

## Многоцикловый электронно-ионно-плазменный метод формирования многофазных наноструктурированных борсодержащих слоев и покрытий

Ю.Ф. Иванов\*, Е.А. Петрикова, В.В. Шугуров, Н.А. Прокопенко, А.Д. Тересов, О.С. Толкачев

*Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск, Россия*

*\*yufi55@mail.ru*

**Аннотация.** Целью настоящей работы является анализ результатов, полученных при исследовании элементного и фазового состава, дефектной субструктуры пленки толщиной 5 мкм высокоэнтропийного сплава (ВЭС) нестехиометрического состава (18.4Al-23.6Ti-15.2Cu-23.6Zr-19.2Nb, ат. %), напыленной на сталь 12X18H10T и подвергнутой комплексному электронно-ионно-плазменному многоцикловому насыщению бором. На первом этапе борирования на поверхность образцов ВЭС наносили пленку (Cr+B) толщиной 1 мкм (установка «КВИНТА»). На втором этапе систему «пленка (Cr+B)/(ВЭС) подложка» облучали на установке «СОЛЮ» интенсивным импульсным электронным пучком (18 кэВ, (20, 30, 40) Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс, 3 имп., 0.3 с<sup>-1</sup>, остаточное давление газа (аргон) в рабочей камере установки 0.02 Па). Многоцикловое борирование заключалось в многократном (три цикла) повторении описанной выше процедуры формирования системы «пленка (Cr+B) / ВЭС подложка» и ее облучения импульсным электронным пучком. В результате выполненных исследований выявлено формирование многоэлементного, многофазного, многослойного субмикро- нанокристаллического состояния пленки ВЭС, характеризующегося высокими значениями износостойкости, обусловленной выделением в модифицированном слое наноразмерных частиц боридов.

**Ключевые слова:** высокоэнтропийный сплав, электронно-ионно-плазменное борирование, тонкие пленки, интенсивный импульсный электронный пучок, элементный и фазовый состав, дефектная субструктура.

### 1. Введение

Концепция высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), состоящих из 5 и более основных элементов, взятых приблизительно в равных атомных соотношениях (от 5 до 35 ат.%), впервые была сформулирована в работах [1, 2]. В работе [3] предложен новый класс ВЭС, включающий дополнительное легирование элементами внедрения (углерод, азот). Это приводит к совместной активации пластичности, индуцированной двойникованием и фазовым превращением (TWIP и TRIP). Помимо TWIP и TRIP эффектов, такие сплавы получают дополнительное твердорастворное упрочнение от элементов внедрения, а также от композиционного эффекта, связанного с двухфазной структурой. Формирование наноразмерных частиц (карбиды, нитриды, карбонитриды) также сообщают сплаву дополнительное упрочнение и способствуют температурной стабилизации дефектной субструктуры сплава. Таким образом, новый промежуточный материал TWIP-TRIP-HEA объединяет все виды упрочнения металлов и сплавов, что приводит к удвоению прочности на разрыв по сравнению с однофазными ВЭС с аналогичным составом, но с одинаковой пластичностью. В работе [4] рассмотрен новый подход к проектированию ВЭС, который основан на композиционном модифицировании границ зерен, а не объема. Обнаружено, что легирование бором всего лишь 30 ppm в однофазных ВЭС резко улучшает их механические свойства, повышая их предел текучести более чем на 100 % и предел прочности на разрыв на 40 % при сопоставимых или даже лучших показателях пластичности. Бор декорирует границы зерен и действует двояко: за счет укрепления границы раздела и уменьшения размера зерна. Эти эффекты делают бор-индуцированную инженерию границ зерен идеальной стратегией для развития перспективных ВЭС.

