

## Влияние добавок карбида и бориды вольфрама на структуру и микротвердость эквиаомного CrFeNi-покрытия, сформированного короткоимпульсной лазерной наплавкой

© 2024

*Степченков Александр Константинович*<sup>\*1,4</sup>, младший научный сотрудник  
*Макаров Алексей Викторович*<sup>1,5</sup>, доктор технических наук, член-корреспондент РАН,  
заведующий отделом материаловедения и лабораторией механических свойств  
*Волкова Елена Георгиевна*<sup>1,6</sup>, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник  
*Эстемирова Светлана Хусаиновна*<sup>2,7</sup>, кандидат химических наук, старший научный сотрудник  
*Харанжевский Евгений Викторович*<sup>3,8</sup>, доктор технических наук, профессор,  
заведующий лабораторией физики и химии материалов

<sup>1</sup>Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения РАН, Екатеринбург (Россия)

<sup>2</sup>Институт металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург (Россия)

<sup>3</sup>Удмуртский государственный университет, Ижевск (Россия)

\*E-mail: stepchenkov@imp.uran.ru,  
alexander.stepchenkov@gmail.com

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9431-0170>

<sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2228-0643>

<sup>6</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4958-3027>

<sup>7</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7039-1420>

<sup>8</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1525-2169>

Поступила в редакцию 27.06.2023

Принята к публикации 30.01.2024

**Аннотация:** Покрытие на основе однофазного среднеэнтропийного сплава CrFeNi с гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой обладает хорошей пластичностью, относительно высокими антикоррозионными свойствами, низкой стоимостью, но недостаточной прочностью для его широкого применения. Предполагается, что добавление упрочняющих частиц в виде карбидов и боридов вольфрама в эквиаомное CrFeNi-покрытие приведет к повышению его механических свойств. В работе изучено влияние добавок карбида и бориды вольфрама на структуру и микротвердость эквиаомного CrFeNi-покрытия. Формирование покрытий осуществлялось путем послойного короткоимпульсного лазерного оплавления предварительно нанесенного порошка на многофункциональной лазерной установке, оснащенной твердотельным лазером с ламповой накачкой на основе кристалла Nd:YAG. Изменение фазового состава при добавлении упрочняющих частиц выявлялось с помощью методов рентгеновского дифракционного анализа и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Оба метода подтвердили выделение в наплавленных покрытиях карбида хрома Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. Фотографии, полученные при помощи ПЭМ, указывают на то, что выделяемая фаза распределена по границам зерен γ-твердого раствора. Установлено, что добавление 6 мас. % WC и 3 мас. % WB повышает уровень микротвердости CrFeNi-покрытия на 26 % (с 340±6 до 430±12 HV 0,025) вследствие наличия в структуре частиц Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, WC и возможных микроискажений кристаллической решетки γ-фазы в результате легирования атомами вольфрама, высвободившимися при растворении боридов и карбидов вольфрама в процессе высокотемпературного короткоимпульсного лазерного нагрева.

**Ключевые слова:** CrFeNi-покрытие; среднеэнтропийные сплавы; карбиды/бориды вольфрама; короткоимпульсная лазерная наплавка; эквиаомные покрытия; микротвердость.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания ИФМ УрО РАН по теме «Структура» № 122021000033-2. Исследования проводились с использованием оборудования отделов электронной микроскопии и механических испытаний ЦКП «Испытательный центр нанотехнологий и перспективных материалов» ИФМ УрО РАН.

А.К. Степченков благодарит Институт физики металлов имени М.Н. Михеева за поддержку работы по государственному заданию ИФМ УрО РАН по теме «Структура» № 122021000033-2, которая выполнялась в рамках молодежного проекта ИФМ УрО РАН № 22-13/мол.

Статья подготовлена по материалам докладов участников XI Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2023), Тольятти, 11–15 сентября 2023 года.

**Для цитирования:** Степченков А.К., Макаров А.В., Волкова Е.Г., Эстемирова С.Х., Харанжевский Е.В. Влияние добавок карбида и бориды вольфрама на структуру и микротвердость эквиаомного CrFeNi-покрытия, сформированного короткоимпульсной лазерной наплавкой // Frontier Materials & Technologies. 2024. № 1. С. 83–94. DOI: 10.18323/2782-4039-2024-1-67-8.

### ВВЕДЕНИЕ

Одно из наиболее стремительно развивающихся направлений современного материаловедения связано с раз-

работкой нового класса материалов – высокоэнтропийных сплавов (ВЭС). Данные сплавы, появившееся относительно недавно – в 2004 году, обычно содержат не менее 5 элементов, причем количество каждого из них не

должно быть меньше 5 ат. % [1; 2]. Из-за существенных различий в процессах структуро- и фазообразования ВЭС выделены в отдельную группу материалов, обладающих отличными от традиционных сплавов (основной элемент в качестве матрицы и набор легирующих элементов) механическими и функциональными свойствами, а также термической стабильностью. Вследствие этого ВЭС могут обладать уникальными прочностными, трибологическими и коррозионными свойствами в широком интервале температур [3–5].

Среднеэнтропийные сплавы (СЭС) состоят из трех или более основных элементов с примерно равным атомным процентным содержанием, а их конфигурационная энтропия находится в диапазоне  $1-1,5R$  ( $R$  – универсальная газовая постоянная) [6]. Из-за высокой энтропии смешения, связанной с неупорядоченным раствором нескольких элементов, как СЭС, так и ВЭС могут образовывать устойчивые однофазные твердые растворы, в которых в идеальной ситуации однородно распределены атомы разных размеров.

Агрессивному внешнему воздействию, которое выражается в высоких тепловых и механических нагрузках, подвержена большая часть промышленного оборудования. Для обеспечения долговременной работоспособности и стабильности этого оборудования требуется функциональный поверхностный слой (покрытие) с высокими механическими, антикоррозионными и другими свойствами. Именно в поверхностных слоях развиваются процессы износа, коррозии, кавитационного разрушения и зарождения усталостных трещин, которые являются главными причинами выхода из строя подавляющего числа деталей и механизмов. Поэтому использование дорогостоящих ВЭС и СЭС в виде тонких лазерных покрытий, а не в виде цельно изготовленной детали даст существенный экономический эффект за счет экономии материала [7].

При этом технология лазерной наплавки с помощью короткоимпульсного излучения имеет ряд существенных преимуществ. К ним можно отнести возможность получения однородного и плотного слоя материала покрытия заданной толщины с хорошей металлургической связью с материалом подложки [8], а также возможность формирования неравновесных микроструктур с уникальными физическими и механическими свойствами [9]. Благодаря высоким значениям плотности энергии минимизируется тепловое воздействие на подложку [9; 10]. Непрерывное развитие лазерных технологий делает их привлекательными для использования за счет относительной простоты эксплуатации, низкой стоимости и высокой эффективности обработки.

Система компонентов Cr–Fe–Ni является основой для большого числа СЭС и ВЭС. В совокупности данные компоненты образуют среднеэнтропийный эквивалентный сплав, обладающий относительно высокими антикоррозионными, механическими и износостойкими свойствами, а также низкой стоимостью по сравнению с другими многокомпонентными сплавами.

Как правило, однофазные ВЭС и СЭС с границей кубической (ГЦК) структурой обладают хорошей пластичностью, но низкой прочностью [11]. Поэтому актуальным направлением для дальнейших исследований является разработка способов улучшения механических свойств данных сплавов. Прочность мно-

гокомпонентных сплавов можно увеличить за счет твердорастворного упрочнения путем добавления элементов с большим атомным радиусом. Выделение второй фазы в ГЦК-матрице также может улучшить механические свойства сплава [12].

С целью повышения твердости традиционных сплавов используются добавки различных упрочняющих частиц – карбиды, бориды и др. Карбид вольфрама WC хорошо известен своей высокой твердостью, высокой химической стабильностью и стойкостью к окислению, что позволяет использовать его в качестве армирующей фазы в композитных покрытиях для повышения износостойкости [13–15]. Известно, что бориды вольфрама обладают хорошей химической инертностью, высокими показателями износостойкости и твердости, а также высокой температурой плавления [16; 17]. Исходя из этого можно предположить, что добавление упрочняющих частиц в виде карбидов и боридов вольфрама при короткоимпульсной лазерной наплавке сплава CrFeNi может стать эффективным способом повышения его прочностных характеристик.

