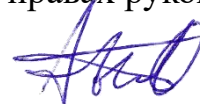


Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Новосибирский государственный технический университет»

На правах рукописи



Юргин Александр Борисович

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА
ОСНОВЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ, УПРОЧНЕННЫХ
ТУГОПЛАВКИМИ ЧАСТИЦАМИ**

Специальность: 2.6.17 – Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук, доцент
Руктуев Алексей Александрович

Новосибирск – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1 ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЕ СПЛАВЫ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ, КЛАССИФИКАЦИЯ (литературный обзор)	18
1.1 Определения и критерии формирования высокоэнтروпийных сплавов .	19
1.2 Классификация высокоэнтропийных сплавов по их составу	22
1.3 Свойства высокоэнтропийных сплавов на основе металлов переходной группы	26
1.4 Упрочнение высокоэнтропийных сплавов системы <i>CoCrFeNi</i>	31
1.5 Методы формирования защитных слоев на основе высокоэнтропийных сплавов.....	36
1.6 Наплавка композиционных покрытий на основе высокоэнтропийных сплавов.....	43
Выводы по главе 1	45
ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	47
2.1 Материалы, используемые для проведения исследований	47
2.2 Оборудование и режимы обработки, используемые для формирования защитных покрытий	51
2.3 Методы исследования структуры и фазового состава материалов	55
2.3.1 Оптическая металлография	55
2.3.2 Рентгеноструктурные исследования	56
2.3.3 Растровая электронная микроскопия, микрорентгеноспектральный анализ, дифракция обратно рассеянных электронов.....	57
2.3.4 Просвечивающая электронная микроскопия	58
2.4 Методы исследования механических и триботехнических свойств, а также стойкости материалов к окислению	59
2.4.1 Испытания материалов на стойкость к высокотемпературному окислению.....	60
2.4.2 ДюрOMETрические исследования.....	60

2.4.3 Испытания на стойкость к износу в условиях трения скольжения по схеме «шар-плоскость»	61
2.4.4 Испытания на трение о закрепленные частицы абразива	62
ГЛАВА 3 СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАПЛАВЛЕННЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА <i>CoCrFeMnNi</i>	
3.1 Вневакуумная электронно-лучевая наплавка высокоэнтروпийного сплава <i>CoCrFeMnNi</i>	65
3.2 Влияние частиц Cr_3C_2 , введенных в состав сплава <i>CoCrFeMnNi</i> , на структуру наплавленных слоев	66
3.2.1 Твердость и износостойкость слоев, полученных наплавкой смесей порошков с добавкой частиц Cr_3C_2	70
3.2.2 Стойкость высокоэнтропийных сплавов с добавкой карбида хрома к окислению при повышенных температурах	78
3.3 Влияние добавки карбида NbC , введенного в состав сплава <i>CoCrFeMnNi</i> , на структуру наплавленных композиционных материалов	82
3.3.1 Твердость и износостойкость защитных слоев, полученных при наплавке порошковых смесей с добавкой NbC	87
3.3.2 Стойкость наплавленных покрытий с добавкой NbC к окислению при повышенных температурах.....	92
Выводы по главе 3	96
ГЛАВА 4 СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА $Al_{0,3}CoCrFe_{0,2}Ni$	
4.1 Корректировка состава матричного сплава	101
4.2 Вневакуумная электронно-лучевая наплавка сплава $Al_xCoCrFe_{0,2}Ni$ ($x = 0,1; 0,3; 0,5$)	101
4.2.1 Фазовый состав и структура наплавленных покрытий с различной концентрацией алюминия	102
4.2.2 Анализ текстуры в образцах $Al_xCoCrFe_{0,2}Ni$ ($x = 0,1; 0,3; 0,5$) с использованием метода дифракции обратно рассеянных электронов	103
	109

4.2.3 Исследование механических и эксплуатационных свойств наплавленных материалов $Al_xCoCrFe_{0,2}Ni$ ($x = 0,1; 0,3; 0,5$).....	112
4.2.4 Оценка жаростойкости высокоэнтропийных сплавов системы $Al_xCoCrFe_{0,2}Ni$ ($x = 0,1; 0,3; 0,5$), полученных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковых смесей.....	117
4.3 Влияние карбидов ниобия и хрома на структуру и свойства композиционных покрытий на основе сплава $Al_{0,3}CoCrFe_{0,2}Ni$	121
4.3.1 Сравнительный анализ микроструктуры и фазового состава наплавленных покрытий с различным типом упрочняющих частиц, введенных в наплавочную порошковую смесь	121
4.3.2 Сравнительный анализ текстуры в образцах $Al_{0,3}CoCrFe_{0,2}Ni$ с добавкой различного типа карбидных частиц	128
4.3.3 Сравнительный анализ механических свойств наплавленных материалов с различным типом упрочняющих частиц в исходной порошковой смеси.....	131
4.3.4 Влияние карбидных частиц на жаростойкость сплавов на основе системы $Al_{0,3}CoCrFe_{0,2}Ni$	136
Выводы по главе 4	138
ГЛАВА 5 ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ.....	141
5.1 Рекомендации по оптимизации технологии изготовления композиционных покрытий на основе ВЭС на заготовках из стали 20	142
5.2 Упрочнение поверхностных слоев литейной пресс-формы	144
5.3 Разработка экспериментального прокатно-волочильного стана и технологии изготовления порошковой проволоки для наплавки покрытий	145
5.4 Использование результатов диссертационной работы в учебном процессе	147
Выводы по главе 5	147
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	149
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	153
ПРИЛОЖЕНИЕ А Акт промышленных испытаний результатов научно- исследовательской работы в ООО «Центр технологий литья»	170

ПРИЛОЖЕНИЕ Б Акт создания научно-учебной установки

«Экспериментальный прокатно-волочильный стан для изготовления
порошковой проволоки» 171

ПРИЛОЖЕНИЕ В Акт использования результатов диссертационной работы в
учебном процессе 172

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Интенсивное развитие современного машиностроения и близких к нему отраслей промышленности сопровождается значительным повышением требований к деталям машин, работающих в условиях изнашивания, высоких механических нагрузок, агрессивных сред и повышенных температур. В процессе эксплуатации поверхностные слои многих деталей подвергаются различным видам воздействий, что приводит к их износу и, в результате, к преждевременному отказу оборудования. Одним из наиболее эффективных и экономически рациональных путей решения отмеченной проблемы является применение защитных покрытий, наплавленных на поверхность более доступных конструкционных материалов. Такие покрытия могут обеспечить необходимый комплекс эксплуатационных свойств, тем самым значительно повысить долговечность и надежность всего изделия.

В последние два десятилетия одно из важных направлений материаловедения связано с активным развитием концепции высокоэнтروпийных сплавов (ВЭС) – нового класса материалов, состоящих из пяти и более элементов, взятых в равных или близких к равным концентрациях. ВЭС характеризуются высокими показателями предела прочности и пластичности в широком диапазоне температур, в том числе криогенных, термической стабильностью, а также коррозионной и радиационной стойкостью. Отмеченный комплекс свойств обусловлен четырьмя фундаментальными эффектами, а именно: эффектом высокой энтропии, искажением кристаллической решетки, замедленной диффузией и «коктейльным» эффектом. Последний термин закрепился в зарубежной литературе, но по сути является синонимом синергетического эффекта.

Наиболее изученным составом среди сплавов на основе $3d$ -переходных элементов является сплав системы *CoCrFeMnNi* (сплав Кантора). Однако его

прочностные характеристики в отоженном состоянии (предел текучести $\approx 200\text{--}300$ МПа) недостаточны для многих практических приложений.

Для достижения требований по уровню прочности, предъявляемых к ВЭС, применяют традиционные методы упрочнения. Одним из наиболее эффективных решений является упрочнение матрицы ВЭС тугоплавкими керамическими частицами карбидов, боридов или нитридов. Формирование композиционных материалов на основе пластичной матрицы, армированной керамическими частицами, может обеспечить сочетание высокой прочности, твердости и износостойкости.

Для нанесения композиционных покрытий с матрицей из ВЭС используют различные высокоэнергетические методы, в том числе лазерную, плазменную и электронно-лучевую наплавку, а также процессы газотермического напыления. Особый интерес представляет метод вневакуумной электронно-лучевой наплавки (ВЭЛН), обладающий рядом ключевых преимуществ. К их числу относится высокая производительность ($4,5 \text{ м}^2/\text{ч}$), возможность формирования покрытий значительной толщины (более 1,5 мм за один проход) и снятие ограничений на размер обрабатываемых деталей (благодаря работе в воздушной атмосфере). Однако, несмотря на очевидные перспективы, потенциал отмеченного метода в применении к композиционным покрытиям на основе ВЭС раскрыт в недостаточной степени. Количество систематических исследований в данной области остается ограниченным, а вопросы, связанные с влиянием параметров ВЭЛН на фазовый состав, структуру и конечные свойства композиционных покрытий, требуют детального изучения.

Таким образом, актуальность настоящего исследования обусловлена практической необходимостью создания износостойких и жаростойких защитных покрытий для изготовления деталей машин ответственного назначения. Представленная к защите диссертационная работа обладает высокой научной значимостью, связанной с изучением фундаментальных основ формирования композиционных материалов на основе

высокоэнтропийных сплавов методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки.

Диссертационная работа выполнена в Новосибирском государственном техническом университете в рамках гранта Российского научного фонда № 23-79-00066 «Разработка научных и технологических основ проектирования многофункциональных покрытий с использованием технологии наплавки мощным электронным пучком, выведенным в воздушную атмосферу» (<https://rscf.ru/project/23-79-00066/>). Отдельные этапы работы выполнены при поддержке гранта № 22-79-00189 «Исследование композиционных покрытий на основе высокоэнтропийных сплавов, упрочненных тугоплавкими частицами» и государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект *FSUN-2024-0005*) «Структурные преобразования в тонких поверхностных слоях металлических сплавов при экстремальном тепловом и деформационном воздействиях». При выполнении исследования использовалось оборудование ЦКП НГТУ «Структура, механические и физические свойства материалов» (№ 13.ЦКП.21.003).

Степень разработанности темы исследования

В Российской Федерации исследования в области высокоэнтропийных сплавов представляют интерес для различных научных коллективов. Среди ключевых центров можно выделить НИУ БелГУ, Сибирский государственный индустриальный университет, Южно-Уральский государственный университет, Национальный исследовательский Томский государственный университет, Институт сильноточной электроники СО РАН, Институт физики прочности материаловедения СО РАН и ряд других организаций.

Фундаментальные исследования методов получения и свойств ВЭС выполняются А.А. Ремпелем (ИМЕТ УрО РАН), М.Н. Самодуровой и Е.А. Трофимовым (ЮУрГУ) с соавторами. В работах этих специалистов описываются задачи термодинамического анализа и практических методов синтеза многокомпонентных сплавов. В УрГПУ исследования проводятся

Б.А. Русановым. Разработка объемных наноструктурированных материалов выполняется в СПбГМТУ при участии С.В. Жеребцова, Н.Д. Степанова, Н.Ю. Юрченко, Д.Г. Шайсултанова и в НПА «Технопарк АТ» Г.А. Салищевым.

Томская школа, представленная Ю.И. Чумляковым, З.В. Победенной и Д.А. Куксгаузенем (СФТИ ТГУ), специализируется на эффектах памяти формы в ВЭС. В ИСМАН РАН В.Н. Саниным для решения поставленных задач привлекаются методы самораспространяющегося синтеза. Эволюция структуры и фазового состава сплавов при внешних воздействиях изучается коллективом специалистов СибГИУ (Ю.Ф. Иванов, В.Е. Громов, Р.Е. Крюков) и Е.Г. Астафуровой (ИФПМ СО РАН).

Одно из актуальных научных направлений связано с изучением наплавленных слоев, полученных методами сварки и аддитивного производства сплавов систем $CoCrFeMnNi$ и $Al_xCoCrFeNi$. Исследования в этом направлении проводятся Ю.А. Шляровой и С.В. Коноваловым (СибГИУ), а также М.Н. Самодуровой (ЮУрГУ).

За рубежом исследования ВЭС активно развиваются научными группами *J.W. Yeh* (Тайвань, автор термина «высокоэнтропийные сплавы») и *B. Cantor* (Великобритания). Систематизация подходов к разработке составов сплавов, анализ их механических свойств и перспективы применения представлены в обзорных работах *B.S. Murty*, *S. Ranganathan*, *D.B. Miracle* и *O.N. Senkov*. Обзорные исследования, посвященные фазовым равновесиям, критериям стабильности твердых растворов и деформационному поведению ВЭС, выполнены *M.C. Gao*, *R. S. Mishra*, а также коллективами под руководством *S. Kumar* и *A. Biswas*.

Большинство опубликованных в настоящее время работ связано с использованием методов получения и механических свойств сплавов типа $CoCrFeMnNi$ и $Al_xCoCrFeNi$. Среди способов формирования покрытий и пленок на основе данных ВЭС подробно изучены методы лазерной наплавки, детонационного напыления, плазменного осаждения. Однако механизмы формирования композиционных покрытий на основе высокоэнтропийных

сплавов методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки рассмотрены крайне ограниченно. Систематические исследования совместного влияния пониженного содержания железа и варьируемой концентрации алюминия на структуру, фазовый состав и свойства сплавов до сих пор не проводились.

Цель диссертационной работы заключается в повышении комплекса свойств покрытий на основе высокоэнтропийных сплавов $CoCrFeMnNi$ и $Al_{0,3}CoCrFe_{0,2}Ni$ введением упрочняющих карбидных частиц.

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

1. Методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки сформировать на поверхности углеродистых сталей композиционные покрытия из высокоэнтропийных сплавов $CoCrFeMnNi$ и $Al_{0,3}CoCrFe_{0,2}Ni$, упрочненных карбидными частицами.

2. Исследовать влияние состава высокоэнтропийных сплавов, а также типа и концентрации карбидных частиц на структурно-фазовое состояние покрытий на различных масштабных уровнях.

3. Установить влияние типа и объемной доли упрочняющих частиц на комплекс механических и эксплуатационных свойств полученных материалов

4. Исследовать механизмы деградации наплавленных слоев при испытаниях на износо- и жаростойкость.

5. Разработать рекомендации по выбору составов порошковых смесей и режимов наплавки, обеспечивающих формирование покрытий с повышенными механическими, триботехническими характеристиками и жаростойкостью.

Научная новизна работы:

1. Подтверждена возможность формирования защитных композиционных покрытий на основе высокоэнтропийных сплавов методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки непосредственно из порошков исходных элементов без их предварительной подготовки. Предложенные режимы наплавки обеспечивают формирование однородных по толщине

слоев, в которых железо в необходимом количестве поступает из оплавленной электронным пучком низкоуглеродистой стали.

2. Выявлены различные механизмы структурообразования композиционных покрытий на основе сплавов $CoCrFeMnNi$ и $Al_{0,3}CoCrFe_{0,2}Ni$ при введении частиц Cr_3C_2 и NbC . Установлено, что в процессе вневакуумной электронно-лучевой наплавки частицы Cr_3C_2 полностью растворяются с последующей кристаллизацией карбидов Cr_7C_3 . Карбид NbC в структуре сплавов присутствует преимущественно в виде нерастворившихся частиц.

3. Установлены особенности высокотемпературного окисления наплавленных композиционных покрытий. Введение частиц Cr_3C_2 в систему $CoCrFeMnNi$ сопровождается формированием поверхностных пленок на основе оксидов хрома, обеспечивающих трехкратный рост жаростойкости по сравнению с матричным сплавом. В процессе окисления покрытия $Al_{0,3}CoCrFe_{0,2}Ni + Cr_3C_2$ образуется пленка на основе оксидов алюминия и хрома, повышающая жаростойкость в 4,7 раза относительно стали 12X18H10T. Введение в сплав частиц NbC приводит к образованию оксидов на основе ниобия, легко отслаивающихся при перепадах температуры.

4. Показано, что тип и концентрация упрочняющих карбидных частиц в порошковых смесях определяют механизмы деградации наплавленных композиционных покрытий в процессе их изнашивания. Установлено, что введение частиц Cr_3C_2 в порошковую смесь системы $CoCrFeMnNi$ обеспечивает рост износостойкости в условиях сухого трения скольжения более чем на порядок, а в системе $Al_{0,3}CoCrFe_{0,2}Ni$ повышает стойкость к изнашиванию о закрепленные частицы абразива на 12,6 %. Независимо от материала матрицы, введение частиц NbC в наплавочные смеси приводит к их выкрашиванию и увеличению интенсивности изнашивания.

Теоретическая и практическая значимость работы

Теоретическая значимость полученных результатов заключается:

Полученные результаты расширяют представления о механизмах структурообразования высокоэнтропийных сплавов $CoCrFeMnNi$ и

$Al_xCoCrFe_{0,2}Ni$ ($x = 0,1; 0,3; 0,5$) при введении в них карбидных фаз. Установлено влияние типа и концентрации упрочняющих частиц Cr_3C_2 и NbC на процессы кристаллизации, фазообразования и формирования текстуры в защитных слоях, полученных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки. Систематизированы механизмы упрочнения сплавов $CoCrFeMnNi$ и $Al_xCoCrFe_{0,2}Ni$, определены рациональные концентрации карбидных частиц, обеспечивающие оптимальное сочетание твердорастворного и дисперсионного упрочнения.

Практическая значимость полученных результатов заключается:

Разработаны технологические режимы вневакуумной электронно-лучевой наплавки, обеспечивающие формирование покрытий, ориентированных на эксплуатацию в условиях интенсивного абразивного изнашивания и высокотемпературного окисления в воздушной атмосфере. Определен оптимальный состав композиционного покрытия $Al_{0,3}CoCrFe_{0,2}Ni + Cr_3C_2$, сочетающий твердость на уровне $355 HV_{0,1}$ с повышенной жаростойкостью и износостойкостью при трении о закрепленные частицы абразива.

Результаты работы переданы для практического использования в ООО «Центр технологий литья». Упрочнение рабочих поверхностей пресс-форм для литья под давлением обеспечивает повышение стойкости поверхностного слоя в 1,5–2 раза по сравнению с серийными элементами, обработанными по стандартной технологии (закалка стали с низким отпуск). Разработанный экспериментальный прокатно-волочильный стан для изготовления порошковой проволоки из высокоэнтروпийных сплавов создает экспериментальную базу для дальнейших исследований в области формирования защитных покрытий. Материалы диссертации используются в учебном процессе при подготовке бакалавров и магистров по направлениям «Материаловедение и технологии материалов» и «Наноинженерия» в лекционных курсах и лабораторных работах по дисциплинам «Композиционные материалы», «Физические методы исследования

материалов», «Специальные стали и сплавы». Акты апробации результатов исследования представлены в приложениях А, Б и В.

Методология и методы исследования

Для решения поставленных задач было использовано современное технологическое и аналитическое оборудование. При выполнении работы применен широкий спектр методов анализа структуры, фазового состава и свойств исследуемых материалов.

Эксперименты, связанные с формированием покрытий, проводились на уникальной научной установке – промышленном ускорителе электронов ЭЛВ-6 производства Института ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, позволяющем выпускать в воздушную атмосферу пучки электронов с энергией 1,4–2,5 МэВ.

Аналитические исследования наплавленных покрытий выполнены на оборудовании центра коллективного пользования НГТУ «Структура, механические и физические свойства материалов», обеспечивающем возможность реализации широкого спектра методов изучения материалов.

Для проведения исследований полученных в работе материалов использовали метод просвечивающей электронной микроскопии на приборе *Tecnai G2 20 TWIN*, оснащенный приставкой для микрорентгеноспектрального анализа; метод растровой электронной микроскопии на приборах *Carl Zeiss EVO 50 XVP* с приставкой для микрорентгеноспектрального анализа *Oxford Instruments X-Act* и *Carl Zeiss SIGMA 300* с приставкой *HKL CHANNEL 5* для анализа дифракции обратно рассеянных электронов; метод световой микроскопии с использованием микроскопов *Carl Zeiss AXIO Observer A1m* и *Carl Zeiss AXIO Observer Z1m*; рентгенофазовый анализ на рентгеновском дифрактометре *ADVIN PowDix 600*; микроиндентирование с применением микротвердомера *Wolpert Group 402 MVD*, а также методы измерения триботехнических свойств в условиях сухого трения скольжения на приборе *Bruker UMT-2* и в условиях трения о закрепленные абразивные частицы.

Пробоподготовка осуществлялась с использованием оборудования, обеспечивающего сохранность структуры исследуемых материалов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Вневакуумная электронно-лучевая наплавка является эффективным высокопроизводительным методом формирования защитных композиционных покрытий повышенной толщины с однородной структурой на основе высокоэнтропийных сплавов систем $CoCrFeMnNi$ и $Al_{0,3}CoCrFe_{0,2}Ni$.

2. В композиционных покрытиях на основе высокоэнтропийных сплавов реализуется два механизма упрочнения, связанные с полным растворением и перекристаллизацией упрочняющих карбидов и неполным растворением частиц, вводимых в наплавочные смеси. Механизм с полной перекристаллизацией обеспечивает комплекс более высоких свойств композиционных покрытий.

3. Повышение жаростойкости композиционных покрытий при введении в наплавочную смесь частиц карбида Cr_3C_2 обусловлено формированием сплошной оксидной пленки на основе хрома. Введение в порошковые смеси карбидов ниобия приводит к образованию хрупких оксидов ниобия, не обеспечивающих защитного эффекта в процессе высокотемпературного воздействия.

4. Частицы карбида хрома, введенные в матрицу высокоэнтропийного сплава, позволяют повысить износостойкость в условиях сухого трения скольжения более чем на порядок. Введение карбида ниобия не сопровождается существенным приростом износостойкости сплавов. Отмеченные особенности обусловлены характером связи «карбид-матрица» и строением карбидных частиц.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность результатов экспериментальных исследований подтверждается использованием современного испытательного и аналитического оборудования. Численные значения, представленные в работе, были получены с применением статистических методов обработки данных.

Анализ структуры и фазового состава проводился с использованием взаимодополняющих методов. Результаты, полученные в диссертационной работе, хорошо согласуются с материалами, опубликованными в отечественной и зарубежной литературе.

Основные результаты исследований были представлены и обсуждены на международной конференции «*Progress through Innovations: 10th International Academic and Research Conference of Graduate and Postgraduate Students*» (г. Новосибирск, 2022 г.); международной молодежной научной конференции «Современные тенденции развития функциональных материалов» (г. Сочи, 2023 г.); международной конференции «Физическая мезомеханика. Материалы с многоуровневой иерархически организованной структурой и интеллектуальные производственные технологии» (г. Томск, 2023 и 2024 гг.); международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции «Химические технологии функциональных материалов» (г. Новосибирск, 2023 г.); международной конференции и школе молодых ученых «*Advanced High Entropy Materials*» (г. Санкт-Петербург, 2023 г.); международной научно-практической конференции «Инновации в машиностроении» (г. Новосибирск, 2024 г.); международной научно-технической конференции «Уральская школа молодых металловедов» (г. Екатеринбург, 2025 г.); международной научно-практической конференции «1 точка сборки: Россия – Китай» (г. Новосибирск, 2025 г.); международной школе-конференции «*Advanced multicomponent (high-entropy) materials*» (г. Москва, 2025 г.); конгрессе пользователей ЦКП СКИФ «Перспективные исследования с использованием синхротронного излучения» (г. Новосибирск, 2025 г.); XXVIII международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы физического металловедения сталей и сплавов» (Уральская школа металловедов-термистов) (г. Новосибирск, 2026 г.).

Личный вклад автора

Личный вклад автора заключался в формулировании задач диссертационного исследования (совместно с научным руководителем), планировании и выполнении экспериментов по вневакуумной электронно-

лучевой наплавке покрытий, проведении структурных исследований и испытаний по оценке износостойкости и стойкости к окислению при повышенных температурах, анализе и обработке экспериментальных данных и формулировании выводов по результатам исследований.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 10 печатных работ, из них 3 статьи в журналах из перечня ВАК, 2 статьи в зарубежных изданиях, цитируемых в *Scopus* и *Web of Science*, 5 публикаций в других журнальных рецензируемых изданиях, сборниках трудов всероссийских и международных научно-практических конференций.

Соответствие паспорту заявленной специальности

Тема и содержание диссертационной работы соответствует научной специальности 2.6.17 – Материаловедение, а именно направлениям исследования паспорта научной специальности:

1. Пункту 1. «Разработка новых металлических, неметаллических и композиционных материалов, в том числе капиллярно-пористых, с заданным комплексом свойств путем установления фундаментальных закономерностей влияния дисперсности, состава, структуры, технологии, а также эксплуатационных и иных факторов на функциональные свойства материалов. Теоретические и экспериментальные исследования фундаментальных связей состава и структуры металлических, неметаллических материалов и композитов с комплексом физико-механических и эксплуатационных свойств с целью обеспечения надежности и долговечности деталей, изделий, машин и конструкций (химической, нефтехимической, энергетической, машиностроительной, легкой, текстильной, строительной)»;

2. Пункту 11. «Разработка функциональных покрытий различного назначения и методов управления их свойствами и качеством»;

3. Пункту 12. «Разработка физико-химических процессов получения функциональных покрытий на основе новых металлических, неметаллических и композиционных материалов. Установление закономерностей влияния

состава, структуры, технологии, а также эксплуатационных и других факторов на свойства функциональных покрытий»;

4. Пункту 16. «Создание металлических, неметаллических и композиционных материалов, способных эксплуатироваться в экстремальных условиях: агрессивные среды, электрические и магнитные поля, повышенные температуры, механические нагрузки, вакуум и др.»

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 153 наименований и 3 приложений. Общий объем диссертации составляет 172 страницы, включая 74 рисунка и 14 таблиц.

ГЛАВА 1 ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЕ СПЛАВЫ. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ, КЛАССИФИКАЦИЯ (литературный обзор)

Концепция высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) активно развивается с начала 2000-х годов, хотя ее теоретические предпосылки закладывались еще в конце 1990-х, когда традиционная металлургия базировалась на сплавах с одним или двумя основными компонентами: сталь – $Fe-C$, алюминиевые сплавы – $Al-Cu$ и др. Однако в 1996 году *B. Cantor* и его коллектив начали систематические исследования многокомпонентных сплавов, содержащих 5 и более элементов в равных или близких к равным атомных концентрациях. Примерно в то же время коллектив под руководством *J.W. Yeh* занимался апробацией схожей идеи разработки металлических сплавов. В 2004 году независимо друг от друга опубликованы основополагающие работы *B. Cantor* [1] и *J.W. Yeh* [2], в которых впервые была сформулирована концепция высокоэнтропийных сплавов как нового класса материалов.

С момента появления первых работ по тематике ВЭС опубликовано более 20000 научных трудов, что говорит о высокой актуальности анализируемой темы (рисунок 1.1). Значительная часть работ выполнена научными коллективами из Китая и США. Основные достижения в области высокоэнтропийных сплавов представлены в обзорных работах *B. Cantor* [3], *D.B. Miracle* [4], *O.N. Senkov* [4], *K. Biswas* [5], *Y.A. Alshataif* [6], *D. Kumar* [7].

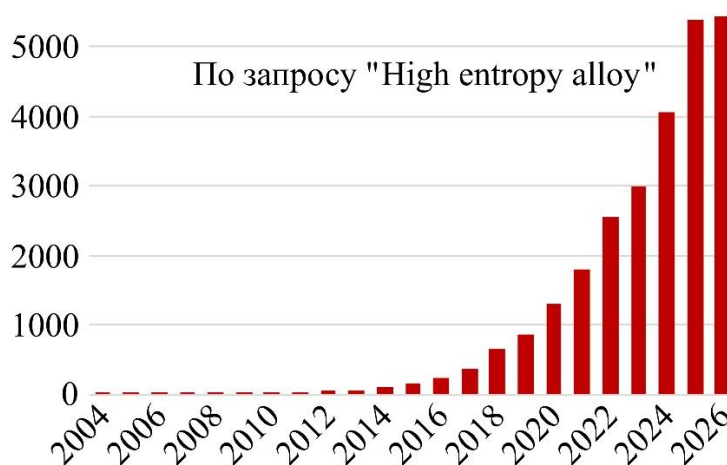


Рисунок 1.1 – Количество научных публикаций по направлению
высокоэнтропийных сплавов (по данным *ScienceDirect*)

1.1 Определения и критерии формирования высокоэнтروпийных сплавов

Первоначальная концепция ВЭС, заключающаяся в смешении 5 и более компонентов в эквипропорциях, основывается на базовых законах термодинамики. Согласно классическим представлениям металлургии, увеличение числа компонентов в сплаве, как правило, приводит к образованию хрупких интерметаллидных соединений, поскольку за счет отрицательной энтальпии смешения снижается свободная энергия системы.

В случае ВЭС большой вклад конфигурационной энтропии смешения (ΔS_{mix}) приводит к стабилизации простых твердых растворов. Конфигурационная энтропия, являющаяся мерой неупорядоченности системы, рассчитывается по формуле Больцмана [3]:

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i, \quad (1.1)$$

где c_i – концентрация i -го элемента;

R – универсальная газовая постоянная ($8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}}$);

n – количество элементов в составе.

Для эквипропорционного сплава из n компонентов это выражение упрощается до уравнения:

$$\Delta S_{mix} = R \cdot \ln(n). \quad (1.2)$$

Значение $\Delta S_{mix} \geq 1,61R$, соответствующее пяти компонентам, было предложено *J.W. Yeh* как пороговое для отнесения сплава к высокоэнтропийным [2].

Помимо энтропии смешения, важным критерием формирования ВЭС является соотношение между энтропийным членом $T\Delta S_{mix}$ и энтальпией смешения ΔH_{mix} в выражении для свободной энергии Гиббса:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}. \quad (1.3)$$

Формирование стабильного твердого раствора в значительной мере зависит от размерного фактора δ , учитывающего различие в атомных радиусах входящих в сплав элементов. Этот параметр оценивается по формуле:

$$\delta = \frac{\sqrt{\sum c_i (r_i - \bar{r})^2}}{\bar{r}}, \quad (1.4)$$

где r_i – атомный радиус i -го элемента;

$\bar{r}$ – средний атомный радиус ($\bar{r} = \sum c_i r_i$).

Современные исследования показывают, что кроме атомных радиусов критическое влияние на стабильность твердых растворов оказывает электронная структура элементов. Установлено, что оптимальное сочетание разницы в значениях электроотрицательности элементов ($> 0,1$) может дополнительно стабилизировать однофазное состояние, способствуя образованию прочных, но разупорядоченных связей [4]. В соответствии с классическим подходом к металлическим сплавам, большая разница в значениях электроотрицательности приводит к формированию хрупких упорядоченных интерметаллидных фаз, так как их образование существенно снижает энтальпию системы. Однако в случае высокоэнтропийных сплавов доминирующий вклад конфигурационной энтропии смешения в свободную энергию Гиббса подавляет тенденцию к дальнему упорядочению. Это объясняет, почему в системах типа *CoCrFeNiMn*, где электроотрицательность компонентов варьируется в диапазоне от 1,55 для *Mn* до 1,91 для *Ni*, сохраняется ГЦК-структура даже при значительных отклонениях от эквиатомного состава.

Экспериментально установлено, что в зависимости от значений энтальпии смешения ΔH_{mix} и размерного фактора δ многокомпонентные сплавы склонны образовывать однофазные твердые растворы, аморфные структуры и интерметаллидные соединения (рисунок 1.2).

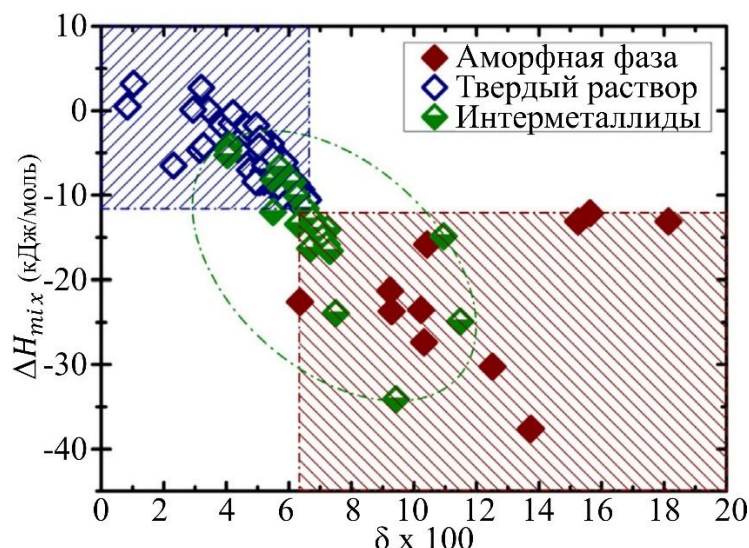


Рисунок 1.2 – Фазы, формируемые в ВЭС, в зависимости от энтальпии смешения ΔH_{mix} и размерного фактора δ [8]

Примерно в 2013–2016 гг. накопленные экспериментальные данные позволили сделать вывод о том, что аналогичные эффекты стабилизации твердых растворов по энтропии могут наблюдаться в сплавах, состоящих менее чем из 5 элементов. Это привело к расширению концепции многокомпонентных сплавов и появлению определений среднеэнтропийных (СЭС) и низкоэнтропийных (НЭС) сплавов [9, 10], классифицируемых по значению энтропии смешения ΔS_{mix} . К среднеэнтропийным сплавам относят системы, характеризующиеся значением ΔS_{mix} в диапазоне $0,69R$ – $1,61R$, а к низкоэнтропийным – $\Delta S_{mix} < 0,69R$ (рисунок 1.3).



Рисунок 1.3 – Значение энтропии смешения в зависимости от количества элементов в сплаве [11]

К примеру, сплав состава $CoCrNi$ ($\Delta S_{mix} = 1,1R$) характеризуется сочетанием прочности и пластичности, сопоставимым с характеристиками пятикомпонентных ВЭС [12]. Поэтому в классификации сплавов важно учитывать не только значение энтропии смешения, но и ее соотношение с другими факторами – энтальпией, атомными размерами компонентов и электронной структурой. Сформировалось понимание, что низкоэнтропийные сплавы ($\Delta S_{mix} < 1,0R$) при определенных условиях легирования могут проявлять такие свойства, характерные для ВЭС, как замедленная диффузия и повышенная термическая стабильность [11, 13].

Несмотря на реализацию ключевых свойств ВЭС в системах, состоящих менее чем из 5 элементов, рассматриваемые в данной работе сплавы $CoCrFeMnNi$ и $AlCoCrFeNi$ имеют значительные преимущества. Одним из них является высокая экономическая эффективность, обусловленная снижением относительной концентрации дорогостоящих элементов Co и Ni за счет введения в состав марганца и железа. Для класса ВЭС указанные составы являются модельными, что обеспечивает корректность сравнения получаемых результатов с научным заделом, полученным в передовых российских и зарубежных лабораториях.

1.2 Классификация высокоэнтропийных сплавов по их составу

Широкий спектр изученных к настоящему моменту высокоэнтропийных сплавов можно классифицировать по их химическому составу. Основными категориями являются: сплавы на основе $3d$ -переходных металлов, тугоплавкие сплавы, легкосплавные составы, составы с лантаноидами и высокоэнтропийные керамические соединения [4, 6].

В настоящее время наиболее изученной группой ВЭС являются сплавы на основе переходных металлов, такие как $CoCrFeMnNi$ (сплав Кантора) [1] и $AlCoCrCuFeNi$ [14], где каждый элемент присутствует в концентрации 5–35 ат. %. Для этих сплавов характерно образование однофазных или двухфазных структур (ГЦК и / или ОЦК) с высокой степенью химического

разупорядочения. Одним из ключевых свойств сплава Кантора является сочетание высокой прочности и пластичности при криогенных температурах, а также, высокая фазовая стабильность и коррозионная стойкость. В отличие от него, сплавы с добавлением Al и Cu , формирующие ОЦК-фазу, характеризуются более высокой прочностью при нормальных условиях, но пониженной пластичностью.

Активное исследование высокоэнтروпийных сплавов привело к развитию первоначальной концепции, включавшей в себя условие эквиатомного содержания элементов. Появились новые классы сплавов, в которых нарушается принцип эквиатомности с целью достижения требуемых эксплуатационных свойств. Например, в сплавах на основе системы $Al_xCoCrFeNi$ при изменении концентрации алюминия происходит переход от ГЦК- к ОЦК-строению с соответствующим изменением механических характеристик (снижение пластичности, повышение прочности и микротвердости) (рисунок 1.4) [15].

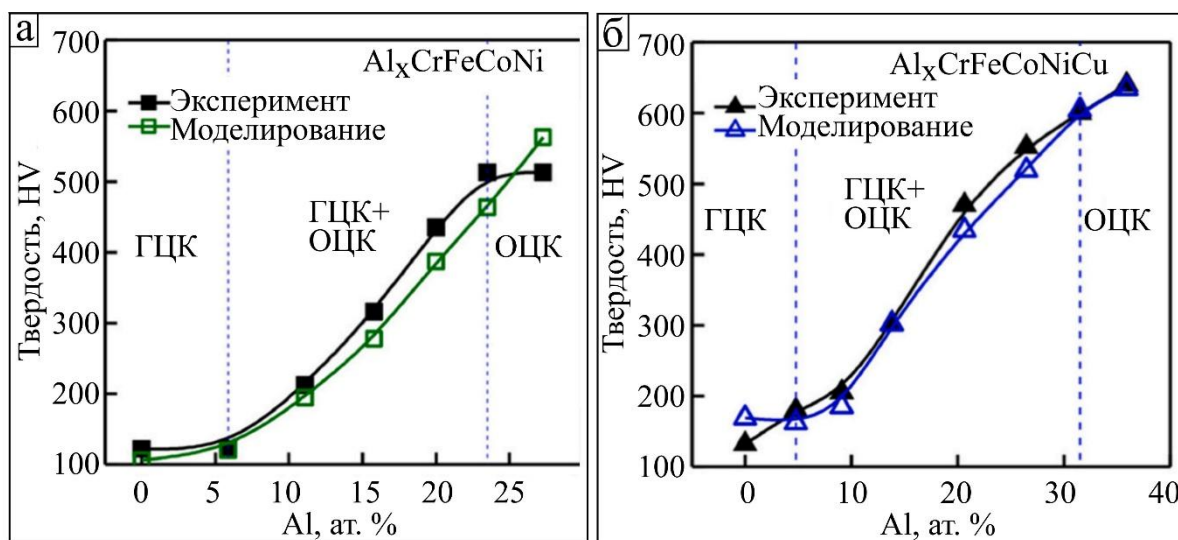


Рисунок 1.4 – Фазовый состав высокоэнтропийных сплавов в зависимости от концентрации алюминия. а – сплав $Al_xCrFeCoNi$; б – сплав $Al_xCrFeCoNiCu$

Отдельную категорию образуют высокоэнтропийные сплавы, состоящие из элементов с низкой плотностью (Al , Ti , Mg , Li). К примеру, сплавы $AlLiMgZnSn$ и $AlBeTiZrHf$ характеризуются сочетанием плотности до

$4,5 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ и пределом прочности на сжатие 500–880 МПа. Однако вклад конфигурационной энтропии смешения в данных системах недостаточен для стабилизации однофазного твердого раствора. Склонность к образованию химических связей приводит к образованию хрупких интерметаллидных соединений [16]. Разработка сплавов на основе элементов с низкой плотностью особенно актуальна для аэрокосмической отрасли, где важна высокая удельная прочность изделий.

Многокомпонентные сплавы, имеющие в своем составе не менее четырех элементов из семейства лантаноидов, создают отдельную категорию материалов. К примеру, в работе [17] описаны сплавы типа $Y\text{Gd}\text{Tb}\text{Dy}\text{Lu}$ и $\text{Gd}\text{Tb}\text{Dy}\text{Tm}\text{Lu}$. Полученный авторами результат является важным вкладом в фундаментальные основы изучения ВЭС, поскольку впервые продемонстрирована возможность формирования стабильной однофазной структуры с гексагональной плотноупакованной кристаллической решеткой.

Расширение концепции высокоэнтропийных сплавов привело к выделению в отдельную группу таких материалов, как высокоэнтропийные керамики. Класс высокоэнтропийных керамик формально определяют, как сложные химические соединения, в которых катионная или анионная подрешетка образована несколькими различными атомами в близких концентрациях.

Высокоэнтропийные карбиды, нитриды и бориды, такие как $(\text{Ti}\text{Zr}\text{Nb}\text{Hf}\text{Ta})\text{C}$ или $(\text{Cr}\text{Mo}\text{W})\text{VCN}$, характеризуются высокой твердостью и термической стабильностью, превосходя традиционные керамические материалы. Широкие возможности по изменению состава многоэлементных керамик позволяют получить биосовместимую керамику, обладающую высокой химической стабильностью, износо- и коррозионной стойкостью в физиологических средах. Высокоэнтропийные оксиды $(\text{Mg}\text{Co}\text{Ni}\text{Cu}\text{Zn})\text{O}$ находят применение в качестве термостойких покрытий и каталитических материалов [18, 19, 20].

Важным направлением в развитии концепции ВЭС стало выделение группы высокоэнтропийных сплавов с функциональными свойствами. Их состав подбирается для достижения требуемого уровня свойств. В частности, к ним относят магнитные ВЭС на основе системы $FeCoNi$, характеризующиеся сочетанием высокой намагниченности насыщения и коррозионной стойкости [21, 22].

Одна из классификаций ВЭС связана с делением материалов исходя из особенностей их микроструктуры. Помимо сплавов на основе твердых растворов выделяют нанокристаллические, аморфные и композиционные высокоэнтропийные сплавы. При реализации этого подхода элементный состав материалов подбирается для достижения необходимого структурно-фазового состояния, обеспечивающего требуемый уровень свойств. Например, аморфные ВЭС системы $ZrTiCuHfBe$ обладают высокими значениями прочности и модуля упругости, превосходящими кристаллические сплавы [23, 24].

Одно из современных материаловедческих направлений связано с разработкой функциональных многокомпонентных сплавов со специальными свойствами. К ним относятся, например, сплавы с памятью формы на основе системы $TiNiHfZr$ [25], а также сплавы, содержащие Fe и Ga , обладающие магнитострикционными свойствами [26]. Их особенностью является сильная зависимость функциональных характеристик от таких условий, как температура среды, магнитное поле, механическое напряжение.

Таким образом, комбинируя до пяти различных элементов в составе ВЭС, можно получить огромное количество многокомпонентных систем, каждая из которых характеризуется уникальным сочетанием термодинамических параметров, структурно-фазовым состоянием и свойствами. Эмпирический перебор всех перспективных составов требует затрат значительных ресурсов. По этой причине для оптимизации процесса и целенаправленной разработки ВЭС с заданными свойствами как правило применяют вычислительные методы и технологии искусственного интеллекта.

Ключевую роль играют модели машинного обучения, основанные на установлении корреляций между химическим составом, термодинамическими параметрами (энтальпия и энтропия смешения, различие атомных радиусов, электроотрицательность) и конечными свойствами материала. Обученные на массивах экспериментальных и расчетных данных модели позволяют предсказывать фазовый состав и механические характеристики материалов, что существенно ускоряет поиск перспективных составов и способствует использованию ВЭС при решении прикладных задач [4, 27, 28].

1.3 Свойства высокоэнтропийных сплавов на основе металлов переходной группы

Комплекс уникальных свойств высокоэнтропийных сплавов объясняется проявлением четырех эффектов: эффекта высокой энтропии, эффекта искажения кристаллической решетки, эффекта замедленной диффузии и «коктейльного» эффекта.

Определение высокоэнтропийного эффекта приведено в пункте 1.1 диссертационной работы. Его суть заключается в стабилизации фаз неупорядоченных твердых растворов за счет снижения энергии Гиббса при увеличении вклада от конфигурационной энтропии при эквиатомном соотношении компонентов в сплаве. Данный эффект, обоснованный впервые в ранних работах *J.W. Yeh* и *B. Cantor* [1, 2], определил как концепцию, так и название нового класса материалов.

Второй эффект, связанный с искажением кристаллической решетки (рисунок 1.5), возникает из-за разницы компонентов сплавов в атомных радиусах [4, 29]. В ВЭС проявляются сильные локальные деформации, достигающие 1–5 % от параметра решетки [30]. Отмеченный эффект напрямую влияет на уровень механических свойств, вызывая дополнительное упрочнение за счет затруднения движения дислокаций.

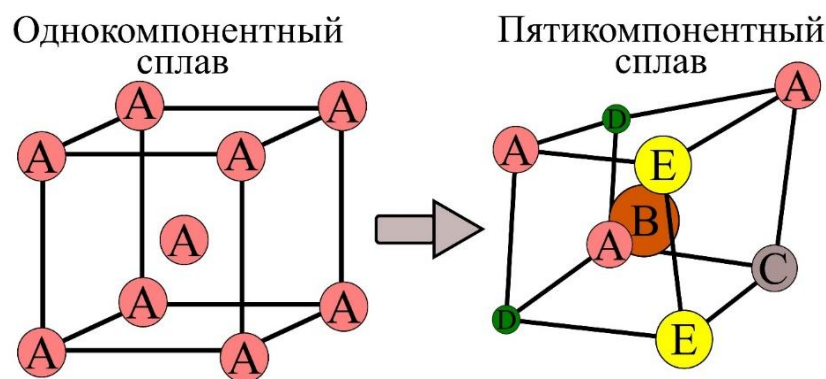


Рисунок 1.5 – Схематичное представление искажения кристаллической решетки ВЭС

Суть «коктейльного» эффекта в ВЭС проявляется в синергетическом взаимодействии элементов, приводящем к возникновению свойств, которые не наблюдаются у индивидуальных компонентов и не могут быть описаны правилом смесей. Примером служит сплав $AlCoCrCuFeNi$, в котором присутствие хрома и алюминия обеспечивает высокую коррозионную стойкость, а кобальт и никель стабилизируют пластичную ГЦК-фазу [9].

Эффект замедленной диффузии был обнаружен экспериментально при изучении кинетики фазовых превращений и роста нанокристаллов в ВЭС [31]. Однако позднее было установлено, что этот эффект является лишь частным случаем, наблюдаемым в системе $CoCrFeMnNi$. На самом деле снижение скорости диффузии связано с наличием в составе сплава марганца и не зависит от количества составляющих элементов [32]. Таким образом, замедление диффузии не является универсальным признаком высокоэнтропийных сплавов как класса материалов, а определяется конкретным химическим составом, в первую очередь присутствием элементов с низкой подвижностью. Вопрос о проявлении «собственного» высокоэнтропийного эффекта замедленной диффузии, не сводимого к легированию отдельными компонентами, остается открытым и требует дополнительных систематических исследований [33].

Совокупность отмеченных эффектов определяет комплекс уникальных механических, физико-химических и функциональных свойств, который

может быть получен в ВЭС на основе переходных металлов, делая их конкурентоспособными в сравнении с традиционными металлическими сплавами (рисунок 1.6) [34].

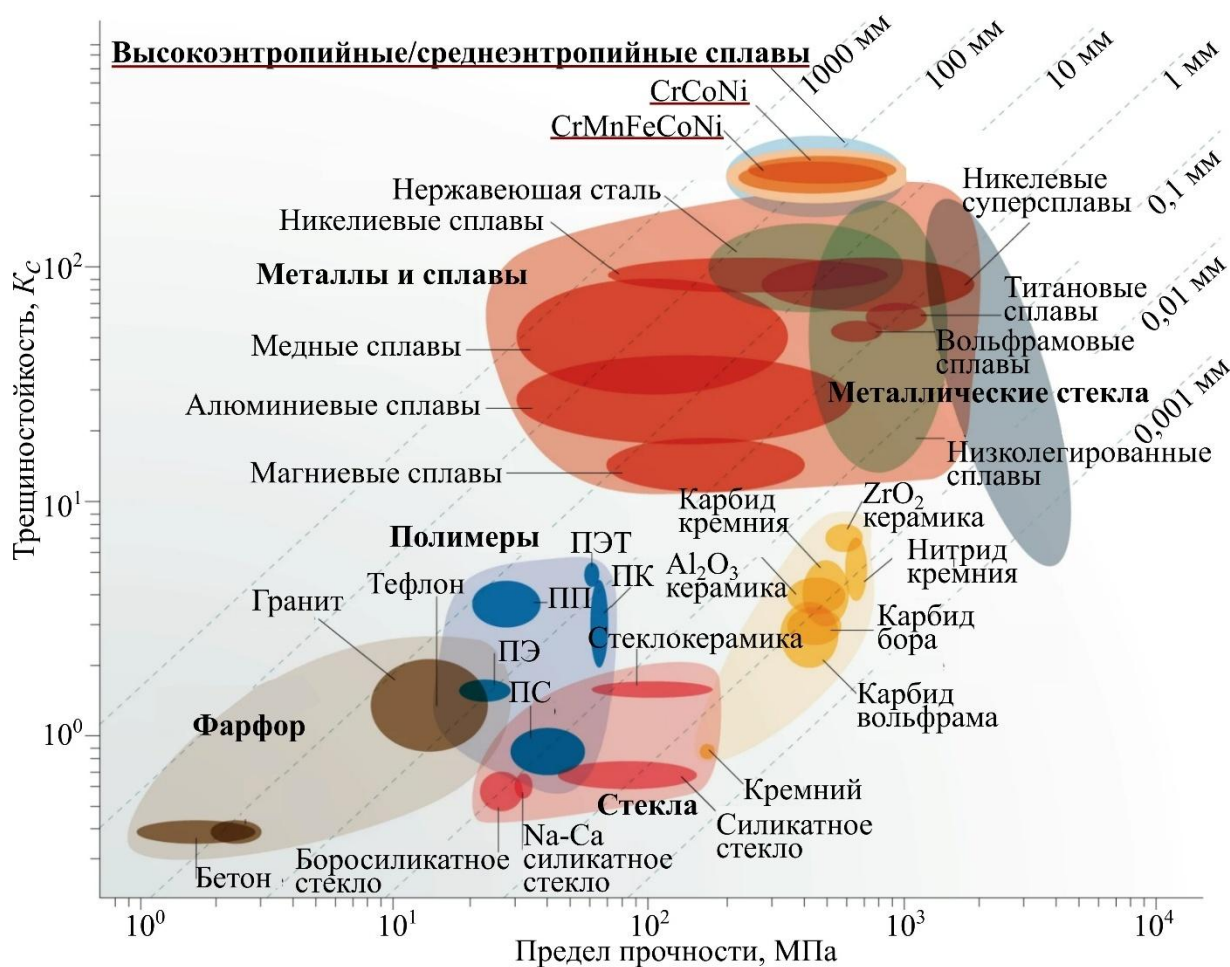


Рисунок 1.6 – Зависимость трещиностойкости от предела прочности материалов. Штриховые линии – размеры пластической зоны у вершины трещины

Наиболее исследованными ВЭС на основе *3d*-переходных металлов являются сплавы на основе *Co*, *Cr*, *Fe* и *Ni*, которые стали модельными объектами для изучения фундаментальных закономерностей. Однако, рассматриваемый в работе сплав *CoCrFeMnNi* характеризуется относительно низким значением предела прочности на растяжение (до 500 МПа) и твердостью (до 170 *HV*) при комнатной температуре, что в значительной мере ограничивает его применение в качестве конструкционного материала [35, 36].

При этом можно выделить ряд ключевых преимуществ. В системе *CoCrFeNiMn* при криогенной температуре (77 К) достигается предел прочности на уровне 1,3 ГПа при значении относительного удлинения более 60 % [37] (рисунок 1.7). Данный эффект объясняется развитием при пониженных температурах особых механизмов деформации. Наиболее значимым является *TWIP*-эффект (пластичность, индуцированная двойникованием): интенсивное образование нанодвойников создает границы, которые эффективно тормозят движение дислокаций, что сопровождается накоплением дефектов и высоким деформационным упрочнением.

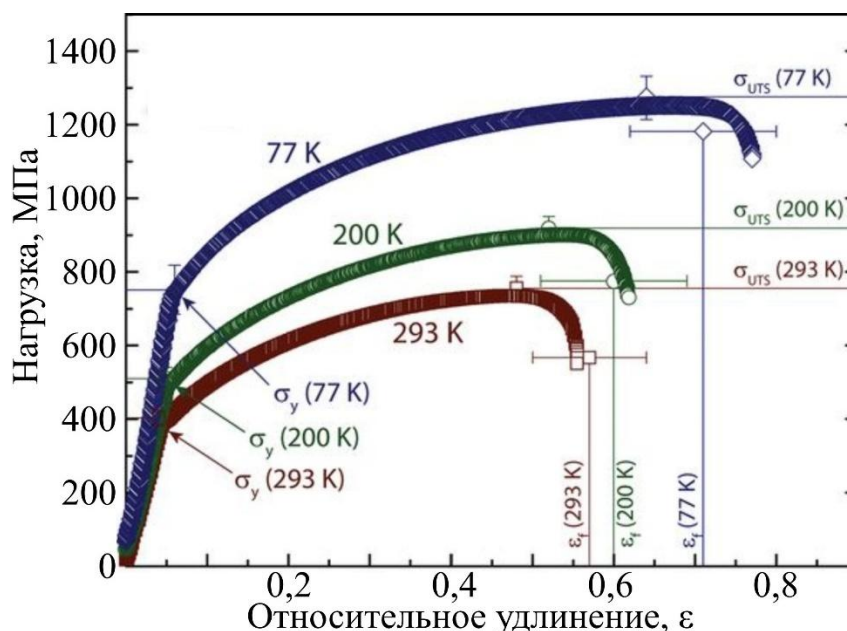


Рисунок 1.7 – Повышение прочностных характеристик сплава *CoCrFeMnNi* при понижении температуры испытания [37]

Следует подчеркнуть, что сплав Кантора характеризуется высокой фазовой стабильностью в широком диапазоне температур и давлений. К примеру, в работе [38] показано, что структура сплава *CoCrFeMnNi* сохраняет однофазное ГЦК строение в условиях сжатия до 14,7 ГПа. При развитии более высокого давления наблюдается необратимое фазовое превращение ГЦК-структуры в ГПУ. В работах [39, 40] зафиксировано сохранение однофазной

ГЦК-структуры при нагреве до 900 °C и незначительное снижение модуля Юнга при нагреве до 1000 °C.

