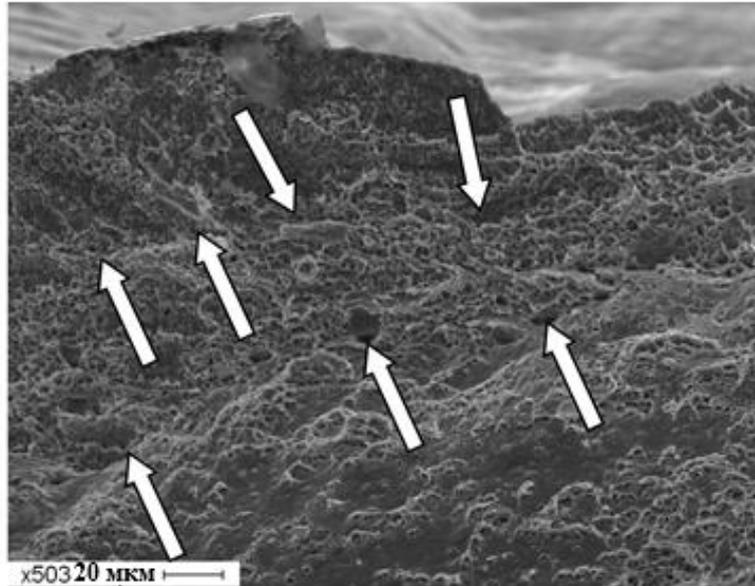


Рисунок 3.14 – Характер распределения микропор (указаны стрелками)

Трибологические параметры имеют следующие значения: коэффициент износа ВЭС составляет  $2,9 \times 10^{-4}$  мм<sup>3</sup>/Н\*м, коэффициент трения составляет 0,62 [138-142].

### 3.3. Структура, фазовый состав и свойства ВЭС, после ЭПО

Остановимся подробнее на роли электронно-пучковой обработки в модифицировании дефектной структуры. Уже при плотности  $E_s = 10$  Дж/см<sup>2</sup> в поверхностном слое протекают процессы первичной рекристаллизации (рисунок 3.15).

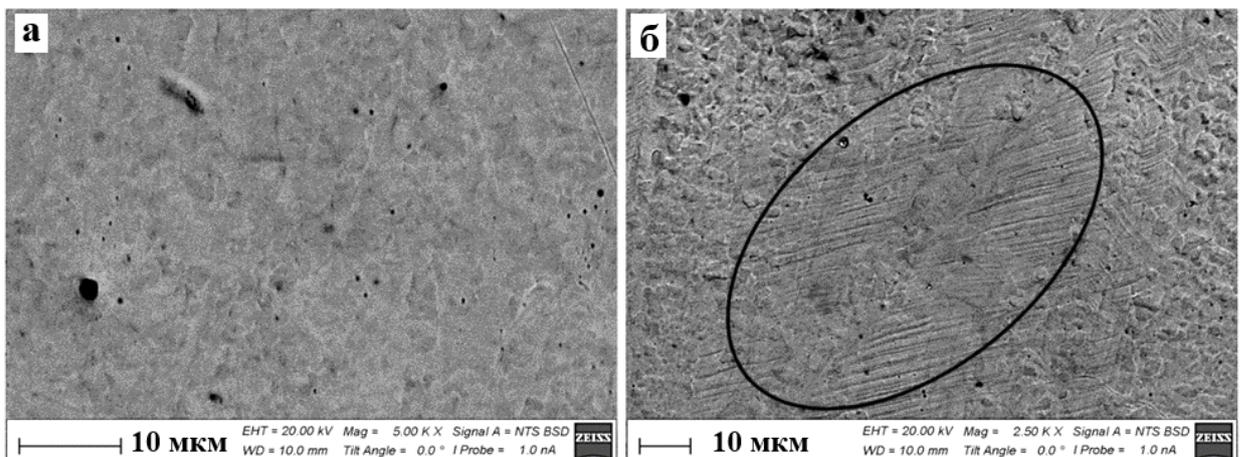


Рисунок 3.15 – Структура ВЭС, после ЭПО ( $E_s = 10$  Дж/см<sup>2</sup>)

Размер формирующихся зерен составляет 1,5-3 мкм. Из-за высокой скорости нагрева и охлаждения при ЭПО в зернах, не подвергнутых рекристаллизации образуются микродвойники (рисунок 3.15, б, область выделена овалом).

Рост плотности энергии пучка электронов в диапазоне (15-30 Дж/см<sup>2</sup>) приводит к собирательной рекристаллизации (рисунок 3.16), при этом средний размер зерен растет от 35 мкм до 120 мкм.

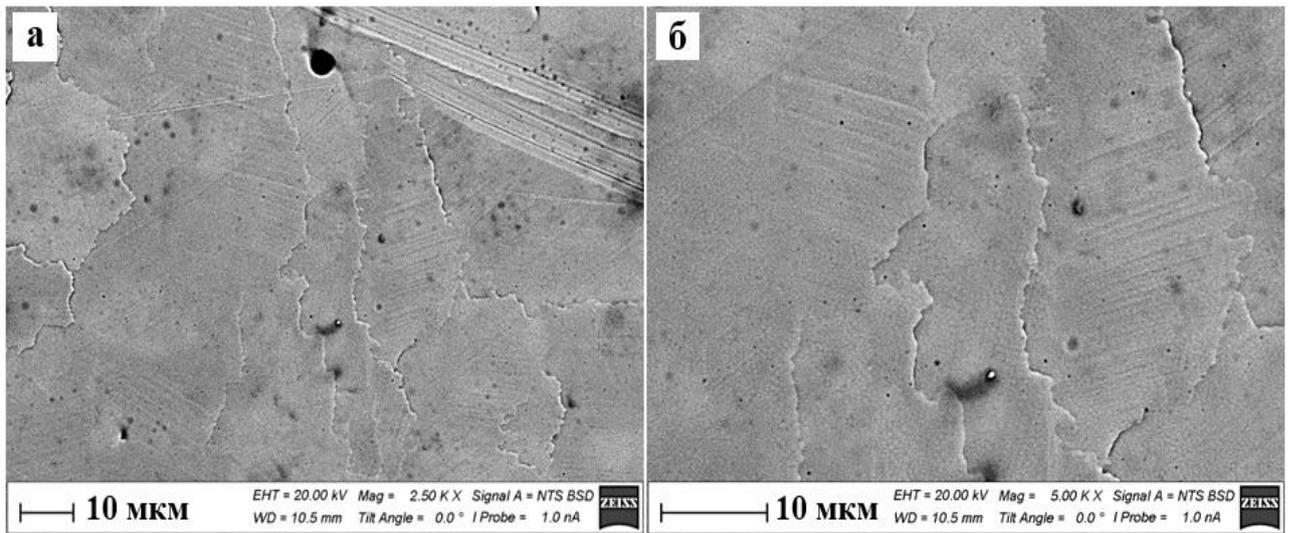


Рисунок 3.16 – Зеренная структура ВЭС после ЭПО ( $E_S = 15$  Дж/см<sup>2</sup>)

Эволюция зеренной структуры в поверхностном слое сплава сопровождается процессами плавления и кристаллизации материала. Формируются ячейки кристаллизации, средний размер которых растет от от 310 нм при  $E_S = 15$  Дж/см<sup>2</sup> до 800 нм при  $E_S = 30$  Дж/см<sup>2</sup>.

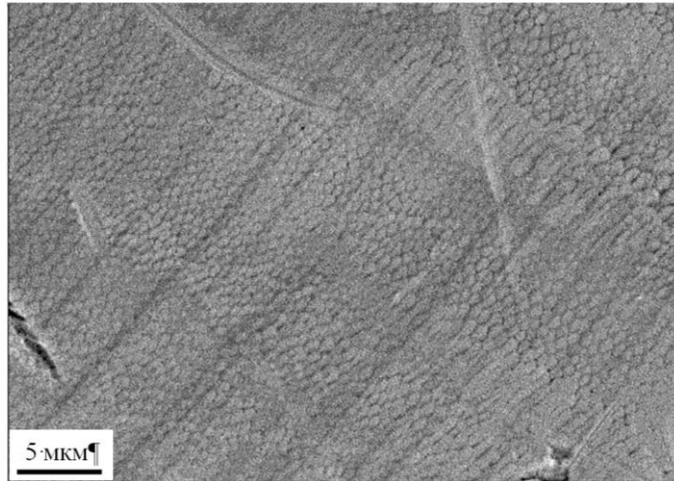


Рисунок 3.17 – Структура высокоскоростной ячеистой кристаллизации ( $E_S = 25$  Дж/см<sup>2</sup>)

При плотности энергии пучка электронов (10–20) Дж/см<sup>2</sup> залечивание микропор не происходит, это происходит при  $E_S = 30$  Дж/см<sup>2</sup>

При ЭПО элементный состав материала не изменяется. Методами микрорентгеноспектрального анализа выявлен следующий элементный состав поверхностного слоя. Если в исходном состоянии он состоит из хрома 15,5 ат. %, марганца 3,1 ат. %, железа 38,9 ат. %, кобальта 24,6 ат. %, никеля 17,9 ат. %, то после ЭПО: хрома 15,5 ат. %, марганца 2,5 ат. %, железа 37,6 ат. %, кобальта 26,3 ат. %, никеля 18,1 ат. %. Распределение указанных элементов в объеме сплава (рисунок 3.19) однородное. На расстоянии 130 мкм от поверхности облучения элементный состав такой же.

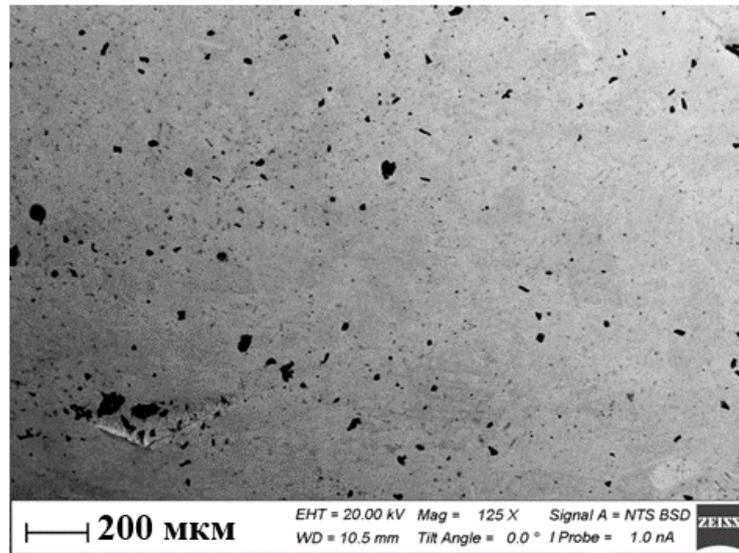


Рисунок 3.18 – Структура ВЭС, после ЭПО ( $E_S = 10 \text{ Дж/см}^2$ )

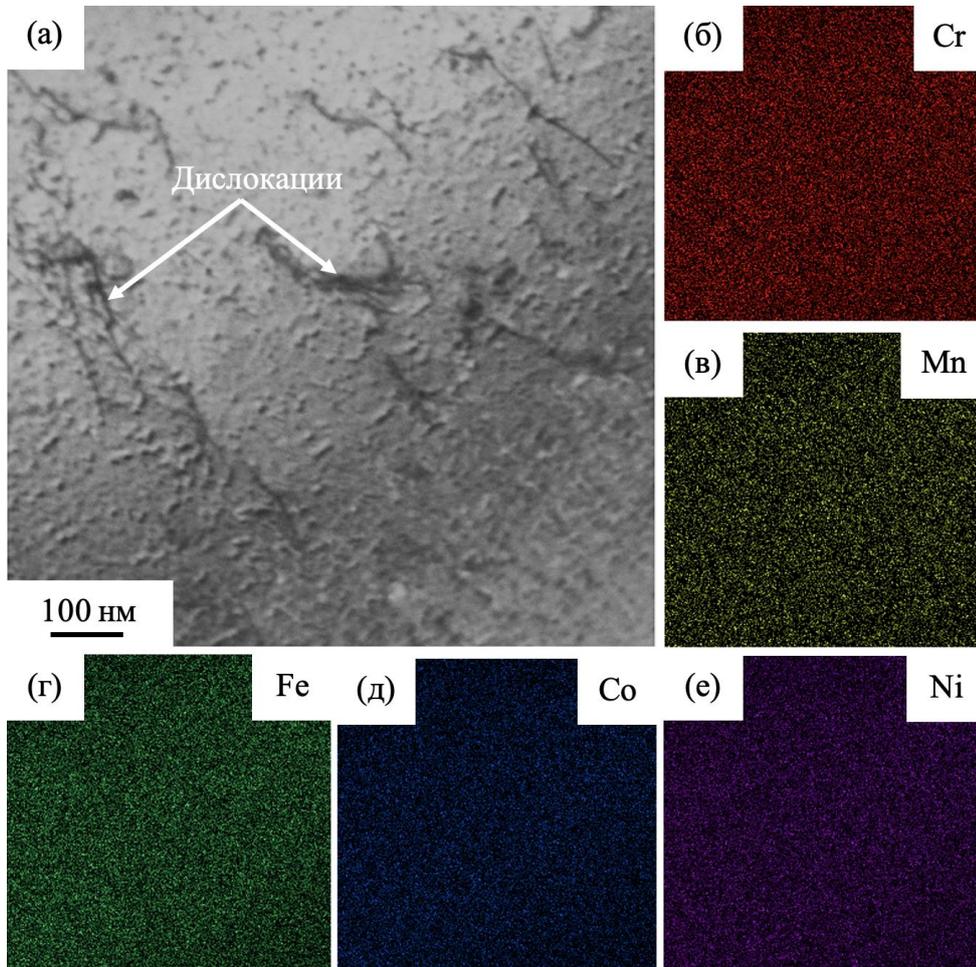


Рисунок 3.19 – ПЭМ изображение структуры ВЭС (метод STEM анализа) (а) и распределение элементов в объеме сплава б - Cr , в – Mn, г – Fe, д – Co, е – Ni.

Используя метод «по точкам» (рис. 3.20, табл. 3.5) было установлено незначительное изменение элементного состава и появление атомов ванадия.

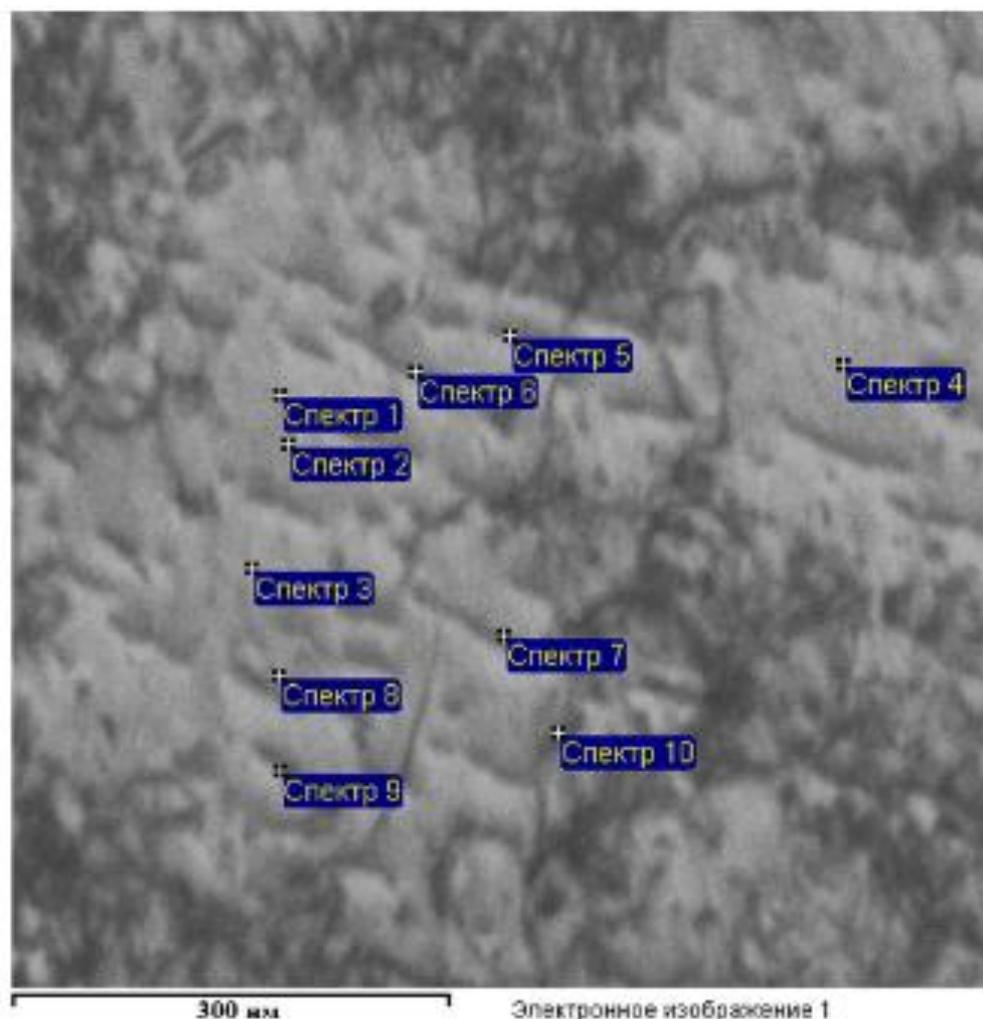


Рисунок 3.20 – ПЭМ изображение структуры ВЭС (метод STEM анализа) после ЭПО.

Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ исследуемого сплава показал, что независимо от плотности энергии пучка электронов он является однофазным материалом и имеет гранецентрированную кубическую решетку. Дифрактограммы образцов в исходном и облученном состояниях представлены на рисунке 3.21 [138-142].

Таблица 3.5 – Элементный состав точек фольги, указанных на рисунке 3.20.  
Все результаты приведены в атомных %.

Спектр	Mn	Cr	Co	Fe	Ni	V
Спектр 1	3,07	15,58	25,73	38,31	17,34	-0,03
Спектр 2	3,21	15,41	26,46	37,59	17,22	0,12
Спектр 3	3,05	15,65	26,10	37,86	17,28	0,06
Спектр 4	2,90	15,25	26,62	37,73	17,48	0,01
Спектр 5	3,12	15,26	26,42	37,87	17,22	0,11
Спектр 6	3,09	15,62	26,34	37,84	17,16	-0,04
Спектр 7	3,16	15,87	26,12	37,44	17,35	0,06
Спектр 8	3,41	15,63	25,65	38,42	16,80	0,09
Спектр 9	3,18	15,67	25,72	37,94	17,45	0,03
Спектр 10	3,22	15,37	25,77	37,98	17,48	0,17
Среднее	3,14	15,53	26,09	37,90	17,28	0,06
Стандартное отклонение	0,13	0,20	0,36	0,30	0,20	0,07
Макс.	3,41	15,87	26,62	38,42	17,48	0,17
Мин.	2,90	15,25	25,65	37,44	16,80	-0,04

ЭПО приводит к увеличению параметра кристаллической решетки ВЭС с ростом плотности энергии (рисунок 3.22). Параметр кристаллической решетки ВЭС в исходном состоянии до облучения 0,35582 нм.

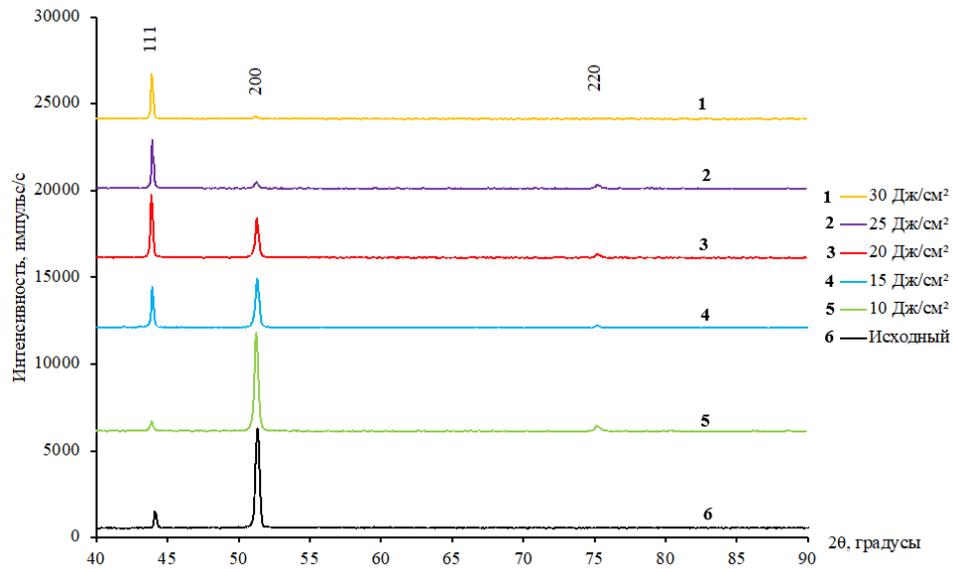


Рисунок 3.21 – Дифрактограммы рентгеновских лучей ВЭС состава Co-Cr-Fe-Ni-Mn в исходном состоянии и после ЭПО

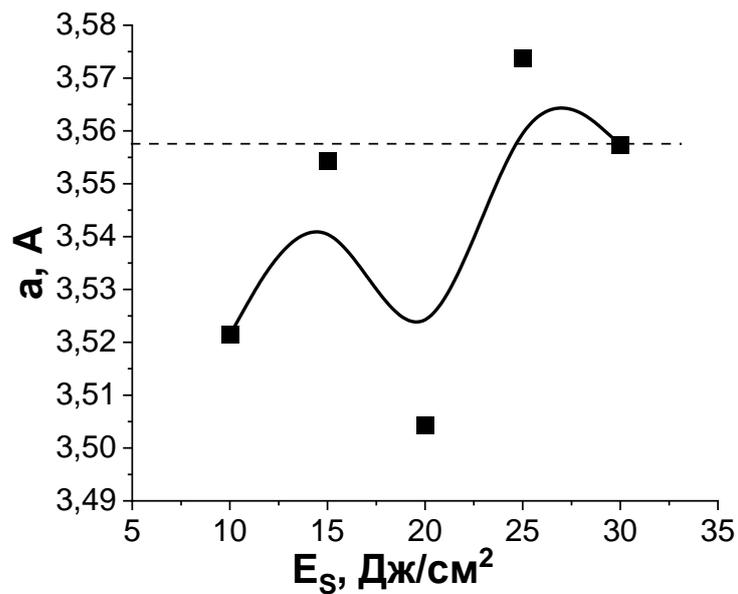


Рисунок 3.22 – Изменение параметра кристаллической решетки при ЭПО.

Пунктирной линией указан параметр решетки ВЭС до облучения

Обращает на себя внимание перераспределение интенсивности дифракционных максимумов, наблюдающееся при облучении материала импульсным электронным пучком (рисунок 3.23). В количественном отношении данный процесс представлен на рисунке 3.24.

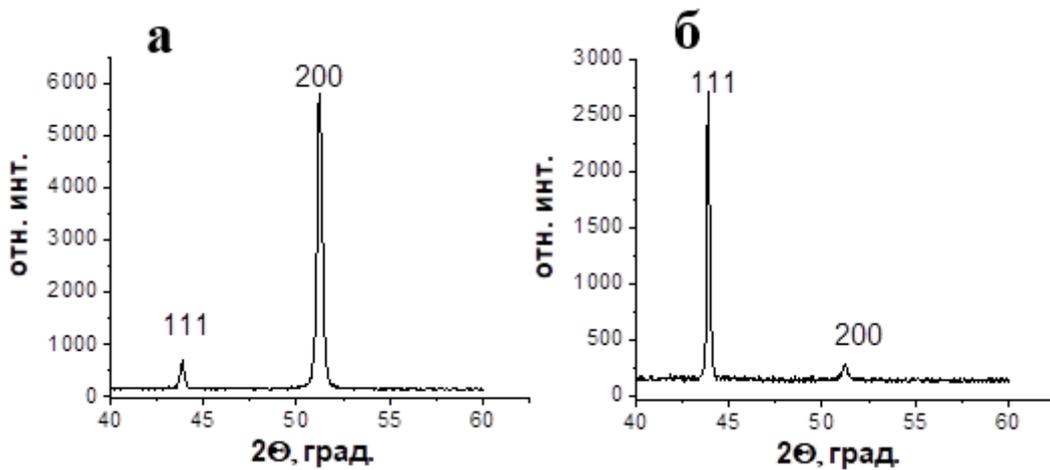


Рисунок 3.23 – Участки дифрактограмм рентгеновских лучей образцов ВЭС состава Co-Cr-Fe-Ni-Mn после ЭПО ( $E_s = 10 \text{ Дж/см}^2$  (а) и  $E_s = 25 \text{ Дж/см}^2$  (б))

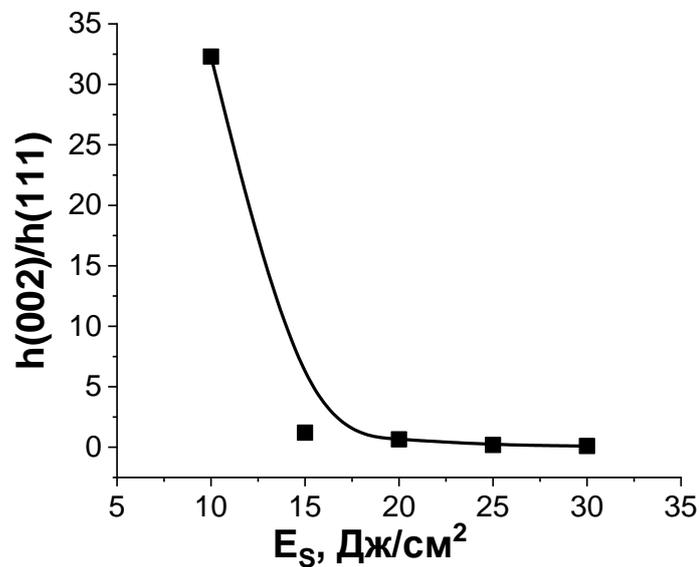


Рисунок 3.24 – Изменение интенсивностей дифракционных линий (002) и (111) ВЭС после ЭПО

В поверхностном слое сплава при электронно пучковой обработке с плотностью энергии  $E_s = 15 \text{ Дж/см}^2$  формируется текстура, что может быть обусловлено протеканием процесса высокоскоростного плавления и кристаллизации материала.

Анализ тонкой структуры поверхности, выполненный методом ПЭМ показал формирование неразориентированной дислокационной структуры (рисунок 3.25, а) с размерами ячеек 400-600 нм. Увеличение глубины до 25 мкм

приводит к образованию ячеисто-сетчатой (рисунок 3.26). При дальнейшем росте расстояния отмечено образование хаотической структуры (рисунок 3.27, а). На глубине (120-130) мкм в зернах присутствуют только лишь хаотически распределенные дислокации (рисунок 3.27, б).