Цель работы – изучение изменений структурно-фазового состояния и микротвердости сформированного короткоимпульсной лазерной наплавкой покрытия на основе эквивалентного CrFeNi-сплава при добавлении карбидов и боридов вольфрама.

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Многокомпонентные покрытия на основе среднеэнтропийных сплавов формировались путем послойного короткоимпульсного лазерного оплавления предварительно нанесенного порошка на многофункциональной лазерной установке LRS AU (производства компании ОКБ «БУЛАТ»), оснащенной твердотельным лазером (длина волны 1,065 мкм) с ламповой накачкой на основе кристалла алюмо-иттриевого граната, активированного неодимом (Nd:YAG).

Материалом подложки служили пластины из стали 35 (химический состав: Fe–C<sub>0,38</sub>–Si<sub>0,34</sub>–Mn<sub>0,65</sub>–Cr<sub>0,13</sub>–Ni<sub>0,06</sub>–Cu<sub>0,09</sub> мас. %; состояние поставки) размером 45×45×10 мм<sup>3</sup>. Перед нанесением покрытия поверхность пластин была зачищена от окислов при помощи шлифовальной шкурки. В качестве основного материала покрытия использовался эквивалентный сплав системы Cr–Fe–Ni в виде порошка сферической формы с фракцией 50–150 мкм (производства ПАО «Ашинский металлургический завод»), химический состав которого приведен в таблице 1. Для упрочнения CrFeNi-основы покрытия использовался порошок марки GP10BN (60 % WC + 30 % WB + 10 % Co) производства Luoyang Golden Egret Geotools Co., Ltd (Китай) фракции 10–30 мкм. Наплавочный материал многокомпонентного покрытия получали путем механического смешивания порошков сплава CrFeNi и легирующей добавки GP10BN в количестве 3 и 10 мас. %. Соответственно, были получены покрытия CrFeNi + 1,8 % WC + 0,9 % WB + 0,3 % Co и CrFeNi + 6 % WC + 3 % WB + 1 % Co (указаны мас. %). Покрытие без добавления легирующих элементов (CrFeNi) выступало в качестве базового покрытия для сравнения полученных структурных особенностей и микромеханических свойств.

Для нанесения покрытия использовалась технология шликерной лазерной наплавки. Предварительно

Таблица 1. Химический состав порошка CrFeNi, мас. %  
Table 1. Chemical composition of CrFeNi powder, wt. %

Fe	Ni	Cr	C	S	P	Si
Основа	35,6	29,8	0,37	<0,001	0,008	1,62

сформированный слой материала получали путем нанесения суспензии (10 г смеси CrFeNi порошка и легирующей добавки; 2 мл спирто-канифольного раствора) и последующего разравнивания специальным приспособлением («ножом») для достижения равномерной толщины (~200 мкм) слоя по всей площади наплавки. Затем пластину с нанесенным слоем суспензии сушили при помощи фена в течение 15–20 с. После этого пластина помещалась в камеру с непрерывной продувкой инертным газом (аргоном). Сканирование лазерным излучением нанесенного слоя материала осуществлялось по схеме, приведенной на рис. 1 а.

Для наплавки покрытий использовались следующие режимы: длительность импульса – 3,5 мс; частота импульсов – 20 Гц; энергия импульса – 8,3 Дж; расстояние между линиями сканирования – 0,8 мм; диаметр лазерного пятна в фокусной плоскости составлял ~1 мм. После этого наплавленное покрытие повторно подвергалось лазерному воздействию, но с большей степенью расфокусировки лазера с целью получения поверхности с меньшей шероховатостью. Для снижения влияния перемешивания материала покрытия с материалом подложки покрытие наносилось в 3 слоя.

Измерения микротвердости HV покрытий по методу восстановленного отпечатка, а также построения 2D-карт ее распределения выполнялись на поперечном шлифе при помощи автоматизированного микротвердомера Qness Q10A+ (Австрия). Нагрузка на индентор Виккерса составляла 0,245 Н (25 гс), а время выдержки – 10 с. Погрешность измерения определялась по стандартному отклонению с доверительной вероятностью  $p=0,95$ . Наличие оптической системы с увеличивающими объективами позволило применить данное оборудование и для исследования макроструктуры.

Рентгеновский дифракционный анализ (РДА) выполнялся с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (Япония) в излучении Cu-K $\alpha$  с использованием графитового монохроматора. Напряжение на рентгеновской трубке  $U=40$  кВ, ток  $I=30$  мА, размеры фокуса  $1 \times 10$  мм<sup>2</sup>, внешний стандарт – порошок кремния. Съемка дифракционного спектра проводилась в угловом диапазоне  $2\Theta=30-120^\circ$  в пошаговом режиме с шагом сканирования  $\Delta\Theta=0,03^\circ$  и длительностью накопления импульсов 2 с. Идентификация фаз проводилась с использованием базы данных PDF-2 международного центра дифракционных данных ICDD (The International Centre for Diffraction Data). Банк данных ICDD также содержит программу количественного анализа методом корундовых чисел, с помощью которой было определено относительное содержание фаз. Корундовые числа (отношение интенсивностей максимальных линий фаз и эталонной фазы корунда

( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) в смеси 1:1) накапливаются в банке данных ICDD вместе с рентгеновскими стандартами фаз. Данный метод является полуколичественной оценкой.

Измерения полуширины (полная ширина на половине высоты) дифракционных линий выполнялись с помощью программного пакета “New\_profile” (свободное распространение). Пакет включает комплекс средств предварительной обработки дифракционных спектров (отделение фона, исключение K $\alpha_2$  составляющей дублета). Отделение фона проводилось по методу наименьших квадратов (МНК); для определения параметров одиночных максимумов использовалась квадратичная функция Лоренца. В качестве критерия качества подгонки программный пакет использует значение невязки. В процессе подгонки функции Лоренца под экспериментальные профили одиночных максимумов были получены данные о положении этих максимумов, которые затем использовались для расчета параметров элементарной ячейки обнаруженных фаз.

Поскольку рентгеновский дифракционный спектр содержал уширенные дифракционные максимумы, нами был проведен анализ уширения линий с помощью построения Уильямсона – Холла, при котором предполагается, что уширение вызвано малыми размерами областей когерентного рассеяния (ОКР) и микроискажениями ( $\epsilon$ ) кристаллической структуры (напряжения II рода). Построение выполняется по следующему выражению:

$$\beta = 4 \cdot \epsilon \cdot \tan \Theta + \frac{\lambda}{D \cdot \cos \Theta},$$

где  $\beta$  – физическое уширение, рад.;  
 $\epsilon$  – средняя величина микродеформаций (безразмерная величина);

$\Theta$  – брегговский угол;

$\lambda$  – длина волны излучения (для Cu-K $\alpha$   $\lambda=1,54051$  Å);

$D$  – размер ОКР, нм.

Электронно-микроскопические исследования проводились на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-200CX (Япония). Образцы (толщиной ~300 мкм) для изготовления тонких фольг вырезались на электроискровом станке с последующей шлифовкой до толщины 50–70 мкм. Затем они подвергались двустороннему утонению методом электрополировки.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На рис. 2 показано поперечное сечение покрытия на основе среднеэнтропийного сплава CrFeNi + 6 % WC + 3 % WB + 1 % Co (мас. %), полученное с помощью оптической микроскопии. Как видно, значение толщины покрытия после лазерной наплавки в 3 слоя варьируется

