

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования Санкт-Петербургский политехнический университет
Петра Великого
Институт машиностроения, материалов и транспорта

На правах рукописи

Махмутов Тагир Юлаевич

Исследование и разработка технологии получения высокоэнтропийных
сплавов и защитных покрытий на их основе

Направление подготовки: 15.06.01 Машиностроение

Направленность: 15.06.01_07 Сварка, родственные процессы и
технологии

НАУЧНЫЙ ДОКЛАД

об основных результатах научно-квалификационной работы (диссертации)

Автор работы: Махмутов Тагир Юлаевич

Научный руководитель: д.т.н., профессор

Попович Анатолий Анатольевич

Санкт-Петербург – 2020 г.

Научно-квалификационная работа выполнена в «Высшей школе физики и технологии материалов» Института машиностроения, материалов и транспорта Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого».

Директор ВШ

к.х.н., доцент Семенча Александр
Вячеславович

Научный руководитель

д.т.н., профессор Попович Анатолий
Анатольевич

Рецензенты

д.т.н., с.н.с Гордеев Сергей
Константинович, АО "Центральный
научно-исследовательский институт
материалов", начальник лаборатории
наноматериалов и карбидных
композитов

к.т.н, доцент Ермаков Сергей
Александрович, Высшая школа физики
и технологий материалов

к.т.н, доцент Панченко Олег
Владиславович, Высшая школа физики
и технологий материалов

С научным докладом можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого» и на сайте Электронной библиотеки СПбПУ по адресу: <http://elib.spbstu.ru>

Оглавление

Актуальность работы	4
Цель и задачи работы.....	7
Научная новизна.....	7
Теоретическая и практическая значимость	8
Апробация работы.....	8
Публикации	9
Объекты и методы исследования	10
Результаты и их обсуждение	11
Моделирование процессов фазообразования ВЭС	11
Синтез и исследование ВЭС CrNbMoVW	15
Синтез и исследование ВЭС CoCrFeNiMnW _{0.25}	23
Роботизированная дуговая наплавка плавящимся электродом (порошковой проволокой)	28
Роботизированная дуговая наплавка неплавящимся электродом с использованием порошковой проволоки).....	30
Заключение	37
Литературные источники.....	39

Актуальность работы

Увеличение эффективности современных производственных процессов за счет сокращения производственных ресурсов и увеличение срока эксплуатации изделий является основной задачей современной промышленности. Глобальная автоматизация и роботизация промышленности существенно увеличило производительность, уменьшило влияние человеческого фактора и брак, а также положительно повлияло на безопасность работников предприятий, но решение вопросов, связанных с улучшением эксплуатационных свойств и физических характеристик изделий, требует разработки и внедрения новых материалов и методов их обработки.

В последние два десятилетия активно развивается новое направление, связанное с созданием конструкционных материалов на основе высокоэнтропийных сплавов (ВЭС). ВЭС являются новым классом материалов, которые могут составить альтернативу классическим сплавам на основе железа, никеля, алюминия или титана [1]. Существует два определения ВЭС: 1) сплав, состоящий минимум из 5 элементов с содержанием от 5 до 35%; 2) энтропия смешения сплава больше, чем $1.61R$, где R – универсальная газовая постоянная, а энтропия смешения рассчитывается по формуле:

$$\Delta S_{\text{conf}} = -k \ln(w) = -R \left(\frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \dots + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} \right) = -R \ln \frac{1}{n} = R \ln n \quad (1),$$

где k – постоянная Больцмана, w – количество вариантов смешения, R – универсальная газовая постоянная, n – количество компонентов. Образование термодинамически устойчивого твердого раствора преимущественно с ГЦК, ОЦК или ГПУ-решеткой, является главным условием для ВЭС. Наибольшее значение энтропии достигается при эквимолярном соотношении элементов сплава [2]. Вариативность элементного состава позволяет получать ряд уникальных свойств для ВЭС: высокотемпературная прочность, коррозионная стойкость, износостойкость и т.д. [3–5].

Эквиатомный высокоэнтропийный сплав FeCrMnNiCo является одним из первых ВЭС, полученных Кантором, в его передовой работе, посвященной эквиатомным многокомпонентным сплавам [6]. В дальнейшем было получено множество вариаций этого сплава с различными легирующими элементами и с использованием различных технологий [7]. Механические испытания, проведенные позже [8,9], показали, что этот сплав демонстрирует высокую прочность и пластичность, особенно при комнатной и криогенных температурах. При низких температурах наблюдалась высокая степень деформационного упрочнения, возможно, из-за наноразмерного двойникования, вызванного деформацией. Увеличение концентраций Co и Cr

действительно снижает энергию дефекта упаковки и стабильность ГЦК фазы. Прочность на растяжение и пластичность сплавов с высоким содержанием Со превосходят эквиатомные и неэквиатомные ВЭС системы CoCrFeMnNi с высоким содержанием железа [10].

В качестве отдельного параметра исследователи выделяют влияние атомных радиусов элементов на кристаллическую структуру ВЭС [11]. Большое несоответствие атомных радиусов приводит к увеличению энергии деформации, следовательно, и свободной энергии, что приводит к снижению вероятности образования твердого раствора. Однако искажения решетки значительно увеличивают прочность и твердость по сравнению со значениями, полученными по правилу смешивания [12]. Атомные радиусы элементов и атомные массы в сплаве CoCrFeNiMn существенно не различаются [13]. Существует несколько работ, в которых исследователи легировали пятикомпонентный CoCrFeNiMn и четырехкомпонентный ВЭС CoCrFeNi Al, V, Nb, W и Mo в широком диапазоне концентраций [14–17]. В указанных работах с увеличением содержания легирующих элементов наблюдается выделение фаз Лавеса, интерметаллидов и других фаз. Ni, Fe и Mn стабилизируют образование ГЦК фазы [18]. Со и Cr способствуют образованию ГПУ фазы, а добавление W и Mo снижает количество ГЦК фазы [17,19].

Другой класс ВЭС представлен, преимущественно тугоплавкими элементами. Впервые ВЭС системы NbMoWTa и NbMoWTaV были получены в работе [12]. Выявлено, что данные ВЭС имеют высокие механические свойства при повышенных температурах по сравнению со сплавами Inconel-718 и Haynes-230 [20]. Известно, что добавление V значительно повышает твердость и предел текучести [21]. Однако данные сплавы являются хрупкими при комнатной температуре, что значительно ограничивает их использование в качестве конструкционных материалов. Позднее в работе [22,23] показано, что добавлением Ti в сплав NbMoTaW можно эффективно увеличить его пластичность до 11,5% за счет повышения когезии границ зерен. На сегодняшний день уже известны высокоэнтропийные сплавы на основе тугоплавких элементов с высокой износостойкостью [24], коррозионной стойкостью [25], а также пластичностью [26].

Многокомпонентные сплавы на основе тугоплавких элементов образуют преимущественно фазы с ОЦК решеткой. Наибольший интерес представляют сплавы с когерентными ОЦК и B2 фазами, микроструктура которых подобна сплавам на никелевой основе, а неупорядоченная ОЦК фаза представлена кубическими наноразмерными частицами. Данный тип

структуры характерен для ВЭС содержащих Al и обеспечивает сочетание высокой прочности и пластичности при высоких температурах [27].

В ВЭС представленных тугоплавкими элементами, помимо твердых растворов могут образовываться интерметаллиды и фазы Лавеса различного состава, которые могут приводить к охрупчиванию. В сплавах NbMoCrTaTiZr, NbCrTiZr и NbCrTiVZr образуются фазы Лавеса [28–30].

Значительный интерес представляет использование ВЭС в аддитивных технологиях (АТ), которые позволяют обеспечить более эффективный процесс ремонта и восстановления. АТ-технологии позволяют создавать изделия и детали непосредственно из исходного порошка или проволоки по заданной САД-модели и достигать плотностей, сопоставимых с объемным материалом [31–33]. Однако не все существующие способы получения порошков для АТ позволяют получать порошки, легированные тугоплавкими элементами, из-за их высокой температуры плавления. Еще одним принципиальным требованием к порошкам для АТ является их сферическая форма, обеспечивающая высокую текучесть и улучшающая качество получаемого изделия. Механическое легирование в высокоэнергетических мельницах и атриторах позволяет получать сплавы в обход процессов плавления [34], а последующая плазменная сфероидизация (ПС) обеспечивает высокую степень сферичности порошков и делает их пригодными для использования в АТ [35].

Большой интерес представляет технология аддитивного электродугового выращивания с использованием сварочной проволоки (WAAM). Данную технологию можно рассматривать как модифицированную классическую технологию дуговой наплавки плавящимся электродом (проволокой) и аргонодуговую наплавку неплавящимся электродом. Высокая скорость наплавки, высокий коэффициент использования материала и короткий производственный цикл по сравнению с АТ, использующими порошок, позволяют эффективно внедрять технологию WAAM в авиакосмическую [36,37], машиностроительную [38,39] и судостроительную [40] отрасли. Традиционно, в технологии WAAM используют коммерческие проволоки сплошного сечения, которые имеются на рынке, так как существующий спрос на технологии выращивания с использованием проволоки, не позволяет окупать расходы на производство проволок из сплавов специального назначения и сплавов, находящихся в процессе разработки [41]. Альтернативой проволоке сплошного сечения, являются порошковые проволоки, преимуществом которых является более экономичная и простая технология производства. Технология производства порошковой проволоки позволяет получать мелкосерийные партии проволоки со

специальными составами (интерметаллидные системы, ВЭС, карбиды переходных металлов и т.д.), менять содержание легирующих элементов при необходимости, а также проводить in-situ синтез в процессе наплавки.

Цель и задачи работы

Цель: Разработка технологии получения высокоэнтропийных сплавов и присадочных материалов на их основе, применимых в термических, термомеханических методах получения покрытий и в технологиях аддитивного производства, исследование эволюции фазового состава, микроструктуры и свойств на различных стадиях синтеза.

Задачи:

1. Анализ условий формирования фаз в многокомпонентных системах CrNbMoVW (ОЦК-сплав) и CoCrFeNiMnW (ГЦК-сплав).
2. Синтез порошка ВЭС CrNbMoVW методом механического легирования. Исследование микроструктуры и фазового состава порошков.
3. Компактирование порошков ВЭС CrNbMoVW методом искрового плазменного спекания. Исследование микроструктуры, фазового состава, механических и коррозионных свойств полученных образцов.
4. Синтез порошка ВЭС CoCrFeNiMnW методом механического легирования. Исследование микроструктуры и фазового состава порошков.
5. Плазменная сфероидизация порошка ВЭС CoCrFeNiMnW. Исследование микроструктуры и фазового состава порошков.
6. Изготовление модельной порошковой проволоки и разработка технологий электродуговой наплавки с ее использованием. Исследование микроструктуры, фазового состава и механических свойств полученных образцов.

Научная новизна

В рамках выполнения работ впервые в мире получены и исследованы ВЭС систем CrNbMoVW и CoCrFeNiMnW. Установлены физико-химические закономерности механохимического синтеза, определены особенности формирования микроструктуры и фазового состава в зависимости от энергонапряженности процесса механохимического синтеза. Определены процессы эволюции микроструктуры и фазового состава в процессе консолидации порошков под воздействием различных источников теплоты, механические свойства консолидированных образцов.

Теоретическая и практическая значимость

Моделирование процессов фазообразования в многокомпонентных системах, и их экспериментальная проверка. Понимание фазообразования и эволюции микроструктуры ВЭС, влияние на механические свойства, коррозионную стойкость. Получение сферических порошков и порошковых проволок приблизит внедрение ВЭС в технологии наплавки, нанесения покрытий и аддитивного выращивания. Данные исследования представляют большой интерес со стороны нефтедобывающих, авиадвигателестроительных и машиностроительных предприятий. Синтезированный ВЭС CrNbMoVW обладает высокой коррозионной стойкостью, твердостью и износостойкостью. Отличительной особенностью ВЭС, по сравнению с системами WC-Co и композитов на основе SiC, является высокая электро и теплопроводность, что позволяет обрабатывать заготовки электрическими и лучевыми методами обработки для получения изделий со сложной геометрией. Перспективным является использование ВЭС CrNbMoVW в качестве пар трения, а также в условиях жесткого абразивного износа в коррозионно активных средах.

Апробация работы

Полученные в ходе работы результаты апробированы на следующих научных конференциях:

1. Makhmutov T.Y., Razumov N.G., Shamshurin A.I. Microstructure and mechanical properties of powder steel 16Cr-2Ni-Mn-Mo obtained by mechanical alloying and spark plasma sintering. Vol. 822, Key Engineering Materials. 2019. 601–609 p.

2. Makhmutov T, Razumov N, Popovich A, Gyulikhandanov E, Kim A, Shamshurin A. Mechanical properties of high nitrogen 16Cr - 2Ni - Mn - Mo - N stainless steel synthesized by mechanical alloying and spark plasma sintering. In: METAL 2019 - 28th International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings. 2019. p. 752–757.

3. Polozov I, Makhmutov T, Razumov N, Kim A, Ozerskoi N, Popovich A. Synthesis of Ti48Al2Cr2Nb intermetallic alloy powder for additive manufacturing by mechanical alloying and plasma spheroidization. In: METAL 2019 - 28th International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings. 2019. p. 1523–1527.

4. Razumov N, Makhmu T, Popovich A, Gyulikhandanov E, Kim A, Shamshurin A. Mechanical alloying of high nitrogen stainless steel powders with metal nitrides and nitrogen-containing ferroalloy as a nitrogen source. In: METAL

2019 - 28th International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings. 2019. p. 798-803.

5. Polozov I, Razumov N, Makhmutov T, Popovich A. Fabrication of titanium orthorhombic alloy spherical powders by mechanical alloying and plasma spheroidization for application in additive manufacturing processes. In: METAL 2019 - 28th International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings. 2019. p. 1658–62.

6. Makhmutov T. et al. Microstructure and mechanical properties of high-nitrogen 16Cr-2Ni-Mn-Mo-xN stainless steel obtained by powder metallurgy techniques // Mater. Today Proc. Elsevier Ltd., 2020. № xxxx. P. 2–6.