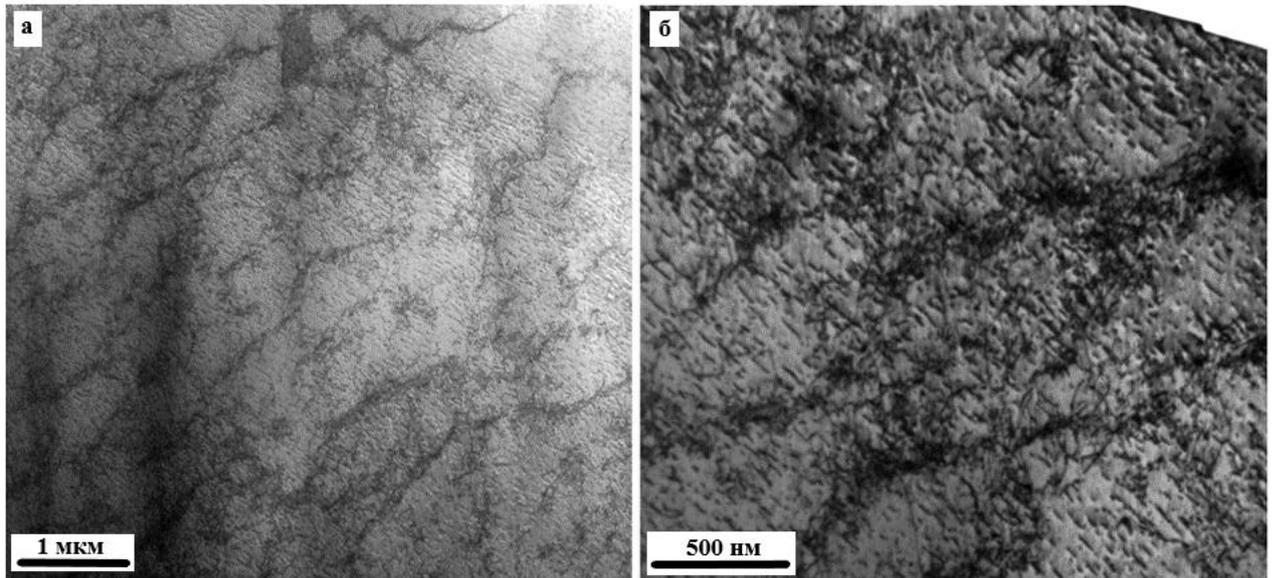


Рисунок 3.25 – Дислокационная структура на поверхности слоя ВЭС, ( $E_S = 30$  Дж/см<sup>2</sup>)

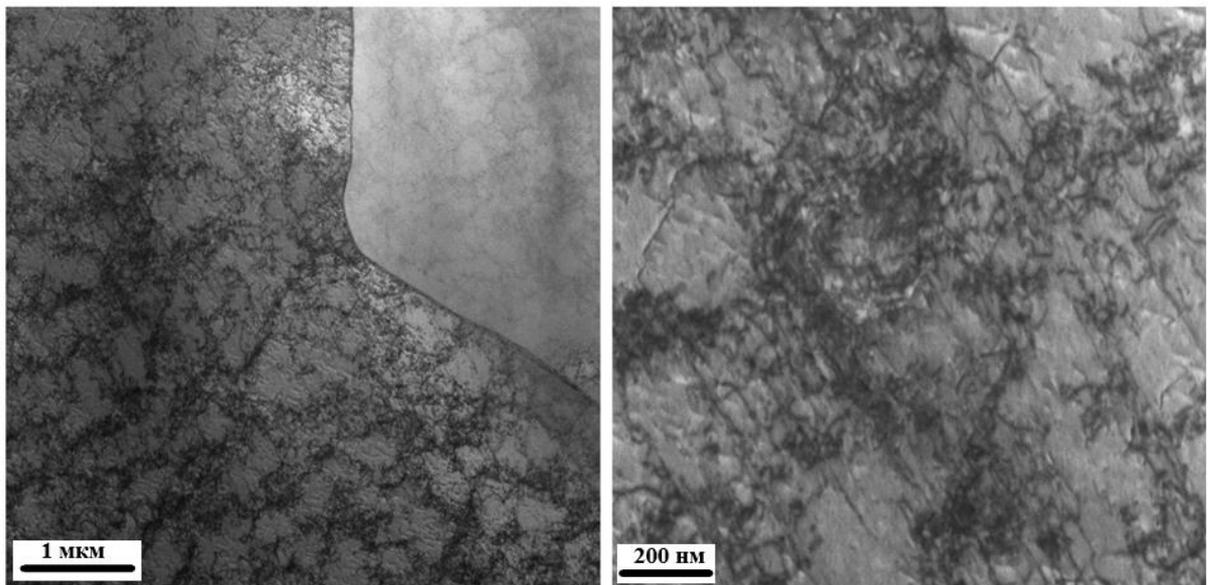


Рисунок 3.26 – Дислокационная структура на глубине 25 мкм ( $E_S = 30$  Дж/см<sup>2</sup>)

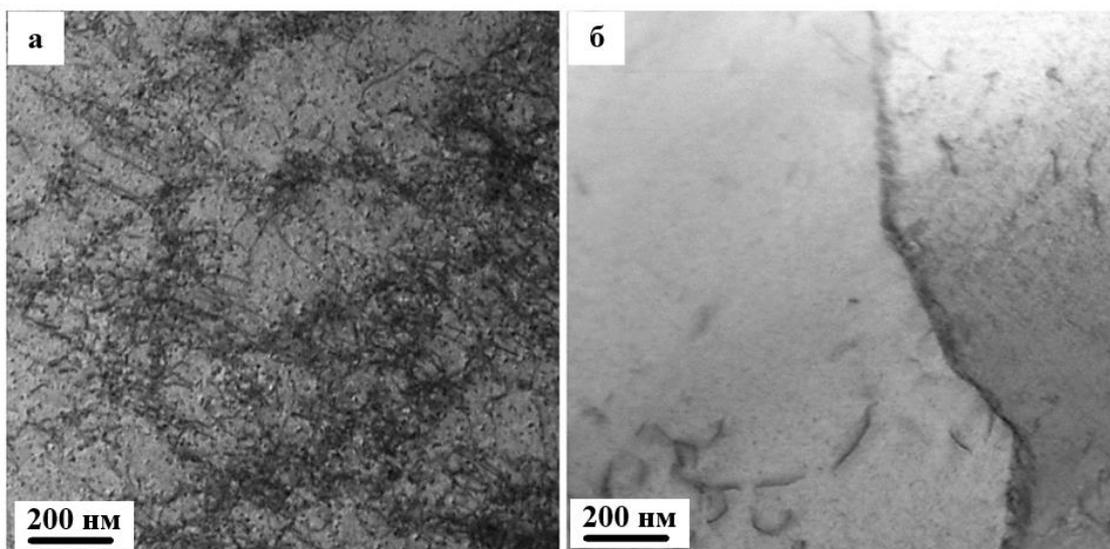


Рисунок 3.27 – Типы дислокационной структуры на глубине 25 мкм после ЭПО ( $E_S = 30 \text{ Дж/см}^2$ )

Из результатов, представленных на рисунках 3.28 видна немонотонная зависимость скалярной плотности дислокаций.

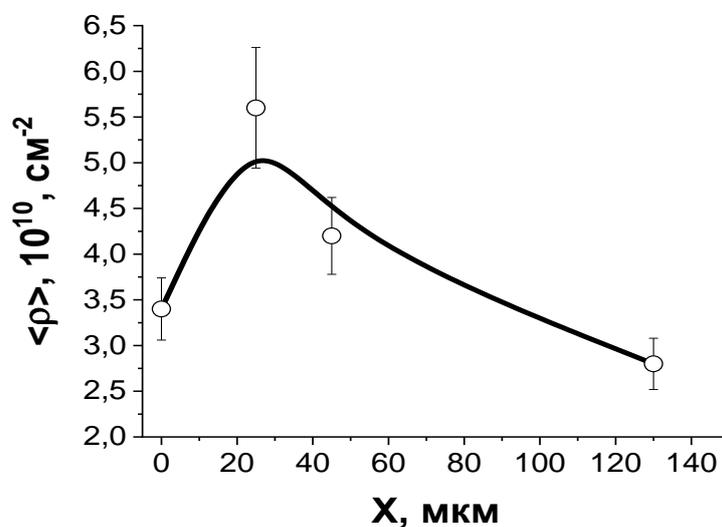


Рисунок 3.28 – Изменение скалярной плотности дислокаций с расстоянием от поверхности ( $E_S = 30 \text{ Дж/см}^2$ )

Можно предположить, что при формировании ячеистой структуры наблюдается неоднородное распределение дислокаций в слое, примыкающем к поверхности облучения. В такой субструктуре часть дислокаций находящихся в границах ячеек не видна, что сказывается при определении  $\rho$ .

На ПЭМ изображениях изгибные контуры экстинкции не выявляются, то есть данные поля напряжений не образуются. Это обеспечивает высокую пластичность ВЭС.

Анализ темнопольных изображений и микроэлектроннограмм позволил выявить фазовый состав образцов, после ЭПО. Анализ ПЭМ-изображений поверхности свидетельствует, о том, что новой фазой могут быть фазы FeNi или  $Ni_{2.9}Cr_{0.7}Fe_{0.36}$  (рис. 3.29), которые имеют одинаковые межплоскостные расстояния. На микроэлектроннограмме (рис. 3.29, б) видны рефлексы меньшей интенсивности (указаны тонкой стрелкой). Эти рефлексы соответствуют фазе FeCr. Важно отметить, формирование наноразмерных частиц, (1-3 нм) округлой формы, расположенных на дислокациях (рис. 3.29, б-г).

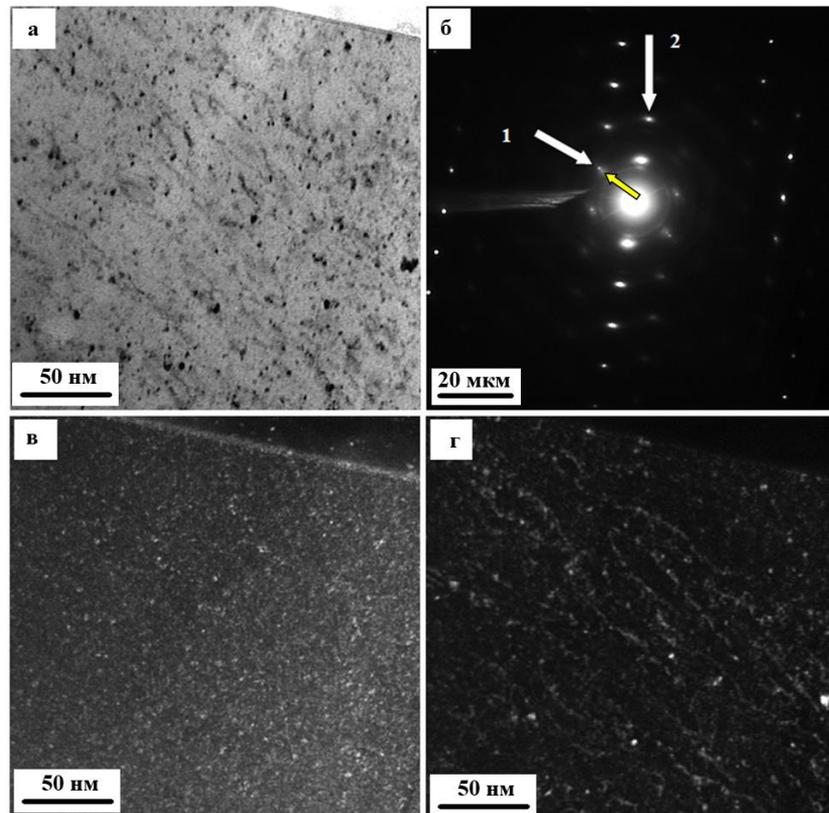


Рисунок 3.29 – ПЭМ изображение поверхности ВЭС, после ЭПО ( $E_s = 30 \text{ Дж/см}^2$ ); а – светлопольное изображение; б - микроэлектроннограмма, в-г – темнопольные изображения, в рефлексах  $[200]Ni_{2.9}Cr_{0.7}Fe_{0.36} + [200]FeNi + [331]FeCr$  (в) и  $[222]Ni_{2.9}Cr_{0.7}Fe_{0.36} + [222]FeNi + [831]FeCr$  (г).

Таким образом, исследуемый сплав, облученный импульсным электронным пучком содержит наноразмерные включения второй фазы ( $\text{Ni}_{2,9}\text{Cr}_{0,7}\text{Fe}_{0,36}$ ;  $\text{FeNi}$  и  $\text{FeCr}$ ).

Облучение импульсным электронным пучком ВЭС приводит к изменению механических и трибологических свойств. Из табл. 3.6 видно, что износостойкость при  $E_S = 15 \text{ Дж/см}^2$  увеличилась более чем в 4 раза.

Таблица 3.6 – Трибологические свойства ВЭС после ЭПО

$E_S$ , Дж/см <sup>2</sup> , Дж/см <sup>2</sup>	Параметр износа, $10^{-4} \cdot \text{мм}^3/(\text{Н} \cdot \text{м})$	Коэффициент трения
Исходный (необлученный)	2,9	0,619
10	1,4	0,668
15	0,69	0,70
20	2,4	0,668
25	2,8	0,585
30	2,1	0,613

Коэффициент трения достиг максимален при  $E_S = 15 \text{ Дж/см}^2$  и минимален при  $E_S = 25 \text{ Дж/см}^2$ .

Микротвердость поверхностного слоя, облученного высокоэнтропийного сплава снижением в 1,6 раза (от 3,1 ГПа перед обработкой и до 1,8 ГПа после облучения) (таблица 3.7).

Таблица 3.7 – Изменение механических свойств при ЭПО

$E_S$ , Дж/см <sup>2</sup>	$\sigma_{0,2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\epsilon$ , %	Микротвердость, ГПа
0	279	499	63	3,1
10	284	442	53	2,7
15	298	341	33	1,7
20	355	472	53	1,8
25	285	320	45	1,7
30	240	312	35	1,8

Исследование нанотвердости показало, ее коррелированное изменение с износостойкостью.

Механические испытания на растяжение Co-Cr-Fe-Ni-Mn после ЭПО (рисунок 3.30, таблица 3.7) выявили снижение прочности и пластичности материала (рисунок 3.30, таблица 3.7).

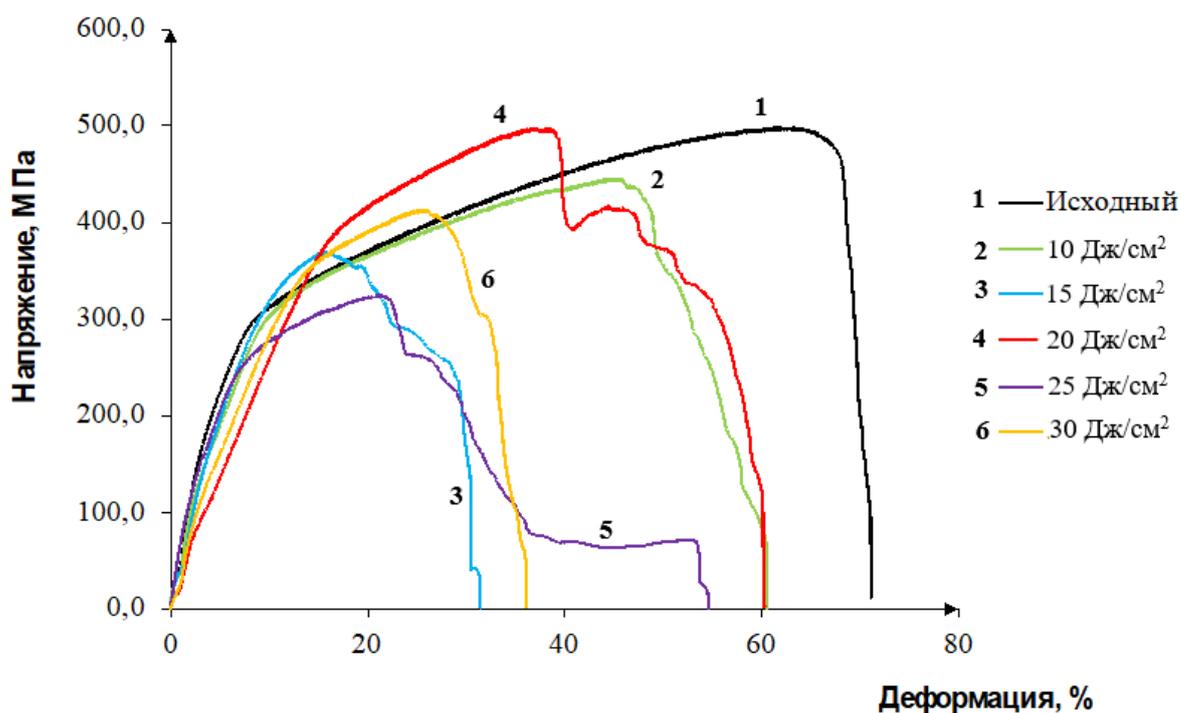


Рисунок 3.30 – Диаграммы растяжения ВЭС после ЭПО

Из рис.3.31 видно, что временное сопротивление разрушению и относительная деформация снижаются немонотонным образом. Предельные значения прочности и пластичности облученных образцов изменяются коррелированным образом соответственно результатам, приведенным на рисунке 3.32.

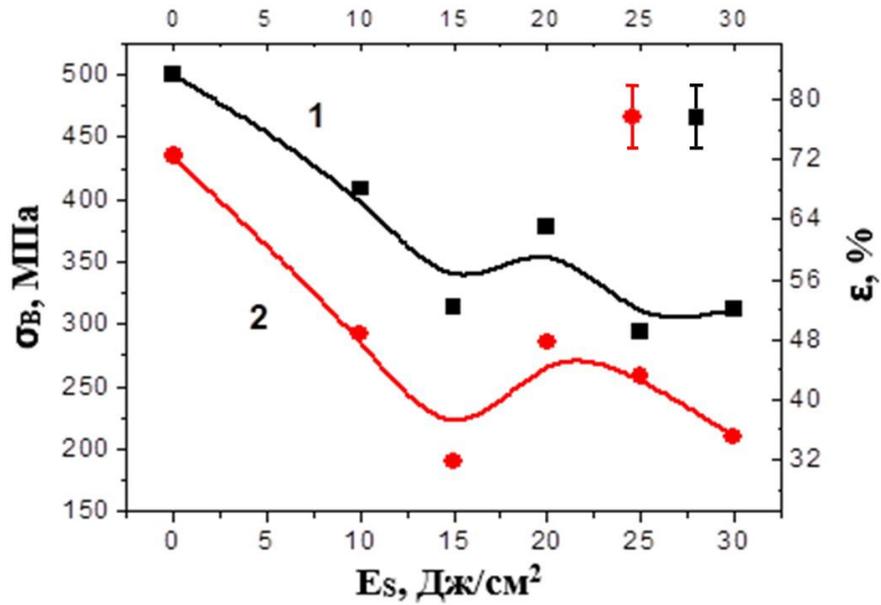


Рисунок 3.31 – Зависимость временного сопротивления  $\sigma_B$  (кривая 1) и относительного удлинения  $\epsilon$  (кривая 2) при одноосном растяжении высокоэнтропийного сплава от  $E_S$

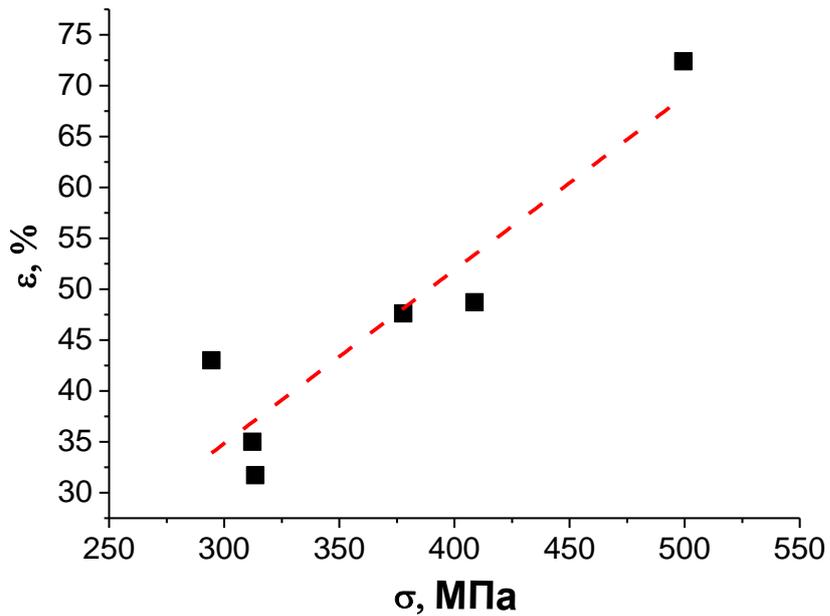


Рисунок 3.32 – Корреляционный график, связывающий предельные значения прочности и пластичности образцов ВЭС, разрушенных в результате одноосного растяжения плоских образцов, предварительно облученных импульсным электронным пучком

После ЭПО исследования поверхности разрушения выявили в основном вязкий характер разрушения (рисунок 3.33). Однако было отмечено образование полосовой (пластинчатой) структуры (рис. 3.34). Такая структура располагается под углом 90 или 45 градусов к поверхности образца [138-142].

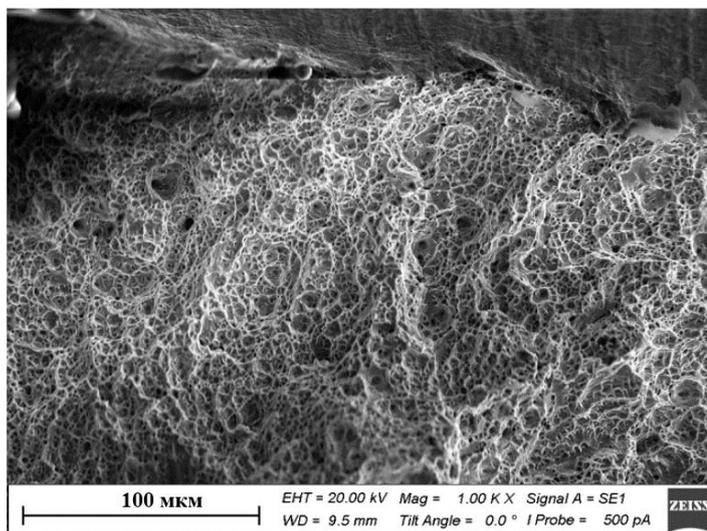


Рисунок 3.33 – ПЭМ изображение вязкого характера разрушения ВЭС ( $E_s = 10$  Дж/см<sup>2</sup>)

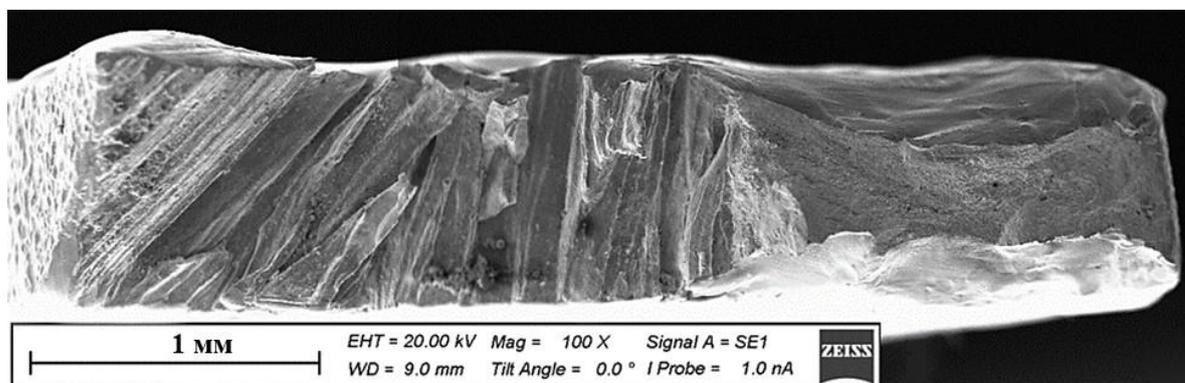


Рисунок 3.34 – ПЭМ изображение пластинчатой структуры ВЭС ( $E_s = 30$  Дж/см<sup>2</sup>)

В самой полосовой структуре разрушение также протекает по вязкому механизму (рисунок 3.35, а). Размер ямок отрыва при этом более чем в 10 раз меньше чем в основном материале (рисунок 3.35 (б)).

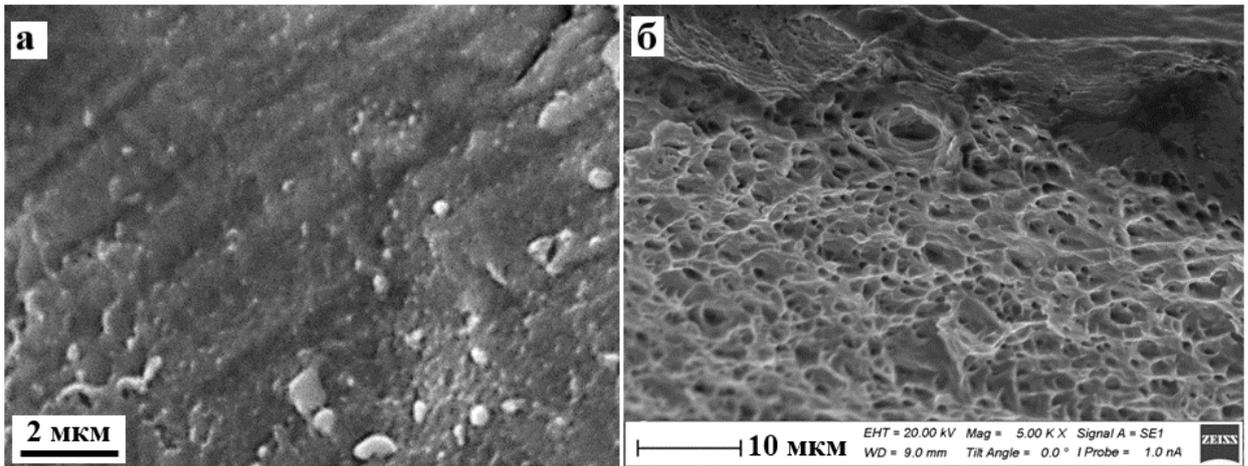


Рисунок 3.35 ПЭМ изображение полосы разрушения ВЭС (а), б – основной материал ( $E_s = 30 \text{ Дж/см}^2$ )

При  $E_s = 10 \text{ Дж/см}^2$  объемная доля полосовой структуры  $\approx 25\%$  площади излома, а при  $E_s = 30 \text{ Дж/см}^2 \approx 65\%$ , то есть отмечается ее значительный рост с увеличением  $E_s$ . Формирование и изменение полосовой структуры при ЭПО могут явиться одной из причин снижения механических свойств (рисунок 3.31). Электронно-пучковая обработка приводит к расплавлению поверхностного слоя, толщиной от 0,8 мкм до 5 мкм при изменении  $E_s$  от 10 до 30 Дж/см<sup>2</sup> (рисунок 3.36, а, рисунок 3.37) [138-142].

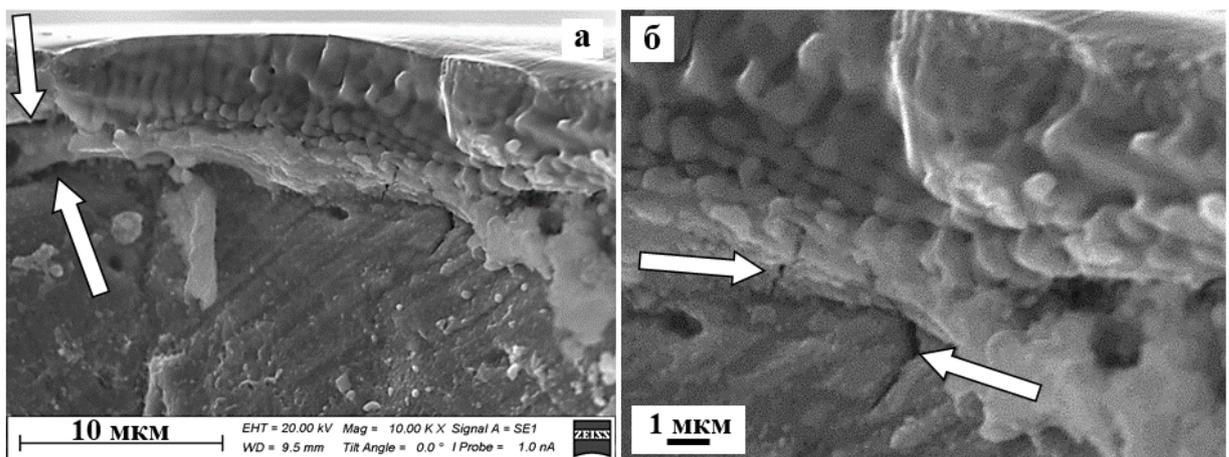


Рисунок 3.36 – СЭМ изображение поверхности разрушения при  $E_s = 30 \text{ Дж/см}^2$  и выявленная при исследовании поверхности разрушения (стрелками отмечены микропоры)

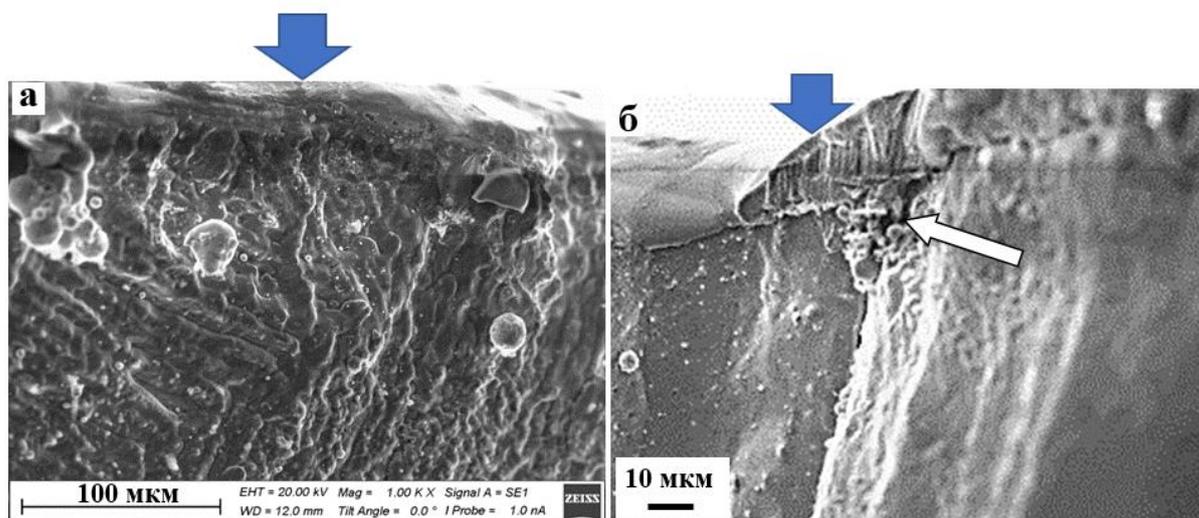


Рисунок 3.37 – СЭМ изображение поверхности разрушения при  $E_S = 20 \text{ Дж/см}^2$  (а) и  $E_S = 25 \text{ Дж/см}^2$  (б) (стрелкой отмечена микротрещина)

Из рис. 3.36 видно двухслойное строение модифицированного слоя. На границе раздела слоев присутствуют микропоры и микротрещины (рисунок 3.36, б, рисунок 3.37, б), что может явиться еще одной из возможных причин снижения механических свойств ВЭС при ЭПО.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе применена технология (WAAM) при получении образцов ВЭС на подложке из нержавеющей стали. Выявлена дендритная структура с размером дендритов  $7,7 \pm 0,4 \text{ мкм}$ . Полученный слиток является ГЦК однофазным материалом (параметр кристаллической решетки  $a = 0,35582 \text{ нм}$ ). В исследуемом ВЭС выявлены наноразмерные включения элементного состава CoCr.

Выполнены механические и трибологические испытания образцов ВЭС. При сжатии условный предел текучести сплава 279 МПа, предел прочности 1689 МПа, деформация при сжатии – 54 %. Испытания на одноосное растяжение образцов показали, что предельная пластичность превышает 75 %, прочность при разрыве превышает 500 МПа. Среднее значение микротвердости 178  $\text{HV}_{0,1}$ . При испытаниях на сухое трение (комнатная температура) коэффициент износа ВЭС составляет  $2,9 \times 10^{-4} \text{ мм}^3/\text{Н}\cdot\text{м}$ , коэффициент трения 0,62. Сравнение механических

свойств, полученных в настоящей работе с результатами испытаний ВЭС, полученных по другим технологиям свидетельствует об их сопоставимости.

Электронно-пучковая обработка приводит к высокоскоростному плавлению и кристаллизации структуры поверхностного слоя толщиной до 5 мкм с размером зерен 35-120 мкм.

В объеме зерен выявляется структура высокоскоростной ячеистой кристаллизации, размер ячеек которой увеличивается от 310 нм до 800 нм ( $E_S = 15-30$  Дж/см<sup>2</sup>). Выявлен распад твердого раствора с образованием наноразмерных частиц состава FeCr. Выявленные преобразования структуры и фазового состава при ЭПО привели к снижению механических свойств. Показано, что ЭПО с плотностью энергии 15 Дж/см<sup>2</sup> приводит к увеличению износостойкости в 4,5 раза относительно исходного состояния.

