

УДК: 620.193

**КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА
AlNiCoCuZr ЭКВИАТОМНОГО СОСТАВА В РАСТВОРЕ NaCl**© 2024 г. Э. А. Карфидов^а, Е. В. Никитина^{а, б}, Б. А. Русанов^{с, *}^а Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия^б Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия^с Уральский государственный педагогический университет, Екатеринбург, Россия

* e-mail: rusanov@uspu.ru

Поступила в редакцию 20.07.2023 г.

После доработки 16.08.2023 г.

Принята к публикации 02.09.2023 г.

Эксплуатационные характеристики высокоэнтروпийных сплавов, в частности их коррозионные свойства, являются предметом активного изучения многих научных групп. Интерес к высокоэнтропийным сплавам обусловлен их относительной простотой получения (чаще всего — электродуговой плавкой с невысокими скоростями охлаждения), коррозионной стойкостью и высокими значениями механических свойств (твердости, прочности). Особое место среди высокоэнтропийных сплавов занимают составы, полученные на основе алюминия и переходных металлов (никеля, железа, кобальта) благодаря их эксплуатационным характеристикам, соизмеримым с некоторыми объемно-аморфными составами. Для более широкого промышленного применения таких сплавов требуется информация об особенностях коррозионных процессов в них. В нашей работе исследовано коррозионное поведение сплава $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Zr}_{20}$ в водном растворе 5 мас. % NaCl в результате выдержки в течение 1 500 ч при температуре 25°C. Установлено, что сплав подвержен минимальной коррозии, обусловленной растворением никеля и кобальта, со скоростью коррозии 2.98 ± 0.1 мг/м²ч. Посредством электрохимических измерений установлено, что значение потенциала коррозии составляет –0.19 В относительно хлорсеребряного электрода сравнения, а поляризация в анодную область приводит к селективному растворению никеля и кобальта.

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав, алюминий, переходный металл, коррозия

DOI: 10.31857/S0235010624010083

ВВЕДЕНИЕ

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) активно изучают благодаря их эксплуатационным характеристикам — механическим и коррозионным [1–3]. Сегодня активно ведутся работы по созданию и изучению новых составов ВЭС, которые могут использоваться в различных отраслях промышленности [4–6].

Для получения большинства новых составов используют правила образования твердых растворов, сформулированные У. Юмом-Розери [7]. Как показано в обзоре [8], именно формирование твердых растворов (на основе одной или нескольких фаз) обеспечивает высокие значения механических и коррозионных характеристик.

В работах [9–11] показано, что ГЦК- и ОЦК-твердые растворы в сплавах AlCrFeCoNi, CoCrFeMnNi и AlCoCuFeMn обуславливают их высокую химическую и структурную устойчивость в растворах NaCl, что делает эти материалы пригодными к использованию в различных условиях эксплуатации.

В работе [12] установлено, что ВЭС AlCoCrFeNi показывают высокую стойкость сплавов к локальной коррозии, о чем свидетельствуют низкие значения плотности тока коррозии и высокие потенциалы питтинговой коррозии.

Авторы труда [13] приводят данные о влиянии малых добавок кремния на результаты электрохимических измерений сплава AlCoCrFeNi. Установлено, что наилучшей коррозионной стойкостью обладает ВЭС $\text{Al}_{0.2}\text{CoCrFe}_{1.5}\text{NiSi}_{0.1}$ ($E_{\text{корр}} = -215$ мВ Ag/AgCl, $I_{\text{корр}} = 256$ нА/см²) благодаря включению кремния в ГЦК-твердый раствор [13].

В работе [14] показано, что сплав AlCrFeNi₃Cu_{0.4} имеет высокие значения коррозионной стойкости за счет повышенной пассивации и снижения объемной доли фазы В2.