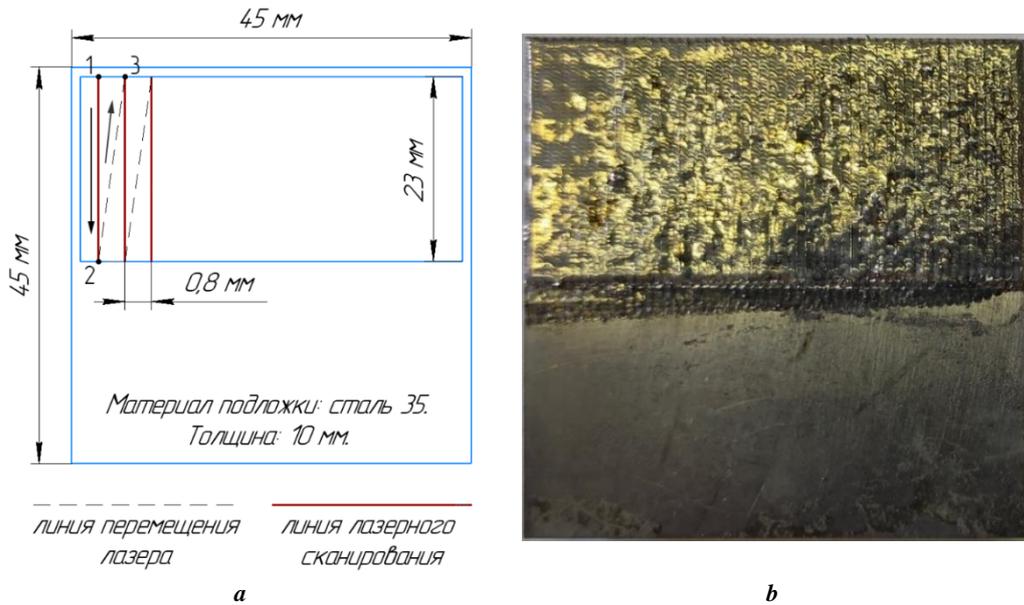


Рис. 1. Схема лазерного сканирования предварительно нанесенного порошка (а) и внешний вид стального образца с наплавленным покрытием (б)

Fig. 1. Scheme of laser scanning of pre-applied powder (a) and appearance of a steel sample with a fused coating (b)

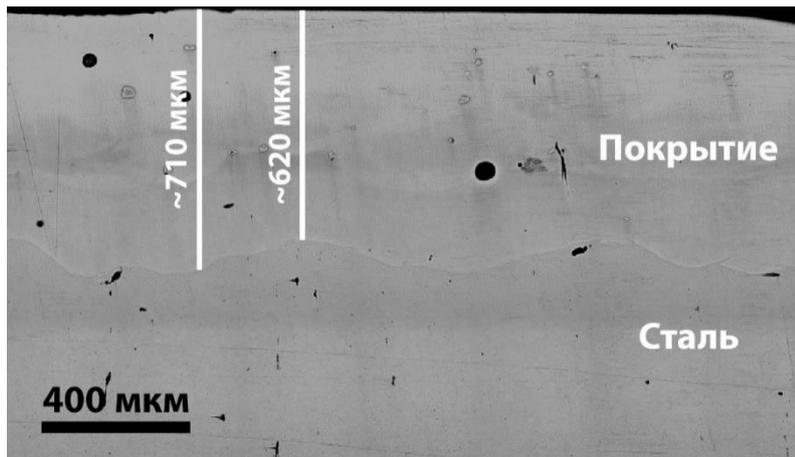


Рис. 2. Макроструктура наплавленного покрытия на основе среднеэнтропийного сплава CrFeNi + 6 % WC + 3 % WB + 1 % Co в плоскости поперечного сечения  
 Fig. 2. Macrostructure of a fused coating based on CrFeNi + 6 % WC + 3 % WB + 1 % Co medium-entropy alloy in the cross-section plane

примерно от 620 до 710 мкм. Макроструктура исследованного образца, представленная на рис. 2, подтверждает, что в процессе наплавки формируется относительно плотное однородное покрытие без крупных дефектов в виде трещин. В покрытии присутствуют отдельные дефекты сплошности в виде пор, имеющих преимущественно округлую форму. Стоит также отметить, что в ходе лазерной наплавки сформировалась почти бездефектная переходная зона между материалом покрытия и материалом подложки: отсутствуют отслоения покрытия, встречаются лишь отдельные вытянутые поры.

Результаты, полученные при измерении микротвердости по методу восстановленного отпечатка, указыва-

ют на рост микротвердости покрытий до 26 % при добавлении упрочняющих добавок в виде карбидов и боридов вольфрама. Как видно из таблицы 2 и графика, представленного на рис. 3, микротвердость исходного CrFeNi-покрытия, сформированного лазерной наплавкой, составляет в среднем  $340 \pm 6$  HV 0,025.

Увеличение массовой доли WC и WB в покрытиях ведет к повышению уровня микротвердости. Средний уровень микротвердости образца CrFeNi + 1,8 % WC + 0,9 % WB + 0,3 % Co составляет примерно  $380 \pm 11$  HV 0,025, в то время как данный показатель для образца CrFeNi + 6 % WC + 3 % WB + 1 % Co составляет  $430 \pm 12$  HV 0,025, что на 12 и 26 % соответственно выше, чем у исходного образца без упрочняющих добавок.

Таблица 2. Результаты измерения микротвердости исследованных образцов  
Table 2. The results of measuring microhardness of the studied samples

Покрытие	Среднее значение, HV	Среднеквадратическое отклонение $\sigma$ , HV	Размах вариации R, HV	Коэффициент вариации $V_{\sigma}$ , %
CrFeNi	340±6	37	175	10,6
CrFeNi + 1,8 % WC + 0,9 % WB + 0,3 % Co	380±11	51	263	13,4
CrFeNi + 6 % WC + 3 % WB + 1 % Co	430±12	61	328	14,2

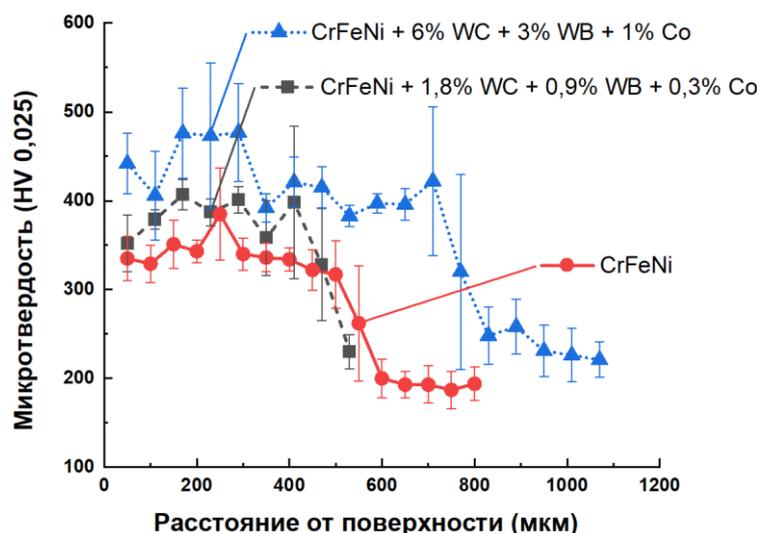


Рис. 3. График изменения микротвердости образцов с наплавленными покрытиями в зависимости от расстояния от поверхности

Fig. 3. Graph of changes in microhardness of samples with deposited coatings depending on the distance from the surface

На рис. 4 приведены 2D-карты распределения микротвердости в плоскости поперечного сечения исследованных образцов, где красным цветом отмечены области, обладающие высокими значениями микротвердости (465–500 HV 0,025 и выше), а синим цветом – области с наименьшими значениями микротвердости (150–200 HV 0,025). Как видно, исходный образец CrFeNi характеризуется относительно однородным распределением микротвердости в плоскости поперечного сечения (рис. 4 а). Незначительные отклонения в распределении микротвердости наблюдаются в покрытии CrFeNi + 1,8 % WC + 0,9 % WB + 0,3 % Co (рис. 4 б): участки покрытия вблизи переходной зоны «покрытие – сталь» обладают несколько большим уровнем микротвердости.

Результаты РДА для образца CrFeNi + 6 % WC + 3 % WB + 1 % Co приведены на рис. 5. Фазовый анализ показал, что образец содержит три фазы:  $\gamma$ -фаза (твердый раствор на основе CrFeNi), карбид хрома Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> (пространственная группа Fm-3m) и карбид вольфрама WC. Соотношение дифракционных максимумов свидетельствует, что  $\gamma$ -фаза имеет ярко выраженную текстуру с осью зоны [200]. Анализ профилей

дифракционных пиков показал, что их ширина значительно превышает инструментальную ширину. В результате расчетов было установлено, что средний размер ОКР  $\gamma$ -фазы равен 59 нм, а среднее значение микродоформаций ( $\langle \epsilon \rangle$ ) составило 0,26 %.