Фрактографический анализ поверхности разрушения после ЭПО выявил формирование двухслойного строения объема поверхности. На поверхности микропоры и микротрещины не образуются, они выявляются на границе раздела слоев. Высказано предположение, что выявленная дефектная структура возникает в результате термического характера ЭПО. Такая дефектная структура также будет способствовать снижению механических свойств ВЭС при ЭПО.

## ГЛАВА 4. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВЭС НАПЛАВЛЕННОГО НА СПЛАВ 5083 ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ

### 4.1. Структура, фазовый состав и свойства ВЭС Кантора Co-Cr-Fe-Ni-Mn.

#### Покрытие ВЭС Кантора Co-Cr-Fe-Ni-Mn

Диапазоны изменения микротвердости системы «покрытие/подложка» 2,5-3,5 ГПа. На расстоянии свыше 6000 мкм микротвердость равна 1,0-1,1 ГПа. При приближении к переходному слою (зона контакта) HV достигает значения 9,9-10,0 ГПа [138]. Из рисунка 4.1 видна толщина упрочненного слоя – 300мкм.

Из технологии WAAM вытекает, что при создании ВЭС на поверхности сплава 5083 возможно протекание диффузионных процессов на границе раздела ВЭС подложка сопровождающееся взаимным легированием контактирующих материалов. В зоне контакта покрытие-подложка обнаружена структура пластинчатого типа, обеспечивающая высокие значения микротвердости (рис.4.1).

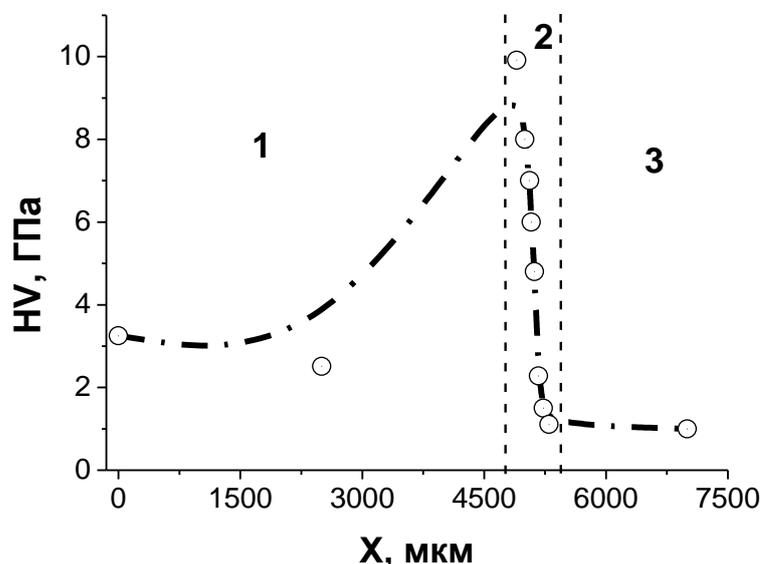


Рисунок 4.1 – Характер поведения микротвердости в зоне контакта «покрытие/подложка» (1 – покрытие; 2 – переходный слой; 3 – подложка)

Высокие значения микротвердости (рис.4.1) в зоне контакта, очевидно обусловлены структурно-фазовыми преобразованиями материала. Зона контакта (рис.4.2) заметно отличается от структуры и покрытия и подложки.

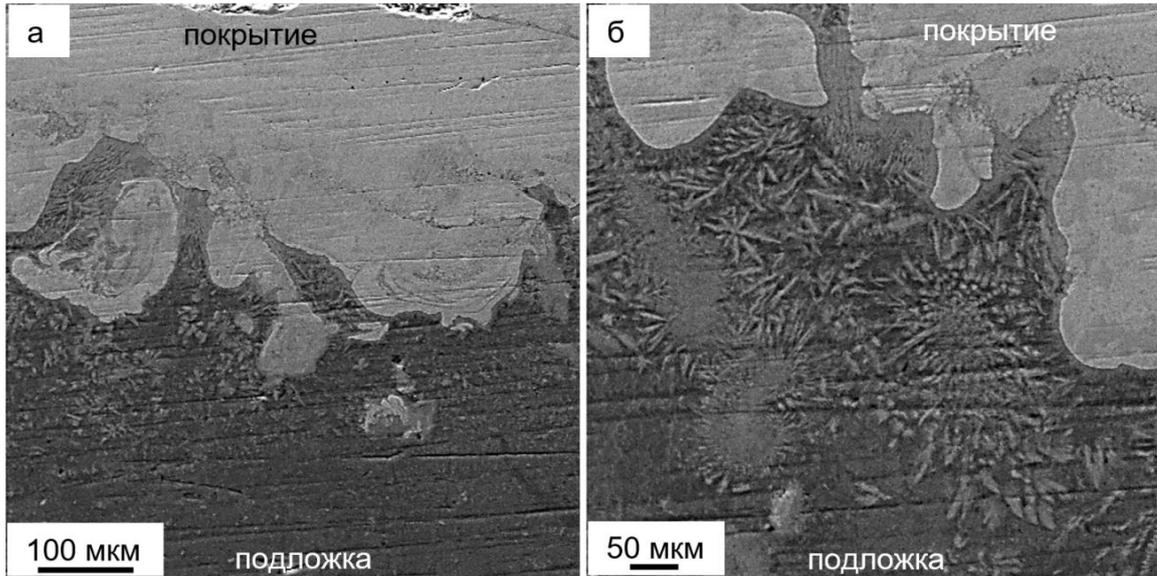


Рисунок 4.2 – СЭМ изображения зоны контакта «покрытие/подложка»

Анализ результатов элементного состава покрытия (табл. 4.1), выявленного микрорентгеноспектральным анализом свидетельствует о диффузии алюминия из подложки в покрытие, а также хорошей химической однородности покрытия.

Таблица 4.1 – Элементный состав покрытия

Область анализа	Химический состав, ат.%					
	Ni	Cr	Fe	Mn	Co	Al
Верх покрытия	14,7	13,2	32,0	3,3	25,9	10,9
Середина покрытия	14,6	13,1	32,7	3,3	26,7	9,6

Из рис. 4.3 и таблице 4.2, ясно следует легирование подложки элементами покрытия [143-145].

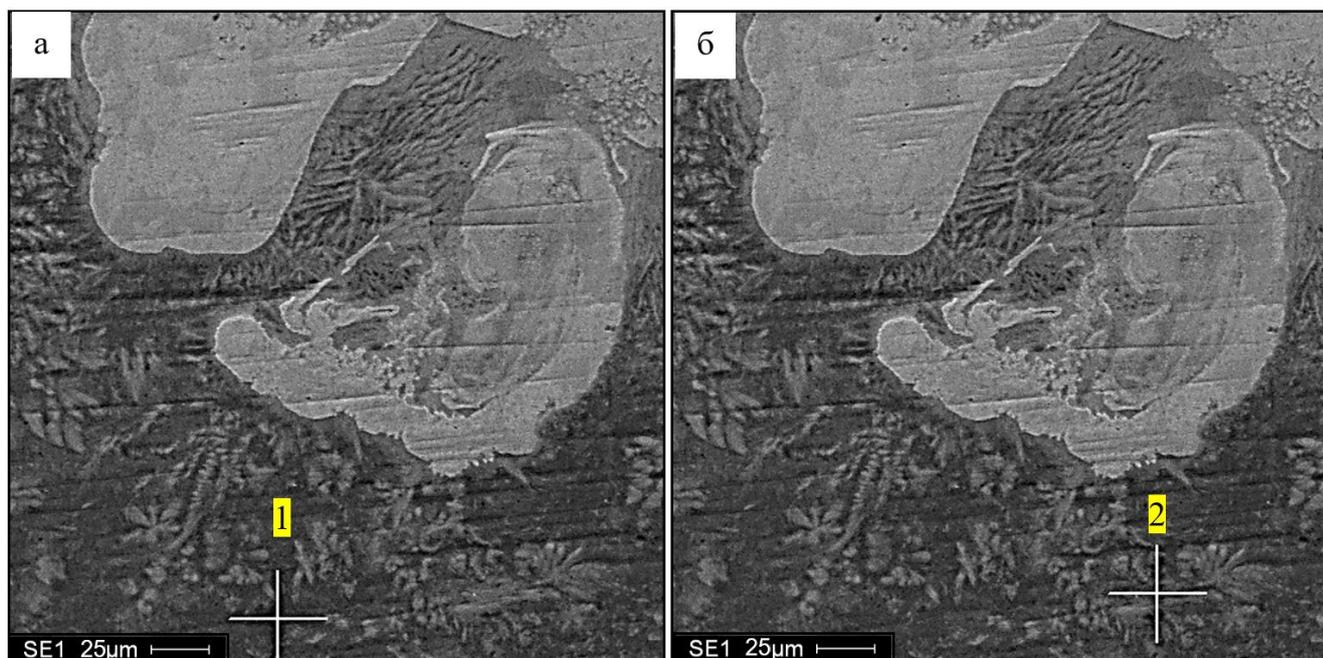


Рисунок 4.3 – Пластинчатая структура кристаллизации переходного слоя, сканирующая электронная микроскопия, («+» обозначены участки анализа элементного состава)

Таблица 4.2 – Элементный состав зоны контакта, указанных на рисунке 4.3 значком «+».

Область анализа	Химический состав, ат.%						
	Mg	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Co
1	4.7	92.3	0.6	0.6	0.6	0.5	0.7
2	3.1	80.5	2.1	1.5	6.2	2.2	4.4

Представленные на рисунке 4.3 ПЭМ изображения зоны контакта покрытия и подложки позволили проанализировать фазовый состав и дефектную структуру. Включения пластинчатой формы (рис. 4.4 – 4.5) выявлены в области, прилегающей к подложке.

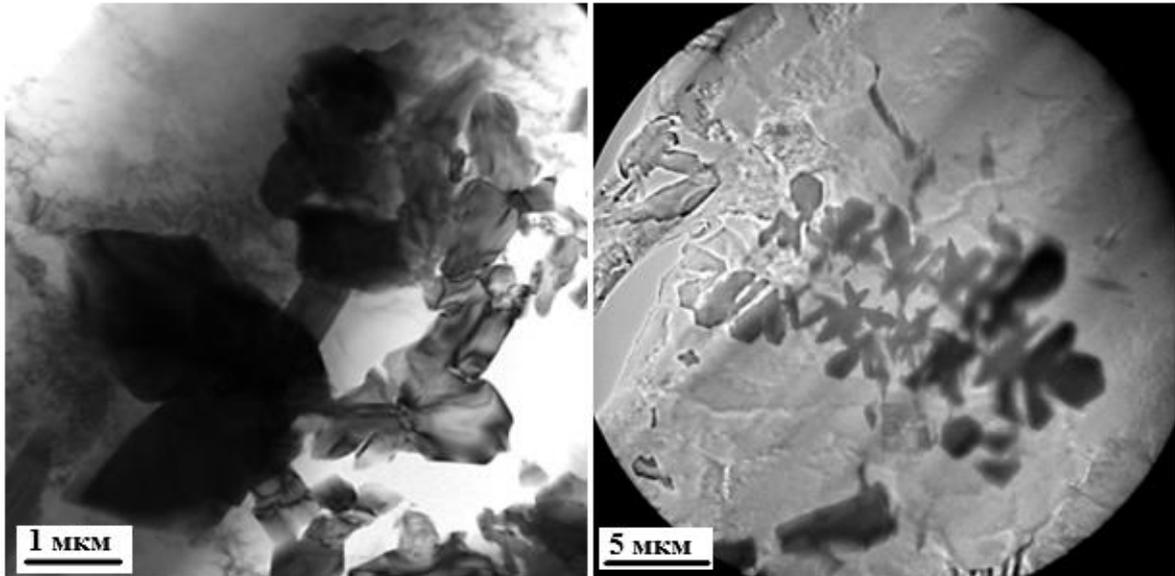


Рисунок 4.4 – ПЭМ изображение включений пластинчатой формы

3,2Mg-93,2Al-0,4Cr-0,6Mn-1,3Fe-1,1Co-0,2Ni (ат. %) выявлены в этой области. Включение пластинчатой формы расположенное в структуре сплава на основе алюминия обогащено атомами Cr, Fe, Mn, Co, т.е. атомами, формирующими покрытие (ВЭС) (рис. 4.6)

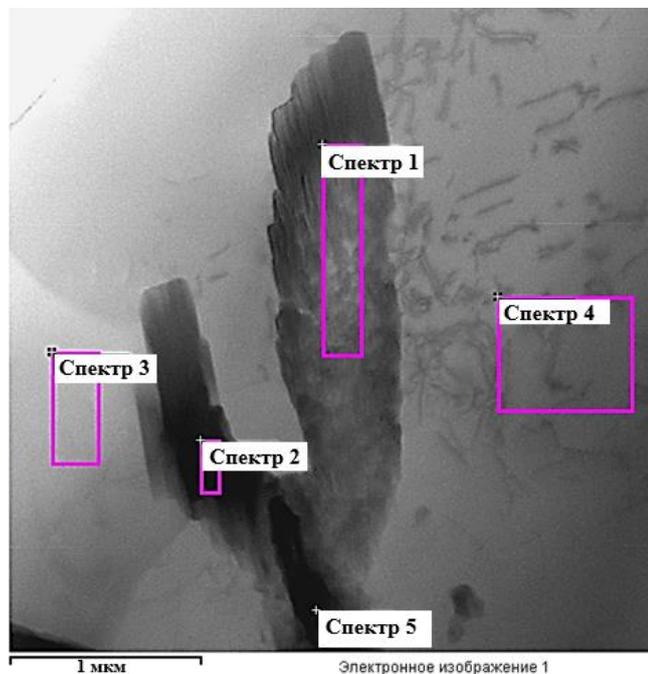


Рисунок 4.5 – ПЭМ изображения включения пластинчатой формы (1-5 – области анализа состава)

В таблице 4.3 приведен элементный состав включения пластинчатой формы, обогащенного атомами ВЭС (спектры 1, 2, 5). В спектрах 3, 4 элементы ВЭС в сплаве 5083 не обнаружены.

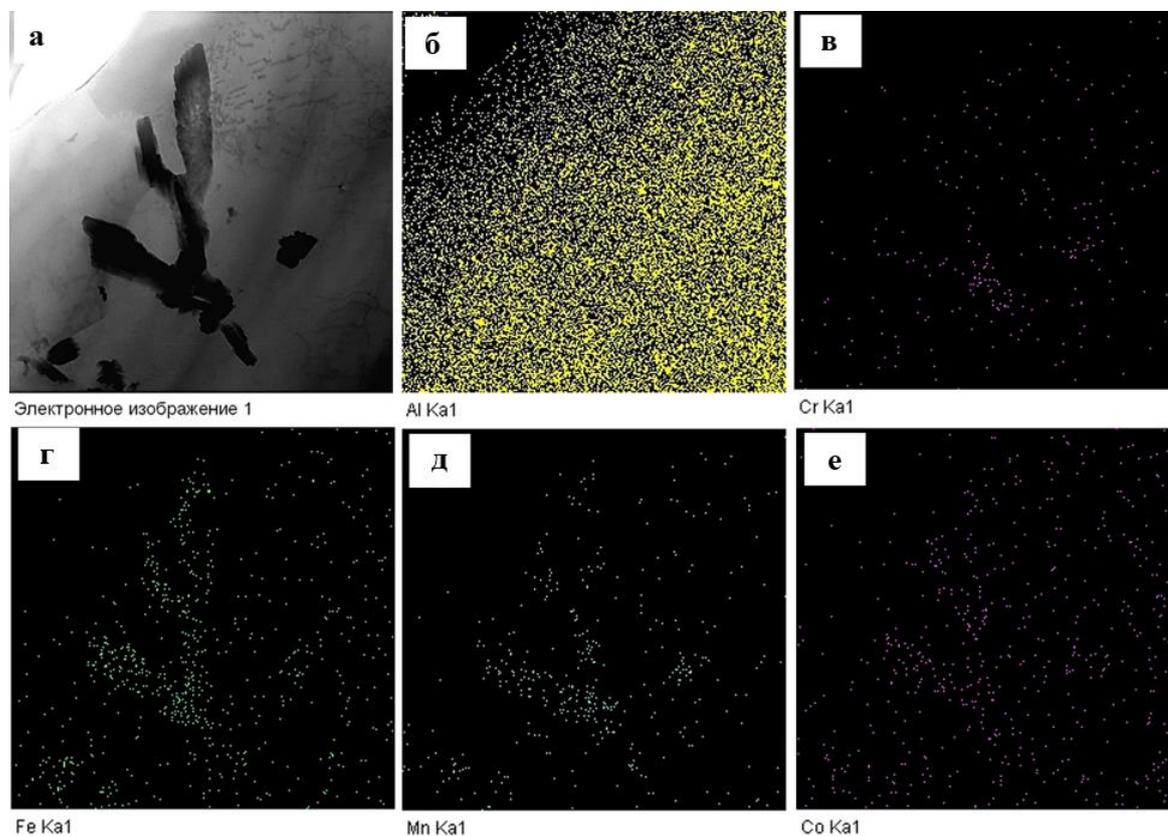


Рисунок 4.6 – Электронно-микроскопическое изображение структуры зоны контакта (а), б-е –изображение участка (а) в характеристическом рентгеновском излучении атомов Al, Cr, Fe, Mn, Co соответственно

Таблица 4.3 – Элементный состав участков зоны контакта, указанных на рисунке 4.5

Спектр	Mg, ат.%	Al, ат.%	Cr, ат.%	Mn, ат.%	Fe, ат.%	Co, ат.%	Ni, ат.%
Спектр 1	4,48	88,56	0,43	1,26	2,92	1,57	0,77
Спектр 2	0,08	81,25	1,31	3,62	8,84	3,51	1,40
Спектр 3	5,93	94,07					
Спектр 4	3,10	96,90					
Спектр 5	0,95	81,24	1,26	3,59	8,27	3,47	1,22

Традиционный темнопольный ПЭМ анализ и индицирование микроэлектроннограмм (рисунок 4.7) показали что данное включение является алюминидом железа состава  $Al_{13}Fe_4$ .

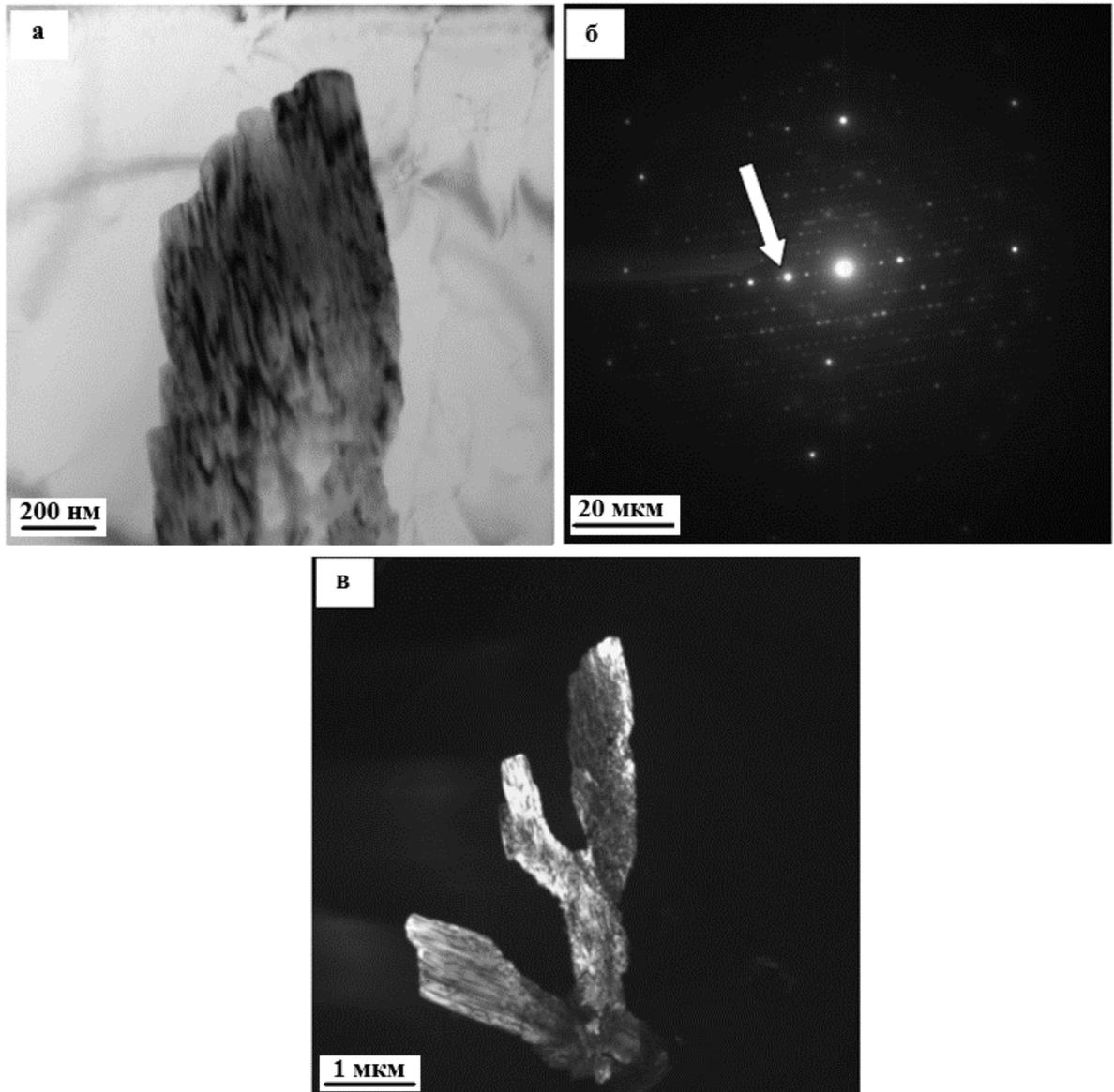


Рисунок 4.7 – ПЭМ изображение включения. Светлопольное (а) и темнопольное изображение включения (в), б – микроэлектроннограмма с рефлексом  $[600]Al_{13}Fe_4$ ; (указан стрелкой)

В зоне контакта наблюдаются кристаллиты (размер 0,5 мкм до 1,1 мкм) (рисунок 4.8, а). Внутри зерен выявлены хаотически распределенные дислокации. Отмечена начальная стадия образования ячеистой субструктуры (рисунок 4.8, б). Величина скалярной плотности дислокаций  $(0,8-1,0) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$  [144-148].

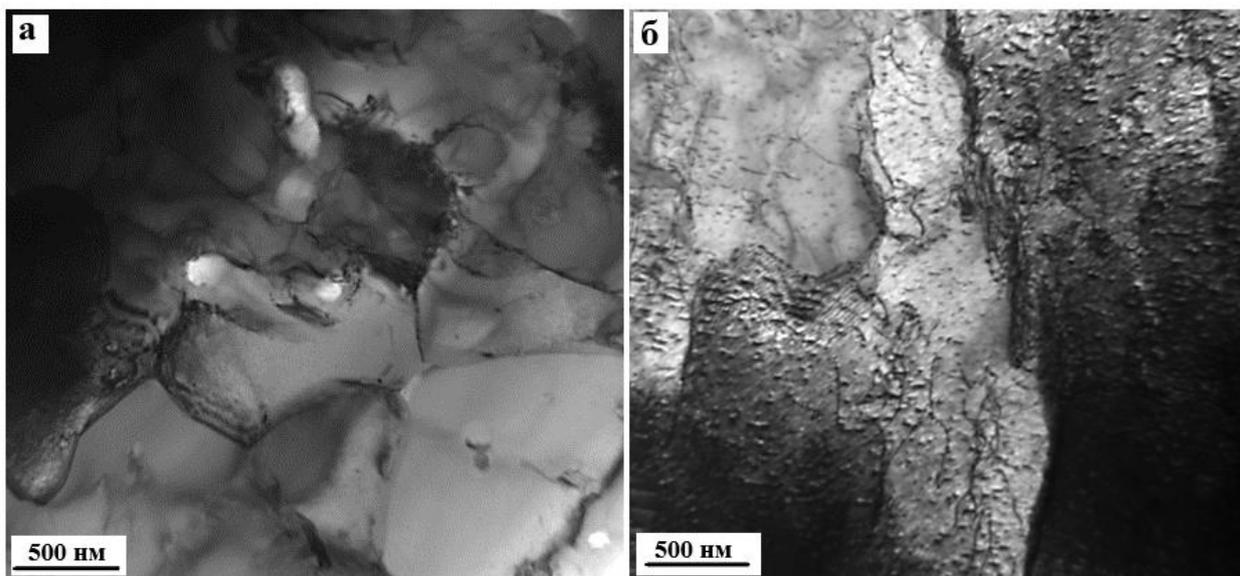
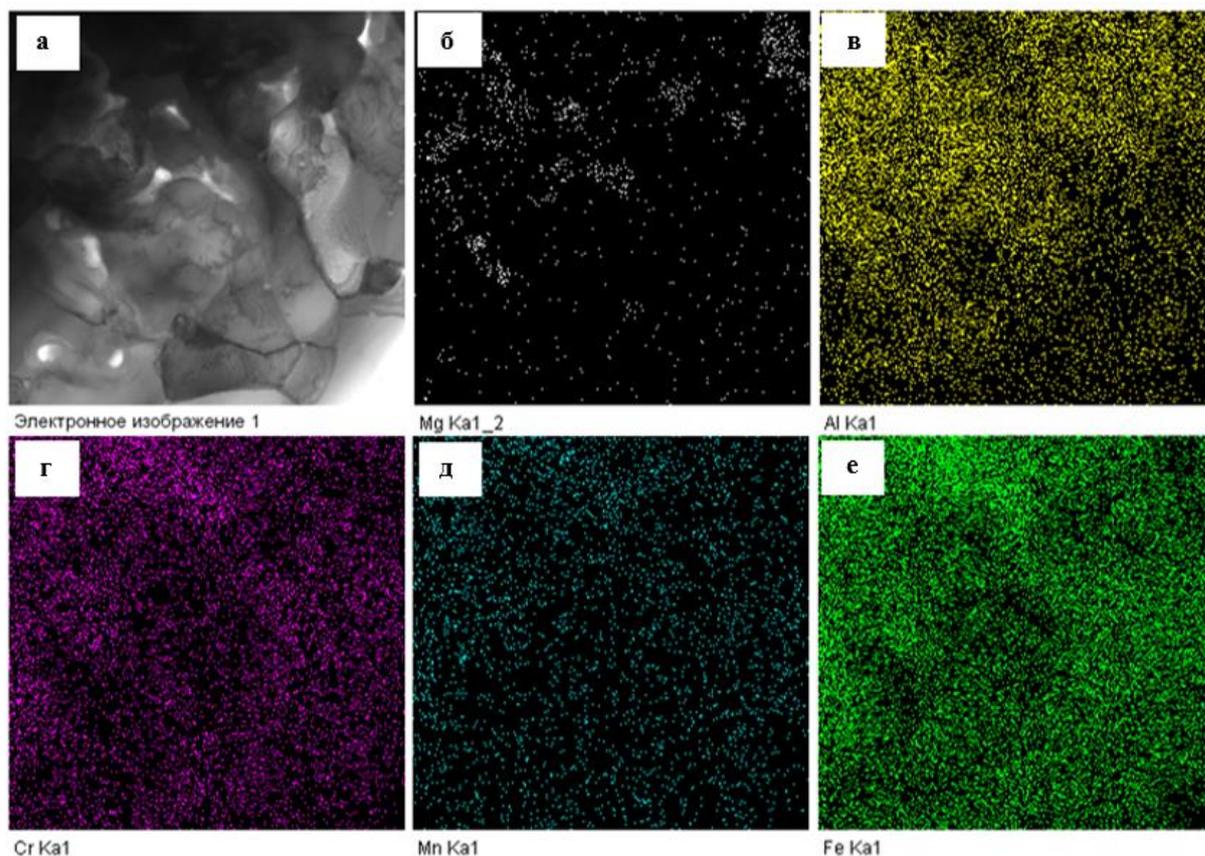


Рисунок 4.8 – Дислокационная структура ВЭС в зоне контакта покрытия и подложки

Результаты картирования свидетельствуют о неоднородном распределении химических элементов (рисунок 4.9). Элементный состав: 1,9Mg, 28,4Al, 10,6Cr, 2,3Mn, 24,1Fe, 19,5Co, 13,3Ni (ат.%) зоны контакта (рисунок 4.9, а) соответствует составу ВЭС, легированному алюминием и магнием (рисунок 4.9, б).



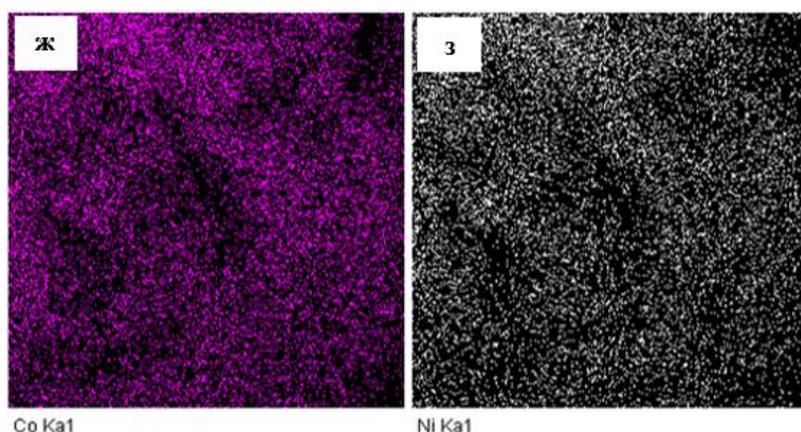


Рисунок 4.9 – ПЭМ изображение зоны контакта (а), б-з –изображение (а) в характеристическом рентгеновском излучении Mg, Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni соответственно

В объеме зерен и субзерен, а также на их границах выявляются частицы второй фазы (рисунок 4.10). Анализ микроэлектронограммы (рисунок 4.10, б) объема зерен и субзерен, и их границ позволил считать, что данные частицы являются фазой  $Al_3Ni$ . Размеры в объеме зерен – (15-17) нм, на границах зерен – (30-35) нм (рисунок 4.10, в).

