

УДК 536.425:669.017.1

Структура и свойства системы «покрытие ВЭС Кантора (Mn-Fe-Cr-Co-Ni) / подложка (сплав 5083)»*

С.В. Коновалов, М.О. Ефимов, И.А. Панченко, Ю.А. Шлярова

Сибирский государственный индустриальный университет
(Новокузнецк, Россия)

Structure and Properties of the "Cantor HEA Coating (Mn-Fe-Cr-Co-Ni) / Substrate (Alloy 5083)" System

S.V. Konovalov, M.O. Efimov, I.A. Panchenko, Yu.A. Shliarova

Siberian State Industrial University (Novokuznetsk, Russia)

С использованием технологии холодного переноса металла (проволочно-дуговое аддитивное производство, совмещенное со сварочной наплавкой) на подложке из сплава 5083 сформировано покрытие высокоэнтропийным сплавом Mn-Fe-Cr-Co-Ni неэквивалентного состава. Методами современного физического материаловедения выполнен анализ структуры, элементного состава, микротвердости системы «покрытие / подложка». Выявлено существенное увеличение (до 9,9 ГПа) микротвердости материала зоны контакта покрытия с подложкой. В зоне контакта покрытия и подложки выявлено образование включений пластинчатой формы ($Al_{13}F_4$), обогащенных атомами покрытия. Высокоэнтропийное покрытие в зоне контакта имеет субмикроструктурную зеренно-субзеренную структуру с размером кристаллитов, изменяющихся в пределах от 0,5 мкм до 1,1 мкм, по границам которой выявлены наноразмерные частицы второй фазы (Al_3Ni). В объеме зерен присутствует дислокационная субструктура в виде хаотически распределенных дислокаций или дислокационных скоплений. Скалярная плотность дислокаций составляет $(0,8-1,0) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Высказано предположение о физических механизмах повышения твердости материала в зоне контакта «покрытие-подложка».

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав, система «покрытие / подложка», сплав алюминия, элементный и фазовый состав, микротвердость, упрочнение.

DOI: 10.14258/izvasu(2023)1-05

Using the technology of cold metal transfer (wire-arc additive manufacturing combined with welding surfacing), a coating is formed on a 5083 alloy substrate with a high-entropy Mn-Fe-Cr-Co-Ni alloy of nonequiatomic composition. Analysis of the structure, elemental composition, and microhardness of the coating-substrate system is carried out using the methods of modern physical materials science. A significant increase (up to 9.9 GPa) in the microhardness of the material is found in the zone of contact between the coating and the substrate. The formation of lamellar inclusions ($Al_{13}F_4$) enriched in coating atoms in the zone of contact between the coating and the substrate is revealed. The high entropy coating in the contact zone has a submicrocrystalline grain-subgrain structure with a crystallite size ranging from 0.5 μm to 1.1 μm along the boundaries where nanosized particles of the second phase (Al_3Ni) are revealed. The volume of grains contains a dislocation substructure in the form of randomly distributed dislocations or dislocation clusters. The scalar density of the dislocations is $(0.8-1.0) \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. An assumption is made about the physical mechanisms of hardening of the material in the "coating-substrate" contact zone.

Key words: high-entropy alloy, coating / substrate system, aluminum alloy, elemental and phase composition, microhardness, hardening.

* Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-19-00452) — изготовление системы «покрытие / подложка», анализ микротвердости, исследование структуры и элементного состава методами электронной микроскопии; за счет гранта РФФИ № 19-19-00183, <https://rscf.ru/project/19-19-00183/> — исследование фазового состава, анализ физических механизмов, ответственных за высокие значения твердости зоны контакта системы «покрытие / подложка».

Введение

Начало XXI в. в физическом материаловедении ознаменовано значительным вниманием к разработке, созданию и исследованию нового класса металлических соединений — высокоэнтропийных сплавов ВЭС [1–3]. В аналитических обзорах и монографиях [1, 4–7] описана микроструктура, свойства, термодинамика ВЭС, их моделирование и методы получения. Такой интерес обусловлен уникальными механическими, крио- и жаропрочными, коррозионными, магнитными и электрическими свойствами ВЭС либо комплексом свойств [8–11].