Параметры элементарной ячейки, рассчитанные с помощью метода наименьших квадратов (программа RTP 32), и количественный состав показаны в таблице 3. Видно, что параметр решетки  $\gamma$ -твердого раствора на основе CrFeNi при добавках карбидов и боридов вольфрама практически не изменился ( $a=3,598 \text{ \AA}$  и  $a=3,599 \text{ \AA}$  соответственно). Представленные результаты количественного анализа для покрытия CrFeNi + 6 % WC + 3 % WB + 1 % Co (~86 мас. %  $\gamma$ , ~13 мас. % Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, ~1 мас. % WC) являются оценочными из-за наличия текстуры кристаллитов  $\gamma$ -фазы.

Методом ПЭМ проведено исследование структуры CrFeNi-сплава, сформированного методом короткоимпульсной лазерной наплавки. На рис. 6 а, б показаны особенности микроструктуры образца. Наблюдаются вытянутые субзерна, внутри которых присутствуют отдельные дислокации или дислокационные ячейки.

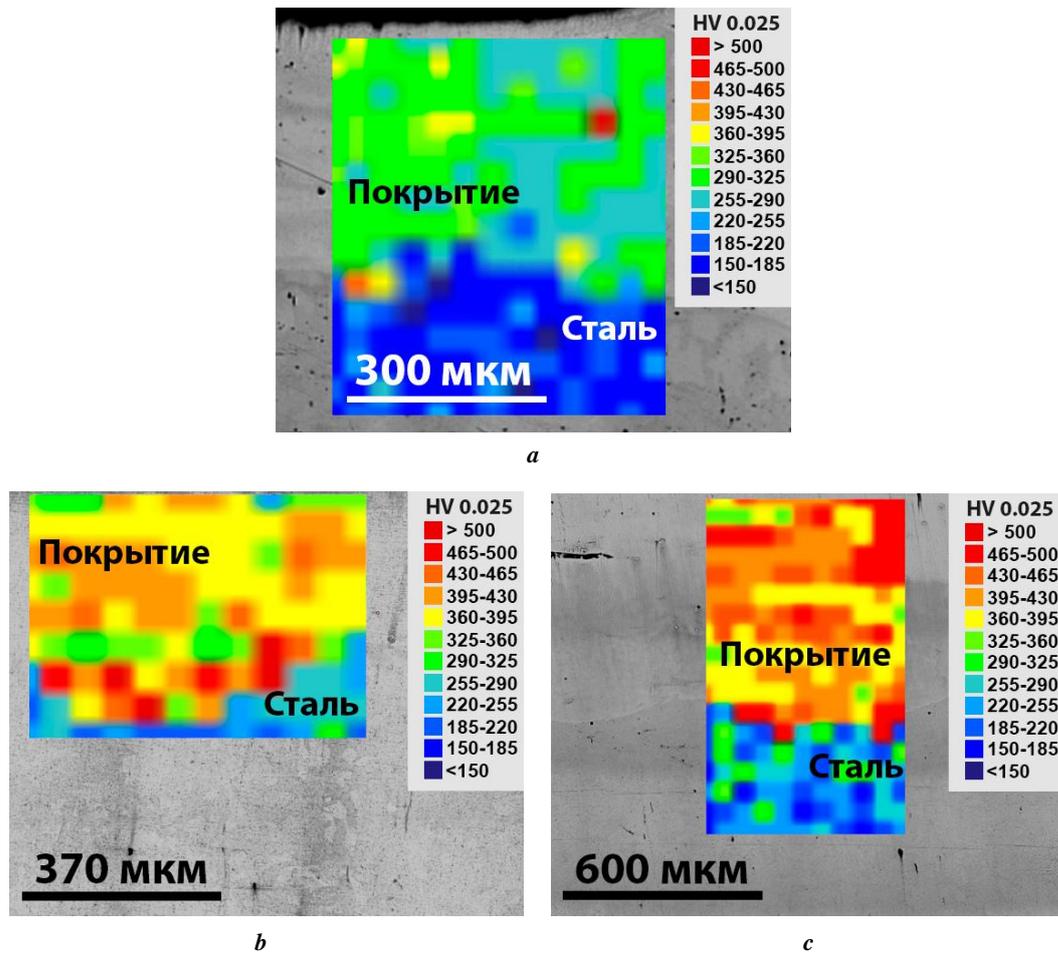


Рис. 4. 2D-карты распределения микротвердости наплавленных покрытий в плоскости поперечного сечения образцов: *a* – CrFeNi; *b* – CrFeNi + 1,8 % WC + 0,9 % WB + 0,3 % Co; *c* – CrFeNi + 6 % WC + 3 % WB + 1 % Co  
 Fig. 4. 2D distribution maps of microhardness of deposited coatings in the cross-sectional plane of the samples: *a* – CrFeNi; *b* – CrFeNi + 1.8 % WC + 0.9 % WB + 0.3 % Co; *c* – CrFeNi + 6 % WC + 3 % WB + 1 % Co

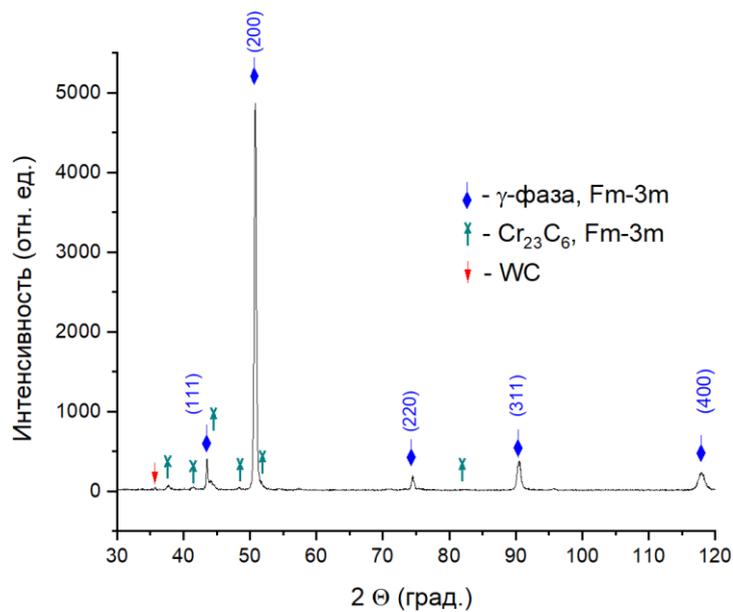


Рис. 5. Рентгеновская дифрактограмма образца CrFeNi + 6 % WC + 3 % WB + 1 % Co  
 Fig. 5. X-ray diffraction pattern of the CrFeNi + 6 % WC + 3 % WB + 1 % Co sample

Таблица 3. Фазовый состав, параметры элементарной ячейки исследованных образцов  
Table 3. Phase composition, elementary cell parameters of the studied samples

Фаза	Содержание, мас. %	Параметры элементарной ячейки, Å	
		<i>a</i>	<i>V</i>
<b>Покрытие CrFeNi</b>			
γ-фаза, Fm-3m	100,0	3,598	46,58
<b>Покрытие CrFeNi + 6 % WC + 3 % WB + 1 % Co</b>			
γ-фаза, Fm-3m	86,2	3,599	46,62
Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> , Fm-3m	12,7	10,660	1 214,20
WC	1,0		

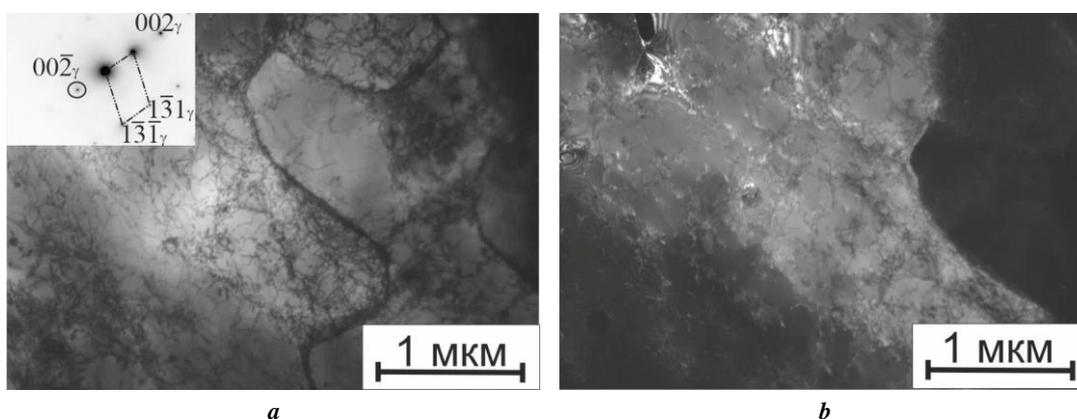


Рис. 6. Структура образца CrFeNi: *a* – светлопольное изображение; на вставке – картина микродифракции, ось зоны [130]<sub>γ</sub>; *b* – темнопольное изображение в рефлексе 002<sub>γ</sub>

Fig. 6. Structure of the CrFeNi sample: *a* – bright-field image; in the insert – microdiffraction pattern, [130]<sub>γ</sub> zone axis; *b* – dark-field image in the 002<sub>γ</sub> reflection

Границы субзерен широкие, состоящие из скоплений дислокаций. Рефлексы на снимке микродифракции (рис. 6 а) принадлежат только γ-фазе, что также подтверждается результатами, полученными в работах [18; 19]. В целом структура образца характерна для полученных методом селективного сплавления образцов и является однофазной.