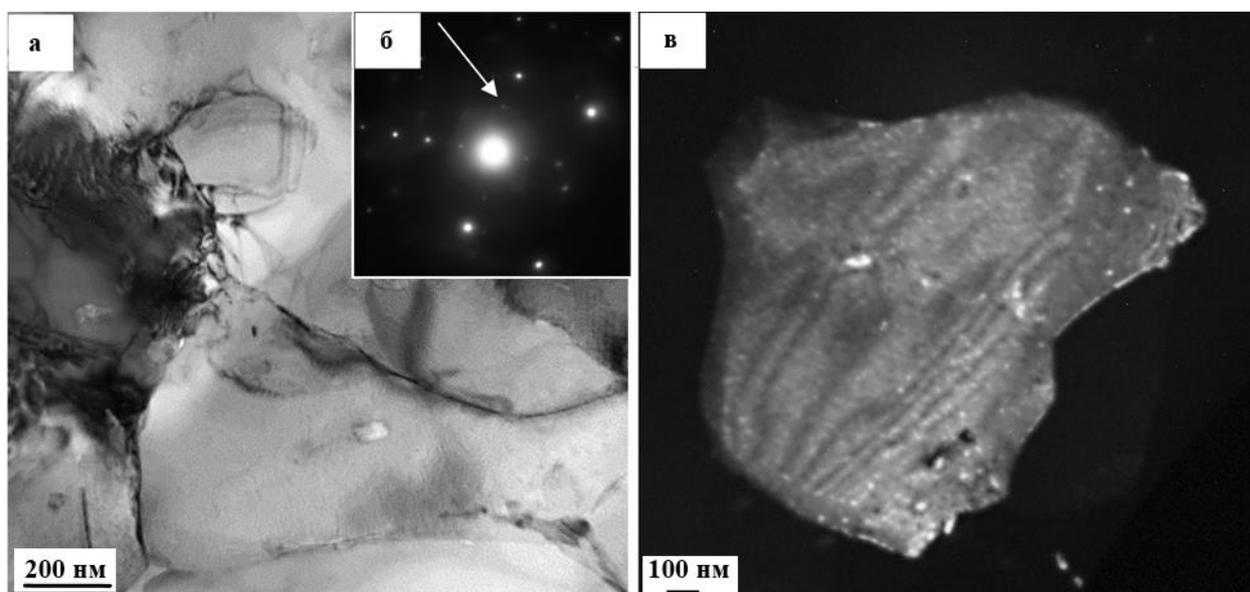


Рисунок 4.10 – ПЭМ светлопольное (а) и темнопольное изображение включения (в), б – микроэлектронограмма с рефлексом  $[131]Al_3Ni$ ; (указан стрелкой)

Немонотонный характер изменения микротвердости в зоне контакта «покрытие-подложка» позволяет предположить, что: (1) формирование алюминидов железа пластинчатой морфологии может быть ответственно за упрочнение подложки; (2) сформированная зеренно-субзеренная структура субмикронных размеров с наноразмерными частицами второй фазы упрочняет ВЭС; (3) взаимное легирование подложки и покрытия приводит к твердорастворному упрочнению зоны контакта; (4) различие теплофизических характеристик контактирующих материалов [143-148] может привести к образованию внутренних дальнедействующих полей напряжений.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом проволочно-дугового аддитивного производства WAAM образовано покрытие ВЭС Co-Cr-Fe-Ni-Mn на подложке (сплав 5083). Установлено существенное увеличение микротвердости материала в зоне контакта покрытия с подложкой. Отмечено взаимное легирование покрытия и подложки, и образование структуры пластинчатого типа, обогащенной атомами ВЭС Co-Cr-Fe-Ni-Mn. Зеренно-субзеренная структура наплавки в зоне контакта имеет субмикроструктурные размеры 0,5-1,1 мкм. В объеме зерен и субзерен, и на их границах выявлены частицы второй фазы. Выявлены и обсуждены физические механизмы аномального изменения микротвердости материала в зоне контакта покрытия с подложкой.

### **4.2. Структура зоны контакта подложки (сплав 5083) и наплавки (ВЭС – Co-Cr-Fe-Ni-Mn), после электронно-пучковой обработки**

Из поперечного сечения зоны контакта-покрытие (рисунок 4.11) можно заключить, что в слое толщиной  $\approx 700$  мкм присутствуют микротрещины. Границы контактного слоя – извилистые, что говорит о хорошем сплавлении подложки и покрытия.

Об этом свидетельствуют данные таблицы на рис. 4.12. Методами микрорентгеноспектрального анализа выявлена взаимная диффузия атомов подложки и покрытия. Приконтактный слой покрытия легирован Al (рисунок 4.41, а, б, область анализа А), а приконтактный слой подложки – элементами ВЭС (рисунок 4.12, в, г, область анализа Б). Так как Al имеет низкую температуру плавления алюминия по сравнению с ВЭС, то он сильнее легирует покрытие. На рисунке 4.12, б представлено монотонное изменение элементного состава зоны контакта, что говорит об отсутствии вихревых потоков при наплавке и последующей ЭПО.

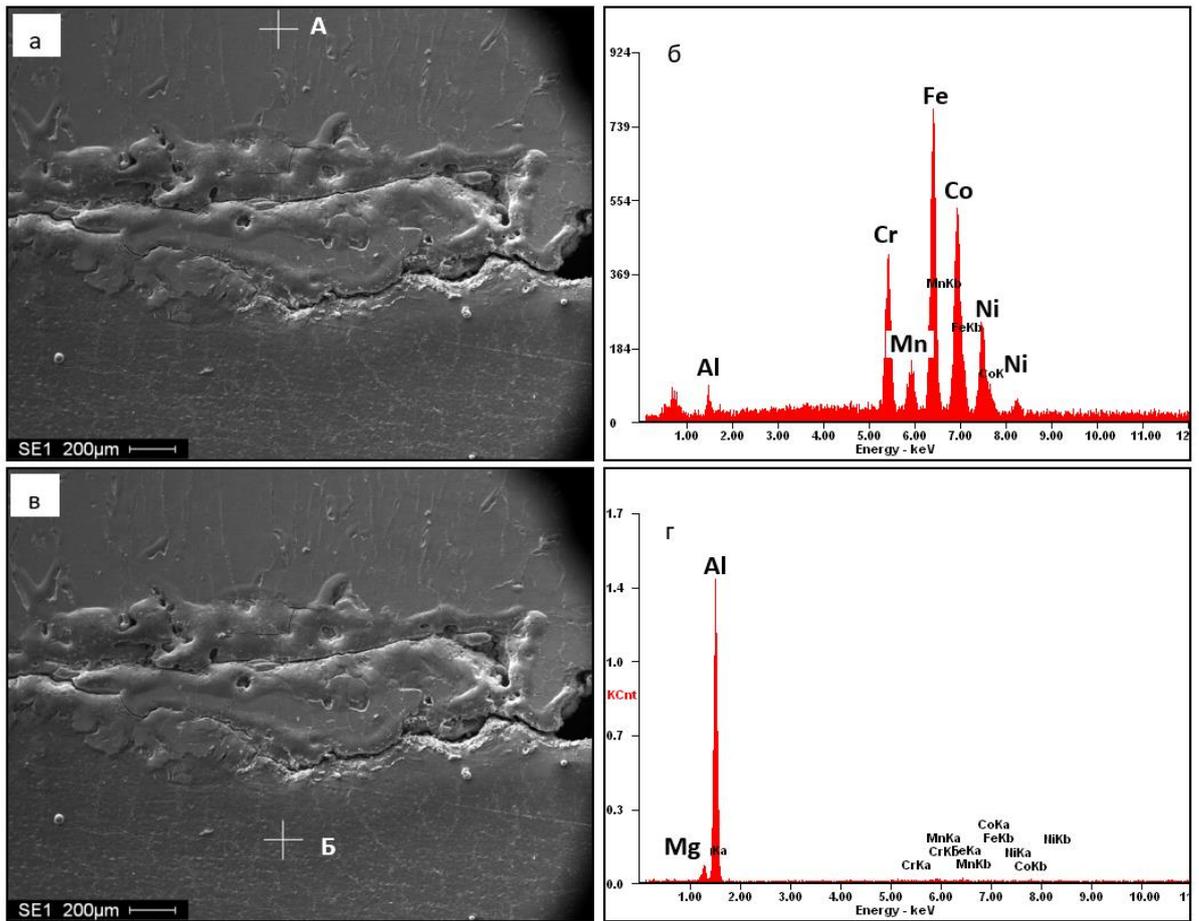


Рисунок 4.11 – Структура сечения зоны контакта наплавки и подложки (а, в) после ЭПО; б, г – энергетические спектры, полученные с областей А и Б.

Таблица 4.4 – Элементный состав покрытия в области «А» и подложки в области «Б»

Элемент, ат. %	Mg	Al	Ni	Mn	Co	Fe	Cr
Область А	0.0	12.3	14.6	2.7	25.3	32.5	12.6
Область Б	5.7	92.4	0.3	0.5	0.3	0.5	0.3

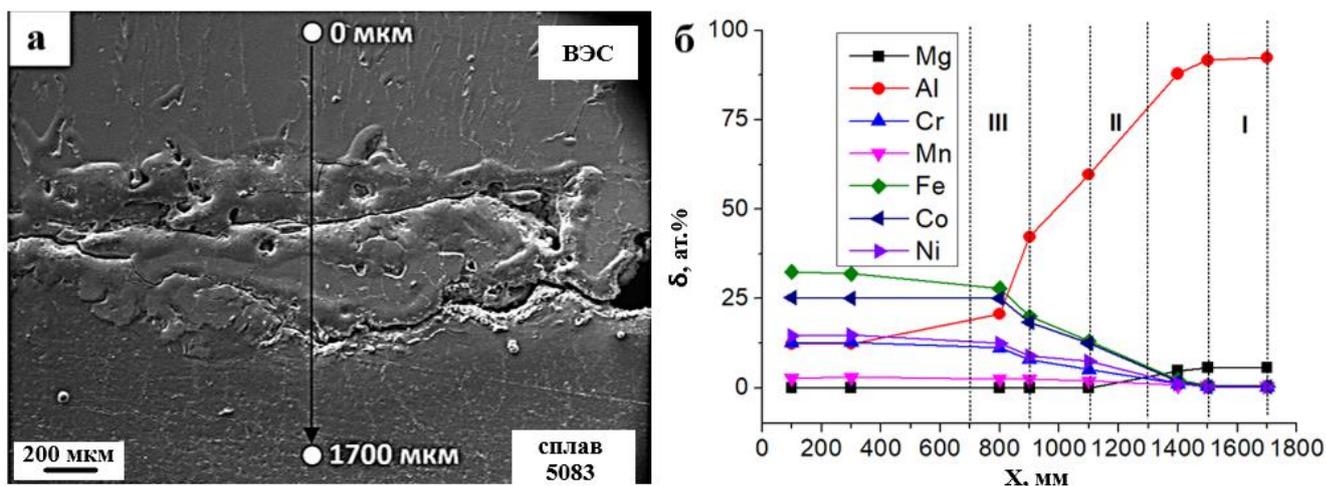


Рисунок 4.12 – Изменение элементного состава зоны контакта покрытия и подложки (а) вдоль линии (0-1700). I, II, III – слои анализа, структуры и фазового состава

ЭПО зоны контакта покрытия и подложки и взаимное легирование приведут (рис. 4.12, б.) к существенному изменению фазового состава зоны контакта [143-148].

Структура слоя I сформирована ячейками высокоскоростной кристаллизации (рисунок 4.13, а), которая вырождается в слоистую (рисунок 4.13, б). Основу ячеек составляет твердый раствор Mg в Al (табл. 4.5), границы которых обогащены атомами ВЭС, Mg и Al.

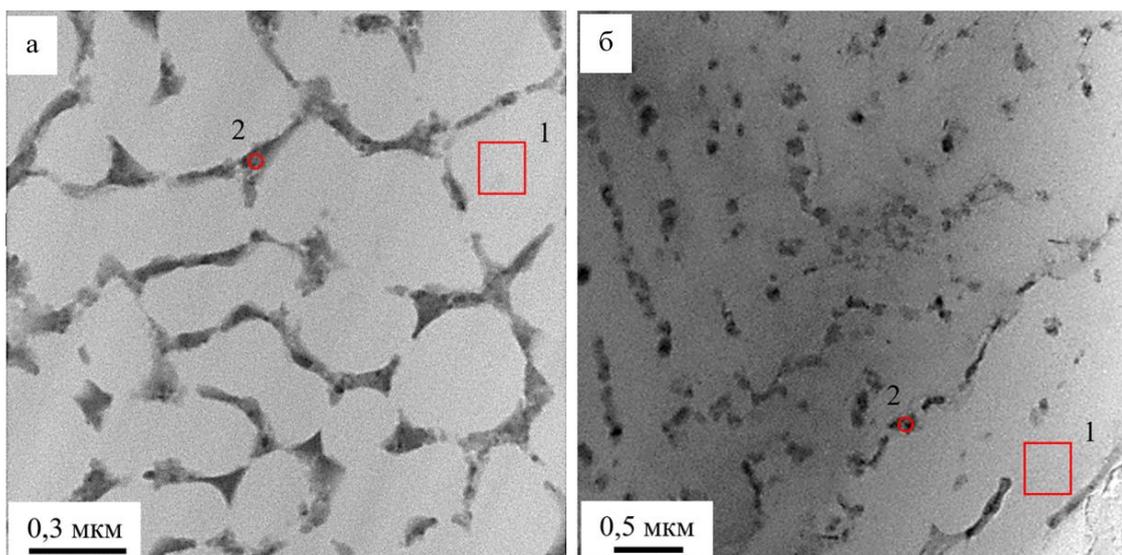


Рисунок 4.13 – Структура слоя I после ЭПО (цифры 1 и 2 – области анализа элементного состава сплава)

Таблица 4.5 – Элементный состав «наплавка (ВЭС) / (5083) подложка», после ЭПО.

Спектр	Mg	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Область (а)								
1	3.55	96.45	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0.0
2	5.69	83.06	3.95	0.27	0.38	1.44	0.41	4.79
Область (б)								
1	3.00	97.00	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
2	10.73	80.65	2.43	0.29	0.31	1.25	0.33	4.02

Объем ячеек высокоскоростной кристаллизации составляет твердый раствор на основе алюминия (рисунок 4.14, а). Из рисунка 4.14, а, б следует, наличие фазы  $Mg_2Si$  расположенной на границе ячеек .

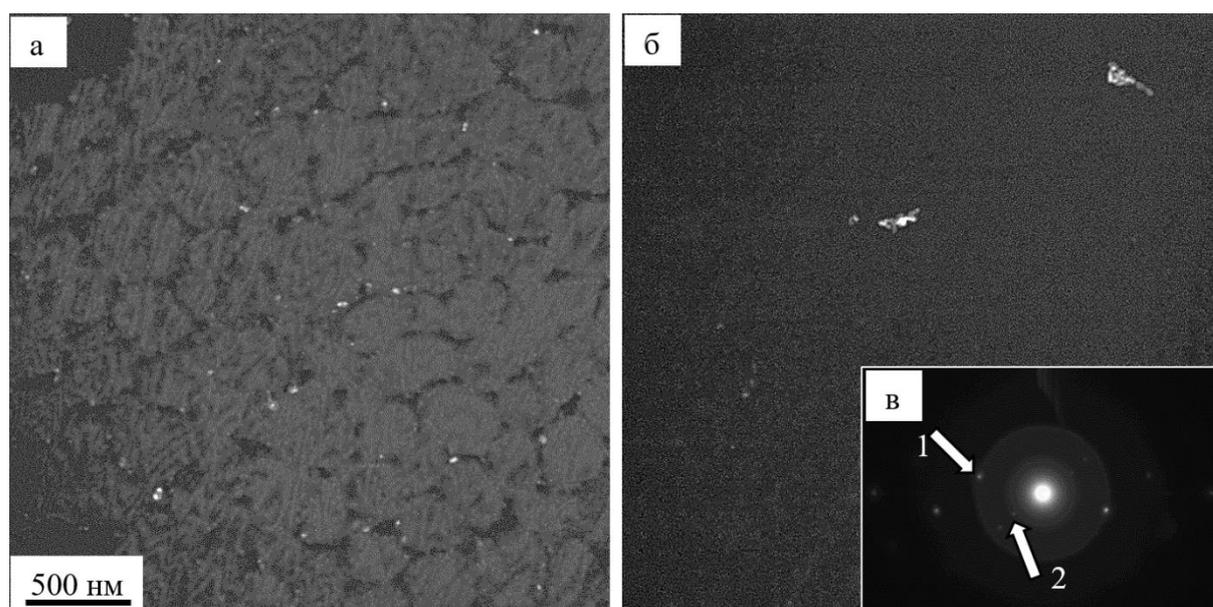


Рисунок 4.14 – Темнопольные изображения (а, б) и микроэлектронограмма (в) (рефлексы обозначены стрелками), полученные с участка фольги, приведенного на рисунке 4.13, а; изображение (а) получено в рефлексах  $[111]Al + [210]Mg_2Si$ ; (б) - в рефлексе  $[110]Mg_2Si$ ; на (в) обозначены рефлексы, в которых получены темные поля 1 – (а); 2 – (б)

При эвтектическом превращении после ЭПО формируется пластинчатая структура (рис. 4.15). Элементный состав данного слоя: алюминий (76,8 ат.%), Mg (4.1 ат.%), Cr (2.2 ат.%), Mn (0.3 ат.%), Fe (4.9 ат.%), Co (1.6 ат.%), Ni (10.1 ат.%).

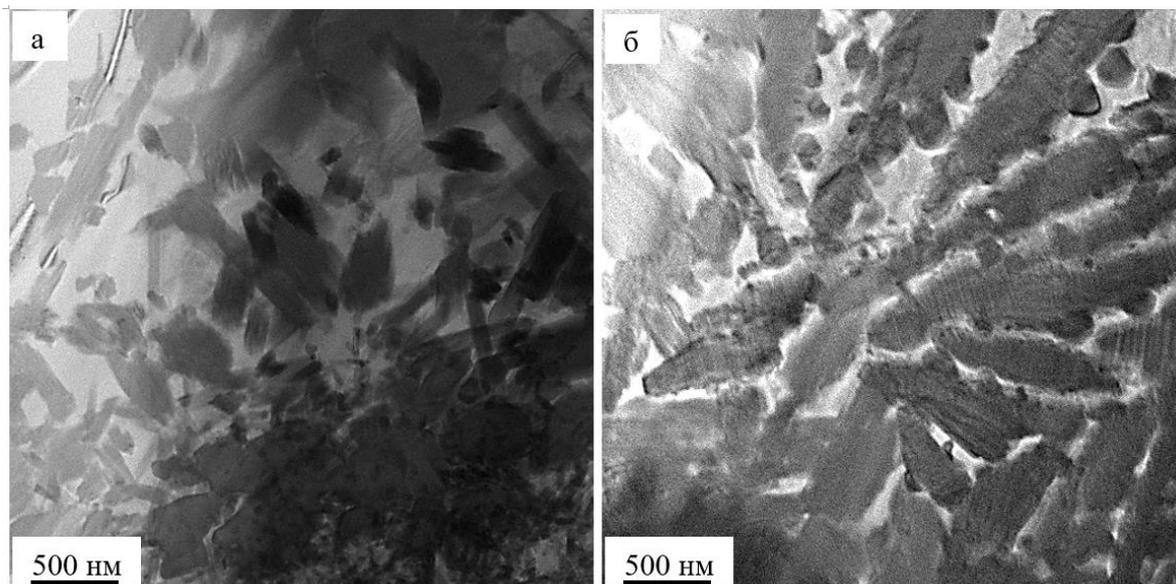


Рисунок 4.15 – Структура слоя II системы «наплавка (ВЭС) / (5083) подложка», облученной импульсным электронным пучком. Изображение получено методами STEM

$\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$  (рисунок 4.16, а), Cr-Ni-Fe и  $\text{Al}_6\text{Fe}$  (рисунок 4.16, б) – фазы пластинчатого слоя, что следует из ПЭМ анализа.

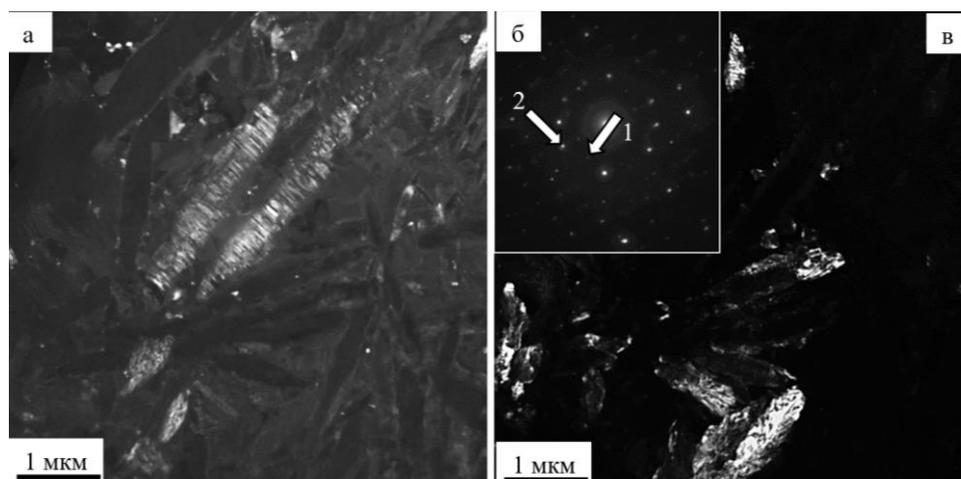


Рисунок 4.16 – Темнопольные изображения (а, в) и микроэлектронограмма (б) стрелками обозначены рефлексы; изображение (а) получено в рефлексе  $[113]\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ ; изображение (б) получено в рефлексах  $[101]\text{Cr-Ni-Fe} + [114]\text{Al}_6\text{Fe}$ ;

Из слоя III, видно, что он сформирован ячейками высокоскоростной кристаллизации (рисунок 4.17) состава  $0.17\text{Mg}-20.3\text{Al}-4.3\text{Cr}-16.7\text{Fe}-9.3\text{Co}-49.2\text{Ni}$ , что соответствует ВЭС, легированному элементами подложки (5083). Прослойки второй фазы, имеют элементный состав  $(41.5\text{Mg}-10.9\text{Al}-9.0\text{Cr}-1.0\text{Mn}-15.2\text{Fe}-4.1\text{Co}-18.4\text{Ni})$  [145-148].

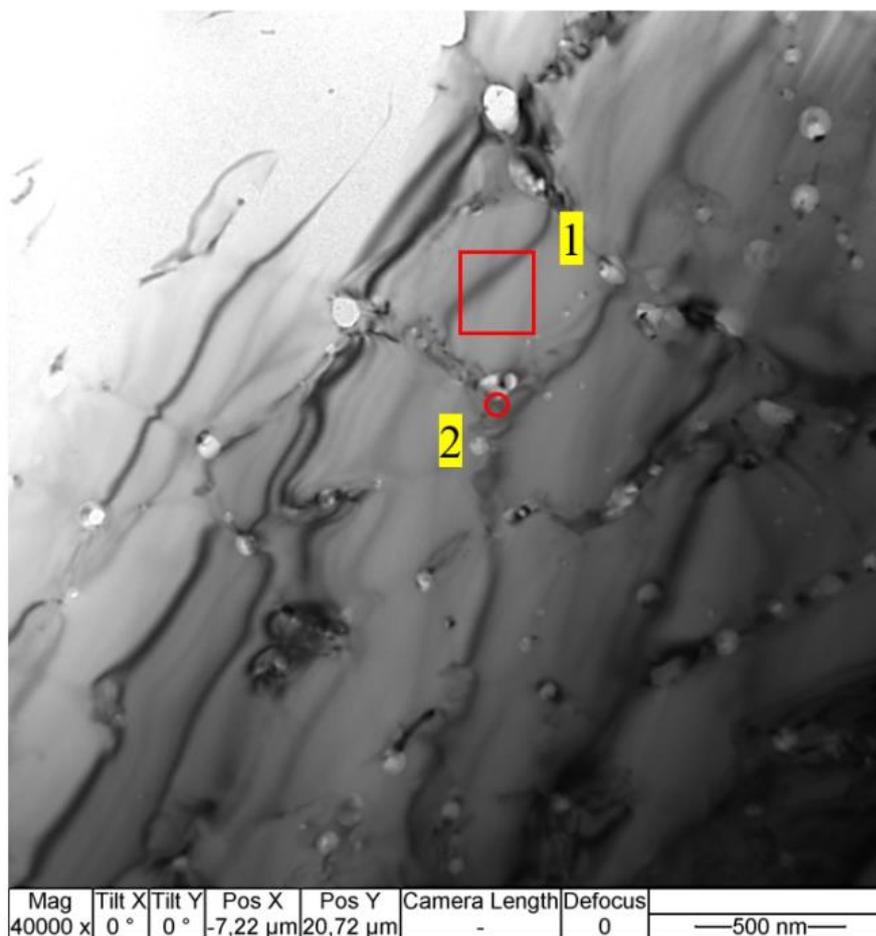


Рисунок 4.17 – Структура слоя III системы «наплавка (ВЭС) / (5083) подложка», облученной импульсным электронным пучком. Изображение получено методами ТЕМ

Из рис. 4.18 следует, что ячейки высокоскоростной кристаллизации легированы Al и Mg. На границах ячеек кристаллизации выявлена фаза  $\text{Al}_{18}\text{Cr}_2\text{Mg}_3$  (рисунок 4.18, б).

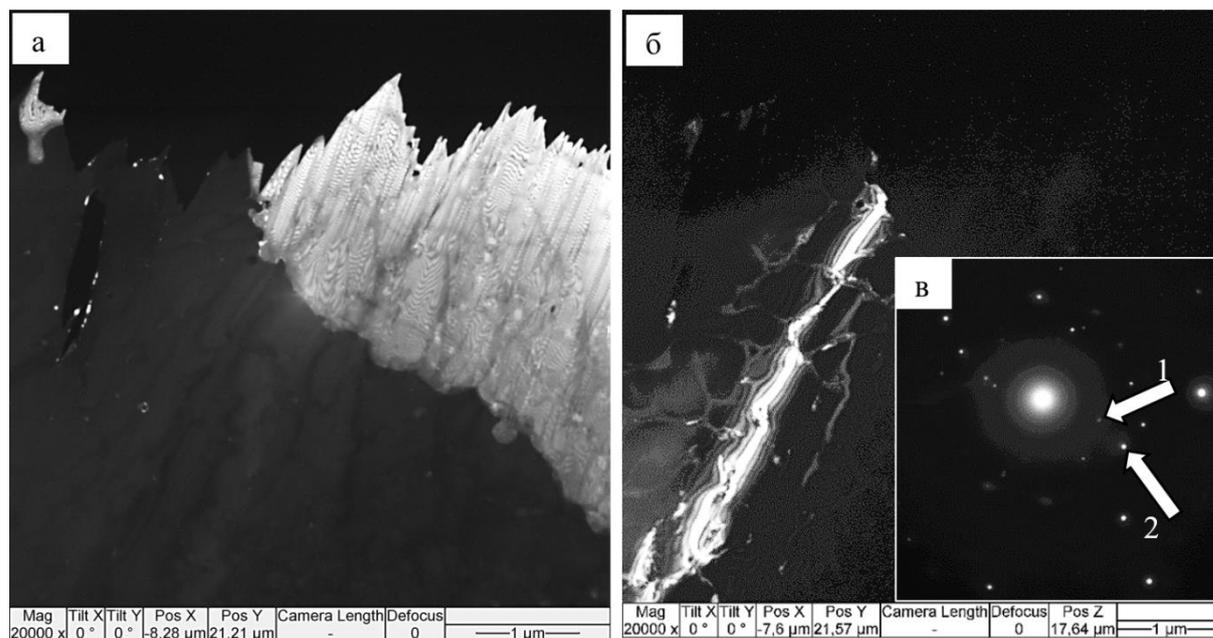


Рисунок 4.18 – Темнопольные изображения (а, б) и микроэлектронограмма (в) (стрелками указаны рефлексы а и б), изображение (а) получено в рефлексе  $[210]_{Cr-Ni-Fe}$ ; изображение (б) -  $[222]_{Cr-Ni-Fe} + [880]_{Al_{18}Cr_2Mg_3}$ ; на (в) обозначены рефлексы, в которых получены темные поля 1 – (а); 2 – (б)

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Зона контакта, сформированного покрытия ВЭС на алюминий-магниевом сплаве 5083, подвергнуто ЭПО на установке «СОЛО». Выполнен анализ элементного и фазового состава и состояния дефектной структуры зоны контакта. Установлено взаимное легирование покрытия и подложки в слое толщиной  $\approx 1700$  мкм. ЭПО зоны контакта, привело к формированию многоэлементной, многофазной ячеистой структуры. Ячейки образованы твердым раствором Mg в Al, по границам ячеек расположены прослойки второй фазы, обогащенные атомами покрытия и подложки. В центральной области зоны контакта сформированы кристаллиты пластинчатой формы, основным химическим элементом которых является алюминий ( $\approx 77$  ат.%). В контактном слое, примыкающем к покрытию, сформирована структура высокоскоростной ячеистой кристаллизации состава  $0.17Mg-20.3Al-4.3Cr-16.7Fe-9.3Co-49.2Ni$ . Границы ячеек обогащены Mg и, в меньшей степени Co, Cr, Fe, Ni, Mn.

## ГЛАВА 5. СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ВЭС CO-CR-FE-NI-AL ПОСЛЕ НАНЕСЕНИЯ ПЛЕНКИ (W+Cr) И ОБЛУЧЕНИЯ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

### 5.1. Структура и свойства ВЭС Co-Cr-Fe-Ni-Al в исходном состоянии

На рисунке 5.1 представлена пластинчатая структура сформированного методом WAAM ВЭС, которая являются поликристаллическими агрегатами (рисунок 5.1, б). Средний размер зерен 12,3 мкм.

