



Обработка металлов (технология • оборудование • инструменты)

Сайт журнала: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov



Структура и свойства композиционного покрытия на основе высокоэнтропийного сплава, упрочненного частицами CrB

Алексей Руктуев^{1, a, *}, Александр Юргин^{1, b}, Владислав Шикалов^{2, c}, Арина Ухина^{3, d}, Иван Чакин^{4, e},
Евгений Домаров^{4, f}, Глеб Довженко^{5, g}





¹ Новосибирский государственный технический университет, пр. К. Маркса, 20, г. Новосибирск, 630073, Россия





² Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, ул. Институтская, 4/1, г. Новосибирск, 630090, Россия





³ Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, ул. Кутателадзе, 18, г. Новосибирск, 630090, Россия



⁴ Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 11, г. Новосибирск, 630090, Россия

⁵ Центр коллективного пользования «СКИФ», Институт катализа им. Г.И. Борескова СО РАН, Никольский пр., 1, Кольцово, 630559, Россия

^a  <https://orcid.org/0000-0002-1325-1533>,  ruktuev@corp.nstu.ru, ^b  <https://orcid.org/0000-0003-0473-7627>,  yurgin2012@yandex.ru,

^c  <https://orcid.org/0000-0002-0491-2803>,  v.shikalov@gmail.com, ^d  <https://orcid.org/0000-0003-1878-0538>,  auhina181@gmail.com,

^e  <https://orcid.org/0000-0003-0529-2017>,  chak_in2003@bk.ru, ^f  <https://orcid.org/0000-0003-2422-1513>,  domarov88@mail.ru,

^g  <https://orcid.org/0000-0003-0615-0643>,  g.d.dovjenko@srf-skif.ru

ИНФОРМАЦИЯ О СТАТЬЕ

УДК 621.793.79

История статьи:

Поступила: 07 апреля 2023

Рецензирование: 25 апреля 2023

Принята к печати: 11 мая 2023

Доступно онлайн: 15 сентября 2023

Ключевые слова:

Электронно-лучевая наплавка

Борид хрома

CoCrFeNiMn

Высокоэнтропийный сплав

Покрывание

Финансирование

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-00189, <https://rscf.ru/project/22-79-00189/>.

Благодарности

Микроструктурные исследования проведены на оборудовании ЦКП «Структура, механические и физические свойства материалов» (НГТУ), испытания на износостойкость проведены в ЦКП «Механика» (ИТПМ СО РАН).

АННОТАЦИЯ

Введение. В настоящее время активно ведутся исследования такого нового класса материалов, как высокоэнтропийные сплавы. Одно из направлений их применения – создание защитных покрытий с высоким комплексом эксплуатационных свойств. Высокоэнтропийный сплав состава CoCrFeNiMn обладает высокой пластичностью, сохраняющейся как при повышенных, так и при криогенных температурах, а также высокой термической стабильностью и может рассматриваться в качестве перспективного для создания защитных покрытий. Однако его недостатки – низкая твердость и низкие прочностные характеристики. Известно, что введение упрочняющих частиц является эффективным способом повышения механических свойств покрытий. Предполагается, что введение упрочняющих частиц на основе боридов окажет положительное влияние на механические характеристики высокоэнтропийного сплава CoCrFeNiMn. **Целью работы** является изучение структурно-фазового состояния и износостойкости покрытий на основе высокоэнтропийного сплава состава CoCrFeNiMn, упрочненного частицами CrB. В работе исследованы покрытия, полученные методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки порошковых смесей с различным соотношением массы металлических порошков CoCrFeNiMn и массы порошка CrB (100:0, 95:5, 90:10, 80:20, 70:30). Для изучения структурно-фазового состава покрытий использовались следующие **методы исследования**: оптическая микроскопия, растровая электронная микроскопия и рентгенофазовый анализ. Для изучения элементного состава применялся метод микроанализа спектров энергодисперсионного анализа. Механические свойства оценивались по результатам измерения микротвердости покрытий. Износостойкость покрытий определяли в условиях сухого трения скольжения при возвратно-поступательном движении. **Результаты и обсуждение.** Введение порошка CrB в состав наплавляемой смеси приводит к формированию эвтектических структур. При введении в наплавочную смесь 5 масс. % CrB в покрытие формируется доэвтектическая структура. Увеличение количества CrB приводит к формированию покрытий с заэвтектической структурой, содержащей первичные бориды. Основными фазами, выявляемыми в составе покрытий, являются ГЦК-твердый раствор, бориды типа (Cr,Mn,Fe)2B, (Ni,Co,Mn)2B, а также CrB. Для всех исследуемых покрытий характерен адгезионный механизм изнашивания. Введение в состав порошковой смеси 20 и 30 % CrB приводит к повышению износостойкости покрытия на основе высокоэнтропийного сплава в 3,6 и 6,1 раза соответственно.

Для цитирования: Структура и свойства композиционного покрытия на основе высокоэнтропийного сплава, упрочненного частицами CrB / А.А. Руктуев, А.Б. Юргин, В.С. Шикалов, А.В. Ухина, И.К. Чакин, Е.В. Домаров, Г.Д. Довженко // Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты). – 2023. – Т. 25, № 3. – С. 87–103. – DOI: 10.17212/1994-6309-2023-25.3-87-103.

*Адрес для переписки

Руктуев Алексей Александрович, к.т.н., доцент
 Новосибирский государственный технический университет,
 пр. К. Маркса, 20,
 630073, г. Новосибирск, Россия
 Тел.: +7 (383) 346-06-12, e-mail: ruktuev@corp.nstu.ru

Введение

Интенсивный износ изделий, работающих в условиях трения, повышенных температур и агрессивных сред является одной из проблем эксплуатации машиностроительного оборудования. Для обеспечения долговременной работы материалы, эксплуатирующиеся в подобных условиях, должны обладать высокой износостойкостью, жаростойкостью, коррозионной стойкостью, а также вязкостью разрушения. Традиционно применяемые материалы на основе металлических сплавов, керамик или интерметаллидов не всегда могут обеспечить необходимый уровень эксплуатационных свойств. В последние 15 лет активно исследуется новый подход, основанный на сплавлении нескольких элементов с концентрацией каждого 5–35 ат. % [1, 2]. Такие материалы за счет высокой конфигурационной энтропии получили название высокоэнтропийных сплавов (ВЭС). Подобный подход приводит к практически безграничному количеству возможных композиций сплавов. В исследованиях [3–6] отмечается, что ВЭС могут обладать комплексом высоких физических и механических свойств, таких как большая прочность при повышенных и криогенных температурах, высокая пластичность, хорошая коррозионная стойкость и износостойкость. В то же время следует отметить, что в состав ВЭС входит большое количество дорогостоящих элементов, что приводит к высокой стоимости сплавов.

Эффективным решением проблемы стоимости и одновременного повышения эксплуатационных характеристик изделий является формирование на их поверхностях защитных слоев, свойства которых выгодно отличаются от свойств основного материала. Отмеченные выше особенности ВЭС позволяют рассматривать их в качестве перспективных материалов для создания защитных покрытий [7, 8]. Для создания конструкционных покрытий из высокоэнтропийных сплавов могут применяться различные технологии, такие как лазерная наплавка [9–11], плазменное напыление [12, 13] и другие [7]. В настоящей работе для формирования покрытий был использован метод вневакуумной электронно-лучевой наплавки [14], который ранее успешно применялся для формирования защитных по-

крытий на нержавеющих сталях [15, 16], титане [17] и низкоуглеродистых сталях [18–20].

Одним из хорошо изученных высокоэнтропийных сплавов является сплав состава CoCrFeNiMn [21–26], также известный как сплав Кантора. Он характеризуется высокой пластичностью [27], сохраняющейся как при повышенных, так и при криогенных температурах, а также высокой термической стабильностью, но низкими прочностными характеристиками. Для повышения комплекса механических свойств сплава CoCrFeMnNi могут применяться различные подходы, основанные на холодной пластической деформации [28], термомеханической обработке, оптимизации элементного состава сплава [29] и введении дополнительных элементов, например алюминия или ванадия [30, 31]. Другой подход к повышению свойств заключается в получении сплавов или покрытий с композиционной структурой, состоящей из высокоэнтропийной матрицы, упрочненной керамическими частицами. В настоящее время опубликованы работы, в которых в качестве упрочняющих частиц использованы карбиды TiC [9, 10, 32], SiC [33], WC [34], оксиды и нитриды [35]. В отмеченных работах показано, что создание композиционной структуры позволяет эффективно повышать прочностные и триботехнические свойства высокоэнтропийных сплавов. Еще одним типом частиц, позволяющих повысить твердость и износостойкость материалов, являются бориды [36, 37]. Однако следует отметить, что вопрос влияния борсодержащих соединений на структуру и свойства высокоэнтропийных сплавов исследован не так обширно.

Цель работы заключается в изучении структурно-фазового состояния покрытий на основе высокоэнтропийного сплава состава CoCrFeNiMn , упрочненного частицами CrB , а также влияния боридов на уровень износостойкости упрочненных слоев.

Методика исследований

Образцы с покрытиями были получены методом вневакуумной электронно-лучевой наплавки на промышленном ускорителе электронов ЭЛВ-6М в ИЯФ СО РАН. В качестве материала основы были взяты заготовки из стали 20 размером $100 \times 50 \times 10$ мм. Для формирования

покрытий использовалась порошковая смесь, состоящая из порошков металлов (Co, Cr, Ni, Mn), порошка бориды хрома и порошка флюса. В качестве флюса для защиты ванны расплава от взаимодействия с атмосферой использовали порошок CaF_2 . Порошки металлов технической чистоты предварительно смешивали в эквивалентном соотношении. Для получения серии экспериментальных образцов были подготовлены смеси с различным соотношением смеси металлических порошков CoCrNiMn к порошку CrB по массе (100:0, 95:5, 90:10, 80:20, 70:30). Соотношение масс наплавляемых порошков и флюса было постоянным и составляло 7:3. Следует отметить, что порошок железа в состав смеси не вводился; железо в покрытие поступало при плавлении материала основы. Составы использованных порошковых смесей представлены в табл. 1. Подготовленная смесь наносилась на поверхность стальной заготовки с поверхностной плотностью $0,8 \text{ г/см}^2$.