Высокоэнтропийные сплавы можно получить теми же методами, что и традиционные сплавы: литейными технологиями, закалкой расплава, механическим легированием, осаждением пленок и покрытий [2]. Наиболее распространенными методами получения ВЭС

являются метод кристаллизации расплавов, для получения которых используются индукционная и электродуговая технологии [1, 2, 5], лазерная плавка [6], металлותרмия [7], метод механического сплавления ВЭС из порошков в планетарных шаровых мельницах [8, 9]. Для консолидации ВЭС-порошков все чаще используют метод искрового плазменного спекания [10]. Наряду с получением объемных ВЭС в настоящее время активно исследуются методы формирования покрытий из ВЭС, наиболее распространенными из которых являются лазерная [11] и электроннолучевая [12] наплавка, метод магнетронного [13] и плазменного [14] напыления.

Целью настоящей работы является анализ результатов, полученных при исследовании элементного и фазового состава, дефектной субструктуры пленки толщиной 5 мкм высокоэнтропийного сплава нестехиометрического состава (18.4Al-23.6Ti-15.2Cu-23.6Zr-19.2Nb, ат. %), напыленной на сталь 12X18H10T и подвергнутой комплексному многоцикловому электронно-ионно-плазменному борированию.

## 2. Материал и методики исследования

В качестве модифицируемых материалов использовали тонкопленочные (толщина пленки 5 мкм) образцы ВЭС нестехиометрического состава TiAlCuNbZr (18.4 Al-23.6 Ti-15.2 Cu-23.6 Zr-19, 2Nb, ат. %), напыленные на образцы стали 12X18H10T, т.е. систему «пленка (ВЭС)/(сталь 12X18H10T) подложка». Формирование пленок ВЭС состава TiAlCuNbZr проводили на ионно-плазменной установке «КВИНТА», разработанной в лаборатории плазменной эмиссионной электроники ИСЭ СО РАН. Для проведения данной серии экспериментов установка была оснащена протяжённым дуговым испарителем ДП400 с катодом состава Ti-Al (50/50 масс. %), магнитным сепаратором микрокапельной фракции с углом поворота 120 градусов с катодом из меди МЗ, дуговым испарителем ДИ80 с циркониевым (Э110) катодом, дуговым испарителем ДИ100 с ниобиевым (Нб1) катодом, а также протяжённым источником газовой плазмы ПИНК-П. Плазмогенератор ПИНК-П и протяжённый дуговой испаритель ДП400 были установлены на двери вакуумной камеры. Фильтр микрокапельной фракции расположен на левом фланце боковой поверхности камеры, а дуговой испаритель ДИ100 – на правом. На верхнем фланце вакуумной камеры был расположен дуговой испаритель ДИ80. Для определения режимов нанесения многоэлементных плёнок были исследованы режимы генерации газо-металлической плазмы, измерены скорости нанесения плёнок отдельных компонентов покрытия, определен элементный состав пленки, выполненный методами микрорентгеноспектрального анализа.

Осуществлено многоцикловое (три цикла) борирование изготовленных образцов системы «пленка (ВЭС)/(сталь 12X18H10T) подложка». В условиях одноциклового борирования на первом этапе на поверхность образцов была нанесена пленка (Cr+V) толщиной 1 мкм. Формирование системы «пленка (Cr+V)/(пленка ВЭС), напыленная на подложку (сталь 12X18H10T)» осуществляли на установке «Комплекс». На втором этапе система «пленка (Cr+V)/(ВЭС) подложка» была подвергнута облучению интенсивным импульсным электронным пучком (18 кэВ, (20, 30, 40) Дж/см<sup>2</sup>, 200 мкс, 3 имп., 0.3 с<sup>-1</sup>, остаточное давление газа (аргон) в рабочей камере установки 0.02 Па). Облучение образцов импульсным электронным пучком осуществляли на установке «СОЛО», разработанной в лаборатории плазменной эмиссионной электроники ИСЭ СО РАН. Многоцикловое (3 цикла) борирование заключалось в трехкратном повторении процедуры формирования системы «пленка (Cr+V)/(ВЭС) подложка» и ее облучения импульсным электронным пучком.