Состав ВЭС – (ат. %): 33,4Al-8,3Cr-17,1Fe-5,4Co-35,7Ni (рисунок 5.2).

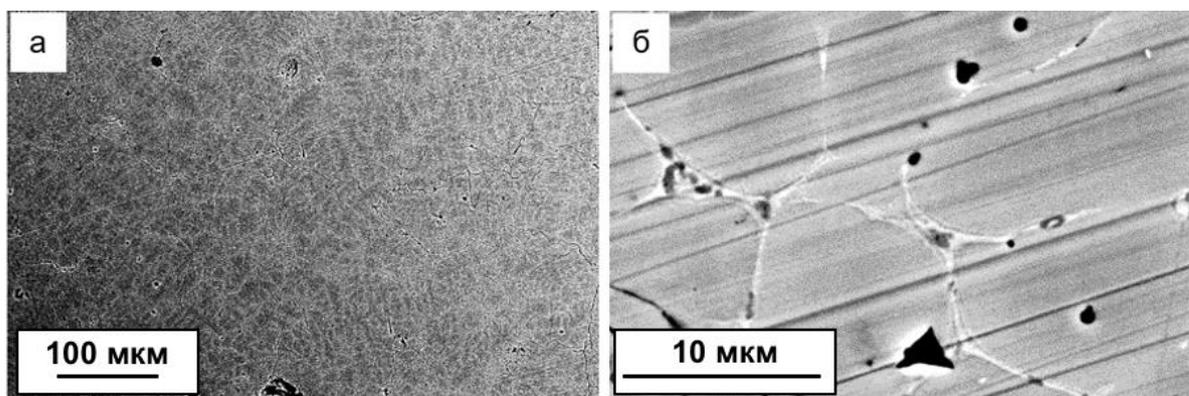


Рисунок 5.1 – Структура ВЭС, сформированного методом аддитивных технологий

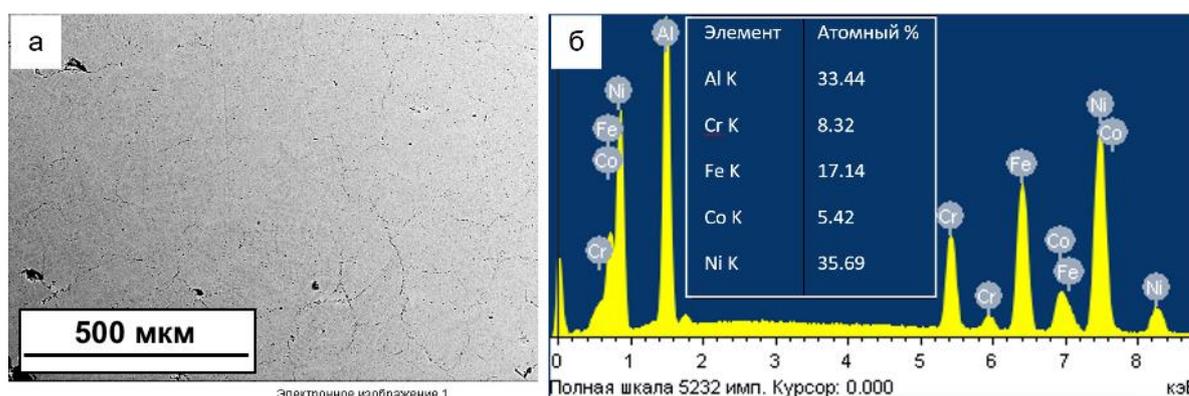


Рисунок 5.2 – ПЭМ изображение ВЭС (а); б – энергетические спектры

Из распределения атомов в ВЭС (рисунок 5.3) видно, что границы зерен обогащены атомами Cr и Fe; тогда как в объеме наблюдаются атомы Al, Ni и Co.

Это свидетельствует о неравномерном распределении химических элементов. Таким образом, полученный методами аддитивной технологии сплав характеризуется расслоением химических элементов.

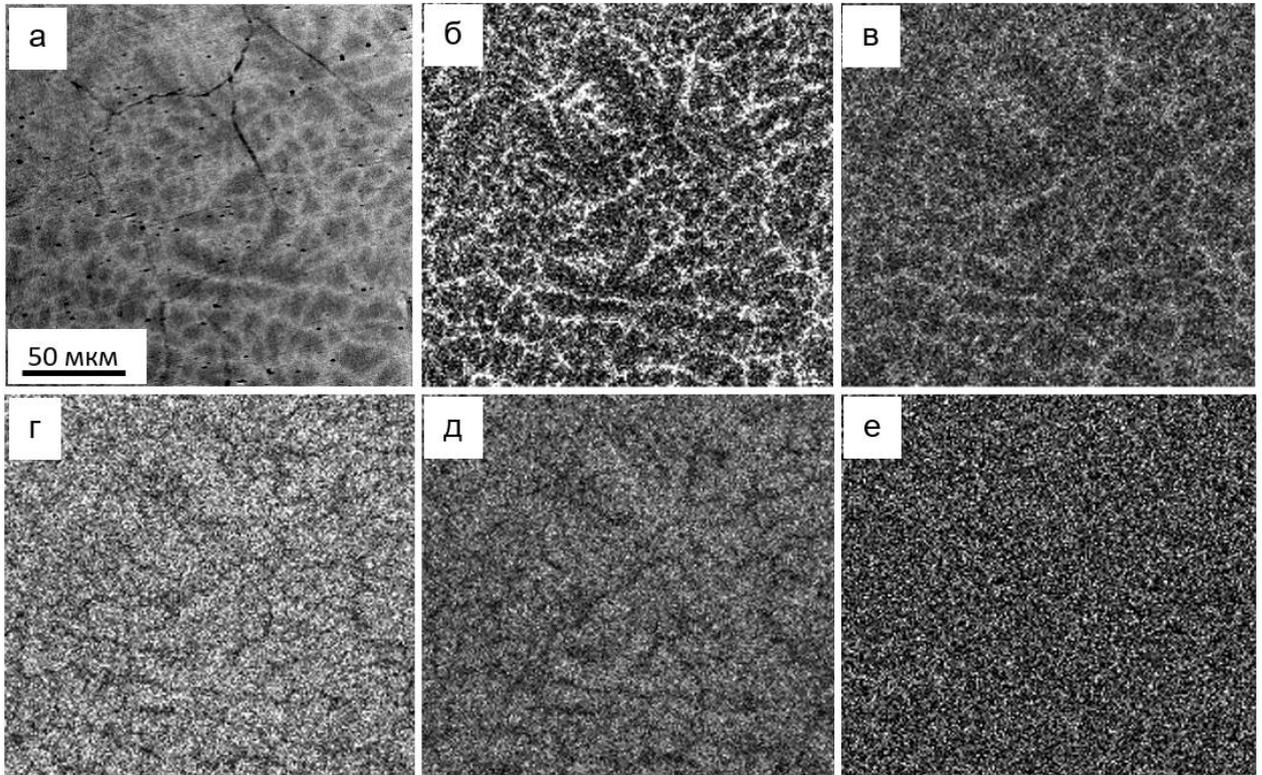


Рисунок 5.3 – ПЭМ изображение структуры ВЭС (а), б-е – получены в характеристическом рентгеновском излучении Cr (б), Fe (в), Ni (г), Al (д), Co (е)

Представленные на рисунке 5.4 результаты микрорентгеноспектрального анализа, выполненные методом «вдоль линии» (приведен пример для распределения атомов алюминия и хрома), подтверждают сделанные выше выводы о квазипериодическом распределении атомов, формирующих исследуемый высокоэнтропийный сплав.

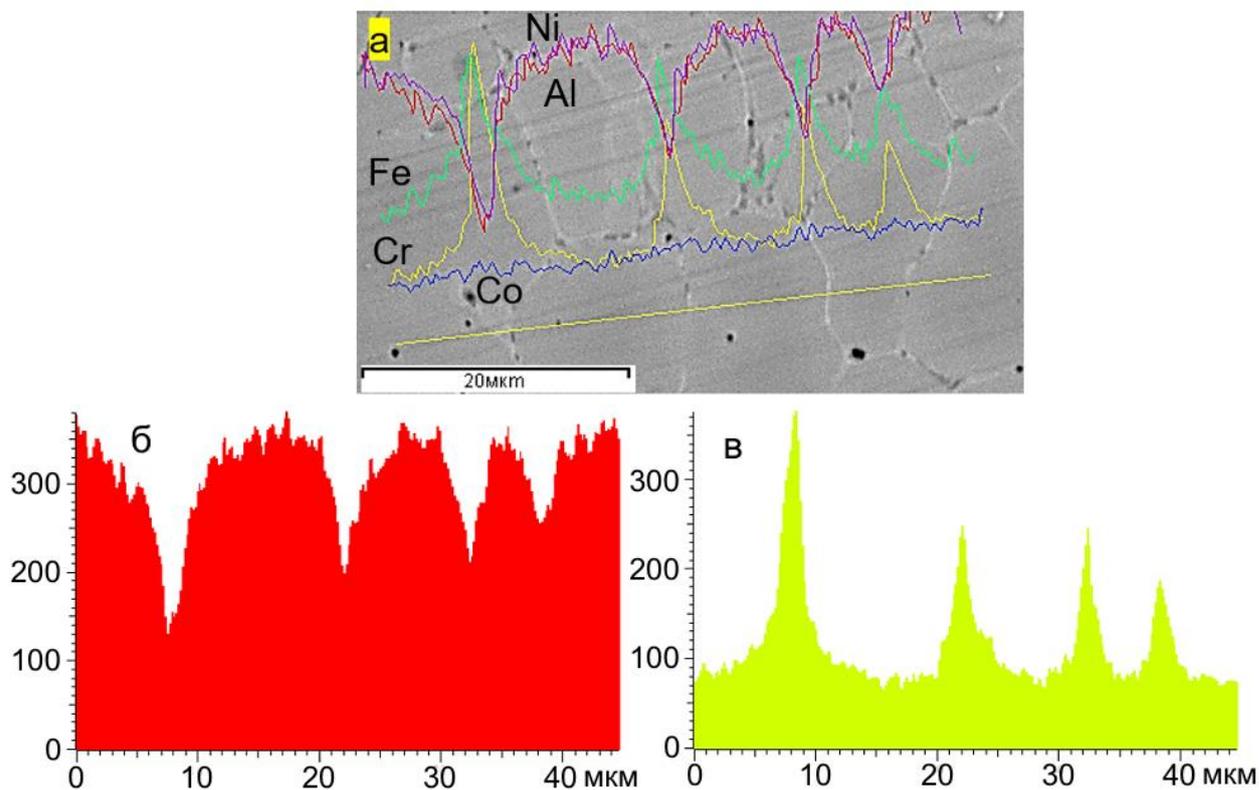


Рисунок 5.4 – Результаты микрорентгеноспектрального анализа участка образца ВЭС (а), полученные методом «вдоль линии»; б, в – распределение вдоль указанной на (а) линии интенсивностей характеристического рентгеновского излучения атомов Al (б) и Cr (в)

Анализ дифрактограмм рентгеновских лучей исследуемого сплава позволяет заключить, что он имеет простую кубическую кристаллическую решетку (рисунок 5.5), параметр которой равен 0,28795 нм.

Микротвердость ВЭС в исходном состоянии 4,7 ГПа. Параметр износа ВЭС в исходном состоянии  $14 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$ , коэффициент трения 0,65 [149-155].

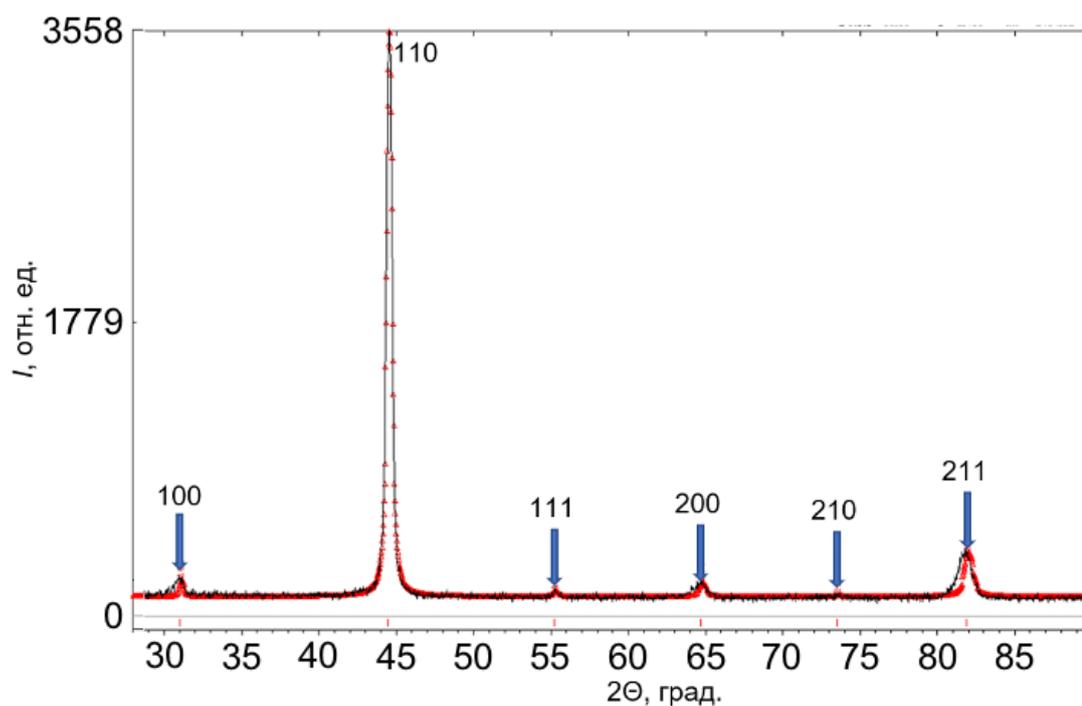


Рисунок 5.5 – Фрагмент дифрактограммы рентгеновских лучей ВЭС перед модифицированием

## 5.2. Структура и свойства ВЭС с пленкой после ЭПО

Электронно-пучковая обработка ВЭС с пленкой (Cr + V) ведет к появлению микротрещин в поверхностном слое (рисунок 5.6) и, во-вторых, к формированию структуры типа «пчелиных сотов» (рисунок 5.7, при  $E_S = 20$  Дж/см<sup>2</sup>), а при  $E_S = (30 \text{ и } 40)$  Дж/см<sup>2</sup> – структуры островкового типа (рисунок 5.6, б, в; рисунок 5.8). При этом размеры и количество островков на единицу длины уменьшается с увеличением  $E_S$  (рисунок 5.6, б, в).

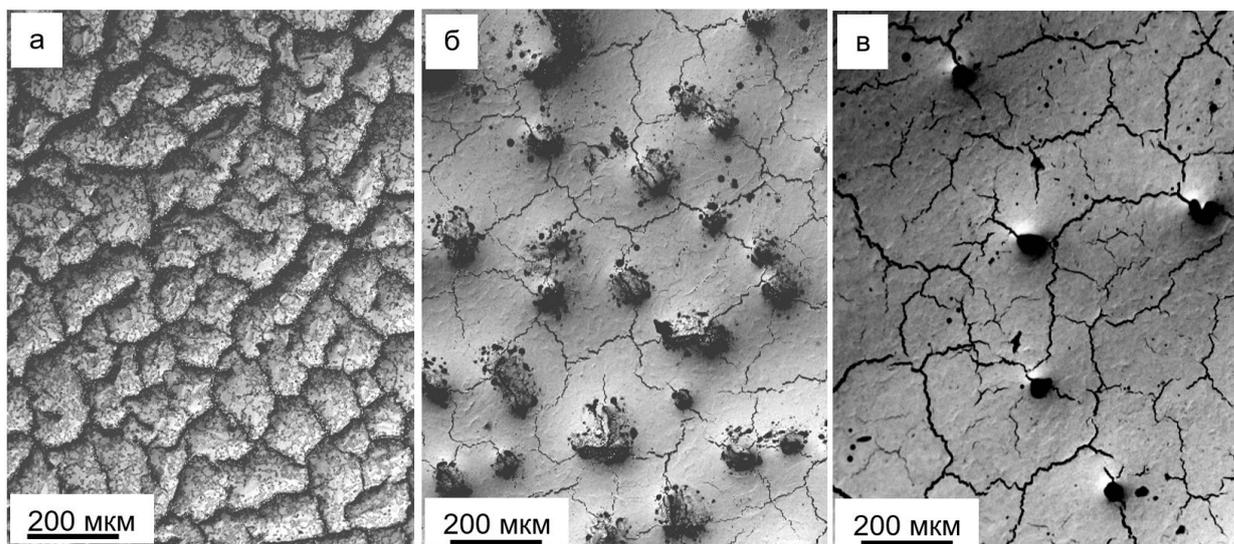


Рисунок 5.6 – ПЭМ изображение поверхности ВЭС с пленкой Cr+V после ЭПО структуры поверхности системы «пленка (Cr+V)/(ВЭС) подложка» ( 20 (а), 30 (б), 40 (в) Дж/см<sup>2</sup>)

Начиная с  $E_s = 20$  Дж/см<sup>2</sup> границы сотов обогащены атомами хрома и бора (рисунок 5.7), дальнейший рост  $E_s$  ведет к обогащению атомами Cr, Al, O (рисунок 5.8). Отсутствие атомов В свидетельствует, по видимому, об их возможной диффузии в объем поверхностного слоя образца ВЭС.

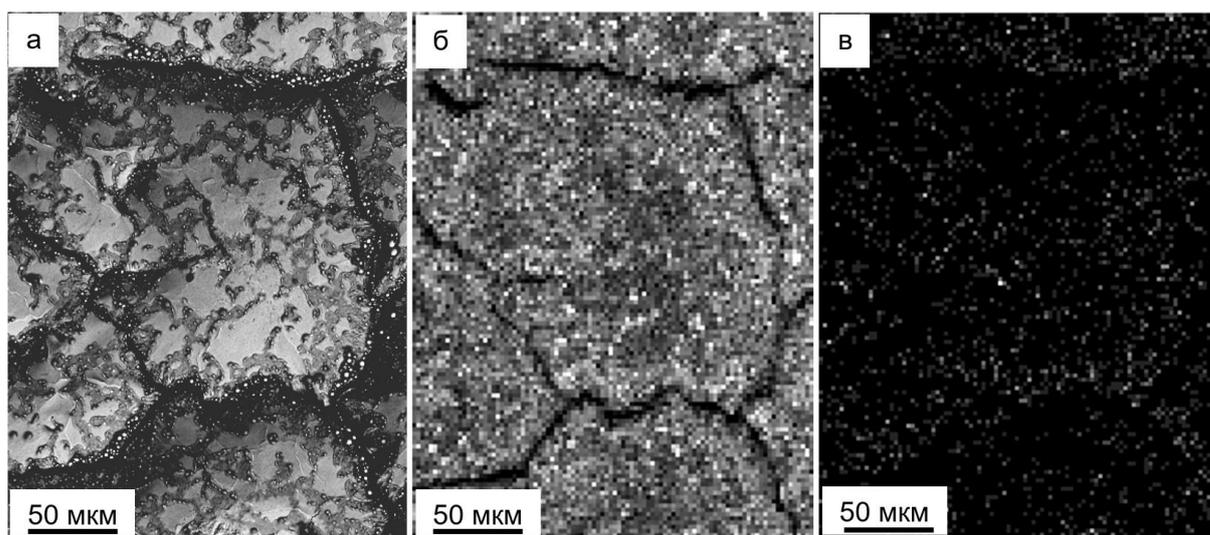


Рисунок 5.7 – ПЭМ изображение поверхностной структуры ВЭС с пленкой (Cr+V) после ЭПО (20 Дж/см<sup>2</sup>) (а); б, в – получены в характеристическом рентгеновском излучении Cr (б) и В

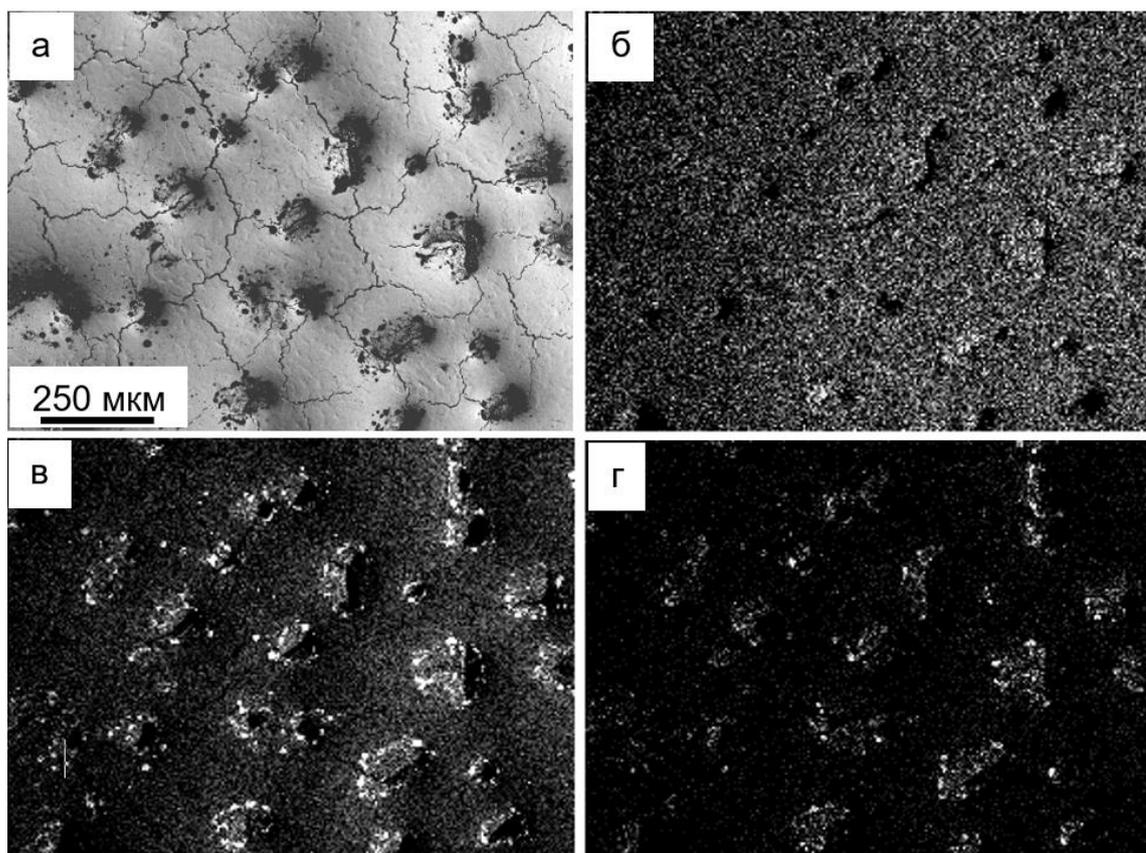


Рисунок 5.8 – ПЭМ изображение поверхностной структуры ВЭС с пленкой (Cr+V) после ЭПО ( $30 \text{ Дж/см}^2$ ) (а); б-г – получены в характеристическом рентгеновском излучении Cr (б), Al (в) и O (г)

ЭПО ВЭС с пленкой приводит не только к преобразованиям структуры пленки (Cr+V), но и структуры поверхностного слоя подложек. Во-первых, выявлено изменение размеров зерен: если в исходных образцах ВЭС средний размер зерен  $12,3 \text{ мкм}$ , то после облучения ( $E_S = 20 \text{ Дж/см}^2$ ) средний размер зерен  $2,7 \text{ мкм}$ . Увеличение  $E_S$  приводит к росту зерен, их размер достигает  $19,1 \text{ мкм}$  ( $E_S = 40 \text{ Дж/см}^2$ ). Во-вторых, ЭПО формирует субзеренную структуру (размер кристаллитов  $150\text{-}200 \text{ нм}$ ). Этот процесс начинается при  $E_S = 30 \text{ Дж/см}^2$  (рисунок 5.9 а). Ячейки высокоскоростной кристаллизации покрывают всю площадь образца ( $E_S = 40 \text{ Дж/см}^2$ ) (рисунок 5.9, б).

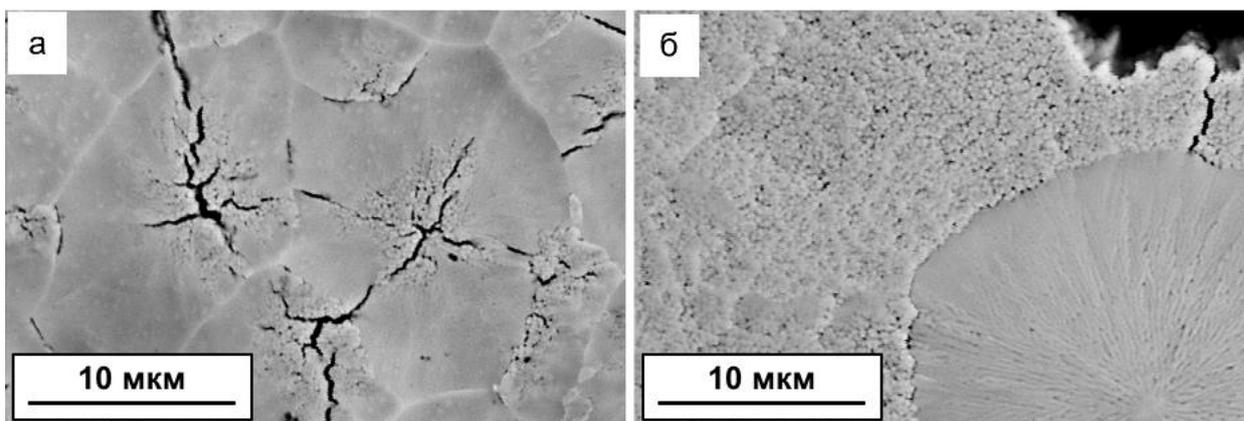
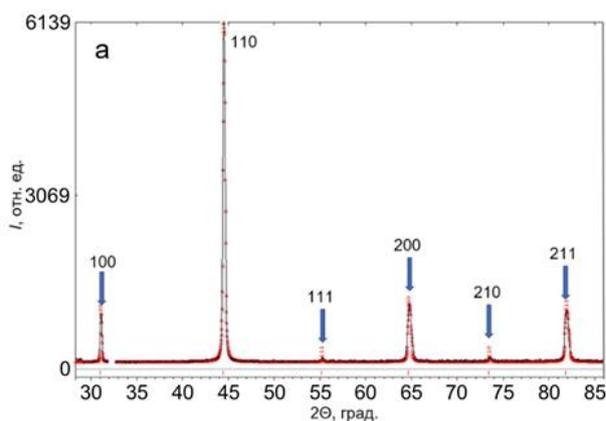
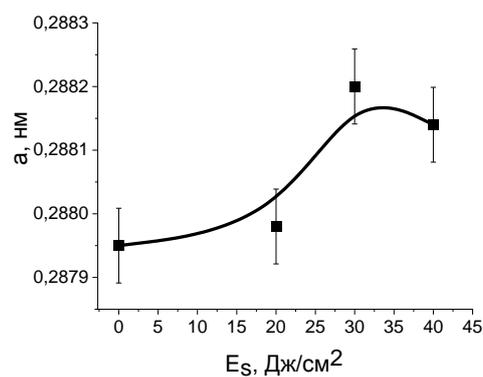


Рисунок 5.9 – ПЭМ изображение структуры ВЭС с пленкой (Cr+V) после ЭПО 30 (а) и 40 (б) (Дж/см<sup>2</sup>)

Анализ дифрактограмм рентгеновских лучей поверхностного слоя позволяет заключить, что исследуемый ВЭС имеет простую кубическую решетку (рисунок 5.10, а). Параметр кристаллической решетки растет с увеличением  $E_S$ . Можно предположить, что такое поведение а может быть обусловлено появлением в решетке атомов В, поскольку атомы бора в кристаллической решетке ВЭС располагаются на позициях внедрения, а с ростом  $E_S$  в интервале 20-30 Дж/см<sup>2</sup> процесс легирования атомами В будет усиливаться.



а)



б)

Рисунок 5.10 – Фрагмент дифрактограммы рентгеновских лучей поверхностного слоя ВЭС состава Co-Cr-Fe-Ni-Mn после ЭПО ( $E_S = 30$  Дж/см<sup>2</sup>) (а); б – изменение параметра решетки с ростом  $E_S$

Микрорентгеноспектральный анализ показал, что при ЭПО с  $E_S = 20 \text{ Дж/см}^2$  Ni является основным элементом (47,3 ат.%); концентрация атомов бора составляет 15,2 ат.%. (таблице 5.1). На рисунке 5.11 приведено ПЭМ изображение участка, в котором анализировали распределение химических элементов по толщине.

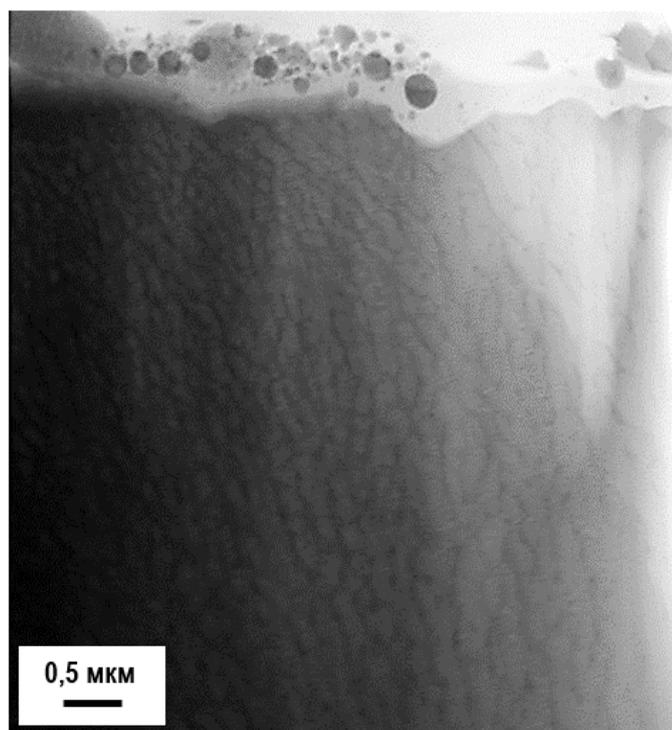


Рисунок 5.11 – ПЭМ изображение структуры поверхностного слоя ВЭС с пленкой Cr +V

Таблица 5.1 – Распределение элементов в структуре, изображенной на рис. 5.11.