Основные технологические режимы процесса наплавки, влияющие на плотность энергии,

представлены в табл. 2. Скорость перемещения заготовки и ток пучка электронов были подобраны таким образом, чтобы обеспечить эквивалентный состав покрытия типа Co-Cr-Fe-Ni-Mn, не содержащего частиц CrB (режим 1). В режимах 3, 4 и 5 ток пучка электронов был повышен, чтобы компенсировать возрастание температуры плавления порошковой смеси.

Микроструктура покрытий исследовалась на поперечных шлифах, подготовленных по стандартной методике, которая заключается в шлифовании на абразивной шкурке с постепенным снижением размера абразивных частиц с P180 до P4000 и финишном полировании с применением суспензии оксида алюминия с размером частиц $0,3 \text{ мкм}$. Для выявления структуры выполнялось химическое травление раствором, состоящим из $10 \text{ мл HNO}_3 + 10 \text{ мл HF} + 15 \text{ мл H}_2\text{O}$ в течение $10...60 \text{ с}$. Исследование микроструктуры проводилось на оптическом микроскопе Carl Zeiss AxioObserver Z1.m и растровом электронном микроскопе Carl Zeiss EVO50 XVP, оснащенный приставкой для микрорентгеноспектрального

Таблица 1

Table 1

Составы порошковых смесей для наплавки
Compositions of surfacing powder mixtures

№	Наплавляемые порошки, масс. %	Флюс, масс. %
1	CoCrNiMn 70 %	CaF ₂ 30 %
2	(CoCrNiMn : CrB 95:5) 70 %	
3	(CoCrNiMn : CrB 90:10) 70 %	
4	(CoCrNiMn : CrB 80:20) 70 %	
5	(CoCrNiMn : CrB 70:30) 70 %	

Таблица 2

Table 2

Технологические режимы наплавки
Technological modes of surfacing

№	Состав	Ток пучка, мА	Ускоряющее напряжение, МВ	Скорость перемещения, см/сек	Плотность энергии, КДж/см ²
1	CoCrNiMn	25	1,4	1,5	4,67
2	CoCrNiMn : CrB 95:5	25			
3	CoCrNiMn : CrB 90:10	26,5			
4	CoCrNiMn : CrB 80:20	26,5			4,95
5	CoCrNiMn : CrB 70:30	26,5			

энергодисперсионного анализа Oxford Instruments INCA X-Act.

Исследование фазового состава покрытий проводили с применением рентгеновского дифрактометра Bruker D8 ADVANCE с использованием $\text{Cu-K}\alpha$ -излучения. Дифракционные картины регистрировались в диапазоне углов $2\theta = 15 \dots 90^\circ$ с шагом $0,02^\circ$. Время накопления на точку составляло 0,2 с. Расшифровка рентгенограмм проводилась с использованием базы данных ICDD PDF4+.

Микротвердость покрытий определялась по методу Виккерса на твердомере WolpertGroup 402 MVD на полированных поперечных шлифах. Нагрузка на индентор составляла 100 г, время приложения нагрузки – 15 с.

Износостойкость покрытий оценивалась в условиях сухого трения скольжения при возвратно-поступательном движении. Испытания по схеме «шар – плоскость» проводили в соответствии с рекомендациями стандарта ASTM G133-05 на универсальной машине трения Bruker UMT-2. В качестве контртела использовался шарик диаметром 6,35 мм из сплава ВК-6.

Покрyтия испытывали при следующих параметрах: нагрузка на контртелo – 25 Н, длина перемещения за один цикл – 5 мм, общая длина пути трения – 100 м. Перед испытаниями образцы шлифовали и полировали по методу пробоподготовки для микроструктурных исследований. Объем изношенного материала определяли с помощью оптического профилометра Bruker ConTour GT-K1.

Результаты и их обсуждение

Исследование микроструктуры покрытий

В поперечном сечении материалов с покрытиями можно выделить несколько зон, формирование которых является характерным при реализации наплавочных технологий: зона покрытия, зона термического влияния в материале основы и зона основного металла, не подвергнутого значительному нагреву. Толщина наплавленных слоев составила ~ 1 мм. В структуре всех покрытий при небольших увеличениях четко выявляется дендритная неоднородность (рис. 1).

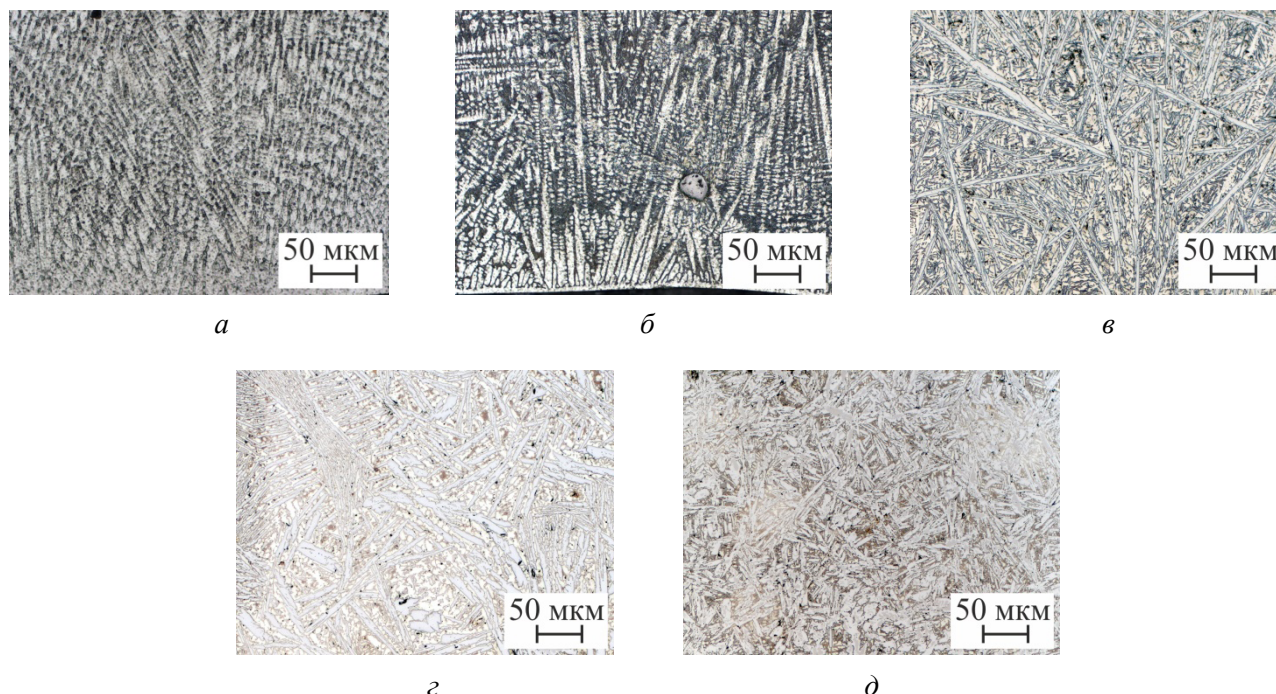


Рис. 1. Микроструктура образцов, полученных наплавкой порошковых смесей с различным содержанием CrB:

$a - 0\% \text{ CrB}$; $б - 5\% \text{ CrB}$; $в - 10\% \text{ CrB}$; $г - 20\% \text{ CrB}$; $д - 30\% \text{ CrB}$

Fig. 1. Microstructure of the specimens obtained by surfacing the powder mixtures with different CrB content:

$a - 0\% \text{ CrB}$; $б - 5\% \text{ CrB}$; $в - 10\% \text{ CrB}$; $г - 20\% \text{ CrB}$; $д - 30\% \text{ CrB}$

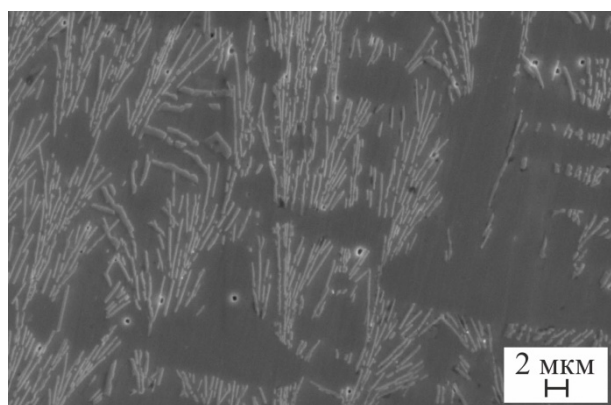
В покрытии, полученном без добавки CrB, выявляемая дендритная неоднородность связана с перераспределением элементов при кристаллизации, в результате чего междендритное пространство обогащено марганцем и никелем, в то время как в дендритах наблюдается дефицит указанных элементов, однако формируемая при этом структура является однофазной. Детальный анализ структуры покрытия состава CoCrFeNiMn был представлен ранее в работе [38]. Формирование дендритной неоднородности в покрытиях, полученных с добавлением порошка CrB, сопровождается выделением боридных фаз различной морфологии и состава. Следует отметить, что в покрытиях без CrB и с 5 % CrB (здесь и далее использованы масс. %, если не указано иное) (рис. 1, а, б), четко выделяется вертикальная направленность формируемой структуры, что можно объяснить малым количеством центров кристаллизации и высоким градиентом температур, возникающим за счет преимущественного отвода тепла в сторону материала основы. В покрытиях, полученных при содержании 10...30 % CrB (рис. 1, в–д), в структуре выявляются первичные бориды, которые, предположительно, препятствуют формированию направленной структуры при кристаллизации ванны расплава.