Исследование элементного и фазового состава, состояния дефектной субструктуры, механических (микротвердость) и трибологических (параметр износа и коэффициент трения) свойств системы «борсодержащее покрытие/(высокоэнтропийный сплав) подложка»

осуществляли методами оптической (прибор Микровизор металлографический  $\mu$ Vizo - MET-221P) и сканирующей электронной (прибор SEM 515 Philips) микроскопии. Анализ элементного состава сформированных поверхностных слоев осуществляли методами SEM/EDAX (микрорентгеноспектральный анализ, микроанализатор EDAX ECON IV, установленный на сканирующем электронном микроскопе SEM 515 Philips). Фазовый состав и состояние кристаллической решетки основных фаз поверхностного слоя образцов ВЭС изучали методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа (рентгеновский дифрактометр Shimadzu XRD 6000, Япония); съемку осуществляли в медном отфильтрованном излучении  $\text{Cu-K}\alpha_1$ ; монохроматор CM-3121. Анализ фазового состава проводили с использованием баз данных PDF 4+, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Дефектную субструктуру и морфологию фаз, элементный и фазовый состав образцов исследовали методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии тонких фольг в режиме на просвет и в режиме сканирования (прибор JEOL JEM-2100F, Япония). Фазовый состав образцов определяли методами микродифракционного анализа (индексирование микроэлектроннограмм) с привлечением методики темнопольного анализа материала. Фольги (объекты исследования ВЭС методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии) 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 модифицирования, что позволяло проследить изменение структуры, элементного и фазового состава материала по мере удаления от поверхности образца (поверхности модифицирования материала).

Исследования механических свойств (микротвердость) поверхностного слоя ВЭС после модифицирования осуществляли методом Виккерса на приборе ПМТ-3 (АО "ЛОМО", Россия) при нагрузке на индентор 0.5 Н. Исследование трибологических (коэффициент трения и параметр износа) характеристик модифицированного поверхностного слоя ВЭС осуществляли на трибометре Pin on Disc and Oscillating TRIBOtester (TRIBOtechnic, Франция) при следующих параметрах: шарик из твердого сплава BK8 диаметром 6 мм, радиус дорожки трения 2 мм, путь, пройденный контртелом 100 м, скорость вращения образца 25 мм/с, нагрузка на индентор 2 Н. Трибологические испытания осуществляли в условиях сухого трения при комнатной температуре.

### 3. Результаты и обсуждение

Определена микротвердость системы «пленка (Cr+V)/(пленка ВЭС), напыленная на подложку (сталь 12X18H10T)» после многоциклового (3 цикла) борирования. Выявлено немонотонное изменение микротвердости, достигающей максимального значения (12.0 ГПа), при облучении системы «пленка/подложка» импульсным электронным пучком с плотностью энергии 30 Дж/см<sup>2</sup>. Микротвердость пленки ВЭС в исходном состоянии 11.3 ГПа.

Выполнены трибологические испытания системы «пленка (Cr+V)/(пленка ВЭС), напыленная на подложку (сталь 12X18H10T)» после многоциклового (3 цикла) борирования. Показано, что параметр износа  $k$  (величина, обратная износостойкости) и коэффициент трения  $\mu$  изменяются немонотонно, достигая минимального значения ( $k = 1.2 \cdot 10^{-5}$  мм<sup>3</sup>/Н·м;  $\mu = 0.41$ ), при облучении системы «пленка/подложка» импульсным электронным пучком с плотностью энергии 30 Дж/см<sup>2</sup>. Трибологические характеристики пленки ВЭС в исходном состоянии ( $k = 2.3 \cdot 10^{-4}$  мм<sup>3</sup>/Н·м;  $\mu = 0.8$ ).

Методами рентгенофазового анализа показано, что после многоциклового (3 цикла) борирования системы «пленка (Cr+V)/(пленка ВЭС), напыленная на подложку (сталь

12X18H10T)» основными фазами исследуемого материала являются твердые растворы на основе ОЦК и ГЦК кристаллических решеток ВЭС и борид хрома состава  $\text{CrB}_2$ .

Методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии выявлено формирование многоэлементного, многофазного, многослойного субмикронанокристаллического состояния пленки ВЭС. На рис. 1 приведены электронномикроскопические изображения структуры подслоев с нанокристаллической субструктурой (рис. 1а), структурой высокоскоростной ячеистой кристаллизации (рис. 1б) и столбчатой структурой (рис. 1в). Показано, что каждый из выявленных подслоев характеризуется фазовым и элементным составом, а также морфологией и размерами субструктуры. В модифицированной пленке ВЭС выявлено присутствие наноразмерных частиц боридов железа, хрома, титана, циркония и алюминия, алюминидов титана, меди, хрома, ниобия и циркония.

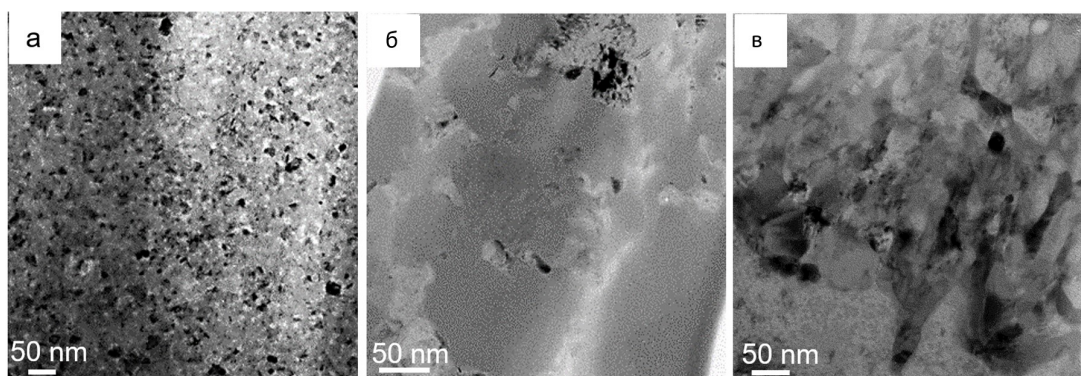


Рис. 1. Структура слоя модифицированной пленки ВЭС, подвергнутой трехцикловой обработке.

#### 4. Заключение

Ионно-плазменным методом на поверхность образцов стали 12X18H10T напылена пленка ВЭС нестехиометрического состава  $\text{TiAlCuNbZr}$  (18.4Al-23.6Ti-15.2Cu-23.6Zr-19.2Nb, at.%). Осуществлено многоцикловое (три цикла) борирование изготовленных образцов системы «пленка (ВЭС)/(сталь 12X18H10T) подложка», заключающееся (в каждом цикле) в формировании на поверхности пленки ВЭС тонкой (1 мкм) пленки ( $\text{Cr}+\text{B}$ ) и последующем облучении интенсивным импульсным электронным пучком. Выявлено формирование многоэлементного, многофазного, многослойного субмикронанокристаллического состояния пленки ВЭС. Показано, что каждый из выявленных подслоев характеризуется фазовым и элементным составом, а также морфологией и размерами субструктуры. Насыщение пленки ВЭС бором сопровождается формированием наноразмерных частиц боридов железа, хрома, титана, циркония и алюминия, алюминидов титана, меди, хрома, ниобия и циркония. Установлено, что микротвердость (12 ГПа) модифицированной пленки ВЭС близка микротвердости исходного ВЭС (11.3 ГПа), параметр износа ( $1.2 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$ ) и коэффициент трения (0.4) в 19 раз и в 2 раза, соответственно, ниже подобных характеристик ВЭС в исходном состоянии. Полученные результаты позволяют утверждать, что основными механизмами упрочнения модифицированного слоя системы «покрытие / (модифицированная пленка ВЭС) подложка», являются субструктурный, обусловленный сформировавшейся в материале многослойной наноразмерной многофазной зеренно-субзеренной структурой и дисперсионный, связанный с наличием наноразмерных частиц второй фазы.

#### Благодарности

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (Грант № 24-69-00074).

В работе применялось оборудование ЦКП НМНТ ТПУ, поддержанного проектом Минобрнауки России № 075-15-2021-710.