7. Kim Artem, Makhmutov Tagir, Razumov Nikolay, Silin Aleksey, Popovich Anatoliy, Zhu Jia-Ning, Popovich Vera. Materials Today: Proceedings Synthesis of NiTi alloy powders for powder-based additive manufacturing // Mater. Today Proc. Elsevier Ltd, 2020. № xxxx. P. 1–4.

8. Polozov I., Popovich V., Razumov N., Makhmutov T., Popovich A. (2020) Gamma-Titanium Intermetallic Alloy Produced by Selective Laser Melting Using Mechanically Alloyed and Plasma Spheroidized Powders. In: The Minerals, Metals & Materials Society (eds) TMS 2020 149th Annual Meeting & Exhibition Supplemental Proceedings. The Minerals, Metals & Materials Series. Springer, Cham.

Публикации

Результаты работы опубликованы в следующих журналах:

1. Makhmutov Tagir, Razumov Nikolay, Kim Artem, Ozerskoy Nikolay, Mazeeva Alina, Popovich Anatoliy. Synthesis of CoCrFeNiMnW0.25 High-Entropy Alloy Powders by Mechanical Alloying and Plasma Spheroidization Processes for Additive Manufacturing // Met. Mater. Int. The Korean Institute of Metals and Materials, 2020. № 0123456789.

2. Polozov, I., Sufiiarov, V., Kantyukov, A., Razumov, N., Goncharov, I., Makhmutov, T., Silin, A., Kim, A., Starikov, K., Shamshurin, A., Popovich, A. Microstructure, densification, and mechanical properties of titanium intermetallic alloy manufactured by laser powder bed fusion additive manufacturing with high-temperature preheating using gas atomized and mechanically alloyed plasma spheroidized powders. (2020) Additive Manufacturing, 34, № 101374.

3. Polozov, I., Razumov, N., Makhmutov, T., Silin, A., Kim, A., Popovich, A. Synthesis of titanium orthorhombic alloy spherical powders by mechanical alloying and plasma spheroidization processes. (2019) Materials Letters, 256, № 126615.

Объекты и методы исследования

Объектом исследования являются высокоэнтропийные сплавы систем CrNbMoVW и CoCrFeNiMnW, рассматриваемые в качестве альтернативы существующим суперсплавам. Для проведения исследований применялись следующие методы:

Механическое легирование порошков производилось в планетарной мельнице Fritsch pulverisette 4 и на атриторе Union Process SD-5.

Плазменная сфероидизация порошков в ВЧИ плазмотроне Tekna Тек-15 для модификации морфологии, измельчения микроструктурных составляющих и гомогенизации химических элементов частиц порошка.

Компактирование порошков в установке искрового плазменного спекания FCT-HPD25 с целью получение компактных образцов для исследований свойств, микроструктуры и фазового состава.

Изготовление порошковой проволоки на линии для производства порошковой проволоки (включающую формовку и наполнение трубок, смыкание, калибровку, волочение и намотку проволоки).

Наплавка неплавящимся электродом с использованием робота Yaskawa MH24 и источник тока Fronius MagicWave 5000.

Наплавка плавящимся электродом с использованием робота Yaskawa MH24 и источник тока EWM alphaQ 552.

Измерение твердости производилось по методу HRC с использованием твердомера.

Установка Bruker D8 Advance (с программами для анализа дифракционных данных DIFFRAC.EVA V4.2 и TOPAS5) для исследования фазового состава порошковых материалов и компактных образцов. Сканирующий электронный микроскоп Mira 3 Tescan (с приставкой EDX для рентгеновского энергодисперсионного микроанализа) для анализа микроструктуры и распределения химических элементов порошковых материалов и компактных образцов.

Исследование коррозионных свойств проводили электрохимическим методом на потенциостате VersaSTAT 4 в соответствии со стандартами ASTM G3, G5 и G61.

Исследования прочностных характеристик на сжатие проводили на универсальной разрывной машине Zwick/Roell Z050.

Испытания на износ проводили согласно ASTM G65.

Расчет фазовых диаграмм выполнялся по методу CALPHAD с использованием программного обеспечения Thermo-Calc и базы данных TCHEA4.

Результаты и их обсуждение

Моделирование процессов фазообразования ВЭС

Первоначально концепция ВЭС предполагала образование однофазного твердого раствора за счет высокой энтропии смешения элементов. Однако более поздние исследования ВЭС показали, что ΔS_{mix} не является единственным фактором, влияющим на образование твердого раствора [42]. Кроме того, общее правило Юма-Розери для бинарных систем не должно применяться для сложных многокомпонентных систем.

В работе [43] параметр δ предлагается для оценки стабилизации твердых растворов. Параметр определяет разницу между радиусами атомов элементов, и для определения образования твердого раствора сформулированы следующие правила: $-20 \leq \Delta H_{mix} \leq 5$ кДж/моль, $12 \leq \Delta S_{mix} \leq 17.5$ Дж/К моль, $\delta \leq 6.4\%$.

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i \quad (2)$$

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, j \neq i}^n \Omega_{ij} c_i c_j \quad (3)$$

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{r_{av}}\right)^2} \quad (4)$$

где R – универсальная газовая постоянная; r_i – атомный радиус i -го компонента, c_i – его концентрация (ат.%), r_{cp} – средний атомный радиус, $\Omega_{ij} = 4H_{mix}^{AB}$ – параметр взаимодействия между i -ым и j -ым элементом в растворе. В таблице 5 приведены энтальпии смешения пар элементов составляющих сплав CrNbMoVW, рассчитанные по правилу Миедема. В таблице 1 указаны некоторые физические и химические свойства элементов.

Таблица 1. Значение парных эквиатомных энтальпий смешения H_{mix}^{AB} (кДж·моль⁻¹)

Элемент	Nb	Cr	W	V	Mo
Nb	-	-7.12	-8.52	-1.03	-5.58
Cr	-	-	0.95	-1.94	0.38
W	-	-	-	-0.793	-0.22
V	-	-	-	-	0.01
Mo	-	-	-	-	-

Таблица 2. Характеристики элементов сплава

Элемент	Атомный радиус $r, \text{Å}$	Температура плавления $T_n,$ K	VEC
Nb	1.43	2741	5
Cr	1.25	2130	6
W	1.37	3695	6
V	1.31	2160	5
Mo	1.36	2902	6

Дальнейшие исследования, проведенные в работах [11,44], уточнили критические значения параметра δ и был предложен более точный термодинамический параметр Ω , который учитывает влияние ΔH_{mix} , ΔS_{mix} и средней температуры плавления элементов.

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|H_{mix}|} \quad (5)$$

$$T_m = \sum_{i=1}^n c_i(T_m)_i \quad (6)$$

Однофазный твердый раствор образуется при следующих условиях: $\delta \leq 6.6\%$ и $\Omega > 1.1$. В таблице 7 представлены значения различных параметров для системы CrNbMoVW.

Таблица 3. Значение параметров системы CrNbMoVW

Сплав	$\Delta H_{mix},$ кДж/моль	$\Delta S_{mix},$ Дж/(К моль)	$\delta, \%$	Ω	VEC
CrNbMoVW	-3.82	6.15	4.5	12.2	5.6

Из представленных в таблице 3 данных видно, что параметры δ и Ω хорошо согласуются с описанными выше критериями, поэтому следует ожидать, что в сплаве CrNbMoVW должен сформироваться однофазный твердый раствор. Для предсказания структуры твердого раствора в работе [45] было предложено использовать значение средней концентрации валентных электронов (VEC).

$$VEC = \sum_{i=1}^n c_i(VEC)_i \quad (7)$$

По мнению авторов фазы ГЦК стабилизируются при высокой концентрации валентных электронов ($VEC \geq 8$), тогда как при низких значениях ($VEC \leq 6.87$) образуется ОЦК структура. Согласно выполненным расчетам (таблица 3) значение VEC для сплава CrNbMoVW составляет 5.6, что предполагает формирование твердого раствора с ОЦК структурой.

Полученные данные согласуются с данными полученными в программе для расчета фазовых диаграмм Thermo-Calc (Рисунок 1). Согласно полученной диаграмме сплав имеет широкую область гомогенности ОЦК фазы (800 С°) и интервал кристаллизации равный 300 С°.

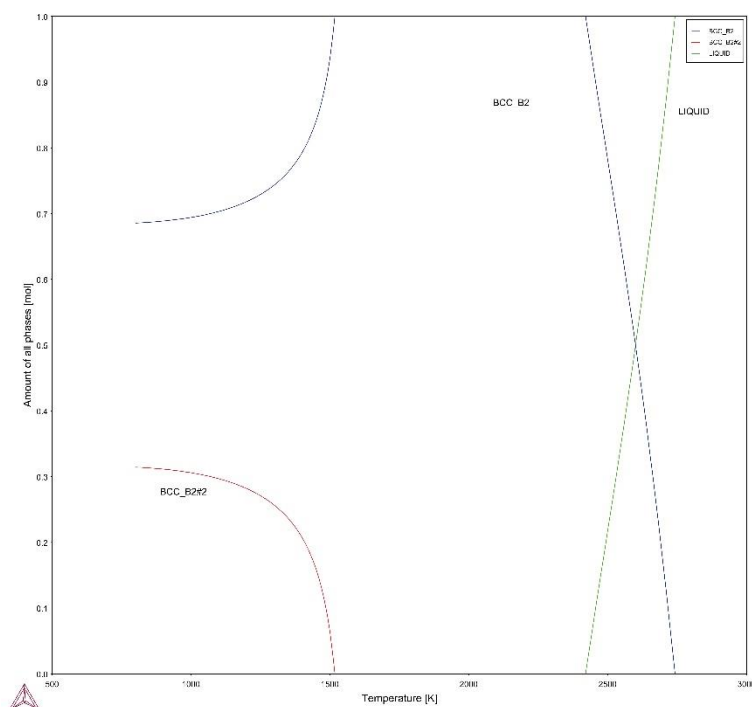


Рис.1. Фазовая диаграмма сплава CrNbMoVW

В таблице 4 представлены свойства легирующих компонентов.

Таблица 4. Свойства легирующих элементов

Элемент	Металлический радиус атома, Å	Температура плавления, K	VEC_i	Кристаллическая структура
Co	125	1768	9	ГПУ
Cr	125	2130	6	ОЦК
Fe	124	1812	8	ОЦК
Ni	125	1726	10	ГЦК
Mn	137	1517	7	ОЦК
W	137	3695	6	ОЦК

В таблице 5 указаны значения бинарных энтальпий смешения для элементов Co, Cr, Fe, Ni, Mn, W, рассчитанные по модели Миедема.

Таблица 5. Значение энтальпии смешения бинарных эквиатомных систем

$H_{\text{смеш}}^{AB}$, кДж/моль

	Co	Cr	Fe	Ni	Mn	W
Co	-	-4.44	-0.56	-0.22	-5.13	-1.40
Cr	-	-	-1.45	-6.65	2.14	0.95
Fe	-	-	-	-1.54	0.29	-0.06
Ni	-	-	-	-	-8.12	-3.13
Mn	-	-	-	-	-	6.30
W	-	-	-	-	-	-

В таблице 6 представлены результаты расчета эмпирических параметров для системы $\text{CoCrFeNiMnW}_{0.25}$.

Таблица 6 Значение термодинамических параметров для системы $\text{CoCrFeNiMnW}_{0.25}$

Сплав	T_m, K	$\Delta H_{\text{смеш}},$ кДж/моль	$\Delta S_{\text{смеш}},$ Дж/(моль К)	$\delta, \%$	Ω	VEC
$\text{CoCrFeNiMnW}_{0.25}$	1881	-3.63	14.33	4.10	7.43	7.90

Бинарные энтальпии смешения компонентов (таблица 5) превышают -10 кДж/моль, что затрудняет формирование интерметаллидов в системе. Значение параметров δ и Ω удовлетворяет условиям однофазного твердого раствора. Высокое значение средней концентрации валентных электронов ($VEC = 7.90$) свидетельствует о том, что твердый раствор формирует преимущественно ГЦК структуру, несмотря на то, что гранцентрированной решеткой среди исходных элементов обладает только Ni.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что сплав $\text{CoCrFeNiMnW}_{0.25}$ должен образовывать однофазный твердый раствор с преимущественно ГЦК структурой.

Полученные данные частично согласуются с данными полученными в программе для расчета фазовых диаграмм Thermo-Calc (Рисунок 2). При температурах выше 900 С° система имеет широкую область гомогенности ГЦК фазы при содержании W до 0.05 мольных долей.

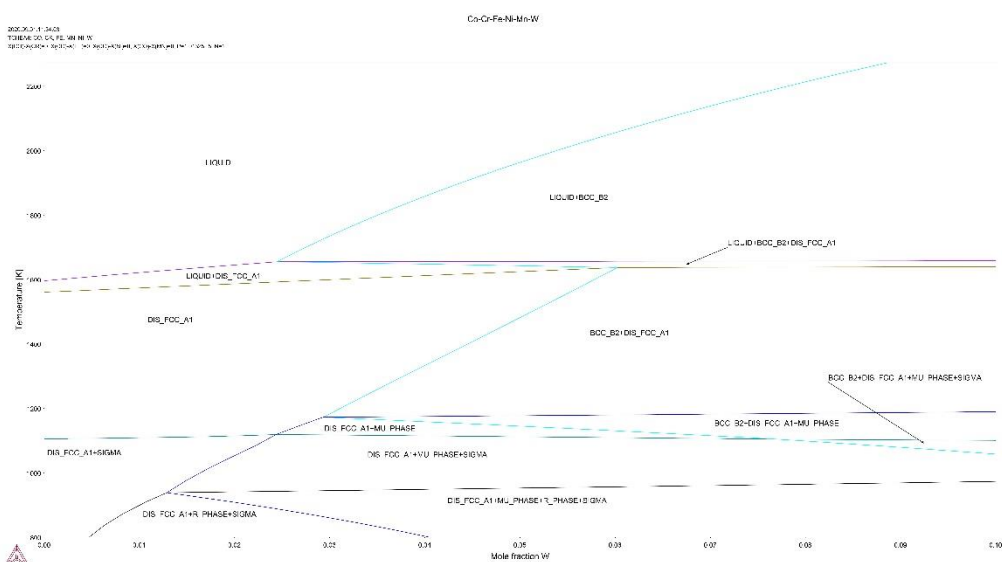


Рис.2. Фазовая диаграмма системы CoCrFeNiMnW, $\chi_W = 0 - 0.1$, баланс по всем элементам.