Сплав $Al_xCoCrFeNi$ считается эффективным модельным материалом для изучения ВЭС. Материал характеризуется высокой стабильностью свойств при повышенных температурах [41], что отражается в сохранении исходного фазового состава в диапазоне температур до 1100 °C. Прочностные характеристики сплава возрастают при увеличении концентрации алюминия из-за перехода к ОЦК-структуре [42]. Твердость сплава возрастает от 500 *HV* при $x = 1$ до 780 *HV* при $x = 3$, однако при концентрации свыше 15 ат. % наблюдается значительное охрупчивание сплава.

Введение дополнительных или изменение концентрации присутствующих элементов может оказывать существенное влияние на свойства ВЭС. Так, например, введение *Cr* и *Al* позволяет повысить коррозионную стойкость [43], *Al* и *Zr* повышают стойкость к радиационному повреждению [44, 45], а легирование *Y* и *Hf* сопровождается повышением стойкости к окислению при повышенных температурах [46].

Еще одной группой ВЭС, сопоставимых по свойствам с классическими сплавами, являются материалы на основе тугоплавких элементов (*Nb*, *Mo*, *Ta* и *W*). В отличие от никелевых суперсплавов, предельная рабочая температура которых ограничена значениями $\approx 1100\text{--}1150$ °C из-за растворения упрочняющей γ' -фазы [47], указанные материалы сохраняют механическую прочность при температурах выше 1600 °C. Например, предел прочности сплава *NbMoTaW* при 1600 °C составляет 400 МПа [48].

Значительным недостатком, ограничивающим применение сплавов на основе тугоплавких элементов, является их хрупкость при комнатной температуре. Так, эквиатомный сплав *NbMoTaW* характеризуется пластичностью при сжатии не более 1,9 % и отсутствием ее при растяжении [49]. Для решения данной проблемы применяют легирование сплавов элементами с ГЦК-решеткой или пониженной температурой полиморфного

превращения, такими как Ti , V или Zr [20, 50]. Например, введение 5–10 ат. % Ti в сплав $NbMoTaW$ позволяет увеличить пластичность при сжатии до 11,5 % при сохранении высокого предела текучести (≈ 1455 МПа) [49, 51].

Таким образом, тугоплавкие ВЭС имеют перспективы применения в качестве материалов для сопловых аппаратов турбин и ракетных двигателей, где традиционные никелевые суперсплавы достигают пределов эксплуатации. Однако широкое их внедрение сдерживается необходимостью поиска компромисса между жаропрочностью, пластичностью и высоким удельным весом. Так, плотность эквивалентного сплава $NbMoTaW$ составляет $\approx 13,75$ г/см³ [52], что в 1,5–1,7 раза выше по сравнению с никелевыми суперсплавами (8,0–8,9 г/см³). Снижение плотности до 6–9 г/см³ за счет введения легких элементов (Ti , Al , V) приводит к неизбежному падению жаропрочности, что делает актуальной задачу оптимизации состава тугоплавких ВЭС.

Кроме отмеченных выше типов высокоэнтропийных сплавов внимание привлекают ВЭС на основе таких элементов, как Pt , Pd , Rh , Ru , Ir . Данные сплавы демонстрируют высокую активность в реакциях окисления CO и восстановления NO_x , превосходя по эффективности платиновые катализаторы. Улучшенные свойства отмеченных сплавов связаны с особым электронным состоянием поверхности. Наличие множества соседних элементов с различной электроотрицательностью создает участки с локальными градиентами электронной плотности [53, 54]. Дополнительный вклад в химическую активность обусловлен высокой плотностью границ зерен и дефектами структуры, поэтому перспективным направлением является разработка нанокристаллических и аморфных ВЭС для катализа [55].

1.4 Упрочнение высокоэнтропийных сплавов системы $CoCrFeNi$

Для повышения механических характеристик ВЭС используют механизмы упрочнения, являющиеся классическими в традиционной

металлургии. Наиболее распространенные из них: твердорастворное упрочнение, дисперсионное твердение, деформационное упрочнение.

Механизм твердорастворного упрочнения заключается в затруднении движения дислокаций в поле упругих напряжений вокруг атомов внедрения или замещения, распределенных в решетке основного материала. Наиболее эффективным с позиции повышения предела прочности подходом является легирование углеродом, азотом, бором, кислородом и водородом. В некоторых высокоэнтропийных сплавах с ГЦК-решеткой растворимость данных элементов может достигать 5,5 ат. %, что приводит к существенному повышению механических характеристик [56]. На рисунке 1.8 представлены данные о соотношении предела текучести и относительного удлинения при комнатной температуре для однофазных сплавов *CoCrFeNi*, легированных различными элементами.

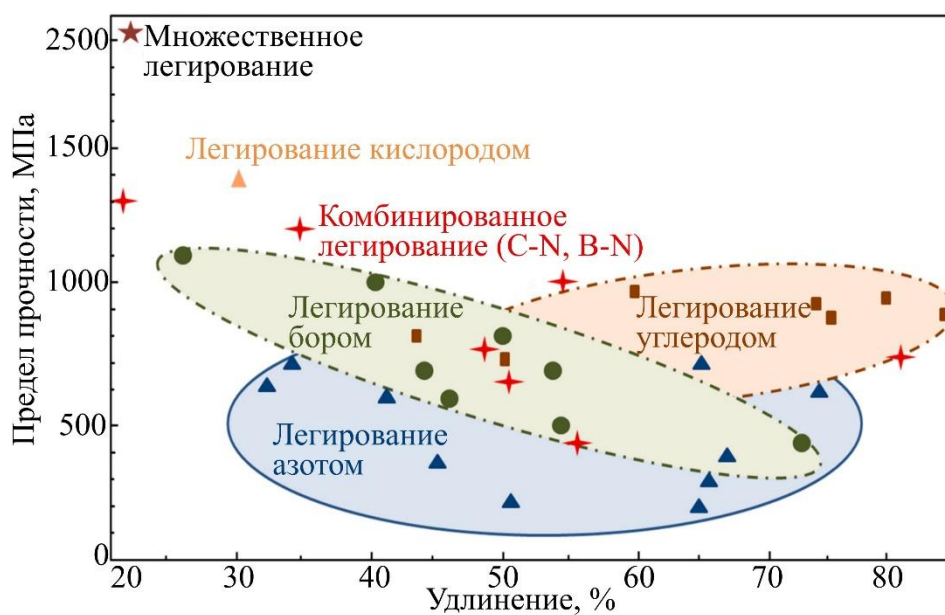


Рисунок 1.8 – Влияние легирующих элементов на прочностные характеристики высокоэнтропийных сплавов [57]

Один из наиболее эффективных методов упрочнения связан с механизмом дисперсионного твердения. Термическая и термомеханическая обработка ВЭС, а также изменение элементного состава, могут приводить к

образованию различных типов упрочняющих фаз: упорядоченной ГЦК-фазы типа Ni_3Al ($L1_2$), упорядоченной ОЦК-фазы типа $NiAl$ ($B2$), сигма-фазы типа $FeCr$, фаз Лавеса и карбидных соединений [57]. Например, путем варьирования концентрации алюминия в сплаве $Al_xCoCrFeNi$ в диапазоне $x = 0,5-0,9$ возможно формирование двухфазной структуры, состоящей из ГЦК-фазы и наноразмерных частиц со структурой типа $B2$. Выделившиеся частицы приводят к росту микротвердости от 150 HV до 550 HV и увеличению предела текучести до 900 МПа. При этом относительное удлинение остается на уровне 20 % [58, 59].

Совмещение процессов пластической деформации и термической обработки ВЭС позволяет повысить комплекс их свойств за счет реализации различных механизмов упрочнения. К примеру, в работе М.В. Климовой и др. [60] был исследован сплав $CoCrFeMnNi$, легированный 0,7 ат. % углерода, после холодной прокатки и отжига. Такого рода обработка привела к выделению карбидов типа $M_{23}C_6$, измельчению зеренной структуры и повышению предела текучести до 870 МПа.

В работе [61] интенсивная пластическая деформация по схеме кручения под высоким давлением сплава $CoCrFeNi$ позволила получить мелкозернистую структуру со средним размером зерен $d \approx 80$ нм. Значение предела прочности составило 1,95 ГПа при относительном удлинении на уровне 8 %.

Для некоторых составов ВЭС характерно проявление пластичности, наведенной превращением (*TRIP* эффект). В работе [62] рассматривается неэквивалентный сплав системы $CoCrFeMnC$, подвергнутый ступенчатой холодной прокатке до степени деформации 67 %. В результате была сформирована структура с наноразмерными зернами, зафиксировано обратимое мартенситное превращение при прокатке со степенью деформации свыше 14 %. Развитие термоупругого превращения ГЦК кристаллической решетки в ГПУ влечет за собой увеличение предела прочности при растяжении

до 1,05 ГПа при сохранении значительного по величине относительного удлинения (35 %).

Одним из перспективных направлений является создание градиентных структур методами поверхностной пластической деформации. Например, ультразвуковая ударная обработка поверхности заготовок из сплава *CoCrFeMnNi* приводит к формированию наноструктурированного слоя толщиной 10–150 мкм с размером зерен ≈ 50 нм, что сопровождается ростом микротвердости и износостойкости материала [63].

Одним из эффективных подходов к проблеме повышения прочности высокоэнтропийных сплавов на основе *CoCrFeNi* является введение в их состав упрочняющих тугоплавких частиц (рисунок 1.9). При выполнении исследований в этом направлении, как правило, используют различные типы боридов (*CrB*, *Mo₂B*, *TiB₂*), карбидов (*SiC*, *WC*, *TiC*, *NbC*), нитридов (*TiN*, *BN*) и оксидов (*Al₂O₃*, *Y₂O₃*) [57, 64, 65].



Рисунок 1.9 – Различные типы фаз, используемых для упрочнения ВЭС (по данным *Web of Science* за 2009–2026 гг.)

Экспериментальные исследования показывают, что введение 5–15 масс. % керамических частиц в ВЭС на основе $CoCrFeNi$ позволяет повысить значения предела текучести сплава в $\approx 1,5$ – $2,5$ раза по сравнению с неупрочненным состоянием. Например, в присутствии 5 масс. % наноразмерных частиц TiC предел текучести сплава $CoCrFeMnNi$ возрастает от 500 МПа до 700 МПа при сохранении значения относительного удлинения [66]. Механизм упрочнения частицами может быть задействован совместно с иными технологическими методами. Например, в работе [67] сплав $CoCrFeNi(TiC)_{0,2}$ был обработан методом горячей прокатки и последующего отжига. Авторы отмечают, что комплексная обработка сопровождается выделением ультрадисперсных карбидных частиц, и частичной рекристаллизацией матрицы. Предел текучести после отжига при температуре 700 °C в течение 1 часа составил 865 МПа, предел прочности при растяжении – 1047 МПа, а относительное удлинение – 6,8 %.

В рамках данной диссертационной работы будет рассмотрено влияние частиц карбида хрома Cr_3C_2 и карбида ниобия NbC на структуру и свойства наплавляемых слоев. Выбор для упрочнения материалов карбида хрома обусловлен его высокой твердостью и хорошей растворимостью в ГЦК-матрице. В связи с этим ожидается, что переход углерода в твердый раствор, выделение карбидов при кристаллизации и измельчение структуры путем сдерживания роста зерен матрицы карбидными кристаллами обеспечит реализацию нескольких механизмов упрочнения. Отмеченные структурные изменения должны привести к росту твердости и износостойкости, а также стойкости к окислению за счет более высокого содержания хрома в материале. К примеру, в работе [68] введение 10–40 ат. % частиц карбида хрома Cr_3C_2 позволило повысить износостойкость сплава $CoCrFeMnNi$ более чем в 50 раз. В работе [69] проблема измельчения крупнозернистой столбчатой структуры сплава $AlCoCrFeNi$, полученного методом селективного лазерного плавления, решалась путем введения 5 ат. % частиц Cr_3C_2 . За счет выделения карбида Cr_7C_3 по границам зерен в процессе кристаллизации сплава удалось перейти

от текстурированной к равноосной структуре со средним размером зерна 3–5 мкм.

Карбид ниобия является одним из наиболее распространенных типов керамических частиц, применяемых для изготовления композиционных материалов с металлической матрицей. В последнее время его часто используют для повышения свойств высокоэнтروпийных сплавов. В работе [70] было отмечено увеличение микротвердости сплава $CoCrFeMnNi$ с 130 HV до 210 HV и повышение предела прочности при температуре 600 °C с 290 МПа до 450 МПа при введении в исходную смесь 2 ат. % частиц NbC . Добавка карбида ниобия также оказывает положительное влияние на механические свойства сплава $AlCoCrFeNi$. Введение до 30 ат. % карбида NbC в порошковую смесь для лазерной наплавки привело к увеличению микротвердости с 200 HV до 500 HV и росту износостойкости материала на 40 % [71].

Низкая растворимость карбида NbC в матричном материале обусловлена его высокой температурой плавления (≈ 3500 °C), низкой энтальпией образования (- 140,1 кДж/моль) [72], химической инертностью по отношению к металлам матричного сплава и низкой смачиваемостью поверхности карбидных частиц [73]. Для сравнения, карбид хрома Cr_3C_2 имеет температуру плавления ≈ 1895 °C, характеризуется более высоким значением энтальпии образования (- 95 кДж/моль) и склонен к растворению в матрице, тогда как карбид ниобия сохраняется в виде исходной дисперсной фазы. Ввиду отмеченных термодинамических особенностей частицы NbC выступают в качестве центров гетерогенной кристаллизации, обеспечивая измельчение зеренной структуры [74].

1.5 Методы формирования защитных слоев на основе высокоэнтропийных сплавов

Проблема изнашивания оборудования является одной из наиболее актуальных в машиностроении. Ускоренный износ изделий наблюдается в

условиях высоких механических нагрузок, воздействия абразивных частиц, повышенных температур, циклического термомеханического нагружения, работы в агрессивных средах. Увеличения срока службы изделий, эксплуатирующихся в подобных условиях, можно добиться за счет использования дорогостоящих, многокомпонентных сплавов с комплексом высоких механических и функциональных свойств. При этом следует учитывать, что в большинстве случаев неблагоприятному воздействию окружающей среды и внешних факторов подвергаются лишь поверхностные слои изделий. Следовательно, изготовление всего изделия из дорогостоящего материала во многих случаях не является рациональным.

Один из эффективных подходов к решению отмеченной проблемы заключается в формировании на поверхности изделий из экономичных сплавов защитных покрытий, обеспечивающих комплекс необходимых эксплуатационных свойств. Примерами реализации данного подхода могут служить нанесение износостойких карбидных ($WC-Co-Cr$) покрытий или покрытий на основе твердых сплавов методом высокоскоростного газопламенного напыления ($HVOF$) на лопатки гидротурбин [75]; плазменное напыление термических барьерных покрытий ($ZrO_2 + Y_2O_3$) на компоненты газотурбинных двигателей [76]; лазерная наплавка коррозионностойких слоев из кобальтовых сплавов на элементы конструкций, работающих в агрессивных средах [77].

Современные технологии нанесения защитных покрытий на основе высокоэнтропийных сплавов связаны с реализацией широкого спектра методов, которые можно разделить на несколько основных групп: вакуумные методы осаждения, газотермическое напыление, различные способы наплавки (рисунок 1.10). Каждый из этих подходов обладает уникальными особенностями и позволяет получать покрытия с требуемым комплексом свойств.

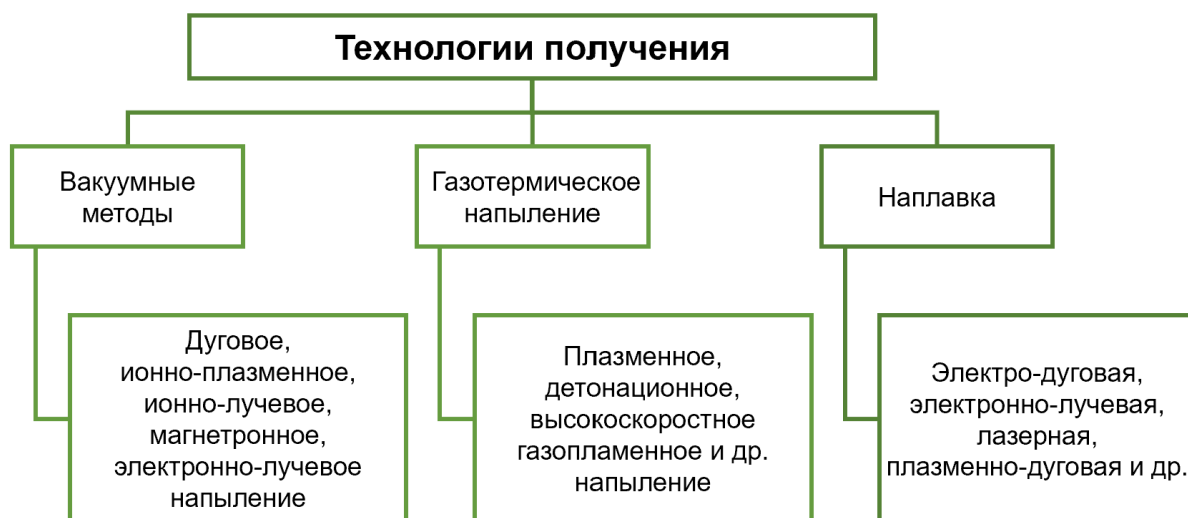


Рисунок 1.10 – Классификация методов нанесения защитных покрытий [7]

Вакуумные методы напыления, такие как дуговое, ионно-плазменное, ионно-лучевое, магнетронное и др., позволяют реализовать распространенные технологии получения тонкопленочных покрытий на основе ВЭС. В их основе лежат подходы, основанные на воздействии энергии различного типа на материал мишени и последующем осаждении защитного материала на заготовке из основного металла. Так, например, магнетронное распыление (рисунок 1.11) эффективно для формирования покрытий с высокой плотностью и толщиной до 1,5 мкм. В работе [78] было показано, что покрытие $AlFeCrNiMo$, нанесенное на заготовки из стали 08X18H10 (280 HV), характеризуется более высокими значениями твердости (510 HV), коррозионной стойкости и износостойкости.

В работе [79] проанализирован процесс нанесения тонких пленок высокоэнтропийной керамики $(NbMoCrTiAl)N$ на стальную основу методом вакуумного дугового напыления. Таким образом было получено нанокристаллическое покрытие толщиной 3 мкм, твердость которого составляла 43 ГПа.

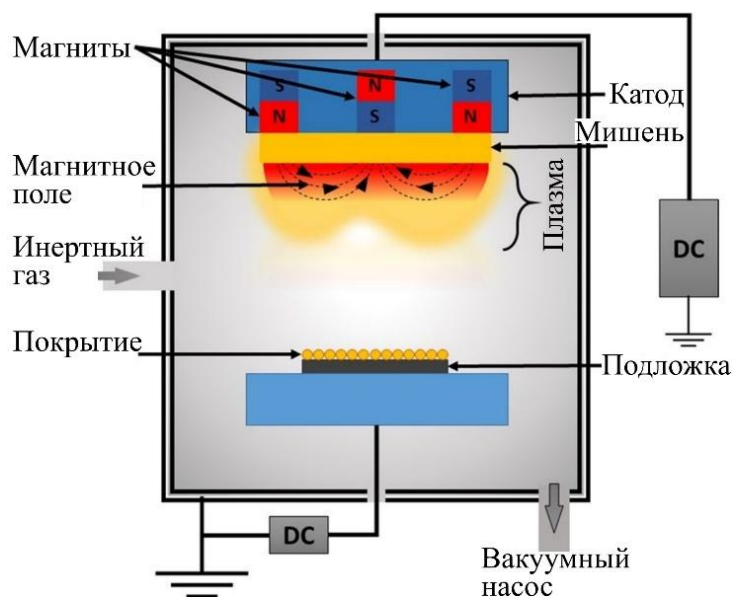


Рисунок 1.11 – Схема установки для магнетронного напыления защитных покрытий [6]

Газотермические методы применяют для получения покрытий толщиной 100–2500 мкм. Порошковый материал нагревается и ускоряется потоком газа, образующегося при сгорании топливно-воздушной смеси в процессе высокоскоростного газопламенного или детонационного напыления. Ускоренные потоком частицы осаждаются на основной металл, формируя поверхностные защитные слои.

В работе [80] методом детонационного напыления было сформировано покрытие из высокоэнтропийного сплава $Al_{0,25}CoCrFeNiSi_{0,6}$ на подложке из нержавеющей стали (рисунок 1.12). Толщина полученного слоя составила 150–1600 мкм, среднее значение микротвердости по всей толщине – $550 \pm 25 HV_{0,3}$. Сформированное таким образом покрытие отличалось высокой однородностью химического состава, износостойкостью, хорошими адгезионными свойствами и низкой пористостью.

К недостаткам методов газотермического напыления при использовании смесей порошков следует отнести необходимость их предварительной механоактивации для обеспечения химической гомогенности, а также общие

технологические ограничения (неравномерность нагрева и ускорения частиц, возможность окисления и сегрегации компонентов).

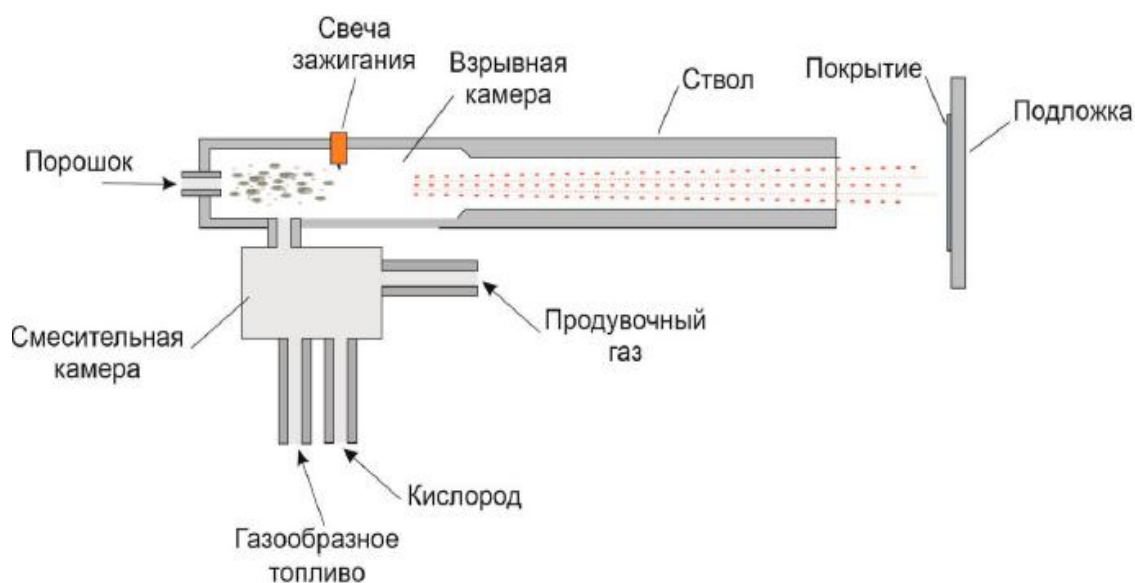


Рисунок 1.12 – Схема процесса детонационного напыления порошковых смесей [80]

Различные методы наплавки обеспечивают формирование больших по толщине поверхностных слоев, характеризующихся прочной металлургической связью с основным металлом. Условно они могут быть разделены на две группы - процессы с высокой плотностью мощности (лазер, электронный луч, плазма) и традиционные методы, основанные на нагреве электрической дугой.

Дуговая наплавка (*TIG*, *PTA*, *MMA*) считается экономически эффективным решением для упрочнения и ремонта крупногабаритных изделий в тех случаях, когда требования к геометрической точности менее критичны. Однако при формировании карбидоупрочненных композитов этот метод имеет ряд существенных недостатков. В частности, высокий тепловой ввод и низкая скорость охлаждения (1–10 К/с) приводят к частичному растворению карбидов, их сегрегации в объеме сварочной ванны, а также

вызывают значительный рост зерна основного металла в зоне термического влияния [81].

К достоинствам лазерной наплавки относится возможность точного контроля термического воздействия на наплавляемую смесь, что позволяет получать градиентные функциональные покрытия. В работе [82] было получено градиентное покрытие состава $Al_{0,5}MnFeNiCu_{0,5}$ на магниевой подложке с промежуточным слоем $Al-Ni$ на границе раздела ВЭС/основа. Переходный слой $Al-Ni$ наносился с целью предотвращения разбавления ВЭС магнием.

К недостаткам данного подхода следует отнести ограниченное поглощение лазерного излучения металлическими поверхностями на начальной стадии процесса. При использовании CO_2 -лазеров доля отраженного излучения может достигать 85–90 %. По этой причине рационально применение волоконных лазеров (длина волны ≈ 1 мкм), предварительной подготовки поверхности методом пескоструйной обработки и нанесение поглощающих покрытий. Малая толщина слоя (0,5–3 мм), формируемого за один проход [83], обеспечивает слабое разбавление сплава материалом основы. Для формирования более толстых покрытий используют схему многопроходного нанесения.

Метод вакуумной электронно-лучевой наплавки (рисунок 1.13) характеризуется более высокими значениями КПД, глубины прогрева основного металла и производительности. В работе [84] с использованием метода электронно-лучевой наплавки на титановой заготовке было получено покрытие из смеси состава $AlCrTiNbMo$. Перечисленные выше преимущества технологии позволили исключить окисление титана и обеспечили полное расплавление тугоплавких элементов (Nb , Mo). Результатом является значительное повышение твердости и износостойкости поверхностного слоя изделия.

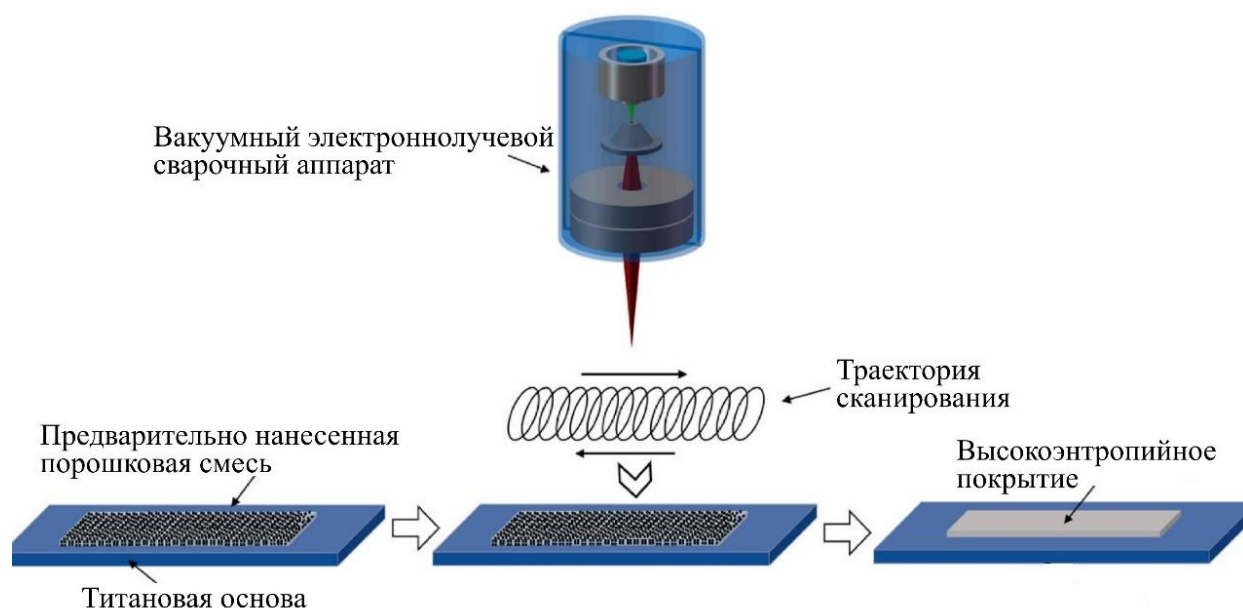


Рисунок 1.13 – Схема электронно-лучевой наплавки порошковой смеси [84]

Главным недостатком анализируемой технологии является необходимость обработки материалов в вакууме, что накладывает ограничения на размеры изделий и является причиной высокой трудоемкости процесса. Перспективное решение проблемы основано на использовании вневакуумной электронно-лучевой наплавки. Метод заключается в увеличении энергии электронов до 1 МэВ и более, что позволяет сформированному в ускорителе пучку пройти значительное расстояние в воздушной среде без существенного рассеяния и потери энергии [85].

Отмеченная особенность определяет главное достоинство технологии – исключается необходимость использования вакуумных камер, что позволяет обрабатывать крупногабаритные заготовки. Кроме того, высокая плотность мощности и большая глубина проникновения электронов в поверхностный слой обеспечивает высокую производительность метода. Следует учитывать, что обработка материалов в воздушной атмосфере сопровождается окислением расплава. Кроме того, генерируемое при торможении электронов рентгеновское излучение накладывает дополнительные требования к уровню биологической защиты, которую необходимо соблюдать в процессе обработки.

1.6 Наплавка композиционных покрытий на основе высокоэнтропийных сплавов

Наплавка защитных слоев на основе высокоэнтропийных сплавов является эффективным методом формирования материалов с целью повышения эксплуатационных свойств изделий различного назначения. Формируемые покрытия можно разделить на три основные категории по элементному составу (рисунок 1.14) – металлические, керамические и композиционные.

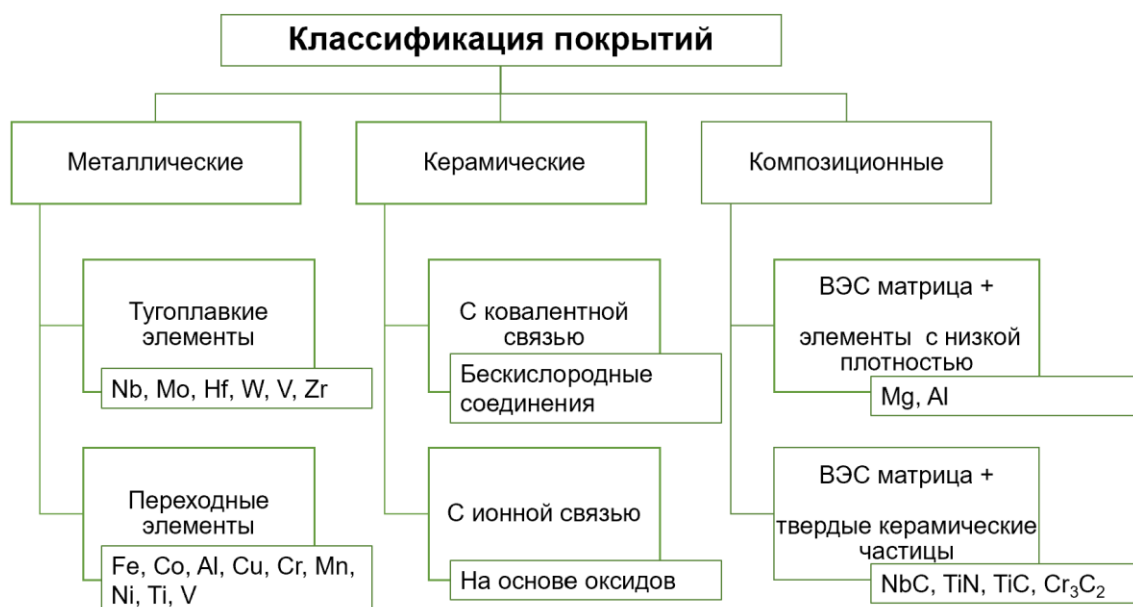


Рисунок 1.14 – Классификация защитных покрытий по составу [86]

Формирование композиционных материалов, состоящих из матрицы высокоэнтропийного сплава и армирующих керамических частиц, является перспективным направлением, позволяющим решать проблему низких прочностных свойств ВЭС на основе $3d$ -переходных металлов. По фазовому составу матричных сплавов различают:

- ОЦК ВЭС; например, сплав $AlCoCrFeNi$ характеризуется высокой прочностью, твердостью, износостойкостью, но меньшей пластичностью;

- ГЦК ВЭС; например, сплавы *CoCrFeNiMn* обеспечивают более высокую пластичность и вязкость разрушения; применимы для защиты деталей, работающих в условиях динамической нагрузки;
- аморфные и нанокристаллические ВЭС, например, *BCoCrFeNiSi*, *CoCrCuFeNi* – сочетают высокий уровень твердости с коррозионной стойкостью; применимы для эксплуатации в агрессивных средах [87].

В зависимости от условий эксплуатации в матричный сплав могут быть введены различные типы упрочняющих частиц [64]. Добавка карбидов *TiC*, *WC*, *Cr₃C₂* приводит к формированию дисперсноупрочненной структуры, характеризующейся повышенным уровнем износостойкости. Например, в работе [88] методом лазерной наплавки был получен композит со структурой, представленной ГЦК-матрицей *CoCrFeMnNi* и частицами карбида титана *TiC*. Добавка 20 масс. % частиц привела к повышению твердости ВЭС на 60 % и снижению интенсивности изнашивания на 96 %. Важная особенность используемого технического решения заключается в том, что высокий уровень износостойкости материала сохраняется в условиях трения при 600 °C.

Сплавы, упрочненные частицами боридов *Cr₂B* и *Ti₂B*, обладают высокой твердостью, жаропрочностью и коррозионной стойкостью. В работе [89] бор вводили в смесь *CoCrNiNb_x* с целью *in-situ* синтеза боридов при лазерной наплавке покрытий. Добавка бора ($x = 0,8$) привела к образованию как крупных, так и наноразмерных кристаллов боридов *Nb₂B₃* и формированию аморфных фаз, что обусловлено большой разницей атомных радиусов элементов, входящих в состав сплава.

Для сплавов, упрочненных частицами оксидов *Al₂O₃* и *Y₂O₃*, характерны стойкость к высокотемпературному окислению (за счет формирования сплошных оксидных пленок). Например, в работе [90] покрытие на основе сплава *CoCrFeNiTiNb* упрочнялось частицами оксида иттрия *Y₂O₃*. При содержании частиц в количестве 2 масс. % структура полученного материала преимущественно состояла из ГПУ- и ОЦК-фаз, а также нитрида титана *TiN*,

возникшего в процессе наплавки смеси порошков в среде азота. Введение керамических частиц Y_2O_3 привело к повышению микротвердости и износостойкости наплавленного материала на 27 %. Полученные результаты авторы работы связывают с дисперсионным и зернограницным упрочнением сплавов. Наряду с механическими свойствами, на 60,3 % и 40,3 % возросла стойкость покрытий к высокотемпературному окислению и коррозии соответственно. Полученные результаты объясняются большой толщиной и однородным строением оксидного слоя.

Выводы по главе 1

Анализ проведенных исследований высокоэнтروпийных сплавов позволяет сделать ряд выводов, отражающих текущее состояние в этой области материаловедения.

Основным фактором, ограничивающим практическое применение высокоэнтропийных сплавов на основе $3d$ -переходных металлов, является относительно низкий уровень их прочностных свойств. В то же время, согласно литературному обзору, сплавы типа $CoCrFeMnNi$ и $Al_xCoCrFeNi$ демонстрируют уникальное сочетание физико-механических свойств – исключительную коррозионную стойкость, высокую ударную вязкость, аномально высокие показатели прочности и пластичности при криогенных температурах, а также склонность к деформационному упрочнению. Совокупность отмеченных характеристик обуславливает целесообразность использования анализируемых сплавов в качестве матричных материалов при разработке композиционных ВЭС.

Эффективным подходом к формированию композитов на основе ВЭС является наплавка многокомпонентных порошковых материалов на заготовки из экономичных сплавов с использованием источников концентрированной энергии (методами лазерной, электронно-лучевой, плазменной наплавки).

Несмотря на очевидные преимущества метода электронно-лучевой наплавки поверхностных защитных слоев, такие как высокая энергия пучка, точность управления параметрами наплавки и высокая производительность, количество исследований, посвященных его применению для формирования композиционных покрытий на основе ВЭС, мало. Основная причина связана с технологическими проблемами, в том числе с необходимостью обработки материалов в вакуумной среде, что существенно увеличивает трудоемкость процесса. Вакуумная камера накладывает жесткие ограничения на размеры обрабатываемых деталей. Необходимость увеличения времени, требуемого на откачку из камеры воздуха, делает процесс менее гибким по сравнению с альтернативными технологиями, такими как лазерная наплавка или газотермическое напыление. Взаимодействие высокоэнергетического электронного пучка с многокомпонентными порошковыми смесями изучено недостаточно глубоко.

Переход к вневакуумной электронно-лучевой обработке представляется перспективным направлением, способным устранить многие из перечисленных ограничений. Современные решения в области ускорительной техники позволяют генерировать пучки электронов с энергией свыше 1 МэВ, которые могут быть выведены в воздушную атмосферу. Отмеченная особенность позволяет проводить обработку крупногабаритных деталей вне вакуумной камеры, что существенно расширяет номенклатуру упрочняемых изделий. Вневакуумная электронно-лучевая наплавка (ВЭЛН) обеспечивает интеграцию с другими производственными процессами, такими как послойное нанесение покрытий или гибридные методы аддитивного производства. Для реализации отмеченных преимуществ ВЭЛН требуется углубленное изучение процессов взаимодействия электронного пучка с компонентами ВЭС в условиях воздействия атмосферы.

ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Материалы, используемые для проведения исследований

В качестве основного металла для формирования покрытий из порошковых смесей методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки использовались заготовки из стали 20 в форме пластин размерами $100 \times 50 \times 12$ мм.

Для формирования матричного материала композиционных покрытий использовали порошки *Co* (ГОСТ 9721-79), *Cr* (ГОСТ 5905-2004), *Mn* (ГОСТ 6008-90), *Ni* (ГОСТ 9722-97), *NiAl* (ТУ 14-22-101-96) чистотой 99,9 %. Порошки карбида хрома Cr_3C_2 (ТУ 6-09-03-10-75) и карбида ниобия NbC (ТУ 6-09-0346-76) химической чистоты вводили в наплавляемые порошковые смеси в качестве упрочняющих компонентов.

Для очистки поверхности металлических порошков от оксидных пленок и предотвращения окисления материалов в высокотемпературном состоянии в состав порошковой смеси вводили флюс – порошок CaF_2 (ТУ 6-09-5335-88). Температура плавления CaF_2 составляет $1418\text{ }^{\circ}C$, температура кипения – $2533\text{ }^{\circ}C$, плотность – $3,18\text{ г/см}^3$. Как показано в работе М.Г. Голковского [83], механизм очистки материалов основан на растворении оксидных пленок в расплаве фторида при электронно-лучевом воздействии. Образующиеся легкоплавкие соединения всплывают на поверхность, формируя шлаковый слой, который защищает ванну расплава от атмосферных газов.

В рамках диссертационной работы исследовались две системы композиционных покрытий: на основе сплавов $CoCrFeMnNi$ (таблица 2.1) и $Al_xCoCrFeNi$ (таблица 2.2) с различным содержанием вводимых упрочняющих компонентов.

Таблица 2.1 – Составы наплавочных порошковых смесей на основе сплава $CoCrMnNi$

Доля карбидных частиц от массы металлических порошков, масс. %	Масса смеси $CoCrMnNi$, г	Масса Cr_3C_2 / NbC , г	Масса CaF_2 , г
0	28,0	0	12
5	26,6	1,4	
10	25,2	2,8	
20	22,4	5,6	
30	19,6	8,4	
50	14,0	14,0	

Таблица 2.2 – Составы наплавочных порошковых смесей на основе сплава $Al_xCoCrFeNi$

x	Содержание карбидных частиц в металлических порошках, масс. %	Масса смеси $Al_xCoCrNi$, г	Масса Cr_3C_2 / NbC , г	Масса CaF_2 , г
0,1	0	28,0	0	12
0,3				
0,5				
0,3	5	26,6	1,4	
	10	25,2	2,8	

Покрyтия на основе сплава Кантора формировали из эквиватомной смеси металлических порошков $CoCrMnNi$. Упрочняющие частицы Cr_3C_2 и NbC вводили в количестве 0, 5, 10, 20, 30 и 50 масс. % от массы порошков металлов. Масса флюса CaF_2 для всех порошковых смесей была постоянной, и

составляла 12 г, т.е. 30 масс. % от общей массы порошковой смеси металлов и карбидов.

Аналогично формировали покрытия на основе сплавов с алюминием $Al_xCoCrNi$. Упрочняющие частицы вводили в количестве 5 масс. % и 10 масс. % от массы порошков металлов. Компоненты порошковых наплавочных смесей взвешивались на аналитических лабораторных весах *Pioneer PA 214C* с точностью до 0,001 г. Порошки металлов, флюса и карбидных частиц смешивались в течение 30 минут при частоте вращения 35–40 об/мин в шаровой мельнице сухого помола *iMold*. В качестве мелющих тел использовали шары из нержавеющей стали диаметром 10 мм. Полученную смесь порошков наносили на предварительно отфрезерованную поверхность 50×100 мм стальной заготовки и уплотняли вручную.

Следует отметить, что используемые для наплавки порошковые смеси железо не добавляли. Обусловлено это тем, что в процессе электронно-лучевой наплавки происходит плавление не только порошковой смеси, но также и поверхностного слоя стальной заготовки. Таким образом в ванну расплава из основного металла поступала некоторая доля железа. Требуемая концентрация железа в составах достигалась путем варьирования технологических режимов, включая мощность электронного пучка и скорость движения заготовки под пучком, что сопровождалось изменением глубины проплавления стальной заготовки.

Морфологию частиц исходных порошков (рисунок 2.1) исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) *Carl Zeiss EVO 50 XVP*. Химический состав оценивали методом энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) с использованием приставки *Oxford Instruments INCA X-Act*. Суммарное содержание примесей в используемых порошках не превышало 0,1 ат. %.

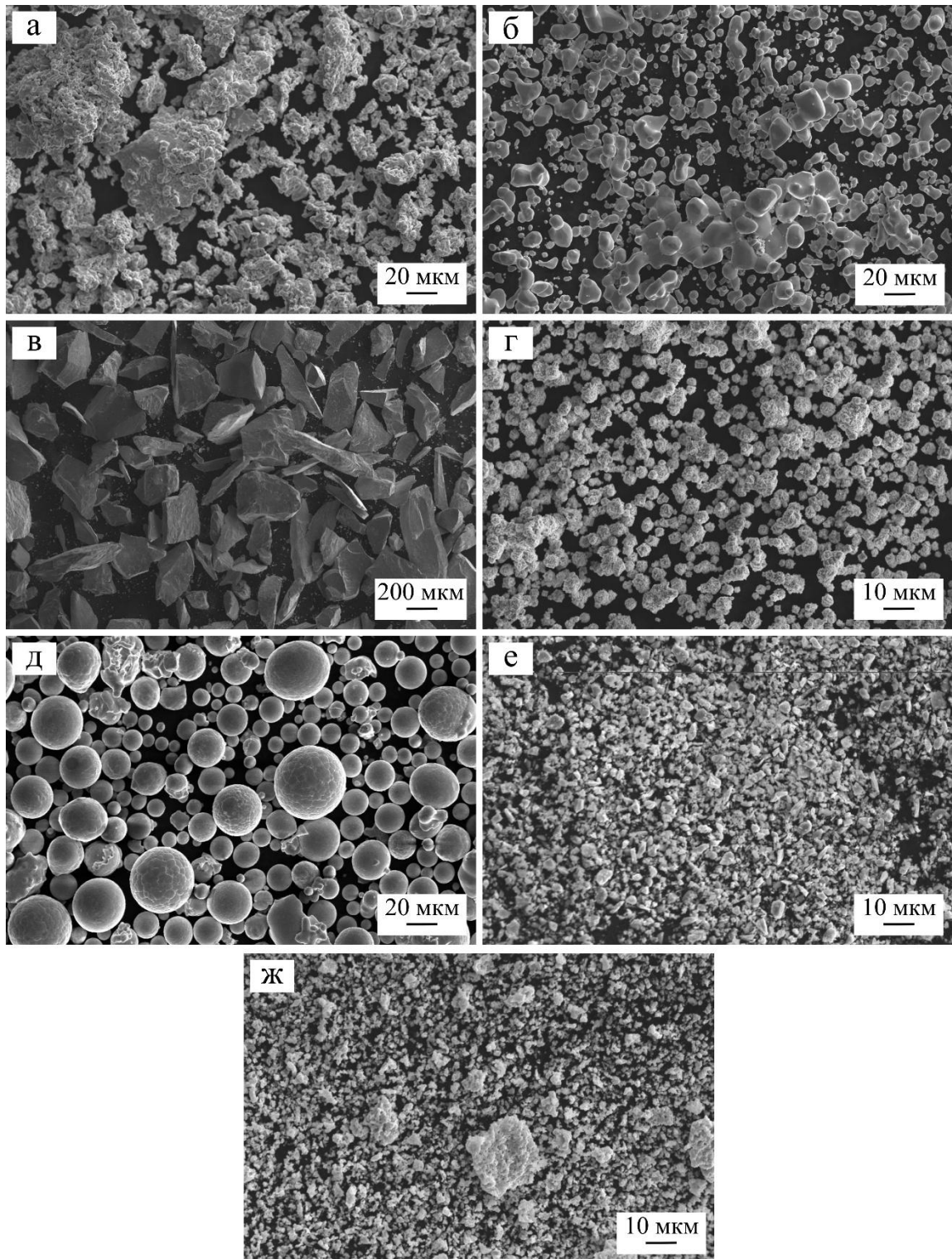


Рисунок 2.1 – Порошковые материалы, использованные в исследованиях по электронно-лучевой наплавке. а – кобальт; б – хром; в – марганец; г – никель; д – алюминид никеля ($NiAl$); е – карбид хрома (Cr_3C_2); ж – карбид ниобия (NbC)

2.2 Оборудование и режимы обработки, используемые для формирования защитных покрытий

Электронно-лучевая наплавка покрытий выполнялась на уникальной научной установке – промышленном ускорителе электронов ЭЛВ-6, созданной специалистами Института ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН [91, 92]. Принципиальная особенность ускорителя заключается в возможности выпуска в воздушную атмосферу пучка электронов с энергией в диапазоне от 1,4 до 2,5 МэВ. Максимальный ток пучка составляет 70 мА, а мощность в пучке достигает 100 кВт. Высокое ускоряющее напряжение позволяет разогнать электроны до скорости, составляющей 96–99 % от скорости света (до релятивистских скоростей), обеспечивая их высокую проникающую способность (около 0,7 мм для чистого железа при энергии 1,4 МэВ). Схема ускорителя представлена на рисунке 2.2.

Основными функциональными узлами ускорителя, входящими в герметичный цилиндрический корпус, заполненный электроизоляционным газом SF_6 , являются высоковольтный выпрямитель и ускорительная трубка. Ускорительная трубка расположена соосно первичной и вторичной обмоткам выпрямителя. Электроны, эмитируемые катодом электронной пушки, разгоняются постоянным напряжением 1,4 МВ. Питание системы осуществляется от каскадного генератора с параллельной индуктивной связью, где отдельные секции соединены для достижения рабочего напряжения.

Вывод электронного пучка реализован через систему дифференциальной откачки, обеспечивающую плавный переход от высокого вакуума (10^{-2} Па) в зоне ускорительной трубки до атмосферного давления на выходе. Пучок выводится через систему отверстий в диафрагмах. Отверстия прожигаются самим пучком, диаметр находится в пределах 1–2 мм. Для предотвращения попадания частиц порошка в вакуумную систему установки и дополнительного охлаждения, выпускное отверстие обдувается струей сжатого воздуха.

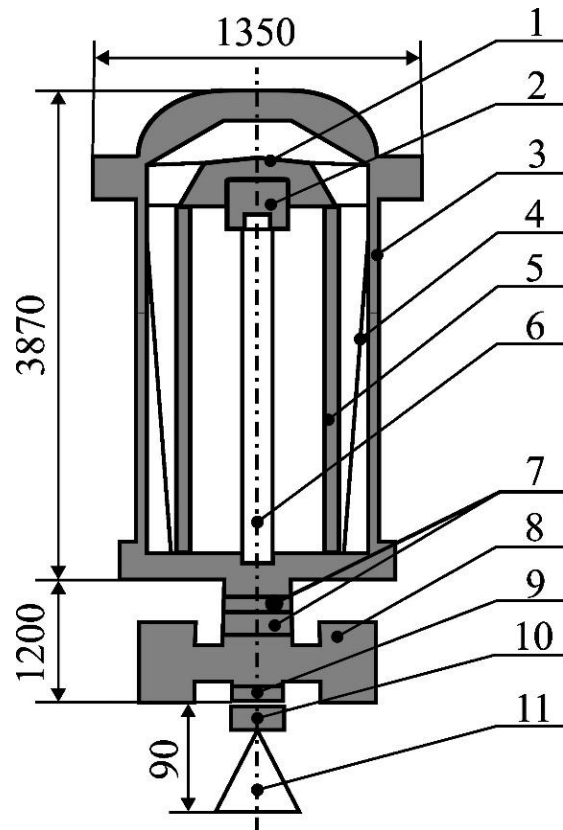


Рисунок 2.2 – Схема устройства промышленного ускорителя электронов ЭЛВ-6. 1 – высоковольтный электрод; 2 – блок управления инжектором; 3 – цилиндрический сосуд; 4 – первичная обмотка; 5 – высоковольтный ускоритель; 6 – ускорительная трубка; 7 – магнитные катушки; 8 – вакуумная система; 9 – выпускное устройство; 10 – электромагниты развертки; 11 – электронный луч

В выходной зоне ускорителя размещено электромагнитное сканирующее устройство, предназначенное для отклонения пучка от вертикальной оси на угол до 45° . Для обработки материалов использовали пилообразный ток развертки с частотой 50 Гц, обеспечивающий симметричное отклонение пучка на 25 мм от центральной оси при рабочем расстоянии 90 мм от выходного окна, что обеспечивало равномерное распределение энергии по поверхности заготовки (рисунок 2.3).

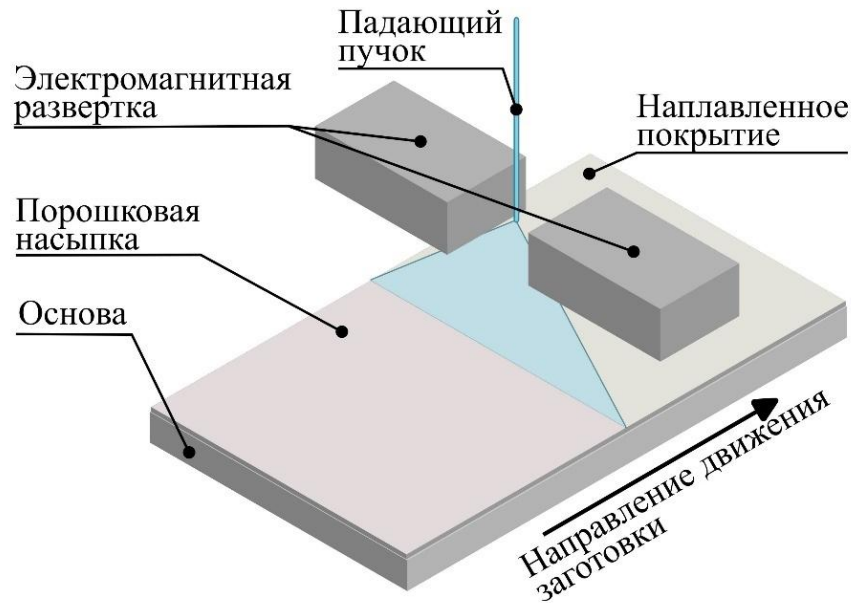


Рисунок 2.3 – Схема процесса наплавки порошковых смесей

Требуемый состав защитного покрытия $CoCrFeMnNi$ был достигнут при следующих режимах наплавки: плотность насыпки порошковой смеси – $0,8 \text{ г/см}^2$; скорость движения заготовки относительно пучка электронов – 15 мм/с ; ток пучка электронов – 25 мА ; энергия электронов в пучке – $1,4 \text{ МэВ}$. Для повышения производительности процесса электронный пучок сканировал поверхность заготовки в поперечном направлении с размахом 50 мм . Используемый в работе метод электронно-лучевой обработки позволил формировать покрытия толщиной $\approx 1,2 \text{ мм}$, характеризующиеся ровной поверхностью и металлическим блеском (при удалении шлаковой корки).

Наплавку порошковых смесей $Al_xCoCrNi$ проводили при аналогичных режимах. Однако для формирования качественного покрытия величина тока была повышена до 29 мА . Несмотря на низкую температуру плавления алюминия ($660 \text{ }^\circ\text{C}$), его введение в значительной мере увеличивает энтальпию плавления порошковой смеси из-за высокой удельной теплоты плавления (397 кДж/кг) и высокой теплопроводности ($240 \text{ Вт/(м}\cdot\text{K)}$).

Анализ кривой распределения энергетических потерь электронного пучка при ускоряющем напряжении $1,4 \text{ МВ}$ показывает, что основной объем

энергии выделяется в приповерхностных слоях обрабатываемого материала. Для стальной заготовки максимум энерговыведения наблюдается на глубине $\approx 0,5$ мм, что подтверждается результатами численного интегрирования кривой потерь энергии (рисунок 2.4).