Во многих работах [12–17] особое внимание уделено исследованию взаимосвязи структуры и свойств ВЭС в зависимости от методов и условий их получения. Дальнейшее развитие этого направления связывается с концепцией покрытий из ВЭС. Достигнутые успехи в изучении нитридных покрытий на основе многокомпонентных ВЭС свидетельствуют об их превосходных физико-химических свойствах, проявляющихся за счет деформационного упрочнения твер-

дых растворов, искажений кристаллической решетки [18–23]. Одним из первых исследованных ВЭС является сплав Кантора, обладающий хорошим балансом прочности и пластичности [24, 25]. Актуальность и перспективность изучения покрытий из ВЭС обусловлена широким диапазоном областей применения.

Целью настоящей работы является анализ структуры и свойств зоны контакта с подложкой (сплав 5083) покрытия (высокоэнтропийный сплав Кантора Mn-Fe-Cr-Co-Ni), сформированного на подложке методом холодного переноса металла.

Материал и методика исследования

В качестве материала исследования использованы образцы системы «покрытие / подложка». Покрытием являлся высокоэнтропийный сплав неэквивалентного элементного состава Mn-Fe-Cr-Co-Ni, который был сформирован на подложке методом холодного переноса металла [1]. Подложкой являлся сплав 5083 на основе алюминия (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав сплава 5083, вес %

Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Si	Ti	Zn	Другие элементы	Al
<0,25	<0,10	<0,40	4,0÷4,9	<1,0	<0,10	<0,15	<0,25	<0,15	Остальное

Исследование элементного и фазового состава, состояния дефектной субструктуры зоны контакта покрытия и подложки осуществляли методами сканирующей (прибор SEM 515 Philips, оснащенный микроанализатором EDAX ECON IV) и просвечивающей дифракционной (прибор JEM-2100) электронной микроскопии [26–28]. Фольги для просвечивающего электронного микроскопа изготавливали ионным утонением (установка Ion Slicer EM-091001S, утонение осуществляется ионами аргона) пластинок, вырезанных из массивных образцов (на установке Isomet Low Speed Saw) перпендикулярно поверхности наплавленного слоя ВЭС из области границы раздела подложки и наплавки, что позволяло проследить изменение структуры и фазового состава материала по мере удаления от границы контакта покрытия с подложкой.

Свойства покрытия и подложки характеризовали микротвердостью (прибор ПМТ-3, нагрузка на индентор 0,5 Н).

Результаты и их обсуждение

Из представленного на рисунке 1 профиля микротвердости системы «покрытие / подложка» отчетливо видно, что микротвердость покрытия вдали от зоны контакта с подложкой изменяется в пределах (2,5–3,5) ГПа (рис. 1, область 1); микротвердость подложки вдали от зоны контакта с покрытием составляет (1,0–1,1) ГПа (рис. 1, область 3). В зоне контакта покрытия с подложкой (переходный слой) микротвердость существенно увеличивается, достигая максимального значения 9,9 ГПа (рис. 1, область 2). Толщина упрочненного слоя составляет ≈ 300 мкм.

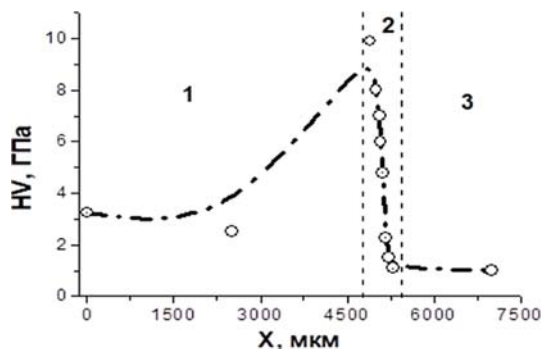


Рис. 1. Профиль микротвердости системы «покрытие / подложка»; 1 — область покрытия; 2 — зона контакта (переходный слой); 3 — область подложки

Очевидно, что столь существенное изменение микротвердости зоны контакта обусловлено структурно-фазовыми преобразованиями материала при нанесении покрытия на подложку. Действительно, представленные на рисунке 2 электронно-микроскопические

изображения структуры зоны контакта покрытия и подложки, полученные методами сканирующей электронной микроскопии травленого шлифа, демонстрируют существенное отличие строения данного слоя материала от структуры и покрытия, и подложки.