Элемент	U, кэВ	масс. %	ошибка, %	ат. %
B	0,183	3,28	0,05	15,19
Cr	5,411	11,95	0,03	11,51
Fe	6,398	26,15	0,01	23,47
Ni	7,471	55,36	0,01	47,26
Cu	8,040	3,27	0,16	2,58

Особенностью модифицированного поверхностного слоя является наличие образований сферической формы наноразмерного диапазона (рисунок 5.11). Методами прямого разрешения кристаллической решетки установлено, что частицы являются кристаллическими образованиями; расположены данные частицы в слое, имеющем аморфную структуру (рисунок 5.12).

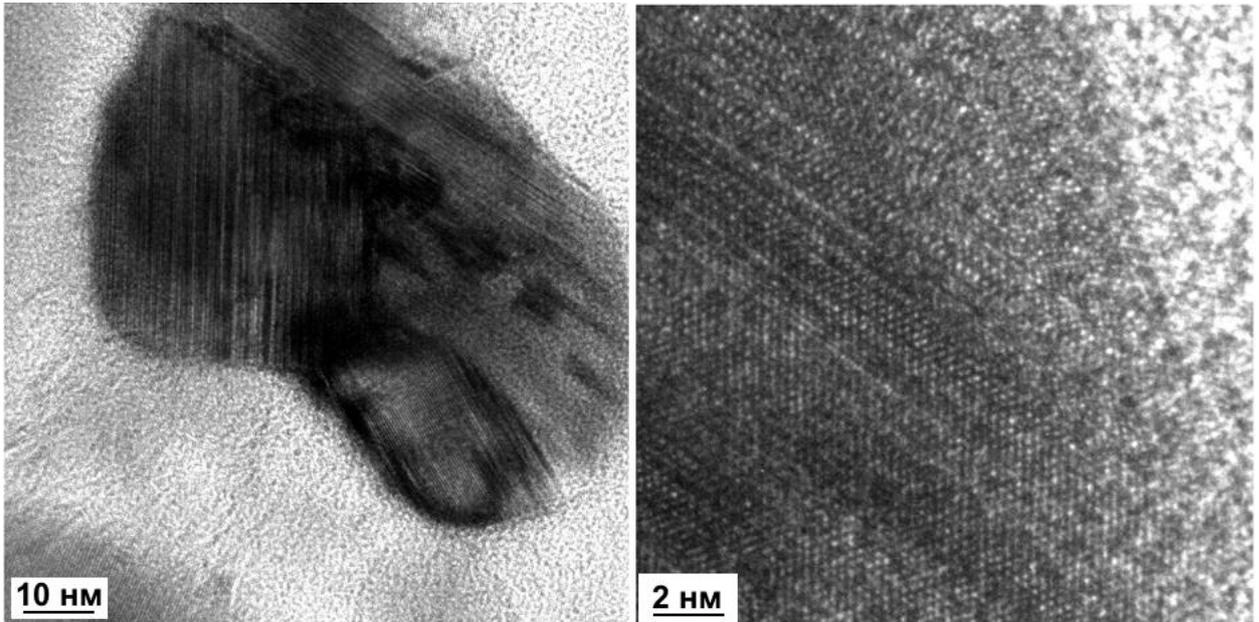


Рисунок 5.12 – ПЭМ изображение поверхности ВЭС с пленкой Cr+ В после ЭПО ( $E_S = 20 \text{ Дж/см}^2$ )

Эти образования обогащены атомами Cr, Fe, Ni и Co (рисунок 5.13).

Облучение системы «пленка/подложка» сопровождается преобразованием поверхностного слоя ВЭС. Формируется структура высокоскоростной кристаллизации ячеистого типа с размером ячеек (100-120) нм, по границам которой выявлены наноразмерные прослойки второй фазы (35-45) нм обогащенные Cr и Fe (рисунок 5.13, а, б).

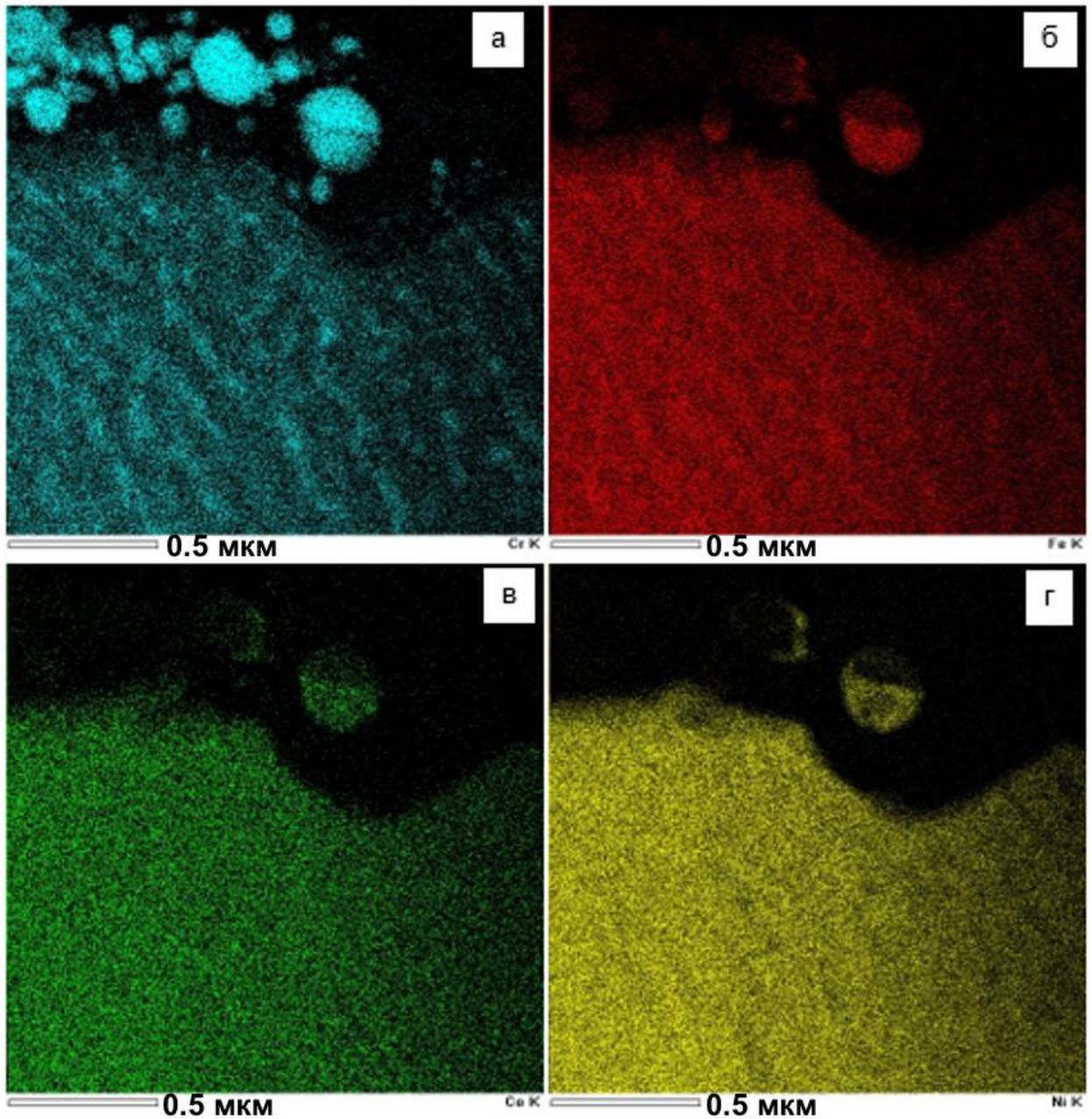


Рисунок 5.13 – Изображения поверхностного слоя ВЭС с пленкой после ЭПО ( $E_s = 20 \text{ Дж/см}^2$ ), а-г получены в характеристическом рентгеновском излучении атомов Cr, Fe, Co, Ni

Традиционный ПЭМ анализ (микроэлектронogramмы + темнопольные изображения) позволил изучить фазовый состав слоя ВЭС, примыкающего к напыленной пленке (рис. 5.14). Анализ микроэлектронogramм и темнопольных ПЭМ-изображений поверхности ВЭС с пленкой показывает, что по границам ячеек высокоскоростной кристаллизации формируются бориды различного

элементного состава. Варьированием параметрами облучения можно изменять размеры толщины насыщенного В слоя ВЭС [149-155].

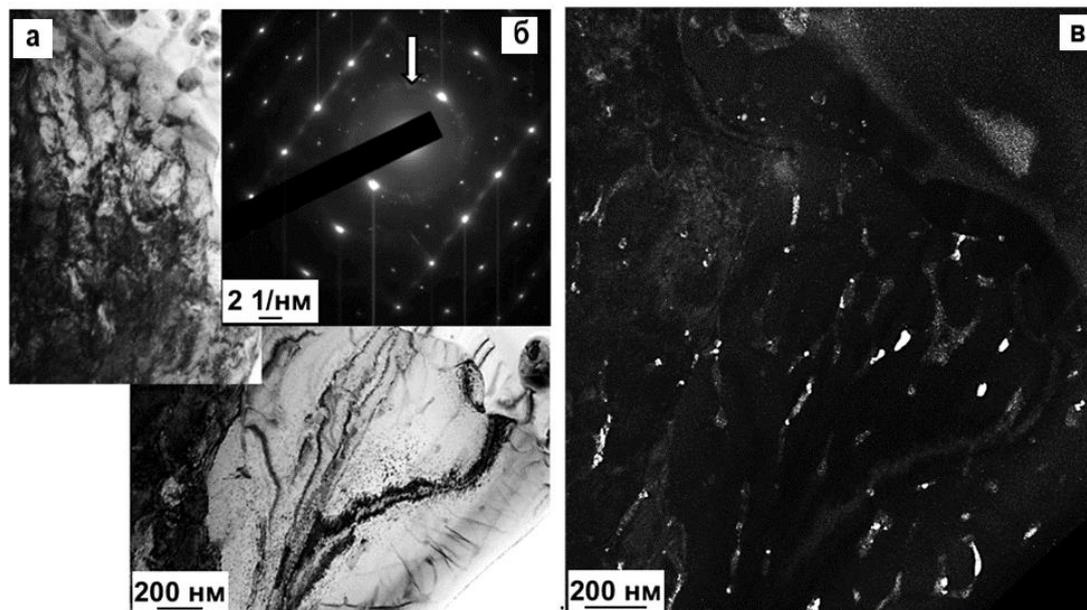


Рисунок 5.14 – Светлопольное (а) и темнопольное (в) ПЭМ изображения поверхности ВЭС с пленкой после ЭПО ( $E_s = 20 \text{ Дж/см}^2$ ); б – микроэлектронограмма, полученная с данного участка фольги. На (б) стрелкой указан рефлекс  $[111]\text{CrV} + [131]\text{Cr}_3\text{NiV}_6$ , темного поля (в)

Взяв за основу участок ограниченный селекторной диафрагмой (рис.5.15, а.) был выполнен ПЭМ анализ фазового состава ВЭС с пленкой после ЭПО ( $E_s = 20 \text{ Дж/см}^2$ ) (рис. 5.15-5.17).

ПЭМ анализ поверхности ВЭС с пленкой, свидетельствует о том, что частицы сферической формы образованы твердым раствором на основе Cr. Одновременно с частицами Cr на темнопольном изображении, видны наноразмерные частицы состава  $\text{Cr}_3\text{NiV}_6$ . На рисунке 5.16, б представлено темнопольное изображение, полученное в рефлексе, указанном на рисунке 5.15, б под №2. Анализ микроэлектронограммы рисунке 5.15, б свидетельствует о том, что выявленные частицы являются фазой состава  $\text{Cr}_2\text{Ni}_3\text{V}_6$

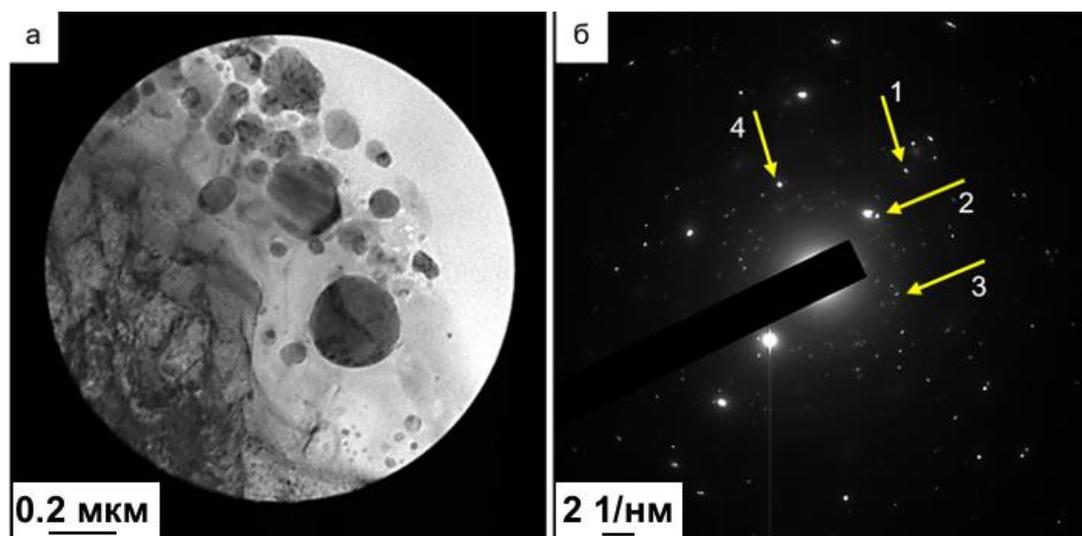


Рисунок 5.15 – ПЭМ изображение поверхности слоя ВЭС с пленкой после ЭПО ( $E_S = 20 \text{ Дж/см}^2$ ) (а); б – микроэлектронограмма, рефлексy 1 и 2, 3 и 4 соответствуют темнопольным изображениям рисунков 5.16 и 5.17 соответственно

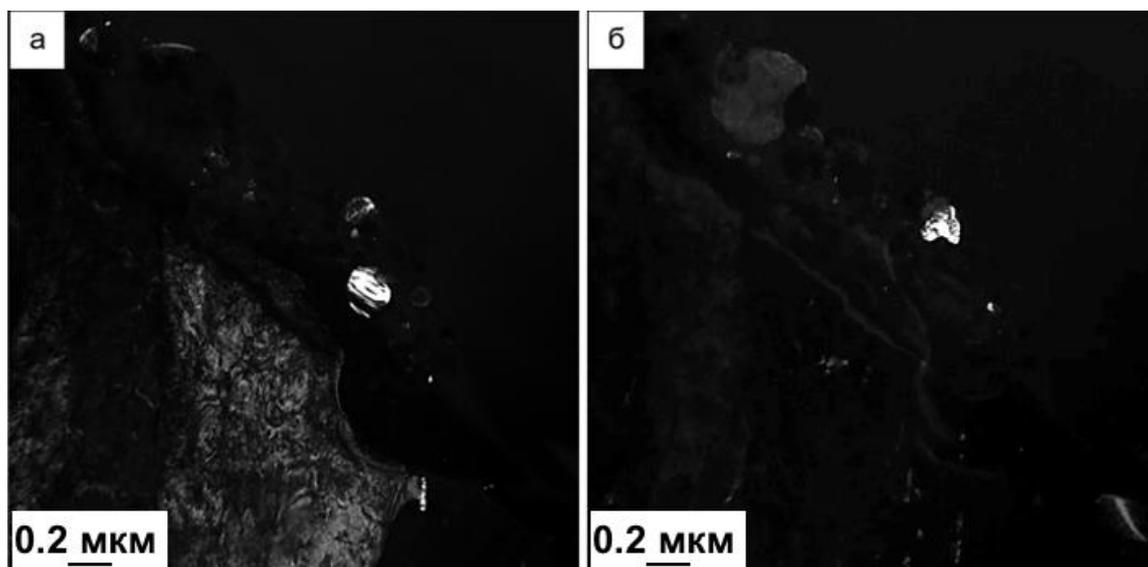


Рисунок 5.16 – Темнопольные ПЭМ изображения поверхности ВЭС с пленкой после ЭПО ( $E_S = 20 \text{ Дж/см}^2$ ); а – получено в рефлексах  $[211]\text{Cr} + [172]\text{Cr}_3\text{NiB}_6$ ; б – получен в рефлексе  $[081]\text{Cr}_2\text{Ni}_3\text{B}_6$ . Рефлексy, в которых получены данные темные поля, указаны на рис. 15 б (рефлексy №1 и №2, соответственно)

Из темнопольного изображения на рис. 5.17 а видно наличие в поверхности ВЭС с пленкой частиц  $\text{CrB}$  и  $\text{Cr}_2\text{Ni}_3\text{B}_6$ ; а из рис. 5.17, б – частиц  $\text{FeB}$ .

Совершенно очевидно, что ЭПО ВЭС с пленкой должно приводить к изменению свойств материала. Во-первых, выявлен существенный рост

микротвердости, максимальное значение которой, соответствует  $E_S = 20 \text{ Дж/см}^2$  (рисунок 5.18).

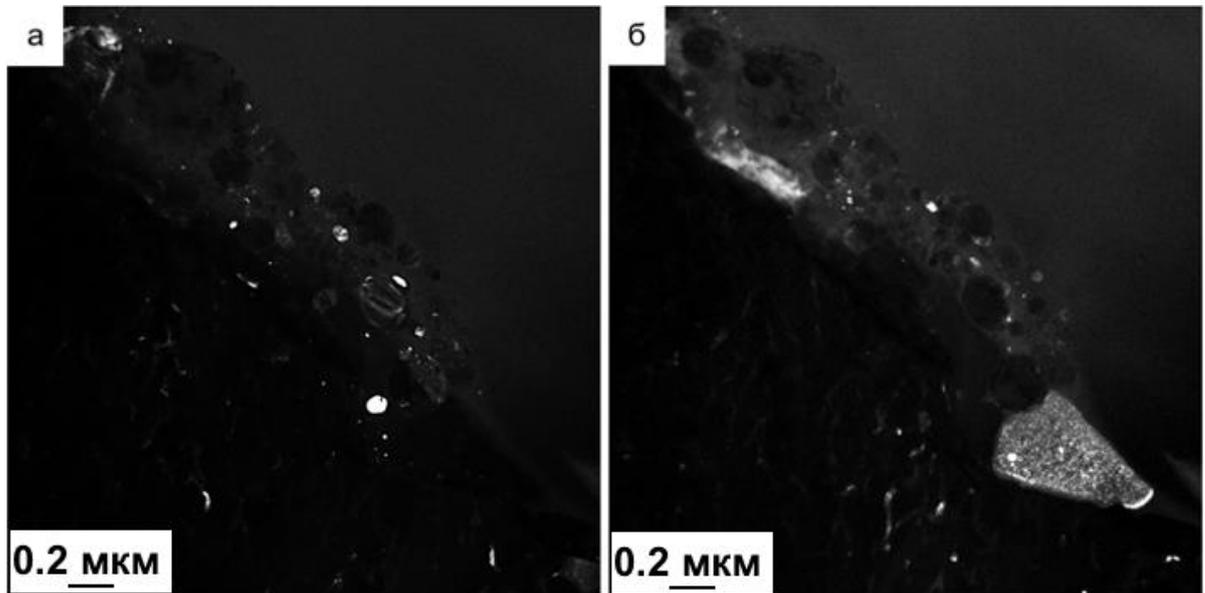


Рисунок 5.17 – Темнопольные ПЭМ изображения поверхности ВЭС с пленкой после ЭПО; (рефлекс  $[110]\text{Cr} + [131]\text{Cr}_2\text{Ni}_3\text{B}_6$  соответствует (а) ; рефлекс  $[002]\text{ВЭС} + [211]\text{FeВ}$  соответствует (б)). Рефлексы, в которых получены данные темные поля, указаны на рис. 15, б (рефлексы №3 и №4, соответственно)

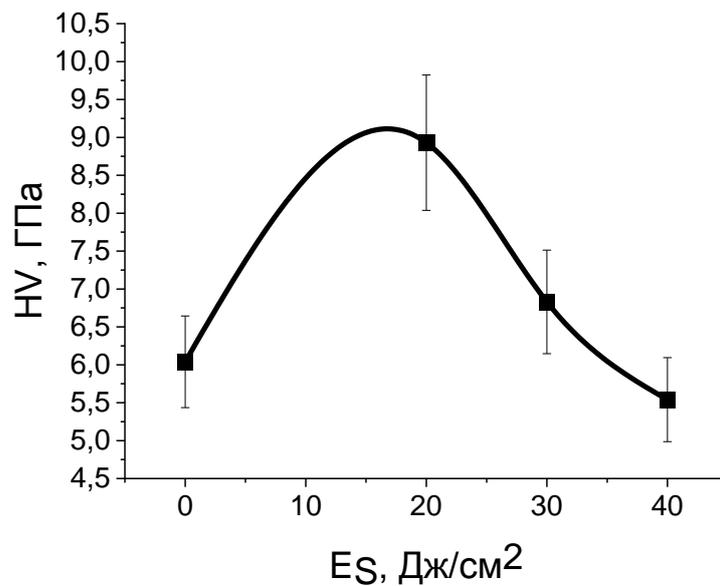


Рисунок 5.18 – Изменение микротвердости поверхности ВЭС с пленкой с ростом  $E_S$  (4,7 ГПа – исходная микротвердость)

Значение  $E_S = 20 \text{ Дж/см}^2$  является наиболее оптимальным, с точки зрения роста износостойкости (более чем в 5 раз), и уменьшение (в 1,3 раза) коэффициента трения (рисунок 5.19).

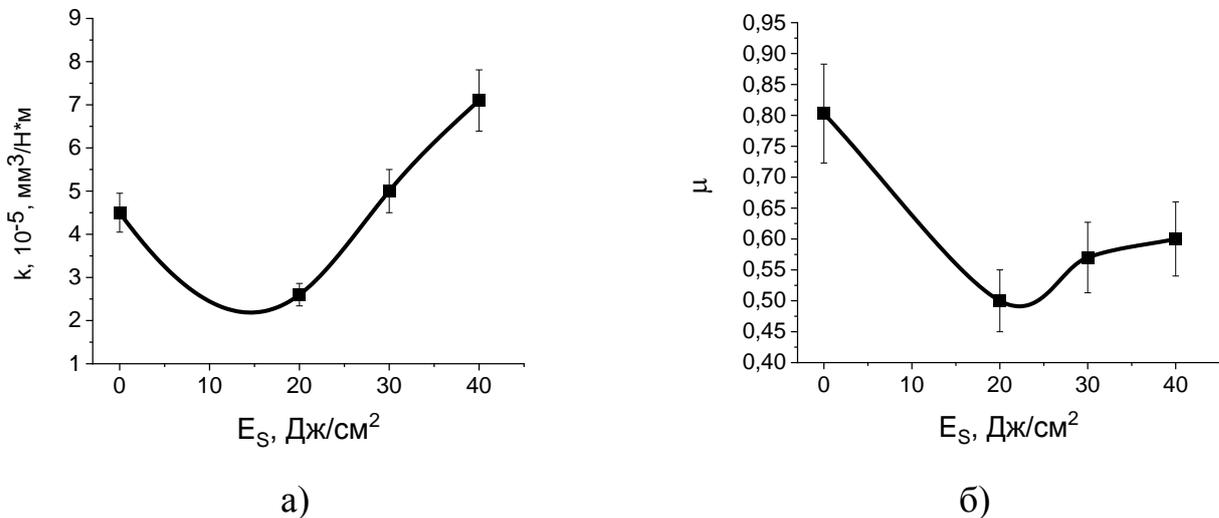


Рисунок 5.19 – Изменения параметра износа (а) и коэффициента трения (б) с ростом  $E_S$  ( $k = 14 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$ ,  $\mu = 0,65$  в исходном состоянии)

Из рисунков 5.10 – 5.17 следует, что основными физическими механизмами повышения механических и трибологических свойств модифицированного слоя ВЭС являются, во-первых, зернограничный, обусловленный снижением (в 4 раза) среднего размера зерен сплава при облучении и формировании структуры ячеистой кристаллизации, во-вторых, твердорастворный, обусловленный внедрением атомов бора в кристаллическую решетку ВЭС, в-третьих, дисперсионный, связанный с образованием наноразмерных боридов и оксидов в объеме и на границах зерен и ячеек [149-155].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На ВЭС Co-Cr-Fe-Ni-Al неэквивалентного элементного состава, полученного по технологии WAAM, нанесена пленка Cr+B. Выполнена электронно-пучковая обработка поверхности с плотностями энергии  $E_S = 20-40 \text{ Дж/см}^2$ . Анализ изменения механических и трибологических свойств ВЭС с пленкой, показал, что режим ЭПО с  $E_S = 20 \text{ Дж/см}^2$  обеспечивает существенное повышение

микротвердости, износостойкости и снижения коэффициента трения. Сделано предположение, что снижение среднего размера зерна, формирование частиц боридов и оксидов сложного элементного состава, внедрение атомов бора в кристаллическую решетку ВЭС ответственно за такое изменение механических и трибологических свойств [149-155].

## ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

Используя методы просвечивающей, сканирующей электронной микроскопии, измерения механических и трибологических свойств выполнены исследования структурно-фазовых состояний и свойств ВЭС Co-Cr-Fe-Ni-Mn и Co-Cr-Fe-Ni-Al, полученных по аддитивной технологии на подложках из нержавеющей стали и сплава 5083 и подвергнутых ЭПО.

1. Определены механические свойства при сжатии и растяжении ВЭС Co-Cr-Fe-Ni-Mn, полученного при разных режимах наплавочного комплекса, что позволило выявить режим, обеспечивающий наилучшее сочетание прочности и пластичности. При испытаниях на сжатие условный предел текучести составил 279 МПа, временное сопротивление разрушению 1689 МПа, относительная деформация – 54%, а при растяжении – 279 МПа,  $\sigma_{0.2}$  500 МПа и  $\sigma_{0.01}$  75%, соответственно. Параметр износа  $2,9 \cdot 10^{-4}$  мм<sup>3</sup>/Н·м, коэффициент трения 0,62. Поверхность разрушения носит вязкий ямочный характер излома.

2. Электронно-пучковая обработка ВЭС Co-Cr-Fe-Ni-Mn с плотностью энергии  $E_S = 10$  Дж/см<sup>2</sup> сопровождается первичной рекристаллизацией с образованием зерен размером 1,5-3 мкм. Увеличение  $E_S$  в интервале (15-30) Дж/см<sup>2</sup> приводит собирательной рекристаллизации с ростом среднего размера зерен в интервале 35 до 120 мкм. Размер образующихся в объеме зерен ячейки высокоскоростной кристаллизации увеличивается в интервале 310 - 800 нм при соответствующем изменении  $E_S$  в интервале 15-30 Дж/см<sup>2</sup>. Скалярная плотность дислокаций немонотонно уменьшается по мере удаления до 130 мкм от поверхности облучения, тип дислокационной субструктуры меняется от неразориентированной ячеистой до хаотической через неразориентированную ячеисто-сетчатую.

3. ЭПО сопровождается выделением наноразмерных (1-3 нм) частиц FeCr округлой формы на дислокациях. Увеличение  $E_S$  приводит при испытаниях на растяжение приводит к заметному снижению прочностных и пластических свойств относительно исходного состояния. Выявлены области материала,

разрушение которого произошло с образованием полосовой (пластинчатой) структуры, объемная доля которой увеличивается от 25% до 65 % при изменении  $E_{св}$  в интервале 10-30 Дж/см<sup>2</sup>. Площадь излома пластинчатой структуры увеличивается от 25% при  $E_s = 10$  Дж/см<sup>2</sup> до 65% при  $E_s = 30$  Дж/см<sup>2</sup>, что может являться одной из причин снижения прочности и пластичности материала в облученном состоянии.

4. При формировании ВЭС Co-Cr-Fe-Ni-Mn на поверхности сплава 5083 наблюдается взаимное легирование зоны контакта и повышается микротвердость. Формирование алюминидов железа ( $Al_{13}Fe_4$ ) пластинчатой морфологии ответственно за упрочнение подложки. Образование зеренно-субзеренной структуры субмикронных размеров, на границах и в объеме которых наблюдаются наноразмерные частицы второй фазы ( $Al_3Ni$ ) обуславливает упрочнение ВЭС.

5. После ЭПО зоны контакта, слой, примыкающий к подложке, состоит из ячеек на основе твердого раствора Mg и Al, по границам которых выявлены прослойки второй фазы, обогащенные атомами, формирующими покрытие и подложку. Кристаллиты пластинчатой формы (Al 77 ат.%), являются основой центральной области зоны контакта. Контактный слой, примыкающий к покрытию, состоит из структуры высокоскоростной ячеистой кристаллизации, состава 0,17Mg-20,3Al-4,3Cr-16,7Fe-9,3Co-49,2Ni. Ячейки разделены прослойками фазы  $Al_{18}Cr_2Mg_3$ .

6. Установлена природа и основные физические механизмы повышения механических и трибологических свойств ВЭС с пленкой Cr + В после ЭПО с плотностью  $E_s = 20$  Дж/см<sup>2</sup>. Показано, что зернограничный (формирование структуры ячеистой кристаллизации), твердорастворный (внедрение атомов В в решетку ВЭС), дисперсионный (формирование наноразмерных частиц второй фазы – бориды и оксибориды сложного элементного состава) являются основными упрочняющими факторами.