На рис. 2 представлена микроструктура покрытий, полученных наплавкой смесей с 5 и

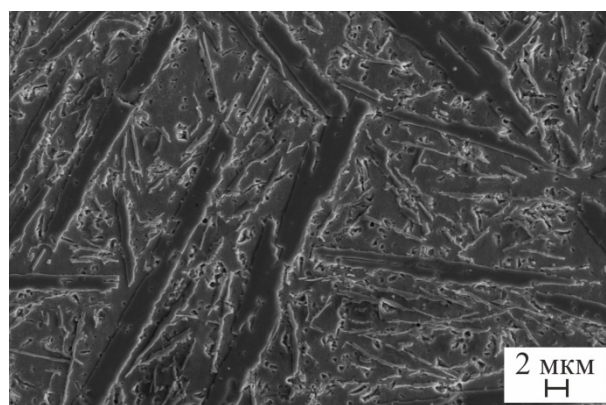
10 % CrB. Добавление 5 % CrB приводит к формированию покрытия с доэвтектической структурой, представленной металлической матрицей и мелкодисперсной пластинчатой эвтектикой, расположенной в междендритных областях. Структура покрытий, полученных из смесей, содержащих 10 % CrB, имеет заэвтектическое строение. Происходит образование первичных боридов, в промежутках между которыми образуется пластинчатая эвтектическая структура (рис. 2, б).

На рис. 3 приведены карты распределения элементов в покрытии, полученном из смеси, содержащей 10 % CrB. Карта распределения бора не представлена в связи с низкой точностью определения легких элементов методом энергодисперсионного анализа. Из представленного рисунка видно, что концентрация хрома максимальна в кристалле первичного бориды и эвтектических бориды, но снижается в металлической матрице. Марганец и железо распределены более равномерно и присутствуют как в бориды, так и в матрице, в то время как никель и кобальт находятся преимущественно в матрице.

Увеличение количества CrB в наплавляемой смеси до 20 % и более приводит к существенному изменению структуры покрытия (рис. 4). Главным отличием от ранее рассмотренных покрытий является смена типа формируемой эвтектики с пластинчатой на «скелетную».



а



б

Рис. 2. Микроструктура боридов в покрытиях, полученных наплавкой порошковых смесей с различным содержанием CrB:

а – 5 % CrB; б – 10 % CrB

Fig. 2. Microstructure of borides in the coatings obtained by surfacing the powder mixtures with different CrB content:

а – 5 % CrB; б – 10 % CrB

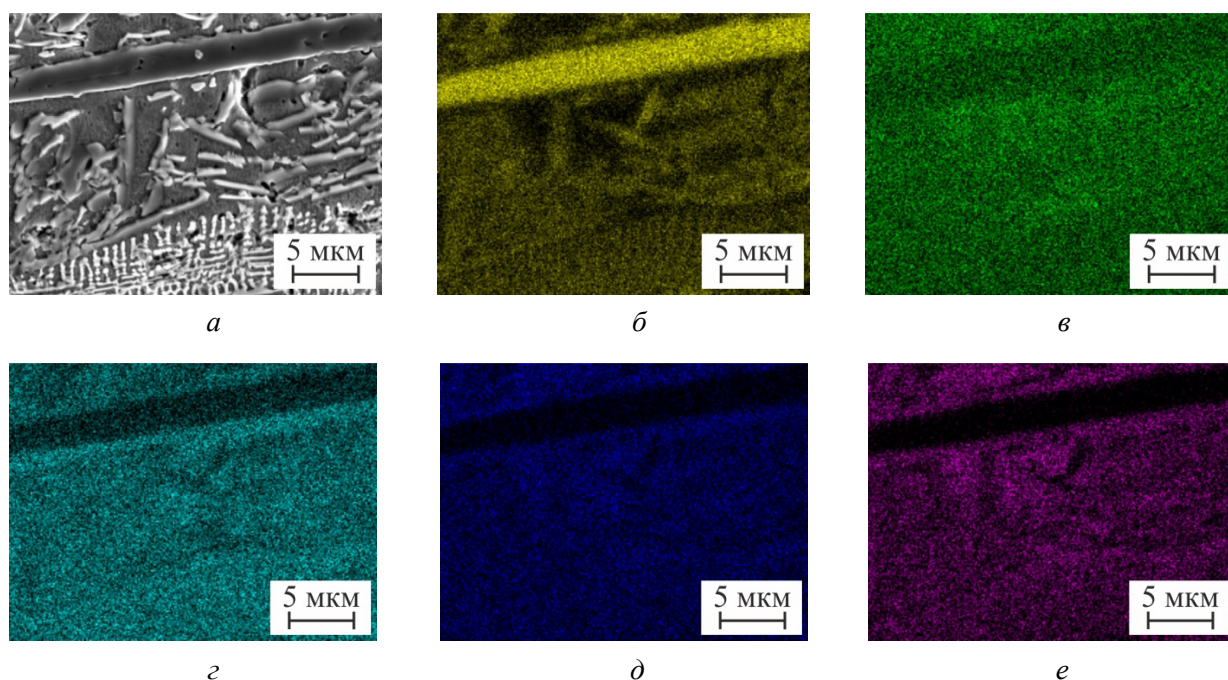


Рис. 3. Распределение элементов в структуре покрытия, полученного наплавкой порошковой смеси с 10 % CrB:

a – микроструктура анализируемой области; *б* – Cr; *в* – Mn; *г* – Fe; *д* – Co; *е* – Ni

Fig. 3. Distribution of elements in the structure of the coating obtained by surfacing the powder mixture with 10 % CrB:

a – microstructure of the analyzed region; *б* – Cr; *в* – Mn; *г* – Fe; *д* – Co; *е* – Ni

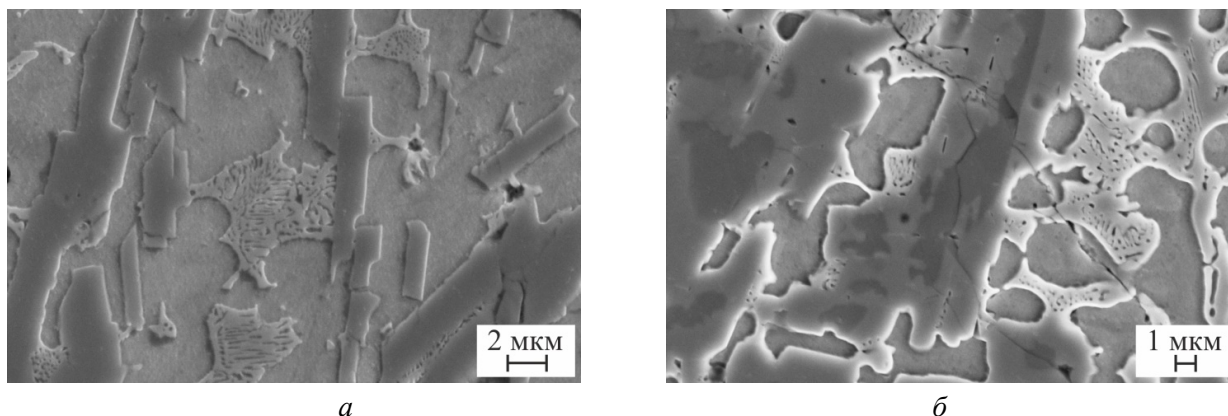


Рис. 4. Микроструктура боридов в покрытиях, полученных наплавкой порошковых смесей с различным содержанием CrB:

a – 20 % CrB; *б* – 30 % CrB

Fig. 4. Microstructure of borides in the coatings obtained by surfacing the powder mixtures with different CrB content:

a – 20 % CrB; *б* – 30 % CrB

Структура покрытий также представлена первичными боридами, в промежутках между которыми расположены участки образовавшейся эвтектики. Следует отметить, что методами химического травления не удалось выявить межфазных границ между первичными боридами и

эвтектическими колониями. Таким образом, эвтектика «срастается» с первичными боридами, что отчетливо видно на рис. 4, б.

Отмеченная выше смена морфологии эвтектических боридов, предположительно, связана с изменением их состава и типа кристаллической

решетки. В табл. 3 представлены результаты элементного анализа боридов эвтектики. Видно, что при добавлении 5 и 10 % CrB основным элементом в составе боридов является хром (табл. 3 и рис. 3). Увеличение доли боридов в наплавляемой смеси свыше 10 % приводит к изменению элементного состава эвтектических боридов: основным элементом в них становится Ni, а доля хрома снижается до 3–4 % (табл. 3, рис. 5). Отмеченные изменения элементного состава приводят к смене типа кристаллической решетки,

что будет показано далее при обсуждении данных рентгенофазового анализа.

Кроме того, в центральной части первичных боридов, которые образовались в покрытии, полученном наплавкой смеси, содержащей 30 % CrB, обнаруживаются более темные участки (рис. 4, б). Элементный анализ (рис. 5) показал, что в таких областях концентрация хрома максимальна, в то время как массовая доля других металлов не превышает 3 %. Таким образом, эти области, предположительно, соответствуют

Таблица 3

Table 3

Элементный состав эвтектических боридов

Elemental composition of eutectic borides

Количество CrB в смеси, %	B, %	Cr, %	Mn, %	Fe, %	Co, %	Ni, %
5	6,4	24,1	18,5	12,3	19,7	19,0
10	7,2	43,6	15,3	10,2	12,1	11,6
20	4,6	3,4	26,2	5,2	27,0	33,7
30	4,9	3,7	22,2	12,6	24,3	32,3

