

UDC 669.018

STRUCTURE AND CORROSION-ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF Fe-BASED CAST HIGH-ENTROPY ALLOYS

Volodymyr A. Polonsky, Valerii F. Bashev, Oleksandr I. Kushnerov

*Oles Honchar Dnipro National University, Dnipro, Ukraine**Received 12 July 2020; accepted 5 August 2020; available online 4 November 2020*

Abstract

The structure, electrochemical behavior, and corrosion resistance of samples of cast high-entropy alloys systems Fe – Cr – Cu – Ni – Mn – Si and Fe – Co – Cu – Ni – Mn – Si in a neutral solution of sodium chloride were studied. Selection of components of the studied alloys was carried out on the basis of the criteria adopted in the literature for the high-entropy alloys composition based on calculation of the entropy and enthalpy of mixing, valence electron concentrations as well as the difference between the atomic radii of the components. Using X-ray diffraction analysis, the phase composition and crystal lattice parameters of the investigated high-entropy alloys were determined. It was established that the $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ alloy is a solid solution with a face-centered cubic lattice, while the $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ alloy contains two solid solutions with a face-centered and solid solution with body-centered cubic lattices. The values of stationary potentials and areas of electrochemical stability of alloys, as well as the density of corrosion currents, are determined. It has been shown that samples of the $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ alloy behave inertly in corrosion tests.

Key words: high-entropy alloys; structure; phase composition; electrochemical properties; corrosion resistance; microstructure.

СТРУКТУРА ТА КОРОЗИЙНО-ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЛИТИХ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА

Володимир А. Полонський, Валерій Ф. Башев, Олександр І. Кушнерьов

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, Дніпро, Україна

Анотація

Досліджено структуру, електрохімічну поведінку та корозійну тривкість зразків литих високоентропійних сплавів систем Fe–Cr–Cu–Ni–Mn–Si та Fe–Co–Cu–Ni–Mn–Si у нейтральному розчині натрій хлориду. Підбір компонентів досліджених сплавів здійснювався, виходячи з прийнятих у літературі критеріїв компоновки та оцінки фазового складу високоентропійних сплавів, основаних на обчисленні ентропії та ентальпії змішування, концентрацій валентних електронів, а також різниці атомних радіусів компонентів. За допомогою рентгенофазового аналізу визначений фазовий склад та параметри кристалічних ґраток досліджених високоентропійних сплавів. Встановлено, що сплав $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ являє собою твердий розчин із гранецентрованою кубічною ґраткою, в той час як в структурі сплаву $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ присутні два тверді розчини із гранецентрованою і твердий розчин із об'ємноцентрованою кубічними ґратками. Визначені величини стаціонарних потенціалів та області електрохімічної стабільності сплавів, а також густини струмів корозії. Показано, що зразки сплаву $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ в корозійних випробуваннях поведуть себе інертно.

Ключові слова: високоентропійні сплави; структура; фазовий склад; електрохімічні властивості; корозійна тривкість; мікроструктура

*Corresponding author: e-mail: polva57@gmail.com

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082019

СТРУКТУРА И КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛИТЫХ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

Владимир А. Полонский, Валерий Ф. Башев, Александр И. Кушнерев

Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, Днепро, Украина

Аннотация

Исследованы структура, электрохимическое поведение и коррозионная стойкость образцов литых высокоэнтропийных сплавов систем Fe–Cr–Cu–Ni–Mn–Si и Fe–Co–Cu–Ni–Mn–Si в нейтральном растворе натрия хлорида. Подбор компонентов исследованных сплавов осуществлялся, исходя из принятых в литературе критериев компоновки и оценки фазового состава высокоэнтропийных сплавов, основанных на вычислении энтропии и энтальпии смешивания, концентраций валентных электронов а также разницы атомных радиусов компонентов. При помощи рентгенофазового анализа определен фазовый состав и параметры кристаллических решеток исследованных высокоэнтропийных сплавов. Установлено, что сплав Fe₅CoCuNiMnSi представляет собой твердый раствор с гранецентрированной кубической решеткой, в то время как в структуре сплава Fe₅CrCuNiMnSi присутствуют два твердых раствора с гранецентрированной и твердый раствор с объемноцентрированной кубическими решетками. Определены величины стационарных потенциалов и области электрохимической стабильности сплавов, а также плотности токов коррозии. Показано, что образцы сплава Fe₅CrCuNiMnSi в коррозионных испытаниях ведут себя инертно.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы; структура; фазовый состав; электрохимические свойства; коррозионная стойкость; микроструктура.