На рис. 7 показаны особенности структуры образца CrFeNi + 6 % WC + 3 % WB + 1 % Co. На рис. 7 а, 7 с видны ГЦК-зерна размером 1–2 мкм вытянутой или округлой формы. Внутри зерен присутствует небольшое количество дислокаций. По границам зерен произошло выделение фазы Me<sub>23</sub>C<sub>6</sub>. На картинах микродифракции кроме ГЦК-рефлексов твердого раствора присутствует сетка рефлексов Me<sub>23</sub>C<sub>6</sub> (рис. 7 б). На темнопольном изображении (рис. 7 д) по границам зерен светятся выделения фазы Me<sub>23</sub>C<sub>6</sub>.

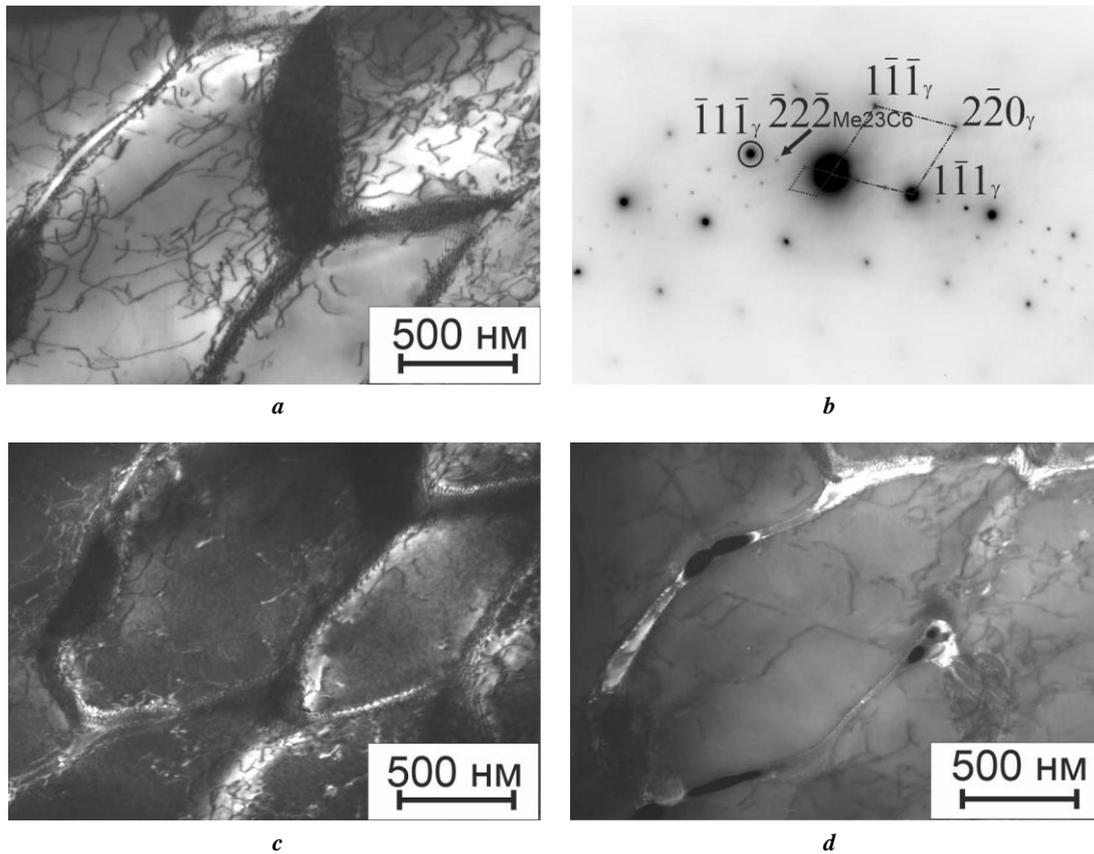
### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Важно отметить, что результаты данной работы подтверждают принципиальную возможность применения эвтектического CrFeNi-сплава в качестве поверхностного

слоя, сформированного методом лазерной наплавки. Это позволяет экономить дорогостоящий материал. А для получения плотного покрытия и переходной зоны (от покрытия к стальной основе) без дефектов сплошности (пор) требуется, по-видимому, более тщательный подбор технологических режимов наплавки.

Микротвердость CrFeNi-сплава зависит от технологии изготовления. Для сравнения, технологии получения CrFeNi-сплава без использования лазерного излучения характеризуются меньшими значениями микротвердости. Так, в работе [18] сплав CrFeNi, изготовленный с помощью технологии искрового плазменного спекания, обладал средней микротвердостью 267 HV. Микротвердость CrFeNi-образцов, изготовленных методом вакуумно-дуговой плавки в атмосфере аргона, составляла примерно 200 HV [19], в то время как микротвердость исходного CrFeNi-покрытия, сформированного лазерной наплавкой, составляет в среднем 340±6 HV 0,025.

В ходе работы выявлено, что добавление карбидов и боридов вольфрама положительно влияет на значения микротвердости наплавленных покрытий. Схожий подход к повышению прочностных свойств CrFeNi-сплава



**Рис. 7.** Структура образца CrFeNi + 6 % WC+3 % WB +1 % Co:  
*a* – светлопольное изображение; *b* – картина микродифракции, оси зон  $[110]_{\gamma}$  и  $[110]_{Me_{23}C_6}$  ;  
*c* – темнопольное изображение в рефлексе  $\bar{1}\bar{1}\bar{1}_{\gamma}$ ; *d* – темнопольное изображение в рефлексе  $\bar{2}\bar{2}\bar{2}_{Me_{23}C_6}$   
**Fig. 7.** Structure of the CrFeNi + 6 % WC+3 % WB +1 % Co sample:  
*a* – bright-field image; *b* – microdiffraction pattern, axis of  $[110]_{\gamma}$  and  $[110]_{Me_{23}C_6}$  zones;  
*c* – dark-field image in the  $\bar{1}\bar{1}\bar{1}_{\gamma}$  reflection; *d* – dark-field image in the  $\bar{2}\bar{2}\bar{2}_{Me_{23}C_6}$  reflection

путем добавления частиц упоминается в работе [20]: добавление в исходный сплав CrFeNi 1 мас. % оксида иттрия  $Y_2O_3$  и 1 мас. % циркония Zr приводит к увеличению микротвердости до 474 HV.

Основываясь на полученных результатах исследования структуры и фазового состава, можно предположить, что такой эффект упрочнения вносят выделения специального карбида хрома  $Cr_{23}C_6$ , формирующиеся по границам зерен  $\gamma$ -твердого раствора. Твердость карбида  $Cr_{23}C_6$  составляет 1000–1150 HV [21]. Рентгеновским методом в наплавленном покрытии не выявлено присутствия боридов вольфрама WB, который в количестве 3 мас. % добавлялся к порошку эквивалентного CrFeNi-сплава. Однако методом РДА в покрытии был обнаружен в небольшом количестве (1 мас. %) карбид вольфрама WC (рис. 5, таблица 3), который наряду с карбидами хрома обуславливает дисперсионное упрочнение покрытия. Из указанных данных следует, что борид вольфрама полностью растворился при лазерной наплавке покрытия, а карбид вольфрама растворился лишь частично. Этому способствует большее количество добавляемого карбида WC (6 мас. %), а также более высокая температура плавления у карби-

да вольфрама ( $T_{плWC}=2870$  °C), чем у борид вольфрама ( $T_{плWB}=2660$  °C).