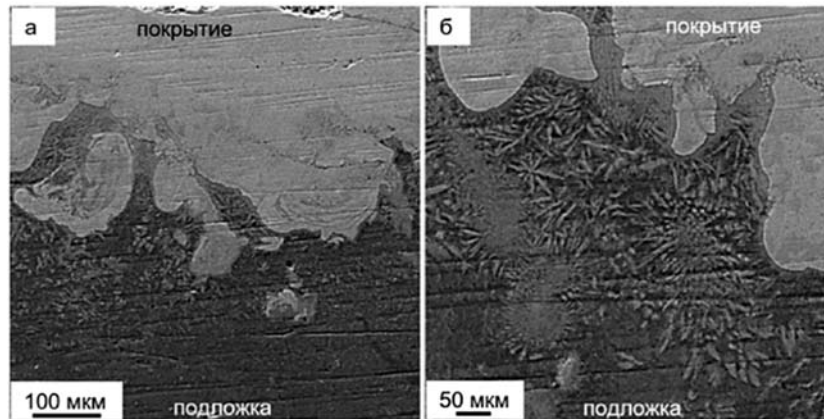


Рис. 2. Изображения структуры поперечного сечения зоны контакта системы «покрытие / подложка», полученные методами сканирующей электронной микроскопии

Элементный состав системы «покрытие / подложка» на различном расстоянии от поверхности покрытия изучали методами микрорентгеноспектрального анализа. Результаты анализа элементного состава покрытия, приведенные в таблице 2, показывают, во-первых, наличие в покрытии атомов

алюминия, что может свидетельствовать о его диффузии из подложки в покрытие, и, во-вторых, отсутствие зависимости концентрации химических элементов покрытия от участка анализа, что свидетельствует о высоком уровне химической однородности покрытия.

Таблица 2

Результаты анализа элементного состава различных областей покрытия

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

Результаты микрорентгеноспектрального анализа элементного состава зоны контакта (рис. 3), пред-

ставленные в таблице 3, свидетельствуют о легировании подложки элементами покрытия.

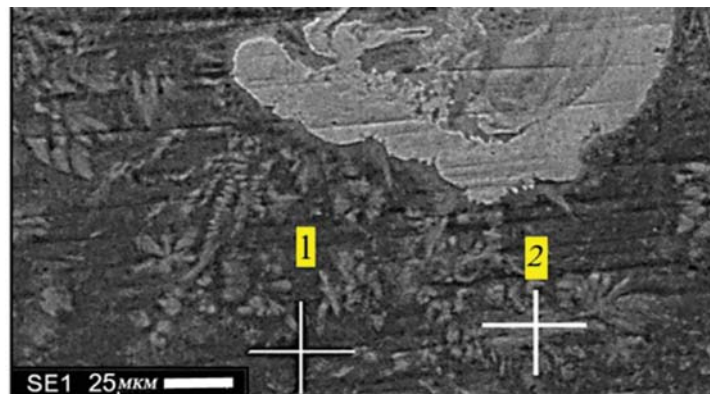


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение структуры дендритной (пластинчатой) кристаллизации слоя подложки, примыкающего к переходному слою; значком «+» обозначены участки, элементный состав которых приведен в таблице 3

Элементный состав участков зоны контакта, указанных на рисунке 3 значком «+»

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

Таким образом, нанесение высокоэнтропийного покрытия на поверхность образца сплава 5083 методом холодного переноса металла сопровождается взаимным легированием покрытия и подложки, формированием в зоне контакта покрытия и подложки структуры пластинчатого типа, характеризующейся высокими значениями микротвердости.