## Список литературы

1. Gromov, V. E. Structure and properties of high-entropy alloys [Текст] / V. E. Gromov, S. V. Konovalov, Yu. F. Ivanov, K. A. Osintsev. – Springer. Advanced structured materials, 2021. – 110 p.
2. Рогачев, А. С. Структура, стабильность и свойства высокоэнтропийных сплавов [Текст] / А. С. Рогачев // Физика металлов и металловедение. – 2020. – Vol. 121. – № 8. – P. 807–841.
3. Yeh, J. W. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes [Text] / J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin, J.-Y. Gan, T.-S. Chin, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chang // Advanced Engineering Materials. – 2004. – Vol. 6. – No. 5. – P. 299–303.
4. Zhang, Y. Microstructures and properties of high-entropy alloys [Text] / Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang, M. C. Gao, K. A. Dahmen, P. K. Liaw, Z. P. Lu // Progress in Materials Science. – 2014. – Vol. 61. – P. 1–93.
5. Cantor, B. Multicomponent and High Entropy Alloys [Text] / B. Cantor // Entropy. – 2014. – Vol. 16. – P. 4749–4768.
6. Miracle, D. B. A critical review of high entropy alloys and related concepts [Text] / D. B. Miracle, O. N. Senkov // Acta Mater. – 2017. – Vol. 122. – P. 448–511.
7. Zhang, W. Science and technology in high-entropy alloys [Text] / W. Zhang, Y. Zhang // Sci. China Earth Sci. – 2018. – P. 2–22.
8. Горбань, В. Ф. Высокоэнтропийные сплавы – электронная концентрация – фазовый состав – параметр решетки – свойства [Текст] / В. Ф. Горбань, Н. А. Крапивка, С. А. Фирстов // Физика металлов и металловедение. – 2017. – Vol. 118. – No. 10. – P. 1017–1029.
9. Chen, S. Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements [Text] / S. Chen, J. Yeh, C. Tsau // Metall. Mater. Trans. A. – 2004. – Vol. 35. – No. 8. – P. 2533–2536.
10. Yeh, J. W. Recent progress in high-entropy alloys [Text] / J. W. Yeh // Ann. Chim. Sci. des Mater. France. – 2006. – Vol. 31. – No. 6. – P. 633–648.

11. Tong, C.-J. Microstructure characterization of Al<sub>x</sub>CoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements [Text] / C.-J. Tong, Y.-L. Chen, J.-W. Yeh, S.-J. Lin, S.-K. Chen, T.-T. Shun, C.-H. Tsau, S.-Y. Chang // Metall. Mater. Trans. A. 2005. – Vol. 36. – P. 881–893.
12. Tsai, K.-Y. Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys [Text] / K.-Y. Tsai, M.-H. Tsai, J.-W. Yeh // Acta Mater. – 2013. – Vol. 61. – No. 13. – P. 4887–4897.
13. Tsai, M.-H. High-Entropy Alloys: A Critical Review [Text] / M.-H. Tsai, J.-W. Yeh // Mater. Res. Lett. Taylor & Francis. – 2014. – Vol. 2. – No. 3. – P. 107–123.
14. Alaneme, K. K. Processing, alloy composition and phase transition effect on the mechanical and corrosion properties of high entropy alloys: a review [Text] / K. K. Alaneme, M. O. Bodunrin, S. R. Oke // J. Mater. Res. Technol. – 2016. – Vol. 5. – No. 4. – P. 384–393.
15. Murty, B. S. High-Entropy Alloys. Second edition. [Text] / B. S. Murty, J.-W. Yeh, S. Ranganathan, P. P. Bhattacharjee. – Elsevier. Amsterdam, 2019. – 374 p.
16. Zhang, Y. High-Entropy Materials. A brief introduction [Text] / Y. Zhang. – Nature S. Singapore, 2019. – 159 p.
17. Chen, S. Y. Phase transformations of HfNbTaTiZr high-entropy alloy at intermediate temperatures [Text] / S. Y. Chen, Y. Tong, K.-K. Tseng, J.-W. Yeh, J. D. Poplawsky, J. G. Wen, M. C. Gao, G. Kim, W. Chen, Y. Ren, R. Feng, W. D. Li, P. K. Liaw // Scr. Mater. – 2019. – Vol. 158. – P. 50–56.
18. Wang, R. Achieving high strength and ductility in nitrogen-doped refractory high-entropy alloys [Text] / R. Wang, Y. Tang, Z. Lei, Y. Ai, Z. Tong, S. Li, Y. Ye, S. Bai // Mater. Des. – 2022. – Vol. 213. – P. 110356.
19. Thurston, K. V. S. Effect of temperature on the fatigue-crack growth behavior of the high-entropy alloy CrMnFeCoNi [Text] / K. V.S. Thurston, B. Gludovatz, A. Hohenwarter, G. Laplanche, E. P. George, R. O. Ritchie // Intermetallics. – 2017. – Vol. 88. – P. 65–72.

20. Kim, D. G. Effects of annealing temperature on microstructures and tensile properties of a single FCC phase CoCuMnNi high-entropy alloy [Text] / D. G. Kim, Y. H. Jo, J. M. Park, W.-M. Choi, H. S. Kim, B.-J. Lee, S. S. Sohn, S. Lee // *J. Alloys Compd.* – 2020. – Vol. 812. – P. 152111.
21. Gao, M. C. High-Entropy Alloys in Hexagonal Close-Packed Structure [Text] / M. C. Gao, B. Zhang, S. M. Guo, J. W. Qiao, J. A. Hawk // *Metall. Mater. Trans. A.* – 2016. – Vol. 47. – No. 7. – P. 3322–3332.
22. Nene, S. S. Microstructurally flexible high entropy alloys: Linkages between alloy design and deformation behavior [Text] / S. S. Nene, M. Frank, P. Agrawal, S. Sinha, K. Liu, S. Shukla, R. S. Mishra, B. A. McWilliams, K. C. Cho // *Mater. Des.* – 2020. – Vol. 194. – P. 108968.
23. Qiu, Z. Cryogenic deformation mechanism of CrMnFeCoNi high-entropy alloy fabricated by laser additive manufacturing process [Text] / Z. Qiu, C. Yao, K. Feng, Z. Li, P.K. Chu // *Int. J. Light. Mater. Manuf.* – 2018. – Vol. 1. – P. 33–39.
24. Senkov, O. Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaNbHfZrTi alloy [Text] / O. Senkov, J. Scott, S. Senkova, F. Meisenkothen, D. Miracle, C. Woodward // *J. Mater. Sci.* – 2012. – Vol. 47. – P. 4062–4074.
25. Cao, B. X. Refractory alloying additions on the thermal stability and mechanical properties of high-entropy alloys [Text] / B. X. Cao, T. Yang, L. Fan, J. H. Luan, Z. B. Jiao, C. T. Liu // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2020. – Vol. 797. – P. 140020.
26. Shi, Y. High-throughput synthesis and corrosion behavior of sputter-deposited nanocrystalline  $\text{Al}_x(\text{CoCrFeNi})_{100-x}$  combinatorial high-entropy alloys [Text] / Y. Shi, B. Yang, P. D. Rack, S. Guo, P. K. Liaw, Y. Zhao // *Mater. Des.* – 2020. – Vol. 195. – P. 109018.
27. Gorr, B. Phase equilibria, microstructure, and high temperature oxidation resistance of novel refractory high-entropy alloys [Text] / B. Gorr, M. Azim, H.-J. Christ, T. Mueller, D. Schliephake, M. Heilmaier // *J. Alloys Compd.* – 2015. – Vol. 624. – P. 270–278.

28. Chuang, M.-H. Microstructure and wear behavior of  $\text{Al}_x\text{Co}_{1.5}\text{CrFeNi}_{1.5}\text{Ti}_y$  high-entropy alloys [Text] / M.-H. Chuang, M.-H. Tsai, W.-R. Wang, S.-J. Lin, J.-W. Yeh // *Acta Mater.* – 2011. – Vol. 59. – P. 6308–6317.
29. Liu, K. Fatigue behavior of ultrafine grained triplex  $\text{Al}_{0.3}\text{CoCrFeNi}$  high entropy alloy [Text] / K. Liu, M. Komarasamy, B. Gwalani, S. Shukla, R.S. Mishra // *Scr. Mater.* – 2019. – Vol. 158. – P. 116–120.
30. Joseph, J. Comparative study of the microstructures and mechanical properties of direct laser fabricated and arc-melted  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$  high entropy alloys [Text] / J. Joseph, T. Jarvis, X. Wu, N. Stanford, P. Hodgson, D. M. Fabijanic // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2015. – Vol. 633. – P. 184–193.
31. Li, N. Progress in additive manufacturing on new materials: A review [Text] / N. Li, S. Huang, G. Zhang, R. Qin, W. Liu, H. Xiong, G. Shi, J. Blackburn // *J. Mater. Sci. Technol.* – 2019. – Vol. 35. – P. 242–269.
32. Gokuldoss, P. K. Additive Manufacturing Processes: Selective Laser Melting, Electron Beam Melting and Binder Jetting - Selection Guidelines [Text] / *Materials.* – 2017. – Vol. 10. – P. 672.
33. Sander, G. Corrosion of Additively Manufactured Alloys: A Review / G. Sander, J. Tan, P. Balan, O. Gharbi, D. R. Feenstra, L. Singer, S. Thomas, R. G. Kelly, J. R. Scully, N. Birbilis // *Corrosion.* – 2018. – Vol. 74. – P. 1318–1350.
34. Wu, B. A review of the wire arc additive manufacturing of metals: properties, defects and quality improvement [Text] / B. Wu, Z. Pan, D. Ding, D. Cuiuri, H. Li, J. Xu, J. Norrish // *J. Manuf. Process.* – 2018. – Vol. 35 – P. 127–139.
35. Herzog, D. Additive manufacturing of metals [Text] / D. Herzog, V. Seyda, E. Wycisk, C. Emmelmann // *Acta Mater.* – 2017. – Vol. 117. – P. 371–392.
36. Opprecht, M. A solution to the hot cracking problem for aluminium alloys manufactured by laser beam melting [Text] / M. Opprecht, J.-P. Garandet, G. Roux, C. Flament, M. Soulier // *Acta Mater.* – 2020. – Vol. 197. – P. 40–53.
37. Ewald, S. Rapid Alloy Development of Extremely High-Alloyed Metals Using Powder Blends in Laser Powder Bed Fusion / S. Ewald, F. Kies, S. Hermsen, M. Voshage, C. Haase, J. H. Schleifenbaum // *Materials.* – 2019. – Vol. 12.

38. Kuncce, I. Microstructural characterisation of high-entropy alloy AlCoCrFeNi fabricated by laser engineered net shaping [Text] / I. Kuncce, M. Polanski, K. Karczewski, T. Plocinski, K.J. Kurzydowski // *J. Alloys Compd.* – 2015. – Vol. 648. – P. 751–758.
39. 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 // *J. Alloys Compd.* – 2017. – Vol. 694. – P. 971–981.
40. Dobbstein, H. Direct Metal Deposition of Refractory High Entropy Alloy MoNbTaW [Text] / H. Dobbstein, M. Thiele, E.L. Gurevich, E.P. George, A. Ostendorf // *Phys. Procedia.* – 2016. – Vol. 83. – P. 624–633.
41. Melia, M. A. High-throughput additive manufacturing and characterization of refractory high entropy alloys [Text] / M. A. Melia, S. R. Whetten, R. Puckett, M. Jones, M. J. Heiden, N. Argibay, A. B. Kustas // *Appl. Mater. Today.* – 2020. – Vol. 19. – P. 100560.
42. Tong, Z. Improving the strength and ductility of laser directed energy deposited CrMnFeCoNi high-entropy alloy by laser shock peening [Text] / Z. Tong, H. Liu, J. Jiao, W. Zhou, Y. Yang, X. Ren // *Addit. Manuf.* – 2020. – Vol. 35. – P. 101417.
43. Chen, S. Additive Manufacturing of High-Entropy Alloys: A Review [Text] / S. Chen, Y. Tong, P.K. Liaw // *Entropy.* – 2018. – Vol. 20. – No. 937.
44. Jafari, D. Wire and arc additive manufacturing: Opportunities and challenges to control the quality and accuracy of manufactured parts [Text] / D. Jafari, T. H. J. Vaneker, I. Gibson // *Mater. Des.* – 2021. – Vol. 202. – P. 109471.
45. Chen, X. Cold Metal Transfer (CMT) Based Wire and Arc Additive Manufacture (WAAM) System [Text] / X. Chen, C. Su, Y. Wang, A.N. Siddiquee, K. Sergey, S. Jayalakshmi, R. A. Singh // *J. Surf. Investig. X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.* – 2018. – Vol. 12. – P. 1278–1284.
46. Kuncce, I. Structure and hydrogen storage properties of a high entropy ZrTiVCrFeNi alloy synthesized using Laser Engineered Net Shaping (LENS) [Text] / I.

Kunce, M. Polanski, J. Bystrzycki // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2013. – Vol. 38. – P. 12180–12189.

47. Kim, J. *Materials and manufacturing renaissance: Additive manufacturing of high-entropy alloys* [Text] / J. Kim, A. Wakai, A. Moridi // *J. Mater. Res.* – 2020. – Vol. 35. – P. 1963–1983.

48. Moghaddam, A. O. *Additive manufacturing of high entropy alloys: A practical review* [Text] / A. O. Moghaddam, N. A. Shaburova, M. N. Samodurova, A. Abdollahzadeh, E. A. Trofimov // *J. Mater. Sci. Technol.* – 2021. – Vol. 77. – P. 131–162.

49. Maskery, I. *Quantification and characterisation of porosity in selectively laser melted Al–Si10–Mg using X-ray computed tomography* [Text] / I. Maskery, N. T. Aboulkhair, M. R. Corfield, C. Tuck, A. T. Clare, R. K. Leach, R. D. Wildman, I. A. Ashcroft, R. J. M. Hague // *Mater. Charact.* – 2016. – Vol. 111. – P. 193–204.

50. Goel, S. *Residual stress determination by neutron diffraction in powder bed fusion-built Alloy 718: Influence of process parameters and post-treatment* [Text] / S. Goel, M. Neikter, J. Capek, E. Polatidis, M. H. Colliander, S. Joshi, R. Pederson // *Mater. Des.* – 2020. – Vol. 195. – P. 109045.

51. Tong, Z. *Laser additive manufacturing of FeCrCoMnNi high-entropy alloy: Effect of heat treatment on microstructure, residual stress and mechanical property* [Text] / Z. Tong, X. Ren, J. Jiao, W. Zhou, Y. Ren, Y. Ye, E.A. Larson, J. Gu // *J. Alloys Compd.* – 2019. – Vol. 785. – P. 1144–1159.

52. Haase, C. *Combining thermodynamic modeling and 3D printing of elemental powder blends for high-throughput investigation of high-entropy alloys – Towards rapid alloy screening and design* [Text] / C. Haase, F. Tang, M. B. Wilms, A. Weisheit, B. Hallstedt // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2017. – Vol. 688. – P. 180–189.

53. Li, R. *Selective laser melting of an equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy: Processability, non-equilibrium microstructure and mechanical property* [Text] / R. Li, P. Niu, T. Yuan, P. Cao, C. Chen, K. Zhou // *J. Alloys Compd.* – 2018. – Vol. 746. – P. 125–134.

54. Gao, X. Laser 3D printing of CoCrFeMnNi high-entropy alloy [Text] / X. Gao, Y. Lu // *Mater. Lett.* – 2019. – Vol. 236. – P. 77–80.
55. Gao, X. In-situ strengthening of CrMnFeCoNi high-entropy alloy with Al realized by laser additive manufacturing [Text] / X. Gao, Z. Yu, W. Hu, Y. Lu, Z. Zhu, Y. Ji, Y. Lu, Z. Qin, X. Lu // *J. Alloys Compd.* – 2020. – Vol. 847. – P. 156563.
56. Li, B. Grain refinement and localized amorphization of additively manufactured high-entropy alloy matrix composites reinforced by nano ceramic particles via selective-laser-melting/remelting [Text] / B. Li, L. Zhang, B. Yang // *Compos. Commun.* – 2020. – Vol. 19. – P. 56–60.
57. Wu, W. Nanosized precipitates and dislocation networks reinforced C-containing CoCrFeNi high-entropy alloy fabricated by selective laser melting [Text] / W. Wu, R. Zhou, B. Wei, S. Ni, Y. Liu, M. Song // *Mater. Charact.* – 2018. – Vol. 144. – P. 605–610.
58. Park, J. M. Superior tensile properties of 1%C-CoCrFeMnNi high-entropy alloy additively manufactured by selective laser melting [Text] / J. M. Park, J. Choe, J. G. Kim, J. W. Bae, J. Moon, S. Yang, K. T. Kim, J.-H. Yu, H. S. Kim // *Mater. Res. Lett.* – 2020. – Vol. 8. – P. 1–7.
59. Savinov, R. Microstructure and properties of CeO<sub>2</sub>-doped CoCrFeMnNi high entropy alloy fabricated by laser metal deposition [Text] / R. Savinov, Y. Wang, J. Shi // *J. Manuf. Process.* – 2020. – Vol. 56. – P. 1245–1251.
60. Chen, H. Laser additive manufacturing of nano-TiC particles reinforced CoCrFeMnNi high-entropy alloy matrix composites with high strength and ductility [Text] / H. Chen, T. Lu, Y. Wang, Y. Liu, T. Shi, K. G. Prashanth, K. Kosiba // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2022. – Vol. 833. – P. 142512.
61. Torralba, J. M. High-entropy alloys fabricated via powder metallurgy. A critical review [Text] / J. M. Torralba, P. Alvaredo, A. García-Junceda // *Powder Metall.* – 2019. – Vol. 62. – P. 84–114.
62. Sun, Z. Reducing hot tearing by grain boundary segregation engineering in additive manufacturing: example of an Al<sub>x</sub>CoCrFeNi high-entropy alloy [Text] / Z.

Sun, X. Tan, C. Wang, M. Descoins, D. Mangelinck, S.B. Tor, E. A. Jäggle, S. Zaefferer, D. Raabe // *Acta Mater.* – 2021. – Vol. 204. – P. 116505.

63. Zhu, Z. G. Hierarchical microstructure and strengthening mechanisms of a CoCrFeNiMn high entropy alloy additively manufactured by selective laser melting [Text] / Z. G. Zhu, Q. B. Nguyen, F. L. Ng, X. H. An, X. Z. Liao, P. K. Liaw, S. M. L. Nai, J. Wei // *Scr. Mater.* – 2018. – Vol. 154. – P. 20–24.

64. Ren, X. P. A comparative study on mechanical properties of Ti–6Al–4V alloy processed by additive manufacturing vs. traditional processing [Text] / X. P. Ren, H. Q. Li, H. Guo, F. L. Shen, C. X. Qin, E. T. Zhao, X. Y. Fang // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2021. Vol. 817. – P. 141384.

65. Xiao, Z. Study of residual stress in selective laser melting of Ti6Al4V [Text] / Z. Xiao, C. Chen, H. Zhu, Z. Hu, B. Nagarajan, L. Guo, X. Zeng // *Mater. Des.* – 2020. Vol. 193. – P. 108846.

66. Lin, D. Effects of annealing on the structure and mechanical properties of FeCoCrNi high-entropy alloy fabricated via selective laser melting [Text] / D. Lin, L. Xu, H. Jing, Y. Han, L. Zhao, F. Minami // *Addit. Manuf.* – 2020. – Vol. 32. – P. 101058.

67. Lin, D. A strong, ductile, high-entropy FeCoCrNi alloy with fine grains fabricated via additive manufacturing and a single cold deformation and annealing cycle [Text] / D. Lin, L. Xu, H. Jing, Y. Han, L. Zhao, Y. Zhang, H. Li // *Addit. Manuf.* – 2020. – Vol. 36. – P. 101591.

68. Gwalani, B. Laser additive manufacturing of compositionally graded AlCrFeMoV<sub>x</sub> (x = 0 to 1) high-entropy alloy system [Text] / B. Gwalani, V. Soni, O. A. Waseem, S. A. Mantri, R. Banerjee // *Opt. Laser Technol.* – 2019. – Vol. 113. – P. 330–337.

69. Kuzminova, Y. The effect of the parameters of the powder bed fusion process on the microstructure and mechanical properties of CrFeCoNi medium-entropy alloys [Text] / Y. Kuzminova, D. Firsov, A. Dudin, S. Sergeev, A. Zhilyaev, A. Dyakov, A. Chupeeva, A. Alekseev, D. Martynov, I. Akhatov, S. Evlashin // *Intermetallics.* – 2020. – Vol. 116. – P. 106651.

70. Zhou, R. Precipitation behavior of selective laser melted FeCoCrNiC0.05 high entropy alloy [Text] / R. Zhou, Y. Liu, B. Liu, J. Li, Q. Fang // *Intermetallics*. – 2019. – Vol. 106. – P. 20–25.
71. Pegues, J. W. Exploring additive manufacturing as a high-throughput screening tool for multiphase high entropy alloys [Text] / J. W. Pegues, M. A. Melia, R. Puckett, S. R. Whetten, N. Argibay, A. B. Kustas // *Addit. Manuf.* – 2021. – Vol. 37. – P. 101598.
72. Xiang, S. Microstructures and mechanical properties of CrMnFeCoNi high entropy alloys fabricated using laser metal deposition technique [Text] / S. Xiang, H. Luan, J. Wu, K.-F. Yao, J. Li, X. Liu, Y. Tian, W. Mao, H. Bai, G. Le, Q. Li // *J. Alloys Compd.* – 2019. – Vol. 773. – P. 387–392.
73. Zhou, K. Direct laser deposited bulk CoCrFeNiNbx high entropy alloys [Text] / K. Zhou, J. Li, L. Wang, H. Yang, Z. Wang, J. Wang // *Intermetallics*. – 2019. – Vol. 114. – P. 106592.
74. Yang, X. Additively manufactured fine grained Ni6Cr4WFe9Ti high entropy alloys with high strength and ductility [Text] / X. Yang, Y. Zhou, S. Xi, Z. Chen, P. Wei, C. He, T. Li, Y. Gao, H. Wu // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2019. – Vol. 767. – P. 138394.
75. Amar, A. Additive manufacturing of high-strength CrMnFeCoNi-based High Entropy Alloys with TiC addition [Text] / A. Amar, J. Li, S. Xiang, X. Liu, Y. Zhou, G. Le, X. Wang, F. Qu, S. Ma, W. Dong, Q. Li // *Intermetallics*. – 2019. – Vol. 109. – P. 162–166.
76. Li, J. Additive manufacturing of high-strength CrMnFeCoNi high-entropy alloys-based composites with WC addition [Text] / J. Li, S. Xiang, H. Luan, A. Amar, X. Liu, S. Lu, Y. Zeng, G. Le, X. Wang, F. Qu, C. Jiang, G. Yang // *J. Mater. Sci. Technol.* – 2019. – Vol. 35. – P. 2430–2434.
77. Zhu, Z. G. Selective laser melting enabling the hierarchically heterogeneous microstructure and excellent mechanical properties in an interstitial solute strengthened high entropy alloy [Text] / Z. G. Zhu, X. H. An, W. J. Lu, Z. M. Li,

F. L. Ng, X. Z. Liao, U. Ramamurty, S. M. L. Nai, J. Wei // *Mater. Res. Lett.* – 2019. – Vol. 7. – P. 453–459.

78. Zhao, D. Ordered nitrogen complexes overcoming strength–ductility trade-off in an additively manufactured high-entropy alloy [Text] / D. Zhao, Q. Yang, D. Wang, M. Yan, P. Wang, M. Jiang, C. Liu, D. Diao, C. Lao, Z. Chen, Z. Liu, Y. Wu, Z. Lu // *Virtual Phys. Prototyp.* – 2020. – Vol. 15. – P. 532–542.

79. Hou, Y. Sustaining strength-ductility synergy of SLM Fe<sub>50</sub>Mn<sub>30</sub>Co<sub>10</sub>Cr<sub>10</sub> metastable high-entropy alloy by Si addition [Text] / Y. Hou, T. Liu, D. He, Z. Li, L. Chen, H. Su, P. Fu, P. Dai, W. Huang // *Intermetallics.* – 2022. – Vol. 145. – P. 107565.

80. Fujieda, T. First demonstration of promising selective electron beam melting method for utilizing high-entropy alloys as engineering materials [Text] / T. Fujieda, H. Shiratori, K. Kuwabara, T. Kato, K. Yamanaka, Y. Koizumi, A. Chiba // *Mater. Lett.* – 2015. – Vol. 159. – P. 12–15.

81. Joseph, J. Effect of hot isostatic pressing on the microstructure and mechanical properties of additive manufactured Al<sub>x</sub>CoCrFeNi high entropy alloys [Text] / J. Joseph, P. Hodgson, T. Jarvis, X. Wu, N. Stanford, D.M. Fabijanic // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2018. – Vol. 733. – P. 59–70.

82. Joseph, J. Tension/compression asymmetry in additive manufactured face centered cubic high entropy alloy [Text] / J. Joseph, N. Stanford, P. Hodgson, D. M. Fabijanic // *Scr. Mater.* – 2017. – Vol. 129. – P. 30–34.

83. Kim, Y.-K. Selective laser melted equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy: Microstructure, anisotropic mechanical response, and multiple strengthening mechanism [Text] / Y.-K. Kim, J. Choe, K.-A. Lee // *J. Alloys Compd.* – 2019. Vol. 805. – P. 680–691.

84. Guan, S. Additively manufactured CrMnFeCoNi/AlCoCrFeNiTi<sub>0.5</sub> laminated high-entropy alloy with enhanced strength-plasticity synergy [Text] / S. Guan, D. Wan, K. Solberg, F. Berto, T. Welo, T.M. Yue, K.C. Chan // *Scr. Mater.* – 2020. – Vol. 183. – P. 133–138.

85. Kim, Y.-K. Superior Temperature-Dependent Mechanical Properties and Deformation Behavior of Equiatomic CoCrFeMnNi High-Entropy Alloy Additively

Manufactured by Selective Laser Melting [Text] / Y.-K. Kim, S. Yang, K.-A. Lee // Sci. Rep. – 2020. – Vol. 10. – P. 8045.

86. Chew, Y. Microstructure and mechanical behavior of laser aided additive manufactured low carbon interstitial Fe<sub>49.5</sub>Mn<sub>30</sub>Co<sub>10</sub>Cr<sub>10</sub>C<sub>0.5</sub> multicomponent alloy [Text] / Y. Chew, Z. G. Zhu, F. Weng, S. B. Gao, F. L. Ng, B. Y. Lee, G. J. Bi // J. Mater. Sci. Technol. – 2021. – Vol. 77. – P. 38–46.

87. Thurston, K. V. S. Temperature and load-ratio dependent fatigue-crack growth in the CrMnFeCoNi high-entropy alloy [Text] / K. V. S. Thurston, B. Gludovatz, Q. Yu, G. Laplanche, E. P. George, R. O. Ritchie // J. Alloys Compd. – 2019. – Vol. 794. – P. 525–533.

88. Jin, M. Cyclic plasticity and fatigue damage of CrMnFeCoNi high entropy alloy fabricated by laser powder-bed fusion [Text] / M. Jin, A. Piglione, B. Dovygytė, E. Hosseini, P. A. Hooper, S. R. Holdsworth, M.-S. Pham // Addit. Manuf. – 2020. – Vol. 36. – P. 101584.

89. Lee, D.-H. Spherical nanoindentation creep behavior of nanocrystalline and coarse-grained CoCrFeMnNi high-entropy alloys [Text] / D.-H. Lee, M.-Y. Seok, Y. Zhao, I.-C. Choi, J. He, Z. Lu, J.-Y. Suh, U. Ramamurty, M. Kawasaki, T. G. Langdon, J. Jang // Acta Mater. – 2016. – Vol. 109. – P. 314–322.

90. Kim, Y.-K. Compressive creep behavior of selective laser melted CoCrFeMnNi high-entropy alloy strengthened by in-situ formation of nano-oxides [Text] / Y.-K. Kim, S. Yang, K.-A. Lee // Addit. Manuf. – 2020. – Vol. 36. – P. 101543.

91. Liu, S. Microstructure and nanomechanical behavior of an additively manufactured (CrCoNiFe)<sub>94</sub>Ti<sub>2</sub>Al<sub>4</sub> high-entropy alloy [Text] / S. Liu, D. Wan, S. Guan, Y. Fu, X. Ren, Z. Zhang, J. He // Mater. Sci. Eng. A. – 2021. – Vol. 823. – P. 141737.

92. Sistla, H. R. Effect of Al/Ni ratio, heat treatment on phase transformations and microstructure of Al<sub>x</sub>FeCoCrNi<sub>2-x</sub> (x=0.3, 1) high entropy alloys [Text] / H. R. Sistla, J. W. Newkirk, F. F. Liou // Mater. Des. – 2015. – Vol. 81. – P. 113–121.

93. Fujieda, T. CoCrFeNiTi-based high-entropy alloy with superior tensile strength and corrosion resistance achieved by a combination of additive manufacturing using selective electron beam melting and solution treatment [Text] / T. Fujieda, H.

Shiratori, K. Kuwabara, M. Hirota, T. Kato, K. Yamanaka, Y. Koizumi, A. Chiba, S. Watanabe // *Mater. Lett.* – 2017. – Vol. 189. – P. 148–151.

94. Zhang, M. AlCoCuFeNi high-entropy alloy with tailored microstructure and outstanding compressive properties fabricated via selective laser melting with heat treatment [Text] / M. Zhang, X. Zhou, D. Wang, W. Zhu, J. Li, Y. F. Zhao // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2019. – Vol. 743. – P. 773–784.

95. D. Vogiatzief, A. Evirgen, S. Gein, V.R. Molina, A. Weisheit, M. Pedersen, Laser Powder Bed Fusion and Heat Treatment of an AlCrFe<sub>2</sub>Ni<sub>2</sub> High Entropy Alloy, in: *Front. Mater.*, 2020.

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. – Vol. 285. – P. 116806.

97. Lin, D. Structure and mechanical properties of a FeCoCrNi high-entropy alloy fabricated via selective laser melting [Text] / D. Lin, L. Xu, Y. Han, Y. Zhang, H. Jing, L. Zhao, F. Minami // *Intermetallics.* – 2020. – Vol. 127. – P. 106963.

98. Song, M. Nitrogen induced heterogeneous structures overcome strength-ductility trade-off in an additively manufactured high-entropy alloy [Text] / M. Song, R. Zhou, J. Gu, Z. Wang, S. Ni, Y. Liu // *Appl. Mater. Today.* – 2020. – Vol. 18. – P. 100498.