Для образования карбида хрома  $Cr_{23}C_6$  необходимо наличие свободного углерода. Несмотря на то, что в исходном CrFeNi-порошке для наплавки содержится 0,37 мас. % C, при наплавке исходного CrFeNi-покрытия без добавок образуется однофазная структура  $\gamma$ -твердого раствора. Выделения карбида хрома  $Cr_{23}C_6$  обнаружены только в покрытии с добавками. Из этого может следовать предположение о том, что часть карбидов вольфрама WC (возможно значительная) растворилась из-за высоких значений мгновенной мощности в процессе короткоимпульсной лазерной наплавки. А в процессе кристаллизации углерод образовал соединения с хромом, как более активным химическим элементом.

При растворении в результате лазерной наплавки частиц WC и WB атомы вольфрама переходят в  $\gamma$ -твердый раствор на основе системы легирования Cr–Fe–Ni, замещая в узлах кристаллической решетки отдельные атомы хрома, железа или никеля. Это приводит к микроскаженим решетки и соответствующему дополнительному упрочнению покрытия.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Показана принципиальная возможность получения относительно качественных (с наличием отдельных пор) покрытий на основе эквиатомного CrFeNi-сплава толщиной 600–700 мкм методом короткоимпульсной шликерной лазерной наплавки.

Методом ПЭМ установлено, что сформированное методом короткоимпульсной лазерной наплавки покрытие из исходного CrFeNi-сплава без упрочняющих добавок характеризуется однофазной структурой ( $\gamma$ -твердый раствор) с размером зерен 1–2 мкм. Добавление к CrFeNi-основе упрочняющих частиц в виде карбидов и боридов вольфрама (WC и WB) приводит к выделению в лазерном покрытии по границам зерен второй фазы –  $\text{Me}_{23}\text{C}_6$ . Результаты рентгеновского дифракционного фазового анализа подтверждают наличие в покрытии CrFeNi + 6 % WC + 3 % WB + 1 % Co фазы  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , полное растворение в процессе лазерной наплавки боридов WB и частичное растворение карбида WC. По приближительным (из-за наличия текстуры у  $\gamma$ -фазы) расчетам содержание выделившейся при кристаллизации фазы  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  составляет 12,7 мас. %. Параметр элементарной ячейки  $\gamma$ -фазы при добавлении упрочняющих частиц в покрытие на основе CrFeNi существенно не меняется. В обоих случаях он составляет (3,598–3,599) Å.

Полученные результаты микротвердости по методу восстановленного отпечатка свидетельствуют о том, что микротвердость в плоскости поперечного сечения образцов характеризуется относительной однородностью. Лишь в покрытии CrFeNi + 6 % WC + 3 % WB + 1 % Co наблюдаются отдельные участки с повышенным уровнем микротвердости. Полученные результаты свидетельствуют об упрочнении покрытий на CrFeNi-основе путем добавления карбидов и боридов вольфрама. Образец CrFeNi + 1,8 % WC + 0,9 % WB + 0,3 % Co обладает средней микротвердостью  $380 \pm 11$  HV 0,025, это на 12 % выше исходного значения. Средняя микротвердость образца CrFeNi + 6 % WC + 3 % WB + 1 % Co составляет  $430 \pm 12$  HV 0,025, что на 26 % превосходит средний уровень микротвердости исходного покрытия ( $340 \pm 6$  HV 0,025) системы легирования Cr–Fe–Ni без добавок карбидов и боридов вольфрама.

Установленное в результате добавок 6 % WC и 3 % WB упрочнение покрытия на основе эквиатомного сплава CrFeNi обусловлено наличием в структуре лазерного покрытия частиц карбидов хрома  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  и вольфрама WC, а также, по-видимому, возникновением микроискажений кристаллической решетки  $\gamma$ -твердого раствора на основе CrFeNi вследствие его легирования атомами вольфрама, высвободившимися при растворении боридов и карбидов вольфрама в процессе высокотемпературного короткоимпульсного лазерного нагрева.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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. P. 213–218. DOI: [10.1016/j.msea.2003.10.257](https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257).
2. Yeh Jien-Wei, Lin Su-Jien, Chin Tsung-Shune, Gan Jon-Yiew, Chen Swe-Kai, Shun Tao-Tsung, Tsau Chung-Huei, Chou Shou-Yi. Formation of simple crystal structures in Cu–Co–Ni–Cr–Al–Fe–Ti–V alloys with multiprincipal metallic elements // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2004. Vol. 35. P. 2533–2536. DOI: [10.1007/s11661-006-0234-4](https://doi.org/10.1007/s11661-006-0234-4).
3. Zhang Yong, Zuo Ting Ting, Tang Zhi, Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Zhao Ping. Microstructures and properties of high-entropy alloys // *Progress in Materials Science*. 2014. Vol. 61. P. 1–93. DOI: [10.1016/j.pmatsci.2013.10.001](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001).
4. Butler T.M., Weaver M.L. Influence of annealing on the microstructures and oxidation behaviors of  $\text{Al}_8(\text{CoCrFeNi})_{92}$ ,  $\text{Al}_{15}(\text{CoCrFeNi})_{85}$ , and  $\text{Al}_{30}(\text{CoCrFeNi})_{70}$  high-entropy alloys // *Metals*. 2016. Vol. 6. № 9. Article number 222. DOI: [10.3390/met6090222](https://doi.org/10.3390/met6090222).
5. Daoud H.M., Manzoni A.M., Völkl R., Wanderka N., Glatzel U. Oxidation behavior of  $\text{Al}_8\text{Co}_{17}\text{Cr}_{17}\text{Cu}_8\text{Fe}_{17}\text{Ni}_{33}$ ,  $\text{Al}_{23}\text{Co}_{15}\text{Cr}_{23}\text{Cu}_8\text{Fe}_{15}\text{Ni}_{15}$ , and  $\text{Al}_{17}\text{Co}_{17}\text{Cr}_{17}\text{Cu}_{17}\text{Fe}_{17}\text{Ni}_{17}$  compositionally complex alloys (high-entropy alloys) at elevated temperatures in air // *Advanced Engineering Materials*. 2015. Vol. 17. № 8. P. 1134–1141. DOI: [10.1002/adem.201500179](https://doi.org/10.1002/adem.201500179).
6. Gludovatz B., Hohenwarter A., Thurston K.V.S., Bei Hongbin, Wu Zhenggang, George E.P., Ritchie R.O. Exceptional damage-tolerance of a medium-entropy alloy CrCoNi at cryogenic temperatures // *Nature Communications*. 2016. Vol. 7. Article number 10602. DOI: [10.1038/ncomms10602](https://doi.org/10.1038/ncomms10602).
7. Arif Z.U., Khalid M.Y., Rashid A.A., Rehman E.U., Atif M. Laser deposition of high-entropy alloys: A comprehensive review // *Optics & Laser Technology*. 2022. Vol. 145. Article number 107447. DOI: [10.1016/j.optlastec.2021.107447](https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2021.107447).
8. Xiang Kang, Chai Linjiang, Wang Yueyuan, Wang Hao, Guo Ning, Ma Yanlong, Murty K.L. Microstructural characteristics and hardness of CoNiTi medium-entropy alloy coating on pure Ti substrate prepared by pulsed laser cladding // *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 849. Article number 156704. DOI: [10.1016/j.jallcom.2020.156704](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156704).
9. Geng Yanfei, Konovalov S.V., Chen Xizhang. Research status and application of the high-entropy and traditional alloys fabricated via the laser cladding // *Progress in Physics of Metals*. 2020. Vol. 21. № 1. P. 26–45. DOI: [10.15407/ufm.21.01.026](https://doi.org/10.15407/ufm.21.01.026).
10. Juan Yongfei, Zhang Jiao, Dai Yongbing, Dong Qing, Han Yanfeng. Designing rules of laser-clad high-entropy alloy coatings with simple solid solution phases // *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. 2020. Vol. 33. P. 1064–1076. DOI: [10.1007/s40195-020-01040-0](https://doi.org/10.1007/s40195-020-01040-0).
11. Chen Zhao, Wen Xiaoli, Wang Weili, Lin Xin, Yang Haiou, Jiang Ze, Chen Lianyang, Wu Haibin, Li Wenhui, Li Nan. Engineering fine grains, dislocations and precipitates for enhancing the strength of TiB<sub>2</sub>-modified CoCrFeMnNi high-entropy alloy using Laser Powder Bed Fusion // *Journal of Materials Research and Technology*. 2023. Vol. 26. P. 1198–1213. DOI: [10.1016/j.jmrt.2023.07.244](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.07.244).
12. He Junyang, Makineni S.K., Lu Wenjun, Shang Yuan-yuan, Lu Zhaoping, Li Zhiming, Gault B. On the formation of hierarchical microstructure in a Mo-doped NiCoCr medium-entropy alloy with enhanced strength-