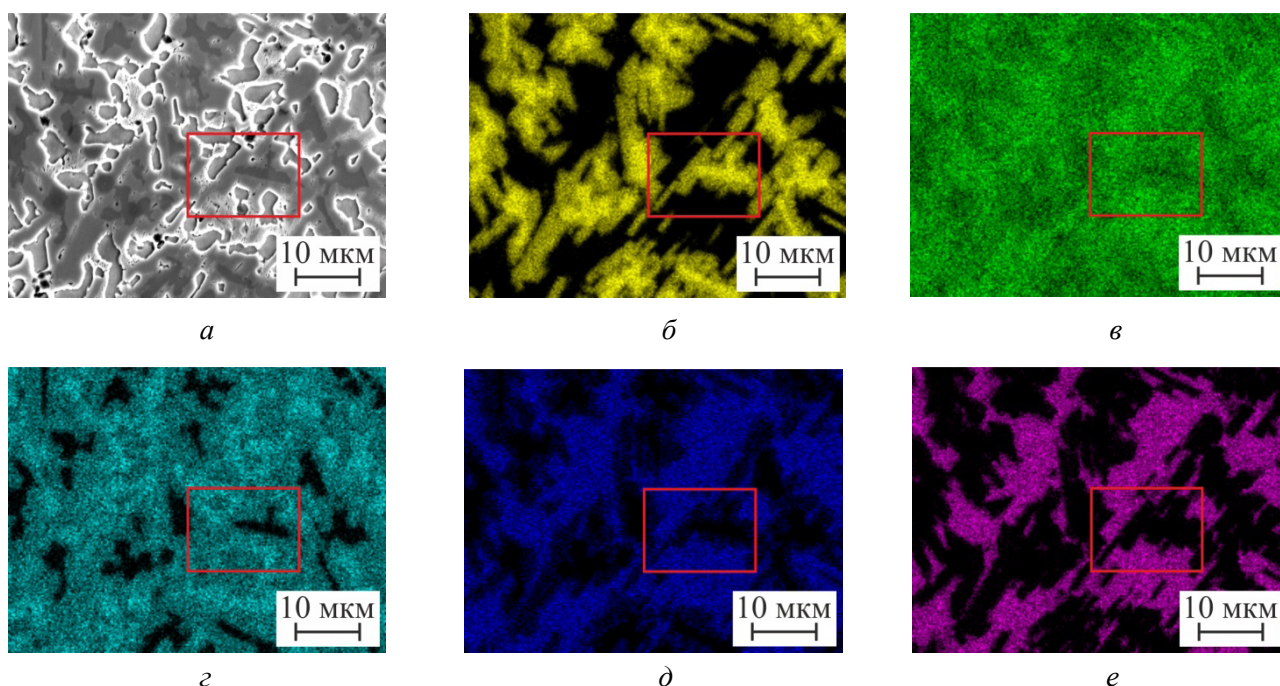


Рис. 5. Распределение элементов в структуре покрытия, полученного наплавкой порошковой смеси, содержащей 30 % CrB:

a – микроструктура анализируемой области; *б* – Cr; *в* – Mn; *г* – Fe; *д* – Co; *е* – Ni. Красной рамкой обозначена одинаковая анализируемая область

Fig. 5. Distribution of elements in the structure of the coating obtained by surfacing a powder mixture with 10 % CrB:

a – microstructure of the analyzed region; *б* – Cr; *в* – Mn; *г* – Fe; *д* – Co; *е* – Ni. The red square denotes the same analyzed region

боридам состава CrB. Вокруг них образуются кристаллы первичных боридов, содержащие помимо хрома также марганец и железо.

Исследование элементного состава наплавленных слоев показало, что на границе с материалом основы формируется переходная зона толщиной 50–150 мкм с повышенным содержанием железа по сравнению с основной частью покрытия (рис. 6). Структура этой зоны неоднородна: непосредственно над границей формируется слой толщиной до 10 мкм, в котором бориды не образуются (рис. 6, а, в). Выше отмеченного слоя в структуре появляются эвтектические бориды,

однако образования крупных первичных боридов не происходит. Образование переходного слоя должно благоприятно сказываться на комплексе механических свойств материалов, поскольку позволяет снизить градиент свойств между наплавленным слоем и материалом основы.

Рентгенофазовый анализ полученных покрытий

Дифрактограммы покрытий, полученных при различном содержании CrB, представлены на рис. 7. Сложность анализа полученных дифрактограмм заключается в том, что в системе

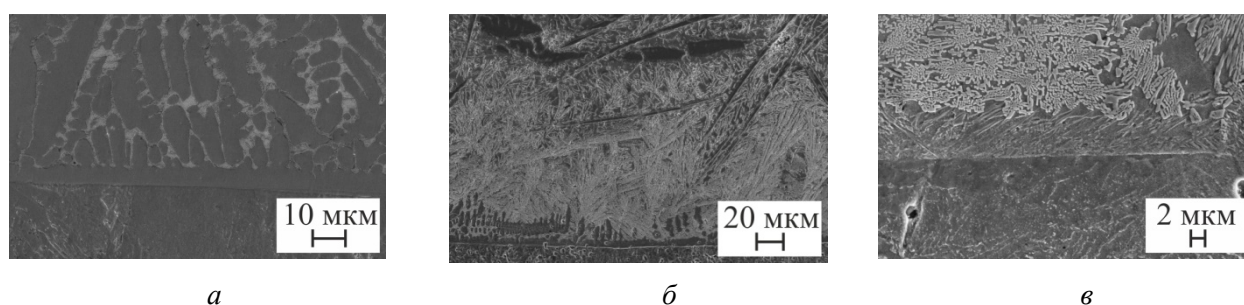


Рис. 6. Типичная микроструктура границы основы и покрытий, полученных наплавкой порошковых смесей с различным содержанием CrB:

а – 5 % CrB; б – 10 % CrB; в – 30 % CrB

Fig. 6. Typical microstructure of the interfaces between a substrate and coatings obtained by surfacing the powder mixtures with different CrB content:

а – 5 % CrB; б – 10 % CrB; в – 30 % CrB

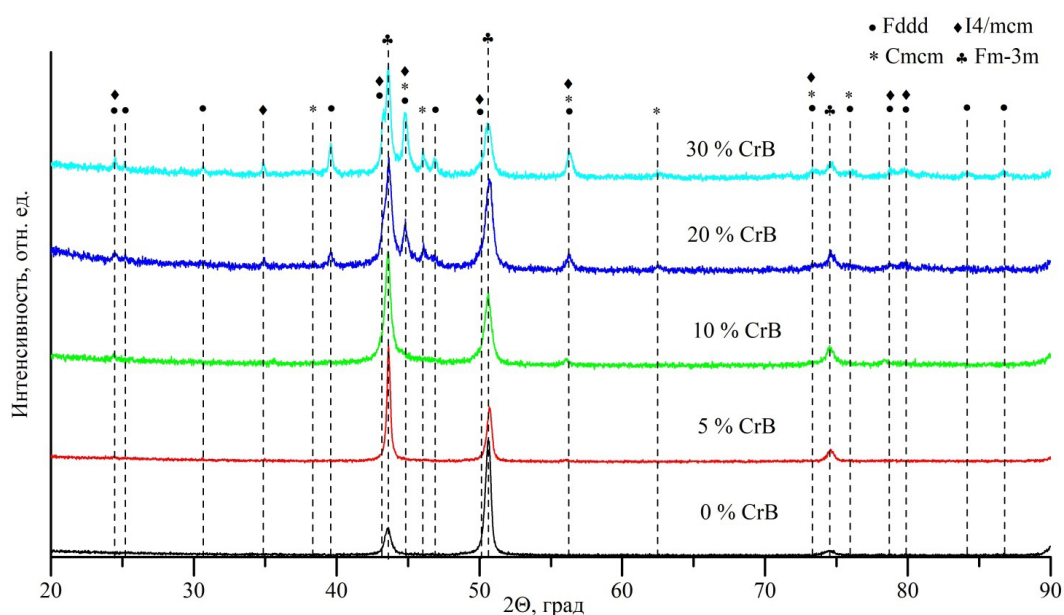


Рис. 7. Дифрактограммы покрытий, полученных наплавкой порошковых смесей с различным содержанием CrB

Fig. 7. X-ray diffraction patterns obtained by surfacing the powder mixtures with different CrB content

Co-Cr-Fe-Ni-Mn-B может образовываться большое количество боридов или твердых растворов на основе боридов с совпадающими пространственными группами симметрии (ПГС) и положением дифракционных максимумов. В связи с вышесказанным на рис. 7 представлена только пространственная группа симметрии, без указания конкретного состава фазы. Во всех образцах зафиксировано формирование твердого раствора с ГЦК-кристаллической решеткой. При этом покрытие, полученное без добавления частиц CrB, является однофазным. В образцах с 5 и 10 % CrB зарегистрированы слабые рефлексы в районе 31° , 56° и $78^\circ 2\theta$, которые соответствуют бориду с орторомбической кристаллической решеткой (ПГС Fddd). Среди таких боридов можно выделить Cr_2B , Mn_2B и твердые растворы на их основе: $(\text{Cr,Fe})_2\text{B}$, $(\text{Cr,Mn})_2\text{B}$. В соответствии с результатами энергодисперсионного анализа и микроструктурных исследований можно предположить, что в отмеченных покрытиях формируются бориды типа $(\text{Cr,Mn,Fe})_2\text{B}$.

Увеличение доли бориды хрома в наплавочной смеси до 20 и 30 % приводит к появлению на дифрактограммах рефлексов от боридов с орторомбической (ПГС Cmcm) и тетрагональной (ПГС I4/mcm) кристаллическими решетками.

В рассматриваемой системе бориды с решеткой, относящейся к ПГС Cmcm, являются CrB, FeB и MnB. Как было отмечено выше, в образце, полученном при наплавке смеси, содержащей 30 % CrB, наблюдаются области, близкие по составу к исходному бориду и практически не содержащие других элементов. Таким образом, можно предположить, что рефлексы от фазы с ПГС Cmcm соответствуют боридам CrB, образовавшимся из расплава или не до конца растворившимся в процессе наплавки.

Структурой с ПГС I4/mcm обладают такие бориды, как Mn_2B , Co_2B , Ni_2B и Fe_2B . Ранее было показано, что значительным отличием структуры покрытий с содержанием CrB ≥ 20 % является смена морфологии формируемой эвтектики с пластинчатой на «скелетную». При этом в «скелетной» эвтектике концентрация Cr и Fe значительно ниже, чем Co, Mn и Ni. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что боридная фаза в эвтектике представлена твердым раствором на базе химического соединения $(\text{Ni,Co,Mn})_2\text{B}$.

На основании проведенных исследований можно предположить следующую схему формирования фазового состава покрытий, полученных наплавкой порошковых смесей с различным содержанием CrB.

При концентрации CrB 5 % (формируется доэвтектическая структура):

- кристаллизация ванны расплава начинается с образования дендритов ГЦК-твердого раствора;
- повышение концентрации бора в расплаве приближает его состав к эвтектическому;
- в междендритном пространстве кристаллизуется эвтектика, состоящая из $(\text{Cr,Mn,Fe})_2\text{B}$ и ГЦК-фазы.

При концентрации CrB 10 % (формируется заэвтектическая структура):

- выделение первичных боридов $(\text{Cr,Mn,Fe})_2\text{B}$;
- кристаллизация эвтектики, состоящей из $(\text{Cr,Mn,Fe})_2\text{B}$ и ГЦК-фазы.