Одной из основных задач современного материаловедения является оптимизация процессов получения ВЭС на основе широко используемых элементов: алюминия, никеля, кобальта, меди и других переходных металлов (ПМ). В недавних работах [15, 16] показана возможность образования одно- и двухфазных твердых растворов в сплавах, содержащих переходные металлы и алюминий. В нашей статье изучено коррозионно-электрохимическое поведение ВЭС AlNiCoCuZr эквиатомного состава в растворе хлорида натрия. Обоснование использования алюминия и ряда переходных металлов для синтеза заявленного ВЭС обсуждалось в работе [16].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве объекта исследования служил сплав $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Zr}_{20}$. Данный сплав был получен методом электродуговой плавки исходных компонентов в атмосфере аргона. Переплав осуществлялся пять раз для равномерного распределения компонентов. Первоначально полученная лигатура разрезалась на сегменты толщиной 1.5 мм с помощью отрезного станка Struers Accutom-10. После чего образцы исследуемого сплава шлифовали и полировали абразивной бумагой различной зернистости, промывали в спирто-ацетоновом растворе и дистиллированной воде.

Коррозионные испытания проводились в растворе 5 мас. % NaCl. Для его приготовления использовали дистиллированную воду и хлорид натрия марки “х.ч.”. Время коррозионной выдержки составило 1 500 ч. Количество параллельных измерений — три.

Для определения скорости коррозии по данным гравиметрического анализа определялась масса исследуемых образцов сплава $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Zr}_{20}$ до и после коррозионных испытаний посредством многократного взвешивания на аналитических весах AND GR-202 с точностью до пятого знака после запятой. Измерение размеров образцов осуществляли с помощью цифрового штангенциркуля.

Элементный анализ растворов после коррозионной выдержки выполняли с использованием оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой OPTIMA 4300 DV в центре коллективного пользования ИВТЭ УрО РАН «Состав вещества».

Изменение морфологии поверхности исследуемых образцов сплава $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Zr}_{20}$ фиксировали с помощью микрорентгеноспектрального анализа (МРСА). Его проводили на сканирующем электронном микроскопе TESCAN Mira3 LMU, оснащенный системой энерго-дисперсионного анализа характеристического рентгеновского излучения x-Act 6 фирмы Oxford Instruments.

Состав твердых фаз определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью многофункционального рентгеновского дифрактометра Rigaku D/MAX-2200VL/РС.

Электрохимические испытания осуществляли с использованием потенциостата-гальваностата AUTOLAB PGSTAT 302N с программным комплексом Nova 2. Электрохимическая диагностика велась с использованием методов потенциала разомкнутой цепи и циклической вольтамперометрии (ЦВА). В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод сравнения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Внешний вид образцов сплава $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Zr}_{20}$ представлен на рис. 1. Значительных визуальных изменений после коррозионных испытаний не зафиксировано.

Скорости коррозии, рассчитанные по результатам гравиметрического анализа, приведены в табл. 1.

Таким образом, можно заключить, что по ГОСТу 13819–69 [17] сплав $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Zr}_{20}$ можно отнести к весьма стойким (2 балла, скорость коррозии в пределах от 0.001 до 0.005 мм/год).

Кроме того, морфология поверхности практически не претерпевает изменений в результате коррозионной выдержки. Результаты МРСА шлифов поперечного сечения образцов сплава $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Zr}_{20}$ до и после выдержки представлены на рис. 2, 3. Состав в отдельных точках представлен в табл. 2.

По результатам МРСА также отмечено, что сплав не является гомогенным. Однако типичного вида коррозии для гетерогенных расплавов — межкристаллитного не наблюдалось. Для идентификации фаз, содержащихся в сплаве, выполнен рентгенофазовый

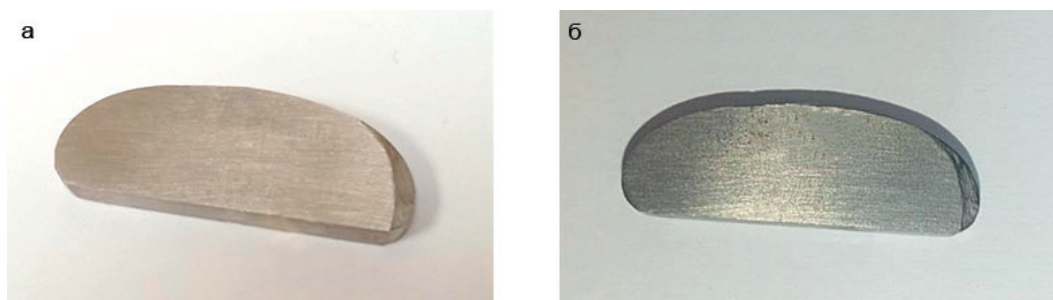


Рис. 1. Внешний вид образцов сплава $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Zr}_{20}$: *a* — исходный образец, *б* — образец после коррозионных испытаний.