Синтез и исследование ВЭС CrNbMoVW

На рис. 3 показана микроструктура частиц и фазовый состав порошка, полученного МЛ. После 5 часов МЛ синтезированный порошок имеет однородную структуру. На СЭМ изображениях, полученных в обратно-отраженных электронах, видны светлые слои толщиной 100-300 нм, обогащенные вольфрамом и молибденом, но в целом, распределение исходных компонентов по объему частиц синтезированного порошка гомогенно. Химический состав порошка после МЛ представлен в таблице 7. Наличие железа (3,5 масс. %) вызвано намолотом материала шаров. Порошок после МЛ имеет ОЦК-решетку с параметром $a=3,146 \text{ \AA}$. Исходные компоненты находятся в пятой и шестой группе периодической таблицы, что говорит о схожести их электронной структуры, поэтому некоторые из этих компонентов могут быть полностью растворимыми друг в друге. Уширение пиков на дифрактограмме вызвано напряжениями и искажением кристаллической решетки вследствие интенсивного механического воздействия в процессе МЛ.

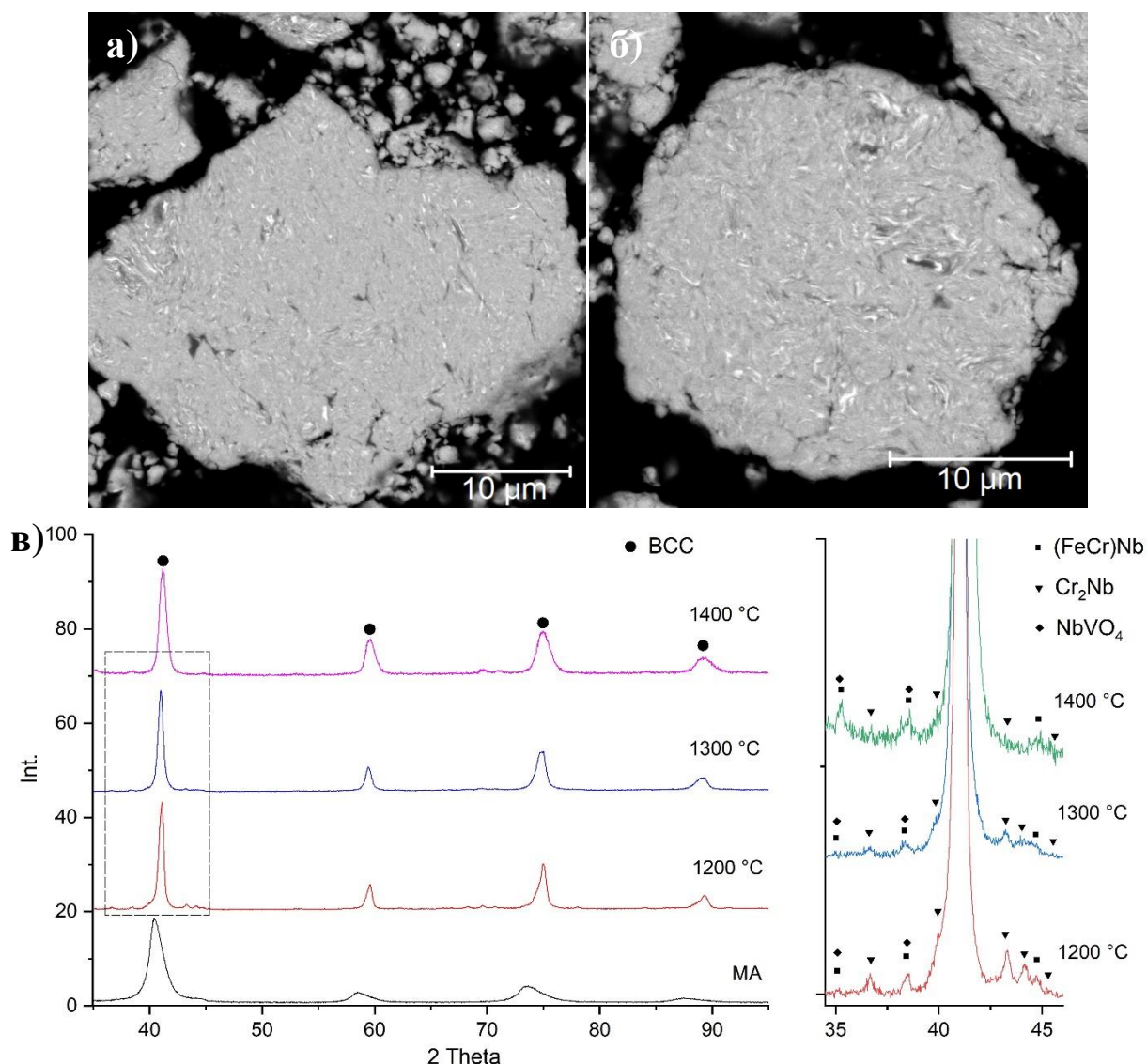


Рис. 3. Микроструктура порошка (а, б) и фазовый состав (в) порошка ВЭС CrNbMoVW после МЛ и искрового плазменного спекания (при температуре 1200, 1300, 1400 °С)

Таблица 7. Химический состав частиц порошка после МЛ, ат.%

Образец	Nb	Mo	W	V	Cr	Fe	O
МЛ	18.22	19.32	17.63	17.11	17.57	5.54	4.62

Фазовый состав компактных образцов, полученных искровым плазменным спеканием при температурах 1200 - 1400 °С показан на рисунке 3 (в). Результаты РФА показали, что образцы после спекания сохранили ОЦК-структуру, параметр решетки незначительно снизился ($a = 3,106 \text{ \AA}$), что вероятно связано со снятием напряжений. Кроме того результаты анализа показали, что во время SPS процесса из твердого раствора выделяются фазы Лавеса и оксиды. При температуре спекания 1200 °С из твердого раствора выделяются фазы Лавеса соответствующие Cr_2Nb и $(\text{Fe,Cr})\text{Nb}$, а также смесь

оксидов $\text{NbVO}_4 - \text{VO}$. С повышением температуры спекания содержание фазы Cr_2Nb уменьшается, в образце полученном при $1400\text{ }^\circ\text{C}$ указанная фаза практически отсутствует.

На рисунке 4 представлены изображения микроструктуры компактных образцов в обратно-отраженных электронах. После спекания во всех образцах определяются три фазовые составляющие различающиеся по контрасту. Светло-серая матрица соответствует ОЦК твердому раствору с химическим составом близким к исходному составу CrNbMoVW . Серые области, распределенные по границам зерен, обогащены Cr, Nb, Fe и V, что подтверждает результаты РФА о наличии фаз Лавеса Cr_2Nb и $(\text{Fe,Cr})\text{Nb}$. Темные области обогащены Nb, V и O, химический состав указывает на наличие сложного оксида $\text{NbVO}_4 - \text{VO}$. Загрязнение кислородом могло произойти либо в процессе МЛ, либо в процессе выгрузки порошка. Химический состав фаз ВЭС CrNbMoVW после SPS спекания представлен в таблице 7. Показано, что микроструктура образцов ВЭС постепенно изменяется с увеличением температуры спекания.

Для образцов, спеченных при $1200\text{ }^\circ\text{C}$, характерна беззеренная микрокристаллическая структура. С увеличением температуры консолидации до $1400\text{ }^\circ\text{C}$, образуются равноосные зерна, имеющие максимальный размер $15\text{ }\mu\text{m}$. Расчет объемного содержания фаз, проведенный на основе изображений микроструктуры спеченных образцов, показал, что при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ объемная доля фаз Лавеса составляет 41.6% , а доля оксидов 4.7% . С повышением температур доля фаз Лавеса уменьшается и составляет 21.5% при $1300\text{ }^\circ\text{C}$ и 11.5% при $1400\text{ }^\circ\text{C}$. Полученные результаты совпадают с результатами рентгенофазового анализа.

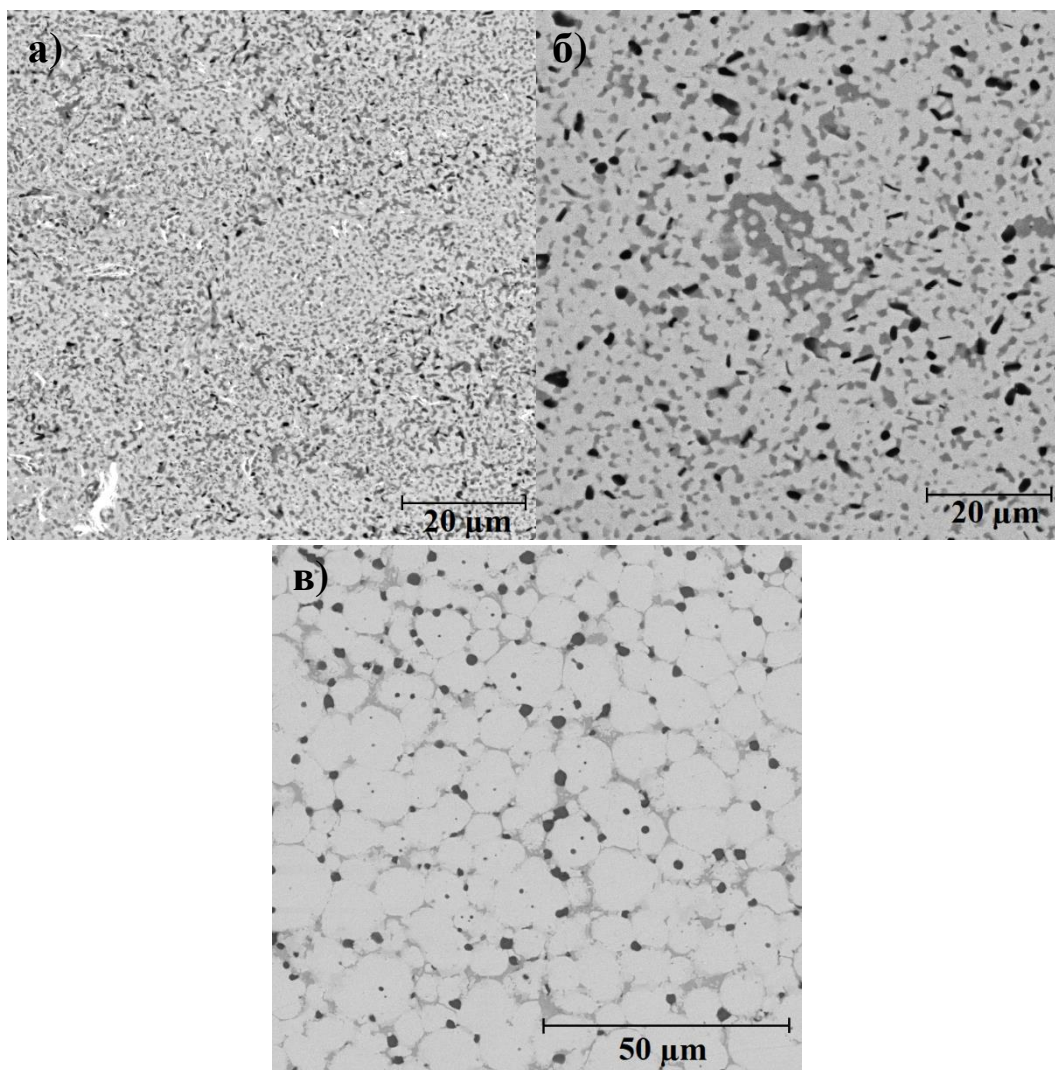


Рис. 4. Микроструктура ВЭС CrNbMoVW, после искрового плазменного спекания: а) 1200 °С, б) 1300 °С, в) 1400 °С

Таблица 2. Химический состав фаз ВЭС CrNbMoVW после SPS, ат.%

Образец	Фаза	Nb	Mo	W	V	Cr	Fe	O
SPS 1200	ОЦК	18.27	19.36	17.45	17.08	17.49	5.47	4.88
SPS 1300	ОЦК	17.64	22.78	21.13	17.63	17.79	3.03	-
	Оксид	7.88	-	-	31.64	-	-	60.48
	Фаза Лавеса	28.96	-	-	-	37.92	33.12	-
SPS 1400	ОЦК	18.02	21.81	20.93	16.36	17.19	5.69	-
	Оксид	9.47	-	-	33.13	-	-	57.40
	Фаза Лавеса	45.26	-	-	-	30.61	24.13	-

При детальном исследовании поперечного сечения образцов установлено, что в процессе SPS порошок ВЭС взаимодействует с углеродом оснастки, что приводит к науглероживанию поверхностного слоя (рис. 5).

РФА показал, что в процессе спекания происходит внедрение атомов углерода в ОЦК-решетку ВЭС, что приводит к ее искажению, и образованию небольшого количества мелкодисперсных карбидов ВЭС. Толщина слоя зависит от температуры консолидации и составляет от 18 до 75 мкм.

