

06.5

Структура зоны контакта наплавка—подложка, подвергнутой электронно-пучковой обработке

© Ю.Ф. Иванов¹, В.Е. Громов², М.О. Ефимов², Ю.А. Шлярова², И.А. Панченко²,
С.В. Коновалов²

¹ Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск, Россия

² Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк, Россия

E-mail: gromov@physics.sibsiu.ru

Поступило в Редакцию 2 ноября 2022 г.

В окончательной редакции 10 января 2023 г.

Принято к публикации 11 января 2023 г.

Методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии выполнен анализ структуры, фазового и элементного состава зоны контакта системы покрытие (высокоэнтропийный сплав FeCrCoNiMn)—подложка (сплав 5083) после электронно-пучковой обработки. Установлено образование многофазной, многоэлементной субмикро- и нанокристаллической структуры. Выявлена структура высокоскоростной ячеистой кристаллизации в контактных слоях, примыкающих к покрытию и подложке, а также обнаружено формирование кристаллов пластинчатой формы в центральной области зоны контакта.

Ключевые слова: зона контакта, высокоэнтропийный сплав, метод проволочно-дугового аддитивного производства, сплав алюминия 5083, импульсный электронный пучок, элементный и фазовый состав, структура.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.06.54813.19410

В современном физическом материаловедении последних двух десятилетий исследование новых, так называемых высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), состоящих из пяти и более элементов с концентрацией 5–35 at.%, занимает особое место [1–4], что объясняется высоким уровнем их функциональных свойств (износо- и коррозионной стойкостью, механическими свойствами при низких и высоких температурах, особыми магнитными свойствами и т.д.) [5,6]. Анализ структурно-фазовых состояний, дефектной субструктуры, стабильности ВЭС, методов их получения и возможных областей практического использования посвящены обзоры [1,2,7–12]. Использование высокоэнтропийных покрытий вместо объемных ВЭС снижает стоимость изделий и расширяет области их применения [12,13]. В целях улучшения свойств поверхности ВЭС их подвергают различным видам обработки [14]. Одним из перспективных высокоэффективных методов модифицирования поверхности является электронно-пучковая обработка [15]. Она обеспечивает сверхвысокие скорости нагрева (до 10^8 K/s) поверхности и ее охлаждения за счет теплоотвода в основной объем материала. В результате образуются неравновесные субмикро- и нанокристаллические структурно-фазовые состояния, происходит гомогенизация химического состава [15].

Целью настоящей работы является исследование электронно-микроскопическими методами влияния электронно-пучковой обработки на формирование структуры зоны контакта в системе ВЭС-покрытие (FeCrCoNiMn)—подложка (сплав 5083).

В качестве материала исследования использованы образцы системы покрытие—подложка. Покрытием являлся высокоэнтропийный сплав Кантора неэквивалентного элементного состава FeCrCoNiMn (at.%): Fe — 37.9, Cr — 14.9, Co — 25.0, Ni — 17.9, Mn — 3.5, остальное примеси), который был сформирован на подложке методом проволочно-дугового аддитивного производства [3,4]. Подложкой служил сплав 5083 на основе алюминия. Облучение зоны контакта системы покрытие—подложка интенсивным импульсным электронным пучком осуществлялось на установке „СОЛО“ (Институт сильноточной электроники СО РАН) при следующих параметрах процесса: энергия ускоренных электронов $U = 18$ keV, плотность энергии пучка электронов E_S при длительности импульса $t = 200$ μ s составляет $E_S = 30$ J/cm², количество импульсов $N = 3$, частота следования импульсов $f = 0.3$ s⁻¹. Облучение осуществлялось в вакууме при давлении остаточного газа (аргон) в камере установки $p = 0.02$ Pa. Исследование элементного и фазового состава, состояния дефектной субструктуры зоны контакта покрытия и подложки проводилось методами растровой (прибор SEM 515 Philips с микроанализатором EDAX ECON IV) и просвечивающей электронной микроскопии (прибор JEM-2100) [16–18]. Подготовка образцов поперечного сечения для просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) осуществлялась по классической методике [18], включающей механическую обработку (склеивание, шлифовка и полировка) и травление ионами Ag⁺ с энергией 4–5 keV на установке Ion Slicer EM-091001S (Joel, Japan).