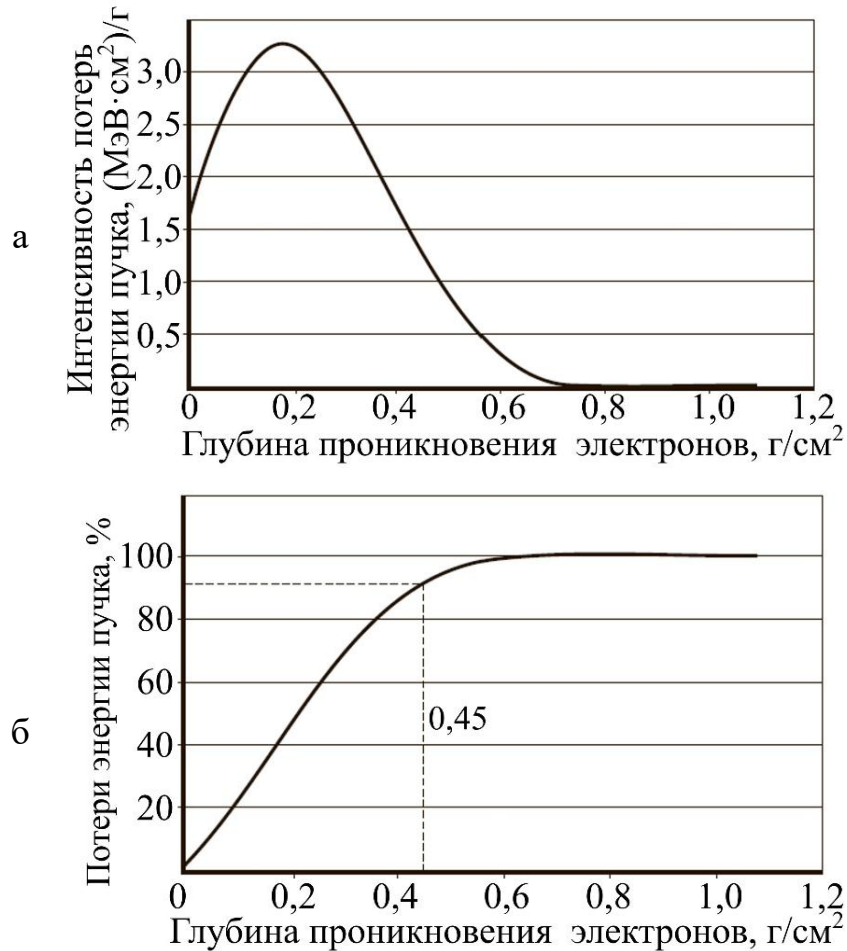


Рисунок 2.4 – Интенсивность потерь энергии пучка. а – по глубине материала; б – абсолютная потеря энергии электронов пучка

Особенностью приведенного энергетического распределения является его существенная зависимость от поверхностной плотности наплавляемого слоя. При наплавке порошковой смеси с поверхностной плотностью $0,8 \text{ г/см}^2$ около 90 % энергии электронного пучка поглощается непосредственно в слое порошка.

Указанные выше особенности распределения энергии обеспечивают точный контроль степени расплавления поверхностного слоя основного материала и, соответственно, достижение заданного химического состава и структурно-фазовых характеристик покрытий.

2.3 Методы исследования структуры и фазового состава материалов

Детальный анализ механизмов формирования и структурных особенностей покрытий, полученных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки, проводился с применением взаимодополняющих методов микроструктурного анализа. Для проведения подробных исследований применяли методы оптической металлографии, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, а также рентгеноструктурного анализа. Использованный в работе подход позволил установить связь между параметрами электронно-лучевой обработки, составом порошковой смеси, формируемой микроструктурой и эксплуатационными характеристиками наплавленных покрытий.

2.3.1 Оптическая металлография

Исследования микроструктуры наплавленных покрытий выполняли с использованием инвертированного металлографического микроскопа *Carl Zeiss Axio Observer Z1m*, позволяющего проводить наблюдения в широком диапазоне увеличений (25–1500 крат). Подготовка микрошлифов осуществлялась по стандартной методике, включающей стадии механической обработки и химического травления материалов.

Для изготовления микрошлифов заготовки вырезали на отрезном станке *Struers Discotom-65* из центральной части наплавленных покрытий. Минимальное расстояние от торца образца составляло 15 мм, что исключало влияние краевых эффектов на результаты исследований. Процесс резки

осуществлялся с подачей смазывающе-охлаждающей жидкости, исключаящей локальный перегрев материала. Подготовленные образцы запрессовывались в термореактивную фенольную смолу с использованием прессы *Buehler Simplimet 1000 S* при температуре 180 °C и давлении 25 МПа.

Механическая подготовка поверхности проводилась на станке *LaboPol-5* в последовательности: грубое шлифование на абразивных шкурках с постепенным уменьшением размера частиц (от *P320* до *P4000*) с последующим финишным полированием с использованием суспензии оксида алюминия дисперсностью 0,3 мкм.

Для выявления особенностей строения шлифов использовали химическое травление свежеприготовленным реактивом, состоящим из концентрированных азотной (HNO_3) и соляной (HCl) кислот в соотношении 1:3 по объему с добавлением глицерина (для снижения интенсивности травления и более равномерного смачивания поверхности).

2.3.2 Рентгеноструктурные исследования

Рентгеноструктурный анализ образцов проводили на θ - θ дифрактометре *ADVIN PowDix 600* с использованием характеристического излучения меди в угловом диапазоне 20–125° 2 θ при напряжении, подаваемом на рентгеновскую трубку 40 кВ и токе пучка 15 мА. Съемку дифрактограмм выполняли в непрерывном режиме. Первичная идентификация фаз осуществлялась путем сопоставления экспериментальных данных с эталонными картами из базы данных *ICDD PDF-4+*. Для профильного анализа и уточнения параметров кристаллической решетки применялось программное обеспечение *Fityk*, позволяющее проводить математическую аппроксимацию дифракционных пиков и фоновой составляющей.

Подготовку образцов для рентгеноструктурного анализа выполняли по методике, аналогичной описанной в пункте 2.3.1 для металлографических исследований. Ключевое отличие заключалось в ориентации образца: рабочую

поверхность наплавленного слоя располагали параллельно плоскости микрошлифа. Это позволило исключить вклад от стальной подложки и получить достоверные данные о фазовом составе наплавленного покрытия.

Для углубленного анализа фазового состава и параметров кристаллической решетки дополнительно использовали метод синхротронной рентгеновской дифракции (линия 8-А «Жесткая рентгеноскопия» источника ВЭПП-4; ИЯФ СО РАН, Новосибирск). Из наплавленных покрытий методом электроэрозионной обработки вырезали образцы толщиной 0,5 мм с последующим шлифованием и полированием. Эксперименты проводили в геометрии на просвет при энергии фотонов 69,5 кэВ (длина волны 0,1783 Å). Размер пучка составлял $\approx 200 \times 200$ мкм, расстояние от образца до детектора – 473,8 мм. Дифракционные картины регистрировали детектором *Mar345* с разрешением 3500×3500 пикселей (размер пикселя 100×100 мкм) с экспозицией длительностью 2 минуты на кадр. Двумерные дифракционные кольца интегрировали по азимуту для получения одномерных дифрактограмм в координатах «интенсивность – угол 2θ ». Расчет параметра решетки выполняли по закону Вульфа – Брэгга на основании профильного анализа дифракционных рефлексов.

2.3.3 Растровая электронная микроскопия, микрорентгеноспектральный анализ, дифракция обратно рассеянных электронов

Исследования микроструктуры методом растровой электронной микроскопии выполнялись на сканирующем электронном микроскопе *Carl Zeiss EVO50 XVP*, оснащенный детектором вторичных электронов. Метод использовали для изучения как исходной структуры наплавленных покрытий, так и поверхности образцов после трибологических и коррозионных испытаний. Для определения элементного состава материалов использовали энергодисперсионный детектор *INCA X-ACT (Oxford Instruments)*.

Кристаллографическую текстуру покрытий изучали методом дифракции обратно рассеянных электронов (*EBSD*-анализ) на микроскопе *Carl Zeiss SIGMA 300* с использованием приставки *HKL CHANNEL 5 (Oxford Instruments)*, позволяющей определять ориентацию кристаллических зерен. Образцы для *EBSD*-анализа вырезали на проволочном электроискровом станке *Sodick AD 325 L* в виде пластин размерами $20 \times 30 \times 1$ мм, ориентированных перпендикулярно направлению наплавки. Заключительный этап подготовки включал вибрационное полирование образцов в течение 30 минут на установке *ATM Qpol Vibro* с использованием коллоидного раствора диоксида кремния *Eposil Non Dry* с размером частиц 0,05 мкм. Ориентация исследуемых образцов относительно пучка электронов представлена на рисунке 2.5.

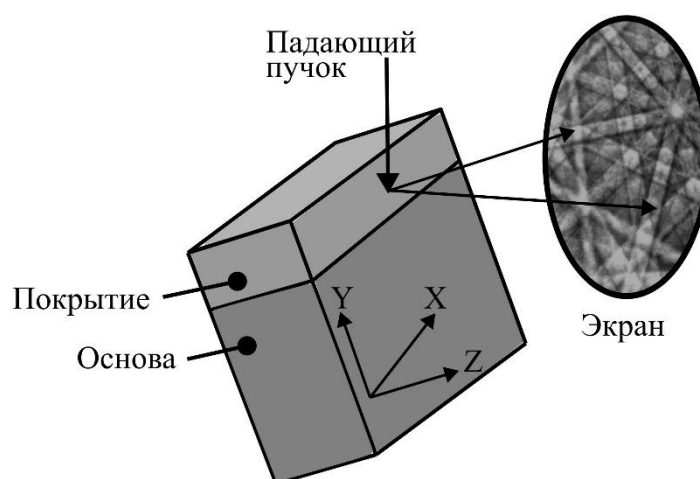


Рисунок 2.5 – Ориентация образца относительно падающего пучка электронов

2.3.4 Просвечивающая электронная микроскопия

Исследования микроструктуры материалов методом просвечивающей электронной микроскопии проводили на микроскопе *Tecnai G2 20 TWIN* при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы для анализа готовили по следующей методике. С использованием проволочного электроискрового

станка *Sodick AD 325 L* из наплавленных образцов вырезали цилиндрические заготовки диаметром 3 мм, ориентированные перпендикулярно плоскости наплавленного слоя. С полученных цилиндров срезали поверхностный слой, формируя диски толщиной 300 мкм, которые подвергали последовательному механическому утонению. Процесс утонения дисков до толщины 90–100 мкм включал шлифование на абразивных шкурках с постепенным уменьшением размеров абразивных частиц.

На подготовленных образцах путем шлифования на установке *Gattan Dimple Grinder 656* формировались лунки глубиной 85–90 мкм. Финишным этапом являлось полирование фольги с использованием суспензии на основе оксида алюминия, после чего на установке ионного травления *Gattan PIPS 659* при ускоряющем напряжении 5 кВ в центральной части лунки создавалось отверстие.

Края отверстия имеют толщину несколько десятков нанометров и являются прозрачными для электронов. Расшифровка картин электронной дифракции позволила определить фазовый состав и оценить морфологию микро- и наноразмерных выделений в структуре наплавленных покрытий.

2.4 Методы исследования механических и триботехнических свойств, а также стойкости материалов к окислению

В рамках диссертационного исследования был выполнен комплексный анализ свойств высокоэнтропийных сплавов, полученных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки. Проведена оценка уровня микротвердости, стойкости к высокотемпературному окислению, а также износостойкости в условиях трения скольжения по схеме «шар - плоскость» и трения о закрепленные частицы абразива.

2.4.1 Испытания материалов на стойкость к высокотемпературному окислению

Для оценки стойкости покрытий к окислению образцы в течение 100 часов подвергались воздействию воздушной атмосферы при 900 °С. Нагрев осуществляли в муфельной печи *Nabertherm*.

Образцы для исследования представляли собой пластины размерами 20×20×1 мм, вырезанные из наплавленных слоев на проволочном эрозионном станке *Sodick AD 325 L*. После отрезки пластины зачищали абразивными шкурками зернистостью *P800* и *P1500* для удаления продуктов эрозии и снижения шероховатости поверхности.

Оценку стойкости к высокотемпературному окислению проводили весовым методом по приросту массы, обусловленному образованием продуктов коррозии. Образцы помещали в предварительно прокаленные керамические тигли, взвешивали перед нагревом, спустя 5 и 10 часов от начала испытания и далее через каждые 10 часов до достижения 100 часов совокупной длительности испытания. Прирост массы рассчитывали по формуле:

$$\Delta m = \frac{m_2 - m_1}{s}, \quad (2.1)$$

где m_2 и m_1 – масса образца за следующий и предыдущий контрольный период соответственно, г;

s – площадь поверхности образца, м².

Площадь поверхности образцов рассчитывали с применением измерительного микроскопа *Nikon MM-400* с точностью 0,001 мм. Измерение массы проводили с точностью 0,0001 г на аналитических лабораторных весах *Pioneer PA 214C*.

2.4.2 ДюрOMETрические исследования

Исследование микротвердости наплавленных покрытий, сформированных вневакуумной электронно-лучевой наплавкой порошковых

смесей на основе сплавов $CoCrMnNi$ и $Al_xCoCrNi$ ($x = 0,1; 0,3; 0,5$), проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 9450-76 [93] с использованием полуавтоматического микротвердомера *Wolpert Group 402 MVD*. Расчеты выполнялись на основе геометрических параметров отпечатков по следующей формуле:

$$HV = k \frac{F}{d^2} \quad (2.2)$$

где k – константа, равная 0,1891;

F – нагрузка, приложенная к алмазному индентору, Н;

d – среднеарифметическое значение длин диагоналей d_1 и d_2 , мм.

Все измерения проводили на нетравленных поперечных микрошлифах путем нанесения дорожки уколов от поверхности наплавленного слоя к границе с основным металлом. На каждом образце выполняли не менее 30 измерений. Для обеспечения достоверности проводилась статистическая обработка результатов с расчетом средних значений и доверительных интервалов.

2.4.3 Испытания на стойкость к износу в условиях трения скольжения по схеме «шар-плоскость»

Оценку износостойкости наплавленных слоев проводили по схеме «шар - плоскость» в условиях сухого трения скольжения при возвратно-поступательном движении контртела. Испытания выполняли на универсальной машине трения *Bruker UMT-2* в соответствии с рекомендациями *ASTM G133-05* [94] (рисунок 2.6).

В качестве контртела использовали шар диаметром 6,35 мм из твердого сплава ВК-6. Нагрузка на контртело составляла 25 Н, длина перемещения за один цикл – 5 мм, общая длина пути трения – 100 м. Для набора статистических данных экспериментальный цикл трения на каждом образце повторяли три раза. В процессе испытаний непрерывно регистрировали

значения сил, действующих на контртело в продольном и поперечном направлениях, относительную глубину его погружения в поверхность исследуемого образца, рассчитывали значение нормальной силы и коэффициента трения.

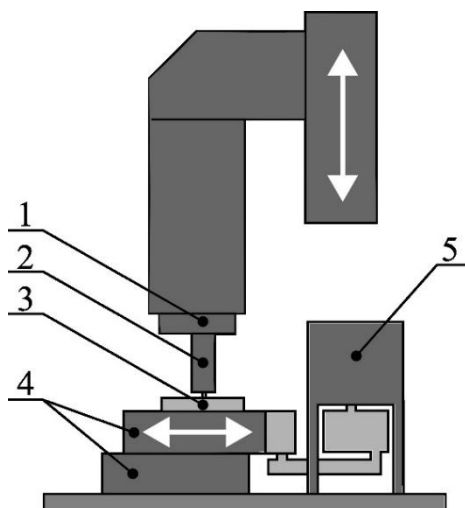


Рисунок 2.6 – Схема проведения триботехнических испытаний.

- 1 – датчик нагрузки; 2 – держатель контртела; 3 – плоский образец;
4 – возвратно-поступательный блок; 5 – блок приводного двигателя

Износостойкость покрытий представляли в виде значения интенсивности изнашивания, рассчитываемого как отношение объема изношенного материала к произведению приложенной на контртело нагрузки и длины пройденного пути. Данный параметр применяется в трибологии для учета влияния нагрузки и позволяет корректно сравнивать результаты, полученные на разных режимах нагружения. Объем изношенного материала измеряли по профилю лунки износа с использованием оптического интерференционного профилометра *Bruker Contour GT-K1*.

2.4.4 Испытания на трение о закрепленные частицы абразива

Износостойкость покрытий на основе сплава $Al_xCoCrNi$ ($x = 0,1; 0,3; 0,5$) в условиях воздействия закрепленных абразивных частиц оценивали в

соответствии с ГОСТ 17367-71 [95]. Схема проведения испытаний показана на рисунке 2.7. В качестве образцов использовали цилиндры диаметром 2 мм, вырезанные на проволочном эрозионном электроискровом станке *Sodick AD 325 L*.

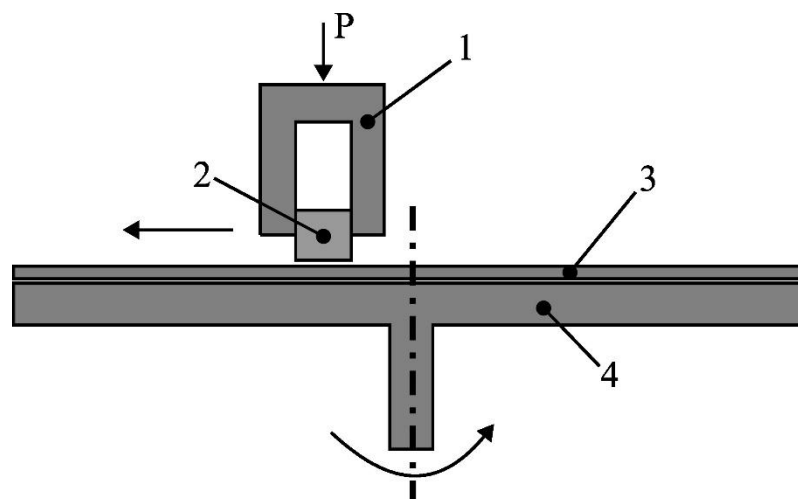


Рисунок 2.7 – Испытание материалов по схеме трения о закрепленные абразивные частицы. 1 – держатель образца, 2 – образец с наплавленным слоем, 3 – абразивная шкурка, 4 – стальной диск

Образцы прижимались к шкурке с частицами карбида кремния размерами 63–80 мкм (зернистость 8Н по ГОСТ 6456-75), закрепленной на вращающемся диске. В процессе испытания образец совершал движение в радиальном направлении от центра вращающегося круга. При этом траектория движения образца описывала спираль Архимеда. Частота вращения диска составляла 100 об/мин, статическая нагрузка на образец была равной 3 Н. В качестве эталона использовали неупрочненные наплавленные покрытия состава *CoCrFeMnNi*.

Для более полного прилегания образцов к абразивной шкурке проводилась их предварительная приработка. Оценку износостойкости выполняли по величине потери массы. Взвешивание образцов осуществляли с точностью 0,001 г на аналитических лабораторных весах *Pioneer PA 214C*. При оценке каждого материала испытывали 3 образца. Для каждого измерения

использовали новый круг абразивной шкурки. Относительную износостойкость материалов вычисляли по формуле:

$$\varepsilon = \frac{\Delta m_{\text{э}}}{\Delta m_{\text{и}}} \cdot \left(\frac{\rho_{\text{и}}}{\rho_{\text{э}}} \right), \quad 2.3$$

где $\Delta m_{\text{э}}$, $\Delta m_{\text{и}}$ – потеря массы эталонного и испытуемого образцов, г;

$\rho_{\text{и}}$, $\rho_{\text{э}}$ – значения плотности исследуемого и эталонного материалов, г/см³.

ГЛАВА 3 СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАПЛАВЛЕННЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА

CoCrFeMnNi

Во многих случаях выход из строя деталей машин и элементов конструкций является следствием разрушения поверхностных слоев, поскольку в процессе эксплуатации воздействию абразивных частиц, агрессивных химических сред, механических нагрузок, окислительной среды и иных неблагоприятных факторов в первую очередь подвергается именно поверхность. По этой причине одним из ключевых направлений современного материаловедения является формирование поверхностных защитных слоев, которые способны обеспечить надежную работу изделий и увеличить срок их службы.

Один из наиболее эффективных методов получения защитных поверхностных слоев основан на обработке материалов концентрированными источниками энергии. Преимущества данного подхода заключаются в возможности локального воздействия на обрабатываемую поверхность, высокой скорости формирования сплавов, обеспечении качественной адгезии за счет переплава с основным металлом, а также возможности надежного контроля режимов обработки.

В представленной работе в качестве источника энергии применялся пучок ускоренных до релятивистских скоростей электронов, выведенный в воздушную атмосферу. Метод вневакуумной электронно-лучевой наплавки характеризуется высокой производительностью и возможностью формирования наплавленных слоев толщиной более 1,5 мм за один проход. При обработке в течение часа метод позволяет модифицировать до 4,5 квадратных метров поверхности. Реализация процесса наплавки в воздушной атмосфере снимает ограничения на размер обрабатываемых заготовок. Вместе с тем, для получения качественных поверхностно-легированных сплавов

необходимо обеспечить защиту ванны расплава от взаимодействия с газами атмосферы, что достигается введением в наплавляемую смесь флюса.

Ранее анализируемый метод успешно применялся для получения различных защитных покрытий как на поверхности стальных заготовок, так и заготовок из титановых сплавов [96 – 98]. В рамках решения поставленных в данной диссертационной работе задач метод ВЭЛН использовали для формирования защитных поверхностных слоев на основе сплава Кантора, упрочненного карбидными частицами различного состава.

3.1 Вневакуумная электронно-лучевая наплавка высокоэнтропийного сплава *CoCrFeMnNi*

Проведенные в работе структурные исследования позволили выявить ряд особенностей, характерных для материалов, полученных по технологии вневакуумной наплавки электронным пучком. Анализ металлографических снимков свидетельствует о формировании в сплаве нескольких характерных зон: наплавленный слой толщиной $\approx 1,2$ мм, переходная зона между защитным покрытием и основным металлом толщиной ≈ 300 мкм, зона термического влияния в основном металле глубиной ≈ 2 мм и основной металл, который в процессе наплавки термическому воздействию не подвергался (рисунок 3.1).

CoCrFeMnNi, сформированного на заготовке из стали 20

Микроструктура полученного покрытия (рисунок 3.2) имеет выраженную кристаллографическую текстуру, формирование которой обусловлено значительным градиентом температур. В процессе кристаллизации ванны расплава происходит интенсивный отвод тепла в основной материал за счет теплопроводности и в воздушную атмосферу за счет конвекции и излучения, что приводит к ориентации кристаллитов в направлении теплоотвода.

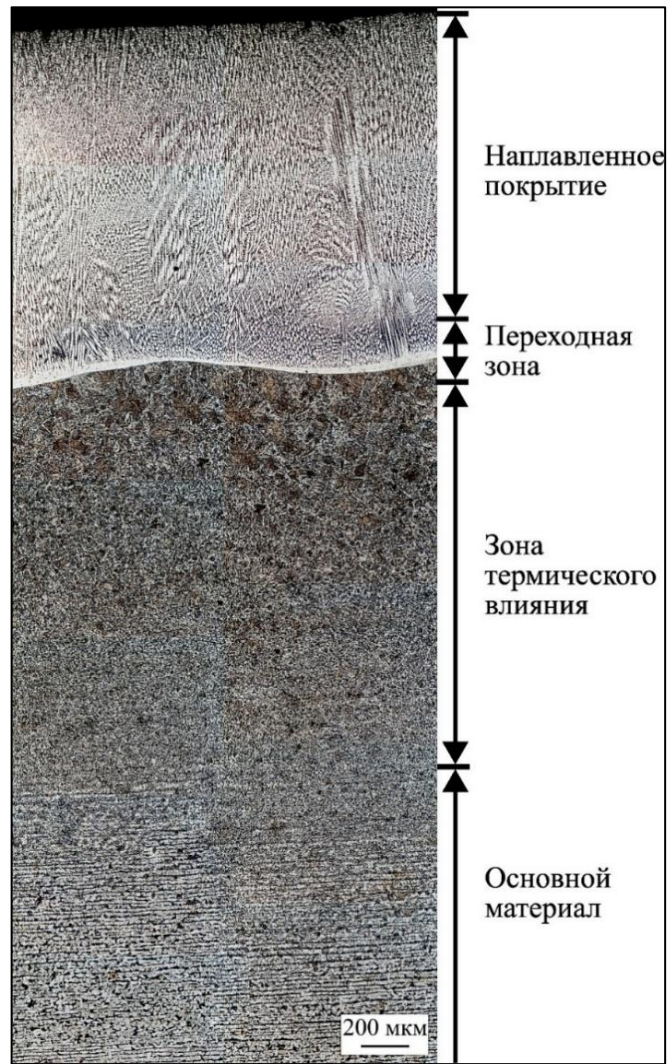


Рисунок 3.1 – Строение зон, характерных для высокоэнтروпийного сплава

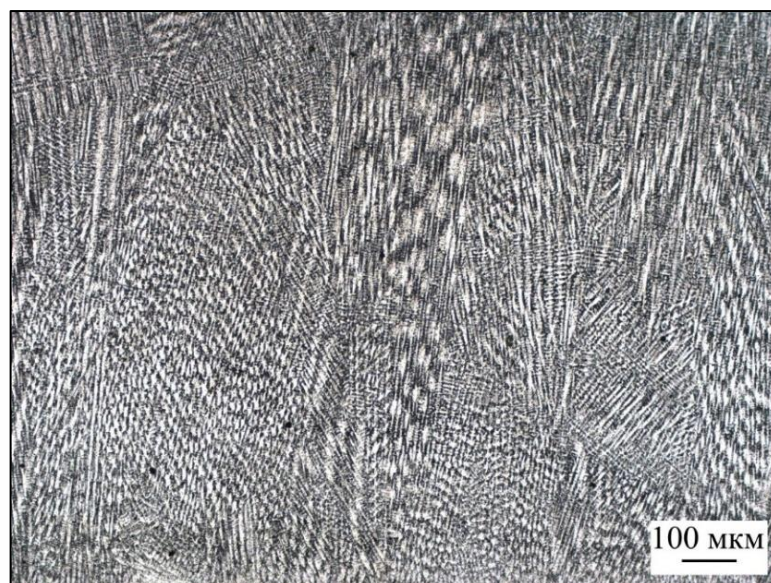


Рисунок 3.2 – Микроструктура покрытия состава $CoCrFeMnNi$

Результаты микрорентгеноспектрального анализа свидетельствуют о формировании структуры с содержанием компонентов, близким к эквиатомному (таблица 3.1). Значение энтропии смешения для данных концентраций элементов, рассчитанное по формуле (1.1), составило $1,6R$. Согласно литературным данным [4, 5], сплавы с энтропией смешения, превышающей $1,5R$, относят к категории высокоэнтропийных.

Таблица 3.1 – Результаты микрорентгеноспектрального анализа наплавленного слоя

Элемент, ат. %				
<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>
20,38	19,24	20,78	20,04	19,57

Исследования, проведенные методом рентгенофазового анализа, позволили подтвердить, что полученный материал является однофазным и имеет ГЦК-структуру (рисунок 3.3).

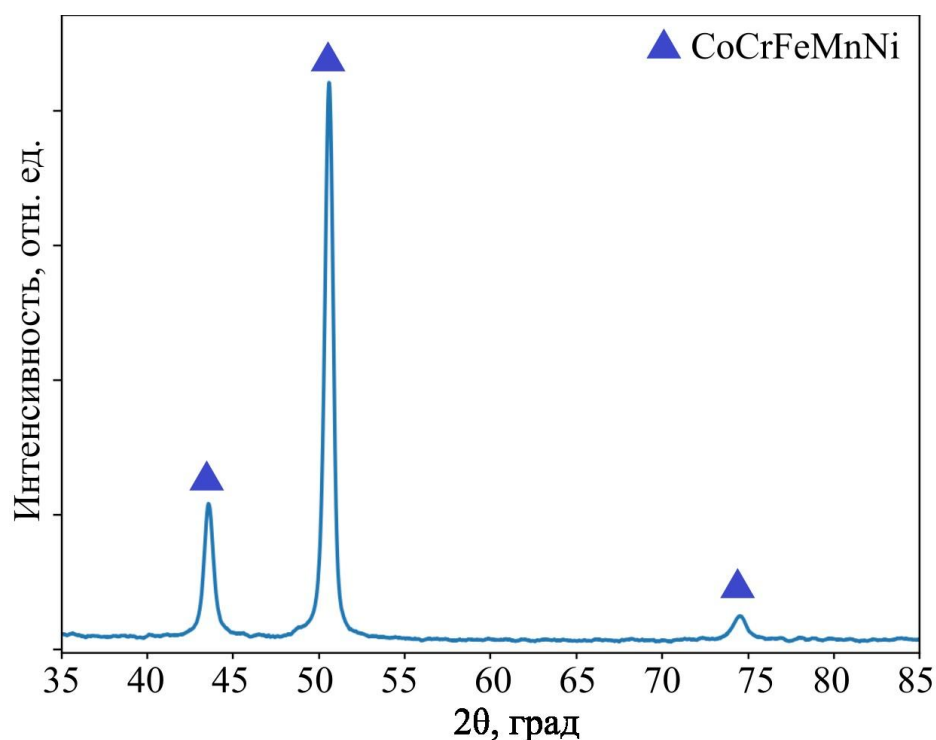


Рисунок 3.3 – Рентгенограмма материала, сформированного в процессе электронно-лучевой наплавки порошковой смеси *CoCrFeMnNi*

Несмотря на гомогенность структуры, значения микротвердости в поперечном сечении наплавленного слоя варьируются в диапазоне от $175 \pm 10 \text{ HV}_{0,1}$ у поверхности до $210 \pm 15 \text{ HV}_{0,1}$ вблизи границы с основным материалом (рисунок 3.4). Среднее значение микротвердости составляет $190 \pm 10 \text{ HV}_{0,1}$.

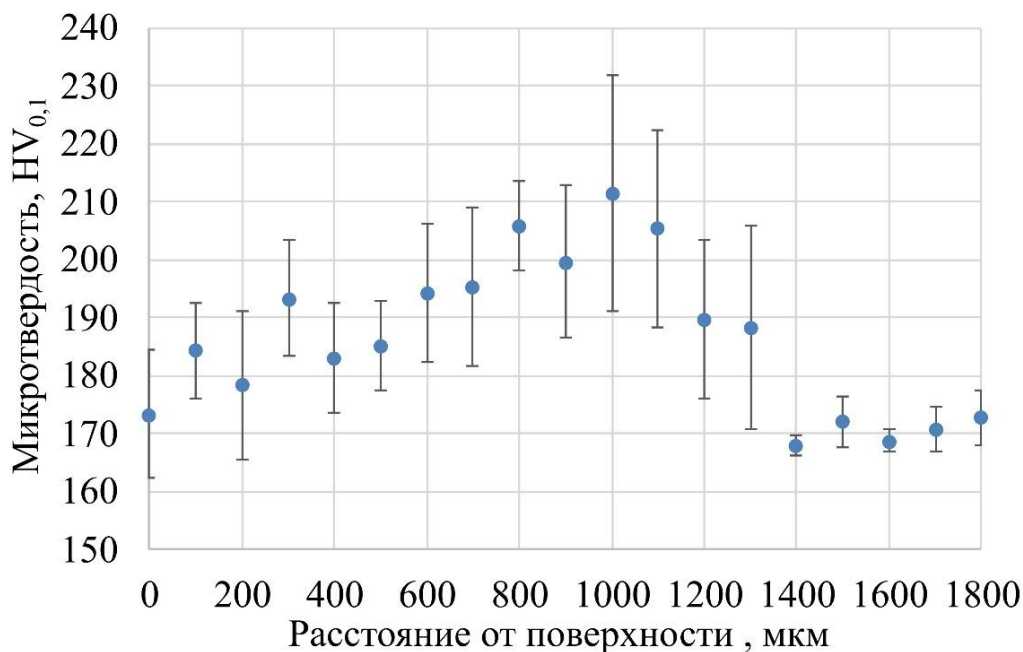


Рисунок 3.4 – Распределение значений микротвердости в поперечном сечении наплавленного слоя

Методом *EBSD*-анализа установлено, что вблизи границы раздела покрытия с основным материалом (на расстоянии 900–1100 мкм от поверхности) формируется слой вытянутых зерен длиной от 100 мкм до 400 мкм (рисунок 3.5). Локальное повышение значений микротвердости в этом слое обусловлено эффектом зернограничного упрочнения. Зона, расположенная выше, характеризуется преимущественно крупнозернистой структурой. Ширина зерен в отмеченной зоне составляет 450–2000 мкм, а высота достигает 450–1300 мкм.

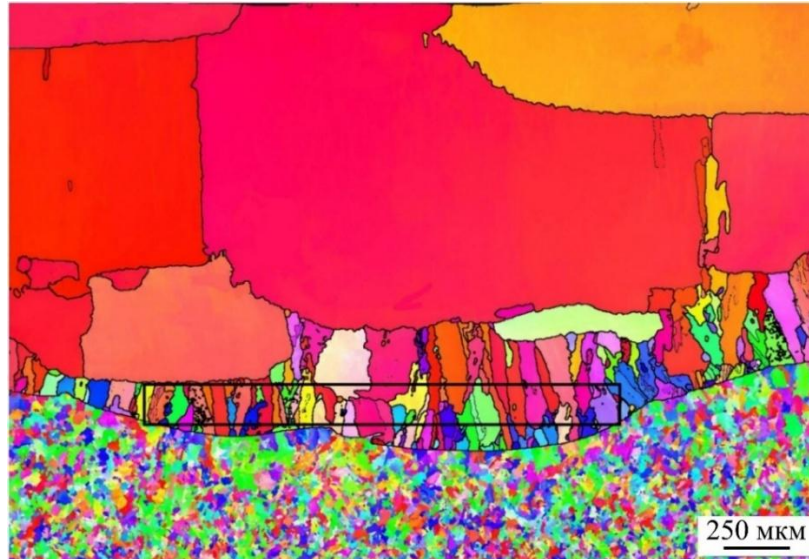


Рисунок 3.5 – Карта ориентировок, полученная с использованием метода дифракции обратно рассеянных электронов (*EBSD*)

3.2 Влияние частиц Cr_3C_2 , введенных в состав сплава $CoCrFeMnNi$, на структуру наплавленных слоев

Введение частиц Cr_3C_2 в исходную наплавочную смесь направлено на формирование композиционного защитного слоя с пластичной ГЦК-матрицей из высокоэнтропийного сплава $CoCrFeMnNi$, упрочненной твердыми карбидными включениями. Выбор частиц карбида хрома обусловлен его высокой твердостью и хорошей растворимостью в ГЦК-матрице. В связи с этим ожидается, что выделение карбидов при кристаллизации расплава, присутствие углерода в твердом растворе и измельчение зеренной структуры путем сдерживания их роста карбидными частицами инициирует несколько механизмов упрочнения. Отмеченные структурные изменения должны привести к росту твердости и износостойкости, а также стойкости к окислению за счет повышения концентрации хрома в наплавленном материале.

Влияние упрочняющих тугоплавких частиц карбида хрома Cr_3C_2 на структуру и фазовый состав покрытий оценивали методами металлографии, растровой электронной микроскопии, а также дифракции рентгеновского

излучения. Результаты рентгенофазового анализа (рисунок 3.6) свидетельствуют о формировании матрицы из высокоэнтропийного сплава с ГЦК-решеткой и карбидной фазы типа Me_7C_3 с орторомбической кристаллической решеткой. При охлаждении материала после ВЭЛН, в первую очередь должны кристаллизоваться наиболее тугоплавкие соединения. Анализ фазовых диаграмм типа $Me-C$ свидетельствует о том, что наиболее тугоплавким является карбид хрома Cr_3C_2 с температурой плавления $1811\text{ }^{\circ}\text{C}$ [99]. Однако экспериментально данное соединение зафиксировано не было. Объяснить данный эффект можно растворением исходных частиц Cr_3C_2 в ванне расплава в процессе интенсивного нагрева и последующим выделением частиц Cr_7C_3 при кристаллизации сплава. Значение энтальпии образования для соединений Cr_3C_2 и Cr_7C_3 составляет $-81,1 \pm 2,9$ кДж/моль и $-149,2 \pm 8,5$ кДж/моль соответственно [100], что говорит о более высокой стабильности карбида Cr_7C_3 и обуславливает его предпочтительное формирование при кристаллизации сплава. В работах [101, 102] также сообщалось о формировании карбидов типа Me_7C_3 при легировании сплава Кантора углеродом.

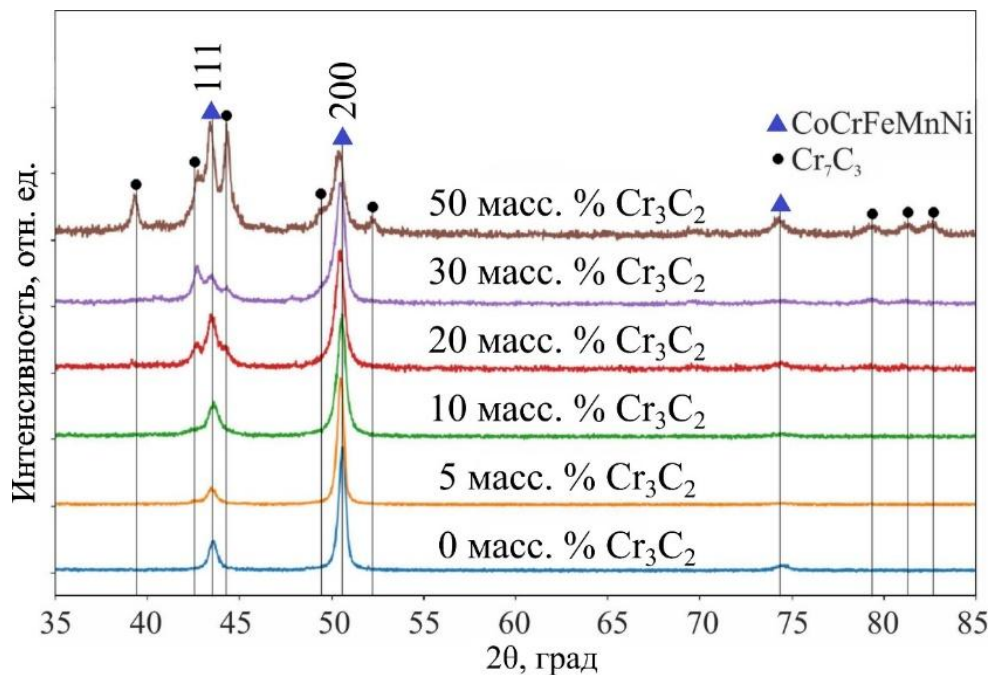


Рисунок 3.6 – Дифрактограммы, полученные при исследовании образцов с различным содержанием частиц Cr_3C_2 в составе исходной смеси

Следует отметить, что для рефлексов ГЦК-фазы характерно перераспределение интегральной интенсивности пиков относительно теоретических, что объясняется текстурированием материала в процессе кристаллизации как результат высокого температурного градиента. Профильный анализ рентгенограмм показал, что отношение интегральных интенсивностей рефлексов, соответствующих семейству плоскостей {111}, к интегральным интенсивностям рефлексов {200} ГЦК-фазы, возрастает с увеличением содержания Cr_3C_2 в наплавляемой смеси (таблица 3.2), но не достигает теоретического значения. Данный факт свидетельствует об ослаблении кристаллографической текстуры ГЦК-фазы с увеличением доли карбидов: тугоплавкие карбидные частицы выступают в роли центров кристаллизации, а также сдерживают рост текстурированных зерен.

Таблица 3.2. Соотношение интегральных интенсивностей рефлексов (111) к (200) ГЦК-фазы

0 масс. % Cr_3C_2	5 масс. % Cr_3C_2	10 масс. % Cr_3C_2	20 масс. % Cr_3C_2	30 масс. % Cr_3C_2	50 масс. % Cr_3C_2	Теор.
0,26	0,26	0,48	0,70	0,75	2,04	3,57

Кроме того, с повышением количества частиц карбида хрома в исходной порошковой смеси наблюдается смещение дифракционных максимумов, соответствующих ГЦК-матрице, в сторону меньших угловых позиций. Отмеченный эффект объясняется растворением углерода в матричном материале и сопутствующим увеличением параметра кристаллической решетки. Согласно результатам работы [102], при легировании сплава состава $CoCrFeNiMn$ углеродом увеличение параметра решетки ГЦК-фазы составляет 0,0065 Å на каждый атомный процент углерода.

На снимках наплавленных слоев с добавкой 5 масс. % и 10 масс. % Cr_3C_2 , полученных с использованием светового микроскопа, зафиксировано формирование дендритной структуры, аналогичной строению покрытий без упрочняющих частиц (рисунок 3.7, а, б). Карбидная фаза в данных сплавах выделяется в виде мелкодисперсной сетки по контуру дендритных зерен. При

введении упрочняющих частиц в количестве 20 масс. %, 30 масс. % и 50 масс. % можно наблюдать формирование большого количества карбидных кристаллов (рисунок 3.7, в–д).

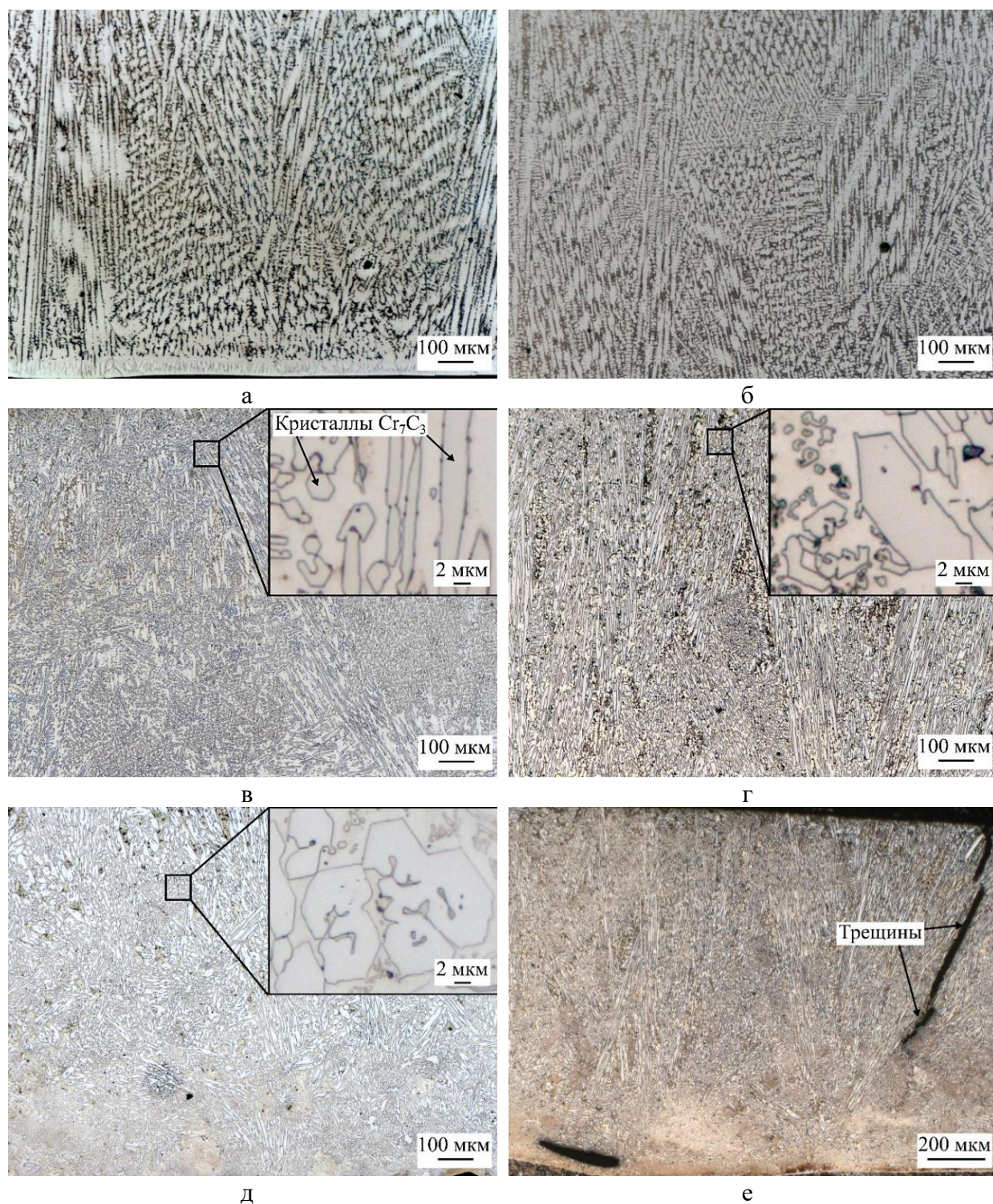


Рисунок 3.7 – Микроструктура образцов, полученных наплавкой порошковых смесей с различным содержанием Cr_3C_2 . а – 5 масс. %, б – 10 масс. %, в – 20 масс. %, г – 30 масс. %, д, е – 50 масс. %

При концентрации частиц свыше 30 масс. % в покрытиях формируются дефекты в виде трещин и микропор (рисунок 3.7, е). Причиной образования трещин может являться формирование значительных по уровню термических напряжений, возникающих в процессе быстрой кристаллизации расплава. Различие температурных коэффициентов линейного расширения (КТЛР) фаз, возникающих в процессе наплавки, является фактором, способствующим росту механических напряжений в упрочненном материале. Для карбида хрома Cr_7C_3 в интервале температур 20–800 °C КТЛР составляет $10 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [103]; для сплава $CoCrFeMnNi$ – $16,3 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ [9].

Следует отметить, что добавка упрочняющих частиц независимо от их массовой доли в составе порошковой смеси, не привела к формированию трещин, пор, отслоений и непроплавов на границе раздела покрытие – основной металл, что свидетельствует о правильно подобранных режимах наплавки и формировании прочной металлургической связи между основным металлом и наплавленным слоем.

Концентрация упрочняющих частиц в наплавочной смеси существенно влияет на строение переходной зоны между основным металлом и наплавленным композиционным покрытием. При малой концентрации карбида хрома в порошковой смеси (5–10 масс. %) упрочняющие частицы полностью растворяются в перегретом расплаве. Интенсивная конвекция и длительное время жизни ванны расплава способствует активной диффузии железа из основного металла и формированию протяженного переходного слоя, обогащенного железом до 50 ат. % (рисунок 3.8, а). Повышение доли карбидной добавки до 20–50 масс. % приводит к смещению состава расплава в заэвтектическую область, росту температуры ликвидуса и сокращению временного интервала кристаллизации. Как следствие, переходная зона сужается, а объемная доля карбидных фаз в ней возрастает, что сопровождается переходом от доэвтектической к эвтектической и, далее, к заэвтектической структуре по мере увеличения содержания Cr_3C_2 в наплавочной смеси (рисунок 3.8, б, в).

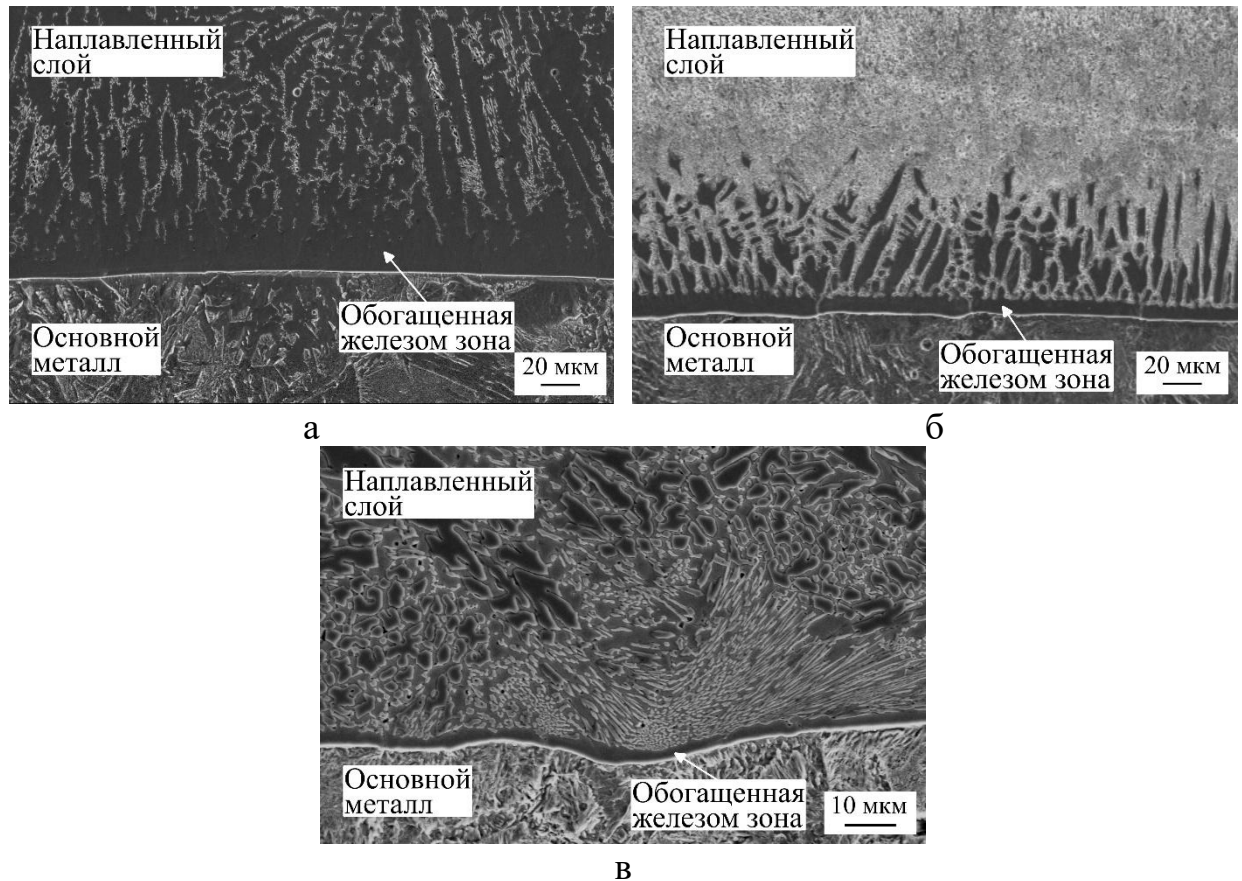


Рисунок 3.8 – Строение переходной зоны между наплавленным композиционным покрытием с различной концентрацией частиц Cr_3C_2 в порошковой смеси и основным металлом. а – 5 масс. %; б – 20 масс. %; в – 50 масс. %

Путем сопоставления площади, занятой кристаллами карбидов и общей площади анализируемых снимков, был выполнен расчет объемной доли карбидной фазы (рисунок 3.9) в наплавленных покрытиях. Установлено, что объемная доля формирующихся карбидов превышает массовую долю карбидных частиц, вводимых в исходную порошковую смесь. Добавка 5 масс. % Cr_3C_2 сопровождается формированием менее 10 об. % карбидной фазы в покрытии. При увеличении концентрации частиц карбида в наплавочной смеси до 10 масс. %, 20 масс. % и 30 масс. % объемная доля формируемых в покрытиях карбидов возрастает до 20 ± 4 об. %, 25 ± 8 об. % и 30 ± 7 об. % соответственно. В покрытиях, полученных наплавкой порошковой

смеси с добавлением 50 масс. % упрочняющих частиц, объемная доля карбидных кристаллов составила 60 ± 16 об. %.

Такое превышение обусловлено участием хрома матричного сплава $CoCrFeMnNi$ в формировании карбидной фазы Cr_7C_3 , что подтверждается данными энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа: по мере роста объемной доли карбидов содержание хрома в ГЦК-матрице снижается (таблица 3.3, области 2, 4, 6, 8).

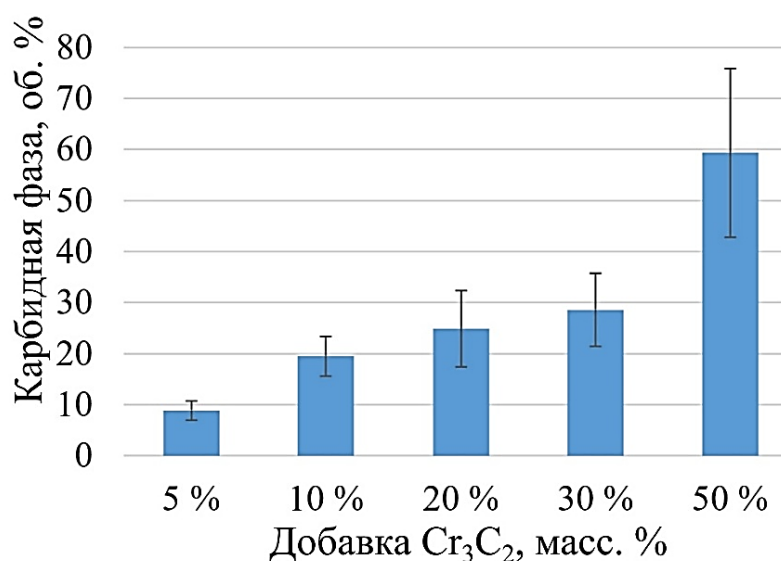


Рисунок 3.9 – Объемная доля карбидной фазы в наплавленных покрытиях в зависимости от содержания соединения Cr_3C_2 в составе порошковой смеси

Результаты более детальных исследований микроструктуры, проведенных методом РЭМ, свидетельствуют о том, что для образцов, полученных наплавкой порошковой смеси, содержащей 5 масс. % и 10 масс. % упрочняющих частиц, характерно формирование карбидных колоний в виде мелких пластинок, окруженных матрицей с близкой к эквиатомной концентрацией элементов (рисунок 3.10 а, б, таблица 3.3).