При концентрации CrB 20 и 30 %:

- первичное выделение из ванны расплава кристаллов CrB, обладающих более высокой температурой плавления, чем фаза Cr_2B ;
- формирование фазы $(\text{Cr,Mn,Fe})_2\text{B}$ вокруг кристаллов CrB;
- кристаллизация эвтектики, состоящей из $(\text{Ni,Co,Mn})_2\text{B}$ и ГЦК-твердого раствора.

Предполагается, что смена типа эвтектики с $(\text{Cr,Mn,Fe})_2\text{B} + \text{ГЦК-фаза}$ на $(\text{Ni,Co,Mn})_2\text{B} + \text{ГЦК-фаза}$ обусловлена уменьшением содержания хрома в расплаве в результате первичного выделения богатых хромом фаз типа CrB и $(\text{Cr,Mn,Fe})_2\text{B}$.

Результаты измерения микротвердости сформированных материалов

Оценка механических свойств покрытий проводилась путем измерения микротвердости по методу Виккерса. На рис. 8 представлены средние значения микротвердости наплавленных слоев. Среднее значение микротвердости покрытия, полученного без добавления порошка CrB, составила $192 \pm 5 \text{ HV}_{0,1}$, что соответствует твердости материала основы. Введение 5 % CrB привело к повышению твердости до $263 \pm 15 \text{ HV}_{0,1}$. Увеличение доли порошка CrB в наплавляемой смеси до 10, 20 и 30 % привело к повышению средних значений микротвердости до $543 \pm 59 \text{ HV}_{0,1}$, $762 \pm 43 \text{ HV}_{0,1}$ и $1141 \pm 91 \text{ HV}_{0,1}$ соответственно. Существенный рост твердости

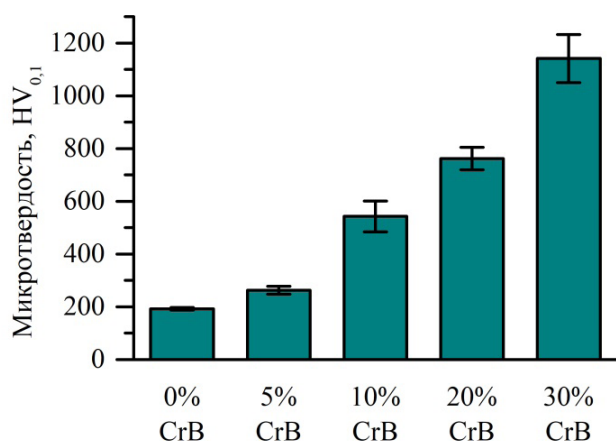


Рис. 8. Средняя микротвердость покрытия

Fig. 8. Average microhardness of the coatings

обусловлен образованием в структуре материала высокой доли боридов различного состава и морфологии.

Износостойкость покрытий

Отмеченные ранее изменения структуры и твердости покрытий должны оказывать влияние на их триботехнические характеристики. На рис. 9 представлены типичные графики изменения величины коэффициента трения от времени испытаний. На начальном этапе испытаний наблюдается процесс приработки, сопровождающийся постепенным ростом коэффициента трения. После этапа приработки значения коэффициента трения стабилизируются.

Установлено, что структура покрытий оказывает влияние на длительность процесса прира-

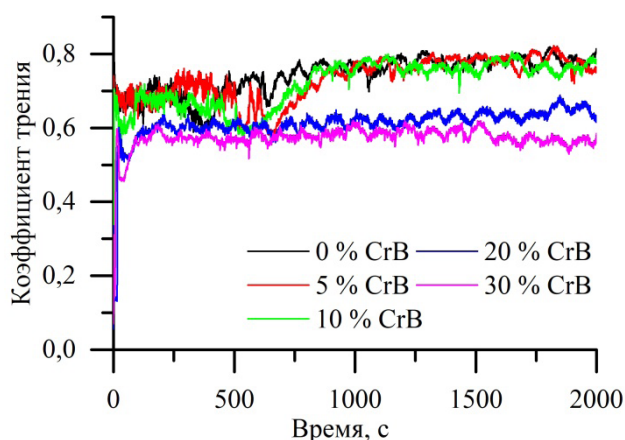


Рис. 9. График изменения величины коэффициента трения в процессе испытаний

Fig. 9. Graphical representation of the change in the value of the friction coefficient during testing

ботки. В материалах, полученных при наплавке смеси, которая содержит до 10 % CrB, длительность этого этапа составляет ~800 с. Повышение содержания CrB в наплавочной смеси до 20 и 30 % приводит к снижению времени приработки в четыре раза.

Средние значения коэффициента трения представлены в табл. 4. Установлено, что введение в порошковую смесь 5 и 10 % CrB не оказывает значительного влияния на значение коэффициента трения. При этом добавление 20 и 30 % CrB способствует снижению коэффициента трения с 0,71 до 0,62 и 0,57 соответственно.

Износостойкость наплавленных слоев оценивалась по объему лунки износа (табл. 4). Объем изношенного материала покрытий, полученных при добавлении 5 и 10 % CrB в наплавляемую смесь, больше, чем у эталонного материала. Увеличение доли частиц CrB до 20 и 30 % благоприятно сказывается на износостойкости исследуемых материалов. Установлено, что объем изношенного материала покрытий, полученных наплавкой смесей с 20 и 30 % CrB, составляет $0,17 \pm 0,04 \text{ мм}^3$ и $0,1 \pm 0,04 \text{ мм}^3$ соответственно, что в три и шесть раз ниже значения, полученного при испытании образца, не содержащего CrB ($0,61 \pm 0,1 \text{ мм}^3$).

Полученные характеристики износостойкости связаны с изменением структурно-фазового состояния покрытий, сформированных при добавлении различного количества упрочняющих частиц.

Анализ поверхности трения покрытия, полученного без добавления упрочняющих частиц, показал, что в процессе испытаний происходит пластическое вытеснение материала из зоны трения на периферию (рис. 10, а). Аналогичный характер строения лунки износа зафиксирован в покрытиях, содержащих 5 и 10 % CrB (рис. 10, б). Увеличение доли боридов до 20 % и сопутствующий рост микротвердости способствуют снижению пластической деформации. Как следствие, на поверхности трения вытеснения материала не наблюдается (рис. 10, в). Предполагается, что дополнительным фактором, препятствующим интенсивной пластической деформации материала покрытий, служит образование «скелетной» эвтектики. Как было отмечено ранее, такой тип эвтектики соединяет отдельные первичные бориды и образует пространственную сетку.

Таблица 4

Table 4

Средние значения коэффициента трения и объема изношенного материала
Average values of the friction coefficients and the worn material volumes

№	Состав	Коэффициент трения	Среднее значение объема изношенного материала, мм ³
1	CoCrFeNiMn	$0,71 \pm 0,22$	$0,61 \pm 0,1$
2	CoCrFeNiMn : CrB 95:5	$0,73 \pm 0,23$	$1,1 \pm 0,09$
3	CoCrFeNiMn : CrB 90:10	$0,68 \pm 0,22$	$0,77 \pm 0,08$
4	CoCrFeNiMn : CrB 80:20	$0,62 \pm 0,17$	$0,17 \pm 0,04$
5	CoCrFeNiMn : CrB 70:30	$0,57 \pm 0,15$	$0,1 \pm 0,04$

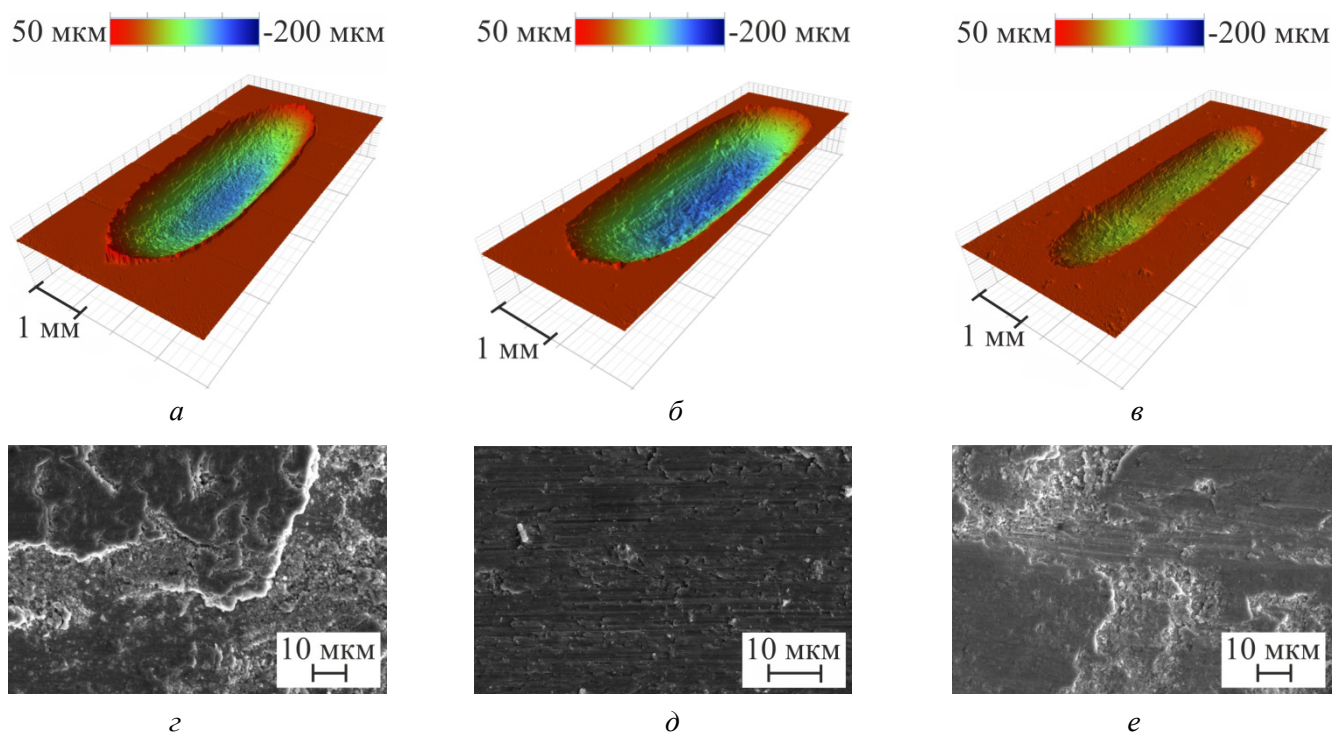


Рис. 10. Профили лунок изнашивания (а–в) и изображения поверхностей износа (з–е):

а, з – 0 % CrB; б – 10 % CrB; в – 20 % CrB; д – 5 % CrB; е – 30 % CrB

Fig. 10. Profiles of the wear grooves (а–в) and the wear surface micrographs (з–е):

а, з – 0 % CrB; б – 10 % CrB; в – 20 % CrB; д – 5 % CrB; е – 30 % CrB

Исследование поверхностей трения методом растровой электронной микроскопии позволило выявить признаки адгезионного механизма изнашивания покрытий. На поверхности покрытий были обнаружены следы схватывания, расслоения и разрушения материала покрытия (рис. 10, з, е). Наиболее активно отмеченные особенности проявляются на поверхности покрытия без упрочняющих частиц.