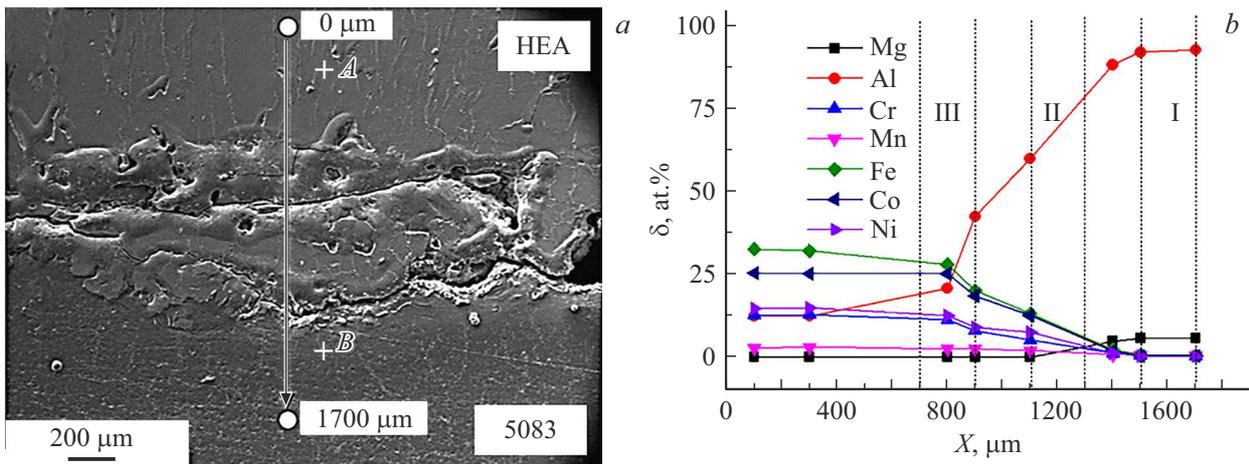


Рис. 1. 1. РЭМ-изображение поперечного сечения (а) и профиль состава, полученный методом МРСА (b), для структуры ВЭС-покрытие (FeCrCoNiMn) (область А)–подложка (сплав 5083) (область В), сформированной в результате электронно-пучковой обработки. Цифрами I, II, III обозначены слои, в которых осуществлялось исследование структуры и фазового состава сплава методом ПЭМ.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа элементного состава (в at.%) покрытия в области А и подложки в области В

Область	Элемент						
	Mg	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
A	0	12.3	12.6	2.7	32.5	25.3	14.6
B	5.7	92.4	0.3	0.5	0.5	0.3	0.3

На рис. 1,а приведен пример полученного с помощью метода растровой электронной микроскопии (РЭМ) изображения поперечного сечения зоны контакта ВЭС-покрытия и подложки (сплав 5083 Al/Mg ~ 92.4/5.7 at.%) после электронно-пучковой обработки. Наблюдается формирование промежуточного слоя толщиной до 700 μm, который характеризуется образованием микротрещин вдоль интерфейса подложка–промежуточный слой. Контактный слой имеет извилистые границы, что может свидетельствовать о высоком уровне сплавления подложки и наплавленного материала.

В результате исследований, выполненных методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА), был измерен профиль состава (рис. 1, b). На полученном профиле можно выделить три основных (ВЭС-покрытие, подложка и область градиента состава) и две промежуточные области (переходные области ВЭС-покрытие–область градиента состава и область градиента состава–подложка). Характерные размеры верхнего переходного слоя, области градиента состава и нижнего переходного слоя составляют 200, 400 и 100 μm соответственно. Отметим, что большее значение толщины верхнего переходного слоя свидетельствует о более высоких скоростях диффузии алюминия [19].

Можно предположить, что взаимное легирование покрытия и подложки в условиях облучения импульсным электронным пучком приведет к существенному изменению фазового состава зоны контакта (см. таблицу). ПЭМ-исследования проводились для слоев I, II, III, указанных на рис. 1, b.

Структура слоя I имеет вид ячеек с размерами 260–410 nm. Анализ полученных изображений показывает, что объем ячеек является твердым раствором магния в алюминии (гранцентрированная кубическая кристаллическая решетка), соответствующим сплаву 5083. Ячейки кристаллизации разделены прослойками фазы Mg₂Si. Прослойки второй фазы, расположенные по границам ячеек, обогащены атомами, формирующими наплавку и подложку. Такая структура обычно наблюдается при высокоскоростном охлаждении металлических сплавов [20]. По мере удаления от зоны контакта с покрытием ячейчатая структура вырождается в слоистую.