Следует отметить, что метод энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа не позволяет с достаточной точностью количественно определять легкие элементы. По этой причине представленные в работе результаты анализа содержания углерода являются в большей степени качественными.

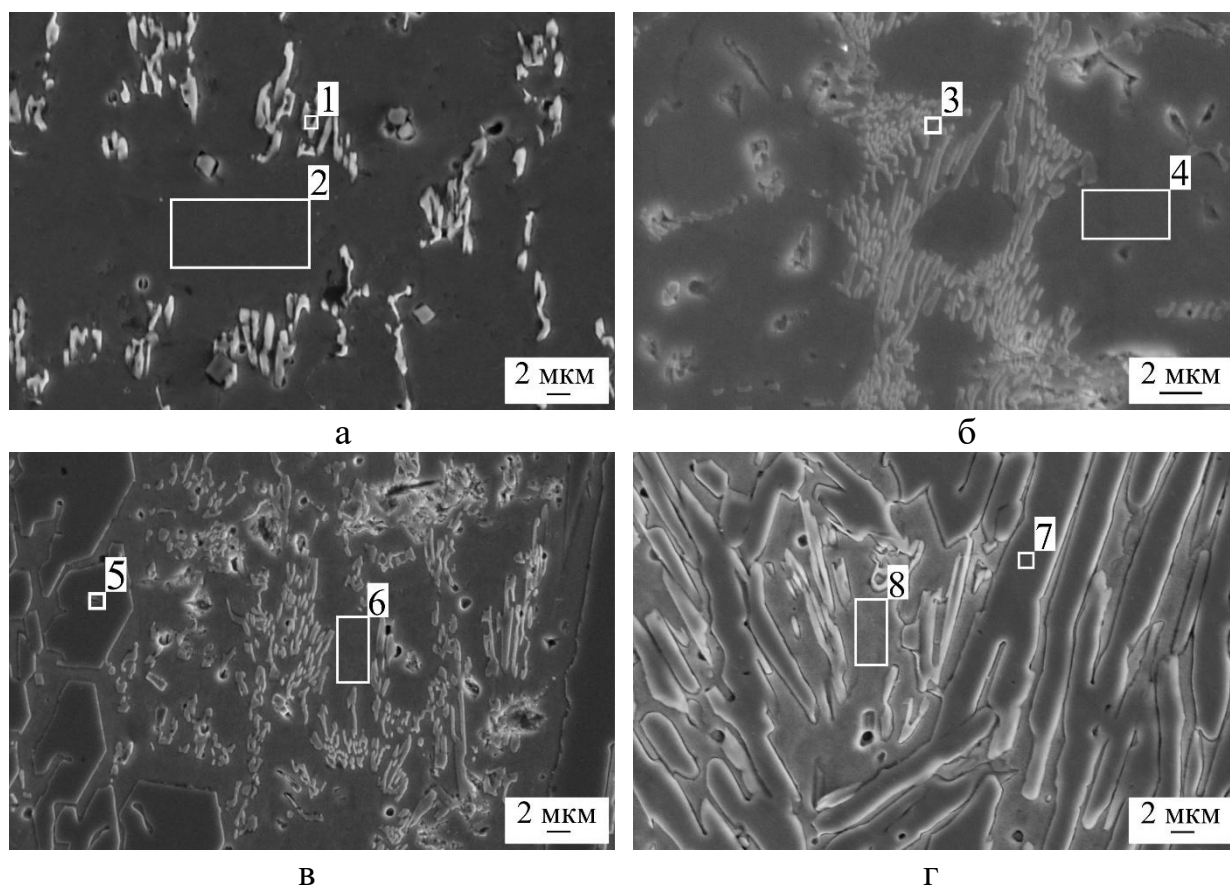


Рисунок 3.10 – Строение карбидной фазы в композиционных покрытиях, полученных наплавкой порошковой смеси с различным содержанием Cr_3C_2 .
а – 5 масс. %; б – 10 масс. %; в – 30 масс. %; г – 50 масс. %. Элементный состав зон, отмеченных цифрами, представлен в таблице 3.3

Таблица 3.3. Элементный состав отдельных зон, отмеченных на рисунке 3.10

Область	Элемент, ат. %						Концентрация Cr_3C_2 в порошковой смеси
	<i>C</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	
1	46,8	25,4	9,6	5,0	6,4	6,8	5 масс. %
2	9,8	21,9	14,7	15,6	20,1	17,9	
3	16,4	21,0	13,0	22,8	13,6	13,3	10 масс. %
4	11,4	18,7	11,8	28,6	15,2	14,4	
5	35,8	52,0	4,7	4,1	2,6	0,8	30 масс. %
6	7,6	19,1	14,5	17,2	20,7	20,9	
7	36,5	50,3	4,3	5,1	2,7	1,1	50 масс. %
8	10,1	9,7	18,6	17,0	19,6	25,0	

Увеличение концентрации частиц Cr_3C_2 в наплавочной смеси до 20 масс. % и 30 масс. % приводит к формированию защитных слоев с четко

различимыми крупными первичными карбидами (рисунок 3.10, в, г). Состав матрицы при этом остается близким к эквиаtomному. При увеличении содержания Cr_3C_2 в исходной порошковой насыпке до 50 масс. % количество хрома в матрице снижается до ≈ 10 ат. % (таблица 3.3). Отмеченная особенность объясняется формированием обогащенной хромом карбидной фазы типа Me_7C_3 .

3.2.1 Твердость и износостойкость слоев, полученных наплавкой смесей порошков с добавкой частиц Cr_3C_2

Средние значения микротвердости защитных покрытий приведены на рисунке 3.11. Микротвердость композиционного покрытия, полученного при наплавке смеси с добавлением 5 масс. % упрочняющих частиц, составила $230 \pm 10 HV_{0,1}$. Увеличение содержания частиц карбида хрома сопровождается упрочнением сплавов. Максимальная микротвердость ($1070 \pm 115 HV_{0,1}$) была достигнута при введении в исходную порошковую смесь 50 масс. % упрочняющих частиц. Полученное значение почти в 5 раз выше по сравнению с неупрочненным материалом.

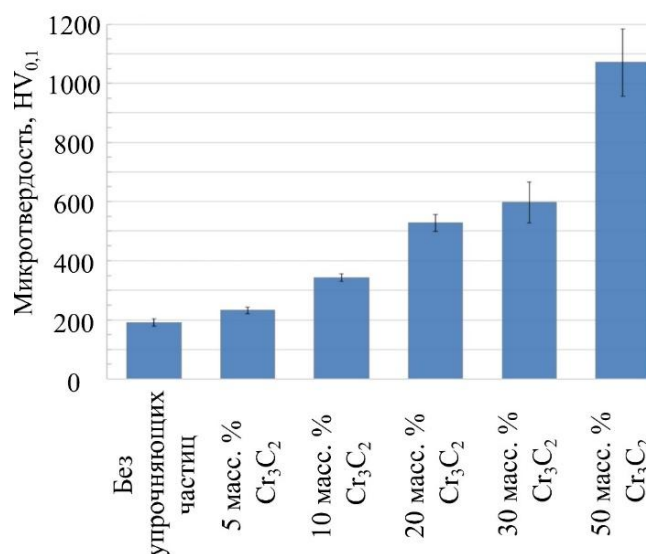


Рисунок 3.11 – Среднее значение микротвердости наплавленных покрытий, полученных из порошковых смесей с различным содержанием карбида хрома Cr_3C_2

Результаты испытаний материалов на износостойкость в условиях сухого трения скольжения представлены на рисунке 3.12. При увеличении доли упрочняющих частиц наблюдается незначительное снижение коэффициента трения, однако его величина остается на высоком уровне ($0,66 \pm 0,19$). Максимальное значение коэффициента трения (0,75) было зафиксировано при испытаниях материала, полученного наплавкой смеси с 5 масс. % упрочняющих частиц, а минимальное (0,57) – покрытия, сформированного из смеси с 50 масс. % Cr_3C_2 . Результаты проведенных испытаний свидетельствуют о том, что увеличение количества карбидной фазы, формирующейся в защитном покрытии, приводит к значительному росту износостойкости. Добавка 10 масс. %, 20 масс. % и 30 масс. % Cr_3C_2 сопровождается снижением интенсивности изнашивания до $0,26 \cdot 10^{-3} \frac{мм^3}{Н \cdot м}$, $0,13 \cdot 10^{-3} \frac{мм^3}{Н \cdot м}$ и $0,05 \cdot 10^{-3} \frac{мм^3}{Н \cdot м}$ соответственно. Введение в состав наплавочной смеси 50 масс. % упрочняющих частиц приводит к уменьшению интенсивности изнашивания по отношению к неупрочненному покрытию в 26 раз (с $0,26 \cdot 10^{-3} \frac{мм^3}{Н \cdot м}$ до $0,01 \cdot 10^{-3} \frac{мм^3}{Н \cdot м}$).

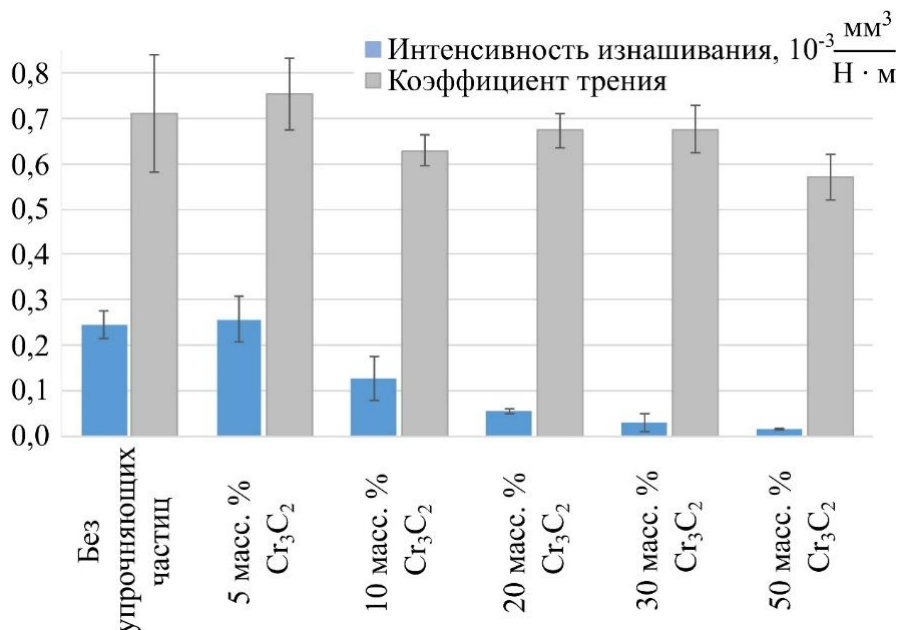


Рисунок 3.12 – Результаты испытаний на износостойкость образцов по схеме «шар–плоскость», полученных наплавкой смесей с различным содержанием карбида хрома Cr_3C_2

При испытаниях наплавленного покрытия из матричного сплава (без упрочняющих частиц) на поверхности образца возникла лунка износа глубиной до 150 мкм. Вытесненный из зоны трения пластически деформированный материал по границе дорожки трения сформировал буртик (рисунок 3.13, а). Аналогичные следы пластического вытеснения материала из лунки наблюдались при испытаниях покрытий, полученных из смесей порошков с 5 масс. % и 10 масс. % упрочняющих частиц. С увеличением доли карбидной фазы значения глубины дорожки и объем материала, вытесненного на края лунки, уменьшаются (рисунок 3.13, б).

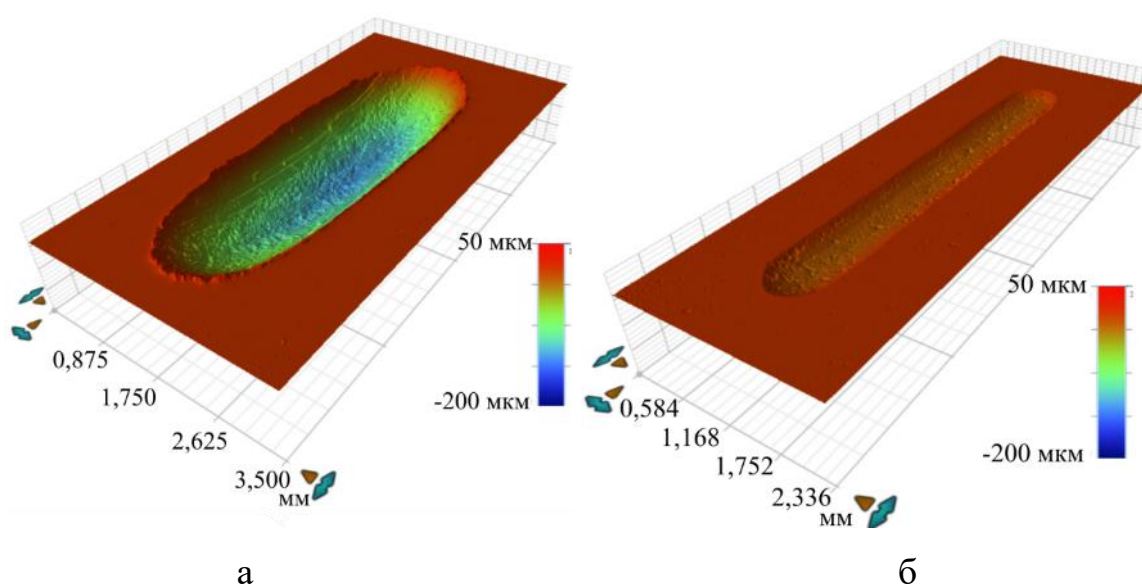


Рисунок 3.13 – Топографический анализ дорожек трения, сформированных в результате испытаний покрытия без упрочняющих частиц (а) и образца, полученного из смеси с 50 масс. % Cr_3C_2 (б)

Поверхности лунок износа изучали методом растровой электронной микроскопии. На рисунке 3.14 представлены снимки поверхностей со строением, характерным для адгезионного механизма изнашивания [104, 105]. На поверхностях лунок трения были обнаружены следы схватывания, расслоения и разрушения материала покрытия (рисунок 3.14, а, б).

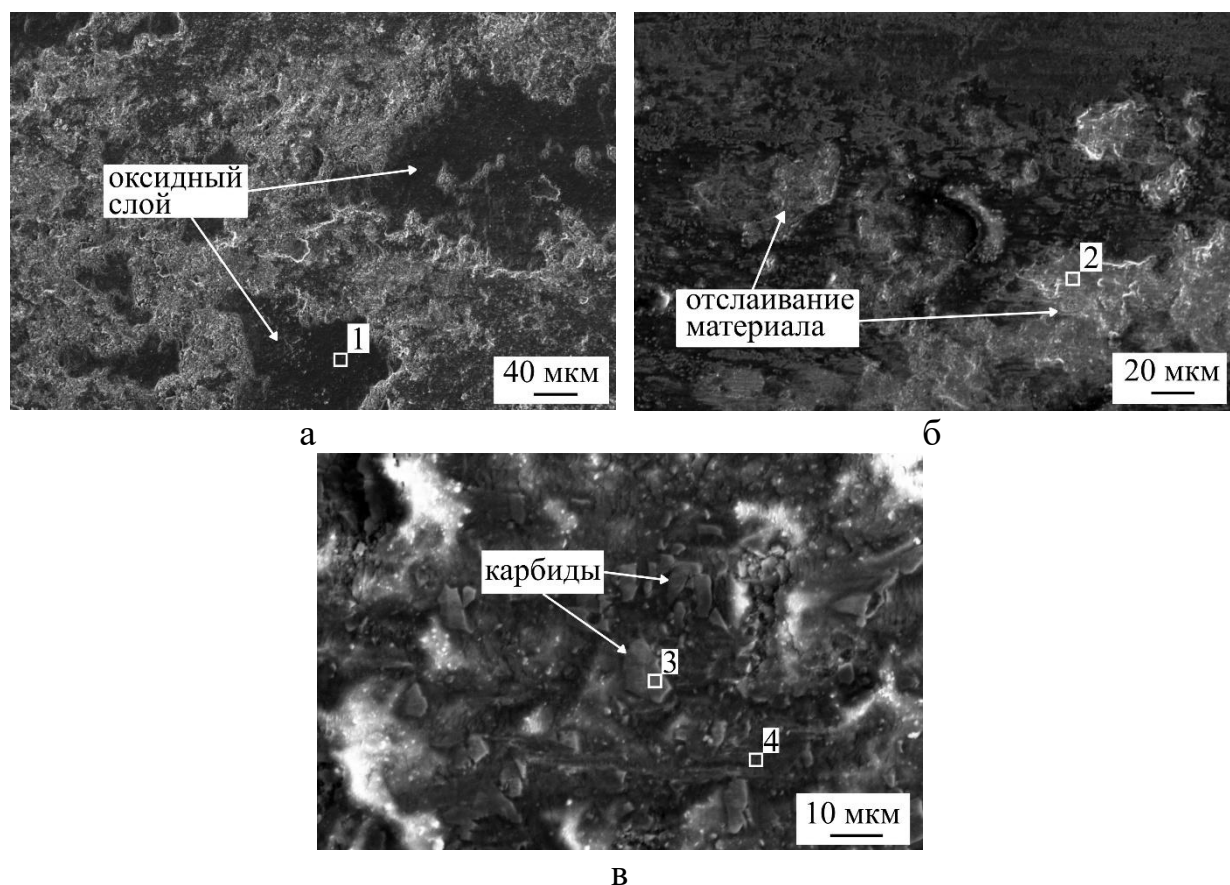


Рисунок 3.14 – Поверхности износа материалов, полученных наплавкой смесей с различным содержанием Cr_3C_2 . а – 5 масс. %; б – масс. 20 %; в – 50 масс. %. Цифрами отмечены области, элементный состав которых указан в таблице 3.4

Результаты элементного анализа поверхностей износа представлены в таблице 3.4. Во всех исследуемых областях зафиксировано повышенное содержание кислорода, что свидетельствует о формировании механически перемешанного слоя и об изнашивании материалов по окислительному механизму [106]. Высокая износостойкость покрытия, полученного при наплавке смеси с 50 масс. % Cr_3C_2 , объясняется микроструктурой, представленной преимущественно крупными карбидными кристаллами, и ростом среднего значения микротвердости материала. При исследовании поверхности трения выявлены карбиды, выступающие над поверхностью образцов (рисунок 3.14, в, таблица 3.4) и сдерживающие развитие

пластической деформации ГЦК-фазы, а также отслаивание механически перемешанного слоя [105].

Таблица 3.4. Элементный состав характерных зон на поверхности износа, выделенных на рисунке 3.14

Область	Элемент, ат. %							Концентрация Cr_3C_2 в порошковой смеси
	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Co</i>	<i>Cr</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Mn</i>	
1	4,9	53,3	8,6	10,7	5,7	8,4	8,4	5 масс. %
2	12,0	18,2	12,3	23,2	10,1	12,1	12,1	20 масс. %
3	36,1	-	3,0	52,4	2,4	1,5	4,6	50 масс. %
4	10,0	61,0	3,2	17,2	2,3	3,1	3,2	

3.2.2 Стойкость высокоэнтропийных сплавов с добавкой карбида хрома к окислению при повышенных температурах

Важной характеристикой материалов, эксплуатируемых в условиях повышенных температур, является жаростойкость – способность сопротивляться газовой коррозии при высоких температурах в течение длительного времени. Под газовой коррозией подразумевается процесс самопроизвольного разрушения сплавов при воздействии сухих газов. Наиболее распространенным случаем является коррозия в атмосферном воздухе, при воздействии которого основным окислителем является кислород [107]. Как правило, стойкость высокоэнтропийных сплавов к окислению анализируется в диапазоне 800–1000 °C. Учитывая это обстоятельство для испытаний была выбрана температура 900 °C и время высокотемпературного воздействия 100 часов.

Поскольку продукты химических реакций, возникающие в процессе окисления, обычно остаются на поверхности, жаростойкость можно оценивать по приросту массы на единицу площади поверхности исследуемых образцов. Кривые изменения массы по времени, построенные на основании результатов

испытаний материалов, анализируемых в работе, приведены на рисунке 3.15, а.

Анализ кривых зависимости прироста массы от длительности высокотемпературного воздействия позволяет сделать выводы о кинетике процесса окисления. Представив экспериментальные данные в координатах «квадрат прироста массы – время», ряд измерений можно аппроксимировать линейной функцией (рисунок 3.15, б), что говорит о протекании процесса окисления по параболическому закону, описываемому формулой 3.1 [108]:

$$\Delta m^2 = K_p \tau, \quad (3.1)$$

где Δm – прирост массы, г/м²;

K_p – константа скорости окисления;

τ – время окисления, ч.

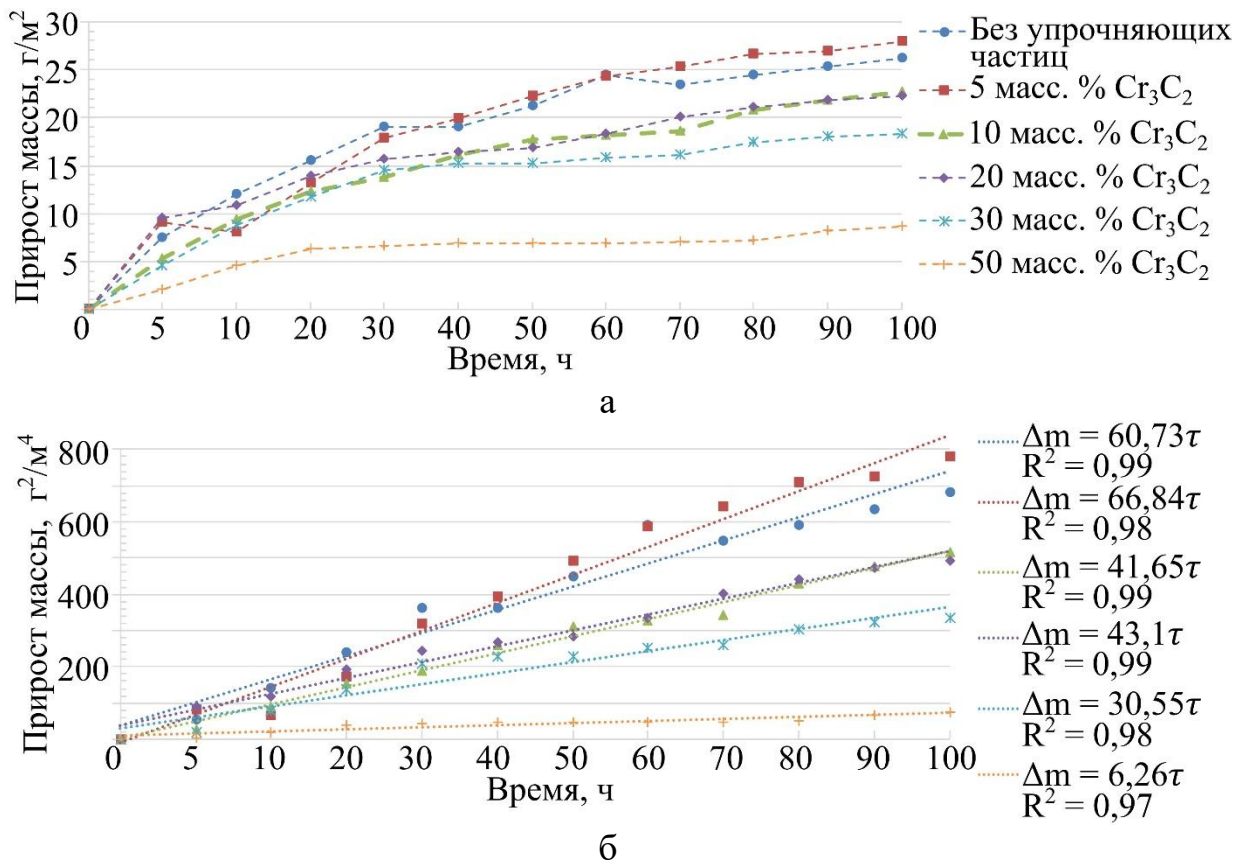


Рисунок 3.15 – Изменение массы образцов в ходе испытаний на стойкость к окислению при температуре 900 °С

Параболический закон прироста массы (толщины оксидного слоя) характерен для металлов и сплавов в условиях высоких температур (свыше $900\text{ }^{\circ}\text{C}$), на поверхности которых в процессе газовой коррозии формируются сплошные устойчивые оксидные пленки. По мере увеличения толщины оксидной пленки скорость диффузии реагентов сквозь нее снижается, что замедляет процесс окисления.

Скорость окисления материалов в тех случаях, когда процесс ограничен диффузией через оксидный слой, характеризуется константой скорости окисления K_p . Ее значение можно определить из уравнения линейной функции в координатах $\Delta m^2 - \tau$ как множитель перед τ (рисунок 3.15, б). Следует отметить, что константа K_p зависит от температуры, парциального давления кислорода и свойств материала. По этой причине изменение состава сплава, метода его получения и схемы проведения эксперимента может существенно отражаться на значении константы скорости окисления. В литературных данных значение K_p для сплава *CoCrFeMnNi* варьируется в диапазоне $1,1 - 114 \frac{\text{г}^2}{\text{м}^4 \cdot \text{ч}}$ [109–112].

В рамках данной работы коэффициент скорости окисления уменьшается от максимального значения $66,84 \frac{\text{г}^2}{\text{м}^4 \cdot \text{ч}}$ для сплава, полученного из порошковой смеси с 5 масс. % Cr_3C_2 , до минимального значения $6,26 \frac{\text{г}^2}{\text{м}^4 \cdot \text{ч}}$, соответствующего 50 масс. % Cr_3C_2 .

Результаты проведенных испытаний свидетельствуют о том, что наименьшие значения прироста массы ($8,25\text{ г/м}^2$) получены на образцах с добавкой 50 масс. % Cr_3C_2 (рисунок 3.15, а). Снижение доли частиц карбида хрома в структуре покрытия сопровождается увеличением приращенной массы. Так, для покрытия, полученного наплавкой порошковой смеси с добавкой 5 масс. % упрочняющих частиц, прирост массы составил 26 г/м^2 . Аналогичный результат был получен на образцах без упрочняющих частиц.

В ходе исследований поверхности образцов методами растровой электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа определен

элементный состав оксидных пленок и проведена оценка их морфологии. Поверхности наплавленных покрытий без упрочняющих частиц и с минимальной добавкой карбида хрома характеризуются наличием рыхлых оксидных пленок на основе марганца (рисунок 3.16, а, б). В местах отслаивания пленок зафиксированы области, обогащенные хромом. Все образцы характеризуется схожим элементным составом продуктов окисления, однако с увеличением в наплавочной смеси концентрации упрочняющих частиц, количество сколов и отслоений снижается. Поверхность оксидных пленок становится более сплошной и однородной (рисунок 3.16, в–е). Образец с максимальной концентрацией карбида хрома характеризуется наиболее низким значением прироста массы и наиболее гомогенной структурой оксидной пленки без сколов и отслоений.

Согласно литературным данным [112, 113], в процессе длительного нагрева в воздушной атмосфере материалов на основе сплава Кантора, образуются различные оксиды, в том числе Cr_2O_3 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 и $(Mn, Cr)_3O_4$. Различие значений скоростей диффузии ионов в сплаве состава $CoCrFeNiMn$ является причиной формирования слоистых оксидных пленок. Верхний слой представлен оксидами на основе марганца с пористой структурой, слабо защищающими материал от газовой коррозии. Подповерхностный слой состоит из более устойчивого оксида хрома, ограничивающего дальнейшие процессы окисления [114].

Увеличение концентрации хрома относительно эквиатомного состава сплава Кантора ведет к повышению жаростойкости материала, поскольку в этом случае формируется более однородная пленка на основе оксида хрома [115]. Зафиксированные ранее в структуре карбидные соединения типа Me_7C_3 , основным металлом в которых является хром, в процессе нагрева окисляются с образованием соединения Cr_2O_3 [116].

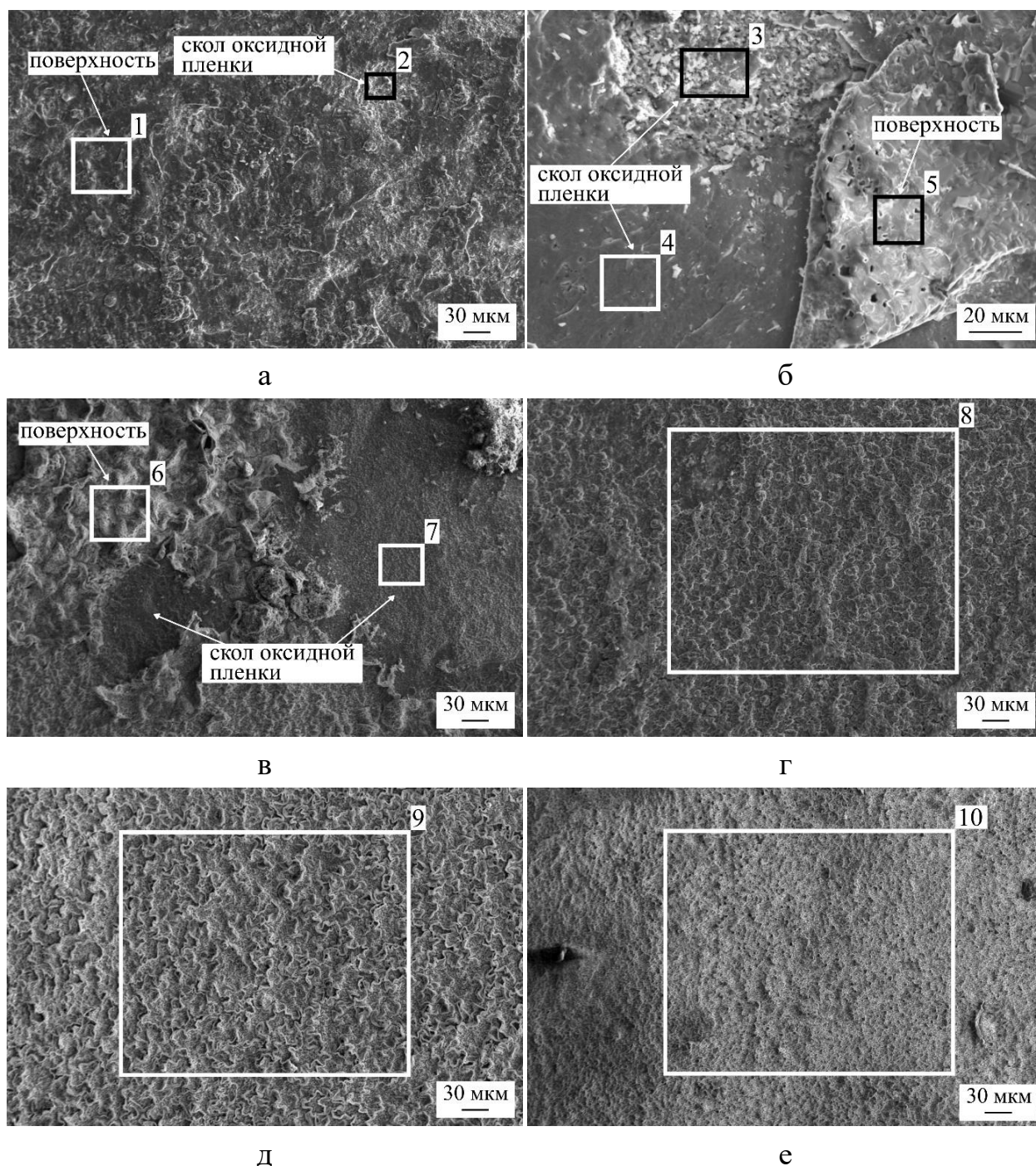


Рисунок 3.16 – Структура оксидных пленок, сформированных в процессе окисления при 900 °С на поверхности образцов, полученных наплавкой порошковых смесей с различным содержанием Cr_3C_2 . а – 0 масс. %; б – 5 масс. %; в – 10 масс. %; г – 20 масс. %; д – 30 масс. %; е – 50 масс. %. Цифрами отмечены области, элементный состав которых указан в таблице 3.5

Таблица 3.5. Элементный состав локальных зон на поверхностях образцов, отмеченных на рисунке 3.16, после испытаний на стойкость к окислению

Область	Элемент, ат. %							Концентрация Cr_3C_2 в порошковой смеси
	<i>C</i>	<i>O</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	
1	-	68,6	1,2	30,2	-	-	-	0 масс. %
2	-	61,6	7,2	30,3	0,6	0,2	0,2	
3	2,9	59,1	19,9	9,9	1,3	3,4	3,4	5 масс. %
4	-	64,9	16,1	17,7	0,3	0,5	0,4	
5	2,5	62,1	0,5	34,4	-	0,5	-	
6	2,6	60,8	2,4	32,7	2,4	1,1	1,2	10 масс. %
7	4,1	40,0	16,2	4,1	11,4	11,5	12,8	
8	-	62,6	5,6	26,8	1,5	1,7	1,9	20 масс. %
9	-	61,8	5,7	20,8	8,6	1,5	1,7	30 масс. %
10	-	61,3	6,1	22,6	2,3	5,0	2,2	50 масс. %

3.3 Влияние добавки карбида NbC , введенного в состав сплава $CoCrFeMnNi$, на структуру наплавленных композиционных материалов

В представленной работе частицы карбида ниобия NbC вводились в состав исходной порошковой смеси в различных концентрациях (от 5 масс. % до 50 масс. %). Защитные композиционные покрытия, полученные наплавкой смеси с максимальным содержанием упрочняющих частиц, характеризовались низким качеством. На поверхности образцов наблюдалось множество несплошностей и отдельных валиков закристаллизовавшегося материала (рисунок 3.17, в). Отмеченная особенность обусловлена избыточной концентрацией карбидных частиц, которые плохо растворяются в процессе наплавки, а также их объединением в виде конгломератов, неравномерно распределенных в матричном расплаве. В этой связи сплав с 50 масс. % NbC в дальнейшем не анализировался.



а



б



в



г

Рисунок 3.17 – Макрофотографии поверхности покрытий, полученных наплавкой смесей с различной концентрацией частиц NbC . а – 10 масс. % NbC ; б – 20 масс. % NbC ; в – 30 масс. % NbC ; г – 50 масс. % NbC

Микроструктура полученных образцов близка по строению к рассмотренным ранее высокоэнтропийным сплавам с добавкой карбида хрома. Наплавленные слои характеризуются дендритной структурой, представленной матрицей с включениями карбидных частиц, количество и размер которых возрастает с увеличением концентрации NbC в исходной порошковой смеси (рисунок 3.18).

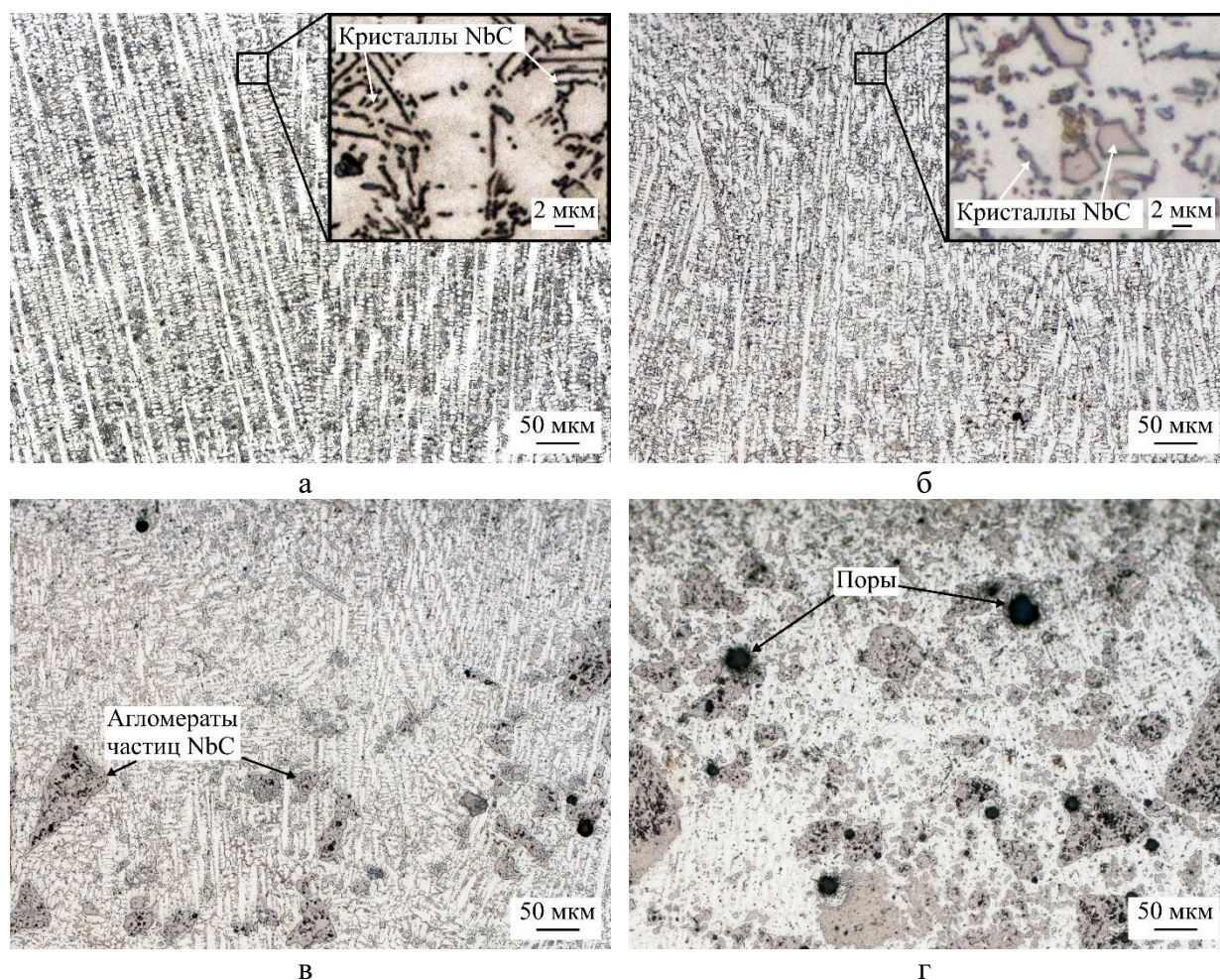


Рисунок 3.18 – Микроструктура образцов, полученных наплавкой порошковых смесей с различным содержанием NbC . а – 5 масс. %; б – 10 масс. %; в – 20 масс. %; г – 30 масс. %

В структуре покрытий, полученных наплавкой порошковой смеси с добавкой частиц NbC в количестве 5 масс. % и 10 масс. %, наблюдается выделившаяся из расплава вторичная фаза в виде многочисленных кристаллов

пластинчатой и равноосной форм размерами 2–7 мкм, распределенных в междендритном пространстве (рисунок 3.18, а, б, рисунок 3.19, а, б).

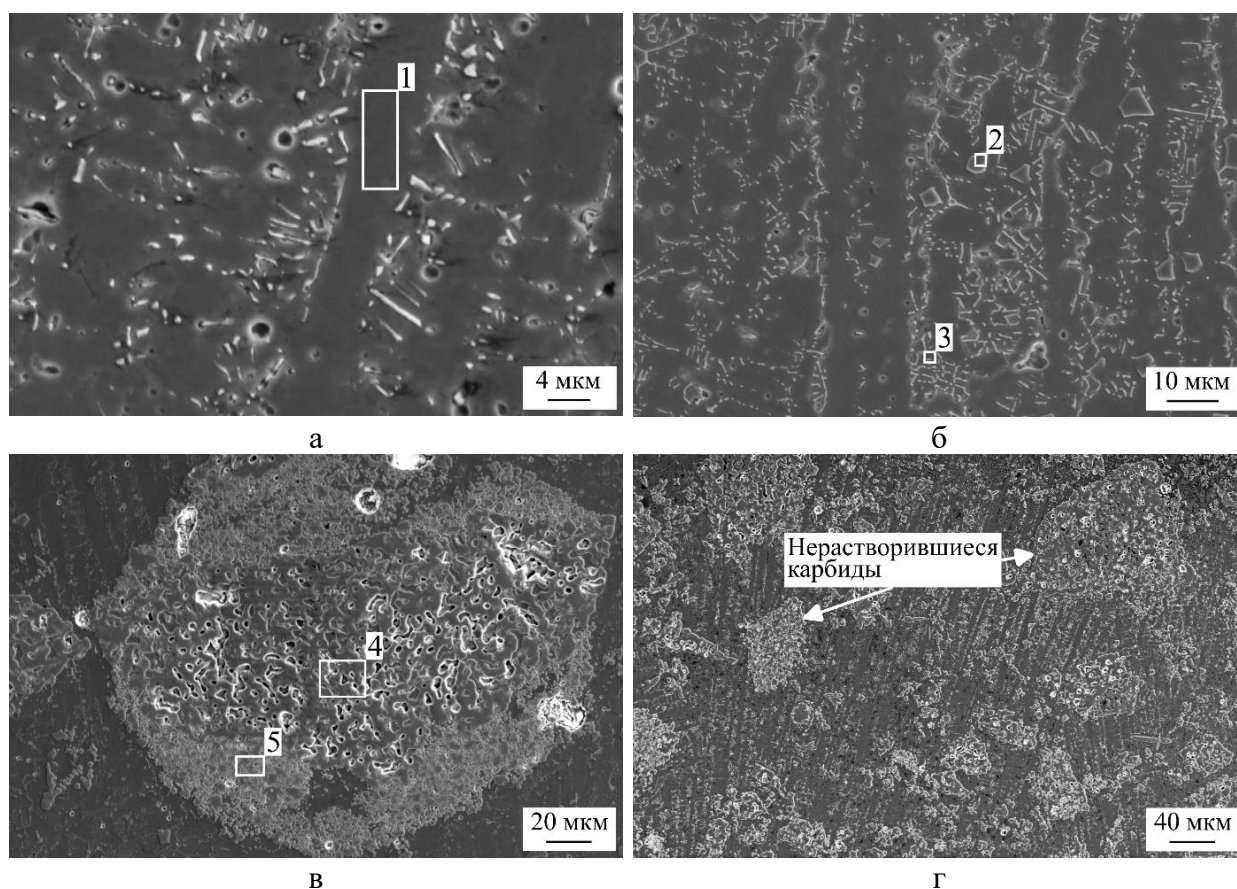


Рисунок 3.19 – Электронномикроскопические изображения образцов, полученных наплавкой порошковых смесей с различным содержанием NbC . а – 5 масс. %; б – 10 масс. %; в – 20 масс. %; г – 30 масс. %. Цифрами отмечены области, элементный состав которых отражен в таблице 3.6

Таблица 3.6 – Результаты микрорентгеноспектрального анализа покрытий с добавкой частиц карбида ниобия

Область	Элемент, ат. %							Концентрация NbC в порошковой смеси
	<i>C</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Nb</i>	
1	9,7	22,7	18,2	5,6	23,1	20,8	9,7	5 масс. %
2	50,4	3,7	2,1	1,9	2,1	1,9	37,3	10 масс. %
3	30,7	13,8	11,2	10,8	12,6	11,8	9,1	
4	54,9	0,2	-	-	-	-	38,6	20 масс. %
5	54,9	0,3	-	-	-	-	38,6	

В покрытиях, полученных из наплавочных смесей с большей концентрацией карбида ниобия (20 масс. % и 30 масс. %), кроме выделившихся дисперсных кристаллов NbC наблюдаются более крупные включения. При увеличении концентрации NbC в исходной порошковой смеси количество крупных включений возрастает (рисунок 3.18, в, г, рисунок 3.19, в, г). Избыток карбида NbC является фактором, способствующим порообразованию в наплавленных слоях (рисунок 3.18, г; порошковая смесь с добавкой 30 масс. %).

Зафиксированные в сплаве крупные включения являются нерастворившимися частицами карбида ниобия. Их происхождение обусловлено неоднородным распределением частиц по размерам. В исходной наплавочной смеси наряду с частицами размером 50 мкм присутствуют более крупные включения – 300 мкм (см. пункт 2.1, рисунок 2.1).

Результаты рентгенофазового анализа наплавленных покрытий подтвердили формирование композиционного покрытия с матрицей из высокоэнтропийного сплава Кантора и карбида ниобия в качестве упрочняющей фазы. Дифракционные максимумы, соответствующие ГЦК-матрице состава $CoCrFeMnNi$, были зафиксированы на всех полученных дифрактограммах. С увеличением концентрации карбида в наплавляемой порошковой смеси интенсивность дифракционных максимумов, соответствующих фазе NbC , возрастает (рисунок 3.20).

Так же, как и при исследовании материалов, полученных наплавкой смесей с добавкой частиц Cr_3C_2 , на рентгенограммах композиционных покрытий с добавкой NbC зафиксировано смещение угловых позиций дифракционных максимумов ГЦК-фазы в сторону меньших углов. Отмеченный эффект свидетельствует об увеличении параметра кристаллической решетки, что подтверждается проведенными расчетами. Для сплава $CoCrFeMnNi$ значение параметра составляет $3,598 \pm 0,051$ Å, при введении 5, 10 и 20 масс. % NbC зафиксирован его рост до $3,610 \pm 0,052$ Å, а при введении 30 масс. % NbC – до $3,614 \pm 0,029$ Å. Увеличение параметра

решетки связано с частичным растворением карбида NbC и последующим переходом ниобия в твердый раствор на основе ГЦК-матрицы. Аналогичный эффект отмечен в работе [117], в которой показано, что растворение 5 ат. % ниобия в ГЦК-матрице может приводить к увеличению параметра решетки на 0,6 %.

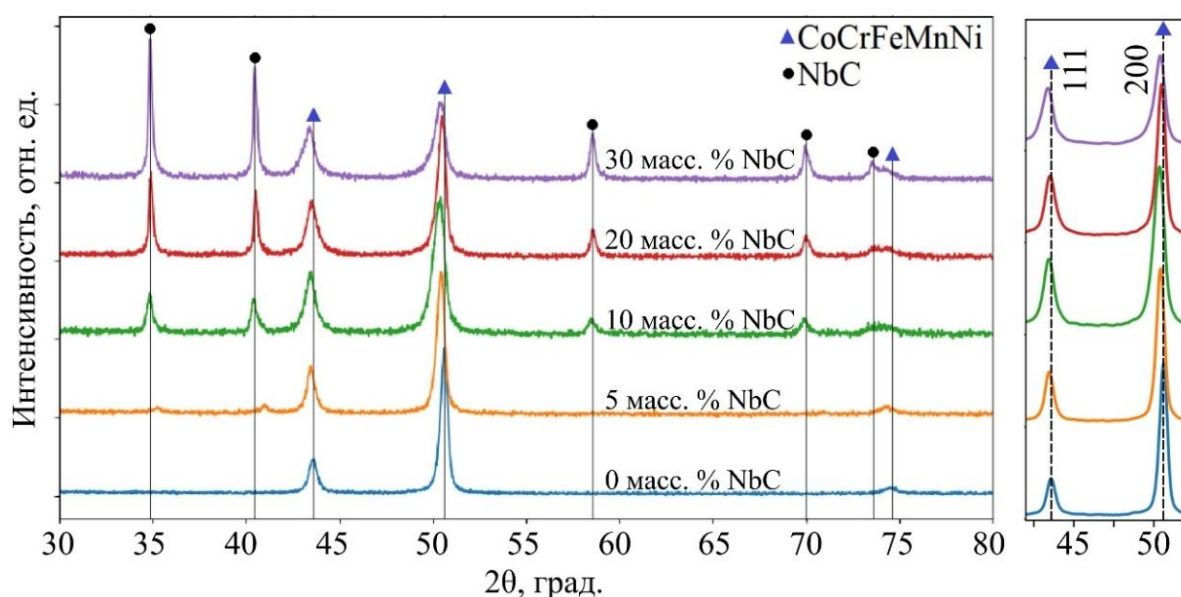


Рисунок 3.20 – Рентгенограммы покрытий, полученных при наплавке порошковых смесей с добавкой частиц NbC

3.3.1 Твердость и износостойкость защитных слоев, полученных при наплавке порошковых смесей с добавкой NbC

Согласно литературным данным, добавка карбида ниобия инициирует различные механизмы упрочнения. При растворении частиц NbC в матричном материале атомы ниобия и углерода вызывают искажения кристаллической решетки. Также возможно формирование наноразмерных кристаллов NbC , выделяющихся по границам зерен и сдерживающих их рост [118].

Сопоставляя результаты структурных исследований и измерений уровня микротвердости (рисунок 3.21), можно сделать вывод о том, что увеличение концентрации упрочняющих частиц в исходной порошковой смеси, приводящее к формированию большего количества карбидных кристаллов в

структуре наплавленных покрытий, ведет к значительному повышению значений микротвердости. Средняя микротвердость материала, полученного наплавкой смеси с 5 масс. % упрочняющих частиц, равна $230 \pm 10 HV_{0,1}$. Увеличение содержания частиц в наплавочной смеси до 10 масс. % и 20 масс. % обеспечивает примерно одинаковый уровень микротвердости сплавов ($355 \pm 25 HV_{0,1}$). Максимальное значение микротвердости ($600 \pm 150 HV_{0,1}$) было зафиксировано при испытании образцов, сформированных при наплавке смеси с 30 масс. % упрочняющей фазы. Разброс полученных при этом значений был достаточно большим. Объясняется это тем, что отдельные отпечатки индентора находились в зонах с высокой концентрацией нерастворившихся частиц карбида ниобия.

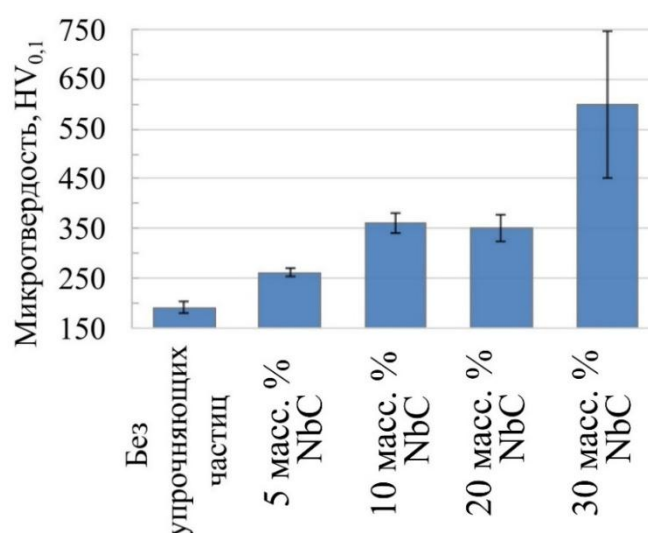


Рисунок 3.21 – Результаты измерения микротвердости материалов, полученных наплавкой смесей с различным содержанием NbC

Следует отметить, что, несмотря на увеличение микротвердости, износостойкость поверхностно упрочненных слоев по сравнению со сплавом без карбида ниобия существенно не возросла (рисунок 3.22). Введение частиц NbC в состав исходной порошковой смеси в количестве 5 масс. % и 10 масс. % сопровождается увеличением интенсивности изнашивания и коэффициента трения материалов. Максимальные значения отмеченных параметров были

зафиксированы при испытании сплава, полученного наплавкой смеси с 20 масс. % NbC .

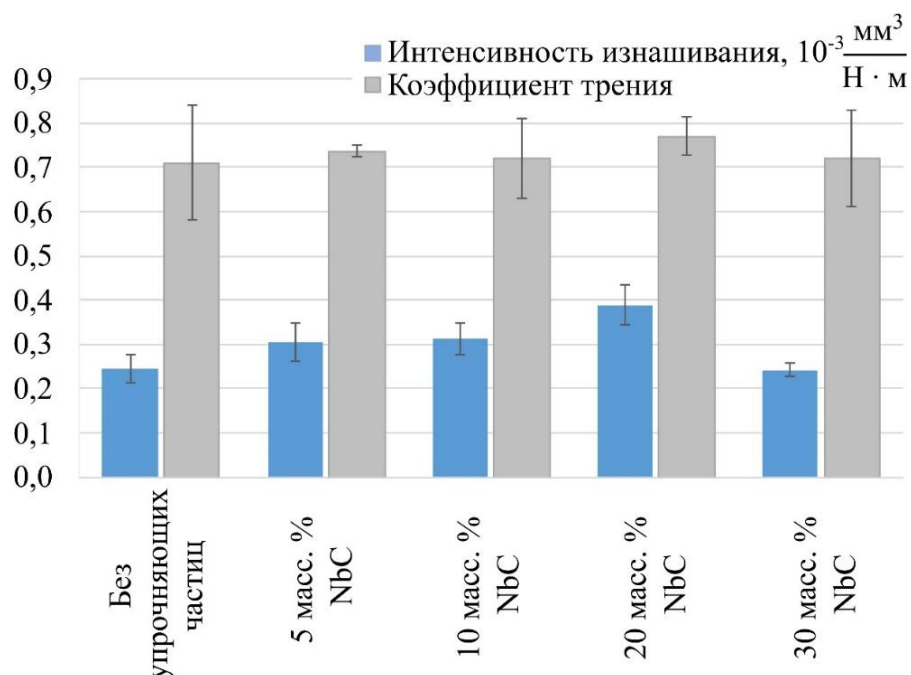


Рисунок 3.22 – Результаты испытаний на износостойкость по схеме «шар - плоскость» наплавленных материалов с различной концентрацией NbC

Зафиксированный экспериментально результат может быть связан с неполным растворением карбидов в матрице высокоэнтропийного сплава, что отмечалось ранее при анализе микроструктуры наплавленных слоев. В процессе испытаний крупные конгломераты карбидов интенсивно выкрашивались из поверхностного слоя и выступали в качестве абразивных частиц, повышая износ пластичной матрицы.