Таблица 1. Скорость коррозии образцов сплава $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Zr}_{20}$, выдержанных в растворе 5 мас. % NaCl в течение 1 500 ч, по данным гравиметрического анализа

Номер образца	Скорость коррозии		Средняя скорость коррозии	
	мг/м ² ·ч	мм/год	мг/м ² ·ч	мм/год
1	2.89	0.0036	2.98 ± 0.01	0.0037 ± 0.0009
2	3.12	0.0039		
3	2.91	0.0036		

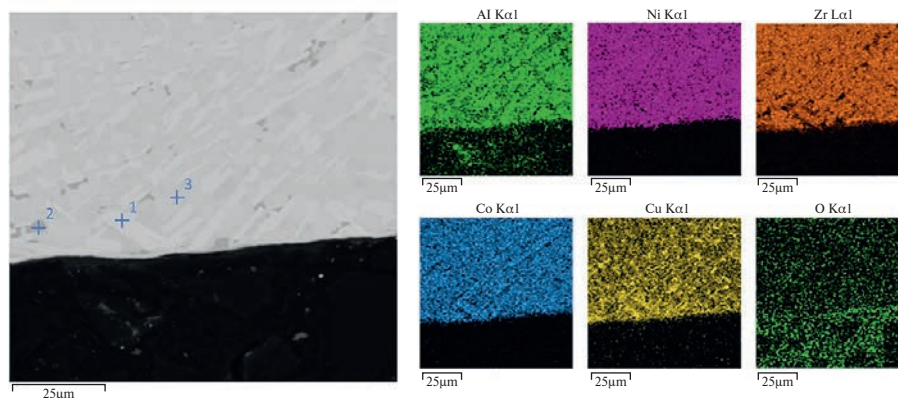


Рис. 2. Морфология поверхности исходных образцов сплава $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Zr}_{20}$.

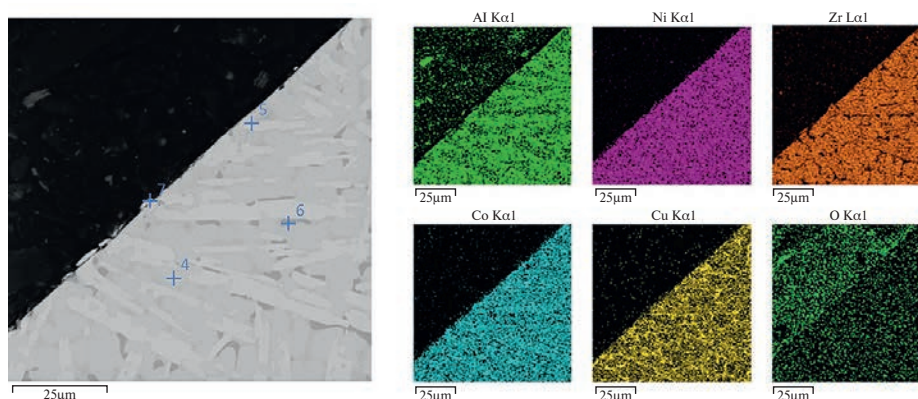


Рис. 3. Морфология поверхности образцов сплава $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Zr}_{20}$ после коррозионных испытаний.

Таблица 2. Содержание компонентов в точке спектра

Номер спектра	O, ат. %	Al, ат. %	Co, ат. %	Ni, ат. %	Cu, ат. %	Zr, ат. %
1	0.42	9.49	22.61	19.74	19.80	27.94
2	0.78	20.66	17.76	29.46	24.56	6.78
3	0.70	13.02	19.48	20.6	15.30	30.90
4	2.83	24.16	19.10	20.57	8.24	25.10
5	2.44	12.49	26.59	19.61	15.88	22.99
6	0.00	41.31	15.09	26.07	15.25	2.28
7	5.52	12.57	25.50	19.92	14.96	21.53