Фазовый состав и состояние дефектной субструктуры зоны контакта покрытия и подложки анализировали методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии. Анализ характерных электронно-микроскопических изображений структуры зоны контакта покрытия и подложки в области, прилегающей к подложке, выявил образование включений пластинчатой формы (рис. 4). Микрорентгеноспектральный анализ данного участка фольги выявил следующий набор химических элементов (ат. %): 3.2Mg-93.2Al-0.4Cr-0.6Mn-1.3Fe-1.1Co-0.2Ni. На рисунке 5 представлено изображение данного участка фольги, полученное в характеристическом рентгеновском излучении выявленных атомов, показывающее, что включение пластинчатой формы расположено в структуре сплава на основе алюминия и обогащено атомами Cr, Fe, Mn, Co, т.е. атомами, формирующими покрытие (ВЭС).

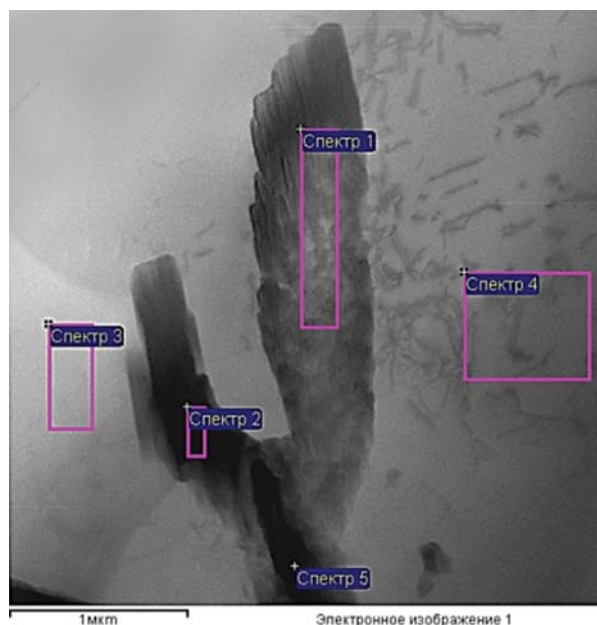


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение включения, расположенного в зоне контакта; выделены области, с которых получен элементный состав

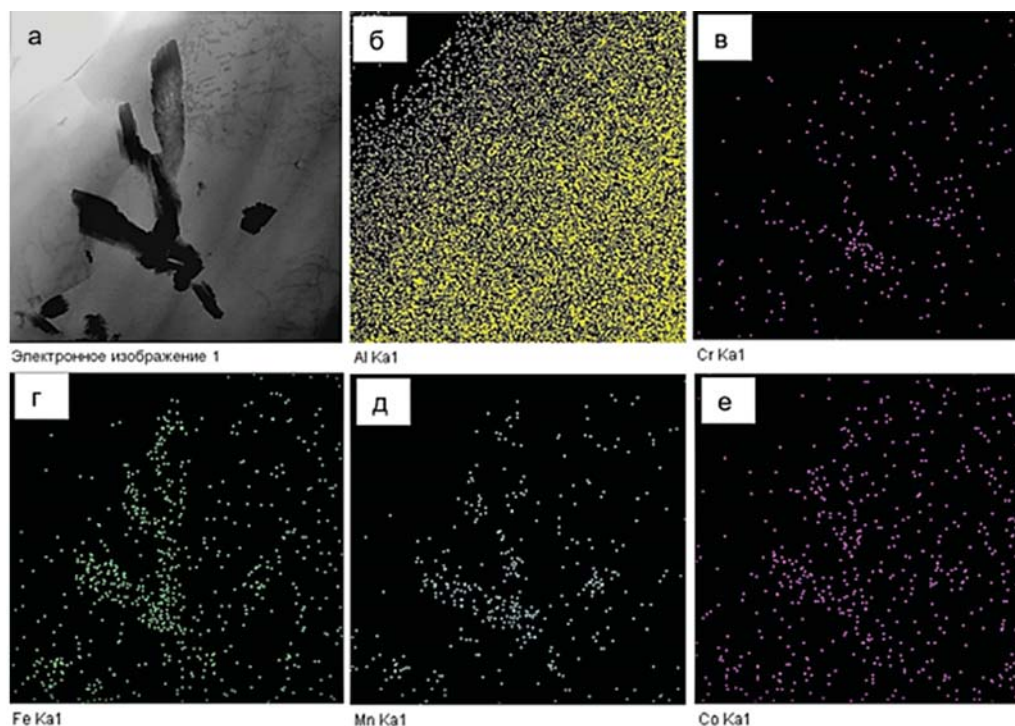


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение структуры зоны контакта (а), б–е — изображения данного участка фольги, полученные в характеристическом рентгеновском излучении атомов Al, Cr, Fe, Mn, Co соответственно

Анализ данного участка фольги с выбранных площадей (рис. 4) позволил количественно оценить эле-

ментный состав включения (табл. 4).