Введение 5 и 10 % CrB приводит к росту объема изношенного материала, несмотря на повышение средней микротвердости покрытий.

Вероятно, снижение износостойкости связано с образованием пластинчатой эвтектики. В процессе испытаний пластинчатая эвтектика разрушается. Продукты разрушения, находящиеся в зоне контакта между контртелом и образцом, приводят к абразивному износу материала покрытий (рис. 10, д). При большем содержании боридов хрома в составе покрытий доля пластинчатой матрицы снижается, а средняя микротвердость покрытий повышается. В результате абразивный механизм изнашивания проявляется в меньшей степени.

Выводы

На основании проведенных исследований установлено, что независимо от количества вводимого в наплавочную смесь порошка CrB в покрытии формируется металлическая матрица на основе ГЦК-твердого раствора. Введение 5 и 10 % CrB приводит к формированию пластинчатой эвтектики, состоящей из кристаллов $(\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe})_2\text{B}$ и ГЦК-твердого раствора. Увеличение количества CrB в наплавочной смеси до 20 % и более приводит к образованию металлической матрицы, обедненной хромом, формированию в структуре первичных боридов типа CrB, а также «скелетной» эвтектики, состоящей из $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})_2\text{B}$ и ГЦК-твердого раствора.

Повышение доли CrB в порошковой смеси с 0 до 30 % способствует повышению среднего значения микротвердости покрытий с 192 HV до 1141 HV_{0.1}. При испытании исследуемых покрытий на износостойкость по схеме «шар – плоскость» зафиксирован адгезионный механизм износа. Введение 5 и 10 % CrB приводит к дополнительному абразивному изнашиванию частицами эвтектических боридов и, соответственно, снижению износостойкости покрытий. Повышение содержания CrB в наплавочной смеси до 20 и 30 % способствует увеличению износостойкости покрытий соответственно в три и шесть раз по сравнению с материалом, не содержащим CrB. Так, объем изношенного материала снижается с 0,61 мм³ (0 %) до 0,17 мм³ (20 % CrB) и 0,1 мм³ (30 % CrB) соответственно.

Список литературы

1. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes / J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chang // *Advanced Engineering Materials*. – 2004. – Vol. 6, iss. 5. – P. 299–303. – DOI: 10.1002/adem.200300567.
2. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys / B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent // *Materials Science and Engineering: A*. – 2004. – Vol. 375–377. – P. 213–218. – DOI: 10.1016/j.msea.2003.10.257.
3. Tsai M.H., Yeh J.W. High-entropy alloys: a critical review // *Materials Research Letters*. – 2014. – Vol. 2, iss. 3. – P. 107–123. – DOI: 10.1080/21663831.2014.912690.

4. George E.P., Raabe D., Ritchie R.O. High-entropy alloys // *Nature Reviews Materials*. – 2019. – Vol. 4, iss. 8. – P. 515–534. – DOI: 10.1038/s41578-019-0121-4.
5. Steurer W. Single-phase high-entropy alloys – A critical update // *Materials Characterization*. – 2020. – Vol. 162. – P. 1–17. – DOI: 10.1016/j.matchar.2020.110179.
6. Microstructures and properties of high-entropy alloys / Y. Zhang, T.T. Zuo, Z. Tang, M.C. Gao, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, Z.P. Lu // *Progress in Materials Science*. – 2014. – Vol. 61. – P. 1–93. – DOI: 10.1016/j.pmatsci.2013.10.001.
7. Duchaniya R.K., Pandel U., Rao P. Coatings based on high entropy alloys: An overview // *Materials Today: Proceedings*. – 2021. – Vol. 44. – P. 4467–4473. – DOI: 10.1016/j.matpr.2020.10.720.
8. Li W., Liu P., Liaw P.K. Microstructures and properties of high-entropy alloy films and coatings: a review // *Materials Research Letters*. – 2018. – Vol. 6, iss. 4. – P. 199–229. – DOI: 10.1080/21663831.2018.1434248.
9. Fabrication and wear behavior of TiC reinforced FeCoCrAlCu-based high entropy alloy coatings by laser surface alloying / P.F. Jiang, C.H. Zhang, S. Zhang, J.B. Zhang, J. Chen, Y. Liu // *Materials Chemistry and Physics*. – 2020. – Vol. 255. – P. 1–10. – DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123571.
10. In-situ TiC reinforced CoCrCuFeNiSi0.2 high-entropy alloy coatings designed for enhanced wear performance by laser cladding / Y. Guo, C. Li, M. Zeng, J. Wang, P. Deng, Y. Wang // *Materials Chemistry and Physics*. – 2020. – Vol. 242. – P. 1–9. – DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.122522.
11. Gu Z., Xi S., Sun C. Microstructure and properties of laser cladding and CoCr2.5FeNi2Ti high-entropy alloy composite coatings // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – Vol. 819. – P. 1–10. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.152986.
12. Formation and mechanical properties of CoNiCuFeCr high-entropy alloys coatings prepared by plasma transferred arc cladding process / J.B. Cheng, X.B. Liang, Z.H. Wang, B.S. Xu // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. – 2013. – Vol. 33, iss. 5. – P. 979–992. – DOI: 10.1007/s11090-013-9469-1.
13. On the study of thermal-sprayed Ni_{0.2}Co_{0.6}Fe_{0.2}CrSi_{0.2}AlTi_{0.2} HEA overlay coating / W.L. Hsu, H. Murakami, J.W. Yeh, A.C. Yeh, K. Shimoda // *Surface and Coatings Technology*. – 2017. – Vol. 316. – P. 71–74. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.02.073.
14. Technological applications of BINP industrial electron accelerators with focused beam extracted into atmosphere / S.N. Fadeev, M.G. Golkovski, A.I. Korchagin, N.K. Kuksanov, A.V. Lavruhin, S.E. Petrov, R.A. Salimov, A.F. Vaisman // *Radiation*



Physics and Chemistry. – 2000. – Vol. 57, iss. 3–6. – P. 653–655. – DOI: 10.1016/s0969-806x(99)00499-5.

15. Influence of chromium concentration on corrosion resistance of surface layers of stainless steel / N.F. Uvarov, E. Bushueva, Y. Turlo, G. Khamgushkeeva // MATEC Web of Conferences. – 2021. – Vol. 340. – P. 1–5. – DOI: 10.1051/mateconf/202134001022.

16. Raising the resistance of chromium-nickel steel to hydroabrasive wear by non-vacuum electron-beam cladding with boron / E.G. Bushueva, B.E. Grinberg, V.A. Bataev, E.A. Drobyaz // Metal Science and Heat Treatment. – 2019. – Vol. 60, iss. 9–10. – P. 641–644. – DOI: 10.1007/s11041-019-00331-3.

17. Structure and properties of titanium surface layers after electron beam alloying with powder mixtures containing carbon / O.G. Lenivtseva, I.A. Bataev, M.G. Golkovskii, A.A. Bataev, V.V. Samoilenko, N.V. Plotnikova // Applied Surface Science. – 2015. – Vol. 355. – P. 320–326. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.07.043.

18. Structure of surface layers produced by non-vacuum electron beam boriding / I.A. Bataev, A.A. Bataev, M.G. Golkovski, D.S. Krivizhenko, A.A. Losinskaya, O.G. Lenivtseva // Applied Surface Science. – 2013. – Vol. 284. – P. 472–481. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.07.121.

19. Non-vacuum electron-beam carburizing and surface hardening of mild steel / I.A. Bataev, M.G. Golkovskii, A.A. Losinskaya, A.A. Bataev, A.I. Popelyukh, T. Hassel, D.D. Golovin // Applied Surface Science. – 2014. – Vol. 322. – P. 6–14. – DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.09.137.

20. Formation of wear-resistant copper-bearing layers on the surfaces of steel substrates by non-vacuum electron beam acladding using powder mixtures / D.V. Lazurenko, G.I. Alferova, M.G. Golkovsky, K.I. Emurlaev, Y.Y. Emurlaeva, I.A. Bataev, T.S. Ogneva, A.A. Ruktuev, N.V. Stepanova, A.A. Bataev // Surface and Coatings Technology. – 2020. – Vol. 395. – P. 1–14. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.125927.

21. Cantor B. Multicomponent high-entropy Cantor alloys // Progress in Materials Science. – 2021. – Vol. 120. – P. 1–36. – DOI: 10.1016/j.pmatsci.2020.100754.

22. Nanomechanical behavior of CoCrFeMnNi high-entropy alloy / S. Mridha, S. Das, S. Aouadi, S. Mukherjee, R.S. Mishra // JOM Journal of the Minerals Metals and Materials Society. – 2015. – Vol. 67, iss. 10. – P. 2296–2302. – DOI: 10.1007/s11837-015-1566-6.

23. Mechanical properties and stacking fault energies of NiFeCrCoMn high-entropy alloy / A.J. Zaddach, C. Niu, C.C. Koch, D.L. Irving // JOM Journal of the Minerals Metals and Materials Society. – 2013. – Vol. 65, iss. 12. – P. 1780–1789. – DOI: 10.1007/s11837-013-0771-4.

24. The corrosion behavior of ultra-fine grained CoNiFeCrMn high-entropy alloys / Z. Han, W. Ren, J. Yang, A. Tian, Y. Du, G. Liu, R. Wei, G. Zhang, Y. Chen // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 816. – P. 1–10. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.152583.