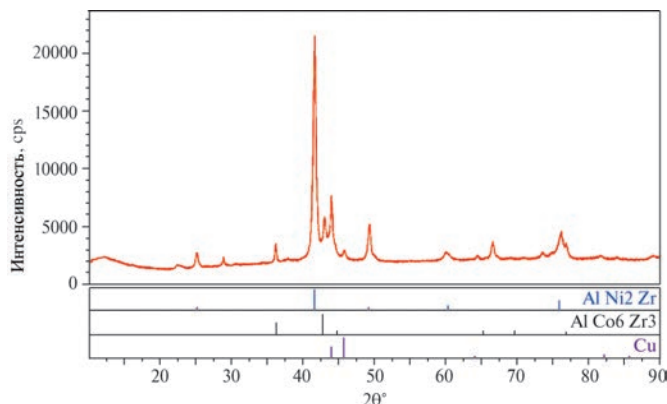


Рис. 4. Результаты рентгенофазового анализа, выполненного с поверхности шлифов поперечного сечения образцов сплава $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Zr}_{20}$ до коррозионных испытаний.

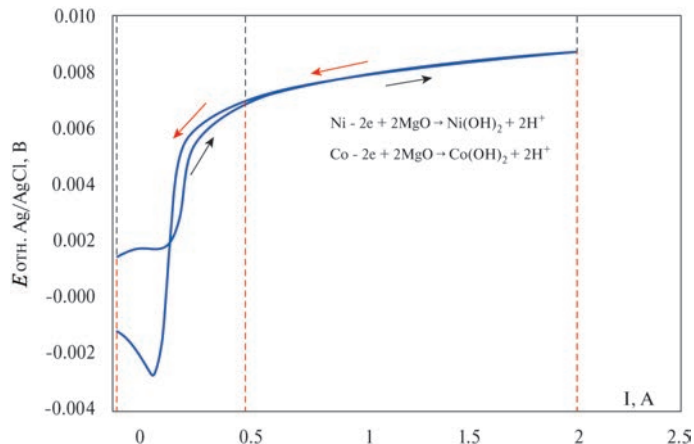


Рис. 5. Циклическая вольтамперометрия сплава $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Zr}_{20}$ в водном растворе 5 мас. % NaCl.

анализ (рис. 4). Установлено, что в качестве отдельных фаз преимущественно присутствует соединение AlNi_2Zr (типа фазы Гейслера), γ -фаза Cu_9Al_4 , а также медь.

По данным элементного анализа растворов, в которых экспонировались образцы ВЭС (табл. 3), было установлено, что преимущественно в раствор в ходе протекания коррозионного процесса из сплава $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Zr}_{20}$ переходят никель и кобальт, концентрация которых в растворе превосходит на два порядка концентрацию других компонентов, каковая минимальна как для электроположительной меди, так и для электроотрицательных алюминия и циркония.

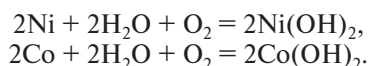
Для уточнения характера коррозионного процесса и конкретизации ее механизма были проведены электрохимические измерения методом снятия циклических вольтамперных зависимостей. Скорость развертки составляла 10 мВ/с. Результаты данных электрохимических измерений представлены на рис. 5.

Хотя, с точки зрения термодинамики, алюминий и в меньшей степени цирконий являются наиболее электро-отрицательными компонентами стали, формируемые ими

Таблица 3. Селективность перехода в электролит компонентов сплава $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Zr}_{20}$ в результате коррозионной выдержки в растворе 5 мас. % NaCl в течение 1 500 ч

Элемент	Доля растворенного компонента в растворе, %
Co	56.38
Ni	42.82
Cu	0.34
Zr	0.28
Al	0.18

слои являются практически не растворимыми в исследуемых условиях. В свою очередь никель и кобальт окисляются по следующим уравнениям реакции:



Гидроксиды никеля и кобальта обладают значительно большей растворимостью (ПР $2 \cdot 10^{-15}$ и $1.6 \cdot 10^{-15}$ соответственно), чем гидроксид алюминия (ПР $1 \cdot 10^{-32}$), в результате чего и происходит незначительная деградация исследуемого сплава $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Zr}_{20}$ [18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовано коррозионное поведение сплава $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Zr}_{20}$ в водном растворе 5 мас.% NaCl в течение 1 500 ч. Установлено:

- 1) сплав обладает высокой коррозионной стойкостью. Скорость коррозии составила 2.98 ± 0.01 мг/м²ч (0.0037 ± 0.0009 мм/год);
- 2) деградация сплава проходит в результате формирования гидроксидов никеля и кобальта, чья растворимость выше, чем у гидроксида алюминия;
- 3) потенциал коррозии составляет –0.19 В относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Поляризация в анодную область приводит к растворению кобальта и никеля.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23–22–00029.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu M., Diao G., Yuan J.F. et al. // Wear. 2023. **523**. P. 204765.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2023.204765>
2. Gorsse S., Nguyen M.H., Senkov O.N., Miracle D.B. // Data in Brief. 2018. **21**. P. 2664–2678.
<https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.11.111>
3. Sheng L., Zhengwei X., Yafeng L., Yun L., Dongsheng J., Ping W. // High Temp. Mater. and Proc. 2022. **41**. № 1. P. 417–423.
<https://doi.org/10.1515/htmp-2022-0048>
4. Beyramali Kivy M., Asle Zaeem M., Lekakh S. // Mater. and Design. 2017. **127**. P. 224–232.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.04.086>
5. Guo S., Hu Q., Ng C., Liu C.T. // Internet. 2013. **41**. P. 96–103.
<https://doi.org/10.1016/j.internet.2013.05.002>
6. Kulkarni R., Murty B.S., Srinivas V. // J. of Alloy. and Comp. 2018. **746**. P. 194–199.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.275>

7. Guo S., Liu C. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase // *Progr. in Nat. Sci.: Mater. Inter.* 2011. **21**. № 6. P. 433–446.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0071\(12\)60080-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0071(12)60080-X)
8. George E.P., Raabe D., Ritchie R.O. High-entropy alloys // *Nat. Rev. Mater.* 2019. **4**. P. 515–534.
<https://doi.org/10.1038/s41578-019-0121-4>
9. Yan Y., Fang L., Tan Y. et al. // *J. of Mater. Research and Tech.* 2023. **24**. P. 5250–5259.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.04.116>
10. Zan C., Chen J., Zhang H., Yuan J. // *Inter. J. of Electrochem. Sci.* 2023. **18**. № 1. P. 100192.
<https://doi.org/10.1016/j.ijeos.2023.100192>
11. Yang J., Zeng Y., Zhu M. et al. // *J. of Electrochem. Sci.* 2023. **18**. № 5. P. 100132.
<https://doi.org/10.1016/j.ijeos.2023.100132>
12. Zemanate A.M., Jorge Jr. A.M. // *Electrochim. Acta.* 2023. **441**. P. 141844.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.141844>
13. Yang H., Liu X., Li A. et al. // *J. of Alloy. and Comp.* 2023. **964**. 171226.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171226>
14. Wang J., Jiang H., Chang X. et al. // *Corr. Sci.* 2023. **221**. P. 111313.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111313>
15. Shivam V., Basu J., Pandey V. et al. // *Adv. Powd. Tech.* 2018. **29**. № 9. P. 2221–2230.
<https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.06.006>
16. Rusanov B.A., Petrova S.A., Bykov V.A. et al. // *Intermet.* 2023. **161**. P. 107975.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2023.107975>
17. ГОСТ 13819–68. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Металлы и сплавы. Десятибалльная шкала коррозионной стойкости (с изменением N1). М.: Издательство стандартов, 1981.
18. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Наука, 1979.