Увеличение концентрации карбида ниобия в исходной порошковой смеси до 30 масс. % приводит к формированию наплавленного слоя, триботехнические характеристики которого сопоставимы со свойствами матричного сплава. При испытании покрытия такого состава, так же, как и образцов с более низкой концентрацией упрочняющих частиц, происходит выкрашивание конгломератов карбидных частиц. Однако, существенное увеличение уровня микротвердости компенсирует негативное влияние выкрашивания упрочняющих частиц на общий объем изношенного материала.

Выкрашивание частиц в процессе трения подтверждается результатами анализа профиля лунок износа. Глубина лунок на поверхностях покрытий, сформированных из смеси с 5 масс. % и 10 масс. % NbC , равномерная, шероховатость поверхности относительно низкая (рисунок 3.23, а, б). Увеличение концентрации упрочняющих частиц в исходной смеси до 20 масс. % приводит к огрублению поверхности лунки износа, появлению на ней глубоких рисок и к значительному росту объема изношенного материала (рисунок 3.23, в). Покрытие, полученное наплавкой смеси с 30 масс. % NbC , характеризуется наименьшей глубиной лунок износа и отсутствием глубоких рисок на их поверхности (рисунок 3.23, г).

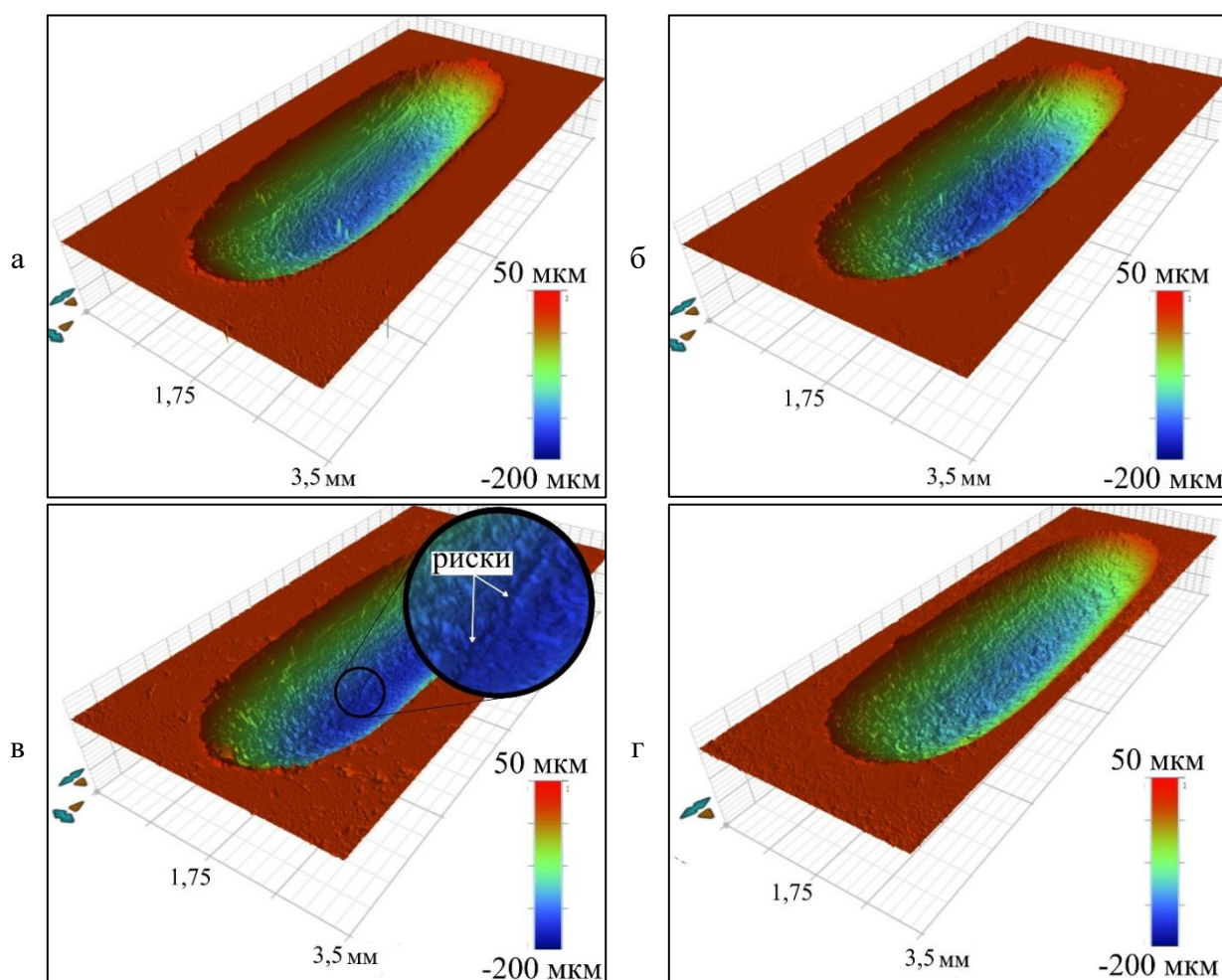


Рисунок 3.23 – Интерферометрия лунок износа образцов, полученных наплавкой порошковых смесей с различным содержанием NbC : а – 5 масс. %; б – 10 масс. %; в – 20 масс. %; г – 30 масс. %

3.3.2 Стойкость наплавленных покрытий с добавкой NbC к окислению при повышенных температурах

Результаты оценки жаростойкости наплавленных покрытий, упрочненных частицами NbC , представлены на рисунке 3.24 в виде графика зависимости прироста массы от длительности высокотемпературного воздействия. Прирост массы покрытий, полученных наплавкой смеси, содержащей 5 масс. % и 10 масс. % упрочняющих частиц, сопоставимо с изменениями, зафиксированными на образцах из сплава Кантора. Дальнейшее увеличение содержания карбида NbC в исходной порошковой смеси до 20 масс. % и 30 масс. % ведет к более интенсивному приросту массы в процессе испытаний (40 г/м² и 60 г/м² соответственно). Кинетика окисления описывается параболическим законом, как и в случае покрытий с добавкой частиц карбида хрома (рисунок 3.24, б).

Описанный выше результат обусловлен поведением карбида NbC в среде атмосферного воздуха при повышенных температурах. Согласно литературным данным, в процессе окисления карбид ниобия разлагается с образованием Nb и CO , что позволяет ионам ниобия диффундировать по границам зерен и приводит к увеличению его локальной концентрации до 8 раз [119]. Взаимодействие ниобия с кислородом приводит к образованию хрупкого соединения Nb_2O_5 , склонного к растрескиванию при значительных перепадах температуры [120].

На образование хрупких оксидов указывают результаты исследования поверхности окисленных слоев, проведенного методом растровой электронной микроскопии (рисунок 3.25). Строение наплавленного материала аналогично слою с добавкой карбида хрома. Поверхность анализируемого сплава преимущественно состоит из оксидных соединений на основе марганца, под которым располагается слой, обогащенный хромом (рисунок 3.25, б).

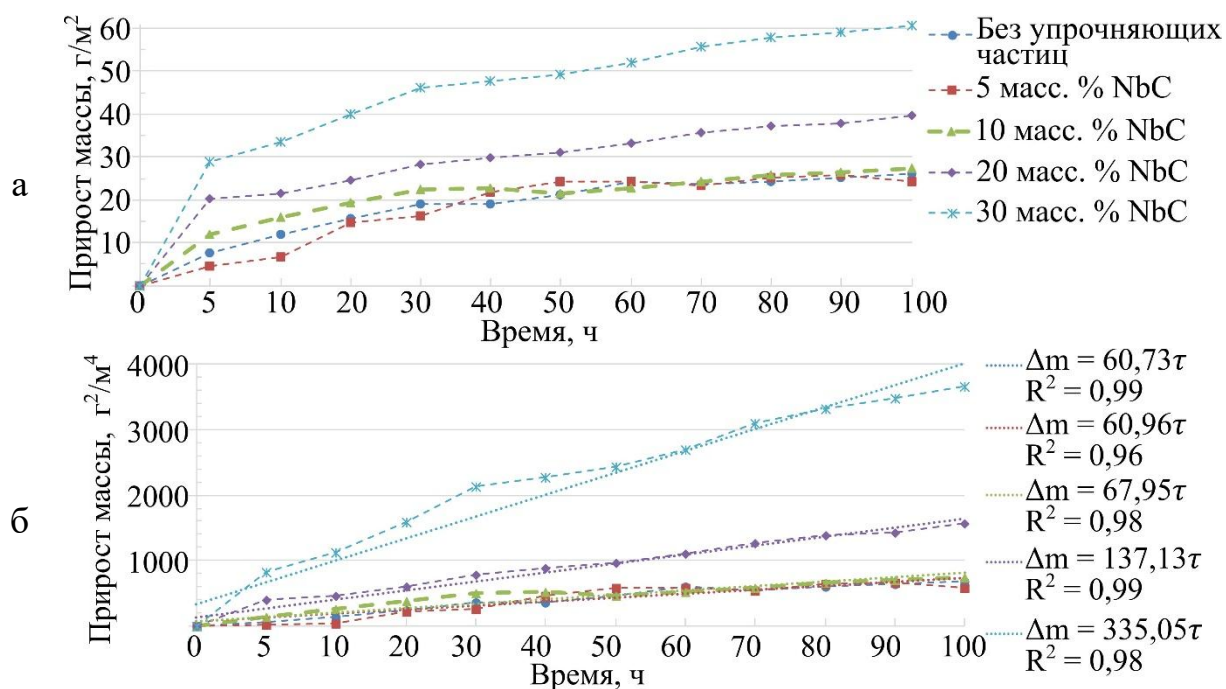


Рисунок 3.24 – Прирост массы покрытий, упрочненных NbC, в ходе испытаний на стойкость к окислению при 900 °C

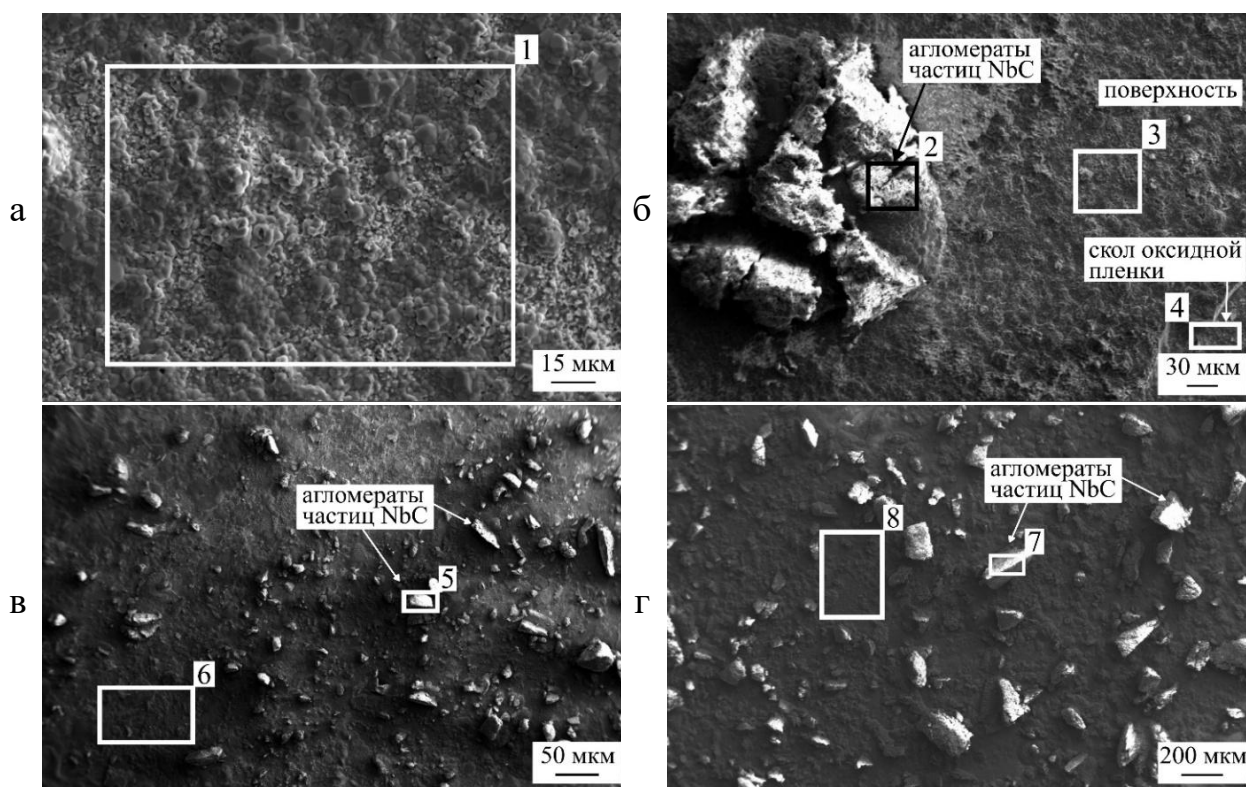


Рисунок 3.25 – Структура оксидных пленок, сформированных в результате окисления в течение 100 часов при 900 °C сплавов, полученных при наплавке порошковых смесей, содержащих 5 масс. % NbC (а); 10 масс. % NbC (б); 20 масс. % NbC (в); 30 масс. % NbC (г). Цифрами отмечены области, элементный состав которых указан в таблице 3.7

Таблица 3.7 – Результаты микрорентгеноспектрального анализа покрытий с добавкой частиц карбида ниобия

Область	Элемент, ат. %									Концентрация <i>NbC</i> в порошковой смеси
	<i>O</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Nb</i>	<i>Ca</i>	<i>Ti</i>	
1	62,7	2,9	29,5	1,6	1,7	0,9	0,6	-	-	5 масс. %
2	72,3	0,5	2,6	-	1,3	2,0	18,7	1,2	1,4	10 масс. %
3	62,2	1,9	33,6	1,4	0,8	0,24	-	-	-	
4	57,2	13,3	4,6	9,0	6,1	5,8	4,1	-	-	
5	73,4	0,3	2,3	0,	1,1	1,0	19,5	0,4	1,2	20 масс. %
6	59,7	0,7	35,6	3,0	0,9	-	-	-	-	
7	67,2	0,5	10,4	0,6	0,9	1,1	18,2	-	1,1	30 масс. %
8	64,6	1,1	33,5	0,7	0,1	-	-	-	-	

Однако для образцов, полученных наплавкой смесей с добавкой свыше 5 масс. % *NbC*, характерно существенное нарушение однородности и целостности оксидной пленки, обусловленное интенсивным окислением конгломератов частиц карбида ниобия (рисунок 3.25, б–г). Каждый цикл измерения массы материала, сопровождающийся перепадом температуры от 900 °С до комнатной, вызывает формирование и отслаивание оксидной пленки, что приводит к развитию процессов газовой коррозии, а также к увеличению удельной площади поверхности.

Выводы по главе 3

1. Методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки смеси порошков *Co*, *Cr*, *Mn* и *Ni* получены однофазные высокоэнтропийные сплавы *CoCrFeMnNi* эквиатомного состава. Наплавленные в воздушной среде слои толщиной 1,2 мм характеризуются гомогенным строением и отсутствием оксидных включений. Результатом введения в наплавляемую смесь порошков

карбидов хрома и ниобия является формирование композиционных защитных покрытий.

2. Введение карбидов Cr_3C_2 и NbC в состав наплавляемых порошковых смесей, соответствующих высокоэнтропийным сплавам, приводит к формированию двухфазной структуры, представленной твердым раствором с ГЦК-решеткой и фазами Cr_7C_3 и NbC соответственно. При содержании в наплавляемых смесях до 20 масс. % карбида хрома выделившиеся на стадии кристаллизации упрочняющие частицы Cr_7C_3 равномерно распределены в ГЦК-матрице. Повышение доли карбидов сопровождается проявлением зональной ликвации и увеличением размеров кристаллов до 5–10 мкм. При введении в наплавочную смесь 50 масс. % Cr_3C_2 в наплавленном покрытии возникают протяженные трещины.

3. Покрытия с добавкой карбидов ниобия характеризуются равномерным распределением включений NbC , однако при введении в смесь 20 масс. % и 30 масс. % упрочняющей фазы в структуре сплава сохраняются нерастворенные частицы исходного порошка карбида ниобия.

4. В процессе наплавки порошковой смеси, содержащей компоненты высокоэнтропийного сплава и частицы карбида хрома Cr_3C_2 , матричный сплав обедняется хромом, ионы которого участвуют в формировании карбида Cr_7C_3 . Объемная доля выделившихся в твердом растворе частиц Cr_7C_3 значительно превышает долю карбидов Cr_3C_2 , введенных в исходную наплавочную смесь.

5. Максимальное значение микротвердости ($1070 \pm 115 HV_{0,1}$), величина которого в 4,6 раза больше по сравнению с неупрочненным материалом, зафиксировано при наплавке смеси, содержащей 50 масс. % Cr_3C_2 . При упрочнении карбидом ниобия наибольшее значение микротвердости ($600 \pm 150 HV_{0,1}$) соответствует сплаву, полученному при введении в порошковую смесь 30 масс. % NbC .

6. Максимальное значение коэффициента трения (0,75) при испытаниях по схеме «шар - плоскость» соответствует материалу, полученному наплавкой смеси с 5 масс. % Cr_3C_2 , а минимальное (0,57) – слою, сформированному при

наплавке порошковой смеси с 50 масс. % карбида хрома. Минимальные параметры изнашивания ($0,01 \cdot 10^{-3} \frac{\text{мм}^3}{\text{Н} \cdot \text{м}}$) зафиксированы при триботехнических испытаниях сплава, полученного при наплавке 50 масс. % Cr_3C_2 . Уровень стойкости этого материала в 26 раз ниже по сравнению с высокоэнтропийным сплавом, сформированным методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки. Более интенсивный износ поверхностных слоев, упрочненных карбидом ниобия NbC ($0,3\text{--}0,39 \cdot 10^{-3} \frac{\text{мм}^3}{\text{Н} \cdot \text{м}}$), обусловлен особенностями выкрашивания нерастворившихся частиц.

7. Кинетика окисления покрытий с добавкой карбида Cr_3C_2 описывается параболическим законом. Процесс деградации материала сопровождается формированием оксидного слоя на основе марганца и хрома. При наплавке смеси, содержащей 50 масс. % карбидных частиц, прирост массы по сравнению с нанесенным на стальную заготовку неупрочненным высокоэнтропийным сплавом снижается с $25,5 \text{ г/м}^2$ до $8,25 \text{ г/м}^2$.

8. Введение в наплавочную порошковую смесь 5 масс. % NbC к существенному изменению скорости окисления сплава по сравнению с неупрочненным защитным слоем не приводит. Увеличение концентрации карбида ниобия в исходной порошковой насыпке до 10–30 масс. % сопровождается интенсивным приростом массы вследствие избирательного окисления крупных кристаллов NbC , формирования хрупкой оксидной пленки и ее отслоения. Прирост массы упрочненных карбидом ниобия сплавов на 135 % превышает значение, соответствующее неупрочненному покрытию.

ГЛАВА 4 СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА $Al_{0,3}CoCrFe_{0,2}Ni$

4.1 Корректировка состава матричного сплава

Одна из актуальных задач, связанных с развитием высокоэнтропийных сплавов, направлена на поиск составов, позволяющих реализовать эффекты, характерные для ВЭС, а также традиционные механизмы улучшения структуры и свойств материалов. В качестве перспективного направления повышения свойств сплава Кантора предлагается замена марганца в системе $CoCrFeMnNi$ на такие элементы как Ti , V , Cu , Al , Nb , Mo . Подобное изменение элементного состава ориентировано на повышение как механических, так и эксплуатационных свойств сплава, в том числе коррозионной стойкости, жаростойкости, износостойкости и др. [4, 121, 122].

Особое внимание следует уделить составу $Al_xCoCrFeNi$. В отличие от однофазного ГЦК-сплава $CoCrFeMnNi$, отмеченный материал в зависимости от содержания алюминия может находиться в одно- или двухфазном состоянии. В диапазоне концентрации алюминия от $x = 0$ до $x = 0,5$ (0–11,1 ат. %) сплав имеет ГЦК-структуру. В диапазоне $0,5 < x < 0,9$ (11,1–18,4 ат. %) структура сплава представляет собой двухфазную смесь на основе твердых растворов с ГЦК и ОЦК кристаллическими решетками. При концентрации $x > 0,9$ сплав является однофазным с ОЦК кристаллической решеткой [58].

Преимущество состава $Al_xCoCrFeNi$ относительно сплава Кантора заключается в реализации механизма дисперсионного упрочнения за счет выделения ОЦК-фазы. В ее присутствии существенно возрастает твердость и износостойкость сплава, но при этом снижаются показатели пластичности и трещиностойкости [123]. Отмечается также [124, 125], что при наплавке композиционных покрытий алюминий улучшает смачиваемость карбидных

частиц за счет снижения поверхностного натяжения на границе раздела фаз, что положительно отражается на их адгезии с матричным сплавом и растворимости.

Еще один из способов повышения механических и функциональных свойств связан со снижением концентрации железа в составе $Al_xCoCrFeNi$. Такое решение сопровождается существенным ростом твердости и износостойкости сплава [126], а также увеличением стойкости к высокотемпературному окислению в воздушной среде.

Таким образом состав типа $Al_xCoCrFe_yNi$ может являться матричным сплавом, пригодным для формирования методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки композиционных защитных покрытий, упрочненных тугоплавкими керамическими частицами.

4.2 Вневакуумная электронно-лучевая наплавка сплава $Al_xCoCrFe_{0,2}Ni$ ($x = 0,1; 0,3; 0,5$)

Для проведения экспериментов с композиционными покрытиями выбирали состав матрицы, которая в общем случае может быть описана формулой $Al_xCoCrFeNi$, где $x = 0,1; 0,3$; и $0,5$ (2,4 ат. %, 7 ат. % и 11,1 ат. % соответственно). Содержание алюминия варьировали с целью формирования двухфазной ОЦК+ГЦК-структуры, обеспечивающей повышенную твердость матрицы.

Требуемое количество железа в составе получаемого покрытия $Al_xCoCrFe_yNi$ составляет $y = 0,1-0,3$. Значения, соответствующие данному диапазону, позволяют обеспечить высокий уровень износостойкости и одновременно снижают риск образования хрупких интерметаллидных фаз, обогащенных железом и хромом, в частности σ -фазы [126, 127].

4.2.1 Фазовый состав и структура наплавленных покрытий с различной концентрацией алюминия

На рисунке 4.1 представлены результаты рентгенофазового анализа покрытий, полученных при наплавке смесей составов $Al_xCoCrNi$ с содержанием алюминия $x = 0,1; 0,3; 0,5$. Далее по тексту материалы будут обозначаться $Al_{0,1}$, $Al_{0,3}$ и $Al_{0,5}$ соответственно.

На картинах дифракции, полученных при исследовании сплавов $Al_{0,1}$ и $Al_{0,3}$, присутствуют пики интенсивности, соответствующие фазе с ГЦК-кристаллической решеткой. При увеличении содержания алюминия в наплавочной смеси до $x = 0,5$ на рентгенограмме зафиксированы дифракционные максимумы, соответствующие фазе с ОЦК-решеткой. Кроме того, угловые позиции дифракционных максимумов ГЦК-фазы смещаются в сторону меньших углов (рисунок 4.1), что обусловлено увеличением параметра кристаллической решетки. Для сплавов с составами $Al_{0,1}$, $Al_{0,3}$ и $Al_{0,5}$ параметры решетки равны $3,560 \pm 0,007 \text{ \AA}$, $3,573 \pm 0,005 \text{ \AA}$ и $3,586 \pm 0,006 \text{ \AA}$ соответственно. Отмеченный эффект объясняется замещением атомов небольших размеров (например, Cr с радиусом $1,28 \text{ \AA}$) более крупными атомами алюминия (радиус $1,43 \text{ \AA}$).

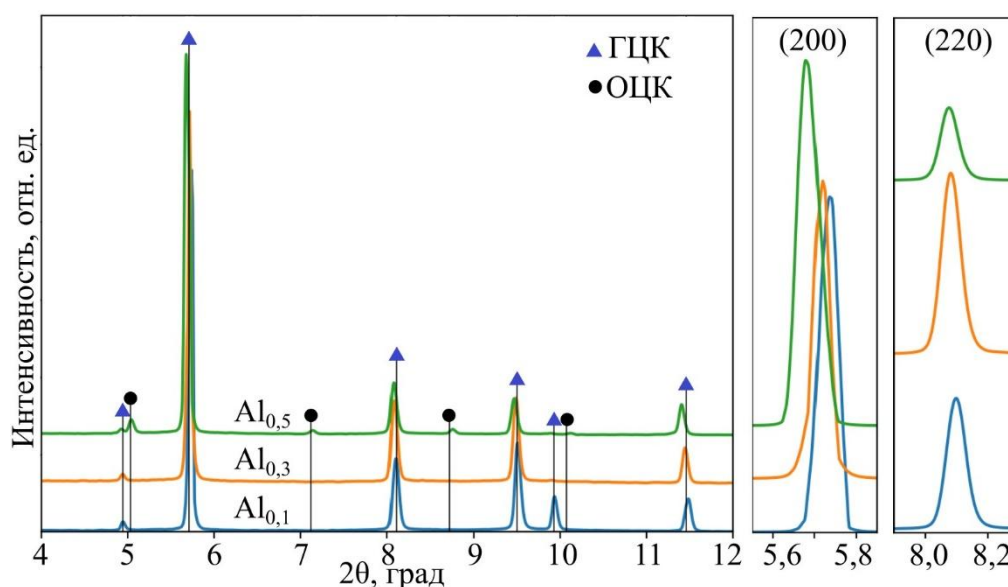


Рисунок 4.1 – Рентгенограммы покрытий, полученных при наплавке порошковых смесей с различным содержанием алюминия

На рисунках 4.2 и 4.3 представлены снимки микроструктуры наплавленных материалов с различным содержанием алюминия, полученные методами оптической и растровой электронной микроскопии соответственно. Толщина слоев составила 1,2–1,5 мм. Покрытие $Al_{0,1}$ характеризуется структурой в виде зерен, вытянутых в направлении отвода тепла (рисунок 4.2, а). С повышением концентрации алюминия до $x = 0,3$ на снимках четко выявляются признаки дендритной ликвации (рисунок 4.2, б).

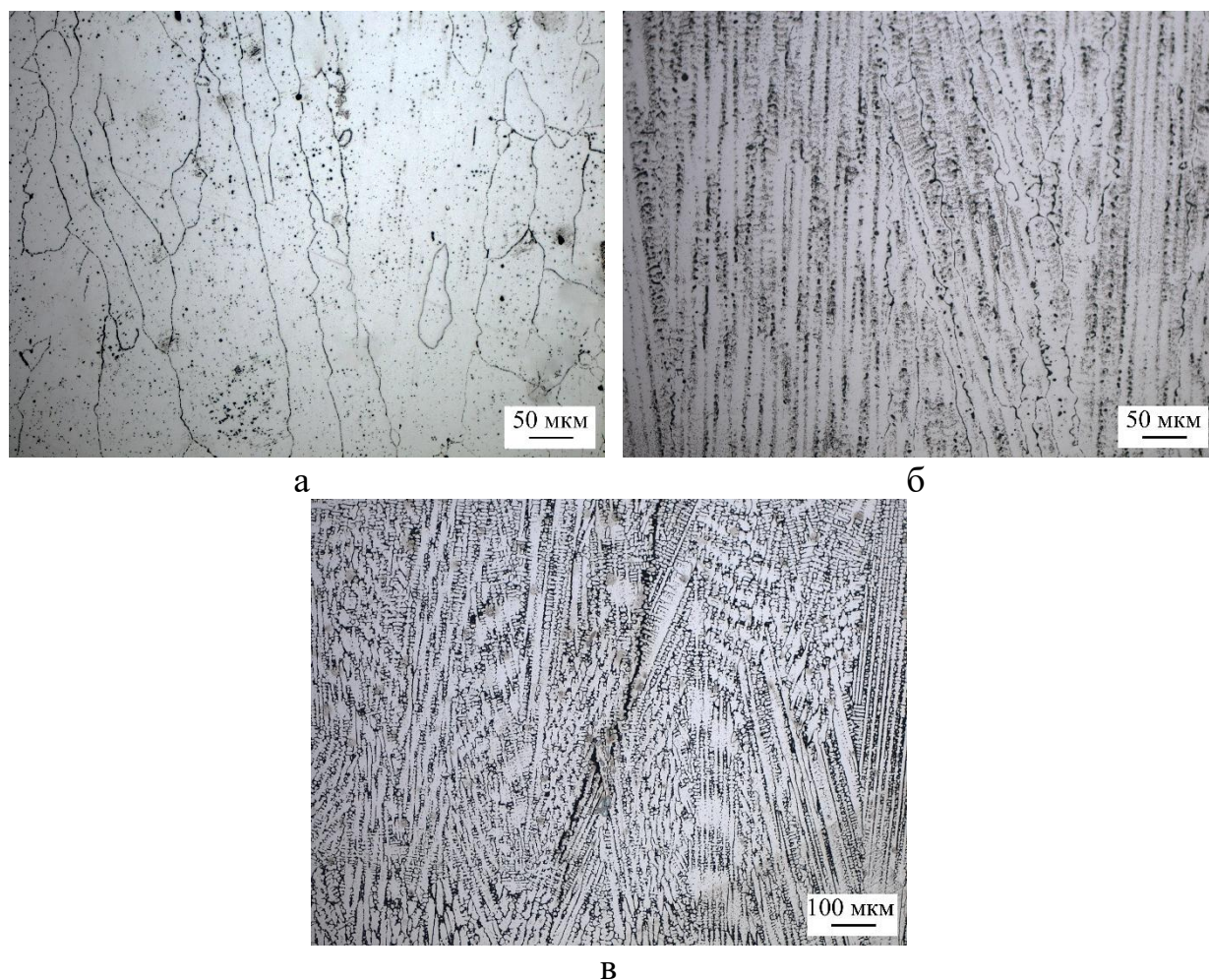


Рисунок 4.2 – Микроструктура сплавов с различным содержанием алюминия.

а – $Al_{0,1}$; б – $Al_{0,3}$; в – $Al_{0,5}$

Снимки микроструктуры сплава $Al_{0,5}$ с максимальным содержанием алюминия также свидетельствуют о дендритном строении материала. Следует отметить, что высокая концентрация алюминия способствует образованию

упорядоченной $B2$ -фазы, обладающей высокой прочностью, но ограниченной пластичностью [128, 129]. Отмеченное обстоятельство объясняет образование в сплаве $Al_{0,5}$ протяженных трещин (рисунок 4.2, в).

С применением растровой электронной микроскопии был проведен детальный анализ микроструктуры наплавленных материалов. В междендритном пространстве сплавов экспериментально установлено наличие протяженных микрообъемов ОЦК-фазы (рисунок 4.3). Сравнение снимков, соответствующих покрытиям $Al_{0,1}$, $Al_{0,3}$ и $Al_{0,5}$, свидетельствует об увеличении объемной доли ОЦК-фазы с ростом концентрации алюминия в порошковой смеси.

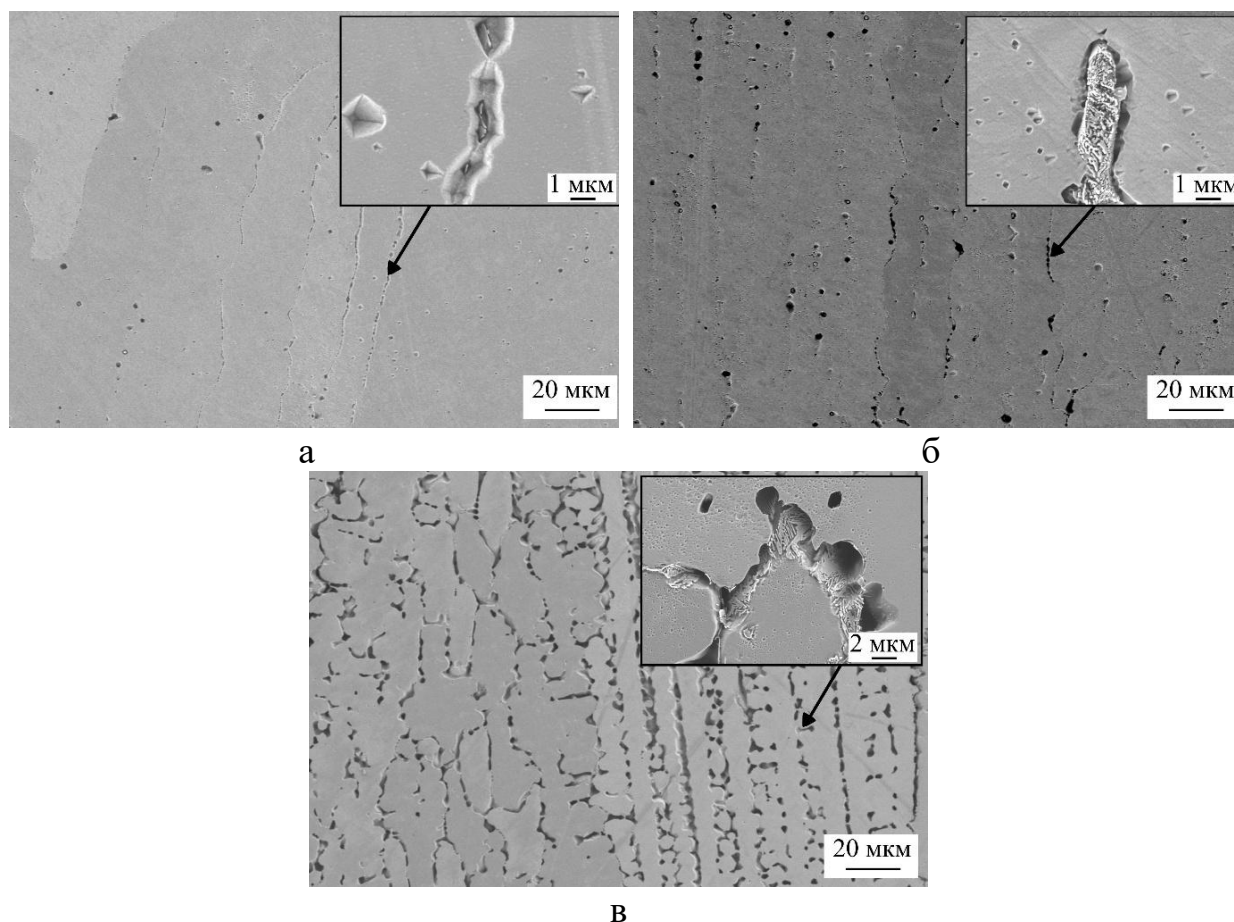


Рисунок 4.3 – Растровая электронная микроскопия слоев, сформированных при наплавке порошковых смесей с различным содержанием алюминия. а – $Al_{0,1}$; б – $Al_{0,3}$; в – $Al_{0,5}$

Полученные результаты согласуются с известными литературными данными о влиянии алюминия на фазовый состав высокоэнтروпийных сплавов. В эквиатомной системе $Al_xCoCrFeNi$ зафиксирован аналогичный характер изменения доли ОЦК-фазы при увеличении концентрации алюминия [58, 130]. Следует отметить, что большинство опубликованных работ посвящено составам с эквиатомным или близким к нему содержанием железа, в то время как поведение сплавов данной системы при пониженном содержании Fe изучено гораздо в меньшей степени.

Основываясь на результатах элементного анализа в поперечном сечении наплавленных покрытий, была проведена количественная оценка составов, рассчитана энтропия смешения (таблица 4.1). Энтропия смешения ΔS^{mix} в анализируемых материалах варьируется в диапазоне значений от $1,38R$ до $1,47R$. В соответствии с приведенными в литературе данными, сплавы с энтропией смешения ниже $1,6R$ но выше $1,0R$ определяются как среднеэнтропийные (СЭС) [4, 5, 132, 133].

Таблица 4.1. Элементный состав наплавленных покрытий

Наименование образца	Элемент, ат. %					ΔS^{mix}	Полученный состав покрытия
	Al	Cr	Fe	Co	Ni		
$Al_{0,1}$	1,9	30,4	10,2	28,5	29,0	$1,4R$	$Al_{0,1}CoCrFe_{0,35}Ni$
$Al_{0,3}$	9,2	30,3	3,5	28,5	28,5	$1,4R$	$Al_{0,3}CoCrFe_{0,15}Ni$
$Al_{0,5}$	13,1	28,7	4,7	26,9	26,7	$1,5R$	$Al_{0,5}CoCrFe_{0,2}Ni$

Результаты элементного картирования образцов свидетельствуют о сегрегации присутствующих в сплавах элементов. Междендритные зоны (более светлые на РЭМ изображениях) обогащены алюминием и никелем, в то время как дендриты (более темные) – кобальтом и хромом (рисунок 4.4). Согласно литературным данным, насыщенные алюминием и никелем зоны в данной системе сплавов соответствуют ОЦК-фазе [58, 131].

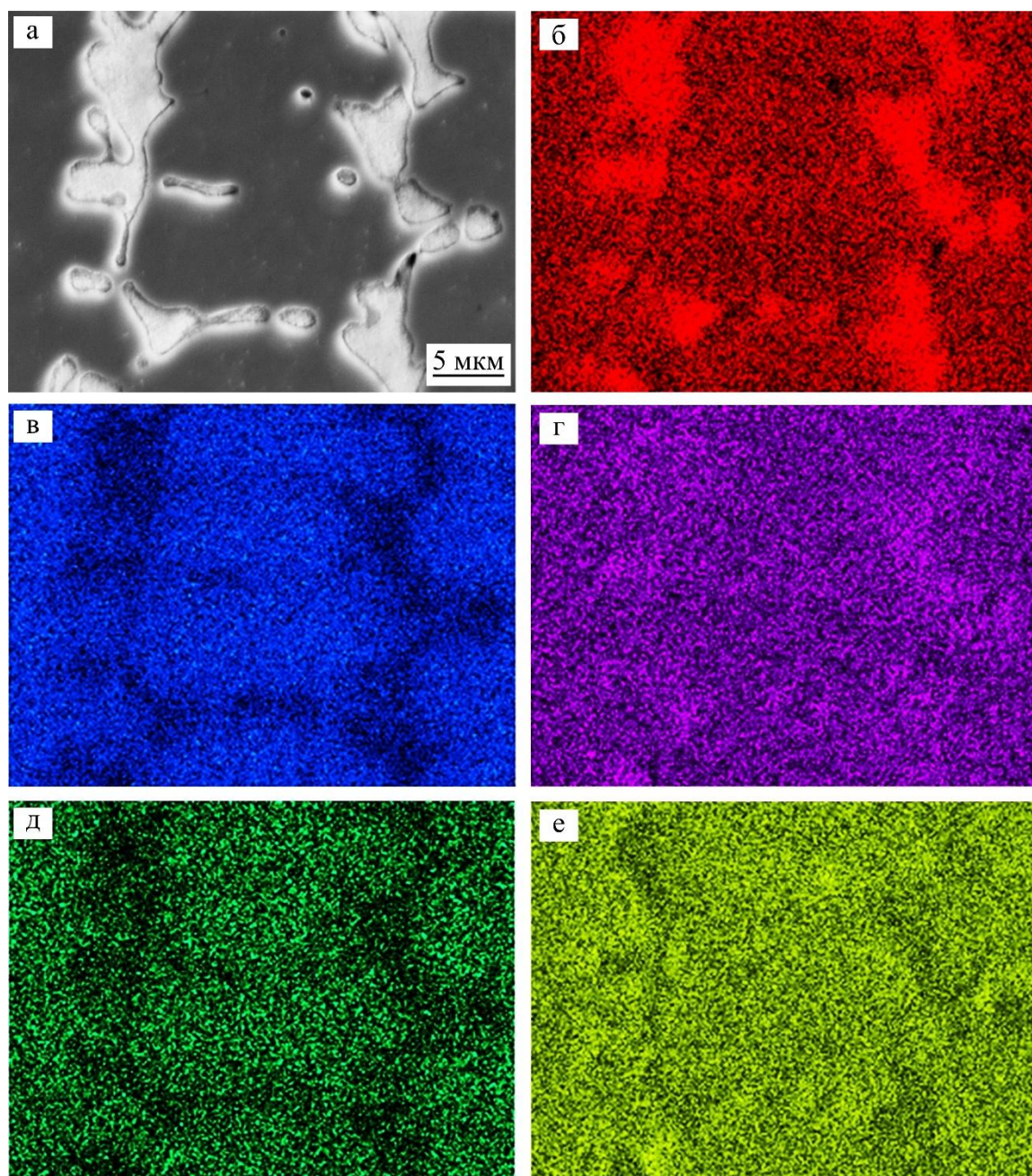


Рисунок 4.4 – Карта распределения элементов в наплавленных электронным пучком материалах. а – анализируемая область; б – алюминий; в – кобальт; г – никель; д – железо; е – хром

Анализ тонкого строения полученных материалов был выполнен с использованием методов просвечивающей электронной микроскопии. Снимки микроструктуры и соответствующие им электронограммы представлены на рисунке 4.5. Строение сплавов, полученных при использовании порошковых смесей с различным содержанием алюминия, принципиальных различий не имеют. На снимках материалов различимы границы зерен и присутствующие

в микрообъемах дислокации. Анализ дифракционных максимумов на приведенных электронограммах свидетельствует об образовании твердого раствора с ГЦК-кристаллической решеткой.

Несмотря на зафиксированное методом рентгенофазового анализа присутствие ОЦК-фазы (рисунок 4.1), в ходе электронномикроскопического исследования в структуре сплава $Al_{0,5}$ эта фаза не обнаружена, что можно объяснить локальностью анализа и преимущественной ориентацией выделений ОЦК-фазы перпендикулярно плоскости наблюдения.

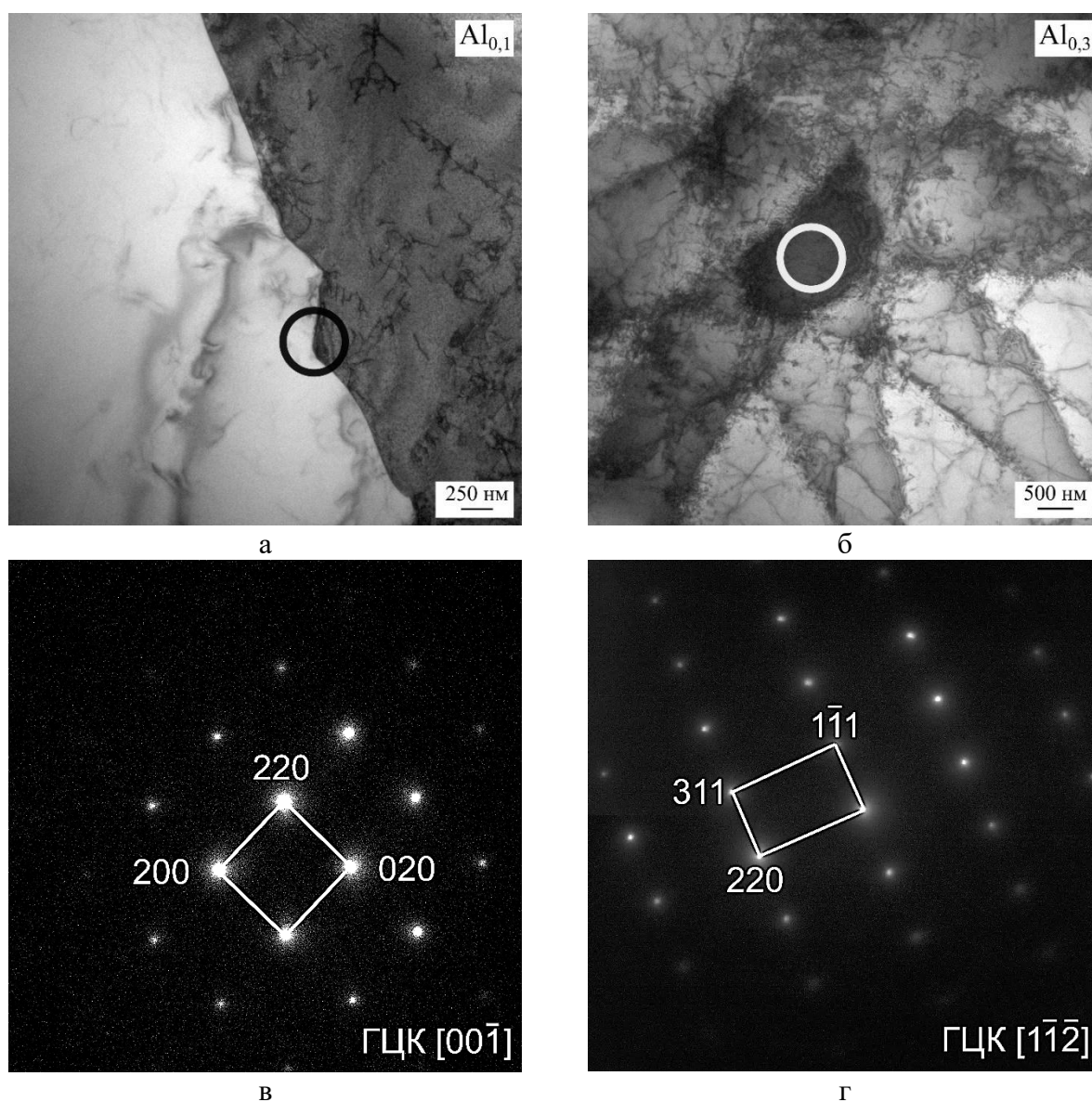


Рисунок 4.5 – Тонкая структура наплавленных материалов с различным содержанием алюминия в исходной порошковой смеси.

а, б – светлопольные изображения; в, г – картины микродифракции

Анализ микроструктуры исследуемых материалов позволяет сделать вывод о том, что плотность дислокаций в зернах ГЦК-матрицы соответствует относительно низкому уровню наклепа, характерному для литого состояния сплава. Присутствие в поле зрения контуров экстинкции указывает на остаточные внутренние напряжения и локальные искажения кристаллической решетки, обусловленные термическими эффектами, проявляющимися при ускоренной кристаллизации сплавов.

4.2.2 Анализ текстуры в образцах $Al_xCoCrFe_{0,2}Ni$ ($x = 0,1; 0,3; 0,5$) с использованием метода дифракции обратно рассеянных электронов

Дифракция обратно рассеянных электронов (*EBSD*) является эффективным методом, позволяющим определять структурные характеристики материалов с использованием растровой электронной микроскопии.

Метод основан на регистрации детектором линий Кикучи, возникающих в результате дифракции в материале обратно рассеянных электронов. Глубина анализируемого слоя, как правило, не превышает 20 нм. На основании результатов исследований, представленных в виде карт ориентировок зерен, прямых (ППФ) и обратных (ОПФ) полюсных фигур, можно судить о наличии кристаллографической текстуры.

На рисунке 4.6 представлены карты ориентации зерен в наплавленных материалах с различным содержанием алюминия в исходной порошковой смеси. Цветовая кодировка зерен соответствует их ориентации относительно выбранного кристаллографического направления: красный, зеленый и синий цвета обозначают совпадение направлений $[100]$, $[110]$ и $[111]$ с нормалью к плоскости наплавленного покрытия.

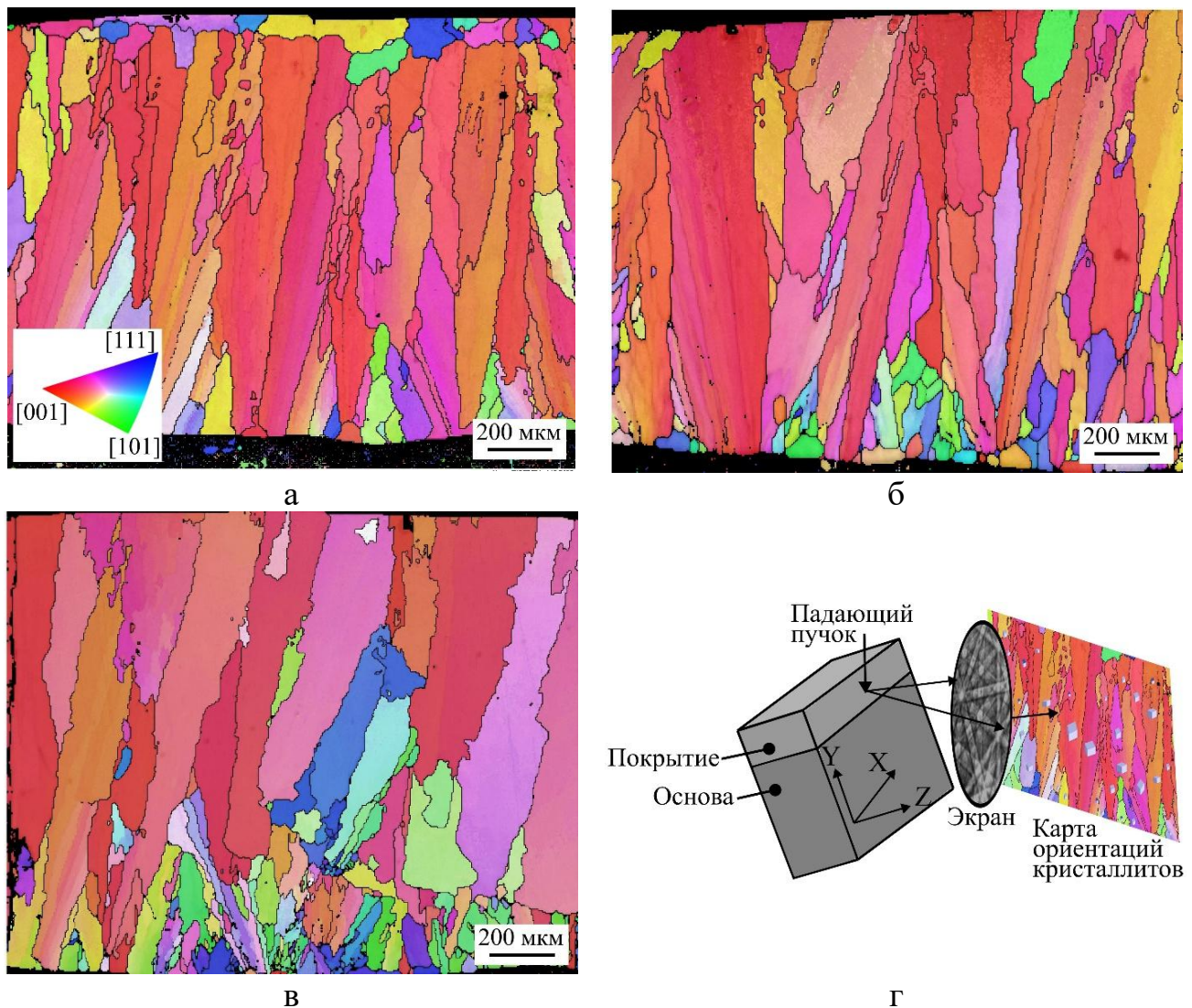


Рисунок 4.6 – Ориентировка зерен в направлении Y в структуре наплавленных покрытий с различным содержанием алюминия. а – $Al_{0,1}$; б – $Al_{0,3}$; в – $Al_{0,5}$; г – схема съемки картин

Анализ карт, зафиксированных методом *EBSD*, свидетельствует о преимущественной ориентации большинства зерен вдоль оси $[001]$. Для определения типа кристаллографической текстуры были построены и проанализированы прямые полюсные фигуры, на которых отслеживается распределение выбранного семейства кристаллографических плоскостей образцов (рисунок 4.7).

