

06 Эволюция структуры AlCoCrFeNi высокоэнтропийного сплава при облучении импульсным электронным пучком

© Ю.Ф. Иванов,¹ В.Е. Громов,² С.В. Коновалов,³ Ю.А. Шлярова²

¹ Институт сильноточной электроники СО РАН,
634055 Томск, Россия

² Сибирский государственный индустриальный университет,
654007 Новокузнецк, Россия

³ Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королева,
443086 Самара, Россия
E-mail: gromov@physics.sibsiu.ru

Поступило в Редакцию 7 июля 2021 г.

В окончательной редакции 12 августа 2021 г.

Принято к публикации 24 августа 2021 г.

Методами современного физического материаловедения изучено изменение структуры высокоэнтропийного сплава AlCoCrFeNi неэквивалентного состава, полученного методом аддитивной технологии при облучении тремя пучками электронов с плотностью энергии $10\text{--}30\text{ J/cm}^2$, длительностью $50\text{ }\mu\text{s}$, частотой 0.3 s^{-1} . В исходном состоянии сплав имел дендритное строение, указывающее на неоднородное распределение элементов. Показано, что электронно-пучковая обработка формирует структуру высокоскоростной ячеистой кристаллизации с размером ячеек $100\text{--}200\text{ nm}$, вдоль границ которых располагаются наноразмерные ($15\text{--}30\text{ nm}$) включения второй фазы, обогащенные атомами Cr и Fe.

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав, электронно-пучковая обработка, структура, фазовый состав.

DOI: 10.21883/JTF.2021.12.51762.205-21

В последние два десятилетия внимание исследователей в области физического материаловедения привлечено к изучению высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), обладающих уникальными свойствами по сравнению с традиционными легированными сплавами [1]. Высокоэнтропийные сплавы содержат 5 и более элементов с содержанием от 5 до 35% [2,3], что должно приводить к неоднородному их распределению в объеме.

Одним из наиболее перспективных методов получения ВЭС является новая аддитивная технология (wire arc additive manufacturing (WAAM)) [4]. ВЭС AlCoCrFeNi, изготовленный этим методом, имеет ярко выраженное дендритное строение, что указывает на неоднородное распределение легирующих элементов в объеме слитка [5]. Одним из способов, позволяющих осуществить гомогенизацию сплава является метод, основанный на облучении поверхности образцов низкоэнергетическим интенсивным импульсным электронным пучком. Сверхвысокие (до 10^9 K/s) скорости нагрева сравнительно тонкого (десятки–сотни μm) поверхностного слоя до температуры плавления и последующая высокоскоростная кристаллизация расплава позволяют формировать субмикро- нанокристаллическую структуру, характеризующуюся высокой степенью однородности распределения химических элементов [6,7]. В настоящей работе рассмотрено влияние плотности энергии пучка электронов на структурно-фазовое состояние поверхностного слоя ВЭС.

Образцы ВЭС AlCoCrFeNi были сформированы по аддитивной технологии (WAAM) в атмосфере Ar (99.99%).

Сплав содержит алюминия 36.5 at.%, никеля 33.7 at.%, железа 16.4 at.%, хрома 8.6 at.% и кобальта 4.9 at.%, т.е. полученный материал следует отнести к ВЭС неэквивалентного состава.

Режимы нанесения слоев не отличались от описанных в [5]. Образцы подвергались облучению импульсным электронным пучком с параметрами: энергия ускоренных электронов 18 keV, плотность энергии пучка электронов $10\text{--}30\text{ J/cm}^2$, длительность импульса пучка $50\text{ }\mu\text{s}$, частота следования импульсов 0.3 s^{-1} , количество импульсов облучения 3, облучение проводили при остаточном давлении инертного газа (аргон) в рабочей камере установки $2 \cdot 10^{-2}\text{ Pa}$.

Структуру и элементный состав образцов изучали методами сканирующей электронной микроскопии (приборы LEO EVO 50 и TESCAN VEGA, оснащенные энергодисперсионным анализатором INCA Energy). Дефектную субструктуру и распределение химических элементов изучали методами просвечивающей электронной микроскопии (прибор JEOL JEM-2100) [8]. Объекты исследования (фольги толщиной $150\text{--}200\text{ nm}$) для просвечивающего электронного микроскопа изготавливали методом ионного травления (установка Ion Slicer (EM-09100IS), аргон) пластинок, вырезанных из объемного слитка ВЭС. Структуру и элементный состав анализировали в слое толщиной $5\text{--}10\text{ }\mu\text{m}$, примыкающем к поверхности облучения.