25. Insights into the phase diagram of the CrMnFeCoNi high entropy alloy / M. Laurent-Brocq, A. Akhatova, L. Perrière, S. Chebini, X. Sauvage, E. Leroy, Y. Champion // Acta Materialia. – 2015. – Vol. 88. – P. 355–365. – DOI: 10.1016/j.actamat.2015.01.068.

26. Review of alloys developed using the entropy approach / Z. Bataeva, A. Ruktuev, I. Ivanov, A. Yurgin, I. Bataev // Metal Working and Material Science. – 2021. – Vol. 23, iss. 2. – P. 116–146. – DOI: 10.17212/1994-6309-2021-23.2-116-146.

27. Zaddach A.J., Scattergood R.O., Koch C.C. Tensile properties of low-stacking fault energy high-entropy alloys // Materials Science and Engineering: A. – 2015. – Vol. 636. – P. 373–378. – DOI: 10.1016/j.msea.2015.03.109.

28. Формирование улучшенных механических свойств высокоэнтروпийного сплава Cantor / В.Е. Громов, Ю.А. Рубанникова, С.В. Коновалов, К.А. Осинцев, С.В. Воробьев // Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия. – 2021. – Т. 64 (8). – С. 599–605. – DOI: 10.17073/0368-0797-2021-8-599-605.

29. Transformation-enhanced strength and ductility in a FeCoCrNiMn dual phase high-entropy alloy / T. Zhang, R.D. Zhao, F.F. Wu, S.B. Lin, S.S. Jiang, Y.J. Huang, S.H. Chen, J. Eckert // Materials Science and Engineering: A. – 2020. – Vol. 780. – P. 1–7. – DOI: 10.1016/j.msea.2020.139182.

30. Microstructure, phase formation and physical properties of AlCoCrFeNiMn high-entropy alloy / S.A. Uporov, R.E. Ryltsev, V.A. Bykov, S.K. Estemirova, D.A. Zamyatin // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 820. – P. 1–8. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.153228.

31. Microstructures and mechanical properties of CoCrFeMnNiV high entropy alloy films / S. Fang, C. Wang, C.L. Li, J.H. Luan, Z.B. Jiao, C.T. Liu, C.H. Hsueh // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 820. – P. 1–8. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.153388.

32. 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. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.12.119.

33. Synergistic strengthening of FeCrNiCo high entropy alloys via micro-TiC and nano-SiC particles / L. Shen, Y. Zhao, Y. Li, H. Wu, H. Zhu, Z. Xie // Materials

Today Communications. – 2021. – Vol. 26. – P. 1–7. – DOI: 10.1016/j.mtcomm.2020.101729.

34. Microstructural evolution and mechanical characterization of a WC-reinforced CoCrFeNi HEA matrix composite / S.W. Hussain, M.A. Mehmood, M.R.A. Karim, A. Godfrey, K. Yaqoob // Scientific Reports. – 2022. – Vol. 12, iss. 1. – P. 9822. – DOI: 10.1038/s41598-022-13649-5.

35. Microstructure and wear properties of TiN–Al₂O₃–Cr₂B multiphase ceramics in-situ reinforced CoCrFeMnNi high-entropy alloy coating / B. Zhang, Y. Yu, S. Zhu, Z. Zhang, X. Tao, Z. Wang, B. Lu // Materials Chemistry and Physics. – 2022. – Vol. 276. – P. 125352. – DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.125352.

36. Development and characterization of boride-reinforced CoCrFeNi composites / M.A. Mehmood,

M. Mujahid, A. Godfrey, M.F. Zafar, K. Yaqoob // Journal of Alloys and Compounds. – 2023. – Vol. 947. – P. 169535. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.169535.

37. Strengthening CoCrFeNi high-entropy alloy by Laves and boride phases / X. Chen, G. Qin, X. Gao, R. Chen, Q. Song, H. Cui // China Foundry. – 2022. – Vol. 19, iss. 6. – P. 457–463. – DOI: 10.1007/s41230-022-1007-4.

38. Structure and oxidation behavior of CoCrFeNiX (where X is Al, Cu, or Mn) coatings obtained by electron beam cladding in air atmosphere / A.A. Ruktuev, D.V. Lazurenko, T.S. Ogneva, R.I. Kuzmin, M.G. Golkovski, I.A. Bataev // Surface and Coatings Technology. – 2022. – Vol. 448. – P. 128921. – DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128921.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

© 2023 Авторы. Издательство Новосибирского государственного технического университета. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).



Obrabotka metallov -

Metal Working and Material Science

Journal homepage: http://journals.nstu.ru/obrabotka_metallov



Structure and properties of HEA-based coating reinforced with CrB particles

Alexey Ruktuev^{1, a, *}, Aleksandr Yurgin^{1, b}, Vladislav Shikalov^{2, c}, Arina Ukhina^{3, d}, Ivan Chakin^{4, e},
 Evgeny Domarov^{4, f}, Gleb Dovzhenko^{5, g}

¹ Novosibirsk State Technical University, 20 Prospekt K. Marksa, Novosibirsk, 630073, Russian Federation

² Khristianovich Institute of Theoretical and Applied Mechanics SB RAS, 4/1 Institutskaya str., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

³ Institute of solid state chemistry and mechanochemistry SB RAS, 18 Kutateladze str., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

⁴ Budker Institute of nuclear physics SB RAS, 11 Lavrentyeva str., Novosibirsk, 630090, Russian Federation

⁵ SRF "SKIF", 1 Nikolsky Prospekt, Koltsovo, 630559, Russian Federation

^a <https://orcid.org/0000-0002-1325-1533>, ruktuev@corp.nstu.ru, ^b <https://orcid.org/0000-0003-0473-7627>, yurgin2012@yandex.ru,
^c <https://orcid.org/0000-0002-0491-2803>, v.shikalov@gmail.com, ^d <https://orcid.org/0000-0003-1878-0538>, auhina181@gmail.com,
^e <https://orcid.org/0000-0003-0529-2017>, chak_in2003@bk.ru, ^f <https://orcid.org/0000-0003-2422-1513>, domarov88@mail.ru,
^g <https://orcid.org/0000-0003-0615-0643>, g.d.dovzhenko@srf-skif.ru

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 07 April 2023

Revised: 25 April 2023

Accepted: 11 May 2023

Available online: 15 September 2023

Keywords:

Electron beam surfacing

Chromium boride

CoCrFeNiMn

High entropy alloy

Coating

Funding

This study was funded by Russian Science Foundation No. 22-79-00189, <https://rscf.ru/project/22-79-00189/>.

Acknowledgements

Structural investigations were conducted at core facility "Structure, mechanical and physical properties of materials"; wear resistance test was conducted at core facility "Mechanics".

ABSTRACT

Introduction. Currently, a new class of materials, namely high-entropy alloys, is an active area of research. One of the areas of its application is the fabrication of protective coatings with high performance properties. The high-entropy alloy of CoCrFeNiMn composition is characterized by high ductility, which is retained both at elevated and cryogenic temperatures, as well as high thermal stability and, thus, can be considered as promising materials for protective coatings formation. At the same time, its disadvantages are low hardness and strength. It is known that the reinforcement of the CoCrFeNiMn high-entropy alloy with hardening particles is an effective way to improve the mechanical properties of coatings. It is assumed that the addition of hardening boride particles affects positively on the mechanical characteristics of the alloy. The **aim of this work** is to study the structural and phase states and wear resistance of coatings based on a CoCrFeNiMn high-entropy alloy reinforced with CrB particles. Coatings obtained by the method of non-vacuum electron-beam surfacing of powder mixtures with different mass ratios of CoCrNiMn metal powders to the CrB powder (100:0, 95:5, 90:10, 80:20, 70:30) are studied in this work. To investigate the structure and phase composition of the coatings, such methods as optical microscopy, scanning electron microscopy and X-ray diffraction analysis were applied. To study the elemental composition, energy-dispersive X-ray analysis was used. The mechanical properties were evaluated based on the microhardness measuring results. The wear resistance of the coatings was determined under conditions of dry sliding friction during reciprocating motion. **Results and discussion.** The addition of CrB powder to the surfacing mixture led to the formation of eutectic structures. When 5 wt. % CrB was added, a hypoeutectic structure is formed in the coating. An increase in the amount of CrB leads to the formation of coatings with a hypereutectic structure containing primary borides. The main phases found in the coatings are the fcc solid solution, and (Cr,Mn,Fe)₂B, (Ni,Co,Mn)₂B, CrB borides. All the studied coatings are characterized by an adhesive wear mechanism. The addition of 20 % and 30 % CrB to the surfacing mixture composition results in the wear resistance increase of the high-entropy alloy-based coatings by 3.6 and 6.1 times, respectively.

For citation: Ruktuev A.A., Yurgin A.B., Shikalov V.S., Ukhina A.V., Chakin I.K., Domarov E.V., Dovzhenko G.D. Structure and properties of HEA-based coating reinforced with CrB particles. *Obrabotka metallov (tekhnologiya, oborudovanie, instrumenty) = Metal Working and Material Science*, 2023, vol. 25, no. 3, pp. 87–103. DOI: 10.17212/1994-6309-2023-25.3-87-103. (In Russian).