Таблица 4

Элементный состав участков зоны контакта, указанных на рисунке 4

Спектр	Mg, ат.%	Al, ат.%	Cr, ат.%	Mn, ат.%	Fe, ат.%	Co, ат.%	Ni, ат.%
Спектр 1	4.48	88.56	0.43	1.26	2.92	1.57	0.77
Спектр 2	0.08	81.25	1.31	3.62	8.84	3.51	1.40
Спектр 3	5.93	94.07					
Спектр 4	3.10	96.90					
Спектр 5	0.95	81.24	1.26	3.59	8.27	3.47	1.22

Отчетливо видно (табл. 4), что включение обогащено атомами, формирующими ВЭС (спектры 1, 2, 5). Включение расположено в сплаве 5083 (спектры 3 и 4). Элементы ВЭС в сплаве 5083 не обнаруживаются.

Фазовый состав данного участка фольги анализировали путем индицирования соответствующей микроэлектрограммы и анализа темнопольных изображений. Это дало основание заключить, что данное включение является алюминидом железа состава $Al_{13}Fe_4$.

Анализ характерных электронно-микроскопических изображений структуры ВЭС в зоне контакта позволил выявить субмикроструктурную зеренно-субзеренную структуру с размером кристаллитов, изменяющихся в пределах от 0,5 мкм до 1,1 мкм (рис. 6). В объеме зерен присутствует дислокационная субструктура в виде хаотически распределенных дислокаций или дислокационных скоплений. Значительно реже наблюдается структура, характерная для начальной стадии формирования дислокационных ячеек (рис. 6). Скалярная плотность дислокаций, определенная методом случайно брошенных секущих, составляет $(0,8-1,0) \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

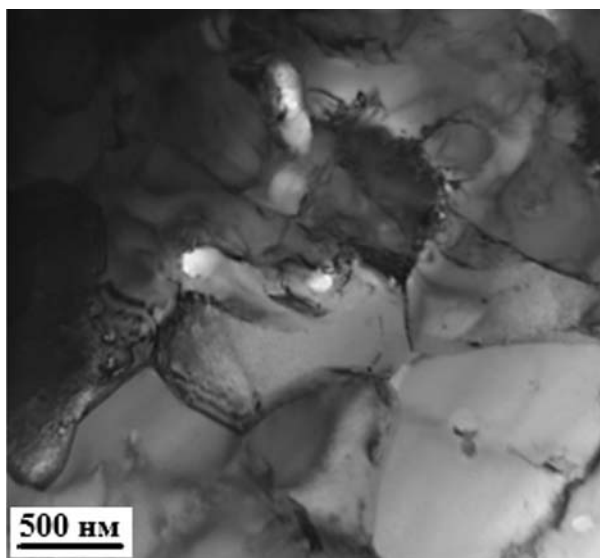


Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение структуры ВЭС в зоне контакта покрытия и подложки

Микрорентгеноспектральный количественный анализ участка фольги показал, что элементный состав (ат.%): 1,9Mg, 28,4Al, 10,6Cr, 2,3Mn, 24,1Fe, 19,5Co, 13,3Ni — соответствует составу ВЭС, легированного алюминием и магнием. Химические элементы расположены неоднородно, присутствуют области, обогащенные атомами магния.

В объеме зерен и субзерен, а также на их границах выявляются частицы второй фазы. Анализ микроэлектрограммы позволил заключить, что данные частицы являются фазой Al_3Ni . Размеры частиц, расположенных в объеме зерен, — (15–17) нм, расположенных на границах зерен, — (30–35) нм.