CORROSION BEHAVIOR OF AlNiCoCuZr HIGH-ENTROPY EQUIATOMIC ALLOY IN NaCl SOLUTION

E.A. Karfidov¹, E.V. Nikitina^{1, 2}, B.A. Rusanov^{3, *}

¹ *Institute of High Temperature Electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg*

² *Ural Federal University, Yekaterinburg*

³ *Ural State Pedagogical University, Yekaterinburg*

The service characteristics of high-entropy alloys, in particular their corrosion properties, are the subject of active study by many scientific groups. Interest to high-entropy alloys is determined by their relative simplicity of production (most often by arc melting with low cooling rates), corrosion resistance and high values of mechanical properties (hardness, strength). A special place among high-entropy alloys is occupied by compositions based on aluminum and transition metals (nickel, iron, cobalt) due to their service characteristics comparable with some bulk-amorphous compositions. For wider industrial application of such alloys, information on the peculiarities of corrosion processes therein is required. Corrosion behavior of Al₂₀Ni₂₀Co₂₀Cu₂₀Zr₂₀ alloy in water solution of 5 wt % NaCl as a result of exposure for 1500 h at 25°C was investigated in present work. It was found that the alloy was subjected to minimal corrosion due to dissolution of nickel and cobalt, with a corrosion rate of 2.98±0.01 mg/m²h. By electrochemical measurements, the value of corrosion potential was found to be –0.19 V relative to the chlor-silver reference electrode, and polarization to the anodic region resulted in selective dissolution of nickel and cobalt.

Keywords: high-entropy alloy, aluminum, transition metal, corrosion

REFERENCES

1. Wu M., Diao G., Yuan J.F. et al. // *Wear*. 2023. **523**. P. 204765.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2023.204765>
2. Gorsse S., Nguyen M.H., Senkov O.N., Miracle D.B. // *Data in Brief*. 2018. **21**. P. 2664–2678.
<https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.11.111>
3. Sheng L., Zhengwei X., Yafeng L., Yun L., Dongsheng J., Ping W. // *High Temp. Mater. and Proc.* 2022. **41**. № 1. P. 417–423.
<https://doi.org/10.1515/htmp-2022-0048>
4. Beyramali Kivy M., Asle Zaeem M., Lekakh S. // *Mater. and Design*. 2017. **127**. P. 224–232.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.04.086>
5. Guo S., Hu Q., Ng C., Liu C.T. // *Intermet*. 2013. **41**. P. 96–103.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.05.002>
6. Kulkarni R., Murty B.S., Srinivas V. // *J. of Alloy. and Comp.* 2018. **746**. P. 194–199.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.275>
7. Guo S., Liu C. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase // *Progr. in Nat. Sci.: Mater. Inter.* 2011. **21**. № 6. P. 433–446.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0071\(12\)60080-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0071(12)60080-X)
8. George E.P., Raabe D., Ritchie R.O. High-entropy alloys // *Nat. Rev. Mater.* 2019. **4**. P. 515–534
<https://doi.org/10.1038/s41578-019-0121-4>
9. Yan Y., Fang L., Tan Y. et al. // *J. of Mater. Research and Tech.* 2023. **24**. P. 5250–5259.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.04.116>
10. Zan C., Chen J., Zhang H., Yuan J. // *Inter. J. of Electrochem. Sci.* 2023. **18**. № 1. P. 100192. <https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2023.100192>
11. Yang J., Zeng Y., Zhu M. et al. // *J. of Electrochem. Sci.* 2023. **18**. № 5. P. 100132.
<https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2023.100132>
12. Zemanate A.M., Jorge Jr. A.M. // *Electrochim. Acta*. 2023. **441**. P. 141844.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.141844>
13. Yang H., Liu X., Li A. et al. // *J. of Alloy. and Comp.* 2023. **964**. 171226.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171226>
14. Wang J., Jiang H., Chang X. et al. // *Corr. Sci.* 2023. **221**. P. 111313.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111313>
15. Shivam V., Basu J., Pandey V. et al. // *Adv. Powd. Tech.* 2018. **29**. № 9. P. 2221–2230.
<https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.06.006>
16. Rusanov B.A., Petrova S.A., Bykov V.A. et al. // *Intermet*. 2023. **161**. P. 107975.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2023.107975>
17. Edinaya Sistema zashity ot korrozii i stareniya. Metally i splavy. Desyatibal'naya shkala korrozionnoy stoykosty [Russian State Standard 13819–68 Unified system of protection against corrosion and aging. Metals and Alloys]. Moscow: Standards publisher, 1981. [In Russian].
18. Lyr'e Y.Y. Spravochnik po analiticheskoy himii [Handbook on analytical chemistry]. M.: Nauka, 1979. [In Russian].