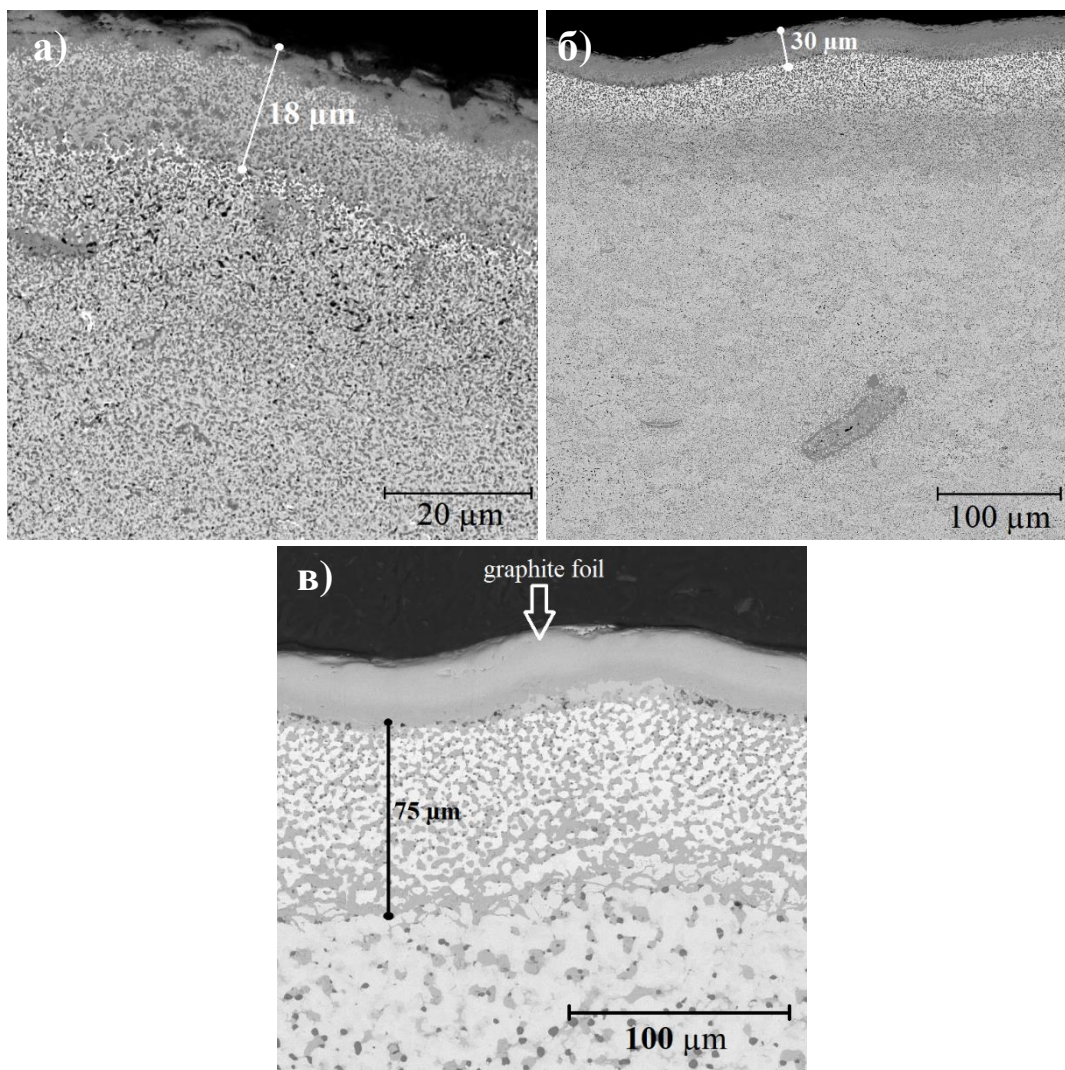


Рис. 5. Поверхностный слой в образцах ВЭС CrNbMoVW после SPS: а) 1200 °С, б) 1300 °С, в) 1400 °С

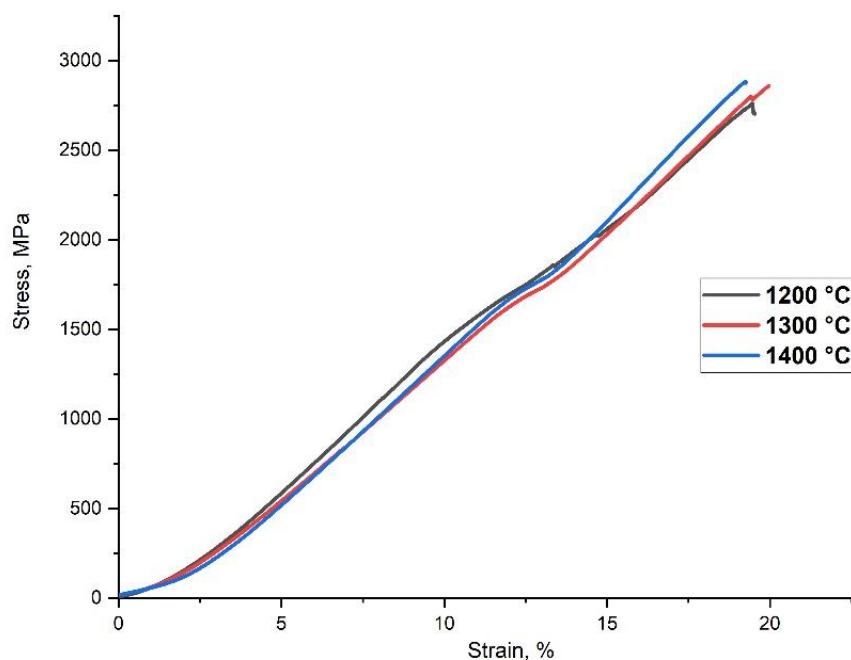


Рис. 6. Прочность на сжатие образцов, полученных искровым плазменным спеканием ВЭС CrNbMoVW

Таблица 8. Механические свойства ВЭС CrNbMoVW

Температура спекания, °C	Предел прочности, МПа	Микротвердость, НВ	
		Поверхность	Центр
1200	2700	1072±22	971±14
1300	2860	1154±17	1009±12
1400	2875	1266±66	746±19

На рис. 5 представлены результаты определения объемной потери компактных образцов при испытаниях на износ по ASTM G65. Объемная потеря поверхностного слоя (науглероженного) составляет около 0.001 см³, что в три раза превышает показатель твердых сплавов системы WC-Ni (0.003 см³). Удаление поверхностного (электроэрозионной резкой) слоя привело к увеличению объемных потерь при испытаниях и составила 0.0035-0.0048 см³.

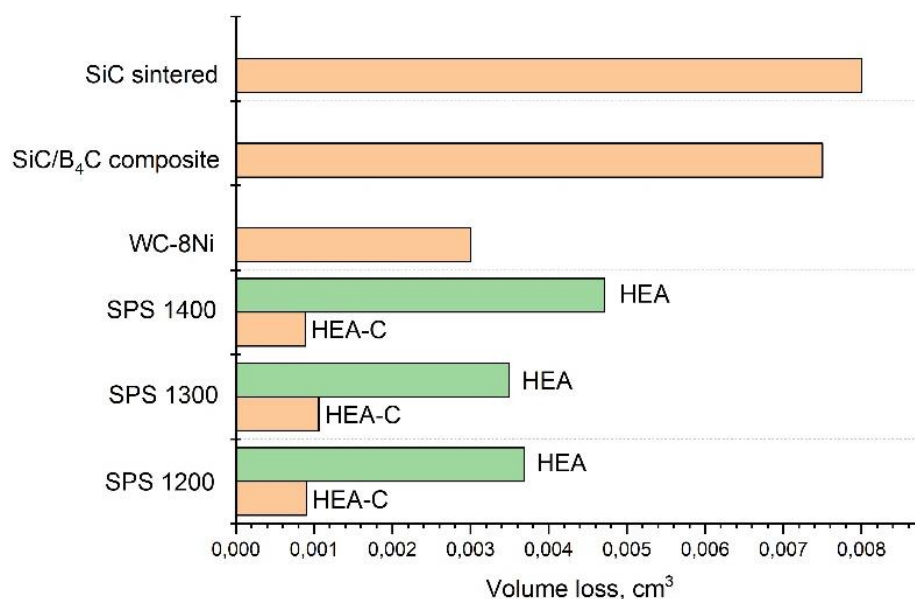


Рис. 7. Объемная потеря образцов ВЭС CrNbMoVW, при испытаниях на износ по ASTM G65

Поляризационные кривые Тафеля образцов ВЭС CrNbMoVW (рисунок 7), значения токов и потенциалов коррозии (таблица 9), получены в растворах NaCl (5%, pH 3) и 0.5M-H₂SO₄. В качестве образца сравнения использовался сплав Inconel-718. Все испытанные образцы имеют высокую устойчивость к общей коррозии и широкую область пассивации (ΔE до 1200 мВ) и низкую плотность тока (спеченных при 1200°C: 2.5×10^{-7} , 1300°C: 5×10^{-8} и 1400°C: 4×10^{-7} А/см²). Высокая коррозионная стойкость обусловлена свойством Nb, Mo, V, Cr образовывать оксидные пленки, которые в данном случае представлены смешанными оксидами с высокой энтропией.

В 0.5M-H₂SO₄ все образцы проявляют высокую стойкость к общей коррозии. Плотность тока составляет (спеченных при 1200°C: 2.81×10^{-6} , 1300°C: 2×10^{-7} и 1400°C: 8.8×10^{-7} А/см²). При увеличении температуры спекания наблюдается положительное изменение потенциала коррозии, сопровождающегося снижением плотности тока, что свидетельствует об увеличении коррозионной стойкости.

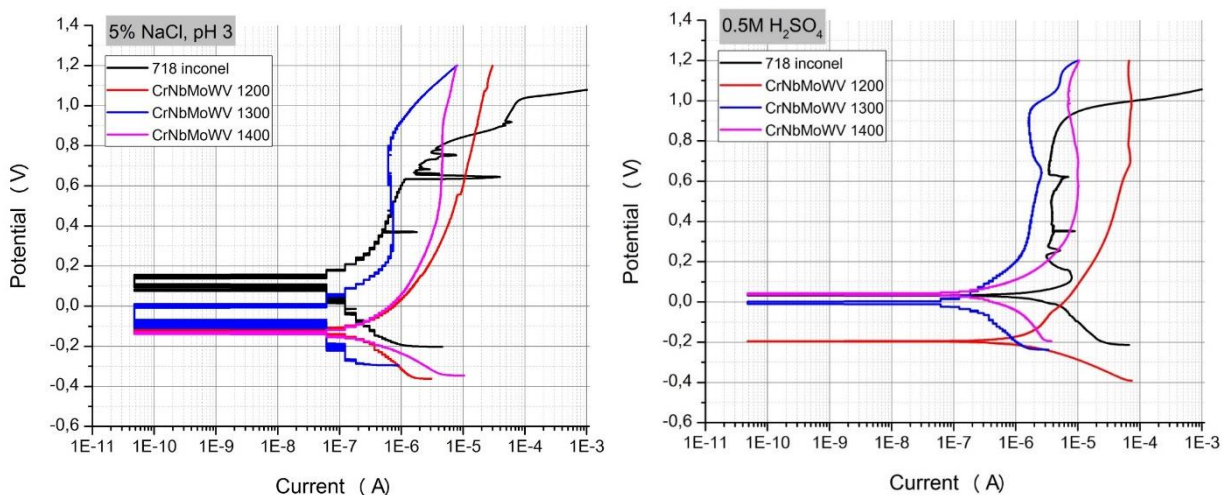


Рис. 7. Поляризационные кривые Тафеля ВЭС CrNbMoVW после спекания в растворах NaCl (5%, pH 3) и 0.5M-H₂SO₄

Поляризационные кривые Тафеля поверхностного слоя образцов ВЭС CrNbMoVW (рисунок 8), значения токов и потенциалов коррозии (таблица 9), получены в растворах NaCl (5%, pH 3) и 0.5M-H₂SO₄. Поверхностный слой образцов, спеченных при 1200 °С и 1300 °С имеют узкую область пассивации, а при увеличении $\Delta E > 0.91$ В, наблюдается непрерывное увеличение плотности тока. При испытании образца, спеченного при 1400 °С, наблюдается линейное повышение плотности тока с увеличением потенциала, соответственно данный образец наиболее химически стабильный.

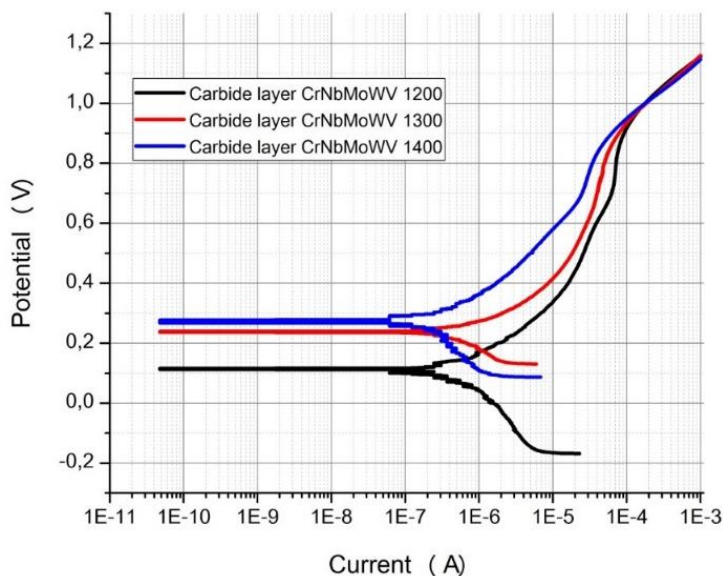


Рис. 8. Поляризационные кривые Тафеля поверхностного слоя ВЭС CrNbMoVW после спекания в растворах NaCl (5%, pH 3) и 0.5M-H₂SO₄

Таблица 9. Электрохимические свойства образцов

Образец	0.5M-H ₂ SO ₄	NaCl (pH 3, 5%)
---------	-------------------------------------	-----------------

	Потенциал коррозии (E_{cor}), mV	Ток коррозии (I_{cor}), μ A	Потенциал коррозии (E_{cor}), mV	Ток коррозии (I_{cor}), μ A
718-alloy	43	3.88	100	0.06
SPS-1200	-178	2.81	-122	0.25
SPS-1300	0	0.20	-82	0.05
SPS-1400	34	0.88	-128	0.40
HEA-C-SPS-1200	100	0.91	-	-
HEA-C-SPS-1300	228	0.66	-	-
HEA-C-SPS-1400	276	0.21	-	-

Синтез и исследование ВЭС CoCrFeNiMnW_{0.25}

После МЛ были получены два основных типа порошков (рис.9):

- порошки с неоднородной структурой (рис. 9а, б), полученные в низкоэнергетических режимах МА (частота вращения основного диска 200 об / мин / частота вращения барабана -400 об / мин);

- гомогенные порошки с субмикронными включениями вольфрама (рис. 9 в, г, д, е, ж, з), полученные на высокоэнергетических режимах МЛ (частота вращения основного диска 400 об/мин / частота вращения стакана -800 об/мин).