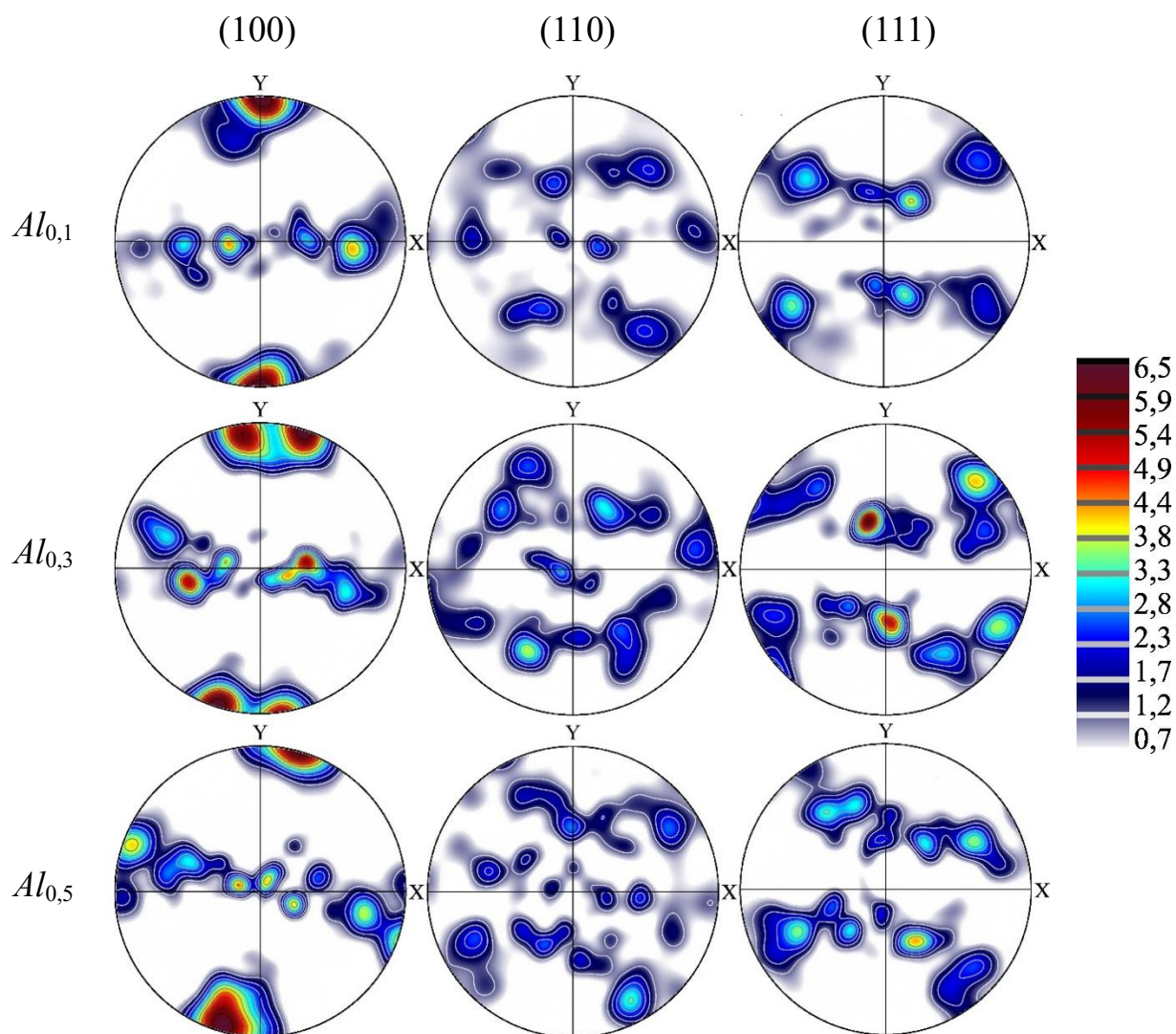


Рисунок 4.7 – Прямые полюсные фигуры, полученные методом *EBSD* при исследовании покрытий из матричного сплава с различной концентрацией алюминия

На всех прямых полюсных фигурах вблизи нормали к поверхности образца наблюдается концентрация максимумов интенсивности, соответствующая полюсу $[100]$, что свидетельствует о формировании кристаллографической текстуры. Для плоскостей $\{110\}$ и $\{111\}$ подобный характер упорядочения ориентаций не выявлен.

Рассмотренное распределение направлений кристаллографической ориентации указывает на наличие в полученных покрытиях аксиальной текстуры типа $\langle 100 \rangle$. Данный тип текстуры часто возникает при влиянии сил,

действующих преимущественно в одном направлении в процессах волочения, экструзии, сжатия, при осаждении из газовой среды. В данном случае преимущественная ориентация обусловлена быстрой кристаллизацией сплава в условиях значительного температурного градиента и выраженной направленности теплоотвода.

Условия кристаллизации явились причиной возникшей анизотропии микроструктуры. В покрытиях $Al_{0,1}$ и $Al_{0,3}$ наблюдается формирование столбчатых зерен, длина которых соответствует толщине наплавленного слоя (1,2–1,4 мм), а ширина составляет ≈ 120 мкм и ≈ 180 мкм соответственно (рисунок 4.6 а, б).

Сплав $Al_{0,5}$ характеризуется аналогичной столбчатой структурой. Однако на границе раздела с основным металлом формируется слой толщиной 200–250 мкм, состоящий из зерен длиной не более 150 мкм (рисунок 4,6, в). Формирование такой структуры связано с увеличением содержания алюминия, повышением температуры ликвидус сплава и, как следствие, степени переохлаждения на начальной стадии кристаллизации, что согласуется с данными работ [134–136], полученных при исследовании сплавов на основе $AlCoCrFe$. Повышение степени переохлаждения сплава способствует снижению критического радиуса и энергии активации образования зародышей, что ведет к резкому увеличению скорости их зарождения и формированию более дисперсной структуры.

4.2.3 Исследование механических и эксплуатационных свойств наплавленных материалов $Al_xCoCrFe_{0,2}Ni$ ($x = 0,1; 0,3; 0,5$)

Результаты исследований механических свойств наплавленных материалов свидетельствуют о прямой зависимости их уровня от концентрации алюминия в порошковой смеси. С увеличением в исходной порошковой смеси концентрации алюминия в диапазоне значений $x = 0,1–0,5$ средние значения микротвердости возрастают от $230 \pm 5 HV_{0,1}$ до $310 \pm 5 HV_{0,1}$

соответственно (рисунок 4.8, а). Повышение микротвердости обусловлено эффектом твердорастворного упрочнения, происходящим при внедрении атомов алюминия в ГЦК-кристаллическую решетку на основе *CoCrFeNi*. Радиус атома алюминия (1,43 Å) превышает радиусы матричных элементов *Co*, *Cr*, *Fe*, *Ni* (находящиеся в диапазоне 1,24–1,25 Å). Возникающие таким образом упругие напряжения в кристаллической решетке затрудняют движение дислокаций. Также важно отметить равномерный характер распределения значений микротвердости в поперечном сечении покрытий (рисунок 4.8, б), что свидетельствует об однородности наплавленных слоев.

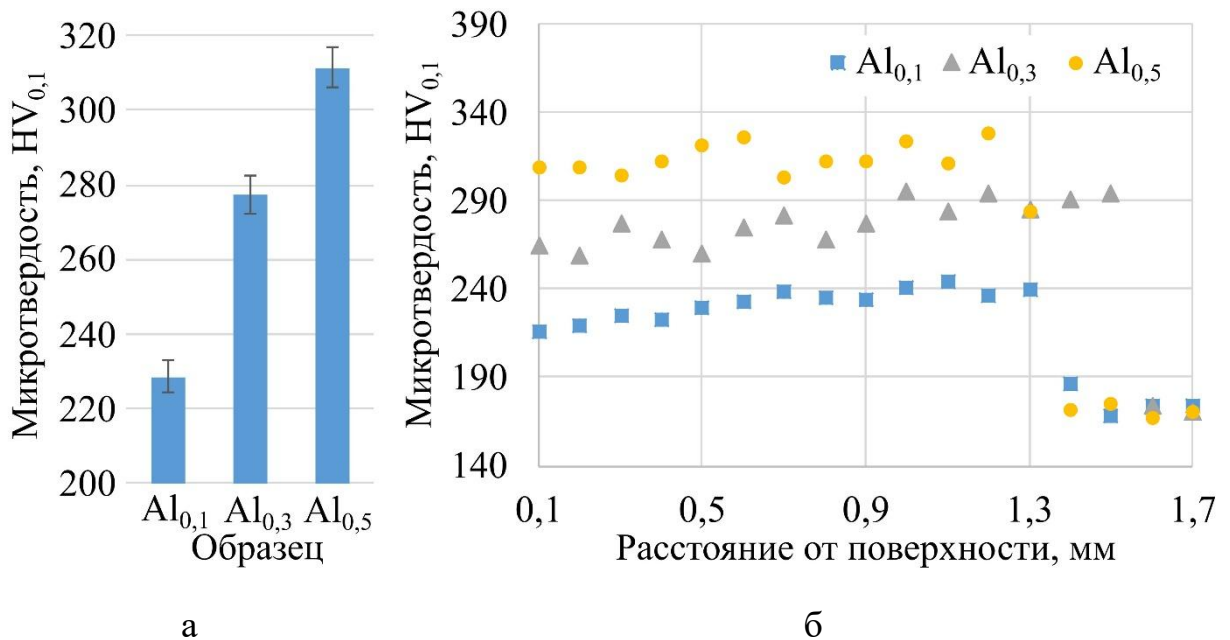


Рисунок 4.8 – Результаты измерения микротвердости наплавленных слоев.

а – усредненные значения; б – распределение по глубине наплавленного слоя в поперечном сечении

Микротвердость покрытий, наплавленных из составов с пониженным содержанием железа, на 20–30 % превышает литературные данные по эквивалентным сплавам $Al_xCoCrFeNi$ с близким содержанием *Al*, полученным методами лазерной наплавки и дугового переплава (таблица 4.2). Объясняется отмеченный эффект тем, что при снижении содержания *Fe* концентрация *Al*

относительно остальных элементов возрастает. Это усиливает эффект искажения решетки и повышает прочностные свойства твердого раствора [137]. На образцах из сплава $Al_{0,5}$ дополнительный вклад в упрочнение оказывают микрообъемы выделившейся ОЦК-фазы [57, 138]. Следует также подчеркнуть, что в сравнении с получением объемных образцов и покрытий в вакуумной камере метод вневакуумной электронно-лучевой наплавки характеризуется крайне высокими скоростями охлаждения, что обеспечивает формирование пересыщенных твердых растворов [6].

Таблица 4.2 – Сравнение значений микротвердости полученных в работе материалов с литературными данными

Концентрация алюминия (x)	Микротвердость, HV		
	Данная работа	Литературные данные	Метод получения
	$Al_xCoCrFe_{0,2}Ni$	$Al_xCoCrFeNi$	
0,1	230	120[58]	AC*
		125 [15]	AC
		150 [139]	LC*
		190 [140]	LMD
0,3	275	140[58]	AC
		150 [15]	AC
		230 [141]	LC
		200 [140]	LC
0,5	310	200[58]	AC
		210 [15]	AC
		225 [142]	LC
		225 [140]	LC

*AC – аргонно-дуговой переплав

*LC – лазерная наплавка

В качестве одного из критериев эксплуатационных свойств покрытий с различным содержанием алюминия в исходной порошковой смеси использовали износостойкость по описанной ранее схеме трения «шар - плоскость». Представленные на рисунке 4.9 а результаты свидетельствуют об увеличении интенсивности изнашивания образцов из сплавов $Al_{0,1}$, $Al_{0,3}$ и $Al_{0,5}$ с $0,16 \pm 0,04 \cdot 10^{-3} \frac{\text{мм}^3}{\text{Н} \cdot \text{м}}$ до $0,21 \pm 0,04 \cdot 10^{-3} \frac{\text{мм}^3}{\text{Н} \cdot \text{м}}$ и $0,24 \pm 0,10 \cdot 10^{-3} \frac{\text{мм}^3}{\text{Н} \cdot \text{м}}$ соответственно. На всех зафиксированных экспериментально

топографических картинах наблюдается формирование буртиков из пластически вытесненного материала. При увеличении концентрации алюминия в наплавочной смеси глубина лунки возрастает (рисунок 4.9, в–д).

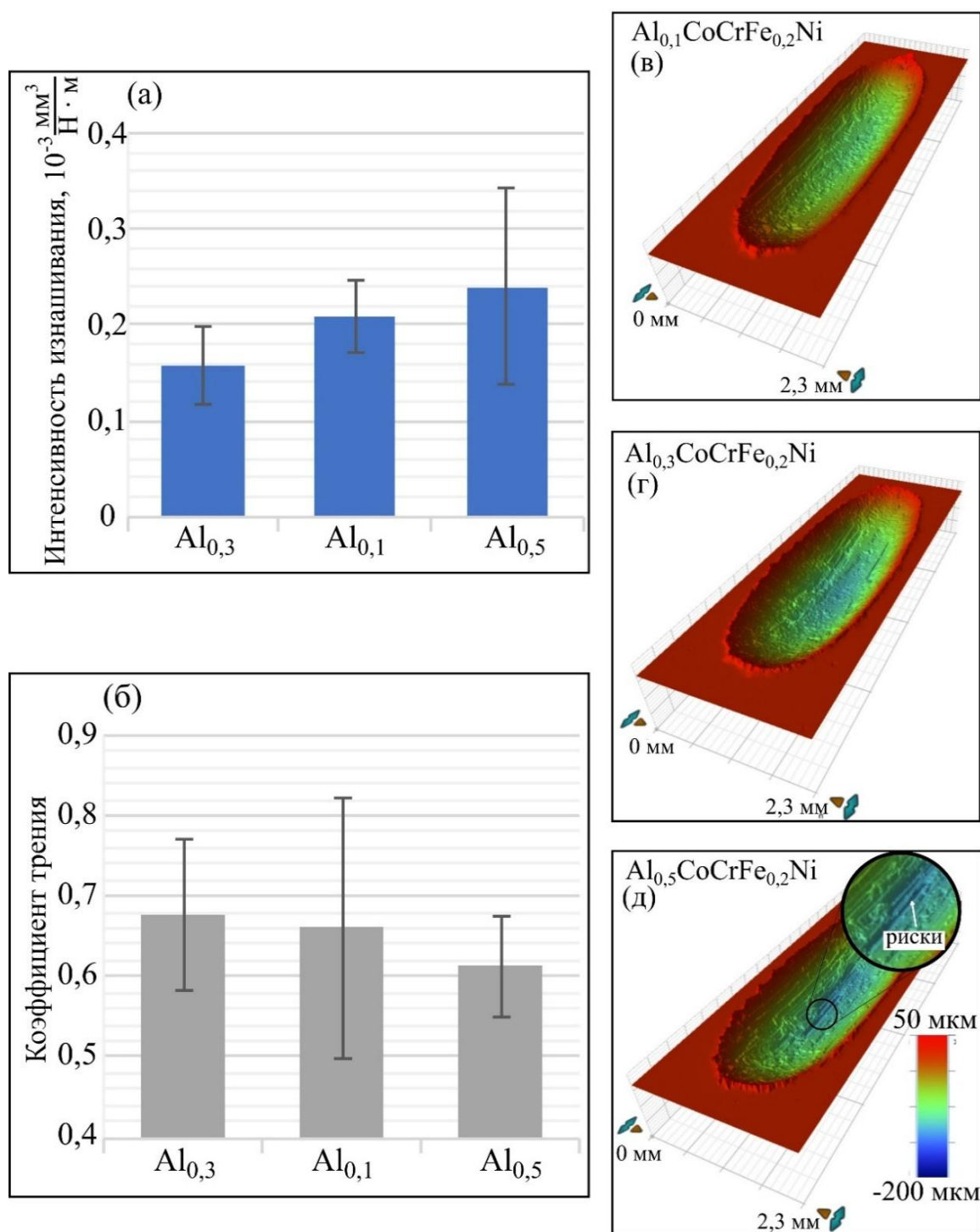


Рисунок 4.9 – Результаты триботехнических испытаний наплавленных слоев по схеме «шар - плоскость»

Следует отметить, что явно выраженной зависимости коэффициента трения от концентрации алюминия в сплаве не зафиксировано. Среднее значение этого параметра для всех изученных материалов составляет 0,63. Соответствующие им доверительные интервалы пересекаются (рисунок 4.9, б). Таким образом, различия в износостойкости исследуемых покрытий определяются характером их поверхностного разрушения.

Снижение износостойкости материала при росте значений его твердости для большинства металлических сплавов является нетипичным. Однако для образцов из высокоэнтروпийных сплавов с ГЦК-структурой эффект такого рода объясняется сменой механизмов диссипации энергии в процессе механического нагружения. При взаимодействии с контртелом материал триботехнической пары подвергается интенсивной пластической деформации. Его износостойкость определяется не только уровнем твердости, но и способностью к упрочнению за счет активизации механизмов деформационного двойникования (*TWIP*-эффект) и фазовых превращений (*TRIP*-эффект) [146, 147].

В процессе трения образцов из сплавов $Al_{0,1}$ и $Al_{0,3}$ низкая энергия дефектов упаковки ГЦК-матрицы [145] может инициировать проявление указанных механизмов, что подтверждается образованием системы параллельных полос на границе лунки износа (рисунок 4.10, а). Литературные данные свидетельствуют о том, что двойникование является основным механизмом деформации образцов из сплава $Al_{0,1}CoCrFeNi$ [146].

Высокая концентрация алюминия, присутствующего в сплаве $Al_{0,5}$, объясняет рост энергии дефектов упаковки [145] и увеличение объемной доли ОЦК-фазы, что подавляет *TWIP/TRIP* эффекты, приводит к снижению пластичности и более интенсивному изнашиванию материала. Об этом свидетельствует, в частности, грубое строение границы лунки износа без следов пластического течения (рисунок 4.10, в).

При изнашивании материалов с разным содержанием алюминия наблюдается смена доминирующего механизма изнашивания. На поверхности

трения менее твердых покрытий $Al_{0,1}$ и $Al_{0,3}$ четко проявляются следы абразивного и адгезионного изнашивания (рисунок 4.10, б). При этом на поверхности образцов из сплава $Al_{0,5}$ наблюдаются следы адгезионного изнашивания и выкрашивания материала вдоль возникших трещин (рисунок 4.10, г). Аналогичный процесс смены механизма изнашивания при увеличении концентрации алюминия описан в ряде работ, в которых исследовали подобные по составу многокомпонентные сплавы [122, 147, 148].

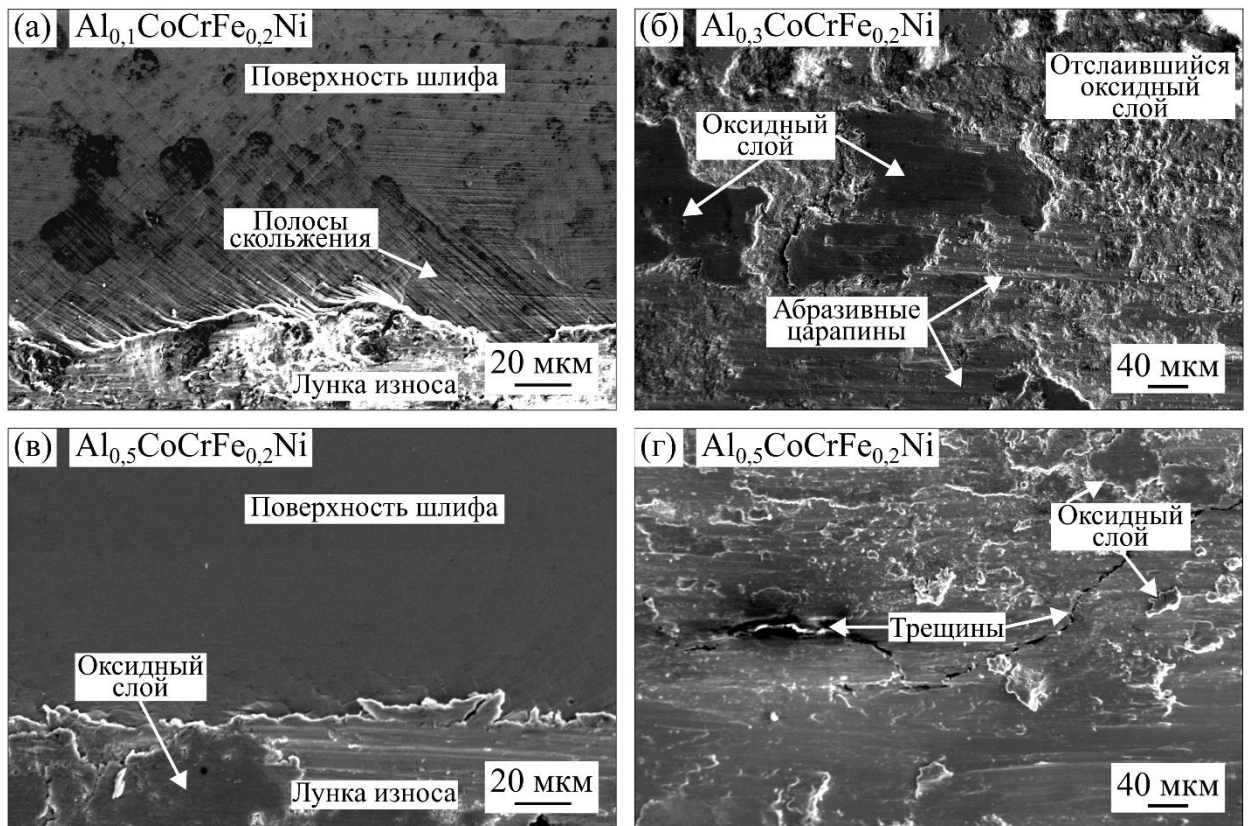


Рисунок 4.10 – Растровая электронная микроскопия поверхности износа

4.2.4 Оценка жаростойкости высокоэнтропийных сплавов системы $Al_xCoCrFe_{0,2}Ni$ ($x = 0,1; 0,3; 0,5$), полученных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковых смесей

Введение алюминия в состав исходной порошковой смеси является эффективным способом повышения сопротивления газовой коррозии за счет

образования в сплавах оксидной пленки Al_2O_3 . Оценку жаростойкости полученных в работе материалов проводили по методике, описанной в пункте 3.2.2. На рисунке 4.11 представлены результаты испытаний в виде графика зависимости прироста массы образцов от времени высокотемпературного воздействия.

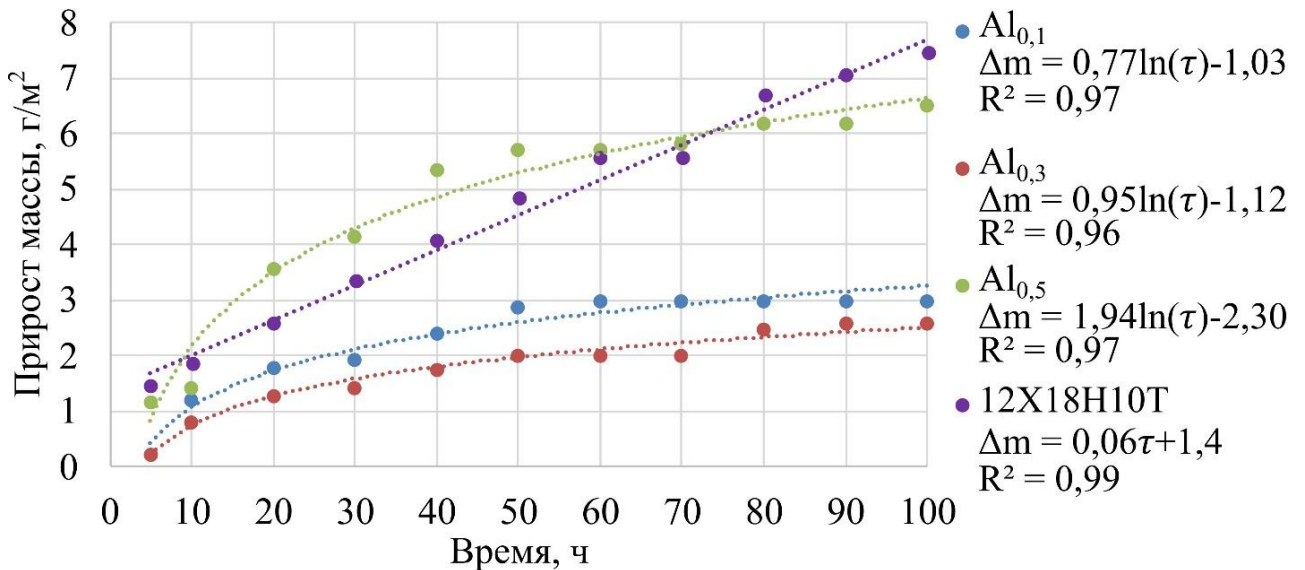


Рисунок 4.11 – Изменение массы образцов в ходе испытаний на стойкость к окислению при температуре 900 °C

Результатом изменения содержания алюминия в сплавах ($Al_{0,1} \rightarrow Al_{0,3}$) является снижение прироста массы с 3,0 г/м² до 2,6 г/м². Кинетика окисления указанных материалов в условиях высокотемпературного воздействия подчиняется логарифмическому закону. В отличие от указанных ВЭС интенсивность окисления образцов из стали 12X18H10T существенно выше (7,5 г/м²). Анализ проведенных исследований показал, что кинетика окисления высоколегированной хромоникелевой стали описывается линейной функцией. Это говорит о формировании в процессе нагрева нестабильной оксидной пленки, не обеспечивающей эффективную защиту от интенсивного окисления.

Повышение жаростойкости наплавленных композиционных покрытий связано с увеличением концентрации алюминия, который при взаимодействии

с кислородом атмосферы участвует в формировании сплошной пленки Al_2O_3 . Возникший в процессе высокотемпературных испытаний слой оксида Al_2O_3 характеризуется низкой диффузионной проницаемостью для кислорода и катионов металлов, что замедляет дальнейшее развитие окислительных реакций [149, 150]. В работе [151] было показано, что увеличение содержания алюминия в сплавах состава $Al_x(NiCoCrFe)_{100-x}$ где $x = 8, 10, 12, 15, 20$ и 30 ат. % приводит к повышению жаростойкости при $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ более чем в 3 раза.

С применением растровой электронной микроскопии было установлено, что возникшая на образце из сплава $Al_{0,1}$ пленка состоит из оксида хрома, в котором растворено 0,5 ат. % алюминия, а также 2–3 ат. % железа, кобальта и никеля (область 1 на рисунке 4.12, а, таблица 4.3). По мере увеличения концентрации алюминия (до составов $Al_{0,3}$ и $Al_{0,5}$) на поверхности заготовок формируются пленки на основе оксида алюминия (область 3 на рисунке 4.12, б, область 4 на рисунке 4.12, в) и оксида хрома (область 2 на рисунке 4.12, б, область 5 на рисунке 4.12, в). Оксиды, зафиксированные на поверхности образцов из сплавов $Al_{0,3}$ и $Al_{0,5}$, содержат также до нескольких атомных процентов железа, кобальта и никеля.

Согласно литературным данным, увеличение концентрации алюминия в композиции до $x = 0,5$ должно приводить к уменьшению прироста массы за счет образования более сплошного слоя оксида алюминия. Однако в представленной работе наблюдали значительное снижение стойкости материала к окислению. Прирост массы при испытании образцов из сплава $Al_{0,5}$ составил $6,5\text{ г/м}^2$. Зафиксированное экспериментально противоречие объясняется возникновением в процессе кристаллизации материала трещин (рисунок 4.12, г). Дефекты такого рода увеличивают удельную площадь поверхности и формируют пути для диффузии кислорода вглубь наплавленного слоя, инициируя более интенсивное окисление материала.

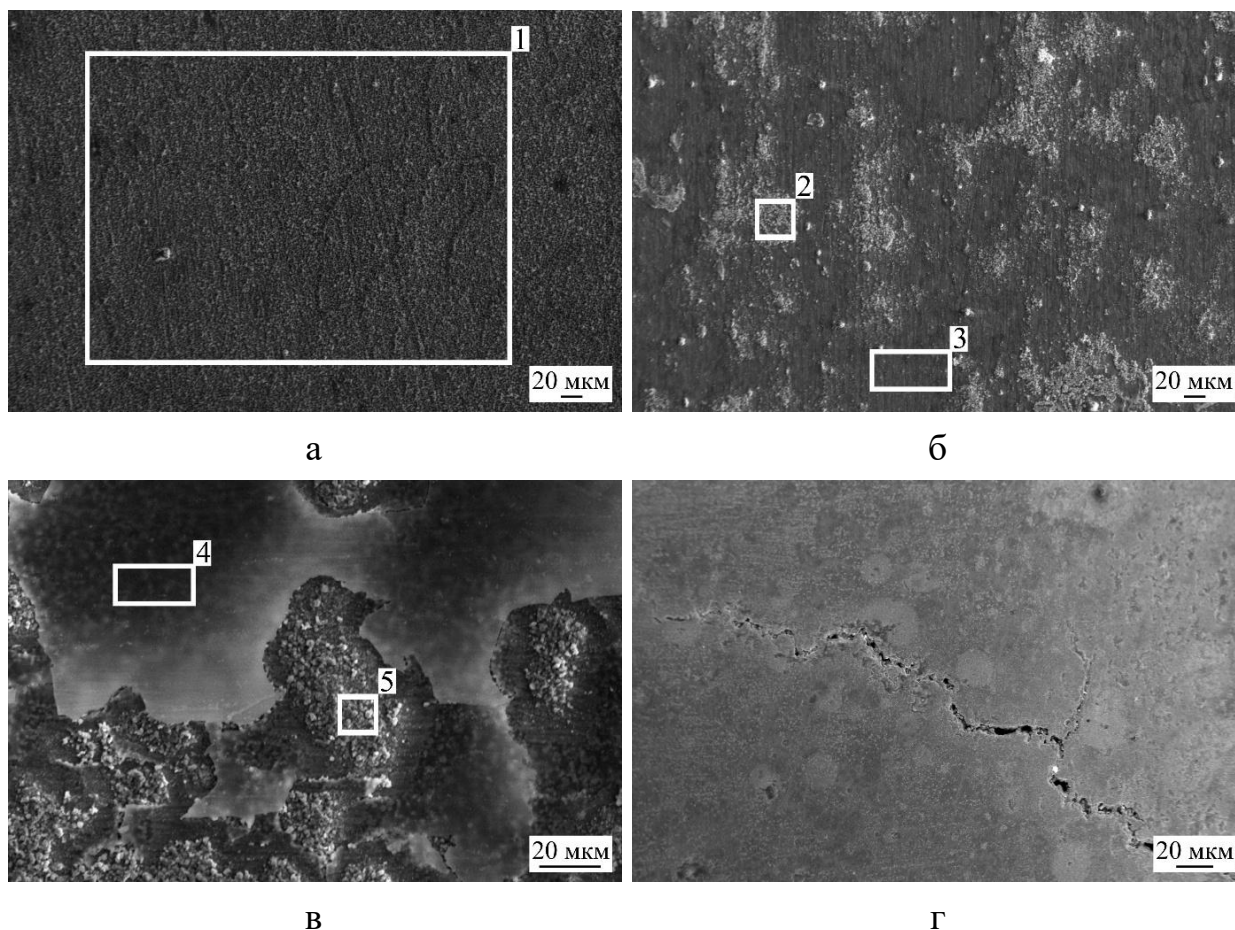


Рисунок 4.12 – Электронномикроскопические снимки оксидных пленок, возникших в процессе испытаний на жаростойкость.

а – сплав $Al_{0,1}$, б – $Al_{0,3}$, в, г – $Al_{0,5}$

Таблица 4.3 – Элементный состав областей, выделенных на рисунке 4.12

Область	Элемент, ат. %						Покрытие
	<i>O</i>	<i>Al</i>	<i>Cr</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	
1	64,2	0,5	26,7	2,8	2,9	2,9	$Al_{0,1}$
2	62,9	2,9	22,1	5,2	3,5	3,3	$Al_{0,3}$
3	55,6	17,9	9,7	7,4	4,7	4,7	
4	57,8	14,4	15,2	5,2	3,9	3,5	$Al_{0,5}$
5	63,1	0,7	24,4	4,7	3,7	3,3	

На основании проведенных исследований в качестве матричного материала для формирования композиционных покрытий был выбран высокоэнтропийный сплав состава $Al_{0,3}CoCrFe_{0,2}Ni$. Отмеченный материал характеризуется высоким значением микротвердости, отсутствием макродефектов, преимущественно однофазной структурой и высокой стойкостью к окислению в воздушной среде при температуре 900 °C.

4.3 Влияние карбидов ниобия и хрома на структуру и свойства композиционных покрытий на основе сплава $Al_{0,3}CoCrFe_{0,2}Ni$

Результаты исследований, представленные в главе 3, свидетельствуют о том, что увеличение концентрации упрочняющей фазы в матрице эквивалентного сплава $CoCrFeMnNi$ свыше 10 масс. % сопровождается выделением крупных карбидных кристаллов. При концентрации 50 масс. % Cr_3C_2 наблюдается растрескивание наплавленного покрытия, обусловленное высокими термическими напряжениями, возникающими при кристаллизации расплава, и резким различием коэффициентов термического линейного расширения матрицы и карбидной фазы. Введение в наплавочную смесь свыше 10 масс. % NbC сопровождается формированием конгломератов нерастворившихся частиц, нарушающих сплошность структуры и снижающих механические свойства покрытий. С целью устранения указанных дефектов и повышения эксплуатационных свойств диапазон концентраций карбидных добавок был сужен до 5 и 10 масс. %.

4.3.1 Сравнительный анализ микроструктуры и фазового состава наплавленных покрытий с различным типом упрочняющих частиц, введенных в наплавочную порошковую смесь

Рентгенофазовый анализ образцов свидетельствует о двухфазном строении наплавленных покрытий (рисунок 4.13). Сплавы, полученные при

обработке порошковых смесей с карбидом хрома Cr_3C_2 , характеризуются присутствием дифракционных максимумов, соответствующих ГЦК-матрице и карбиду типа Cr_7C_3 . Материалы, полученные из порошковых смесей с добавкой карбида ниобия NbC , также являются двухфазными. На дифракционных кривых зафиксированы рефлексы, соответствующие ГЦК-матрице и карбиду NbC . При увеличении содержания в исходной смеси порошков от 5 масс. % до 10 масс. % карбидной фазы интенсивность рефлексов NbC возрастает. Полученный результат объясняется формированием более крупных кристаллов и увеличением их объемной доли в структуре наплавленного покрытия.

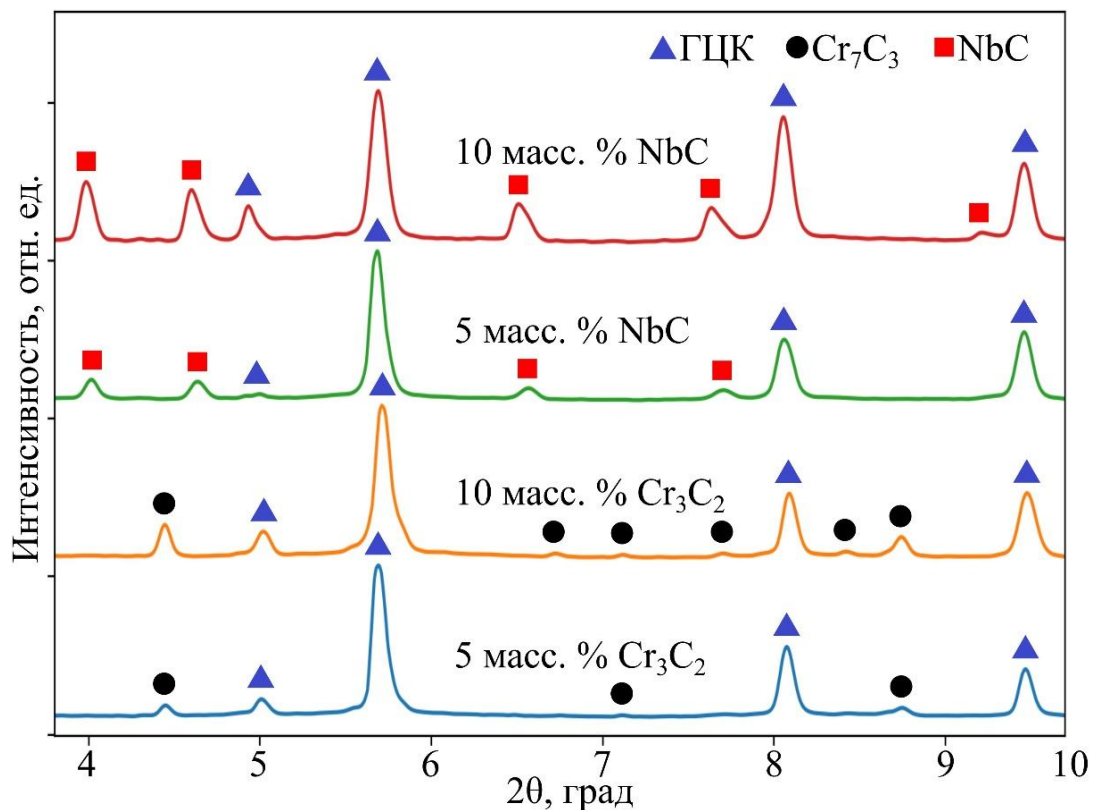


Рисунок 4.13 – Рентгенограммы поверхностных слоев, полученных электронно-лучевой наплавкой порошковых смесей с добавкой карбидов хрома и ниобия

Увеличение концентрации карбида хрома Cr_3C_2 в порошковой наплавочной смеси до 10 масс. % сопровождается существенным изменением

структуры материала, однако разрешающая способность светового микроскопа не позволяет выявить особенности тонкого строения (рисунок 4.14, б). В покрытии, полученном при наплавке смеси с 10 масс. % NbC , в большом количестве наблюдаются крупные (до 15 мкм) кристаллы карбидной фазы (рисунок 4.14, г). Толщина наплавленных таким образом композиционных слоев возрастает до 1,8 мм.

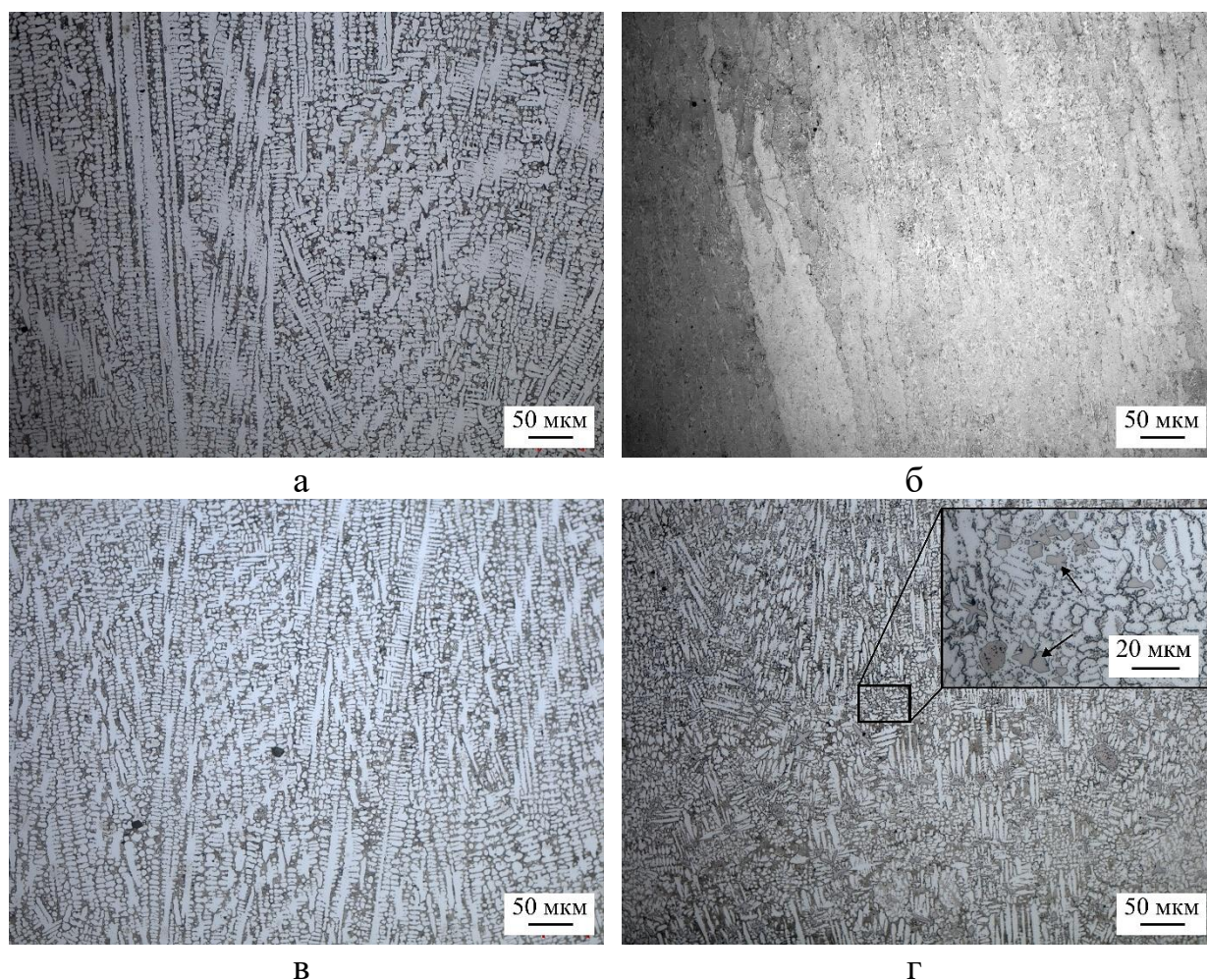


Рисунок 4.14 – Световая микроскопия сплавов системы $Al_{0,3}CoCrFe_{0,2}Ni$, сформированных при наплавке порошковых смесей, содержащих частицы упрочняющей фазы. а – 5 масс. % Cr_3C_2 ; б – 10 масс. % Cr_3C_2 ; в – 5 масс. % NbC ; г – 10 масс. % NbC (стрелками указаны нерастворившиеся карбидные частицы)

Проведенный с использованием растровой электронной микроскопии структурный анализ образцов, полученных при наплавке порошковой смеси с 5 масс. % Cr_3C_2 , свидетельствует о присутствии в междендритном пространстве микронных и субмикронных кристаллов карбида хрома (рисунок 4.15 а). Повышение концентрации упрочняющей добавки до 10 масс. % сопровождается более равномерным распределением частиц в матричном материале, а также выделением кристаллов субмикронного размера в сочетании с частицами длиной более 5 мкм (рисунок 4.15, б).

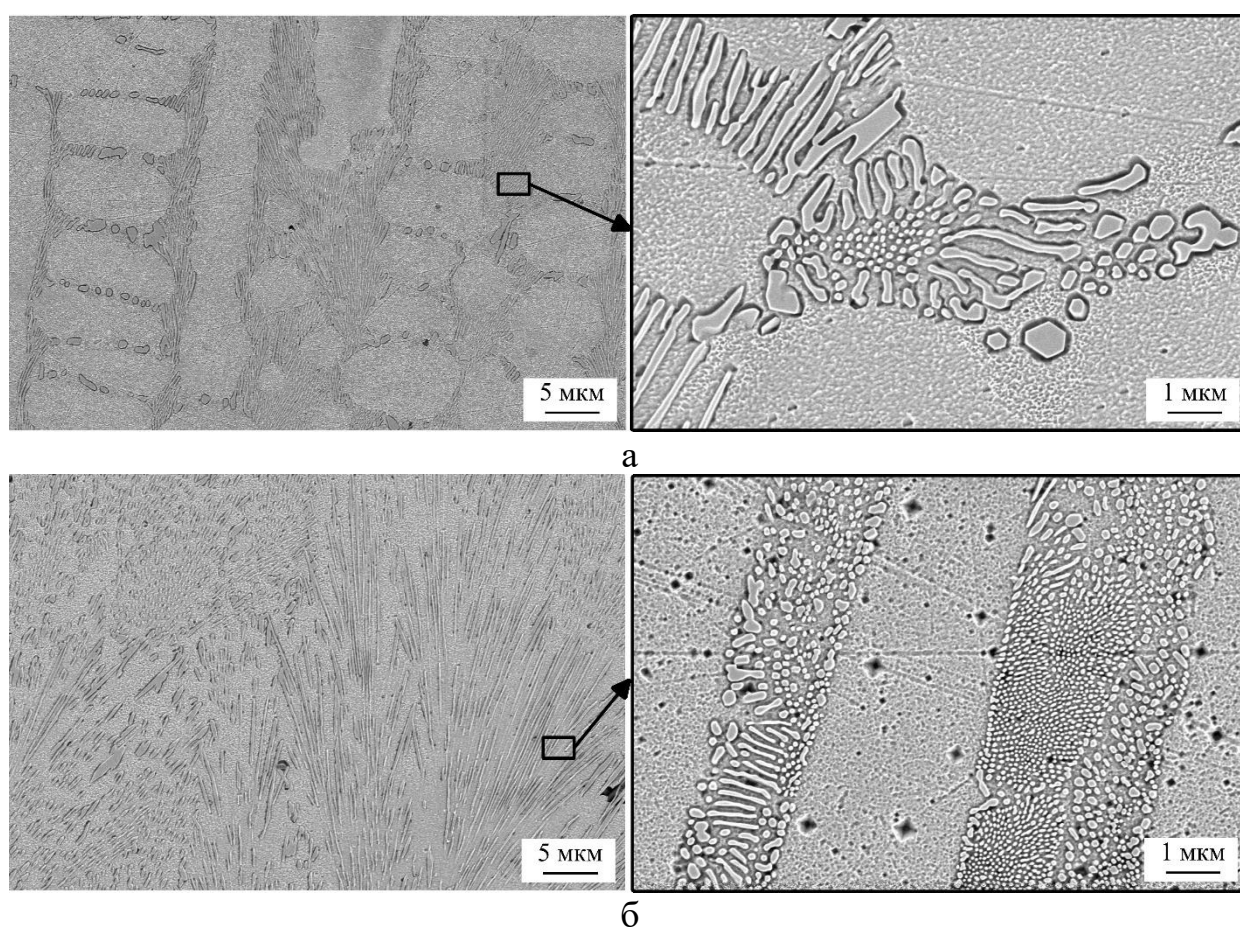


Рисунок 4.15 – Микроструктура покрытий, полученных при наплавке порошковой смеси с добавкой карбида Cr_3C_2 . а – 5 масс. % Cr_3C_2 ; б – 10 масс. % Cr_3C_2

Структура поверхностного слоя, сформированного при добавлении в порошковую смесь 5 масс. % частиц NbC , так же описывается дендритным

строением с распределенной в междендритном пространстве карбидной фазой (рисунок 4.16 а). Повышение концентрации карбида NbC до 10 масс. % сопровождается более равномерным распределением упрочняющих частиц в зернах ГЦК-матрицы. В структуре наплавленных слоев присутствуют крупные нерастворившиеся частицы исходного карбида (рисунок 4.16, б).

Изменение характера распределения кристаллов карбидов в объеме наплавленных слоев при повышении их концентрации в исходной порошковой смеси обусловлено переходом от доэвтектического строения до эвтектического или заэвтектического.

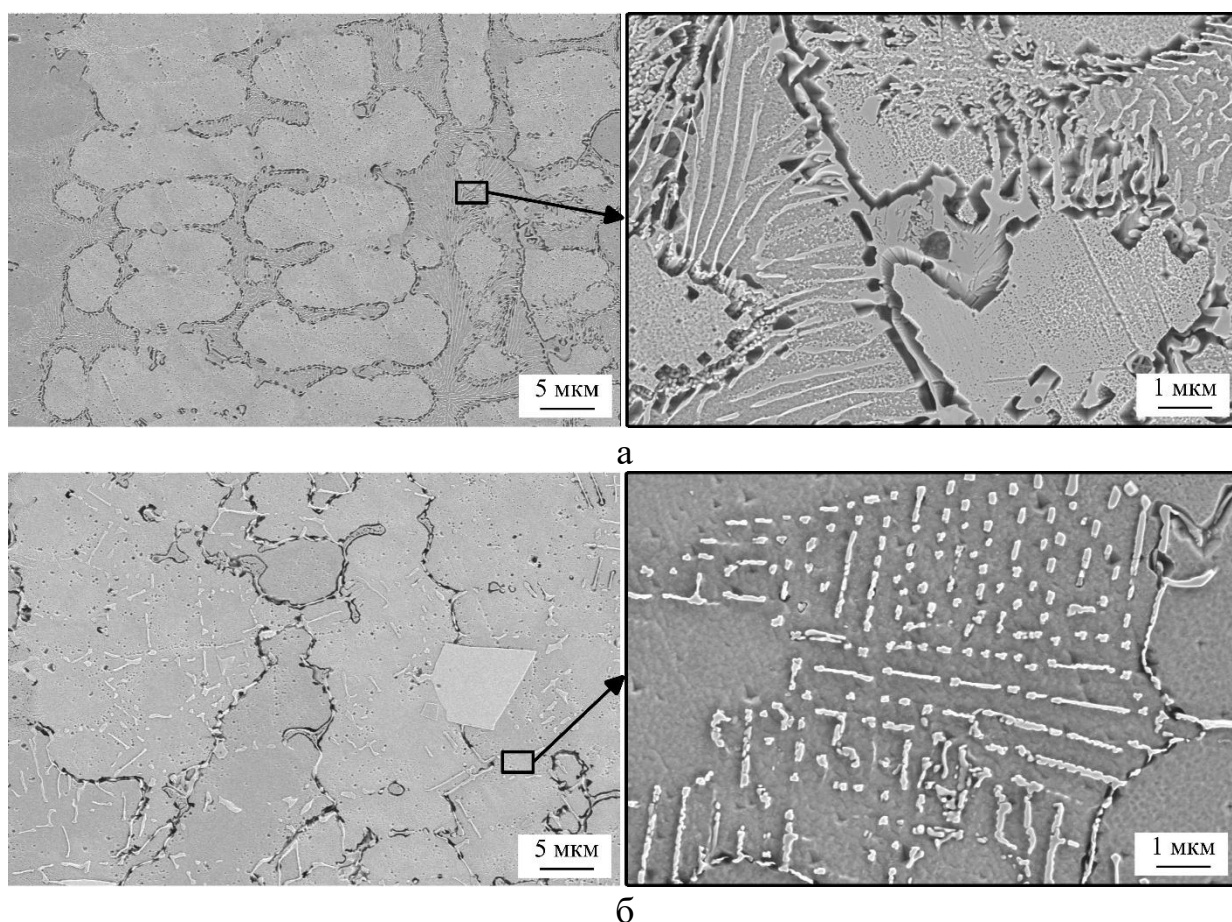


Рисунок 4.16 – Микроструктура сплавов, полученных при наплавке порошковой смеси с добавкой карбида NbC . а – 5 масс. % NbC ; б – 10 масс. % NbC

С целью определения элементного состава наплавленных покрытий был выполнен микрорентгеноспектральный энергодисперсионный анализ. Результаты проведенных исследований представлены в таблице 4.4. Полученные экспериментально данные свидетельствуют о формировании сплава с $\approx 8,4$ ат. % алюминия и пониженным по сравнению с эквивалентным составом содержанием железа ($\approx 5,5$ ат. %). Энтропия смешения матричных элементов находится в диапазоне от $1,41R$ до $1,44R$.

Таблица 4.4 – Результаты энергодисперсионного анализа наплавленных электронным лучом материалов

Добавка		Элемент, ат. %						ΔS^{mix}	Полученный состав
		<i>Al</i>	<i>Cr</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Nb</i>		
<i>Cr₃C₂</i>	5 масс. %	8,5	32,7	5,6	26,7	26,6	-	1,4R	<i>Al_{0,3}CoCr_{1,2}Fe_{0,2}Ni</i>
	10 масс. %	8,4	35,5	5,3	25,6	25,3	-	1,4R	<i>Al_{0,3}CoCr_{1,4}Fe_{0,2}Ni</i>
<i>NbC</i>	5 масс. %	8,7	29,3	4,3	27,5	27,1	3,3	1,4R	<i>Al_{0,3}CoCrFe_{0,2}NiNb_{0,1}</i>
	10 масс. %	7,8	27,4	6,7	25,5	25,3	7,3	1,4R	<i>Al_{0,3}CoCrFe_{0,2}NiNb_{0,3}</i>

Структурные исследования поверхностно упрочненных сплавов показали (рисунок 4.17, а), что в поперечном сечении кристаллы карбида хрома являются равноосными (размером $\approx 100\text{--}200$ нм). По данным дифракционного анализа (рисунок 4.17, б) возникшие в сплаве частицы соответствуют карбиду *Cr₇C₃* с орторомбической кристаллической решеткой (пространственная группа *Pnma*). В системах на основе хрома данная фаза является термодинамически стабильной при высоких температурах. Смещение равновесия в сторону фазы *Cr₇C₃*, обогащенной хромом, происходит за счет атомов *Cr*, присутствующих в составе высокоэнтропийного сплава.

В покрытиях, наплавленных из порошковых смесей, содержащих 5–10 масс. % карбида, частицы *NbC* не только сохраняются в исходном состоянии, что было обнаружено при анализе структуры материалов с применением РЭМ, но также выделяются в виде мелкодисперсной фазы в

диапазоне размеров от 4 нм до 250 нм (рисунок 4.17, в, г). Дифракционные исследования (рисунок 4.17, г) подтвердили, что присутствующие в сплаве частицы характеризуются примитивной кубической решеткой (пространственная группа $Pm-3m$), соответствующей карбидам ниобия.