Анализ фазового состава и дефектной субструктуры, выполненный в настоящей работе, позволяет высказать предположение о физических механизмах повышения твердости материала в зоне контакта покрытия с подложкой. А именно: 1) упрочнение подложки обусловлено формированием алюминидов железа пластинчатой морфологии; 2) упрочнение высокоэнтропийного сплава обусловлено формированием зеренно-субзеренной структуры субмикронных размеров, на границах и в объеме которых наблюдаются наноразмерные частицы второй фазы; 3) выявленное взаимное легирование подложки и покрытия указывает на твердорастворное упрочнение материала зоны контакта; 4) не следует исключать формирования в зоне контакта внутренних полей напряжений, обусловленных различием теплофизических характеристик контактирующих материалов.

Заключение

Методом холодного переноса металла сформирована система «покрытие Mn-Fe-Cr-Co-Ni / (сплав 5083) подложка». Выявлено существенное увеличение (до 9,9 ГПа) микротвердости материала зоны контакта покрытия с подложкой. Показано, что нанесение высокоэнтропийного покрытия на поверхность образца сплава 5083 сопровождается взаимным легированием покрытия и подложки, формированием в зоне контакта покрытия и подложки структуры пластинчатого типа. Установлено, что включения пластинчатой формы, расположенные в зоне контак-

та у границы с подложкой, обогащены атомами, формирующими покрытие (ВЭС). Показано, что высокоэнтропийная наплавка в зоне контакта с подложкой имеет субмикроструктурную (0,5–1,1 мкм) зеренно-субзеренную структуру. В объеме зерен и субзерен, а также на их границах выявляются частицы

второй фазы. Основываясь на результатах исследования элементного и фазового состава, состояния дефектной субструктуры, высказаны суждения о физических механизмах повышения твердости материала в зоне контакта покрытия с подложкой.