Порошки, полученные МЛ, имеют неправильную форму, характерную для процессов размола. Образцы, полученные в низкоэнергетическом режиме, имеют неоднородную структуру с матрицей CoCrFeNiMn и неравномерно распределенными включениями W размером до нескольких микрон. Однородная структура с равномерно распределенными субмикронными включениями W характерна для порошков, полученных в высокоэнергетических условиях. Размер включений уменьшается с увеличением времени МЛ.

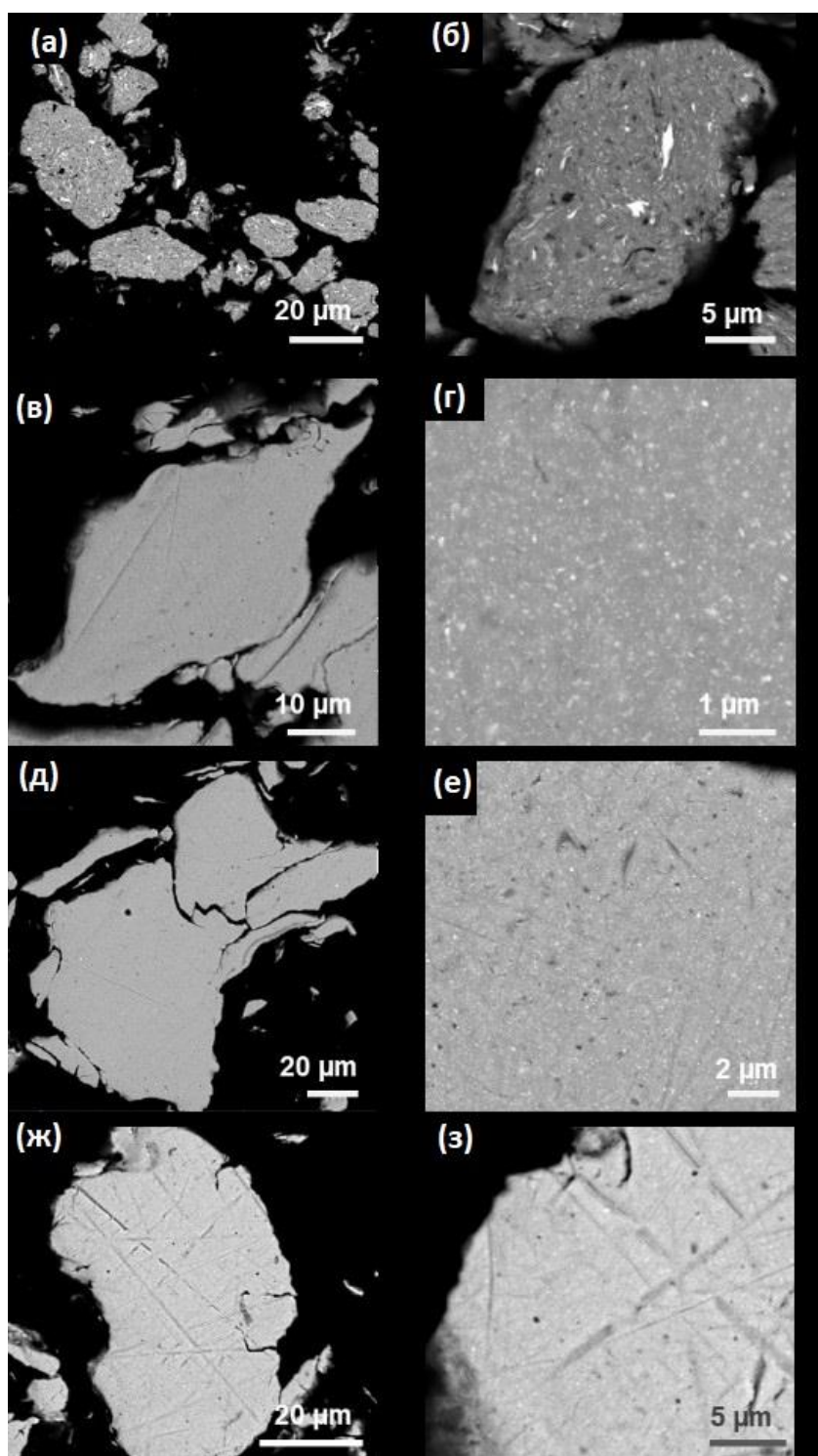


Рис. 9. Микроструктура порошков $\text{CoCrFeNiMnW}_{0.25}$ после 10 ч. легирования в низкоэнергетическом режиме (а, б), после 5 ч. легирования в высокоэнергетическом режиме (в, г), после 10 ч. легирования в высокоэнергетическом режиме (д, е), после 20 ч. легирования в высокоэнергетическом режиме (ж, з)

Фазовый состав МЛ-порошков после низкоэнергетического режима характеризуется наличием двух фаз (рис. 10): первая фаза основана на

CoCrFeNiMn с ГЦК решеткой, аналогичной решетке в [14,15], а вторая - на основе W с ОЦК решеткой.

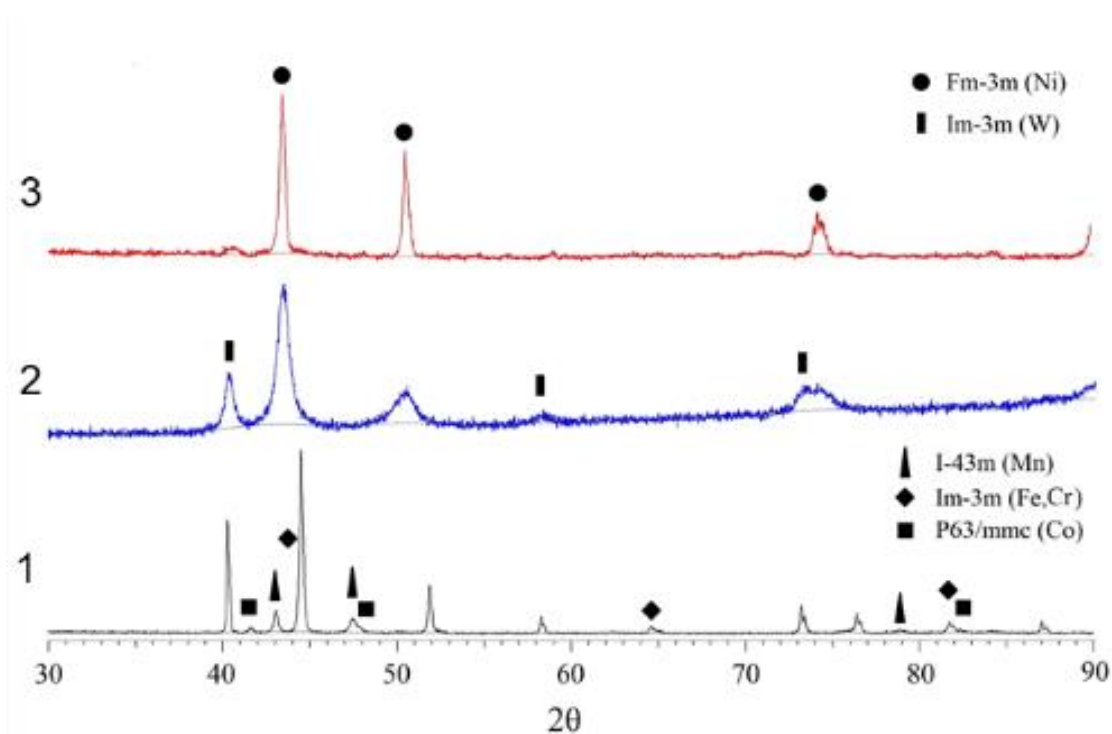


Рис. 10. Рентгенограммы порошков CoCrFeNiMnW_{0.25}, полученных в режиме низкоэнергетического МЛ на разных стадиях синтеза: 1 - исходные порошки, 2 - 10 ч МЛ, 3 - ПС

Переплавление порошков во время процесса плазменной сфероидизации (ПС) позволило получить сферические частицы порошка с дендритной структурой, которые наблюдаются на поверхности частиц (рис. 11а), и оксиды на поверхности, которые представлены более темными областями на изображении частицы (рис. 11б). Процесс ПС также позволил увеличить количество растворенного W, но не в полном объеме (рис. 11в, г), что может быть связано с неравномерным распределением W по объему МЛ-порошков, с неоднородным размером включений W и с более высокой (по сравнению со сплавом CoCrFeNiMn) температурой плавления.

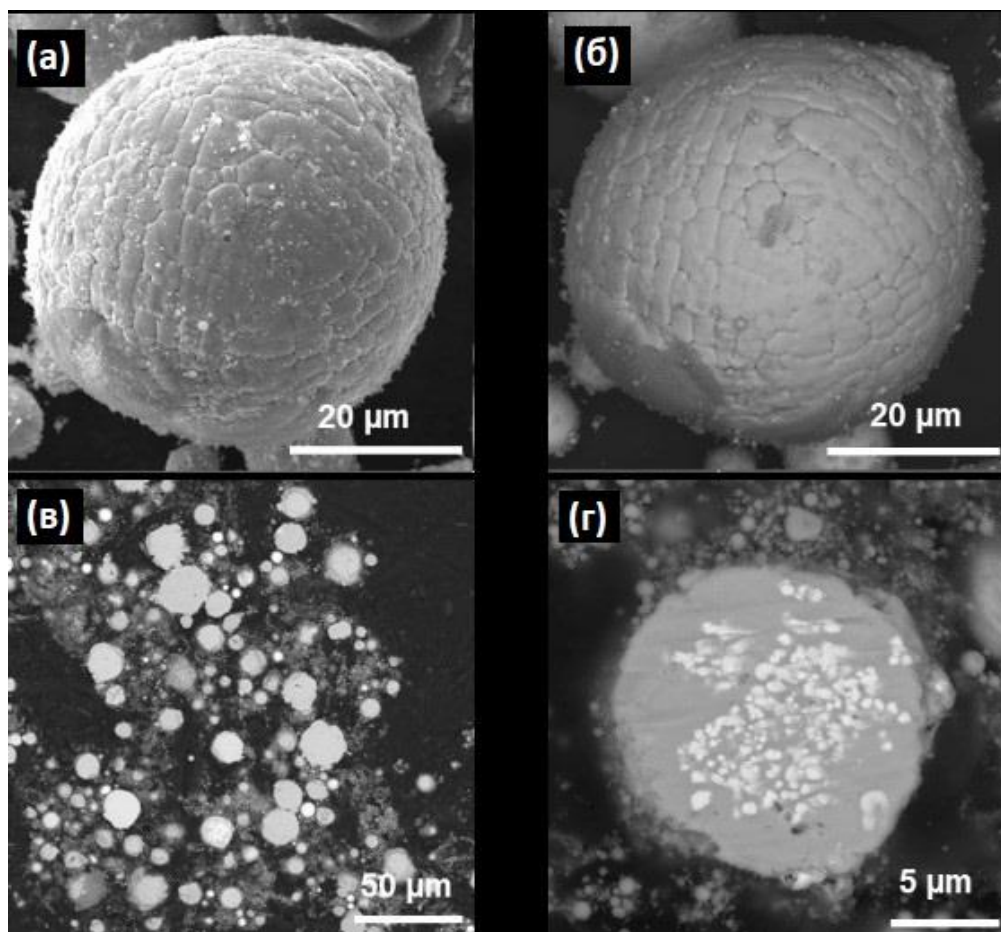


Рис. 11. Порошок $\text{CoCrFeNiMnW}_{0.25}$, полученный в режиме низкоэнергетической МЛ: (а) морфология поверхности в режиме SE (б) морфология поверхности в режиме BSE, (в, г) микроструктура

Фазовый состав порошков после высокоэнергетических режимов представлен двумя фазами (рис. 12). Параметр решетки W увеличился по сравнению с исходными порошками, что может свидетельствовать об образовании твердого раствора на основе W с легирующими элементами из сплава CoCrFeNiMn (таблица 10). Результаты для 10 ч и 20 ч МЛ указывают на увеличение количества растворенного W, но полного растворения не происходит.

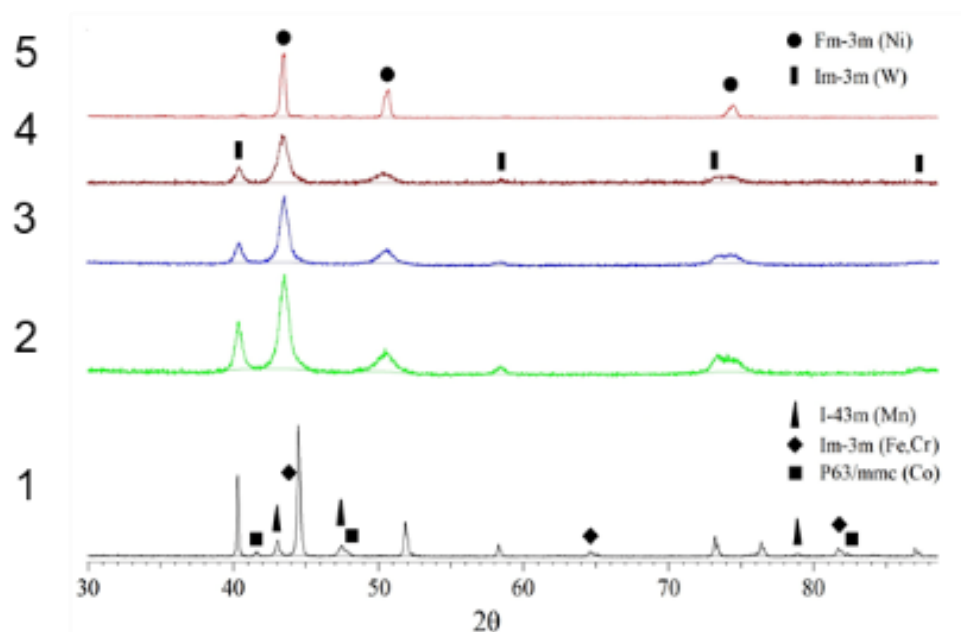


Рис. 12. Рентгенограммы порошков $\text{CoCrFeNiMnW}_{0.25}$, полученных в режиме высокоэнергетического МЛ на разных стадиях синтеза: 1 - исходные порошки, 2 - 5 ч. МЛ, 3 - 10 ч. МЛ, 4 - 20 ч. МЛ, 5 - ПС

Фазовый состав образцов, сфероидизированных из 10 ч МЛ-порошков, представляет собой твердый раствор с ГЦК решеткой, параметр решетки $3,605 \text{ \AA}$. Порошки имеют сферическую форму (рис. 13), гранулометрический состав: $d_{10} = 7.9 \text{ мкм}$; $d_{50} = 25.3 \text{ мкм}$; $d_{90} = 47.5 \text{ мкм}$. Это означает, что 10% частиц имеют размер менее 7.9 мкм , 50% частиц имеют размер менее 25.3 мкм и 90% частиц имеют размер менее 47.5 мкм . Поверхность порошков имеет ячеистую дендритную структуру, наблюдается присутствие оксидных включений на некоторых поверхностях частиц, которые можно увидеть в виде темных пятен на BSE-изображениях (рис. 13б). Микроструктура сфероидизированных порошков с разным временем МЛ различна; химически однородная дендритная структура характерна для 10 ч. МЛ-порошков (рис. 13в), зернистая структура с границами зерен, обогащенными W (светлые участки - рис. 13г), характерна для 5 ч. МЛ-частиц.