Облучение ВЭС импульсным электронным пучком с плотностью энергии пучка электронов $E_S = 10\text{ J/cm}^2$ не приводит к разрушению структуры дендритной кри-

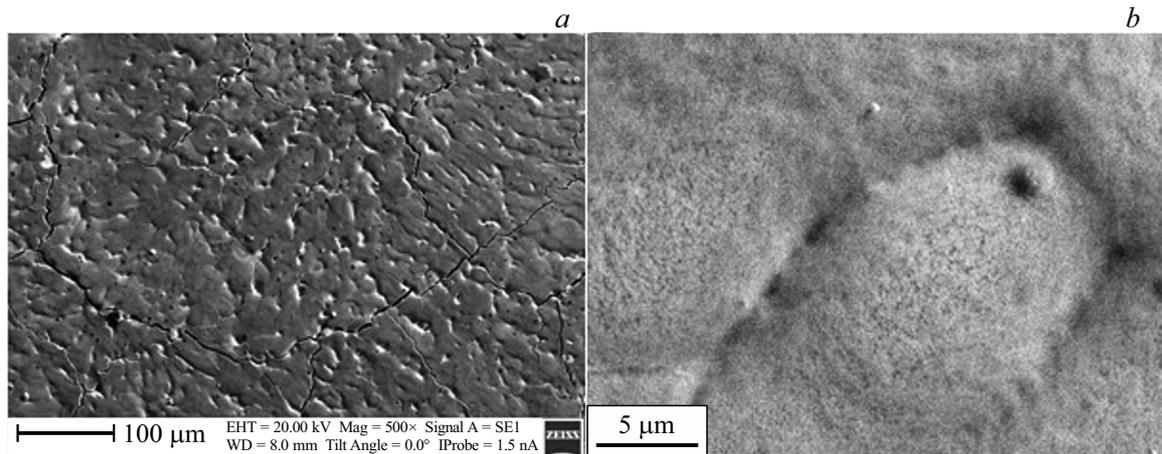


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение структуры ВЭС, формирующейся в результате облучения импульсным электронным пучком (20 J/cm^2).

сталлизации, характерной для сплава в исходном состоянии [5]. Этот факт свидетельствует об отсутствии плавления поверхностного слоя облученных образцов. Жидкофазное преобразование структуры поверхностного слоя ВЭС обнаруживается лишь в приграничных областях зеренной (дендритной) структуры. Высоко-скоростное преобразование структуры сопровождается формированием прослоек, имеющих субмикро- нанокристаллическую структуру с размером кристаллитов $100\text{--}200 \text{ nm}$.

Исследования элементного состава дендритов и междендритных пространств поверхностного слоя, выполненные методами микрорентгеноспектрального анализа, показали, что междендритные пространства обогащены химическими элементами Al, Ni и Fe. Дендриты обогащены преимущественно атомами хрома. Атомы кобальта распределены равномерно по объему слитка. Наиболее ликвирующим элементом сплава является алюминий (коэффициент ликвации $\delta = 9.2$), наименее ликвирующим является кобальт ($\delta = 2.1$).

Облучение ВЭС импульсным электронным пучком с плотностью энергии пучка электронов $E_S = 20 \text{ J/cm}^2$ приводит к частичному разрушению структуры дендритной кристаллизации (рис. 1, а). Этот факт свидетельствует о плавлении поверхностного слоя облученных образцов. Жидкофазное преобразование структуры поверхностного слоя ВЭС сопровождается формированием в объеме зерен нанокристаллической структуры (рис. 1, б).

Анализ хрупких изломов показал, что поверхностный слой толщиной $\approx 15 \mu\text{m}$, сформированный после облучения, имеет субмикронанокристаллическую структуру. Его толщина увеличивается с ростом плотности энергии пучка электронов и достигает $\approx 20 \mu\text{m}$ при $E_S = 30 \text{ J/cm}^2$. В нем формируется структура высокоскоростной ячеистой кристаллизации. Объем ячеек кристаллизации обогащен атомами алюминия, никеля и железа. В стыках и вдоль границ ячеек располагаются включения второй фазы, которые обогащены преимущественно

атомами хрома. Размер ячеек кристаллизации составляет $100\text{--}200 \text{ nm}$; размер включений, расположенных в стыках ячеек — $20\text{--}25 \text{ nm}$; расположенных вдоль границ ячеек — $10\text{--}15 \text{ nm}$.

Исследования элементного состава ячеек высокоскоростной кристаллизации и частиц второй фазы (рис. 2, см. таблицу) дают основание заключить, что ячейки высокоскоростной кристаллизации (области анализа, обозначенные надписями спектр 1–5) обогащены химическими элементами Al и Ni. Частицы второй фазы, расположенные на границах и в стыках ячеек кристаллизации (области анализа, обозначенные надписями спектр 8–11) обогащены преимущественно атомами Cr и Fe. Атомы Co распределены равномерно по объему поверхностного слоя. Наиболее ликвирующим элементом поверхностного слоя сплава, обработанного импульсным электронным пучком (20 J/cm^2 , $50 \mu\text{s}$, 3 pulses, 0.3 s^{-1}), является Cr (коэффициент ликвации $\delta = 5.4$), наименее ликвирующим является Co ($\delta = 1.9$). Элементный состав зон спектров 6, 7, 12 трудно сопоставить с элементным составом зон, расположенных в объеме ячеек или на их границе. Можно предположить, что данные зоны относятся к смешанным, т.е. частично содержат в себе материал объема ячеек и материал их границ.