Библиографический список

- Gromov V.E., Kononov S.V., Ivanov Yu.F., Osintsev K.A. Structure and properties of high-entropy alloys. Springer. Advanced structured materials, 2021.
- Ivanov Yu.F., Osintsev K.A., Gromov V.E., Kononov S.V., Panchenko I.A. Deformation Behavior of a High-Entropy Al-Co-Cr-Fe-Ni Alloy Fabricated by Means of Wire-Arc Additive Manufacturing // Steel in Translation. 2021. Vol. 51. № 1. <https://doi.org/10.3103/S0967091221010046>.
- Осинцев К.А., Громов В.Е., Коновалов С.В., Иванов Ю.Ф., Панченко И.А. Высокоэнтропийные сплавы: структура, механические свойства, механизмы деформации и применение // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т. 64. № 4. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-4-249-258>.
- Zhang Y. High-Entropy Materials. A Brief George E.P., Curtin W.A., Tazan C.C. High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms // Acta Materialia. 2020. Vol. 188. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.12.015>.
- Alshataif Y.A., Sivasankaran S., Al-Mufadi F.A., Alabodi A.S., Ammar H.R. Manufacturing methods, microstructural and mechanical properties evolutions of high-entropy alloy: a review // Metals and Materials International. 2019. Vol. 26. <https://doi.org/10.1007/s12540-019-00565-z>.
- Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // Acta Materialia. 2017. Vol. 122. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>.
- Zhang W., Liaw P.K., Zhang Y. Science and technology in high-entropy alloys // Science China Materials. 2018. Vol. 61. № 1. <https://doi.org/10.1007/s40843-017-9195-8>.
- Huang Y.S., Chen L., Lui H.W., Cai M.H., Yeh J.W. Microstructure, hardness, resistivity and thermal stability of sputtered oxide films of AlCoCrCu 0.5 NiFe high-entropy alloy // Mater. Sci. Eng. A. 2007. Vol. 457. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.12.001>.
- Tung C.C., Yeh J.W., Shun T.T., Chen S.K., Huang Y.S., Chen H.C. On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system // Mater. Lett. 2007. Vol. 61. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.03.140>.
- Zhou Y.J., Zhang Y., Kim T.N., Chen G.L. Microstructure characterizations and strengthening mechanism of multi-principal component AlCoCrFeNiTi_{0.5} solid solution alloy with excellent mechanical properties // Mater. Lett. 2008. Vol. 62. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.01.011>.
- Chang H.W., Huang P.K., Yeh J.W., Davison A., Tsau C.H., Yang C.C. Influence of substrate bias, deposition temperature and post-deposition annealing on the structure and properties of multi-principal-component (AlCrMoSiTi) N coatings // Surf. Coat. Technol. 2008. Vol. 202. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.12.014>.
- Senkov O.N., Wilks G.B., Miracle D.B., Chuang C.P., Liaw P.K. Refractory high-entropy alloys // Intermetallics. 2010. Vol. 18. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.05.014>.
- Li C., Li J.C., Zhao M., Jiang Q. Effect of alloying elements on microstructure and properties of multiprincipal elements high-entropy alloys // J. Alloys Compd. 2009. Vol. 475. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.07.124>.
- Chuang M.H., Tsai M.H., Wang W.R., Lin S.J., Yeh J.W. Microstructure and wear behavior of Al_xCo_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_y high-entropy alloys // Acta Mater. 2011. Vol. 59. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2011.06.041>.
- Qiu X.W. Microstructure and properties of AlCrFeNiCoCu high entropy alloy prepared by powder metallurgy // J. Alloys Compd. 2013. Vol. 555. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.12.071>.
- Tariq N.H., Naeem M., Hasan B.A., Akhter J.I., Siddique M. Effect of W and Zr on structural, thermal and magnetic properties of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy // J. Alloys Compd. 2013. Vol. 556. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.12.095>.
- Singh S., Wanderka N., Murty B.S., Glatzel U., Banhart J. Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy // Acta Mater. 2011. Vol. 59. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.09.023>.
- Lai C.H., Tsai M.H., Lin S.J., Yeh J.W. Influence of substrate temperature on structure and mechanical, properties of multi-element (AlCrTaTiZr)N coatings // Surf. Coat. Technol. 2007. Vol. 201. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.01.001>.
- Huang P.K., Yeh J.W. Effects of substrate temperature and post-annealing on microstructure and properties of (AlCrNb-SiTiV)N coatings // Thin Solid Films. 2009. Vol. 518. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.06.020>.
- Tsai M.H., Lai C.H., Yeh J.W., Gan J.Y. Effects of nitrogen flow ratio on the structure and properties of reactively sputtered (AlMoNbSiTaTiVZr)Nx coatings // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. Vol. 41. DOI: 10.1088/0022-3727/41/23/235402.
- Cheng K.H., Lai C.H., Lin S.J., Yeh J.W. Structural and mechanical properties of multi-element (AlCrMoTaTiZr)

N_x coatings by reactive magnetron sputtering // Thin Solid Films. 2011. Vol. 519. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.11.034>.

22. Lai C.H., Lin S.J., Yeh J.W., Chang S.Y. Preparation and characterization of AlCrTaTiZr multi-element nitride coatings // Surf. Coat. Technol. 2006. Vol. 201. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2006.06.048>.

23. Chang S.Y., Chen M.K., Chen D.S. Multiprincipal-element AlCrTaTiZr nitride nanocomposite film of extremely high thermal stability as diffusion barrier for Cu metallization // J. Electrochem. Soc. 2009. Vol. 156. DOI:10.1149/1.3097186.

24. Zhang T., Xin L., Wu F., Xiang Chen J., Jiang S., Huang Y., Chen S. Microstructure and mechanical of Fe_xCoCrNiMn high-entropy alloys // Journal of Materials Science and

Technology. 2019. Vol. 35. № 10. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.05.050>.

25. Gludovatz B.A., Hohenwarter A., Catoor D., Chang E.H., George E.P., Ritchie R.O. Fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications // Science. 2014. Vol. 345. № 6201. DOI: 10.1126/science.1254581.

26. Egerton F.R. Physical Principles of Electron Microscopy. Basel, 2016.

27. Kumar C.S.S.R. Transmission Electron Microscopy. Characterization of Nanomaterials. New York, 2014.

28. Carter C.B., Williams D.B. Transmission Electron Microscopy. Berlin, 2016.