99. Wang, P. Additively manufactured CoCrFeNiMn high-entropy alloy via pre-alloyed powder [Text] / P. Wang, P. Huang, F. L. Ng, W. J. Sin, S. Lu, M. L. S. Nai, Z. Dong, J. Wei // *Mater. Des.* – 2019. – Vol. 168. – P. 107576.

100. Yao, H. High strength and ductility AlCrFeNiV high entropy alloy with hierarchically heterogeneous microstructure prepared by selective laser melting [Text] / H. Yao, Z. Tan, D. He, Z. Zhou, Z. Zhou, Y. Xue, L. Cui, L. Chen, G. Wang, Y. Yang // *J. Alloys Compd.* – 2020. – Vol. 813. – P. 152196.

101. Sarswat, P. K. Additive manufactured new hybrid high entropy alloys derived from the AlCoFeNiSmTiVZr system [Text] / P. K. Sarswat, S. Sarkar, A.

Murali, W. Huang, W. Tan, M. L. Free // *Appl. Surf. Sci.* – 2019. – Vol. 476. – P. 242–258.

102. Nartu, M. S. K. K. Y. Enhanced tensile yield strength in laser additively manufactured Al<sub>0.3</sub>CoCrFeNi high entropy alloy [Text] / M. S. K. K. Y. Nartu, T. Alam, S. Dasari, S. A. Mantri, S. Gorse, H. R. Siller, N. B. Dahotre, R. Banerjee // *Materialia*. – 2020.

103. Yang, X. Grain-anisotropied high-strength Ni<sub>6</sub>Cr<sub>4</sub>WFe<sub>9</sub>Ti high entropy alloys with outstanding tensile ductility [Text] / X. Yang, Y. Zhou, S. Xi, Z. Chen, P. Wei, C. He, T. Li, Y. Gao, H. Wu // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2019. – Vol. 767. – P. 138382.

104. Moon, J. Corrosion of Additively Manufactured CoCrFeMnNi High Entropy Alloy in Molten NaNO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub> [Text] / J. Moon, E. Schindelholz, M. Melia, A. Kustas, D. Chidambaram // *J. Electrochem. Soc.* – 2020. – Vol. – P. 81509.

105. Sarkar, S. Elevated temperature corrosion resistance of additive manufactured single phase AlCoFeNiTiV<sub>0.9</sub>Sm<sub>0.1</sub> and AlCoFeNiV<sub>0.9</sub>Sm<sub>0.1</sub> HEAs in a simulated syngas atmosphere [Text] / S. Sarkar, P. K. Sarswat, M. L. Free // *Addit. Manuf.* – 2019. – Vol. 30. – P. 100902.

106. Borkar, T. A combinatorial assessment of Al<sub>x</sub>CrCuFeNi<sub>2</sub> (0 < x < 1.5) complex concentrated alloys: Microstructure, microhardness, and magnetic properties [Text] / T. Borkar, B. Gwalani, D. Choudhuri, C. V Mikler, C. J. Yannetta, X. Chen, R. V Ramanujan, M. J. Styles, M. A. Gibson, R. Banerjee // *Acta Mater.* – 2016. – Vol. 116. – P. 63–76.

107. Borkar, T. A Combinatorial Approach for Assessing the Magnetic Properties of High Entropy Alloys: Role of Cr in AlCo<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>FeNi [Text] / T. Borkar, V. Chaudhary, B. Gwalani, D. Choudhuri, C. V Mikler, V. Soni, T. Alam, R. V. Ramanujan, R. Banerjee // *Adv. Eng. Mater.* – 2017. – Vol. 19. – P. 1700048.

108. Huot, J. Synthesis, phase transformation, and hydrogen storage properties of ball-milled TiV<sub>0.9</sub>Mn<sub>1.1</sub> [Text] / J. Huot, H. Enoki, E. Akiba // *J. Alloys Compd.* – 2008. – Vol. 453. – P. 203–209.

109. Kuncce, I. Microstructures and hydrogen storage properties of LaNiFeVMn alloys [Text] / I. Kuncce, M. Polański, T. Czujko // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2017. – Vol. 42. – P. 27154–27164.
110. Li, X. Additive Manufacturing of Advanced Multi-Component Alloys: Bulk Metallic Glasses and High Entropy Alloys [Text] / X. Li // *Adv. Eng. Mater.* – 2018. – Vol. 20. – P. 1700874.
111. Yurchenko, N. Y. Structure and mechanical properties of B2 ordered refractory AlNbTiVZrx ( $x = 0-1.5$ ) high-entropy alloys [Text] / N. Y. Yurchenko, N. D. Stepanov, S. V Zherebtsov, M. A. Tikhonovsky, G. A. Salishchev // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2017. – Vol. 704. – P. 82–90.
112. Popov, V. V. Selective electron beam melting of Al<sub>0.5</sub>CrMoNbTa<sub>0.5</sub> high entropy alloys using elemental powder blend [Text] / V. V Popov, A. Katz-Demyanetz, A. Koptug, M. Bamberger // *Heliyon*. – 2019. – Vol. 5. – P. e01188.
113. Gorsse, S. Additive manufacturing of metals: a brief review of the characteristic microstructures and properties of steels, Ti-6Al-4V and high-entropy alloys [Text] / S. Gorsse, C. Hutchinson, M. Gouné, R. Banerjee // *Sci. Technol. Adv. Mater.* – 2017. – Vol. 18. – P. 584–610.
114. Wang, H. Effect of cyclic rapid thermal loadings on the microstructural evolution of a CrMnFeCoNi high-entropy alloy manufactured by selective laser melting [Text] / H. Wang, Z. G. Zhu, H. Chen, A. G. Wang, J. Q. Liu, H. W. Liu, R. K. Zheng, S. M. L. Nai, S. Primig, S. S. Babu, S. P. Ringer, X. Z. Liao // *Acta Mater.* – 2020. – Vol. 196. – P. 609–625.
115. Katz-Demyanetz, A. High entropy Al<sub>0.5</sub>CrMoNbTa<sub>0.5</sub> alloy: Additive manufacturing vs. casting vs. CALPHAD approval calculations [Text] / A. Katz-Demyanetz, I. I. Gorbachev, E. Eshed, V. V Popov Jr., V. V Popov, M. Bamberger // *Mater. Charact.* – 2020. – Vol. 167. – P. 110505.
116. Ng, C. K. Additive manufacturing of high-strength and ductile high entropy alloy CoCrFeNiW<sub>0.2</sub> composites via laser powder bed fusion and post-annealing [Text] / C. K. Ng, K. Bai, D. Wu, K. B. Lau, J. J. Lee, A. K. H. Cheong, F. Wei, B. Cheng, P. Wang, D. C. C. Tan, Y.-W. Zhang // *J. Alloys Compd.* – 2022. – Vol. 906. – P. 164288.

117. Громов, В. Е. Высокоэнтропийные сплавы [Текст] / В. Е. Громов, С. В. Коновалов, Ю. Ф. Иванов, К. А. Осинцев, Ю. А. Рубанникова, О. А. Перегудов, О. А. Семина. – Новокузнецк: Полиграфист, 2021. – 178 с.
118. Gromov, V. E. High-Entropy Alloys: Structure and Properties [Text] / V. E. Gromov, Yu. F. Ivanov, K. A. Osintsev, Yu. A. Slyarova, I. A. Panchenko. – Moscow: Русайнс, 2022. – 204 p.
119. Egerton, F. R. Physical Principles of Electron Microscopy [Text] / F. R. Egerton. – Basel: Springer International Publishing, 2016. – 196 p.
120. Kumar, C. S. S. R. Transmission Electron Microscopy. Characterization of Nanomaterials [Text] / C.S.S.R. Kumar. – New York: Springer, 2014. – 717 p.
121. Carter, C. B. Transmission Electron Microscopy [Text] / C. B. Carter, D. B. Williams. – Berlin: Springer International Publishing, 2016. – 518 p.
122. Хирш, П. Электронная микроскопия тонких кристаллов [Текст] / П. Хирш, А. Хови, П. Николсон и др. – М.: Мир, 1968. – 574 с
123. Конева, Н. А. Развороты кристаллической решетки и стадии пластической деформации [Текст] / Н. А. Конева, Д. В. Лычагин, Л. А. Теплякова и др. В кн.: Экспериментальное исследование и теоретическое описание дисклинаций. – Ленинград: ФТИ, 1984. С. 161-164.
124. Конева, Н. А. Эволюция дислокационной структуры и стадии пластического течения поликристаллического железо-никелевого сплава [Текст] / Н. А. Конева, Д. В. Лычагин, С. П. Жуковский и др. // ФММ. – 1985. – Т. 60. – № 1. – С. 171–179.
125. Конева, Н. А. Природа субструктурного упрочнения [Текст] / Н. А. Конева, Э. В. Козлов // Известия вузов. Физика. – 1982. – № 8. – С. 3–14.
126. Конева, Н. А. Полосовая субструктура в ГЦК-однофазных сплавах [Текст] / Н. А. Конева, Д. В. Лычагин, Л. А. Теплякова и др. В кн.: Дисклинации и ротационная деформация твердых тел. – Ленинград: изд. ФТИ, 1988. С. 103–113.
127. Теплякова, Л. А. Закономерности пластической деформации стали со структурой отпущенного мартенсита [Текст] / Л. А. Теплякова, Л. Н. Игнатенко,

Н. Ф. Касаткина и др. В кн.: Пластическая деформация сплавов. Структурно-неоднородные материалы. – Томск: изд. ТГУ, 1987. С. 26–51.

128. Otto, F. The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy [Text] / F. Otto, A. Dlouhý, Ch. Somsen, H. Bei, G. Eggeler, E. P. George // *Acta Mater.* – 2013. – Vol. 61. – No. 15. – P. 5743–5755.

129. Schuh, B. Mechanical properties, microstructure and thermal stability of a nanocrystalline CoCrFeMnNi high-entropy alloy after severe plastic deformation [Text] / B. Schuh, F. Mendez-Martin, B. Völker, E. P. George, H. Clemens, R. Pippan, A. Hohenwarter // *Acta Mater.* – 2015. – Vol. 96. – P. 258–268.

130. He, J. Y. Effects of Al addition on structural evolution and tensile properties of the FeCoNiCrMn high-entropy alloy system [Text] / J. Y. He, W. H. Liu, H. Wang, Y. Wu, X. J. Liu, T. G. Nieh, Z. P. Lu // *Acta Mater.* – 2014. – Vol. 62. – P. 105–113.

131. Li, B. Selective laser melting of CoCrFeNiMn high entropy alloy powder modified with nano-TiN particles for additive manufacturing and strength enhancement: Process, particle behavior and effects [Text] / B. Li, L. Zhang, Y. Xu, Z. Liu, B. Qian, F. Xuan // *Powder Technol.* – 2020. – Vol. 360. – P. 509–521.

132. Stepanov, N. D. Effect of V content on microstructure and mechanical properties of the CoCrFeMnNiV<sub>x</sub> high entropy alloys [Text] / N. D. Stepanov, D. G. Shaysultanov, G. A. Salishchev, M. A. Tikhonovsky, E. E. Oleynik, A. S. Tortika, O. N. Senkov // *J. Alloys Compd.* – 2015. – Vol. 628. – P. 170–185.

133. Chen, P. In-situ alloyed, oxide-dispersion-strengthened CoCrFeMnNi high entropy alloy fabricated via laser powder bed fusion [Text] / P. Chen, C. Yang, S. Li, M. M. Attallah, M. Yan // *Mater. Des.* – 2020. – Vol. 194. – P. 108966.

134. Zhang, X. Influence of in-situ and ex-situ precipitations on microstructure and mechanical properties of additive manufacturing CoCrFeMnNi high-entropy alloys [Text] / X. Zhang, R. Li, L. Huang, A. Amar, C. Wu, G. Le, X. Liu, D. Guan, G. Yang, J. Li // *Vacuum.* – 2021. – Vol. 187. – P. 110111.

135. Ji, W. Alloying behavior and novel properties of CoCrFeNiMn high-entropy alloy fabricated by mechanical alloying and spark plasma sintering [Text] / W. Ji, W. Wang, H. Wang, J. Zhang, Y. Wang, F. Zhang, Z. Fu // *Intermetallics*. – 2015. – Vol. 56. – P. 24–27.

136. Yim, D. Shock wave compaction and sintering of mechanically alloyed CoCrFeMnNi high-entropy alloy powders [Text] / D. Yim, W. Kim, S. Praveen, M. J. Jang, J. W. Bae, J. Moon, E. Kim, S.-J. Hong, H. S. Kim // *Mater. Sci. Eng. A*. – 2017. – Vol. 708. – P. 291–300.

137. Yang, T. Preparation of nanostructured CoCrFeMnNi high entropy alloy by hot pressing sintering gas atomized powders / T. Yang, B. Cai, Y. Shi, M. Wang, G. Zhang // *Micron*. – 2021. – Vol. 147. – P. 103082.

138. Громов, В. Е. Структура и свойства покрытий из высокоэнтропийных сплавов FeCoCrNiMn и FeCoNiCrAl / В. Е. Громов, С. В. Коновалов, Ю. Ф. Иванов, М. О. Ефимов, К. А. Осинцев, Ю. А. Шлярова, А. Н. Гостевская // *Проблемы черной металлургии и материаловедения*. – 2022. – № 2. – С. 88-97.

139. Громов, В.Е. Управление механическими свойствами высокоэнтропийного сплава Cantor CoCrFeMnNi / В.Е. Громов, С.В. Коновалов, Ю.А. Шлярова, М.О. Ефимов, И.А. Панченко // *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. – 2022. – vol.65. – № 8. – pp.563-572.

140. Иванов, Ю.Ф. Структура и свойства высокоэнтропийного сплава, подвергнутого электронно-ионно-плазменной обработке / Ю.Ф. Иванов, В.Е. Громов, С.В. Коновалов, В.В. Шугуров, М.О. Ефимов, А.Д. Тересов, Е.А. Петрикова, И.А. Панченко, Ю.А. Шлярова // *Проблемы черной металлургии и материаловедения*. – 2022. – № 4. – С.102-115.

141. Громов, В.Е. Управление механическими свойствами высокоэнтропийного сплава Cantor CoCrFeMnNi / В.Е. Громов, С.В. Коновалов, Ю.А. Шлярова, М.О. Ефимов, И.А. Панченко // *Известия Вузов. Черная металлургия*. – 2022. – Т.65. – № 8. – С.563-573.

142. Иванов, Ю.Ф. Структура зоны контакта наплавка-подложка, подвергнутой электронно-пучковой обработке / Ю.Ф. Иванов, В.Е. Громов, М.О.

Ефимов, Ю.А. Шлярова, И.А. Панченко, С.В. Коновалов // Письма в ЖТФ. – 2023. – Т.49. – Вып.6. – С.26-31. [Ivanov, Yu. F. The structure of the contact zone of the surfacing–substrate subjected to electron-beam processing / Yu. F. Ivanov, V.E.Gromov, M.O. Efimov, Yu. A. Shliarova, I.A.Panchenko, S.V.Konovalov // Technical Physics Letters, 2023. – Vol. 49. – No. 3. – pp.63-66.]

143. Громов, В.Е. Структура и свойства покрытий из высокоэнтропийных сплавов FeCoCrNiMn и FeCoNiCrAl. Сообщение 2. Анализ структуры и свойств зоны контакта с подложкой / В.Е. Громов, С.В. Коновалов, Ю.Ф. Иванов, М.О. Ефимов, Ю.А. Шлярова, И.А. Панченко // Проблемы черной металлургии и материаловедения. – 2022. – № 3. – С.77-89

144. Громов, В.Е. Покрытия из высокоэнтропийных сплавов: состояние проблемы и перспективы развития / В.Е. Громов, С.В. Коновалов, О.Ф. Перегудов, Ю.А. Шлярова, М.О. Ефимов // Известия Вузов. Черная металлургия. – 2022. – Т.65. – №10. – С.683-692

145. Громов, В.Е. Вектор развития улучшения свойств ВЭС Кантора / В. Е. Громов, С. В. Коновалов, М. О. Ефимов, И. А. Панченко, В. В. Шляров // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. – 2023. – № 2. – Т.44. – С. 3-12.

146. Chen, X. High-Entropy FeCoCrNiMn and FeCoNiCrAl Alloys Coatings: Structure and Properties / X. Chen, Yu. F. Ivanov, V.E. Gromov, M.O. Efimov, S.V. Konovalov, V.V. Shlyarov, I.A. Panchenko // Известия АлтГУ. Физика. – 2023. – №4. – Т.132. – С.11-19.

147. Иванов, Ю.Ф. Структура и свойства поверхностного слоя ВЭС после электронно-ионно-плазменной обработки / Ю.Ф. Иванов, , В.В. Шугуров, А.Д. Тересов, Е.А. Петрикова, М.О. Ефимов // Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия. – 2023 – Т.66 – №4 – С.427-433.

148. Иванов, Ю.Ф. Комплексное модифицирование поверхностного слоя высокоэнтропийного сплава Al-Cr-Fe-Co-Ni электронно-ионно-плазменной обработкой/ Ю.Ф. Иванов, М.О. Ефимов, А.Д. Тересов, В.Е. Громов, Ю.А.

Шлярова, И.А. Панченко // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2024 – №2.

149. Иванов, Ю.Ф. Влияние электронно-пучковой обработки на систему «пленка (В+СR) - подложка (высокоэнтропийный сплав AlCrFeCoNi). / Ю.Ф.

Иванов, В.В. Шугуров, А.Д. Тересов, М.О. Ефимов, В.Е. Громов, С.В. Коновалов, И.А. Панченко, Ю.А. Шлярова / Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2022. – № 3. – С.343-352.

150. Иванов Ю.Ф., Коновалов С.В., Ефимов М.О., Панченко И.А., Шлярова Ю.А. Структура и свойства системы «покрытие ВЭС Кантора (Mn-Fe-Cr-Co-Ni) / подложка (сплав 5083) // Известия АлтГУ. 2023. №1. С. 37-43.

151. Иванов, Ю.Ф. Структурно-фазовые состояния покрытия ВЭС Al-Fe-Co-Cr-Ni, сформированного на сплаве 5083/ Ю.Ф. Иванов, В.Е. Громов, С.В. Коновалов, М.О. Ефимов, Ю.А. Шлярова, И.А. Панченко, М.Д. Старостенков // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2023. – Т. 20 – № 1. – С. 41–51.

152. Чень, С. Покрyтия из высокоэнтропийных сплавов FeCoCrNiMn и FeCoNiCrAl: структура и свойства/ С. Чень, Ю. Ф. Иванов, В. Е. Громов, М. О. Ефимов, С. В. Коновалов, В. В. Шляров, И. А. Панченко // Известия АлтГУ. 2023, № 4(132). С. 11-19 .

153. Иванов, Ю.Ф., Электронно-микроскопическое исследование структуры зоны контакта подложка-покрытие, подвергнутой облучению импульсным электронным пучком / Ю.Ф. Иванов, М.О. Ефимов, В.Е. Громов, Ю.А. Шлярова, С.В. Коновалов, И.А. Панченко // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2024. – Т. 21 – № 1. – С. 9–16. doi: 10.25712/ASTU.1811-1416.2024.01.001.

154. Ivanov Yu., Gromov V., Konovalov S., Efimov M., Shliarova Yu., Panchenko I. Effect of electron-beam treatment on the structure and properties of (B+Cr) film deposited on a high-entropy alloy AlCrFeCoNi // Materials Letters. 2023. Vol. 335. P. 133704

155. Efimov M.O., Ivanov Yu.F., Gromov V.E., Shlyarova Yu.A., Panchenko I.A. Analysis of contact zone of coating-substrate system exposed to irradiation with a pulse electron beam. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2023;66(6):666–672. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2023-6-666-672>

## ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ А – АКТ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ  
ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ НА ООО «КУЗНЕЦКИЙ  
МАШИНОСТРОИТЕЛЬНЫЙ ЗАВОД- МЕТАЛЛУРГИЯ»

Утверждаю  
Генеральный директор  
ООО «Кузнецкий машиностроительный завод  
- Металлургия»  
к.т.н. Р.В. Кузнецов



2024

## АКТ

Использования результатов диссертационной работы М.О. Ефимова  
«Закономерности формирования структуры и свойств высокоэнтропийных  
сплавов при электронно-пучковой обработке»

На техническом совете завода обсуждены результаты диссертационной работы М.О. Ефимова «Закономерности формирования структуры и свойств высокоэнтропийных сплавов при электронно-пучковой обработке», в которой рассмотрены закономерности формирования и эволюции структуры, фазового состава и свойств сплавов  $\text{CoCrFeNiMn}$  и  $\text{CoCrFeNiAl}$ , полученных аддитивной технологией и подвергнутых дальнейшей электронно-пучковой обработке и нанесению упрочняющей пленки  $\text{V+Cr}$ . Исследования подобного рода занимают одно из центральных мест в современном металловедении. Работа имеет несомненную научную и практическую значимость. На нашем предприятии начаты разработки по нанесению износостойких покрытий из высокоэнтропийных быстрорежущих сплавов на рабочие поверхности горно-добывающего оборудования для повышения их эксплуатационных свойств. Результаты работы М.О. Ефимова используются при решении этих задач.

Начальник  
техн. отдела

А.Е. Фролов

## ПРИЛОЖЕНИЕ Б – АКТ ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ НА АО «НЗРМК ИМ.Н.Е. КРЮКОВА»



Утверждаю  
Генеральный директор  
АО «НЗРМК им. Н. Е. Крюкова»  
Н.Е. Крюков



2024 г.

### АКТ

использования результатов диссертационной работы М.О. Ефимова  
«Закономерности формирования структуры и свойств высокоэнтропийных сплавов  
при электронно-пучковой обработке»

Рассмотренная и обсужденная на техническом совете АО «Новокузнецкий завод резервуарных металлоконструкций имени Н.Е. Крюкова» диссертационная работа Ефимова Михаила Олеговича «Закономерности формирования структуры и свойств высокоэнтропийных сплавов при электронно-пучковой обработке» позволяет рекомендовать полученные результаты в виде закономерностей формирования и изменения структурно-фазовых состояний и свойств двух высокоэнтропийных сплавов к созданию электродуговым способом сварных швов и наплавляемых покрытий из высокоэнтропийных сплавов с особыми свойствами (повышенной ударной вязкости при низких температурах, твердости и износостойкости) для эксплуатации в условиях Арктики.

Директор по развитию,  
доктор технических наук

Р.Е. Крюков

Заместитель технического директора

А.И. Латынцев

**ПРИЛОЖЕНИЕ В – СПРАВКА ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ  
ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ НА ООО «КУЗБАССКИЙ ЦЕНТР  
СВАРКИ И КОНТРОЛЯ»**



Общество с ограниченной ответственностью  
«Кузбасский центр сварки и контроля»  
(ООО «КЦСК»)  
650024, Кемеровская область – Кузбасс, г. Кемерово,  
ул. Радищева, стр. 1-Б, оф. 301  
тел. (8-3842) 45-26-12,  
e-mail: office@kesk.group, http://www.kesk.pf  
ОГРН 1084205021977, ИНН 4205168940 КПП 420501001,  
ОКПО 87494189

Является членом  
СРО Ассоциация «НАКС»  
Свидетельство о членстве 0019



*28.06.24 № 44-317*

«Утверждаю»:  
Директор  
ООО «Кузбасский центр сварки  
и контроля»,  
д.т.н., профессор  
А. Н. Смирнов



28 июня 2024 г.

**Справка**

об использования результатов диссертационной работы Ефимова М.О.  
**«Закономерности формирования структуры и свойств высокоэнтропийных  
сплавов при электронно-пучковой обработке»**

На заседании технического совета предприятия рассмотрена и обсуждена диссертационная работа М. О. Ефимова «Закономерности формирования структуры и свойств высокоэнтропийных сплавов при электронно-пучковой обработке».

Особый интерес представляют данные по получению высокоэнтропийных сплавов типа сплава Кантора CoCrFeNiMn методом WAAM – проволоочно-дугового аддитивного производства. Мы рассматриваем другие аналогичные методы получения коррозионностойких композиций с высокими механическими свойствами – электродуговое плавление и аргонодуговую плавку и имеем возможность сопоставить наши результаты с режимами и данными, представленными в работе М. О. Ефимова.

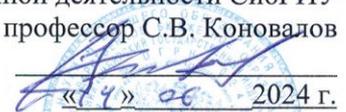
Начальник лаборатории  
контроля металлов

А. А. Шульгин

**ПРИЛОЖЕНИЕ Г – СПРАВКА ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ  
ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ В ФГБОУ ВО «СИБГИУ»**

Утверждаю

Проректор по научной и  
инновационной деятельности СибГИУ  
д.т.н., профессор С.В. Коновалов

  
«14» 06 2024 г.  


**СПРАВКА**

об использовании результатов диссертационной работы Ефимова М.О.  
«Закономерности формирования структуры и свойств высокоэнтропийных  
сплавов при электронно-пучковой обработке»

Результаты диссертационной работы Ефимова Михаила Олеговича «Закономерности формирования структуры и свойств высокоэнтропийных сплавов при электронно-пучковой обработке» использованы в научной деятельности и учебном процессе Сибирского государственного индустриального университета. В частности, использовались при выполнении научно-исследовательской работы по гранту Российского научного фонда (проект № 20-19-00452) на тему «Исследование высокоэнтропийных сплавов, получаемых с помощью технологии холодного переноса металла» и при создании отчетов по научно-исследовательской практике и выполнении научно-квалификационных работ по специальности 03.06.01 Физика и астрономия (профиль «Физика конденсированного состояния»).

Зам. начальника Управления  
научных исследований СибГИУ  
д.т.н., доцент



Д.В. Загуляев

Руководитель темы  
зав. кафедрой ЕНД им проф. В.М. Финкеля  
д.ф.-м.н., профессор



В.Е. Громов

**ПРИЛОЖЕНИЕ Д – СПРАВКА ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ  
ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ  
В ГНЦ ФГУП «ЦНИИ ЧЕРМЕТ ИМ.И.П. БАРДИНА»**

Министерство промышленности и торговли  
Российской Федерации

УТВЕРЖДАЮ

**ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР**



"Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина"

ГНЦ ФГУП "ЦНИИчермет им. И.П. Бардина"

105005 г. Москва, ул. Радио, д. 23/9, стр. 2  
Тел.: +7 (495) 777-93-01; факс: +7 (495) 777-93-00  
e-mail: [chermet@chermet.net](mailto:chermet@chermet.net)  
[www.chermet.net](http://www.chermet.net)

Зам. генерального директора  
ЦНИИЧЕРмет им. И.П. Бардина  
по производству  
к.т.н. С.Ю. Манегин



2024 г.

«28» 06 2024 год № 2994-14/14  
на № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

СПРАВКА

об использовании результатов диссертационной работы М.О. Ефимова

**«Закономерности формирования структуры и свойств высокоэнтропийных сплавов при электронно-пучковой обработке»**

Развитие современной техники вызывает потребность в поисках и разработке новых материалов, обладающих не только более высокими служебными свойствами, чем существующие, но и таким сочетанием различных по своей природе свойств (физических, ме-ханических, химических), которое не может быть достигнуто на базе традиционных кристаллических материалов. Таким новым классом материалов являются высокоэнтропийные сплавы и сплавы в аморфном состоянии, получаемые спиннингом.

Использование внешних энергетических воздействий и в том числе обработки электронными пучками значительно повышает комплекс функциональных свойств таких материалов. В диссертационной работе М.О. Ефимова сформирован банк данных по влиянию электронно-пучковой обработки на эволюцию структурно-фазовых состояний и свойств ВЭС Co-Cr-Fe-Ni-Mn и Co-Cr-Fe-Ni-Al, сформированных на подложках из нержавеющей стали и сплава 5083. Эти результаты имеют фундаментальную ценность для развития области металловедения и термической обработки металлов и сплавов, связанной с разработкой нового класса материалов и методов их поверхностной обработки. Практическая значимость работы заключается в том, что ее результаты могут использоваться при решении металловедческих задач и создании технологий обработки высокоэнтропийных сплавов.

Результаты диссертационной работы Ефимова М.О. «Закономерности формирования структуры и свойств высокоэнтропийных сплавов при электронно-пучковой обработке» используются научными работниками и аспирантами Института.

И.о. директора научного центра металловедения и физики металлов им. Г.В. Курдюмова,  
к.т.н.

Ковалев А.И.

2024.06.28

**ПРИЛОЖЕНИЕ Е – СПРАВКА ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РЕЗУЛЬТАТОВ  
ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ  
В ООО «ПРОММЕСТ»**

 **ПРОММЕСТ**  
ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ

Юридический адрес: 191036, РФ, г. Санкт-Петербург, пер.  
Ульяны Громовой, дом 4 литера А офис 6Н  
Почтовый адрес: 654015, г. Новокузнецк, ул. Ленина,  
д.121  
Рас/сч 40702810126170100234 в Кемеровском  
отделении №8615 ПАО Сбербанк  
Кор/сч 30101810200000000612 БИК 043207612  
ИНН 4217028376 КПП 784201001  
E-mail: prommest@mail.ru

УТВЕРЖДАЮ

Директор ООО «Проммест»  
О.П. Поличной

  
\_\_\_\_\_ г.

Справка

об использовании результатов  
диссертационной работы Ефимова Михаила Олеговича «Закономерности  
формирования структуры и свойств высокоэнтропийных сплавов при  
электронно-пучковой обработке»

В рамках перспективного развития ООО «Проммест» проводятся разработка и внедрение технологии нанесения покрытий высокоэнтропийными сплавами с высоким уровнем трибологических и коррозионно-стойких параметров на изделия двойного назначения, создаваемые на предприятии.

Синтезированные в работе М.О. Ефимова методами проволоочно-дугового аддитивного производства (WAAM) высокоэнтропийные сплавы показывают хорошее сочетание прочности и пластичности, которые значительно улучшаются после электронно-пучковой обработки и нанесения поверхностной упрочняющей пленки В+Сг.

Результаты диссертационной работы Ефимова Михаила Олеговича «Закономерности формирования структуры и свойств высокоэнтропийных сплавов при электронно-пучковой обработке» используются в научно-технической деятельности предприятия.

Начальник технического отдела,  
к.т.н.

  
«ПРОММЕСТ»

Белов Е.Г.