Сферическая форма полученных порошков позволяет использовать их в качестве исходного материала для процессов АТ. Несмотря на дендритную или зернистую структуру частиц, структурные элементы в среднем имеют размер менее 3 мкм и не приводят к наследственной неоднородности из-за полного переплавления порошка в процессе АТ.

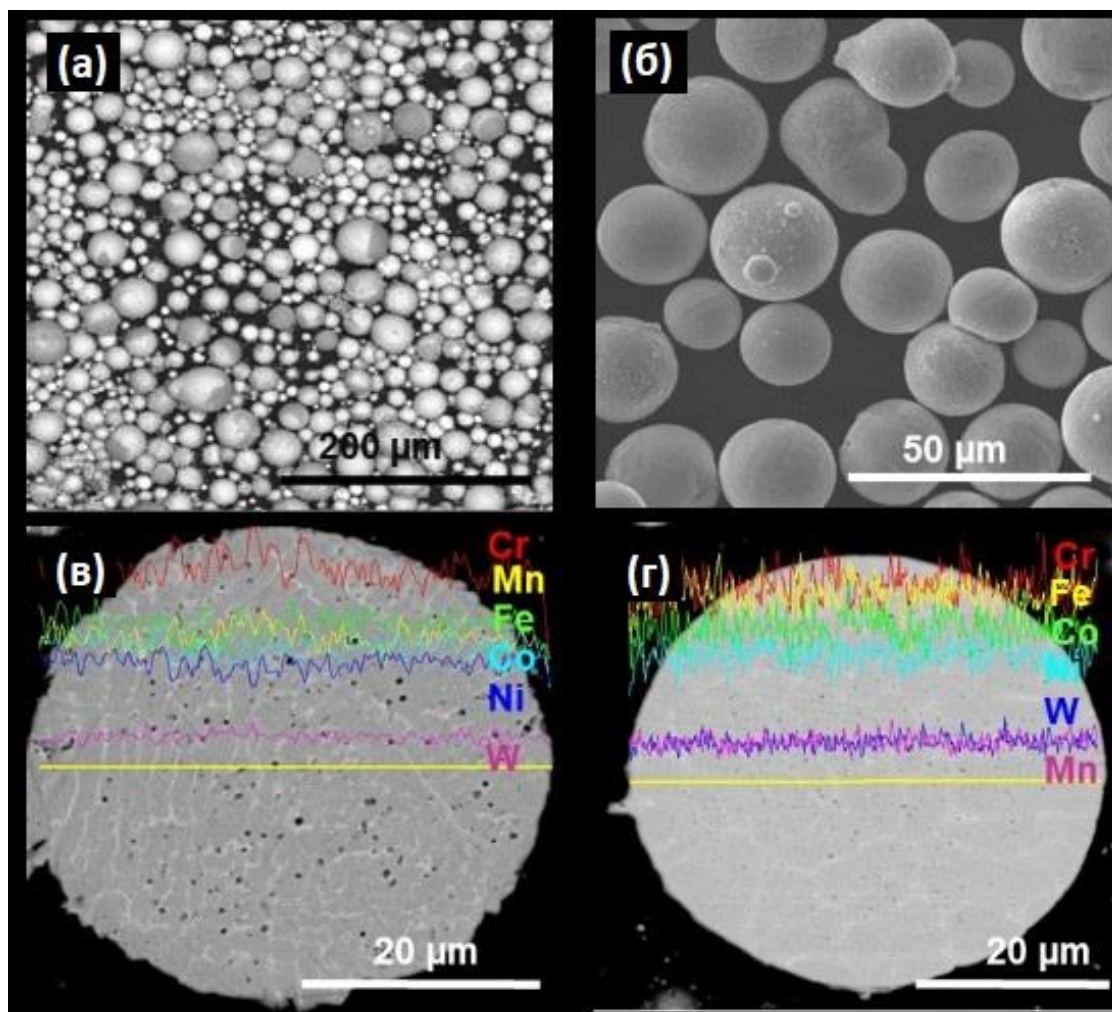


Рис. 13. Порошок $\text{CoCrFeNiMnW}_{0.25}$, полученный в режиме высокоэнергетического МЛ: (а) морфология поверхности в режиме BSE, (б) морфология поверхности в режиме SE, (в) микроструктура частиц и распределение химических элементов после 10 ч. МЛ, (г) микроструктура частиц и распределение химических элементов после 5 ч. МЛ

Таблица 10. Параметры решетки высокоэнтропийного сплава на разных стадиях синтеза после высокоэнергетических режимов МА

Дифрактограмма	Стадия	CoCrFeNiMn (Fm-3m), Å	W (Im-3m), Å
1	–	–	3.160
2	5 ч. МЛ	3.610	3.165
3	10 ч. МЛ	3.614	3.167
4	20 ч МЛ	3.629	3.176
5	ПС	3.605	–

Роботизированная дуговая наплавка плавящимся электродом (порошковой проволокой)

Производство модельной порошковой проволоки осуществлялось с предварительным формированием U-образного профиля, засыпкой шихты в

форму, формированием и последующей калибровкой трубки. На выходе получали трубку диаметром 3 мм, которую волочили с шагом 0.1 мм до диаметра 2 мм, коэффициент заполнения проволоки составил 35-36 %масс.

Режимы наплавки плавящимся электродом приведены в таблице 11. На поверхности валиков присутствуют капли металла от разбрызгивания рисунок 14.

Таблица 11. Режимы наплавки

№ режима	1	2	3
Сила тока I, А	185	185	137
Напряжение U, В	18.4	18.4	20.5
Подача проволоки F, м/мин	2.5	2.5	2.5
Скорость перемещения головки. см/мин	50	25	25
Подача защитного газа Ag, л/мин.	18	18	18



Рис. 14. Общий вид наплавленных валиков

На поперечных шлифах (рис. 15.) наблюдается двухфазная структура с незначительными неметаллическими включениями, продольные трещины отсутствуют.

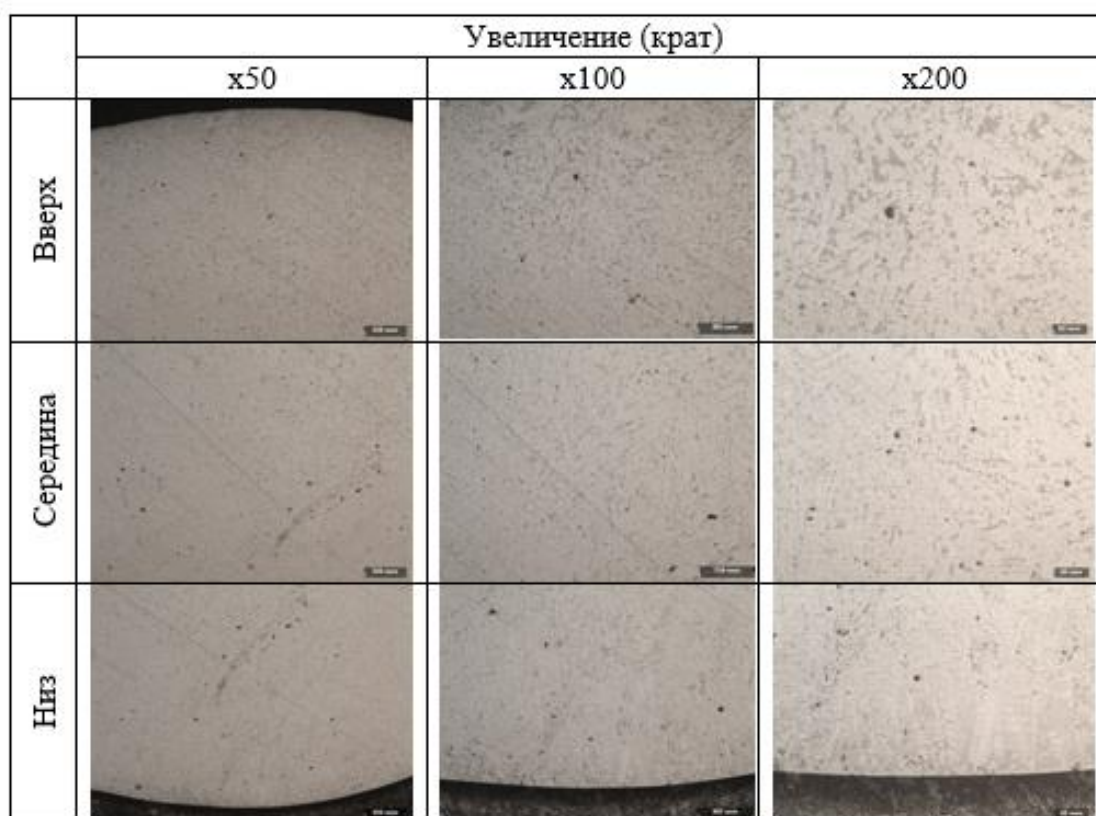


Рис. 15. Микроструктура образца №1

Результаты анализа твердости материала, таблица 12. Образец, полученный по режиму №3 обладает меньшей твердостью. Это может быть связано с меньшими тепловложениями и не полным переплавлением проволоки.

Таблица 12. Анализ твердости образцов MIG наплавки

№ измерения твердость (HRC)	Номер режима		
	1	2	3
1	60.3+2	59.7+2	58.8+2
2	58.0+2	60.3+2	56.9+2
3	61.1+2	61.3+2	58.3+2
Среднее	60.1+2	60.4+2	57.9+2

Роботизированная дуговая наплавка неплавящимся электродом с использованием порошковой проволоки)

Ток и напряжение были подобраны предварительно, режимы наплавки неплавящимся электродом приведены в таблице 13 и отражают влияние скорости подачи проволоки.

Поверхность валика, наплавленного по режиму №1, ровная без видимых внешних дефектов (рисунок 16). При наплавке режимами № 2 и № 3 процесс

проходил нестабильно, в связи с залипанием проволоки, ширина и высота валика не постоянна, имеются подрезы.

Таблица 13. Режимы наплавки неплавящимся электродом

№ режима	1	2	3
Сила тока I, А	225	225	225
Напряжение U, В	10.6	10.6	10.6
Подача проволоки F, м/мин	0.4	0.5	0.6
Скорость перемещения, см/мин	15	15	15
Защитного газ Ag, л/мин.	15	15	15

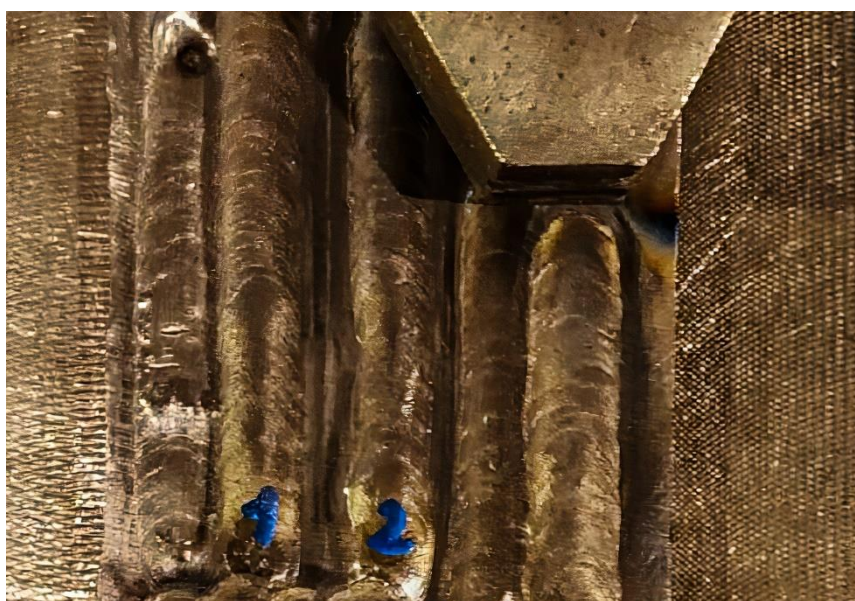


Рис. 16. - Пример наплавленных валиков режим № 1

На поперечных шлифах трещин и пор не обнаружено (рисунок 17), присутствуют неметаллические включения. Глубина проплавления равномерная по всей ширине валика.

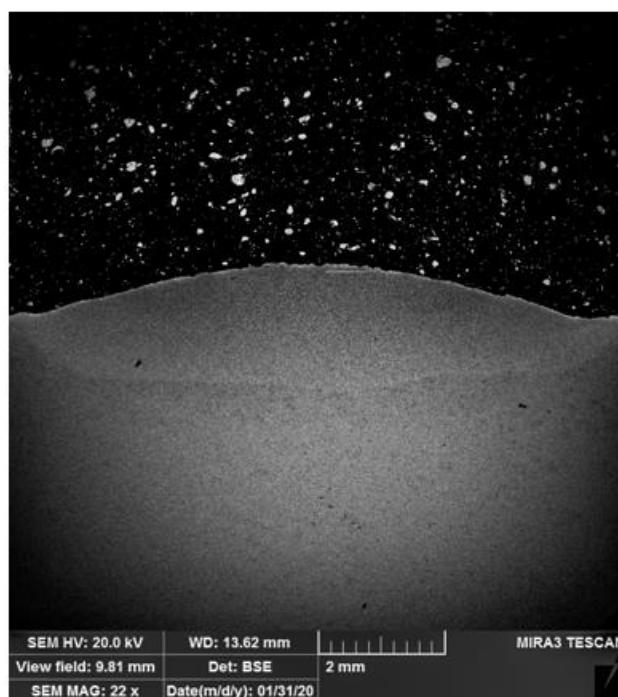


Рис. 17. - Макроструктура наплавленного металла

Результаты измерения химического состава (таблица 14, рисунок 18), свидетельствуют о существовании двух фаз. Серая фаза обеднена хромом и представлена дендритами по границам которых выделяется темная фаза. Темная фаза (спектры 1 и 3) обогащены хромом. Среднее содержание хрома составляет 6,98%.