- ductility synergy // *Scripta Materialia*. 2020. Vol. 175. P. 1–6. DOI: [10.1016/j.scriptamat.2019.08.036](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.08.036).
13. Ren Mengfei, Li Ruifen, Zhang Xiaoqiang, Gu Jiayang, Jiao Chen. Effect of WC particles preparation method on microstructure and properties of laser cladded Ni60-WC coatings // *Journal of Materials Research and Technology*. 2023. Vol. 22. P. 605–616. DOI: [10.1016/j.jmrt.2022.11.120](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.11.120).
  14. Cao Qizheng, Fan Li, Chen Haiyan, Hou Yue, Dong Lihua, Ni Zhiwei. Wear behavior of laser cladded WC-reinforced Ni-based coatings under low temperature // *Tribology International*. 2022. Vol. 176. Article number 107939. DOI: [10.1016/j.triboint.2022.107939](https://doi.org/10.1016/j.triboint.2022.107939).
  15. Sabzi M., Dezfuli S.M., Mirsaeedghazi S.M. The effect of pulse-reverse electroplating bath temperature on the wear/corrosion response of Ni-Co/tungsten carbide nanocomposite coating during layer deposition // *Ceramics International*. 2018. Vol. 44. № 16. P. 19492–19504. DOI: [10.1016/j.ceramint.2018.07.189](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.189).
  16. Dash T., Nayak B.B. Preparation of multi-phase composite of tungsten carbide, tungsten boride and carbon by arc plasma melting: characterization of melt-cast product // *Ceramics International*. 2016. Vol. 42. № 1-A. P. 445–459. DOI: [10.1016/j.ceramint.2015.08.129](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.129).
  17. Chen Hai-Hua, Bi Yan, Cheng Yan, Ji Guangfu, Peng Fang, Hu Yan-Fei. Structural and thermodynamic properties of WB at high pressure and high temperature // *Physica B: Condensed Matter*. 2012. Vol. 407. № 24. P. 4760–4764. DOI: [10.1016/j.physb.2012.08.016](https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.08.016).
  18. Liang Dingshan, Zhao Cancan, Zhu Weiwei, Wei Pengbo, Jiang Feilong, Ren Fuzeng. Significantly enhanced wear resistance of an ultrafine-grained CrFeNi medium-entropy alloy at elevated temperatures // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 2020. Vol. 51. P. 2834–2850. DOI: [10.1007/s11661-020-05755-8](https://doi.org/10.1007/s11661-020-05755-8).
  19. Zhang Hongbin, Chen Kang, Wang Zhongwei, Zhou Hai-ping, Gao Kuidong, Du Yichang, Su Yukuo. Microstructure and mechanical properties of novel Si-added CrFeNi medium-entropy alloy prepared via vacuum arc-melting // *Journal of Alloys and Compounds*. 2022. Vol. 904. Article number 164136. DOI: [10.1016/j.jallcom.2022.164136](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164136).
  20. Peng Shibo, Lu Zheng, Yu Li. Control of microstructure and hardness of ODS-CrFeNi MEAs by Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Zr addition // *Materials Characterization*. 2022. Vol. 186. Article number 111816. DOI: [10.1016/j.matchar.2022.111816](https://doi.org/10.1016/j.matchar.2022.111816).
  21. Makarov A.V., Soboleva N.N., Malygina I.Yu. Role of the strengthening phases in abrasive wear resistance of laser-clad NiCrBSi coatings // *Journal of Friction and Wear*. 2017. Vol. 38. № 4. P. 272–278. DOI: [10.3103/S1068366617040080](https://doi.org/10.3103/S1068366617040080).
- REFERENCES**
1. 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](https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257).
  2. Yeh Jien-Wei, Lin Su-Jien, Chin Tsung-Shune, Gan Jon-Yiew, Chen Swe-Kai, Shun Tao-Tsung, Tsau Chung-Huei, Chou Shou-Yi. Formation of simple crystal structures in Cu–Co–Ni–Cr–Al–Fe–Ti–V alloys with multiprincipal metallic elements. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2004, vol. 35, pp. 2533–2536. DOI: [10.1007/s11661-006-0234-4](https://doi.org/10.1007/s11661-006-0234-4).
  3. Zhang Yong, Zuo Ting Ting, Tang Zhi, Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Zhao Ping. 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](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001).
  4. Butler T.M., Weaver M.L. Influence of annealing on the microstructures and oxidation behaviors of Al<sub>8</sub>(CoCrFeNi)<sub>92</sub>, Al<sub>15</sub>(CoCrFeNi)<sub>85</sub>, and Al<sub>30</sub>(CoCrFeNi)<sub>70</sub> high-entropy alloys. *Metals*, 2016, vol. 6, no. 9, article number 222. DOI: [10.3390/met6090222](https://doi.org/10.3390/met6090222).
  5. Daoud H.M., Manzoni A.M., Völkl R., Wanderka N., Glatzel U. Oxidation behavior of Al<sub>8</sub>Co<sub>17</sub>Cr<sub>17</sub>Cu<sub>8</sub>Fe<sub>17</sub>Ni<sub>33</sub>, Al<sub>23</sub>Co<sub>15</sub>Cr<sub>23</sub>Cu<sub>8</sub>Fe<sub>15</sub>Ni<sub>15</sub>, and Al<sub>17</sub>Co<sub>17</sub>Cr<sub>17</sub>Cu<sub>17</sub>Fe<sub>17</sub>Ni<sub>17</sub> compositionally complex alloys (high-entropy alloys) at elevated temperatures in air. *Advanced Engineering Materials*, 2015, vol. 17, no. 8, pp. 1134–1141. DOI: [10.1002/adem.201500179](https://doi.org/10.1002/adem.201500179).
  6. Gludovatz B., Hohenwarter A., Thurston K.V.S., Bei Hongbin, Wu Zhenggang, George E.P., Ritchie R.O. Exceptional damage-tolerance of a medium-entropy alloy CrCoNi at cryogenic temperatures. *Nature Communications*, 2016, vol. 7, article number 10602. DOI: [10.1038/ncomms10602](https://doi.org/10.1038/ncomms10602).
  7. Arif Z.U., Khalid M.Y., Rashid A.A., Rehman E.U., Atif M. Laser deposition of high-entropy alloys: A comprehensive review. *Optics & Laser Technology*, 2022, vol. 145, article number 107447. DOI: [10.1016/j.optlastec.2021.107447](https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2021.107447).
  8. Xiang Kang, Chai Linjiang, Wang Yueyuan, Wang Hao, Guo Ning, Ma Yanlong, Murty K.L. Microstructural characteristics and hardness of CoNiTi medium-entropy alloy coating on pure Ti substrate prepared by pulsed laser cladding. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, vol. 849, article number 156704. DOI: [10.1016/j.jallcom.2020.156704](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156704).
  9. Geng Yanfei, Konovalov S.V., Chen Xizhang. Research status and application of the high-entropy and traditional alloys fabricated via the laser cladding. *Progress in Physics of Metals*, 2020, vol. 21, no. 1, pp. 26–45. DOI: [10.15407/ufm.21.01.026](https://doi.org/10.15407/ufm.21.01.026).
  10. Juan Yongfei, Zhang Jiao, Dai Yongbing, Dong Qing, Han Yanfeng. Designing rules of laser-clad high-entropy alloy coatings with simple solid solution phases. *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*, 2020, vol. 33, pp. 1064–1076. DOI: [10.1007/s40195-020-01040-0](https://doi.org/10.1007/s40195-020-01040-0).
  11. Chen Zhao, Wen Xiaoli, Wang Weili, Lin Xin, Yang Haiou, Jiang Ze, Chen Lianyang, Wu Haibin, Li Wenhui, Li Nan. Engineering fine grains, dislocations and precipitates for enhancing the strength of TiB<sub>2</sub>-modified CoCrFeMnNi high-entropy alloy using Laser Powder Bed Fusion. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, vol. 26, pp. 1198–1213. DOI: [10.1016/j.jmrt.2023.07.244](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.07.244).
  12. He Junyang, Makineni S.K., Lu Wenjun, Shang Yuanyuan, Lu Zhaoping, Li Zhiming, Gault B. On the formation of hierarchical microstructure in a Mo-doped NiCoCr medium-entropy alloy with enhanced strength-ductility synergy. *Scripta Materialia*, 2020, vol. 175, pp. 1–6. DOI: [10.1016/j.scriptamat.2019.08.036](https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.08.036).