Слой II имеет пластинчатую структуру, основными фазами которой являются Al₁₃Fe₄ (моноклинная кристаллическая решетка) и CrNiFe (гранцентрированная кристаллическая решетка). Поперечные размеры пластин изменяются в пределах от 270 до 410 nm. Методами микрорентгеноспектрального анализа фольги показано, что основным элементом данного слоя является алюминий (76.8 at.%), в меньшем количестве присутствуют Mg (4.1 at.%), Cr (2.2 at.%), Mn (0.3 at.%), Fe (4.9 at.%), Co (1.6 at.%), Ni (10.1 at.%).

Исследованием структуры с помощью изображений, полученных в режиме темного поля с индицированием микроэлектроннограмм установлено, что слой II сформирован следующими фазами: Al₁₃Fe₄, CrNiFe и Al₆Fe.

Пример ПЭМ-изображения слоя III приведен на рис. 2, а. Структура слоя носит ячейчатый характер, соответствующий высокоскоростной кристаллиза-

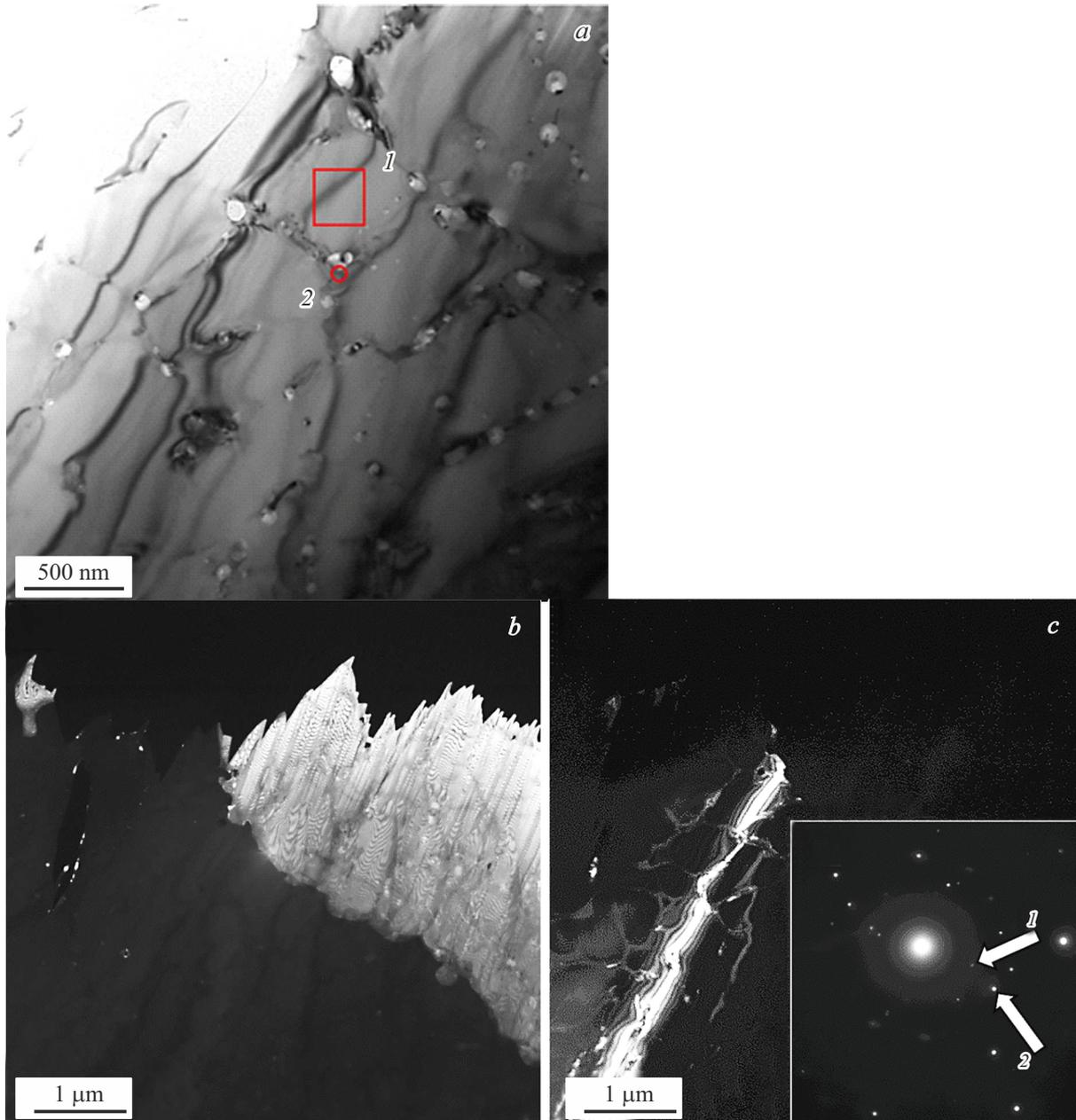


Рис. 2. ПЭМ-изображения поперечного сечения структуры ВЭС-покрытие (FeCrCoNiMn)–подложка (сплав 5083) в области слоя III, полученные в режимах светлого поля (*a*) и темного поля в рефлексах 210 Cr–Ni–Fe (*b*) и 222 Cr–Ni–Fe + 880 Al₁₈Cr₂Mg₃ (*c*). На части *a* геометрическими фигурами обозначены участки образца, в которых проводился МРСА. На вставке показана электронная дифрактограмма от области, приведенной на части *a*. Цифрами на части *a* и вставке обозначены рефлексы, в которых получены темнопольные изображения, приведенные на частях *b* (1) и *c* (2).

ции [15]. Размеры кристаллитов составляют порядка 200–500 нм. Объем ячеек образован сплавом состава 0.17Mg–20.3Al–4.3Cr–16.7Fe–9.3Co–49.2Ni, что соответствует ВЭС, легированному элементами подложки. Прослойки второй фазы, расположенные по границам ячеек, также образованы элементами, формирующими наплавку и подложку (41.4Mg–10.9Al–9.0Cr–1.0Mn–15.2Fe–4.1Co–18.4Ni).

Примеры темнопольных ПЭМ-изображений от указанной области приведены на рис. 2, *b, c*. Исследова-