* Corresponding author

Ruktuev Alexey A., Ph.D. (Engineering), Associate Professor
 Novosibirsk State Technical University,
 20 Prospekt K. Marksa,
 630073, Novosibirsk, Russian Federation
Tel.: +7 (383) 346-06-12, **e-mail:** ruktuev@corp.nstu.ru

References

1. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., Gan J.Y., Chin T.S., Shun T.T., Tsau C.H., Chang S.Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced Engineering Materials*, 2004, vol. 6, iss. 5, pp. 299–303. DOI: 10.1002/adem.200300567.
2. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 2004, vol. 375–377, pp. 213–218. DOI: 10.1016/j.msea.2003.10.257.
3. Tsai M.H., Yeh J.W. High-entropy alloys: a critical review. *Materials Research Letters*, 2014, vol. 2, iss. 3, pp. 107–123. DOI: 10.1080/21663831.2014.912690.
4. George E.P., Raabe D., Ritchie R.O. High-entropy alloys. *Nature Reviews Materials*, 2019, vol. 4, iss. 8, pp. 515–534. DOI: 10.1038/s41578-019-0121-4.
5. Steurer W. Single-phase high-entropy alloys – A critical update. *Materials Characterization*, 2020, vol. 162, pp. 1–17. DOI: 10.1016/j.matchar.2020.110179.
6. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P. Microstructures and properties of high-entropy alloys. *Progress in Materials Science*, 2014, vol. 61, pp. 1–93. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2013.10.001.
7. Duchaniya R.K., Pandel U., Rao P. Coatings based on high entropy alloys: An overview. *Materials Today: Proceedings*, 2021, vol. 44, pp. 4467–4473. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.10.720.
8. Li W., Liu P., Liaw P.K. Microstructures and properties of high-entropy alloy films and coatings: a review. *Materials Research Letters*, 2018, vol. 6, iss. 4, pp. 199–229. DOI: 10.1080/21663831.2018.1434248.
9. Jiang P.F., Zhang C.H., Zhang S., Zhang J.B., Chen J., Liu Y. Fabrication and wear behavior of TiC reinforced FeCoCrAlCu-based high entropy alloy coatings by laser surface alloying. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, vol. 255, pp. 1–10. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2020.123571.
10. Guo Y., Li C., Zeng M., Wang J., Deng P., Wang Y. In-situ TiC reinforced CoCrCuFeNiSi_{0.2} high-entropy alloy coatings designed for enhanced wear performance by laser cladding. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, vol. 242, pp. 1–9. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.122522.
11. Gu Z., Xi S., Sun C. Microstructure and properties of laser cladding and CoCr_{2.5}FeNi₂Ti_x high-entropy alloy composite coatings. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, vol. 819, pp. 1–10. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.152986.
12. Cheng J.B., Liang X.B., Wang Z.H., Xu B.S. Formation and mechanical properties of CoNiCuFeCr high-entropy alloys coatings prepared by plasma transferred arc cladding process. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2013, vol. 33, iss. 5, pp. 979–992. DOI: 10.1007/s11090-013-9469-1.
13. Hsu W.L., Murakami H., Yeh J.W., Yeh A.C., Shimoda K. On the study of thermal-sprayed Ni_{0.2}Co_{0.6}Fe_{0.2}CrSi_{0.2}AlTi_{0.2} HEA overlay coating. *Surface and Coatings Technology*, 2017, vol. 316, pp. 71–74. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.02.073.
14. Fadeev S.N., Golkovski M.G., Korchagin A.I., Kuksanov N.K., Lavruhin A.V., Petrov S.E., Salimov R.A., Vaisman A.F. Technological applications of BINP industrial electron accelerators with focused beam extracted into atmosphere. *Radiation Physics and Chemistry*, 2000, vol. 57, iss. 3–6, pp. 653–655. DOI: 10.1016/S0969-806X(99)00499-5.
15. Uvarov N.F., Bushueva E., Turlo Y., Khamgushkeeva G. Influence of chromium concentration on corrosion resistance of surface layers of stainless steel. *MATEC Web of Conferences*, 2021, vol. 340, pp. 1–5. DOI: 10.1051/mateconf/202134001022.
16. Bushueva E.G., Grinberg B.E., Bataev V.A., Drobyaz E.A. Raising the resistance of chromium-nickel steel to hydroabrasive wear by non-vacuum electron-beam cladding with boron. *Metal Science and Heat Treatment*, 2019, vol. 60, iss. 9–10, pp. 641–644. DOI: 10.1007/s11041-019-00331-3.
17. Lenivtseva O.G., Bataev I.A., Golkovskii M.G., Bataev A.A., Samoilenko V.V., Plotnikova N.V. Structure and properties of titanium surface layers after electron beam alloying with powder mixtures containing carbon. *Applied Surface Science*, 2015, vol. 355, pp. 320–326. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.07.043.
18. Bataev I.A., Bataev A.A., Golkovski M.G., Krivizhenko D.S., Losinskaya A.A., Lenivtseva O.G. Structure of surface layers produced by non-vacuum electron beam boriding. *Applied Surface Science*, 2013, vol. 284, pp. 472–481. DOI: 10.1016/j.apsusc.2013.07.121.
19. Bataev I.A., Golkovskii M.G., Losinskaya A.A., Bataev A.A., Popelyukh A.I., Hassel T., Golovin D.D. Non-vacuum electron-beam carburizing and surface hardening of mild steel. *Applied Surface Science*, 2014, vol. 322, pp. 6–14. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.09.137.
20. Lazurenko D.V., Alferova G.I., Golkovsky M.G., Emurlaev K.I., Emurlaeva Y.Y., Bataev I.A., Ogneva T.S., Ruktuev A.A., Stepanova N.V., Bataev A.A. Formation of wear-resistant copper-bearing layers on the surfaces of steel substrates by non-vacuum electron beam acladding using powder mixtures. *Surface and Coatings Technology*, 2020, vol. 395, p. 1–14. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2020.125927.



21. Cantor B. Multicomponent high-entropy Cantor alloys. *Progress in Materials Science*, 2021, vol. 120, pp. 1–36. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2020.100754.
22. Mridha S., Das S., Aouadi S., Mukherjee S., Mishra R.S. Nanomechanical behavior of CoCrFeMnNi high-entropy alloy. *JOM Journal of the Minerals Metals and Materials Society*, 2015, vol. 67, iss. 10, pp. 2296–2302. DOI: 10.1007/s11837-015-1566-6.
23. Zaddach A.J., Niu C., Koch C.C., Irving D.L. Mechanical properties and stacking fault energies of NiFeCrCoMn high-entropy alloy. *JOM Journal of the Minerals Metals and Materials Society*, 2013, vol. 65, iss. 12, pp. 1780–1789. DOI: 10.1007/s11837-013-0771-4.
24. Han Z., Ren W., Yang J., Tian A., Du Y., Liu G., Wei R., Zhang G., Chen Y. The corrosion behavior of ultra-fine grained CoNiFeCrMn high-entropy alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, vol. 816, pp. 1–10. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.152583.
25. Laurent-Brocq M., Akhatova A., Perrière L., Chebini S., Sauvage X., Leroy E., Champion Y. Insights into the phase diagram of the CrMnFeCoNi high entropy alloy. *Acta Materialia*, 2015, vol. 88, pp. 355–365. DOI: 10.1016/j.actamat.2015.01.068.
26. Bataeva Z., Ruktuev A., Ivanov I., Yurgin A., Bataev I. Review of alloys developed using the entropy approach. *Metal Working and Material Science*, 2021, vol. 23, iss. 2, pp. 116–146. DOI: 10.17212/1994-6309-2021-23.2-116-146.
27. Zaddach A.J., Scattergood R.O., Koch C.C. Tensile properties of low-stacking fault energy high-entropy alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 2015, vol. 636, pp. 373–378. DOI: 10.1016/j.msea.2015.03.109.
28. Gromov V.E., Rubannikova Y.A., Konovalov S.V., Osintsev K.A., Vorob'ev S.V. Generation of increased mechanical properties of Cantor highentropy alloy. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Chernaya Metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*, 2021, vol. 64 (8), pp. 599–605. DOI: 10.17073/0368-0797-2021-8-599-605. (In Russian).
29. Zhang T., Zhao R.D., Wu F.F., Lin S.B., Jiang S.S., Huang Y.J., Chen S.H., Eckert J. Transformation-enhanced strength and ductility in a FeCoCrNiMn dual phase high-entropy alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 2020, vol. 780, pp. 1–7. DOI: 10.1016/j.msea.2020.139182.
30. Uporov S.A., Ryltsev R.E., Bykov V.A., Estemirova S.K., Zamyatin D.A. Microstructure, phase formation and physical properties of AlCoCrFeNiMn high-entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, vol. 820, pp. 1–8. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.153228.
31. Fang S., Wang C., Li C.L., Luan J.H., Jiao Z.B., Liu C.T., Hsueh C.H. Microstructures and mechanical properties of CoCrFeMnNiV high entropy alloy films. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, vol. 820, pp. 1–8. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.153388.
32. Yim D., Sathiyamoorthi P., Hong S.J., Kim H.S. Fabrication and mechanical properties of TiC reinforced CoCrFeMnNi high-entropy alloy composite by water atomization and spark plasma sintering. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, vol. 781, pp. 389–396. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.12.119.
33. Shen L., Zhao Y., Li Y., Wu H., Zhu H., Xie Z. Synergistic strengthening of FeCrNiCo high entropy alloys via micro-TiC and nano-SiC particles. *Materials Today Communications*, 2021, vol. 26, pp. 1–7. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2020.101729.
34. Hussain S.W., Mehmood M.A., Karim M.R.A., Godfrey A., Yaqoob K. Microstructural evolution and mechanical characterization of a WC-reinforced CoCrFeNi HEA matrix composite. *Scientific Reports*, 2022, vol. 12, iss. 1, p. 9822. DOI: 10.1038/s41598-022-13649-5.
35. Zhang B., Yu Y., Zhu S., Zhang Z., Tao X., Wang Z., Lu B. Microstructure and wear properties of TiN–Al₂O₃–Cr₂B multiphase ceramics in-situ reinforced CoCrFeMnNi high-entropy alloy coating. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, vol. 276, p. 125352. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.125352.
36. Mehmood M.A., Mujahid M., Godfrey A., Zafar M.F., Yaqoob K. Development and characterization of boride-reinforced CoCrFeNi composites. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, vol. 947, p. 169535. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.169535.
37. Chen X., Qin G., Gao X., Chen R., Song Q., Cui H. Strengthening CoCrFeNi high-entropy alloy by Laves and boride phases. *China Foundry*, 2022, vol. 19, iss. 6, pp. 457–463. DOI: 10.1007/s41230-022-1007-4.
38. Ruktuev A.A., Lazurenko D.V., Ogneva T.S., Kuzmin R.I., Golkovski M.G., Bataev I.A. Structure and oxidation behavior of CoCrFeNiX (where X is Al, Cu, or Mn) coatings obtained by electron beam cladding in air atmosphere. *Surface and Coatings Technology*, 2022, vol. 448, p. 128921. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2022.128921.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflict of interest.