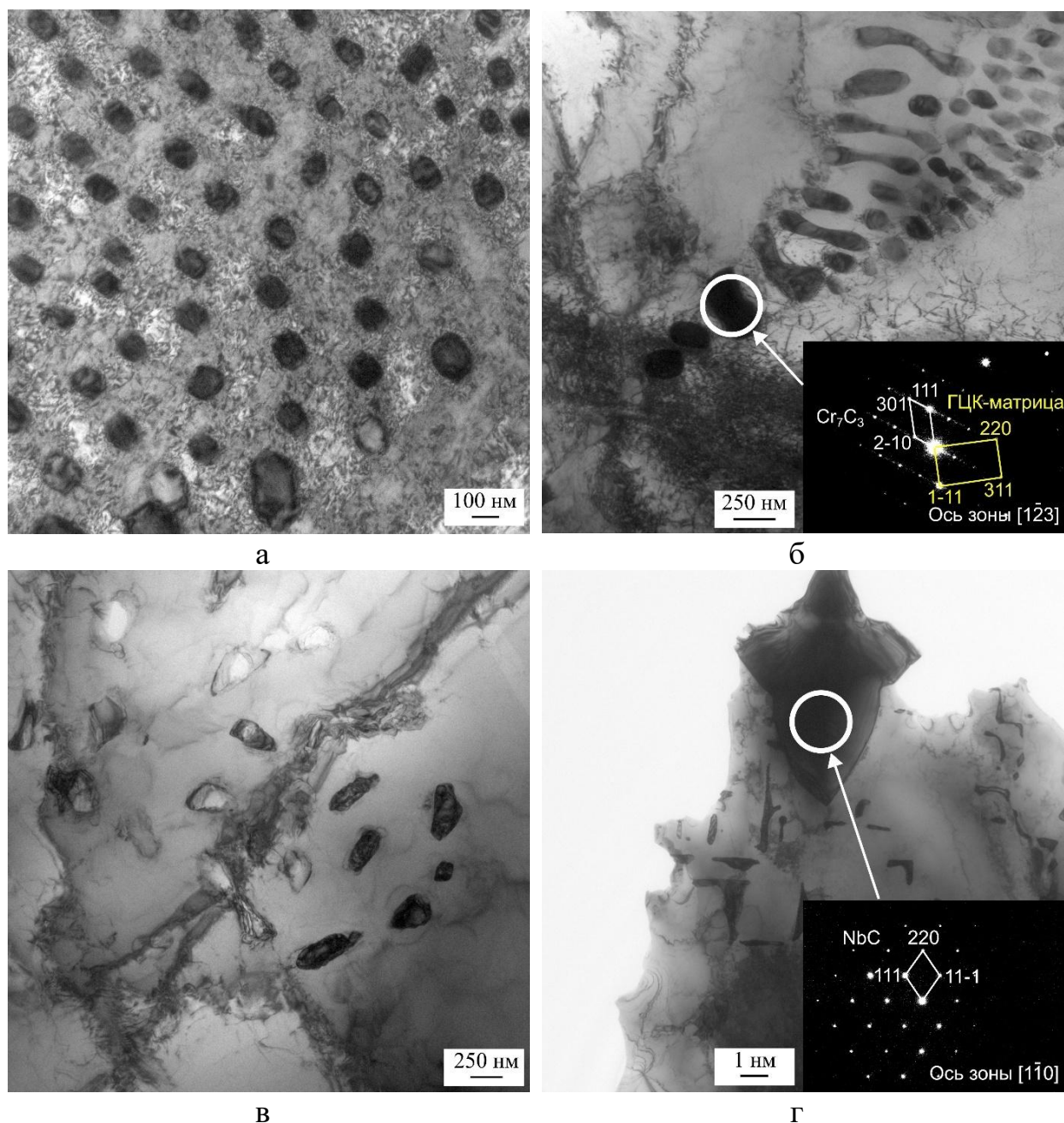


Рисунок 4.17 – Снимки композиционных материалов, зафиксированные методом просвечивающей электронной микроскопии и соответствующие им электронограммы. а, б – покрытие, полученное при добавлении в исходную порошковую смесь частиц Cr_3C_2 ; в, г – с добавлением частиц карбида NbC

4.3.2 Сравнительный анализ текстуры в образцах $Al_{0,3}CoCrFe_{0,2}Ni$ с добавкой различного типа карбидных частиц

Для установления роли карбидных частиц в формировании кристаллографической текстуры, выполнен анализ полученных в работе сплавов с использованием метода дифракции обратно рассеянных электронов (рисунок 4.18).

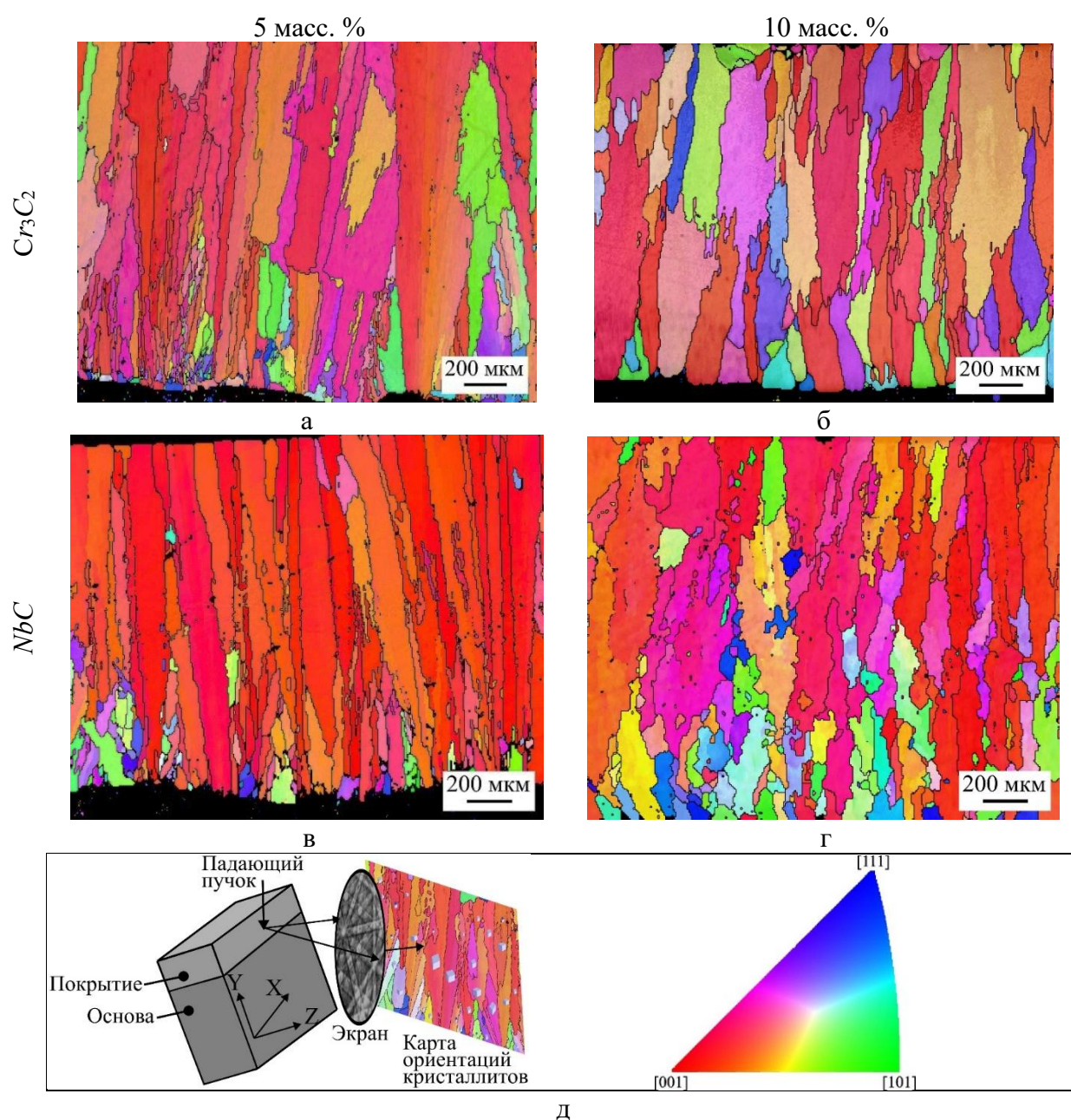


Рисунок 4.18 – Ориентация зерен в поперечном сечении наплавленных слоев.

$Al_xCoCrFe_{0,2}Ni$ с добавкой карбидов хрома (а, б) и ниобия (в, г); д – схема съемки и цветовая кодировка

Покрытие, полученное в процессе наплавки порошковой смеси с добавкой 5 масс. % частиц Cr_3C_2 , характеризуется преимущественной ориентацией кристаллитов в направлении $[001]$. Данное направление ориентировано перпендикулярно плоскости наплавленного покрытия. Размер зерен варьируется в широких пределах: длина находится в диапазоне 200 мкм–1,8 мм, ширина – 5–200 мкм (рисунок 4.18, а). Среднее отношение длины зерна к ширине (l/t) составляет 5,2. Увеличение содержания частиц Cr_3C_2 до 10 масс. % способствовало снижению ширины зерен до ≈ 150 мкм и устранению зерен, вытянутых на всю толщину наплавленного слоя. При этом среднее соотношение параметра l/t снизилось до 4,1 (рисунок 4.18, б).

Для покрытий, полученных из порошковой смеси, содержащей 5 масс. % карбида NbC , также характерна кристаллографическая текстура в направлении $[001]$. В структуре наплавленного материала содержатся узкие зерна длиной 1–1,4 мм с соотношением $l/t = 5,9$, вытянутые на всю толщину слоя (рисунок 4.18, в). При введении в исходную порошковую смесь 10 масс. % NbC длина зерен уменьшается, что выражается в снижении параметра l/t до 3,1 (рисунок 4.18, г).

Анализ карт ориентировки зерен свидетельствует о том, что при введении в порошковую смесь карбидных частиц происходит ослабление кристаллографической текстуры (рисунок 4.19).

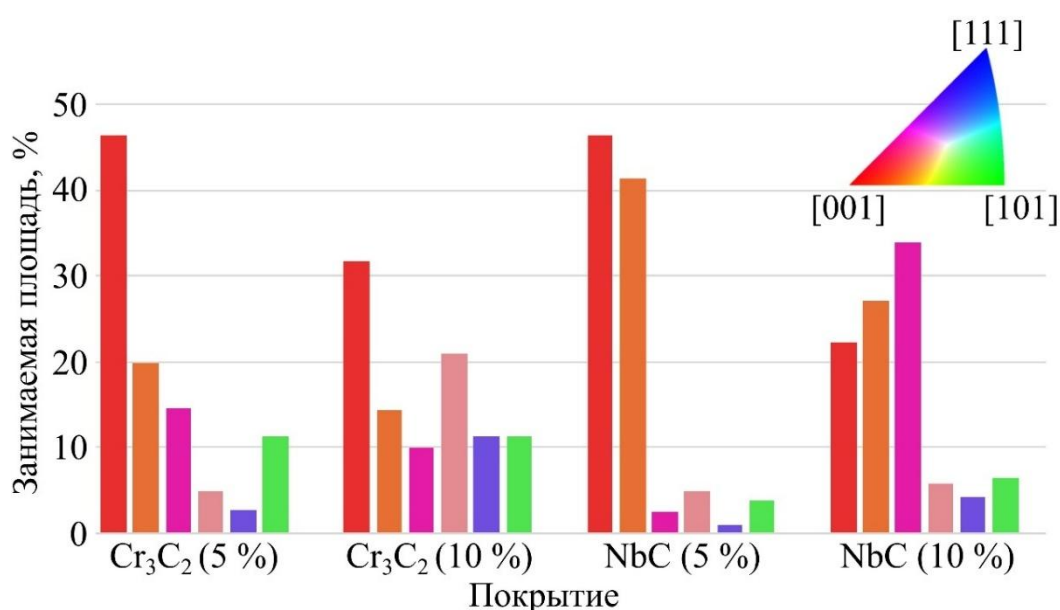


Рисунок 4.19 – Количественное соотношение ориентировок зерен, представленных на *EBSD*-картах

Доля зерен с преимущественной ориентацией в направлении $[001]$ снижается с 45 % до 23–32 %. При этом наблюдается более равномерное распределение кристаллографических направлений.

Анализ зафиксированных в работе прямых полюсных фигур (ППФ) позволяет характеризовать кристаллографическую текстуру наплавленных слоев как аксиальную $\langle 100 \rangle$, о чем можно судить по концентрации наибольшей интенсивности на полюсах (100) (рисунок 4.20).

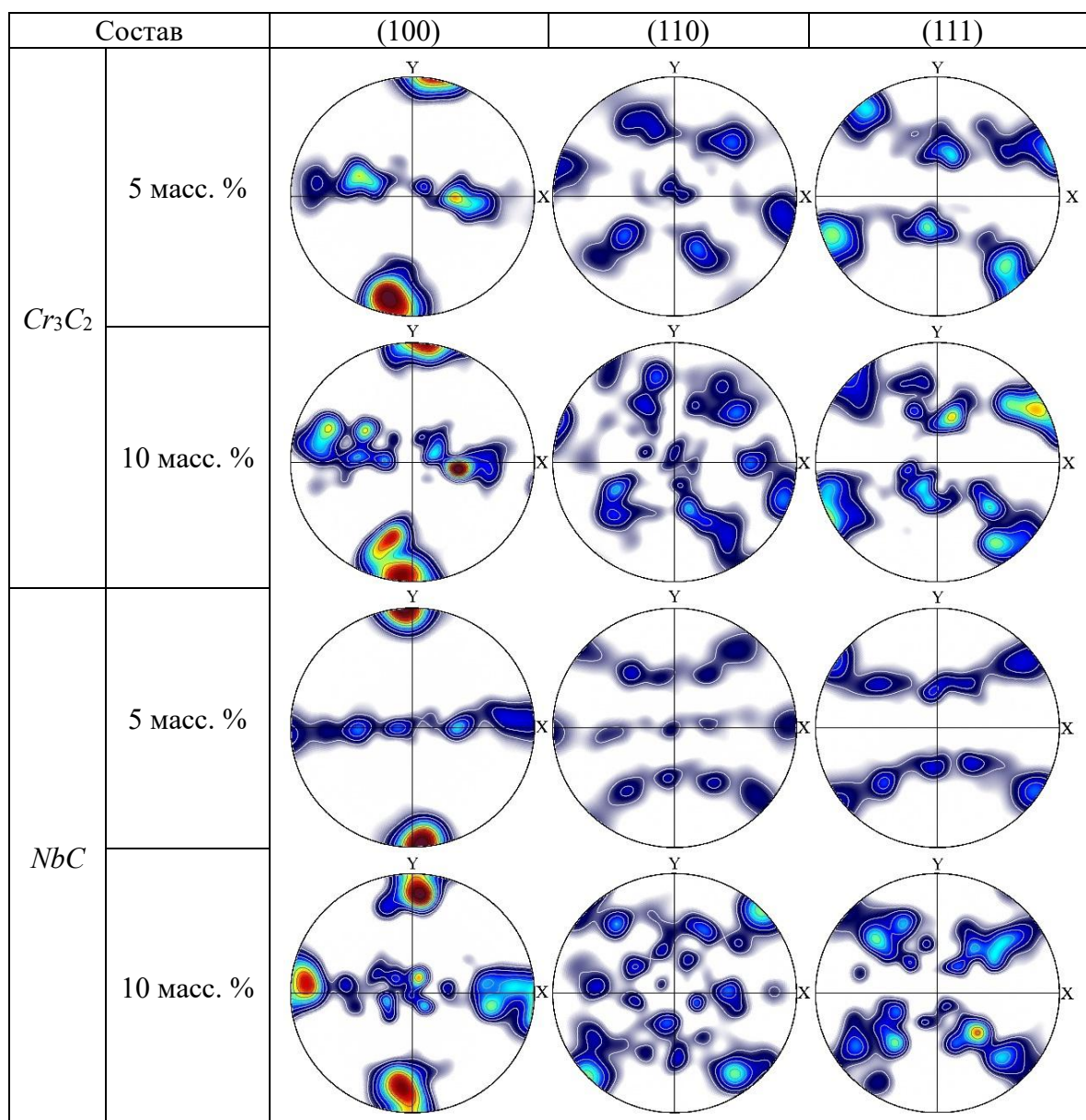


Рисунок 4.20 – Прямые полюсные фигуры, полученные методом *EBSD*, для покрытий с различным типом и концентрацией карбидных частиц в порошковой смеси

Изменения отношения l/t и доли характера ориентировок зерен связаны с влиянием карбидных фаз на процесс кристаллизации. Растворение упрочняющих частиц в расплаве с последующим выделением тугоплавких карбидов, выполняющих функцию центров кристаллизации, затрудняет преимущественный рост зерен определенной ориентации и способствует формированию более изотропной структуры.

4.3.3 Сравнительный анализ механических свойств наплавленных материалов с различным типом упрочняющих частиц в исходной порошковой смеси

Введение карбидных частиц в высокоэнтروпийный сплав $Al_{0,3}CoCrFe_{0,2}Ni$ привело к выделению упрочняющих частиц микронного и субмикронного размеров. Предполагалось, что возникшая таким образом гетерофазная структура обеспечит повышение микротвердости и улучшение триботехнических свойств. Результаты измерения микротвердости в поперечном сечении композиционных покрытий, наплавленных электронным лучом, представлены на рисунке 4.21.

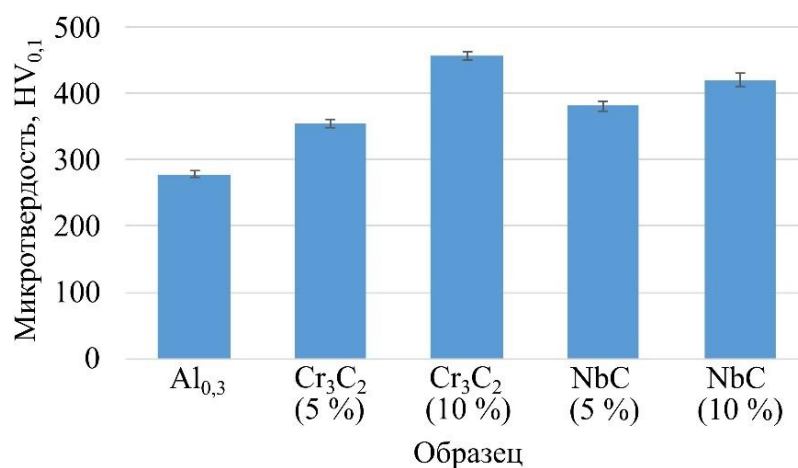


Рисунок 4.21 – Результаты измерения микротвердости наплавленных покрытий

Введение 5 масс. % карбида Cr_3C_2 приводит к увеличению микротвердости полученных наплавкой материалов с $280 \pm 5 HV_{0,1}$ (исходное

состояние) до $355 \pm 5 \text{ HV}_{0,1}$. Дальнейшее увеличение концентрации карбида хрома до 10 масс. % усиливает этот эффект, обеспечивая рост значений микротвердости до $455 \pm 5 \text{ HV}_{0,1}$, что на 64 % превышает значение, соответствующее неупрочненному сплаву состава $Al_{0,3}CoCrFe_{0,2}Ni$.

Присутствие в поверхностных слоях карбида ниобия также сопровождается повышением твердости материалов. Результатом введения в наплавочную смесь 5 масс. % NbC является повышение микротвердости поверхностного слоя до $380 \pm 10 \text{ HV}_{0,1}$. Одно из объяснений упрочняющего эффекта, более выраженного по сравнению с карбидом Cr_3C_2 , связано с различием свойств карбидных фаз. Микротвердость карбида ниобия ($\approx 2400 \text{ HV}$) существенно выше чем карбида хрома ($\approx 1800 \text{ HV}$) [152]. Дальнейшее увеличение содержания NbC до 10 масс. % в наплавочной смеси сопровождается незначительным ростом микротвердости (до $420 \pm 10 \text{ HV}_{0,1}$). Полученный результат может быть связан с характером распределения упрочняющих частиц в структуре наплавленного слоя.

Важная особенность триботехнических испытаний, проведенных по схеме «шар - плоскость», заключается в том, что, несмотря на повышение твердости, износостойкость материалов на основе сплава $Al_{0,3}CoCrFe_{0,2}Ni$ при введении в наплавляемую смесь порошков карбидов снижается (рисунок 4.22).

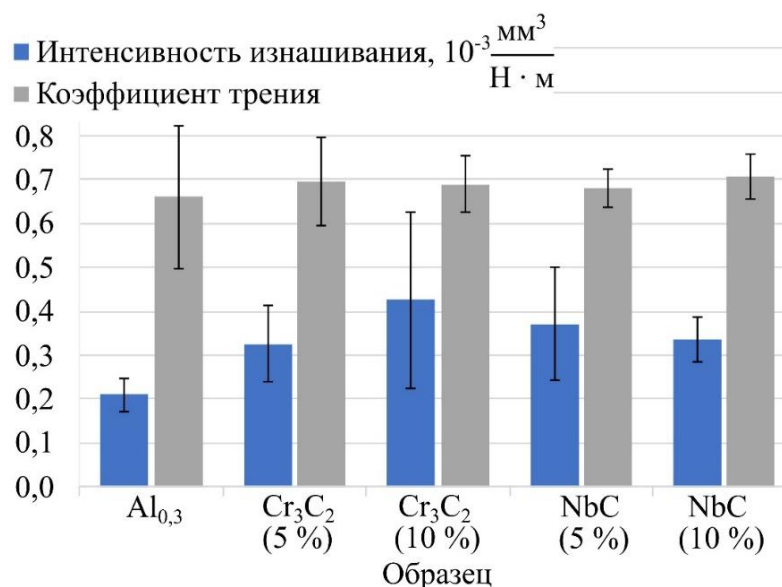


Рисунок 4.22 – Результаты испытаний наплавленных покрытий на износостойкость по схеме «шар-плоскость»

Наиболее заметное снижение износостойкости зафиксировано в процессе триботехнических испытаний композиционного покрытия, сформированного при наплавке порошковой смеси с 10 масс. % Cr_3C_2 . Интенсивность изнашивания материала, упрочненного карбидом ниобия, возрастает в 2 раза по сравнению с неупрочненным высокоэнтропийным сплавом (с $0,21 \cdot 10^{-3} \frac{мм^3}{Н \cdot м}$ до $0,42 \cdot 10^{-3} \frac{мм^3}{Н \cdot м}$). Полученные экспериментально данные свидетельствуют о нестабильности триботехнических свойств сплавов.

Аналогичные выводы могут быть сделаны и относительно сплавов, в структуре которых присутствуют частицы карбида ниобия. Максимальное значение интенсивности изнашивания ($0,37 \cdot 10^{-3} \frac{мм^3}{Н \cdot м}$) зафиксировано при испытании сплава, полученного из порошковой смеси с 5 масс. % NbC . При увеличении концентрации карбида ниобия до 10 масс. % полученные данные статистически не различаются. Коэффициент трения всех наплавленных материалов находится в узком диапазоне значений (0,68–0,71), что практически соответствует сплаву $Al_{0,3}$ (0,66). Полученные результаты объясняются особенностями проявления механизма абразивного изнашивания. Для сплавов, содержащих хрупкие карбидные частицы, характерно разрушение поверхности с образованием глубоких царапин в лунке износа и следов вырывания материала (рисунок 4.23).

В условиях трения скольжения по схеме «шар - плоскость» уровень износостойкости в значительной степени определяется процессами адгезии и схватывания материалов. В то же время, на характеристиках износостойкости в условиях трения об абразивные частицы благоприятно отражается повышение твердости материалов. В данной работе для оценки триботехнических свойств были проведены испытания в условиях воздействия закрепленных абразивных частиц (рисунок 4.24).

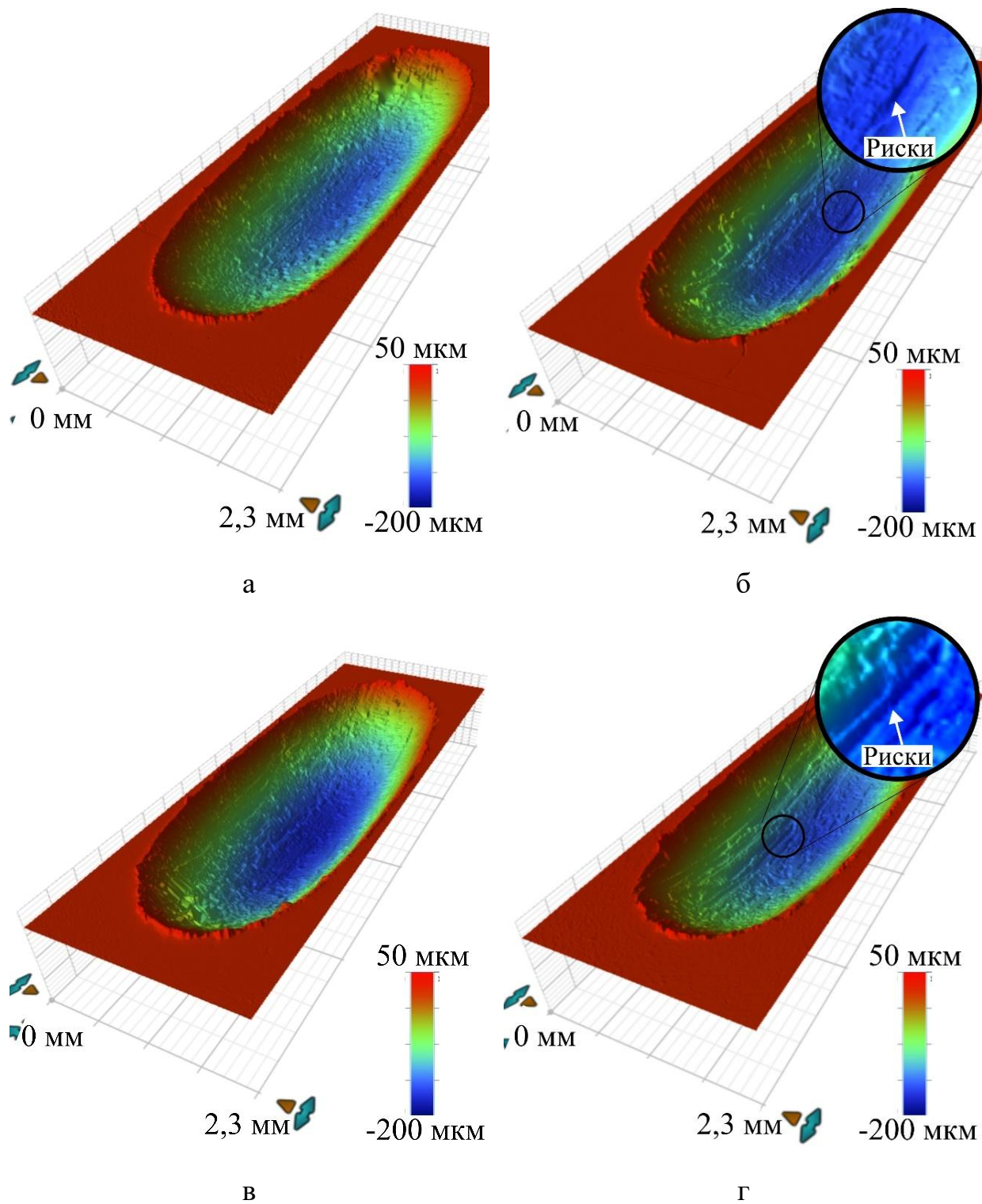


Рисунок 4.23 – Топографические исследования лунок износа на образцах с различным содержанием упрочняющих частиц. а – 5 масс. % Cr_3C_2 ; б – 10 масс. % Cr_3C_2 ; в – 5 масс. % NbC ; г – 10 масс. % NbC

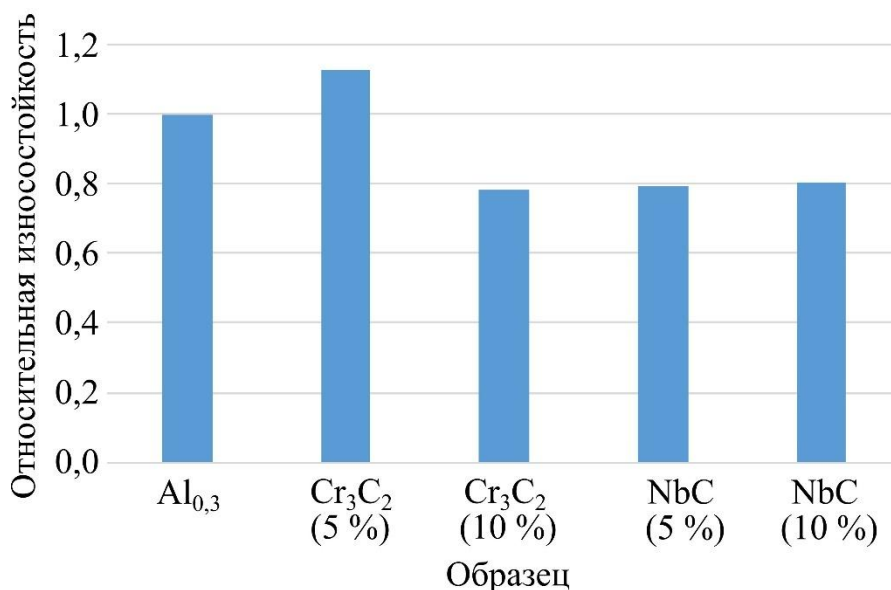


Рисунок 4.24 – Результаты испытаний на износостойкость покрытий с различным типом и количеством упрочняющих частиц по схеме трения о закрепленные абразивные частицы

В качестве эталона использовали сплав состава $Al_{0,3}CoCrFe_{0,2}Ni$ без частиц карбидов, значение износостойкости которого было принято за единицу. Результатом введения в порошковую смесь 5 масс. % Cr_3C_2 является повышение износостойкости на 12,6 %, что согласуется с ростом микротвердости покрытия и свидетельствует об эффективном упрочнении матрицы дисперсными карбидами Cr_7C_3 . В то же время дальнейшее увеличение концентрации Cr_3C_2 в порошковой смеси до 10 масс. % приводит к снижению износостойкости на 22 % по сравнению с эталоном, несмотря на рост твердости материала. Полученный результат может быть связан со сменой механизма изнашивания. В сплаве с большей долей карбида хрома крупные кристаллы выступают в качестве концентраторов напряжений и подвергаются выкрашиванию под действием абразивных частиц.

Введение в наплавочные смеси карбида ниобия NbC к росту износостойкости при исследованных концентрациях не приводит. Стойкость поверхностных слоев, полученных при наплавке порошковых смесей с 5 и 10 масс. % NbC , снижается на ≈ 20 %. Причина такого поведения может быть

связана с более слабой адгезионной связью кристаллов карбида ниобия с матричным материалом $Al_{0,3}CoCrFe_{0,2}Ni$ по сравнению с карбидами хрома, объясняющей их выкрашивание и образование грубых дефектов на поверхности трения. Полученные результаты согласуются с данными металлографического анализа, свидетельствующего о наличии в сплавах крупных конгломератов частиц карбида ниобия.

4.3.4 Влияние карбидных частиц на жаростойкость сплавов на основе системы $Al_{0,3}CoCrFe_{0,2}Ni$

Анализ результатов испытаний на стойкость к окислению в течение 100 часов при температуре 900 °С позволил выявить влияние карбидных частиц на жаростойкость исследуемых материалов (рисунок 4.25). Наибольший прирост массы (2,59 г/м²) был зафиксирован при испытании образцов исходного состава $Al_{0,3}$ (без упрочняющих частиц). Сплавы, сформированные при наплавке порошковых смесей с добавками 5 масс. % Cr_3C_2 и 5 масс. % NbC , характеризуются более высокими уровнями жаростойкости. Прирост массы образцов после 100 часов нагрева в высокотемпературном состоянии составил 1,45 г/м² и 1,79 г/м² соответственно.

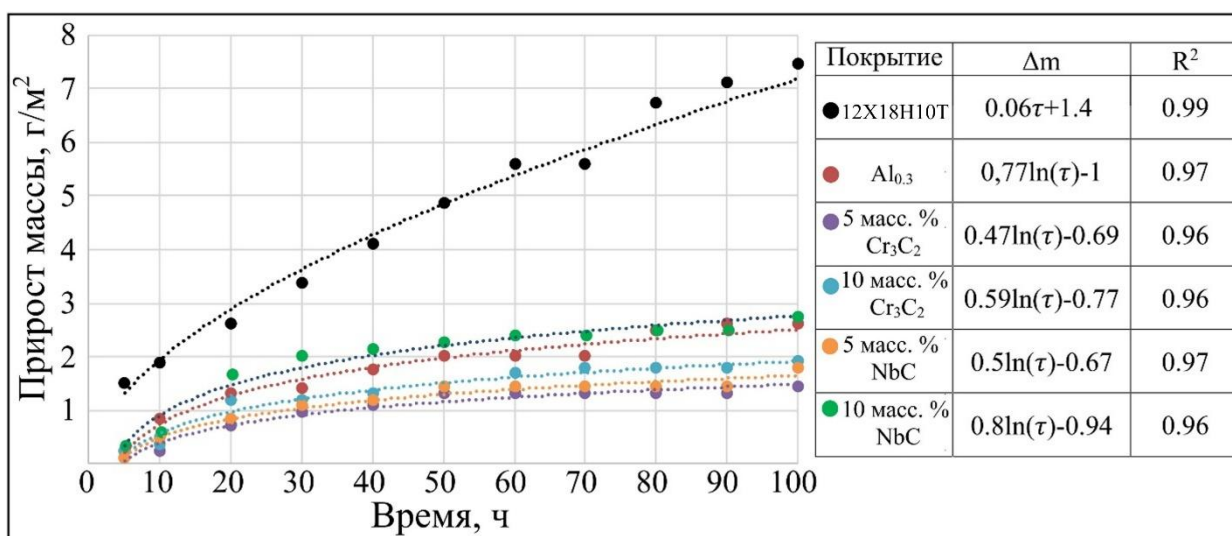


Рисунок 4.25 – Кинетика окисления наплавленных покрытий с различным типом добавки карбидных частиц

Кинетика окисления образцов с карбидным упрочнением описывается логарифмическим законом. Коэффициенты скорости окисления равны 0,47 для образцов из сплава с карбидом хрома и 0,51 для сплава с карбидом ниобия. Оксидные пленки, возникшие в процессе высокотемпературного нагрева, являются сплошными (рисунок 4.26, а, в) и преимущественно состоят из оксида алюминия (таблица 4.5).

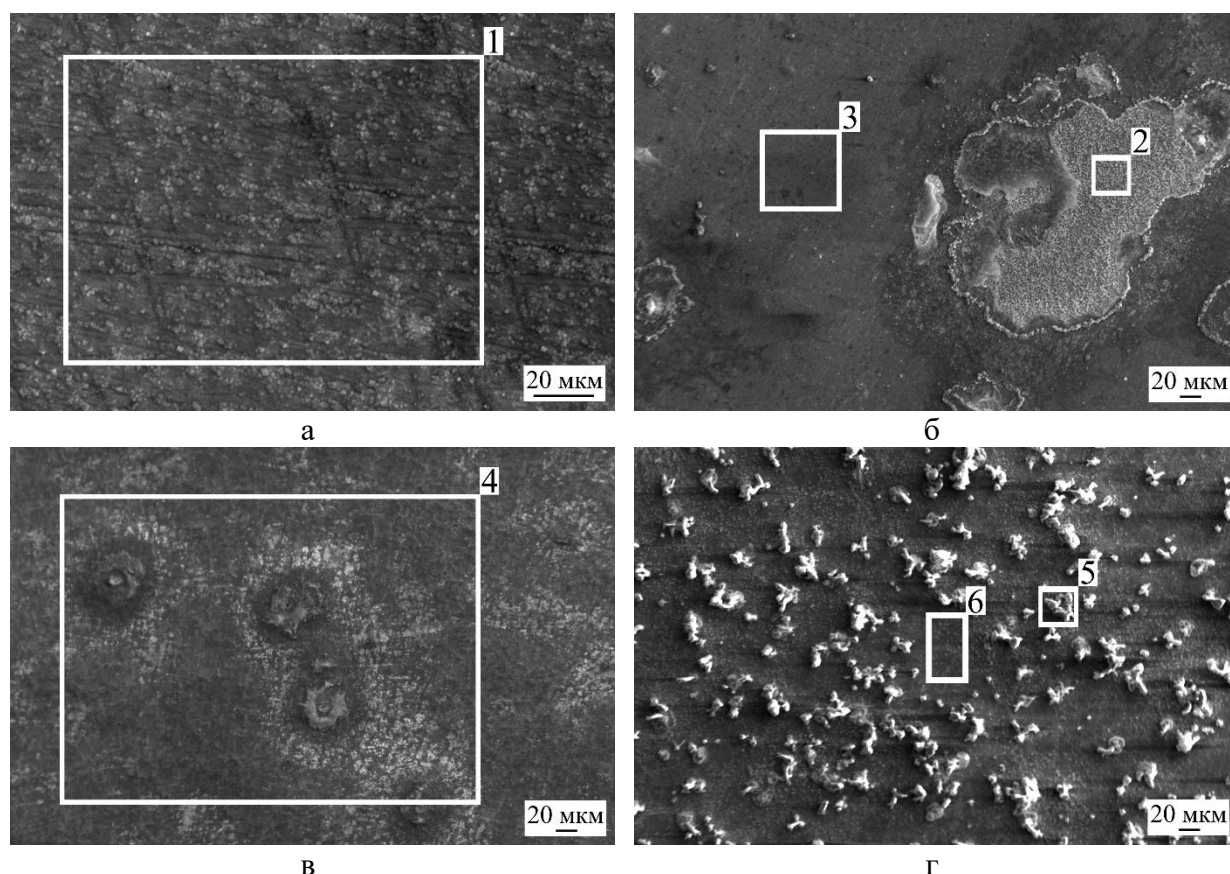


Рисунок 4.26 – Растровая электронная микроскопия поверхности образцов после испытаний на жаростойкость. а – 5 масс. % Cr_3C_2 ; б – 10 масс. % Cr_3C_2 ; в – 5 масс. % NbC ; г – 10 масс. % NbC

Таблица 4.5 – Элементный состав зон, выделенных на рисунке 4.25

Зона	Элемент, ат. %						
	<i>O</i>	<i>Al</i>	<i>Cr</i>	<i>Fe</i>	<i>Co</i>	<i>Ni</i>	<i>Nb</i>
1	55,9	20,4	11,5	3,0	4,9	4,3	
2	64,4		29,8	1,52	2,4	1,9	
3	53,2	18,8	14,6	4,2	4,8	4,4	
4	57,0	23,5	7,2	2,67	4,5	3,9	1,2
5	67,6	3,0	12,1	2,84	3,4	2,4	8,6
6	53,4	23,1	7,7	3,77	5,7	5,1	1,4

Увеличение в порошковой смеси содержания карбида Cr_3C_2 с 5 масс. % до 10 масс. % к повышению жаростойкости ВЭС, полученного методом электронно-лучевой наплавки порошковой смеси, не приводит. При повышении доли карбидных частиц до 10 масс. % уровень жаростойкости наплавленного материала снижается, но тем не менее остается на более высоком уровне по сравнению со сплавом $Al_{0,3}$ (без упрочняющих частиц).

Введение в исходную порошковую смесь 10 масс. % частиц NbC привело к увеличению массы образцов в процессе испытаний на $2,75 \text{ г/м}^2$. В данном случае снижение жаростойкости объясняется нарушением сплошности защитного оксидного слоя. Расположенные на поверхности покрытия крупные кристаллы NbC служат центрами избирательного окисления, способствующими формированию хрупких оксидных соединений на основе ниобия (рисунок 4.26, г), характеризующихся низкой стойкостью к окислению [153]. Кинетика процесса окисления материалов в данном случае также описывается логарифмической функцией, коэффициент скорости окисления составляет 0,8.

Выводы по главе 4

Анализ результатов исследования влияния матричного высокоэнтропийного сплава $Al_xCoCrFe_{0,2}Ni$ и карбидной фазы на структуру и свойства материалов, полученных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки, позволил сделать ряд выводов.

1. Содержание алюминия в сплаве $Al_xCoCrFe_{0,2}Ni$ оказывает существенное влияние на фазовый состав и механические свойства наплавленных электронным лучом материалов. При значении $x = 0,3$ полученные покрытия характеризуется оптимальным сочетанием показателей твердости ($280 \pm 5 \text{ HV}_{0,1}$), износостойкости и стойкости к высокотемпературному окислению. Увеличение содержания алюминия (до $x = 0,5$) сопровождается образованием ОЦК-фазы, ростом твердости

($310 \pm 5 HV_{0,1}$) и интенсивности изнашивания (до $0,24 \cdot 10^{-3} \frac{\text{мм}^3}{\text{Н} \cdot \text{м}}$), связанным с повышением энергии дефектов упаковки и невозможностью реализации *TWIP*-эффекта.

2. Введение в наплавочные смеси карбида хрома Cr_3C_2 или ниобия NbC приводит к формированию в сплавах дисперсных упрочняющих частиц Cr_7C_3 и NbC . В присутствии дисперсных включений второй фазы, распределенных в матрице высокоэнтропийного сплава, измельчается зеренная структура и проявляется механизм дисперсионного упрочнения материалов. Наибольший эффект упрочнения ($455 \pm 5 HV_{0,1}$) характерен для сплава, сформированного при вневакуумной электронно-лучевой наплавке порошковой смеси, содержащей 10 масс. % Cr_3C_2 . Введение в наплавочную смесь 10 масс. % порошка NbC сопровождается меньшим приростом твердости (до $420 \pm 10 HV_{0,1}$).

3. Несмотря на повышение твердости, все упрочненные карбидами сплавы демонстрируют снижение износостойкости в условиях сухого трения скольжения по схеме «шар - плоскость». При введении в наплавочную смесь 10 масс. % Cr_3C_2 коэффициент трения композиционных покрытий остается стабильным (0,68–0,71), а интенсивность изнашивания сплава возрастает в 2 раза. Максимальный уровень износостойкости при испытаниях по схеме трения о закрепленные частицы абразива обеспечивает сплав, полученный при электронно-лучевой наплавке порошковой смеси с добавкой 5 масс. % карбида Cr_3C_2 .

4. Введение карбидной фазы является фактором, повышающим жаростойкость высокоэнтропийных сплавов при длительной высокотемпературной обработке в воздушной атмосфере. Максимальный уровень жаростойкости зафиксирован на образцах, полученных при наплавке порошковых смесей, содержащих 5 масс. % Cr_3C_2 и 5 масс. % NbC . Прирост массы образцов из сплава $Al_{0,3}CoCrFe_{0,2}Ni$ без упрочняющих частиц, обусловленный окислением материала в процессе выдержки в течение 100

часов при 900 °C, составил 2,6 г/м², что в 1,7 и 1,5 раз больше по сравнению со сплавами, полученными при наплавке порошковых смесей с 5 масс. % Cr_3C_2 и 5 масс. % NbC соответственно. Повышение жаростойкости наплавленных материалов обусловлено формированием оксидных пленок на основе алюминия и хрома. Увеличение концентрации карбидной фазы в наплавочной смеси до 10 масс. % приводит к нарушению сплошности оксидных пленок и снижению жаростойкости покрытий. Прирост массы образцов, полученных при наплавке порошковой смеси с 10 масс. % NbC , составляет 2,75 г/м².

5. Все композиционные покрытия, полученные методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки, характеризуются аксиальной текстурой <100>, обусловленной резким градиентом температур, возникающим на стадии кристаллизации расплава. Добавка в состав исходной порошковой смеси карбидных частиц сопровождается измельчением зерна. Эффект измельчения наиболее заметен при наплавке порошковой смеси с 10 масс. % NbC .

6. Наиболее эффективной для электронно-лучевой наплавки является смесь порошков, соответствующих высокоэнтропийному сплаву $Al_{0,3}CoCrFe_{0,2}Ni$ с 5 масс. % Cr_3C_2 . Полученный таким образом материал сочетает высокую твердость ($355 \pm 5 HV_{0,1}$), жаростойкость и износостойкость в условиях трения о закрепленные частицы абразива. Результаты экспериментальных исследований позволяют рекомендовать этот сплав в качестве защитных слоев для деталей машин и элементов конструкций, эксплуатирующихся в условиях высокотемпературного воздействия и повышенных механических нагрузок.

7. Выявленные ограничения (хрупкость при высоких концентрациях карбидов) определяют целесообразность проведения исследований, направленных на оптимизацию распределения упрочняющих фаз в металлической матрице и разработку градиентных структур.

ГЛАВА 5 ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

Высокий уровень энтропии смешения, искажения кристаллической решетки и другие особенности, характерные для многокомпонентных сплавов на основе $3d$ -переходных металлов, являются факторами, с которыми связывают высокий уровень пластичности, вязкости разрушения и термической стабильности материалов в широком диапазоне температур. Однако использование сплавов эквивалентного состава в условиях интенсивного механического нагружения ограничивается относительно низким пределом текучести при комнатной и повышенной температурах, а также недостаточной износостойкостью. В связи с этим разработка композиционных материалов на основе высокоэнтропийных сплавов, упрочненных тугоплавкими керамическими частицами, является задачей, актуальной для современного материаловедения.

Среди множества подходов к формированию поверхностных слоев и упрочнению ВЭС особо выделяется метод вневакуумной электронно-лучевой наплавки. Метод ВЭЛН характеризуется высокой производительностью, экономичностью и возможностью формирования покрытий из материалов с существенно различающимися свойствами, что позволяет реализовать различные механизмы упрочнения, в том числе упрочнение дисперсными частицами.

Выбор стали 20 в качестве модельного материала для нанесения композиционных покрытий обусловлен ее широким применением в машиностроении. Использование низкоуглеродистой стали позволяет изучить процесс формирования защитных поверхностных слоев на заготовках из широко распространенных материалов, оценить потенциальные возможности масштабирования технологии для реальных производственных задач.

Работа выполнена в рамках гранта Российского научного фонда № 23-79-00066 «Разработка научных и технологических основ проектирования

многофункциональных покрытий с использованием технологии наплавки мощным электронным пучком, выведенным в воздушную атмосферу».

5.1 Рекомендации по оптимизации технологии изготовления композиционных покрытий на основе ВЭС на заготовках из стали 20

Проведенные исследования позволили обосновать практические рекомендации по формированию композиционных сплавов методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковых смесей на стальные заготовки. В ходе работы были изучены особенности структурообразования в сплавах на основе систем $CoCrFeMnNi$ и $Al_xCoCrFe_{0,2}Ni$ ($x = 0,1; 0,3; 0,5$) с добавлением упрочняющих карбидных частиц Cr_3C_2 и NbC .

Экспериментально показано, что наиболее значимым параметром, определяющим качество, толщину и элементный состав наплавленных слоев, является ток электронного пучка. Увеличение силы тока сопровождается ростом глубины проплавления, способствует повышению адгезионных свойств, но при этом увеличивает степень разбавления наплавляемой порошковой смеси материалом основы.

Особое внимание при выполнении работы было уделено изучению фазового состава покрытий. Методами рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что наплавка порошковых смесей $CoCrMnNi$ и $Al_xCoCrNi$ на стальные заготовки приводит к формированию структуры ГЦК в сплаве $CoCrFeMnNi$ и ГЦК+ОЦК структуры в сплаве $Al_xCoCrFe_{0,2}Ni$ соответственно. Введение в наплавочные смеси порошков Cr_3C_2 или NbC сопровождается формированием в сплавах карбидов Cr_7C_3 и NbC соответственно.

На основании проведенных исследований сформулированы практические рекомендации по выбору режимов наплавки для различных комбинаций матричных высокоэнтропийных сплавов и карбидных частиц. Для

системы $CoCrFeMnNi$ с добавкой Cr_3C_2 оптимальными параметрами вневакуумной электронно-лучевой наплавки являются ток пучка электронов – 25 мА, энергия электронов в пучке – 1,4 МэВ и скорость продольного движения заготовки относительно пучка электронов – 15 мм/сек. Мощность электронного луча, соответствующая этим параметрам, составляет 35 кВт, плотность мощности – $3,5 \cdot 10^4$ Вт/см², поверхностная плотность насыпки – 0,8 г/см².

Аналогичные технологические параметры соблюдались при наплавке покрытий с добавкой карбида NbC . При реализации процесса наплавки на указанных технологических режимах около 95 % энергии электронов выделяется в порошковом слое, а плавление основного металла происходит за счет теплопроводности и растворения в ванне расплава. Такой характер процесса позволяет сохранить разбавление порошковой насыпки на минимальном уровне и получить эквиатомный состав покрытия или даже понизить содержание железа относительно эквиатомной концентрации.

При использовании в качестве матричного сплава системы $Al_xCoCrFe_{0,2}Ni$ наплавочные смеси с добавками карбида хрома либо карбида ниобия обрабатывались при увеличенном до 29 мА токе пучка электронов. Значения мощности и плотности мощности при этом возрастали до 41 кВт и $4,1 \cdot 10^4$ Вт/см² соответственно. Прочие технологические параметры оставались неизменными.

Анализ полученных результатов свидетельствует о возможности в процессе наплавки регулировать свойства композиционных покрытий в соответствии с условиями эксплуатации. Разработанные технологические решения могут быть адаптированы для промышленного применения, в частности, для восстановления и упрочнения поверхностных слоев деталей, эксплуатирующихся в условиях абразивного износа, ударных нагрузок или повышенных температур.

5.2 Упрочнение поверхностных слоев литейной пресс-формы

На основании выполненных исследований, представленных в диссертационной работе, технологию вневакуумной электронно-лучевой наплавки композиционных сплавов на основе высокоэнтропийных сплавов можно рекомендовать для формирования износостойких и жаростойких защитных покрытий на рабочих поверхностях пресс-форм для литья под давлением изделий из алюминиевых и медных сплавов. Интенсивное изнашивание литейных форм, например, из стали 40ХФА в условиях эксплуатации обусловлено высокими перепадами температуры, а также воздействием расплава на стенки.

Для повышения ресурса пресс-форм, увеличения стойкости их рабочих поверхностей, была выполнена вневакуумная электронно-лучевая наплавка композиционного порошкового материала на основе высокоэнтропийного сплава $Al_{0,3}CoCrFe_{0,2}Ni$ с добавлением 5 масс. % карбида хрома Cr_3C_2 . Наплавка осуществлялась при реализации следующего режима: ток пучка 29 мА, энергия электронов 1,4 МэВ, скорость перемещения изделия относительно пучка электронов 15 мм/с. Схема пресс-формы с упрочняемой гильзой инжектора представлена на рисунке 5.1.

Промышленные испытания упрочненных элементов пресс-форм, проведенные на производственной базе ООО «Центр технологий литья», подтвердили эффективность предложенного в работе подхода. Установлено, что стойкость к высокотемпературному окислению и механическому изнашиванию форм с наплавленным композиционным покрытием в 1,5–2 раза превышает аналогичный показатель для стальных пресс-форм, упрочненных по стандартной заводской технологии. Акт промышленных испытаний представлен в приложении А.

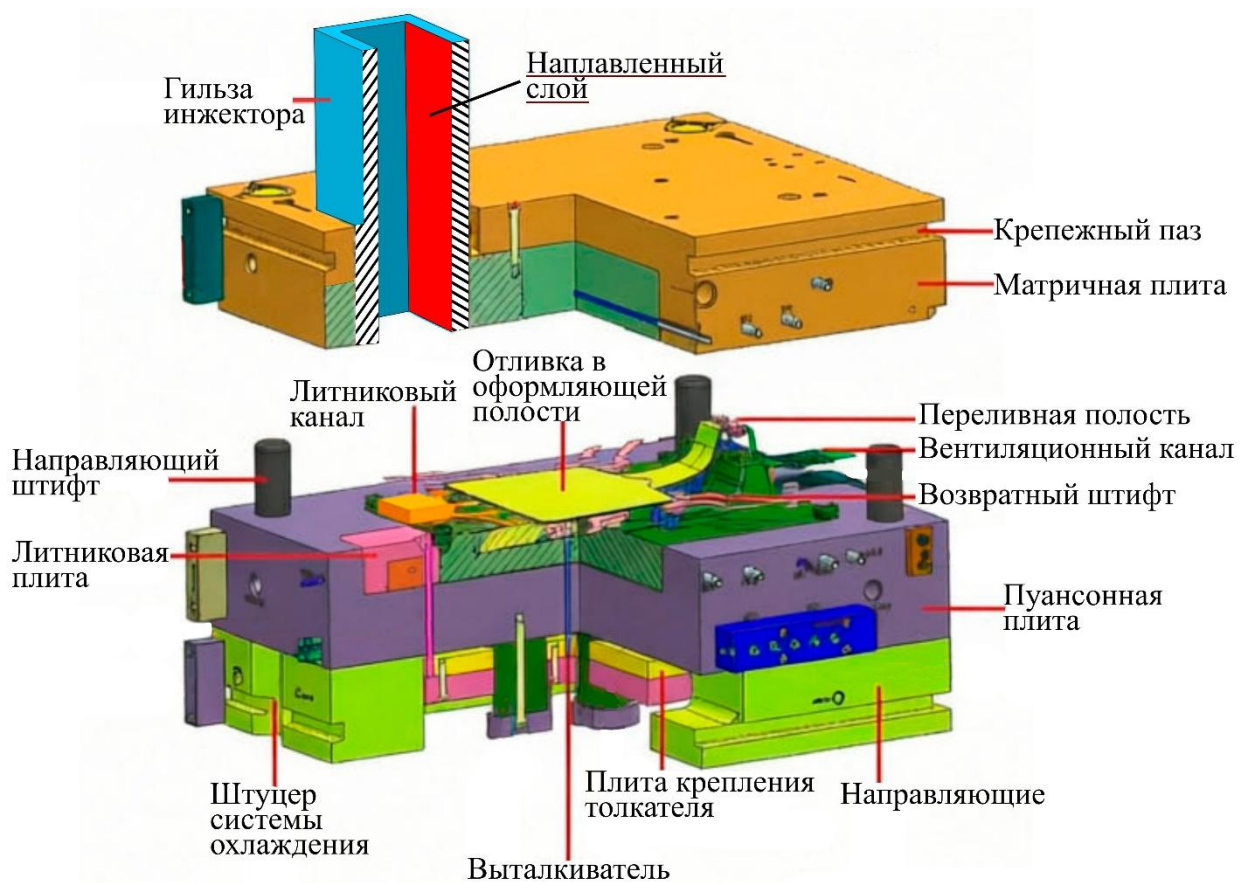


Рисунок 5.1 – Схема экспериментальной пресс-формы для литья под давлением

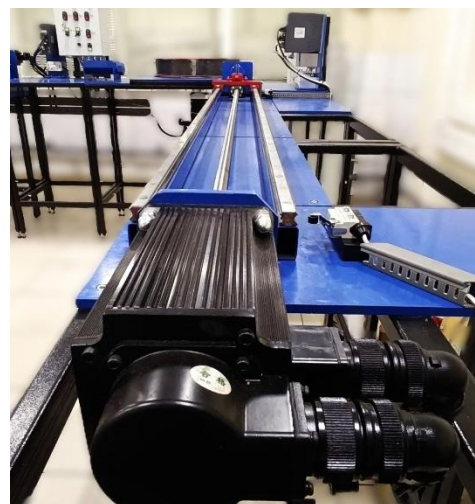
5.3 Разработка экспериментального прокатно-волочильного стана и технологии изготовления порошковой проволоки для наплавки покрытий

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о рациональности наплавки защитных покрытий на основе высокоэнтропийных сплавов с использованием порошковой проволоки. Для ее получения был разработан экспериментальный прокатно-волочильный стан, представленный на рисунке 5.2. Разработанное оборудование предназначено для изготовления в лабораторных условиях порошковой проволоки с целью формирования износостойких, жаростойких изделий и покрытий со сложным химическим и фазовым составом методом послойной наплавки. Одна из планируемых задач

связана с получением порошковой проволоки для формирования защитных покрытий из высокоэнтروпийных сплавов.