При плотности энергии пучка электронов 30 J/cm^2 также формируется поверхностный слой, имеющий структуру высокоскоростной кристаллизации ячеистого типа. Ячейки кристаллизации имеют округлую форму. Размер ячеек изменяется в пределах от 100 до 150 nm . Ячейки окаймлены прослойками второй фазы. Толщина прослоек изменяется в пределах $15\text{--}30 \text{ nm}$. Объем ячеек обогащен химическими элементами Al и Ni. Атомы хрома и железа преимущественно формируют частицы второй фазы. Атомы кобальта равномерно распределены по объему модифицированного слоя.

Наиболее ликвирующим элементом поверхностного слоя сплава является Cr (коэффициент ликва-

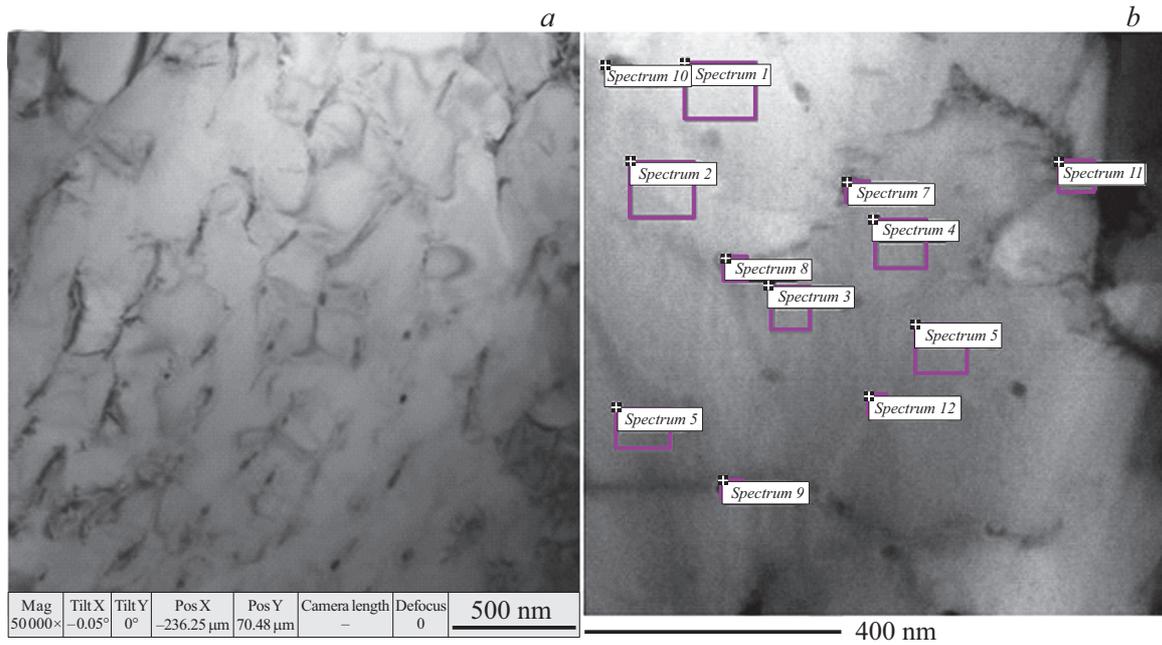


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение участка фольги, полученное методом TEM (a) и STEM (b) анализа. На (b) обозначены участки микрорентгеноспектрального анализа фольги. Облучение проводили при плотности энергии пучка электронов 20 J/cm^2 .

Результаты элементного анализа (at.%) участков фольги, представленного на рис. 2, b

Спектр	Al	Cr	Fe	Co	Ni
1	38.9	5.9	10.4	2.9	27.2
2	39.0	5.2	12.5	3.7	25.7
3	36.8	4.3	11.8	4.9	29.7
4	41.3	5.3	11.7	4.7	27.7
5	40.6	5.0	12.0	4.4	29.1
6	38.0	5.0	11.9	3.5	25.4
7	25.2	17.4	14.4	4.0	19.8
8	17.5	23.3	23.5	3.2	12.3
9	24.5	17.5	20.3	5.6	21.5
10	15.8	16.1	21.0	3.8	14.6
11	15.2	21.9	22.4	4.3	20.3
12	28.7	15.7	18.5	4.3	18.8
Среднее значение	30.1	11.9	15.9	4.1	22.7
Максимальное значение	41.3	23.3	23.5	5.6	29.7
Минимальное значение	15.2	4.3	10.4	2.9	12.3
δ (max/min)	2.7	5.4	2.3	1.9	2.4