ние темнопольных изображений показывает, что объем ячеек высокоскоростной кристаллизации сформирован твердым раствором на основе ВЭС, легированного алюминием и магнием (рис. 2, *b*). Ячейки кристаллизации разделены прослойками фазы Al₁₈Cr₂Mg₃ (рис. 2, *c*).

С использованием метода проволочно-дугового аддитивного производства на сплаве 5083 сформировано покрытие ВЭС неэквивалентного элементного состава FeCrCoNiMn. Выполнено исследование влияния обработки интенсивным импульсным электр-

ным пучком (до 30 J/cm^2) зоны контакта системы ВЭС-покрытие–подложка (сплав 5083) на кристаллическую структуру и распределение состава. Исследованы элементный и фазовый состав, состояние дефектной субструктуры зоны контакта подложка–покрытие. Выявлено взаимное легирование покрытия и подложки в слое толщиной $\sim 1700 \mu\text{m}$. Показано, что высокоскоростное охлаждение зоны контакта после обработки импульсным электронным пучком приводит к формированию многоэлементной, многофазной субмикро- и нанокристаллической структуры, характерной для быстрой ячеистой кристаллизации. Объем ячеек сформирован твердым раствором магния в алюминии, что соответствует составу сплава 5083; по границам ячеек располагаются прослойки второй фазы, которые обогащены атомами, формирующими покрытие и подложку. В центральной области зоны контакта формируется слой с преимущественно пластинчато-ячеистой кристаллической структурой и градиентом состава. Контактный слой, примыкающий к покрытию, также имеет структуру высокоскоростной ячеистой кристаллизации. Объем ячеек сформирован сплавом состава $0.17\text{Mg}-20.3\text{Al}-4.3\text{Cr}-16.7\text{Fe}-9.3\text{Co}-49.2\text{Ni}$, что соответствует ВЭС, легированному элементами подложки; прослойки второй фазы, расположенные по границам ячеек, обогащены магнием и в меньшей степени атомами, формирующими покрытие.