а



б

Рисунок 5.2 – Экспериментальный прокатно-волочильный стан.

а – зона прокатки и формирования оболочки трубчатой формы с одновременным наполнением ее порошковыми материалами; б – зона волочения для формирования прутков

Стан реализует процесс непрерывного формования оболочки трубчатой формы из металлической ленты методом прокатки и последующего волочения с одновременным наполнением ее порошковыми материалами. Применение такой проволоки позволяет эффективно использовать источники энергии высокой концентрации (электронно-лучевые, плазменные и лазерные), обеспечивающие в процессе наплавки формирование различных сплавов, в том числе и высокоэнтропийных.

Развитие экспериментальных работ по формированию защитных композиционных покрытий методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковой проволоки на основе высокоэнтропийных сплавов запланировано на следующем этапе исследований.

Акт о создании экспериментальной установки приведен в приложении Б.

5.4 Использование результатов диссертационной работы в учебном процессе

Результаты диссертационной работы используются в учебном процессе Новосибирского государственного технического университета на механико-технологическом факультете. Материалы исследований, связанных с формированием структуры и свойств композиционных покрытий на основе высокоэнтропийных сплавов, полученных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки, интегрированы в лекционные курсы, практические и лабораторные занятия при подготовке бакалавров и магистров по направлениям «Материаловедение и технологии материалов» и «Наноинженерия».

Обоснованные в работе положения и полученные экспериментальные данные включены в содержание дисциплин «Композиционные материалы», «Физические методы исследования материалов», «Специальные стали и сплавы». Акт о внедрении результатов диссертационной работы в учебный процесс представлен в приложении В.

Выводы по главе 5

1. Вневакуумная электронно-лучевая наплавка порошковых смесей на основе высокоэнтропийных сплавов $CoCrMnNi$ и $Al_xCoCrNi$ с добавкой частиц Cr_3C_2 и NbC обеспечивает формирование на заготовках из стали 20 защитных покрытий толщиной до 1,8 мм, характеризующихся высокой твердостью, износостойкостью и жаростойкостью.

2. На примере пресс-формы для литья под давлением показана возможность повышения стойкости рабочих поверхностей гильзы инжектора. Наплавка композиционного покрытия на основе сплава $Al_{0,3}CoCrFe_{0,2}Ni$, упрочненного частицами Cr_3C_2 , позволила повысить стойкость поверхностного слоя в 1,5–2 раза по сравнению с серийными элементами

конструкции, обработанными по стандартной технологии (закалка с низким отпуск). Обоснованные в работе технические решения рекомендованы для использования в ООО «Центр технологий литья».

3. В ходе исследований разработан экспериментальный прокатно-волочильный стан для лабораторного производства порошковой проволоки, что создает технологическую базу для формирования износостойких и жаростойких покрытий из высокоэнтروпийных сплавов. Применение такой проволоки в сочетании с высококонцентрированными источниками энергии позволяет эффективно получать сложные композиционные структуры.

4. Результаты диссертационной работы используются в учебном процессе в Новосибирском государственном техническом университете при подготовке бакалавров и магистров в рамках учебных дисциплин: «Композиционные материалы», «Физические методы исследования материалов» и «Специальные стали и сплавы».

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основании анализа результатов исследований в области высокоэнтропийных сплавов и методов наплавки защитных покрытий обоснована целесообразность использования систем $CoCrFeMnNi$ и $Al_xCoCrFeNi$ в качестве матричных материалов для формирования посредством вневакуумной электронно-лучевой наплавки композиционных покрытий, упрочненных карбидными частицами.

2. Методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки смеси порошков Co , Cr , Mn и Ni на стальную заготовку сформированы однофазные покрытия из высокоэнтропийного сплава $CoCrFeMnNi$. Установлено, что введение в порошковую смесь карбидов Cr_3C_2 или NbC приводит к формированию двухфазной структуры, состоящей из твердого раствора с ГЦК-решеткой и дисперсных кристаллов Cr_7C_3 или NbC соответственно. Содержание упрочняющих частиц в порошковой смеси свыше 30 масс. % вызывает зональную ликвацию, укрупнение кристаллов и образование трещин. Показано, что карбид Cr_3C_2 в процессе кристаллизации полностью растворяется с образованием Cr_7C_3 , обедняя матрицу хромом, тогда как NbC частично сохраняется в нерастворенном виде.

3. Максимальное упрочнение наплавленных покрытий на основе $CoCrFeMnNi$ и износостойкость при сухом трении скольжения достигается при введении 50 масс. % Cr_3C_2 . Упрочнение сплавов частицами карбида NbC менее эффективно. Несмотря на рост твердости, интенсивное изнашивание композиционного покрытия происходит по механизму выкрашивания крупных нерастворившихся частиц карбида.

4. Кинетика высокотемпературного окисления композиционных покрытий $CoCrFeMnNi + Cr_3C_2$ описывается параболическим законом. Добавка в наплавочную смесь 50 масс. % Cr_3C_2 снижает прирост массы окисленного материала в 3 раза по сравнению с неупрочненным сплавом за счет формирования сплошной оксидной пленки на основе хрома и марганца.

Введение NbC в концентрациях свыше 10 масс. % приводит к более чем двукратному приросту массы вследствие избирательного окисления карбидов и последующего разрушения хрупкого оксидного слоя.

5. Установлено, что содержание алюминия в сплаве $Al_xCoCrFe_{0,2}Ni$ является фактором, определяющим фазовый состав и комплекс его механических и эксплуатационных свойств. Максимальный уровень свойств достигается при $x = 0,3$. Увеличение содержания Al до $x = 0,5$ приводит к формированию ОЦК-фазы и повышению твердости сплава. Однако при этом в процессе кристаллизации возникают протяженные трещины и наблюдается снижение уровня износостойкости.

6. Введение в наплавочные смеси на основе сплава $Al_{0,3}CoCrFe_{0,2}Ni$ карбидов Cr_3C_2 или NbC обеспечивает формирование дисперсных упрочняющих фаз Cr_7C_3 и NbC соответственно. Эффект дисперсионного упрочнения и измельчение зерна, имеющие место при введении в порошковую смесь 10 масс. % Cr_3C_2 или NbC , приводят к росту микротвердости сплавов на 65 % и 54 % соответственно относительно неупрочненного материала матрицы. Упрочнение карбидами снижает износостойкость при сухом трении скольжения, но повышает ее при абразивном воздействии. Превышение в наплавочной смеси содержания карбида хрома свыше 5 масс. % улучшением триботехнических свойств не сопровождается.

7. Введение карбидных частиц в исходную наплавочную смесь повышает жаростойкость композиционных покрытий системы $Al_{0,3}CoCrFe_{0,2}Ni$ при длительном высокотемпературном воздействии воздушной среды. Максимальный уровень жаростойкости достигается при концентрации Cr_3C_2 или NbC в количестве 5 масс. %. Прирост массы композиционных покрытий на ≈ 60 % меньше по сравнению с неупрочненным ВЭС и в 4,7 раза меньше по сравнению со сталью 12Х18Н10Т. Улучшение свойств материалов обусловлено формированием оксидных пленок на основе алюминия и хрома. Повышение в наплавочной смеси концентрации частиц NbC до 10 масс. % сопровождается избирательным окислением крупных

карбидных кристаллов, нарушением сплошности оксидной пленки и снижением жаростойкости.

8. С использованием метода *EBSD*-анализа установлено, что все исследованные в работе композиционные покрытия, сформированные методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки, характеризуются аксиальной текстурой типа $\langle 100 \rangle$, обусловленной направленным отводом тепла на стадии кристаллизации расплава. Введение карбидных частиц сопровождается повышением равноосности зеренной структуры. При введении в порошковую смесь 10 масс. % Cr_3C_2 или NbC отношение длины зерен к ширине в сплаве $Al_{0,3}CoCrFe_{0,2}Ni$ уменьшается от 6,5 до 4,1 и 3,1 соответственно.

9. Разработаны практические рекомендации по выбору составов и режимов вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковых композиций для формирования защитных покрытий на стальных заготовках. Оптимальный состав наплавочного материала для работы в условиях высокотемпературного воздействия и абразивного изнашивания соответствует сплаву $Al_{0,3}CoCrFe_{0,2}Ni$ с 5 масс. % Cr_3C_2 . Результаты работы переданы для практического использования в ООО «Центр технологий литья». Предложенное техническое решение позволяет в 1,5–2 раза повысить стойкость рабочих поверхностей пресс-форм для литья под давлением. Разработана экспериментальная установка по формированию проволоки с порошковым наполнителем, соответствующим высокоэнтропийным сплавам. Материалы диссертации используются в учебном процессе в Новосибирском государственном техническом университете.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

Результаты исследований, представленные в диссертационной работе, позволяют рекомендовать полученные композиционные покрытия на основе высокоэнтропийных сплавов $Al_xCoCrFe_{0,2}Ni$ и $CoCrFeMnNi$, упрочненных

карбидами Cr_3C_2 и NbC , для защиты рабочих поверхностей деталей, эксплуатирующихся при температурах до 900 °С в условиях абразивного изнашивания. К числу таких деталей относятся элементы трубопроводной арматуры, детали запорно-регулирующей аппаратуры, направляющие ролики печей сопротивления, а также узлы трения горнодобывающего и нефтегазового оборудования. Жаростойкость разработанных покрытий в 2,7–4,9 раза превышает показатели, соответствующие стали 12Х18Н10Т, что в сочетании с высокой микротвердостью позволяет существенно увеличить межремонтный ресурс оборудования и сократить затраты на восстановление рабочих поверхностей.

Выявленные в работе ограничения, характерные для разработанных материалов, в первую очередь хрупкость покрытий при высоких концентрациях карбидов, определяют целесообразность проведения дальнейших исследований, направленных на оптимизацию распределения упрочняющих фаз в металлической матрице и разработку эффективных градиентных структур.

При дальнейшем развитии темы исследования перспективными представляются экспериментальные работы по формированию защитных композиционных покрытий методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковой проволоки на основе высокоэнтропийных сплавов.

Особый интерес представляет изучение влияния отжига и гомогенизации наплавленных покрытий на эволюцию карбидной фазы, релаксацию остаточных напряжений и стабильность оксидных слоев при длительном высокотемпературном воздействии. Перспективным направлением является также исследование влияния повторного оплавления поверхности покрытия электронным пучком и нанесение многослойных покрытий с варьируемым составом слоев.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys* / B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, A. J. B. Vincent // *Materials Science and Engineering: A*. – 2004. – Vols. 375-377. – P. 213-218.
2. *Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes* / J.-W. Yeh, S.-K. Chen, S.-J. Lin [et al.] // *Advanced Engineering Materials*. – 2004. – Vol. 6. – No. 5. – P. 299-303.
3. *Cantor, B. Multicomponent high-entropy Cantor alloys* / B. Cantor // *Progress in Materials Science*. – 2021. – Vol. 120. – P. 100754.
4. *Miracle, D. B. A critical review of high entropy alloys and related concepts* / D. B. Miracle, O. N. Senkov // *Acta Materialia*. – 2017. – Vol. 122. – P. 448-511.
5. *Biswas, K. High Entropy Materials: Processing, Properties, and Applications* / K. Biswas, N. P. Gurao, T. Maiti, R. S. Mishra. – Singapore : Springer Nature Singapore, 2022. – 476 p.
6. *Manufacturing Methods, Microstructural and Mechanical Properties Evolutions of High-Entropy Alloys: A Review* / Y. A. Alshataif, S. Sivasankaran, F. A. Al-Mufadi [et al.] // *Metals and Materials International*. – 2020. – Vol. 26. – No. 8. – P. 1099-1133.
7. *Kumar, D. Recent advances in tribology of high entropy alloys: A critical review* / D. Kumar // *Progress in Materials Science*. – 2023. – Vol. 136. – P. 101106.
8. *More than entropy in high-entropy alloys: Forming solid solutions or amorphous phase* / S. Guo, Q. Hu, C. Ng, C. T. Liu // *Intermetallics*. – 2013. – Vol. 41. – P. 96-103.
9. *Microstructures and properties of high-entropy alloys* / Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang [et al.] // *Progress in Materials Science*. – 2014. – Vol. 61. – P. 1-93.
10. *Yeh, J.-W. Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys* / J.-W. Yeh // *JOM*. – 2013. – Vol. 65. – No. 12. – P. 1759-1771.

11. *Gali, A. Tensile properties of high- and medium-entropy alloys / A. Gali, E. P. George // Intermetallics. – 2013. – Vol. 39. – P. 74-78.*
12. *Exceptional damage-tolerance of a medium-entropy alloy CrCoNi at cryogenic temperatures / B. Gludovatz, A. Hohenwarter, K. V. S. Thurston [et al.] // Nature Communications. – 2016. – Vol. 7. – No. 1. – P. 10602.*
13. *Experiments and Model for Serration Statistics in Low-Entropy, Medium-Entropy and High-Entropy Alloys / R. Carroll, C. Lee, C.-W. Tsai [et al.] // Scientific Reports. – 2015. – Vol. 5. – No. 1. – P. 16997.*
14. *On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system / C.-C. Tung, J.-W. Yeh, T. Shun [et al.] // Materials Letters. – 2007. – Vol. 61. – No. 1. – P. 1-5.*
15. *Design methods of high-entropy alloys: Current status and prospects / L. Li, Z. Liu, X. An, W. Sun // Journal of Alloys and Compounds. – 2025. – Vol. 1029. – P. 180638.*
16. *Phase Stability of Low-Density, Multiprincipal Component Alloys Containing Aluminum, Magnesium, and Lithium / X. Yang, S. Y. Chen, J. D. Cotton, Y. Zhang // JOM. – 2014. – Vol. 66. – No. 10. – P. 2009-2020.*
17. *High-Entropy Alloys with a Hexagonal Close-Packed Structure Designed by Equi-Atomic Alloy Strategy and Binary Phase Diagrams / A. Takeuchi, K. Amiya, T. Wada [et al.] // JOM. – 2014. – Vol. 66. – No. 10. – P. 1984-1992.*
18. *Overview of high-entropy oxide ceramics / Y. Jiao, J. Dai, Z. Fan [et al.] // Materials Today. – 2024. – Vol. 77. – P. 92-117.*
19. *Application of high-entropy alloys / V. E. Gromov, Yu. A. Shlyarova, S. V. Konovalov [et al.] // Izvestiya. Ferrous Metallurgy. – 2021. – Vol. 64. – No. 10. – P. 747-754.*
20. *A critical review of the refractory high-entropy materials: RHEA alloys, composites, ceramics, additively manufactured RHEA alloys / S. H. Guler, A. Yakin, O. Guler [et al.] // Current Applied Physics. – 2025. – Vol. 70. – P. 87-124.*

21. Cardoso, F. M. *A novel high entropy FeCoNi(GaCu)1.0 alloy with attractive soft magnetic properties* / F. M. Cardoso, F. Froes, C. Bormio-Nunes // *Physica B: Condensed Matter*. – 2024. – Vol. 695. – P. 416495.
22. *Tailoring the AC soft magnetic properties of the FeCoNi(CuAl)0.8 high-entropy alloy through the addition of antiferromagnetic Cr* / Z. Mao, K. Zhang, Y. Xia [et al.] // *Materials Today Communications*. – 2025. – Vol. 42. – P. 111411.
23. Chen, Y. *High entropy metallic glasses: Glass formation, crystallization and properties* / Y. Chen, Z.-W. Dai, J.-Z. Jiang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 866. – P. 158852.
24. *Additive manufacturing of metallic glasses and high-entropy alloys: Significance, unsettled issues, and future directions* / H. Liu, D. Yang, Q. Jiang [et al.] // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2023. – Vol. 140. – P. 79-120.
25. *Shape Memory Effect and Superelasticity of [001]-Oriented (TiZrHf)50Ni25Co10Cu15 High-Entropy Alloy Crystals Under Compression* / Yu. I. Chumlyakov, I. V. Kireeva, Z. V. Pobedennaya [et al.] // *Russian Physics Journal*. – 2023. – Vol. 65. – No. 12. – P. 2137-2146.
26. *Giant heterogeneous magnetostriction in Fe–Ga alloys: Effect of trace element doping* / Y. He, C. Jiang, W. Wu [et al.] // *Acta Materialia*. – 2016. – Vol. 109. – P. 177-186.
27. *Machine learning for alloys* / G. L. W. Hart, T. Mueller, C. Toher, S. Curtarolo // *Nature Reviews Materials*. – 2021. – Vol. 6. – No. 8. – P. 730-755.
28. *Data-Driven Discovery and Synthesis of High Entropy Alloy Hydrides with Targeted Thermodynamic Stability* / M. Witman, G. Ek, S. Ling [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2021. – Vol. 33. – No. 11. – P. 4067-4076.
29. *Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys* / Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin [et al.] // *Advanced Engineering Materials*. – 2008. – Vol. 10. – No. 6. – P. 534-538.
30. *Local Structure and Short-Range Order in a NiCoCr Solid Solution Alloy* / F. X. Zhang, S. Zhao, K. Jin [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2017. – Vol. 118. – No. 20. – P. 205501.

31. Tsai, K.-Y. *Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys* / K.-Y. Tsai, M.-H. Tsai, J.-W. Yeh // *Acta Materialia*. – 2013. – Vol. 61. – No. 13. – P. 4887-4897.
32. *Demystifying the sluggish diffusion effect in high entropy alloys* / J. Dąbrowa, M. Zajusz, W. Kucza [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 783. – P. 193-207.
33. *Divinski, S. V. High-Entropy Alloys: Diffusion* / S. V. Divinski, O. A. Lukianova, G. Wilde [et al.] // *Encyclopedia of Materials: Metals and Alloys*. – Elsevier, 2022. – P. 402-416.
34. *George, E. P. High-entropy alloys* / E. P. George, D. Raabe, R. O. Ritchie // *Nature Reviews Materials*. – 2019. – Vol. 4. – No. 8. – P. 515-534.
35. *Gludovatz, B. Processing, Microstructure and Mechanical Properties of the CrMnFeCoNi High-Entropy Alloy* / B. Gludovatz, E. P. George, R. O. Ritchie // *JOM*. – 2015. – Vol. 67. – No. 10. – P. 2262-2270.
36. *Low-cycle fatigue properties of CoCrFeMnNi high-entropy alloy compared with its conventional counterparts* / S. A. A. Shams, G. Jang, J. W. Won [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2020. – Vol. 792. – P. 139661.
37. *A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications* / B. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor [et al.] // *Science*. – 2014. – Vol. 345. – No. 6201. – P. 1153-1158.
38. *High pressure synthesis of a hexagonal close-packed phase of the high-entropy alloy CrMnFeCoNi* / C. L. Tracy, S. Park, D. R. Rittman [et al.] // *Nature Communications*. – 2017. – Vol. 8. – No. 1. – P. 15634.
39. *Temperature dependencies of the elastic moduli and thermal expansion coefficient of an equiatomic, single-phase CoCrFeMnNi high-entropy alloy* / G. Laplanche, P. Gadaud, O. Horst [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 623. – P. 348-353.
40. *Park, N. The phase stability of equiatomic CoCrFeMnNi high-entropy alloy: Comparison between experiment and calculation results* / N. Park, B.-J. Lee, N. Tsuji // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 719. – P. 189-193.

41. Wang, W.-R. *Phases, microstructure and mechanical properties of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys at elevated temperatures* / W.-R. Wang, W.-L. Wang, J.-W. Yeh // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 589. – P. 143-152.
42. *Effect of aluminum contents on microstructure and properties of Al_xCoCrFeNi alloys* / C. Li, J. C. Li, M. Zhao, Q. Jiang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – Vol. 504. – P. S515-S518.
43. *Superior corrosion resistance and its origins in an additively manufactured Co-Cr-Ni-Al-Ti high-entropy alloy with nano-lamellar precipitates* / J. Y. Zhang, Z. F. Yao, Y. H. Zhou [et al.] // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2025. – Vol. 231. – P. 164-179.
44. *Radiation Resistance of high-entropy nanostructured (Ti, Hf, Zr, V, Nb)N coatings* / F. F. Komarov, A. D. Pogrebnyak, S. V. Konstantinov // *Technical Physics*. – 2015. – Vol. 60. – No. 10. – P. 1519-1524.
45. *Irradiation Resistance in Al_xCoCrFeNi High Entropy Alloys* / S. Q. Xia, X. Yang, T. F. Yang [et al.] // *JOM*. – 2015. – Vol. 67. – No. 10. – P. 2340-2344.
46. *Superior oxidation resistance of a Y-Hf co-doped Al₁₈Co₃₀Cr₁₀Fe₁₀Ni₃₂ eutectic high-entropy alloy at 1100–1300 °C* / A. Huang, L. Li, X. Liu [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2024. – Vol. 992. – P. 174597.
47. *High Temperature Behaviors of a Casting Nickel-Based Superalloy Used for 815 °C* / J. Yu, D. Wang, J. Chen [et al.] // *Materials*. – 2021. – Vol. 14. – No. 4. – P. 716.
48. *Degradation of the mechanical properties of NbMoTaW refractory high-entropy alloy in tension* / P. Kumar, X. Gou, D. H. Cook [et al.] // *Acta Materialia*. – 2024. – Vol. 279. – P. 120297.
49. *Microstructures and mechanical properties of Ti NbMoTaW refractory high-entropy alloys* / Z. D. Han, H. W. Luan, X. Liu [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2018. – Vol. 712. – P. 380-385.

50. *Recent advances in additive manufacturing of refractory high entropy alloys (RHEAs): A critical review* / A. Yarlapati, Y. N. Aditya, D. Kumar [et al.] // *Journal of Alloys and Metallurgical Systems*. – 2024. – Vol. 8. – P. 100120.
51. *Effect of alloying elements on the structure and mechanical properties of NbMoTaWX (X = Cr, V, Ti, Zr, and Hf) refractory high-entropy alloys* / H. Liu, L. Liu, C. Xin // *AIP Advances*. – 2021. – Vol. 11. – No. 2. – P. 025044.
52. *Novel High-Density Refractory High-Entropy Alloys with Excellent Mechanical Properties at High Temperatures and High Strain Rates* / Y. Guo, P. Chen, C. Ran [et al.]. – 2024. – 49 p.
53. *High-Entropy Alloys as Catalysts for the CO₂ and CO Reduction Reactions* / J. K. Pedersen, T. A. A. Batchelor, A. Bagger, J. Rossmeisl // *ACS Catalysis*. – 2020. – Vol. 10. – No. 3. – P. 2169-2176.
54. *Critical review of high-entropy alloys for catalysts: Design, synthesis, and applications* / L. Luo, H. Han, L. Chen [et al.] // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2024. – Vol. 90. – P. 885-917.
55. *High-entropy alloy catalysts: From bulk to nano toward highly efficient carbon and nitrogen catalysis* / L. Yu, K. Zeng, C. Li [et al.] // *Carbon Energy*. – 2022. – Vol. 4. – No. 5. – P. 731-761.
56. *Interstitial strengthening in f.c.c. metals and alloys* / I. Baker // *Advanced Powder Materials*. – 2022. – Vol. 1. – No. 4. – P. 100034.
57. *Strengthening mechanisms in high entropy alloys: A review* / N. Ali, L. Zhang, D. Liu [et al.] // *Materials Today Communications*. – 2022. – Vol. 33. – P. 104686.
58. *Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys* / W.-R. Wang, W.-L. Wang, S.-C. Wang [et al.] // *Intermetallics*. – 2012. – Vol. 26. – P. 44-51.
59. *Effects of Al addition on structural evolution and tensile properties of the FeCoNiCrMn high-entropy alloy system* / J. Y. He, W. H. Liu, H. Wang [et al.] // *Acta Materialia*. – 2014. – Vol. 62. – P. 105-113.

60. *Recrystallized microstructures and mechanical properties of a C-containing CoCrFeNiMn-type high-entropy alloy / M. V. Klimova, D. G. Shaysultanov, R. S. Chernichenko [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2019. – Vols. 740-741. – P. 201-210.*
61. *Influence of severe plastic deformation on the microstructure and hardness of a CoCrFeNi high-entropy alloy: A comparison with CoCrFeNiMn / J. Gubicza, P. T. Hung, M. Kawasaki [et al.] // Materials Characterization. – 2019. – Vol. 154. – P. 304-314.*
62. *Deformation-driven bidirectional transformation promotes bulk nanostructure formation in a metastable interstitial high entropy alloy / J. Su, X. Wu, D. Raabe, Z. Li // Acta Materialia. – 2019. – Vol. 167. – P. 23-39.*
63. *Enhancing wear resistance of laser-clad AlCoCrFeNi high-entropy alloy via ultrasonic surface rolling extrusion / R. Wang, H. Liu, P. Chen [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2024. – Vol. 485. – P. 130908.*
64. *Advancements in particle-reinforced high-entropy alloy coatings: Microstructure, mechanical properties and mechanisms / S. Li, S. Ai, Z. Liu [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2025. – Vol. 1029. – P. 180787.*
65. *Progress on the Properties of Ceramic Phase-Reinforced High-Entropy Alloy Composite Coatings Produced via Laser Cladding / H. Zhang, Y. Yong, F. Wang [et al.] // Coatings. – 2024. – Vol. 14. – No. 1. – P. 127.*
66. *Fabrication and mechanical properties of TiC reinforced CoCrFeMnNi high-entropy alloy composite by water atomization and spark plasma sintering / D. Yim, P. Sathiyamoorthi, S.-J. Hong, H. S. Kim // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 781. – P. 389-396.*
67. *Enhanced CoCrFeNi(TiC)_{0.2} High-Entropy Alloy by Thermodynamic Treatment / S. Liang, B. Tu, P. Li [et al.]. – Rochester, NY : Social Science Research Network, 2025. – 17 p.*
68. *Microstructure, mechanical and tribological properties of CoCrFeNiMn high entropy alloy matrix composites with addition of Cr₃C₂ / Z. Guo,*

A. Zhang, J. Han, J. Meng // *Tribology International*. – 2020. – Vol. 151. – P. 106436.

69. Pan, X. *Promoting columnar-to-equiaxed transition in AlCoCrFeNi high entropy alloy during selective laser melting by adding Cr₃C₂* / X. Pan, C. Qiu // *Materials Research Letters*. – 2022. – Vol. 10. – No. 12. – P. 788-796.

70. Abbasi, E. *Hot tensile properties of CoCrFeMnNi(NbC) compositionally complex alloys* / E. Abbasi, K. Dehghani // *Materials Science and Engineering: A*. – 2020. – Vol. 772. – P. 138771.

71. *Influence of NbC particles on microstructure and mechanical properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy coatings prepared by laser cladding* / X. Li, Y. Feng, B. Liu [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 788. – P. 485-494.

72. Самсонов, Г. В. *Тугоплавкие соединения. Справочник* / Г. В. Самсонов, И. М. Виноцкий. – М. : Металлургия, 1976. – 560 с.

73. *Wetting properties of metal/carbon systems* // *Wettability at High Temperatures* / N. Eustathopoulos, M. G. Nicholas, B. Drevet. – Oxford : Pergamon, 1999. – Vol. 3. – P. 317-338.

74. *Microstructures and mechanical properties of in-situ FeCrNiCu high entropy alloy matrix composites reinforced with NbC particles* / H. Wu, S. Huang, C. Zhao [et al.] // *Intermetallics*. – 2020. – Vol. 127. – P. 106983.

75. Boulos, M. I. *Thermal Spray Fundamentals: From Powder to Part* / M. I. Boulos, P. L. Fauchais, J. V. R. Heberlein. – Cham : Springer International Publishing, 2021. – 1147 p.

76. *Thermal Barrier Coatings—A State of the Art Review* / J. G. Thakare, C. Pandey, M. M. Mahapatra, R. S. Mulik // *Metals and Materials International*. – 2021. – Vol. 27. – No. 7. – P. 1947-1968.

77. *Microstructure and tribological properties of Stellite 12 coating by laser cladding on 304 stainless steel surface* / R. Wang, C. Ouyang, Y. Li [et al.] // *Journal of Mechanical Science and Technology*. – 2023. – Vol. 37. – No. 8. – P. 3953-3960.

78. Zeng, Q. *A comparative study on the tribocorrosion behaviors of AlFeCrNiMo high entropy alloy coatings and 304 stainless steel* / Q. Zeng, Y. Xu // *Materials Today Communications*. – 2020. – Vol. 24. – P. 101261.
79. *Plasma-Assisted Vacuum Arc Deposition of Multilayer Ceramic High-Entropy Alloy Films and Their Study with Synchrotron Radiation* / N. A. Prokopenko, Yu. F. Ivanov, N. N. Koval [et al.] // *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. – 2023. – Vol. 17. – No. S1. – P. S28-S34.
80. *Microstructure and Wear Behavior of Al_{0.25}CoCrFeNiSi_{0.6} High-Entropy Alloy Coating Deposited on Stainless Steel by Detonation Spraying* / O. Samoilova, N. Shaburova, M. Samodurova [et al.] // *Journal of Thermal Spray Technology*. – 2023. – Vol. 32. – No. 5. – P. 1220-1229.
81. *Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties* / T. DebRoy, H. L. Wei, J. S. Zuback [et al.] // *Progress in Materials Science*. – 2018. – Vol. 92. – P. 112-224.
82. *Solidified characteristic and enhanced properties of Al_{0.5}MnFeNiCu_{0.5}/Al–Ni functionally gradient coating fabricated by laser cladding on AZ91HP* / Y. L. Gao, P. Y. Lu, S. C. Bai [et al.] // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2024. – Vol. 33. – P. 2944-2957.
83. *Golkovskii, M. G. Zakalka i naplavka reljativistskim jelektronnym puchkom vne vakuuma. Tehnologicheskie vozmozhnosti metoda = Hardening and cladding of a relativistic electron beam outside the vacuum. Technological capabilities of the method* / M. G. Golkovskii. – Saarbrücken : LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. – 325 p.
84. *Microstructure and wear behavior of AlCrTiNbMo high-entropy alloy coating prepared by electron beam cladding on Ti600 substrate* / T. Yu, H. Wang, K. Han, B. Zhang // *Vacuum*. – 2022. – Vol. 199. – P. 110928.
85. *Upgraded the Extraction Device of Focused Electron Beam Into the Atmosphere* / E. Domarov, I. Chakin, V. Cherepkov [et al.] // *Proceedings of the 27th Russian Particle Accelerator Conference*. – 2021. – Vol. RuPAC2021. – 3 p.

86. *Laser deposition of high-entropy alloys: A comprehensive review* / Z. U. Arif, M. Y. Khalid, A. Al Rashid [et al.] // *Optics & Laser Technology*. – 2022. – Vol. 145. – P. 107447.
87. *Additive manufacturing of high entropy alloys: A practical review* / A. Ostovari Moghaddam, N. A. Shaburova, M. N. Samodurova [et al.] // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2021. – Vol. 77. – P. 131-162.
88. *High-temperature oxidation and wear properties of TiC-reinforced CrMnFeCoNi high entropy alloy composite coatings produced by laser cladding* / D. Sun, Y. Cai, L. Zhu [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2022. – Vol. 438. – P. 128407.
89. *Effects of B content on the microstructure and corrosion resistance of laser cladding CoCrNiNb0.6Bx high-entropy alloy coatings* / C. Y. Cui, X. F. Liu, L. Feng [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2025. – Vol. 1032. – P. 181085.
90. *Effect of Y2O3 on microstructure and properties of CoCrFeNiTiNb high entropy alloy coating on Ti–6Al–4V surface by laser cladding* / Z. Li, W. Zhao, K. Yu [et al.] // *Journal of Rare Earths*. – 2024. – Vol. 42. – No. 3. – P. 586-599.
91. *Bryazgin, A. A. Industrial electron accelerators developed at the Budker Institute of Nuclear Physics, SB RAS (BINP)* / A. A. Bryazgin, N. K. Kuksanov, R. A. Salimov // *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*. – 2018. – Vol. 188. – No. 6. – P. 672-685.
92. *Technological applications of BINP industrial electron accelerators with focused beam extracted into atmosphere* / S. N. Fadeev, M. G. Golkovski, A. I. Korchagin [et al.] // *Radiation Physics and Chemistry*. – 2000. – Vol. 57. – No. 3-6. – P. 653-655.
93. ГОСТ 9450–76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников = *Measurements microhardness by diamond instruments indentation* : государственный стандарт Союза ССР : утв. и введ. в действие Постановлением Государственного комитета СССР по управлению качеством продукции и стандар-там от 09.01.76 г. № 68 : переизд. : дата введения 1977-

01-01 / разраб. Академией наук СССР. – Москва : Изд-во стандартов, 1993. – 79 с. – Текст : непосредственный.

94. *ASTM G133-05. Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding Wear / G02 Committee on Wear and Erosion.* – West Conshohocken, PA : ASTM International, 2010.

95. ГОСТ 17367–71. Металлы. Метод испытания на абразивное изнашивание при трении о закрепленные абразивные частицы. – Введ. 1973-01-01 ; изм. 2011-18-05. – Москва : Изд-во стандартов, 1972. – 5 с. – Текст : непосредственный.

96. *Wear-resistant boride reinforced steel coatings produced by non-vacuum electron beam cladding / D. A. Santana, G. Y. Koga, W. Wolf [et al.] // Surface and Coatings Technology.* – 2020. – Vol. 386. – P. 125466.

97. *Structure and mechanical properties of a two-layered material produced by the E-beam surfacing of Ta and Nb on the titanium base after multiple rolling / V. A. Bataev, M. G. Golkovski, V. V. Samoylenko [et al.] // Applied Surface Science.* – 2018. – Vol. 437. – P. 181-189.

98. Структура и свойства композиционного покрытия на основе высокоэнтропийного сплава, упрочненного частицами CrB / А. А. Руктуев, А. Б. Юргин, В. С. Шикалов [и др.] // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2023. – Т. 25. – № 3. – С. 87-103.

99. *ASM Handbook. Volume 3: Alloy Phase Diagrams / ed. by H. Okamoto, M. E. Schlesinger, E. M. Mueller.* – Materials Park, Ohio : ASM International, 2016. – 778 p.

100. *Atomistic study on the structure and thermodynamic properties of Cr_7C_3 , Mn_7C_3 , Fe_7C_3 / J. Xie, N. Chen, J. Shen [et al.] // Acta Materialia.* – 2005. – Vol. 53. – No. 9. – P. 2727-2732.

101. *Ko, J. Y. Microstructural evolution and mechanical performance of carbon-containing $CoCrFeMnNi-C$ high entropy alloys / J. Y. Ko, S. I. Hong // Journal of Alloys and Compounds.* – 2018. – Vol. 743. – P. 115-125.

102. *Effect of carbon content and annealing on structure and hardness of the CoCrFeNiMn-based high entropy alloys* / N. D. Stepanov, N. Yu. Yurchenko, M. A. Tikhonovsky, G. A. Salishchev // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Vol. 687. – P. 59-71.
103. Кржижановский, Р. Е. Теплофизические свойства неметаллических материалов (карбиды). Справочник / Р. Е. Кржижановский, З. Ю. Штерн. – Л. : Энергия, 1976. – 120 с.
104. *Metastable FeCrMnCo HEAs with the reinforcement of tungsten carbide fabricated by laser melting: Microstructure, mechanical properties and tribological behaviors* / P. Chen, W. Wu, H. Liu [et al.] // *Materials Characterization*. – 2023. – Vol. 206. – P. 113397.
105. *Enhanced wearing resistance of carbide reinforced FeCoNiCrMn high entropy alloy prepared by mechanical alloying and spark plasma sintering* / L. Liu, T. Han, S. C. Cao [et al.] // *Materials Today Communications*. – 2022. – Vol. 30. – P. 103127.
106. *Microstructure and tribological properties of in-situ carbide/CoCrFeNiMn high entropy alloy composites synthesized by flake powder metallurgy* / W. Ye, M. Xie, Z. Huang [et al.] // *Tribology International*. – 2023. – Vol. 181. – P. 108295.
107. *Callister, W. D. Materials Science and Engineering: An Introduction* / W. D. Callister, D. G. Rethwisch. – 9th ed. – Hoboken : John Wiley & Sons, 2014. – 984 p.
108. *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection* / ed. by S. D. Cramer, B. S. Covino Jr. – Materials Park, Ohio : ASM International, 2003. – 2597 p.
109. *Nonlinear Oxidation Behavior in Pure Ni and Ni-Containing Entropic Alloys* / S. Xia, C. M. Lousada, H. Mao [et al.] // *Frontiers in Materials*. – 2018. – Vol. 5. – P. 53.
110. *Holcomb, G. R. Oxidation of CoCrFeMnNi High Entropy Alloys* / G. R. Holcomb, J. Tylczak, C. Carney // *JOM*. – 2015. – Vol. 67. – No. 10. – P. 2326-2339.

111. *High Temperature Oxidation Behavior of an Equimolar Cr-Mn-Fe-Co High-Entropy Alloy* / L. Wang, Q. Zeng, Z. Xie [et al.] // *Materials*. – 2021. – Vol. 14. – No. 15. – P. 4259.
112. *High temperature oxidation behavior of Cr-Mn-Fe-Co-Ni high entropy alloy* / Y.-K. Kim, Y.-A. Joo, H. S. Kim, K.-A. Lee // *Intermetallics*. – 2018. – Vol. 98. – P. 45-53.
113. *Laser additive manufacturing of CrMnFeCoNi high entropy alloy: Microstructural evolution, high-temperature oxidation behavior and mechanism* / Z. Tong, H. Liu, J. Jiao [et al.] // *Optics & Laser Technology*. – 2020. – Vol. 130. – P. 106326.
114. *Influencing factors and mechanism of high-temperature oxidation of high-entropy alloys: A review* / Y. Wei, Y. Fu, Z. Pan [et al.] // *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*. – 2021. – Vol. 28. – No. 6. – P. 915-930.
115. *Thermal stability and oxidation resistance of FeCr_xCoNiB high-entropy alloys coatings by laser cladding* / F. Chang, B. Cai, C. Zhang [et al.] // *Surface and Coatings Technology*. – 2019. – Vol. 359. – P. 132-140.
116. *Comparison of oxidation behaviors of Cr₇C₃ at 1173 K and 1273 K* / L. Zhang, Z. Huang, L. Chang, Q. Zheng // *Materials Research Express*. – 2017. – Vol. 4. – No. 10. – P. 106508.
117. *Effects of Nb additions on the microstructure and mechanical property of CoCrFeNi high-entropy alloys* / W. H. Liu, J. Y. He, H. L. Huang [et al.] // *Intermetallics*. – 2015. – Vol. 60. – P. 1-8.
118. *Review on hard particle reinforced laser cladding high-entropy alloy coatings* / G. Lian, W. Gao, C. Chen [et al.] // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2024. – Vol. 33. – P. 1366-1405.
119. *Surface enrichment of niobium on Inconel 718 (100) single crystals* / D. J. Dwyer, X. J. Pang, M. Gao, R. P. Wei // *Applied Surface Science*. – 1994. – Vol. 81. – No. 2. – P. 229-235.

120. Miller, C. F. *High temperature oxidation of Nb, NbC and Ni₃Nb and oxygen enhanced crack growth* / C. F. Miller, G. W. Simmons, R. P. Wei // *Scripta Materialia*. – 2000. – Vol. 42. – No. 3. – P. 227-232.
121. Torralba, J. M. *High-entropy alloys fabricated via powder metallurgy. A critical review* / J. M. Torralba, P. Alvaredo, A. García-Junceda // *Powder Metallurgy*. – 2019. – Vol. 62. – No. 2. – P. 84-114.
122. Kasar, A. K. *Tribological Properties of High-Entropy Alloys under Dry Conditions for a Wide Temperature Range—A Review* / A. K. Kasar, K. Scalero, P. L. Menezes // *Materials*. – 2021. – Vol. 14. – No. 19. – P. 5814.
123. *Structure of AlCoCrFeNi high-entropy alloy after uniaxial compression and heat treatment* / I. V. Ivanov, K. I. Emurlaev, A. A. Ruktuev [et al.] // *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. – 2021. – Vol. 64. – No. 10. – P. 736-746.
124. *Effect of Al on the Wetting Behavior Between TiC_x and Molten Ti-Al Alloys* / X. Liu, X. Lv, H. Dong [et al.] // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2015. – Vol. 46. – No. 10. – P. 4783-4792.
125. Singh, V. K. *Enhancement of Wettability of Aluminum Based Silicon Carbide Reinforced Particulate Metal Matrix Composite* / V. K. Singh, S. Chauhan, P. C. Gope, A. K. Chaudhary // *High Temperature Materials and Processes*. – 2015. – Vol. 34. – No. 2. – P. 163-170.
126. *Effect of Fe content on the microstructure and wear resistance of AlCoCrFeNi high-entropy alloy coating prepared by laser cladding* / Y. Li, Y. Shi, S. Li [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2025. – Vol. 685. – P. 162019.
127. *Effects of Fe Content on Microstructures and Properties of AlCoCrFe_xNi High-Entropy Alloys* / Q. Chen, K. Zhou, L. Jiang [et al.] // *Arabian Journal for Science and Engineering*. – 2015. – Vol. 40. – No. 12. – P. 3657-3663.
128. *Role of BCC phase on tensile behavior of dual-phase Al_{0.5}CoCrFeMnNi high-entropy alloy at cryogenic temperature* / J. M. Park, J. Moon, J. W. Bae [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2019. – Vol. 746. – P. 443-447.

129. Fan, Q. C. *Influence of Al and Cu elements on the microstructure and properties of (FeCrNiCo)Al_xCu_y high-entropy alloys* / Q. C. Fan, B. S. Li, Y. Zhang // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 614. – P. 203-210.
130. *Optimizing the coupled effects of Hall-Petch and precipitation strengthening in a Al_{0.3}CoCrFeNi high entropy alloy* / B. Gwalani, V. Soni, M. Lee [et al.] // *Materials & Design*. – 2017. – Vol. 121. – P. 254-260.
131. *Al_xCrFeCoNi High-Entropy Alloys: Surface Modification by Electron Beam Bead-on-Plate Melting* / M. Nahmany, Z. Hooper, A. Stern [et al.] // *Metallography, Microstructure, and Analysis*. – 2016. – Vol. 5. – No. 3. – P. 229-240.
132. Murty, B. S. *High Entropy Alloys* / B. S. Murty, J. W. Yeh, S. Ranganathan, P. P. Bhattacharjee. – 2nd ed. – Amsterdam : Elsevier, 2019. – 363 p.
133. Deshmukh, A. A. *Recent advances in modelling structure-property correlations in high-entropy alloys* / A. A. Deshmukh, R. Ranganathan // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2025. – Vol. 204. – P. 127-151.
134. Jones, N. G. *Phase equilibria of an Al_{0.5}CrFeCoNiCu High Entropy Alloy* / N. G. Jones, A. Frezza, H. J. Stone // *Materials Science and Engineering: A*. – 2014. – Vol. 615. – P. 214-221.
135. *Microstructure transformation and grain refinement during non-equilibrium solidification of a highly undercooled alloy system* / Y. An, X. Xu, L. Liang [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 864. – P. 158821.
136. Rahul, M. R. *Metastable microstructures in the solidification of undercooled high entropy alloys* / M. R. Rahul, S. Samal, G. Phanikumar // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – Vol. 821. – P. 153488.
137. *Microstructure and microhardness of as-cast and 800 °C annealed Al_xCr_{0.2}Fe_{0.2}Ni_{0.6-x} and Al_{0.2}Cr_{0.2}Fe_yNi_{0.6-y} alloys* / J. Zeng, C. Wu, H. Peng [et al.] // *Vacuum*. – 2018. – Vol. 152. – P. 214-221.
138. *Contrasting mechanical behavior in precipitation hardenable AlXCoCrFeNi high entropy alloy microstructures: Single phase FCC vs. dual phase*

FCC-BCC / S. Gangireddy, B. Gwalani, V. Soni [et al.] // Materials Science and Engineering: A. – 2019. – Vol. 739. – P. 158-166.

139. *Phase evolution and mechanical properties of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys by directed energy deposition / Q. Sui, Z. Wang, J. Wang [et al.] // Materials Characterization. – 2023. – Vol. 204. – P. 113217.*

140. *Alloy Design and Microstructure Evolution in the Al_xCoCrFeNi Alloy System Synthesized by Laser Metal Deposition / M. Kuczyk, L. Kotte, J. Kaspar [et al.] // Frontiers in Materials. – 2020. – Vol. 7. – P. 242.*

141. *Direct laser deposition cladding of Al CoCrFeNi high entropy alloys on a high-temperature stainless steel / Q. Chao, T. Guo, T. Jarvis [et al.] // Surface and Coatings Technology. – 2017. – Vol. 332. – P. 440-451.*

142. *Enhanced wear resistance of laser cladding Al_{0.5}CoCrFeNi coating via in-situ reaction synthesis between Ti and B₄C particles / X. Liu, Z. Chen, Y. Liu [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2025. – Vol. 1031. – P. 180965.*

143. *Twinning in metastable high-entropy alloys / S. Huang, H. Huang, W. Li [et al.] // Nature Communications. – 2018. – Vol. 9. – No. 1. – P. 2381.*

144. *Optimal wear resistance of particle-reinforced heterostructure high-entropy alloy FeMnCoCr by strength–ductility matching and TRIP effect / Q. Wang, C. Zhang, X. Deng [et al.] // Wear. – 2025. – Vols. 560-561. – P. 205596.*

145. *Influence of lattice distortion on stacking fault energies of CoCrFeNi and Al-CoCrFeNi high entropy alloys / S. Qiu, X.-C. Zhang, J. Zhou [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 846. – P. 156321.*

146. *Investigation of plastic deformation modes in Al_{0.1}CoCrFeNi high entropy alloy / D. Choudhuri, M. Komarasamy, V. Ageh, R. S. Mishra // Materials Chemistry and Physics. – 2018. – Vol. 217. – P. 308-314.*

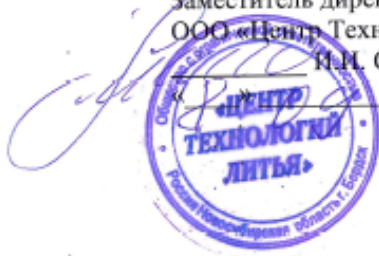
147. *Al-Co-Cr-Fe-Ni high-entropy coatings produced by non-vacuum electron beam cladding: Understanding the effect of Al by in-situ synchrotron X-ray diffraction / T. S. Ogneva, K. I. Emurlaev, K. E. Kuper [et al.] // Applied Surface Science. – 2024. – Vol. 665. – P. 160367.*

148. *Adhesive wear behavior of Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloys as a function of aluminum content* / J.-M. Wu, S.-J. Lin, J.-W. Yeh [et al.] // *Wear*. – 2006. – Vol. 261. – No. 5-6. – P. 513-519.
149. *Doremus, R. H. Oxidation of alloys containing aluminum and diffusion in Al₂O₃* / R. H. Doremus // *Journal of Applied Physics*. – 2004. – Vol. 95. – No. 6. – P. 3217-3222.
150. *Effect of Al content on high temperature oxidation resistance of Al_xCoCrCuFeNi high entropy alloys (x=0, 0.5, 1, 1.5, 2)* / Y. Y. Liu, Z. Chen, Y. Z. Chen [et al.] // *Vacuum*. – 2019. – Vol. 169. – P. 108837.
151. *Butler, T. M. Oxidation behavior of arc melted AlCoCrFeNi multi-component high-entropy alloys* / T. M. Butler, M. L. Weaver // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Vol. 674. – P. 229-244.
152. *Pierson, H. O. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing, and Applications* / H. O. Pierson. – Park Ridge, N.J. : Noyes Publications, 1996. – 362 p.
153. *Войтович, Р. Ф. Окисление карбидов и нитридов* / Р. Ф. Войтович. – Киев : Наукова думка, 1981. – 192 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Акт промышленных испытаний результатов научно-исследовательской работы в ООО «Центр технологий литья»

УТВЕРЖДАЮ
Заместитель директора
ООО «Центр Технологий литья»
И.И. Сушко
2026 г.



УТВЕРЖДАЮ
Директор по научной работе
и инновациям НГТУ к.ф.-м.н..
С.С. Оспичев
2026 г.



АКТ

промышленных испытаний результатов
научно-исследовательской работы

Научно-исследовательская работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Новосибирский государственный технический университет» на кафедре «Материаловедение в машиностроении». В основе разработки лежат результаты научных исследований, проведенных кандидатом технических наук А.А. Руктуевым и аспирантом А.Б. Юргиним при подготовке ими диссертационных работ.

Цель работы заключалась в разработке износостойких и жаростойких защитных покрытий на основе высокоэнтропийного сплава системы $Al-Co-Cr-Fe-Ni$, упрочненного карбидом хрома Cr_3C_2 , с использованием технологии вневакуумной электронно-лучевой наплавки (ВЭЛН). Объектами упрочнения выступали рабочие элементы пресс-форм для литья под давлением, выполненных из конструкционной стали 40ХФА. В процессе эксплуатации данные элементы подвергаются воздействию термоциклических нагрузок и абразивному изнашиванию.

На производственной базе ООО «Центр Технологий литья» были проведены испытания рабочих элементов литейных пресс-форм, изготовленных из стали 20, упрочненных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки композиционного покрытия $Al_{0,3}CoCrFe_{0,2}Ni + 5 \text{ масс. \% } Cr_3C_2$.

Результаты производственных испытаний показали, что стойкость упрочненных рабочих элементов пресс-форм к абразивному изнашиванию и высокотемпературному окислению существенно превышает (в 1,5–2 раза) характеристики серийных образцов из стали 40ХФА, упрочненных закалкой с низким отпуском.

А.А. Руктуев

А.Б. Юргин

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Акт создания научно-учебной установки «Экспериментальный прокатно-волочильный стан для изготовления порошковой проволоки»

УТВЕРЖДАЮ:

Проректор НГТУ по научной
работе и инновациям

С.С. Оспичев



_____ 2026 г.

АКТ

создания научно-учебной установки «Экспериментальный прокатно-волочильный стан для изготовления порошковой проволоки»

В рамках выполнения научно-исследовательских работ в Центре коллективного пользования «Структура, механические и физические свойства материалов» аспирантами А.Б. Юргиним, Е.А. Пуховой, А.А. Дударевой, П.М. Кизимовой под руководством д.т.н. профессора В.Г. Бутова, д.т.н. профессора И.А. Батаева и к.т.н. доцента А.А. Руктуева создан экспериментальный прокатно-волочильный стан для изготовления в лабораторных условиях порошковой проволоки с целью формирования изделий и покрытий методом наплавочных технологий со сложным химическим и фазовым составом.

Экспериментальный стан обеспечивает формирование оболочки трубчатой формы из металлической ленты методом прокатки и последующего волочения с одновременным наполнением ее порошковыми материалами, обеспечивающими уникальные физико-механические свойства изделиям при послойной наплавке защитных слоев в процессе высокоэнергетического нагрева. В качестве источников энергии высокой концентрации могут использоваться электронно-лучевые, плазменные и лазерные установки, обеспечивающие в процессе наплавки синтез интерметаллидов, высокоэнтропийных сплавов и высокопрочных соединений.

Декан механико-технологического
факультета, к.т.н., доцент

А.Г. Тюрин

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Акт использования результатов диссертационной работы в учебном процессе

УТВЕРЖДАЮ

Проректор Новосибирского государственного
технического университета
по научной работе и инновациям, к.т.н.



А.И. Отто

10 января 2026 г.

АКТ

использования результатов диссертационной работы
аспиранта А.Б. Юргина в учебном процессе

При выполнении диссертационной работы Александром Борисовичем Юргиним проведен комплекс теоретических и экспериментальных исследований, посвященный анализу особенностей формирования структуры и оценке свойств композиционных покрытий на основе высокоэнтропийных сплавов, полученных методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки. Оценено влияние типа и концентрации упрочняющих частиц, состава материала матрицы, режимов наплавки на структуру и свойства полученных композиционных покрытий. Результаты работы опубликованы в журналах, входящих в список ВАК, в изданиях, индексируемых в базах Web of Science и Scopus, а также представлены на всероссийских и международных конференциях.

Результаты диссертационной работы А.Б. Юргина используются в учебном процессе, реализуемом на механико-технологическом факультете Новосибирского государственного технического университета при подготовке бакалавров и магистров, обучающихся по направлениям «Материаловедение и технологии материалов» и «Наноинженерия» (в лекционных курсах, а также при выполнении практических и лабораторных работ по дисциплинам «Композиционные материалы», «Физические методы исследования материалов», «Специальные стали и сплавы»).

Декан механико-технологического
факультета, к.т.н., доцент

А.Г. Тюрин