ции $\delta = 10.5$), наименее ликвидирующим является Co ($\delta = 1.6$). Обобщающие результаты, полученные при

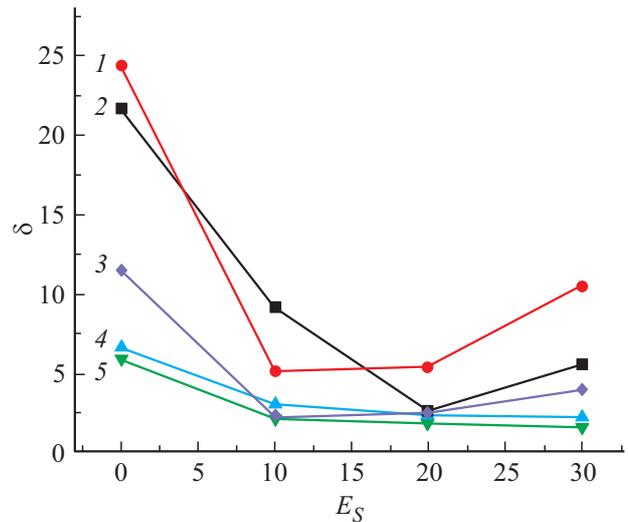


Рис. 3. Зависимость коэффициента неоднородности распределения химических элементов, формирующих ВЭС, от плотности энергии пучка электронов; 1 — Cr, 2 — Al, 3 — Ni, 4 — Fe, 5 — Co.

микрорентгеноспектральном анализе ВЭС в исходном состоянии и после облучения импульсным электронным пучком, характеризующие степень неоднородности распределения легирующих элементов в поверхностном слое, приведены на рис. 3. Наиболее ликвидирующими элементами сплава являются хром и алюминий. Облучение ВЭС импульсным электронным пучком способствует гомогенизации сплава. Наиболее высокий уровень

однородности распределения химических элементов в сплаве достигается при облучении импульсным электронным пучком с плотностью энергии пучка электронов 20 J/cm^2 .

Облучение ВЭС импульсным электронным пучком приводит к формированию структуры высокоскоростной ячеистой кристаллизации. Размер ячеек изменяется в пределах от 100 до 200 nm. Вдоль границ ячеек располагаются наноразмерные (15–30 nm) включения второй фазы, обогащенные атомами Cr и Fe. Показано, что ВЭС характеризуется высокой степенью неоднородности распределения химических элементов, формирующих сплав. Наиболее ликвидирующими элементами сплава являются хром и алюминий. Облучение ВЭС импульсным электронным пучком способствует гомогенизации сплава. Выявлен режим облучения, позволяющий формировать поверхностный слой, характеризующийся наиболее высоким уровнем однородности распределения химических элементов в сплаве.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 20-19-00452.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Y. Zhang. *High-Entropy Materials. A Brief Introduction* (Springer Nature, Singapore, 2019), 152 p.
DOI: 10.1007/978-981-13-8526-1
- [2] C.C. Tung, J.W. Yeh, T.T. Shun, S.K. Chen, Y.S. Huang, H.C. Chen. *Mater. Lett.*, **61** (1), 1 (2007).
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.03.140>
- [3] Y.J. Zhou, Y. Zhang, T.N. Kim, G.L. Chen. *Mater. Lett.*, **62** (17–18), 2673 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.01.011>
- [4] Q. Shen, X. Kong, X. Chen. *J. Mater. Sci. Technol.*, **74**, 136 (2021). 10.1016/j.jmst.2020.10.037
- [5] K.A. Osintsev, S.V. Konovalov, A.M. Glezer, V.E. Gromov, Yu.F. Ivanov, I.A. Panchenko, R.V. Sundeev. *Mater. Lett.*, **294**, 129717 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129717>
- [6] Yu.F. Ivanov, D.V. Zaguliaev, A.M. Glezer, V.E. Gromov, A.A. Abaturova, A.A. Leonov, A.P. Semin, R.V. Sundeev. *Mater. Lett.*, **275**, 128105 (2020).
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128105>
- [7] B. Gao, Y. Hao, W.F. Zhuang, G.F. Tu, W.X. Shi, S.W. Li, S.Z. Hao, C. Dong, M.C. Li. *Physics Proc.*, **18**, 187 (2011).
<https://doi.org/10.1016/j.phpro.2011.06.079>
- [8] F.R. Egerton. *Physical Principles of Electron Microscopy* (Springer International Publishing, Basel, 2016), 202 p.