## 5. Литература

- [1] B. Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, and A.J.B. Vincent, Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, *Mater. Sci. Eng. A.*, vol. **375—377**, 213, 2004, doi: 10.1016/j.msea.2003.10.257
- [2] J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, and S.Y. Chang, Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes, *Adv. Eng. Mater.*, vol. **6**, 299, 2004, doi: 10.1002/adem.200300567
- [3] Z. Li, C.C. Tasan, H. Springer, B. Gault, and D. Raabe, Interstitial atoms enable joint twinning and transformation induced plasticity in strong and ductile high-entropy alloys, *Scientific Reports*, 40704, 2017, doi: 10.1038/srep40704
- [4] J.B. Seol, B.J. Wung, Z.M. Li, H. J. Chan, K.J. Gi, D. Raabe, and K.H. Sub, Boron doped ultrastrong and ductile high-entropy alloys, *Acta Materialia*, vol. **151**, 366, 2018, doi: 10.1016/j.actamat.2018.04.004
- [5] F. Otto, A. Dlouhý, K.G. Pradeep, M. Kuběnová, D. Raabe, G. Eggeler, and E.P. George, Decomposition of the single-phase high-entropy alloy CrMnFeCoNi after prolonged anneals at intermediate temperatures, *Acta Mater.*, vol. **112**, 40, 2016, doi: 10.1016/j.actamat.2016.04.005
- [6] B. Gludovatz, E.P. George, R.O. Ritchie, Processing, microstructure and mechanical properties of the CrMnFeCoNi high-entropy alloy, *J. Metals.*, vol. **67**, 2262, 2015, doi: 10.1007/s11837-015-1589-z
- [7] F. He, Z. Wang, Q. Wu, J. Li, J. Wang, and C.T. Liu, Phase separation of metastable CoCrFeNi high entropy alloy at intermediate temperatures, *Scripta Mater.*, vol. **126**, 15, 2017, doi: 10.1016/j.scriptamat.2016.08.008
- [8] M. Vaidya, M.M. Garlahati, B.S. Murty, High-entropy alloys by mechanical alloying: A review, *J. Mater. Res.*, vol. **34**, 664, 2019, doi: 10.1557/jmr.2019.37
- [9] A.S. Rogachev, S.G. Vadchenko, N.A. Kochetov, S. Rouvimov, D.Yu Kovalev, A.S. Shchukin, D.O. Moskovskikh, A.A. Nepapushev, and A.S. Mukasyan, Structure and properties of equiatomic CoCrFeNiMn alloy fabricated by high-energy ball milling and spark plasma sintering, *J. Alloys Compd.*, vol. **805**, 1237, 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.07.195
- [10] Z. Liu, Laser Applied Coatings, *Materials Science and Materials Engineering*, **4**, 2622, 2010, doi: 10.1016/B978-044452787-5.00141-4
- [11] Y. Zhang, T. Han, M. Xiao, and Y. Shen, Effect of Nb content on microstructure and properties of laser cladding FeNiCoCrTi0.5Nbx high-entropy alloy coating, *Optik*, vol. **198**, 163316, 2019, doi: 10.1016/j.ijleo.2019.163316
- [12] H. Shiratori, T. Fujieda, K. Yamanaka, Y. Koizumi, K. Kuwabara, T. Kato, and A. Chiba, Relationship between the microstructure and mechanical properties of an equiatomic AlCoCrFeNi high-entropy alloy fabricated by selective electron beam melting, *Mater. Sci. Eng. A.*, vol. **656**, 39, 2016, doi: 10.1016/j.msea.2016.01.019
- [13] L.Z. Medina, L. Riekehr, U. Jansson, Phase formation in magnetron sputtered CrMnFeCrNi high-entropy alloy, *Surf. Coatings Technol.*, vol. **403**, 126323, 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.126323
- [14] C. Wang, J. Yu, Yu. Zhang, and Y. Yu, Phase evolution and solidification cracking sensibility in laser remelting treatment of the plasma-sprayed CrMnFeCoNi high-entropy alloy coating, *Materials and Design*, vol. **182**, 108040, 2019, doi: 10.1016/j.matdes.2019.108040