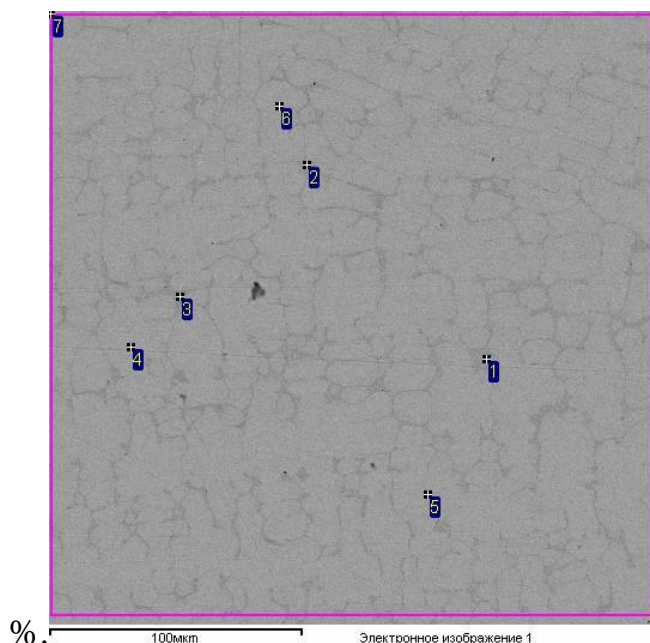


Рис. 18. Области сканирования наплавленного металла

Таблица 14. Химический состав наплавленного металла

Спектр	1	2	3	4	5	6	7

Si, %		0.84	0.81	0.81	1.23	1.24	1.20	1.07
Cr, %		13.13	6.41	8.83	5.49	5.43	5.85	6.98
Mn, %		1.56	1.67	1.77	1.19	1.28	1.26	1.51
Fe, %		Основа						

Металлографические исследования выявили дендритную структуру наплавленного металла. Слой наплавки содержит дендритные структуры (рисунок 19), ориентированные перпендикулярно направлению затвердевания металла. Дендритная структура представляет собой чередующиеся слои 10-25 мкм, различных типов.

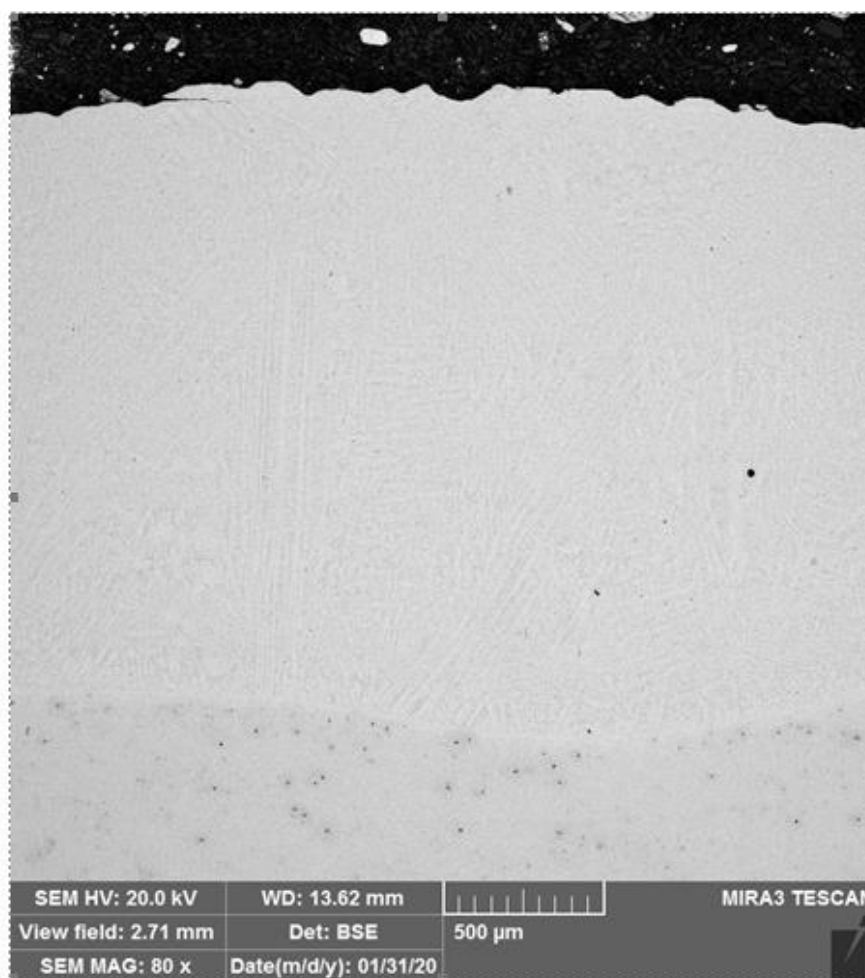


Рис. 19. Микроструктура наплавленного слоя

Слои первого типа имеют пластинчатую структуру (рисунок 20). Толщина пластинок составляет 1-10 мкм. Слои второго типа образуют сетку вокруг пластинок. По мере удаления от поверхности наплавки пластинчатая структура проявляется более отчетливо.

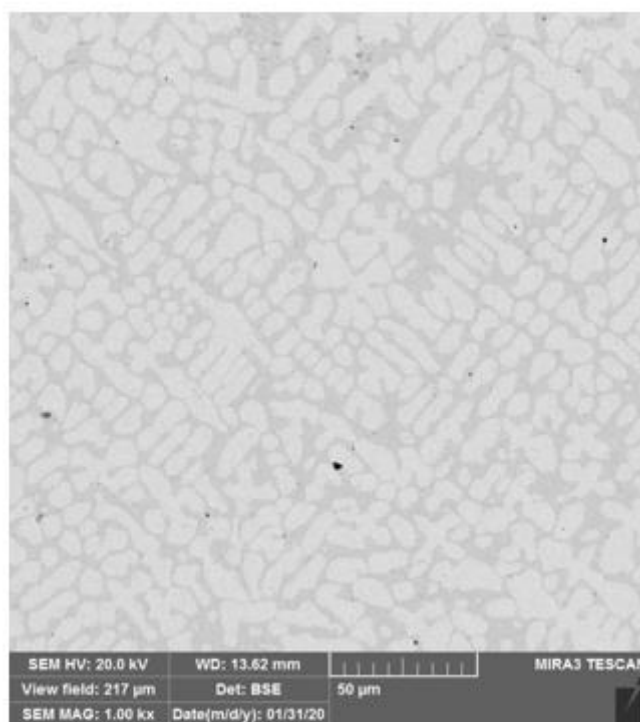


Рис. 20. Микроструктура наплавленного слоя

Фазовый состав наплавленного слоя, приведен на рисунке 21. Основной фазой составляющей наплавленного металла является мартенсит. Примесными фазами являются аустенит и карбид хрома (Cr_7C_3).

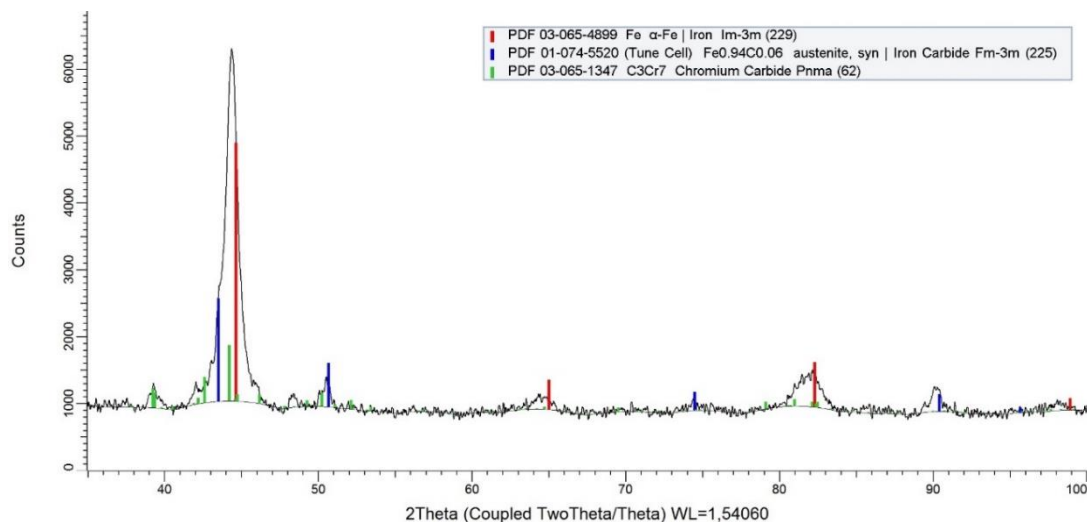


Рис. 21. Фазовый состав наплавленного металла

Наплавка формирует высокопрочный поверхностный слой. Вдоль границы раздела наплавка–сталь формируется структура, размер зёрен которой изменяется в пределах 10-20 мкм. При удалении от границы раздела в объём стали размер зёрен увеличивается и на границе зоны термического влияния составляет 10-50 мкм. Предположительно частицы карбидов располагаются в объёме и на границах кристаллов мартенсита, а остаточный

аустенит располагается по границам кристаллов мартенсита. Высокая твердость наплавленного слоя обусловлена, с одной стороны, формированием закалочной структуры мартенсита, а с другой наличием частиц карбида хрома (Cr_3C_2 и Cr_7C_3). Структура переходной зоны, разделяющей сталь и наплавленный слой, по морфологическим признакам близка к структуре исходной стали.

На выбранном режиме № 1 произведена многослойная наплавка валиков, рисунок 22, согласно схеме, рисунок 23. Расстояние между валиками составляет 8 мм, коэффициент перекрытия 20%.



Рис. 22. Многослойная наплавка

Еденичный валик наплавки

Перекрытие 20%

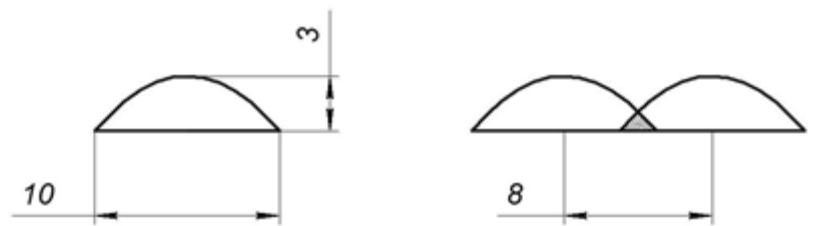


Схема многослойной наплавки



Рис. 23. Схема многослойной наплавки

Микроструктура полученного материала (рисунок 24), схожа с микроструктурой при наплавке одного валика, однако наблюдается увеличение фазы обогащенной хромом, за счет уменьшения доли участия в формировании наплавленного слоя основного металла. При остывании образуются поперечные трещины, для предотвращения которых, необходим предварительный подогрев основного металла.

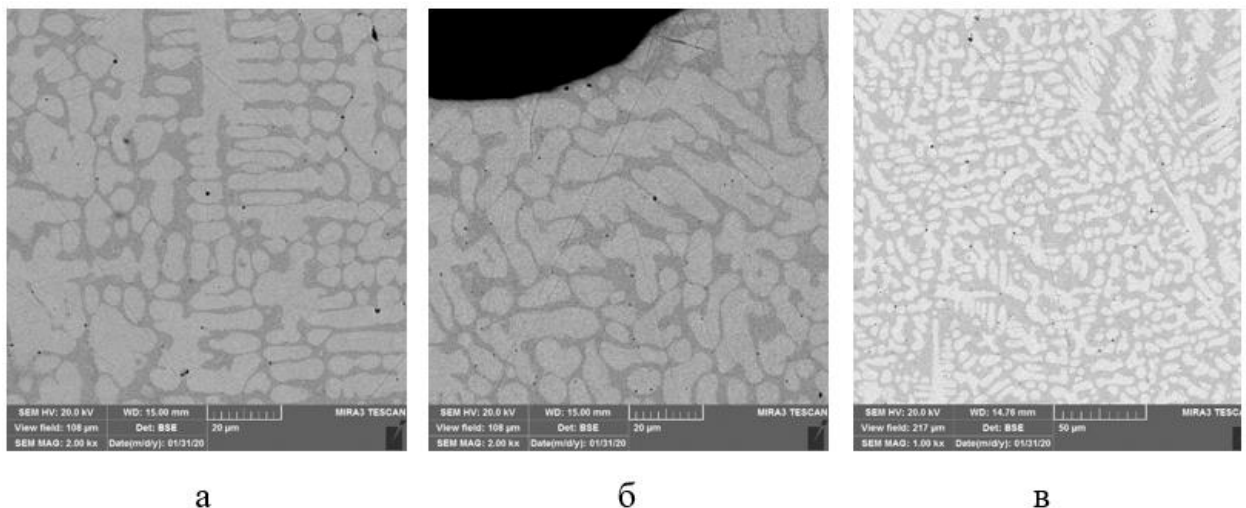


Рис. 24. Микроструктура при многослойной наплавке. а – первый слой; б – второй слой; в – третий слой

Согласно результатам измерения химического состава (рисунок 25, таблица 15), содержание хрома увеличивается от первого слоя к последнему, что связано с уменьшением доли участия в формировании наплавленного слоя основного металла.