13. Ren Mengfei, Li Ruifen, Zhang Xiaoqiang, Gu Jiayang, Jiao Chen. Effect of WC particles preparation method on microstructure and properties of laser cladded Ni60-WC coatings. *Journal of Materials Research and Technology*, 2023, vol. 22, pp. 605–616. DOI: [10.1016/j.jmrt.2022.11.120](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.11.120).
14. Cao Qizheng, Fan Li, Chen Haiyan, Hou Yue, Dong Lihua, Ni Zhiwei. Wear behavior of laser cladded WC-reinforced Ni-based coatings under low temperature. *Tribology International*, 2022, vol. 176, article number 107939. DOI: [10.1016/j.triboint.2022.107939](https://doi.org/10.1016/j.triboint.2022.107939).
15. Sabzi M., Dezfuli S.M., Mirsaedghazi S.M. The effect of pulse-reverse electroplating bath temperature on the wear/corrosion response of Ni-Co/tungsten carbide nanocomposite coating during layer deposition. *Ceramics International*, 2018, vol. 44, no. 16, pp. 19492–19504. DOI: [10.1016/j.ceramint.2018.07.189](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.189).
16. Dash T., Nayak B.B. Preparation of multi-phase composite of tungsten carbide, tungsten boride and carbon by arc plasma melting: characterization of melt-cast product. *Ceramics International*, 2016, vol. 42, no. 1-A, pp. 445–459. DOI: [10.1016/j.ceramint.2015.08.129](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.129).
17. Chen Hai-Hua, Bi Yan, Cheng Yan, Ji Guangfu, Peng Fang, Hu Yan-Fei. Structural and thermodynamic properties of WB at high pressure and high temperature. *Physica B: Condensed Matter*, 2012, vol. 407, no. 24, pp. 4760–4764. DOI: [10.1016/j.physb.2012.08.016](https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.08.016).
18. Liang Dingshan, Zhao Cancan, Zhu Weiwei, Wei Pengbo, Jiang Feilong, Ren Fuzeng. Significantly enhanced wear resistance of an ultrafine-grained CrFeNi medium-entropy alloy at elevated temperatures. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2020, vol. 51, pp. 2834–2850. DOI: [10.1007/s11661-020-05755-8](https://doi.org/10.1007/s11661-020-05755-8).
19. Zhang Hongbin, Chen Kang, Wang Zhongwei, Zhou Haiping, Gao Kuidong, Du Yichang, Su Yukuo. Microstructure and mechanical properties of novel Si-added CrFeNi medium-entropy alloy prepared via vacuum arc-melting. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, vol. 904, article number 164136. DOI: [10.1016/j.jallcom.2022.164136](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.164136).
20. Peng Shibo, Lu Zheng, Yu Li. Control of microstructure and hardness of ODS-CrFeNi MEAs by Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Zr addition. *Materials Characterization*, 2022, vol. 186, article number 111816. DOI: [10.1016/j.matchar.2022.111816](https://doi.org/10.1016/j.matchar.2022.111816).
21. Makarov A.V., Soboleva N.N., Malygina I.Yu. Role of the strengthening phases in abrasive wear resistance of laser-clad NiCrBSi coatings. *Journal of Friction and Wear*, 2017, vol. 38, no. 4, pp. 272–278. DOI: [10.3103/S1068366617040080](https://doi.org/10.3103/S1068366617040080).

## The influence of tungsten carbide and boride additives on the structure and microhardness of CrFeNi equiatomic coating formed by short-pulse laser cladding

© 2024

*Aleksandr K. Stepchenkov*\*<sup>1,4</sup>, junior researcher

*Aleksey V. Makarov*<sup>1,5</sup>, Doctor of Sciences (Engineering), Corresponding member of RAS, Head of Department of Materials Science, Head of Laboratory of Mechanical Properties

*Elena G. Volkova*<sup>1,6</sup>, PhD (Physics and Mathematics), senior researcher

*Svetlana Kh. Estemirova*<sup>2,7</sup>, PhD (Chemistry), senior researcher

*Evgeny V. Kharanzhevskiy*<sup>3,8</sup>, Doctor of Sciences (Engineering), Professor, Head of Laboratory of Physics and Chemistry of Materials

<sup>1</sup>*M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of RAS, Yekaterinburg (Russia)*

<sup>2</sup>*Institute of Metallurgy of the Ural Branch of RAS, Yekaterinburg (Russia)*

<sup>3</sup>*Udmurt State University, Izhevsk (Russia)*

\*E-mail: [stepchenkov@imp.uran.ru](mailto:stepchenkov@imp.uran.ru),  
[alexander.stepchenkov@gmail.com](mailto:alexander.stepchenkov@gmail.com)

<sup>4</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9431-0170>

<sup>5</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2228-0643>

<sup>6</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4958-3027>

<sup>7</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7039-1420>

<sup>8</sup>ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1525-2169>

Received 27.06.2023

Accepted 30.01.2024

**Abstract:** A coating based on a single-phase medium-entropy CrFeNi alloy with a face centered cubic (fcc) structure has good ductility, relatively high anti-corrosion properties, low cost, but insufficient strength for its widespread use. It is assumed that adding strengthening particles in the form of tungsten carbides and borides to the CrFeNi equiatomic coating will lead to an increase in its mechanical properties. This work studies the influence of tungsten carbide and boride additives on the structure and microhardness of a CrFeNi equiatomic coating. The coatings were formed by layer-by-layer short-pulse laser cladding with preplaced powder on a multifunctional laser installation equipped with a solid-state laser with a lamp pump based on an Nd:YAG crystal. The change in phase composition when adding strengthening particles was detected using X-ray diffraction analysis and transmission electron microscopy (TEM). Both methods confirmed the precipitation of Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> chromium carbide in the deposited coatings. TEM photographs indicate that the precipitated phase is distributed along the grain boundaries of the  $\gamma$ -solid solution. The study found that the addition of 6 wt. % WC and 3 wt. % WB increases the level of microhardness of the CrFeNi coating by 26 % (from 340±6 to 430±12 HV 0.025). This occurs due to the presence of

Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, WC particles in the structure and possible microdistortions of the crystal lattice of the  $\gamma$ -phase as a result of doping with tungsten atoms released during the dissolution of tungsten borides and carbides in the process of high-temperature short-pulse laser heating.

**Keywords:** CrFeNi coating; medium-entropy alloys; tungsten carbides/borides; short-pulse laser cladding; equiatomic coatings; microhardness.

**Acknowledgments:** The work was carried out within the state assignment to M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IMP UB RAS) on the topic “Structure” No. 122021000033-2. The research was carried out using the equipment of the Electron Microscopy and Mechanical Testing Departments of the Collaborative Access Center “Testing Center of Nanotechnology and Advanced Materials” of IMP UB RAS.

A.K. Stepchenkov thanks M.N. Mikheev Institute of Metal Physics for the support of the work under the state assignment to IMP UB RAS on the topic “Structure” No. 122021000033-2, which was carried out within the framework of the IMP UB RAS youth project No. 22-13/mol.

The paper was written on the reports of the participants of the XI International School of Physical Materials Science (SPM-2023), Togliatti, September 11–15, 2023.

**For citation:** Stepchenkov A.K., Makarov A.V., Volkova E.G., Estemirova S.Kh., Kharanzhevskiy E.V. The influence of tungsten carbide and boride additives on the structure and microhardness of CrFeNi equiatomic coating formed by short-pulse laser cladding. *Frontier Materials & Technologies*, 2024, no. 1, pp. 83–94. DOI: 10.18323/2782-4039-2024-1-67-8.