Финансирование работы

Формирование образцов системы покрытие (ВЭС)–подложка (сплав 5083) с помощью технологии проволочно-дугового аддитивного производства и исследование структуры зоны контакта методами просвечивающей электронной микроскопии выполнены при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 20-19-00452), облучение системы покрытие–подложка импульсным электронным пучком и исследование структуры облученного слоя методами растровой электронной микроскопии — за счет гранта РФФИ № 19-19-00183 (<https://rscf.ru/project/19-19-00183/>).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.*, **6** (5), 299 (2004). DOI: 10.1002/adem.200300567
- [2] B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent, *Mater. Sci. Eng. A*, **375-377**, 213 (2004). DOI: 10.1016/j.msea.2003.10.257
- [3] V.E. Gromov, S.V. Konovalov, Yu.F. Ivanov, K.A. Osintsev, *Structure and properties of high-entropy alloys* (Springer, 2021).
- [4] V.E. Gromov, Yu.F. Ivanov, K.A. Osintsev, Yu.A. Shlyarova, I.A. Panchenko, *High-entropy alloy: structure and properties* (RuScience, M., 2022).
- [5] K.K. Alaneme, M.O. Bodunrin, S.R. Oke, *Mater. Res. Technol.*, **5** (4), 384 (2016). DOI: 10.1016/j.jmrt.2016.03.004
- [6] W. Zhang, P.K. Liaw, Y. Zhang, *Sci. China Mater.*, **61** (1), 2 (2018). DOI: 10.1007/s40843-017-9195-8
- [7] Y. Zhang, T.T. Zuo, Z. Tang, M.C. Gao, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, Z.P. Lu, *Prog. Mater. Sci.*, **61**, 1 (2014). DOI: 10.1016/j.pmatsci.2013.10.001
- [8] D.B. Miracle, O.N. Senkov, *Acta Mater.*, **122**, 448 (2017). DOI: 10.1016/j.actamat.2016.08.081
- [9] M.-H. Tsai, J.-W. Yeh, *Mater. Res. Lett.*, **2** (3), 107 (2014). DOI: 10.1080/21663831.2014.912690
- [10] B.S. Murty, J.W. Yeh, S. Ranganathan, P.P. Bhattacharjee, *High-entropy alloys*, 2nd ed. (Elsevier, Amsterdam, 2019).
- [11] Y. Zhang, *High-entropy materials. A brief introduction* (Springer Nature, Singapore, 2019).
- [12] А.С. Рогачев, *ФММ*, **121** (8), 807 (2020). DOI: 10.31857/S0015323020080094 [A.S. Rogachev, *Phys. Metals Metallogr.*, **121** (8), 733 (2020). DOI: 10.1134/S0031918X20080098].
- [13] А.Д. Погребняк, А.А. Багдасарян, И.В. Якущенко, В.М. Береснев, *Успехи химии*, **83** (11), 1027 (2014). [A.D. Pogrebnyak, A.A. Bagdasaryan, I.V. Yakushchenko, V.M. Beresnev, *Russ. Chem. Rev.*, **83** (11), 1027 (2014). DOI: 10.1070/RCR4407].
- [14] J. Guo, M. Goh, Z. Zhu, X. Lee, M.L.S. Nai, J. Wei, *Mater. Design*, **153**, 211 (2018). DOI: 10.1016/j.matdes.2018.05.012
- [15] Yu.F. Ivanov, V.E. Gromov, D.V. Zagulyaev, S.V. Konovalov, Yu.A. Rubannikova, A.P. Semin, *Prog. Phys. Met.*, **21** (3), 345 (2020). DOI: 10.15407/ufm.21.03.345
- [16] F.R. Egerton, *Physical principles of electron microscopy* (Springer International Publ., Basel, 2016).
- [17] C.S.S.R. Kumar, *Transmission electron microscopy. Characterization of nanomaterials* (Springer, N.Y., 2014).
- [18] C.B. Carter, D.B. Williams, *Transmission electron microscopy* (Springer International Publ., Berlin, 2016).
- [19] Л.И. Ларинов, В.И. Исаичев, *Диффузия в металлах и сплавах. Справочник* (Наук. думка, Киев, 1989).
- [20] В.П. Ротштейн, Д.И. Проскуровский, Г.Е. Озур, Ю.Ф. Иванов, *Модификация поверхностных слоев металлических материалов низкоэнергетическими сильноточными электронными пучками* (Наука, Новосибирск, 2019).