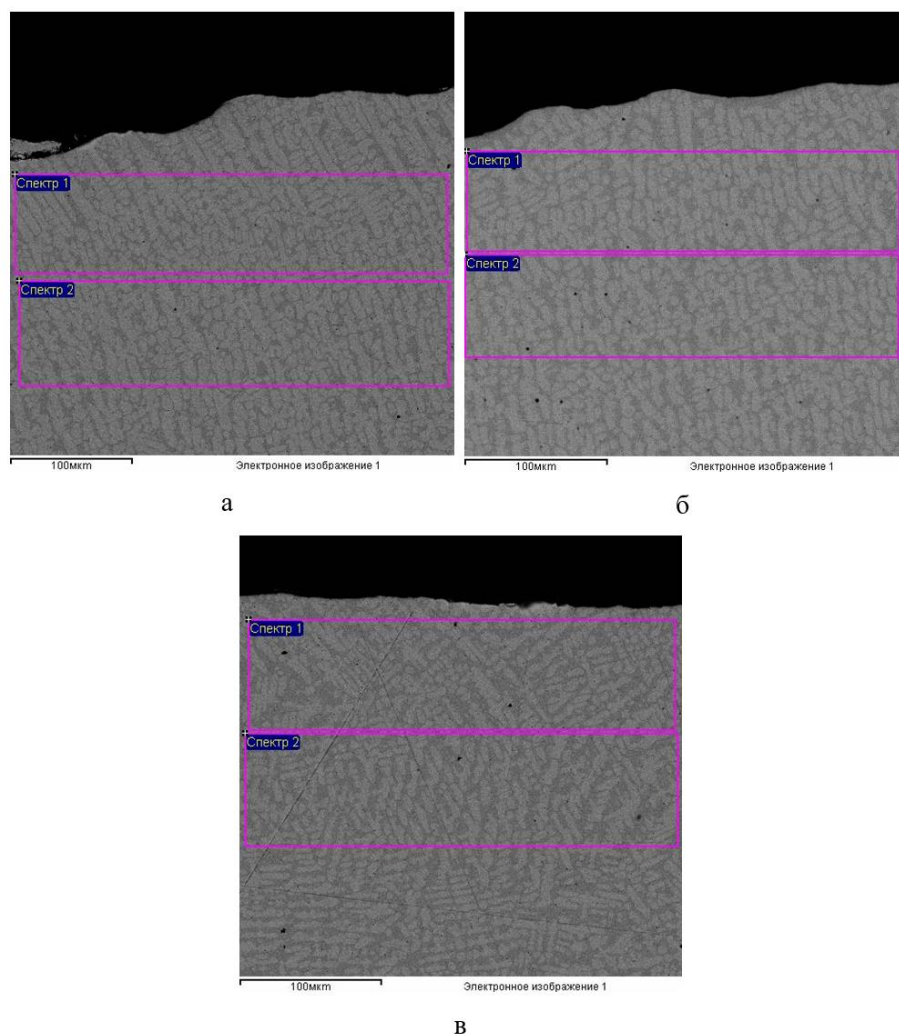


Рис. 25. Зоны анализа химического состава: а – 1 слой, б – 2 слой; в – 3 слой

Таблица 15 – Химический состав зон при многослойной наплавке

№ слоя	Измерение	Si, %	Cr, %	Mn, %	Fe
1	1	1.08	9.36	1.44	Основа
	2	1.04	9.42	1.41	Основа
2	1	1.19	10.95	1.34	Основа
	2	1.15	11.17	1.32	Основа
3	1	1.19	12.22	1.36	Основа
	2	1.19	12.11	1.43	Основа

Заключение

В ходе выполнения работы разработаны технологии получения ВЭС и присадочных материалов на их основе, применимых в термических, термомеханических методах получения покрытий и в технологиях

аддитивного производства, исследованы эволюция фазового состава, микроструктуры и свойств на различных стадиях синтеза.

ВЭС CrNbMoVW получен из элементных порошков путем механического легирования с последующим спеканием в SPS. Фазовый состав, микроструктура и свойства полученного сплава в значительной степени зависят от условий спекания. Установлено, что из МЛ порошка, фазовый состав которого представлен твердым раствором с ОЦК-решеткой, при спекании выделяются фазы Лавеса Cr₂Nb и (Fe,Cr)Nb 1200 °С (41.6 % V), доля которых уменьшается с увеличением температуры 1300 °С (21.5 % V), 1400 °С (11.5 % V). Наличие оксидов в виде NbVO₄ – VO, может быть связано с окислением порошков в процессе МЛ.

Спеченные образцы обладают прочностью на сжатие 2700-2870 МПа. Низкая пластичность образцов обусловлена высокой объемной долей фаз Лавеса, которые сконцентрированы по границам зерен. В образце, спеченном при 1400 °С, объемная доля фаз Лавеса уменьшается, однако размер частиц оксидной фазы заметно возрастает. Крупные включения могут действовать как источник зарождения трещин и инициировать разрушение в матрице ОЦК.

Синтезированный ВЭС CrNbMoVW обладает высокой коррозионной стойкостью, твердостью и износостойкостью. Отличительной особенностью ВЭС, по сравнению с системами WC-Ni и композитов на основе SiC, является высокая электро и теплопроводность, что позволяет обрабатывать заготовки электрическими и лучевыми методами обработки для получения изделий со сложной геометрией. Перспективным является использование ВЭС CrNbMoVW в качестве пар трения, а также в условиях жесткого абразивного износа в коррозионно активных средах.

Сферические порошки ВЭС CoCrFeNiMnW_{0.25}, полученные с использованием МЛ, с последующей ПС, имеют различный фазовый состав и микроструктуру в зависимости от режимов МЛ. Образцы, полученные при низкоэнергетических режимах МЛ, характеризуются неоднородной структурой. Микроструктура и фазовый состав сферических порошков после ПС представлены матрицей CoCrFeNiMn и включениями твердого раствора на основе W.

Высокоэнергетическое МЛ, с последующей ПС, позволила получить порошки сферической формы с однородным химическим и фазовым составом. Фазовый состав этих порошков представлен твердым раствором с ГЦК решеткой; параметр решетки конечного порошка составляет 3.605 Å. Варьирование времени процесса МЛ позволило определить время и режим легирования, необходимые для получения однородных порошков после ПС.

Полученные порошки являются наиболее перспективными для дальнейших исследований по получению сплава $\text{CoCrFeNiMnW}_{0.25}$ с использованием АТ.

Получена модельная порошковая проволока диаметром 2 мм и коэффициентом заполнения 35-36%, разработаны технологии роботизированной дуговой наплавки (плавящимся и неплавящимся электродами) с использованием порошковой проволоки. Наплавленные покрытия обладают высокой твердостью 59-63 HRC и не имеют явных дефектов. Полученный опыт будет применен для изготовления порошковых проволок с наполнителем из ВЭС, для дуговой и лазерной наплавки защитных покрытий, а также для аддитивного выращивания с использованием порошковых проволок.

Литературные источники

1. Yeh J.W. et al. High-Entropy Alloys – A New Era of Exploitation // Mater. Sci. Forum. 2007.
2. Yeh J.-W. et al. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes // Adv. Eng. Mater. 2004. Vol. 6, № 5. P. 299–303.
3. Senkov O.N. et al. Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys // Intermetallics. 2011. Vol. 19, № 5. P. 698–706.
4. Yeh J.W. et al. Functional properties // High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications. 2016.
5. Firstov S.A. et al. Wear Resistance of High-Entropy Alloys // Powder Metall. Met. Ceram. 2017.
6. Cantor B. et al. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2004.
7. Li Z. et al. Mechanical properties of high-entropy alloys with emphasis on face-centered cubic alloys // Progress in Materials Science. 2019.
8. Gali A., George E.P. Intermetallics Tensile properties of high- and medium-entropy alloys. 2013. Vol. 39. P. 74–78.
9. Gludovatz B. et al. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications // Science (80-.). 2014. Vol. 345, № 6201. P. 1153–1158.
10. Wei D. et al. Novel Co-rich high performance twinning-induced plasticity (TWIP) and transformation-induced plasticity (TRIP) high-entropy alloys // Scr. Mater. Elsevier Ltd, 2019. Vol. 165. P. 39–43.
11. Yang X., Zhang Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys // Mater. Chem. Phys. 2012.
12. Senkov O.N. et al. Refractory high-entropy alloys // Intermetallics. 2010.
13. Guo S., Liu C.T. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase // Prog. Nat. Sci. Mater. Int. 2011.
14. Mane R.B., Panigrahi B.B. Effect of alloying order on non-isothermal sintering

- kinetics of mechanically alloyed high entropy alloy powders // *Mater. Lett.* 2018.
15. Stepanov N.D. et al. Effect of v content on microstructure and mechanical properties of the CoCrFeMnNiV_x high entropy alloys // *J. Alloys Compd.* 2015.
 16. Liu W.H. et al. Effects of Nb additions on the microstructure and mechanical property of CoCrFeNi high-entropy alloys // *Intermetallics.* 2015.
 17. Shang C. et al. CoCrFeNi(W_{1-x}Mo_x) high-entropy alloy coatings with excellent mechanical properties and corrosion resistance prepared by mechanical alloying and hot pressing sintering // *Mater. Des.* Elsevier Ltd, 2017. Vol. 117. P. 193–202.
 18. Wei D. et al. Novel Co-rich high entropy alloys with superior tensile properties // *Mater. Res. Lett.* 2019. Vol. 7, № 2. P. 82–88.
 19. Wei D. et al. Development of strong and ductile metastable face-centered cubic single-phase high-entropy alloys // *Acta Mater.* Elsevier Ltd, 2019. Vol. 181. P. 318–330.
 20. Senkov O.N. et al. Mechanical properties of Nb 25Mo 25Ta 25W 25 and V 20Nb 20Mo 20Ta 20W 20 refractory high entropy alloys // *Intermetallics.* 2011.
 21. Xin S.W. et al. Ultrahard bulk nanocrystalline VNbMoTaW high-entropy alloy // *J. Alloys Compd.* 2018. Vol. 769. P. 597–604.
 22. Han Z.D. et al. Microstructures and mechanical properties of Ti NbMoTaW refractory high-entropy alloys // *Mater. Sci. Eng. A.* 2018. Vol. 712. P. 380–385.
 23. Long Y. et al. A fine-grained NbMoTaWVCr refractory high-entropy alloy with ultra-high strength: Microstructural evolution and mechanical properties // *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 780. P. 607–617.
 24. Poulia A. et al. Microstructure and wear behavior of a refractory high entropy alloy // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2016. Vol. 57. P. 50–63.
 25. Jayaraj J. et al. Corrosion behavior and surface film characterization of TaNbHfZrTi high entropy alloy in aggressive nitric acid medium // *Intermetallics.* 2017. Vol. 89. P. 123–132.
 26. Chen Y. et al. The Microstructure and Mechanical Properties of Refractory High-Entropy Alloys with High Plasticity // *Materials (Basel).* 2018. Vol. 11, № 2. P. 208.
 27. Yurchenko N.Y. et al. Structure and mechanical properties of B2 ordered refractory AlNbTiVZr_x (x = 0–1.5) high-entropy alloys // *Mater. Sci. Eng. A.* 2017. Vol. 704. P. 82–90.
 28. Senkov O.N. et al. Mechanical properties of low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr–Nb–Ti–V–Zr system // *Mater. Sci. Eng. A.* 2013. Vol. 565. P. 51–62.
 29. Senkov O.N. et al. Low-density, refractory multi-principal element alloys of the Cr–Nb–Ti–V–Zr system: Microstructure and phase analysis // *Acta Mater.* 2013. Vol. 61, № 5. P. 1545–1557.

30. Senkov O.N., Woodward C.F. Microstructure and properties of a refractory NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr alloy // *Mater. Sci. Eng. A*. 2011. Vol. 529. P. 311–320.
31. Herzog D. et al. Additive manufacturing of metals // *Acta Mater.* Elsevier Ltd, 2016. Vol. 117. P. 371–392.
32. Gokuldoss P.K., Kolla S., Eckert J. Additive manufacturing processes: Selective laser melting, electron beam melting and binder jetting-selection guidelines // *Materials (Basel)*. 2017. Vol. 10, № 6.
33. DebRoy T. et al. Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties // *Prog. Mater. Sci.* 2018. Vol. 92. P. 112–224.
34. Popovich A.A., Razumov N.G. Dissolution of alloying elements and phase formation in powder materials Fe-18Cr-8Ni- 12Mn-xN during mechanical alloying // *Adv. Mater. Lett.* 2014.
35. Goncharov I.S. et al. Synthesis of Nb-based powder alloy by mechanical alloying and plasma spheroidization processes for additive manufacturing // *Mater. Lett.* 2019.
36. Williams S.W. et al. Wire + Arc additive manufacturing // *Mater. Sci. Technol. (United Kingdom)*. 2016. Vol. 32, № 7. P. 641–647.
37. Gu J. et al. The strengthening effect of inter-layer cold working and post-deposition heat treatment on the additively manufactured Al-6.3Cu alloy // *Mater. Sci. Eng. A. Elsevier*, 2016. Vol. 651. P. 18–26.
38. Guo N., Leu M.C. Additive manufacturing: Technology, applications and research needs // *Front. Mech. Eng.* 2013. Vol. 8, № 3. P. 215–243.
39. Murr L.E. et al. Characterization of titanium aluminide alloy components fabricated by additive manufacturing using electron beam melting // *Acta Mater. Acta Materialia Inc.*, 2010. Vol. 58, № 5. P. 1887–1894.
40. Kim T.B. et al. Additive manufactured porous titanium structures: Through-process quantification of pore and strut networks // *J. Mater. Process. Technol. Elsevier B.V.*, 2014. Vol. 214, № 11. P. 2706–2715.
41. Lin Z. et al. Microstructure and mechanical properties of medium carbon steel deposits obtained via wire and arc additive manufacturing using metal-cored wire // *Metals (Basel)*. 2019. Vol. 9, № 6.
42. B.S. Murty, J.W. Yeh, S. Ranganathan P.P.B. *High-Entropy Alloys*. Elsevier, 2019.
43. Zhang Y. et al. Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys // *Adv. Eng. Mater.* 2008. Vol. 10, № 6. P. 534–538.
44. Zhang Y., Yang X., Liaw P.K. Alloy Design and Properties Optimization of High-Entropy Alloys // *JOM*. 2012. Vol. 64, № 7. P. 830–838.
45. Guo S. et al. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys // *J. Appl. Phys.* 2011. Vol. 109, № 10. P. 103505.

Аспирант: _____/Махмутов Т.Ю.