Вступ

Розвиток теорій і технологій в галузі створення нових матеріалів призвів до збільшення кількості елементів у складі багатоконпонентних сплавів. У останні десятиліття розроблено новий клас металевих сполук – так звані багатоконпонентні високоентропійні сплави (ВЕС) [1–3]. Такі сплави вміщують у собі не менше п'яти елементів у еквіатомних або достатньо близьких до еквіатомних концентраціях (зазвичай від 5 до 35 ат.%). Головна особливість ВЕС полягає у формуванні однофазних, термодинамічно стійких твердих розчинів заміщення з кубічною об'ємноцентрованою (ОЦК) або гранецентрованою (ГЦК) граткою. Стабілізація твердого розчину при кристалізації забезпечується високою ентропією змішування компонентів у розплаві. Максимальне значення ентропії змішування, вочевидь, досягається при еквімолярних співвідношеннях елементів.

Дослідження ВЕС показали, що для них є можливим формування нанорозмірних структур і навіть аморфних фаз [1–4]. Це відбувається завдяки значним викривленням ґратки, які зумовлені різницею в атомних радіусах елементів заміщення. При цьому також зменшується швидкість дифузійних процесів, що знижує швидкість зростання кристалітів, що в свою чергу призводить до отримання дрібнокристалічної структури.

У останні роки, окрім традиційних еквіатомних ВЕС, інтенсивно досліджуються багатоконпонентні сплави, концентрації

елементів у яких сильно відрізняються між собою (так звані нееквіатомні ВЕС) [5; 6]. Такі нееквіатомні сплави значно розширюють можливості для поліпшення характеристик ВЕС, оскільки можуть складатися з декількох фаз із принципово різними властивостями, наприклад, пластичної ГЦК-фази та твердої й крихкої інтерметалічної фази. Речовини, що поєднують у собі властивості кількох різних типів матеріалів, становлять значний науковий інтерес [7; 8]. Яскравим прикладом нееквіатомного ВЕС може слугувати так звана високоентропійна сталь або високоентропійний сплав, головною складовою якого є залізо [6].

Властивості ВЕС визначаються їх елементним складом і структурою. Завдяки стійкості до іонізуючих випромінювань, високій твердості та зносостійкості і, одночасно, достатній пластичності, вони можуть бути перспективними матеріалами для багатьох галузей техніки [9–13]. Особливо цінними є ВЕС, які поєднують поліпшені механічні характеристики із корозійною тривкістю [14–16].

Метою роботи стало дослідження електрохімічної та корозійної поведінки зразків нееквіатомних високоентропійних сплавів (високоентропійних сталей) систем Fe–Cr–Cu–Ni–Mn–Si та Fe–Co–Cu–Ni–Mn–Si у нейтральному розчині натрій хлориду.

Матеріали і методи експерименту

Об'єктом дослідження були високоентропійні сплави на основі заліза, які містили: 50 ат.% Fe, 10 ат.% Cr, 10 ат.% Cu, 10

ат.% Ni, 10 ат.% Mn, 10 ат.% Si (Fe₅CrCuNiMnSi) та 50 ат.% Fe, 10 ат.% Co, 10 ат.% Cu, 10 ат.% Ni, 10 ат.% Mn, 10 ат.% Si (Fe₅CoCuNiMnSi).

Підбір компонентів досліджених ВЕС здійснювався на основі параметрів, які визначені в літературі як основні характеристики ВЕС [1; 2; 17; 18]. До таких величин відносять: ентропію змішування компонентів ΔS_{mix} , ентальпію змішування ΔH_{mix} , термодинамічний параметр Ω , топологічний параметр δ , що характеризує різницю у атомних радіусах компонентів сплаву та концентрацію валентних (s+d) електронів у розрахунку на один атом (valence electron concentration, VEC).

Ентропія змішування компонентів ΔS_{mix} визначається за рівнянням:

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

де c_i – атомна частка елемента із номером i ; R – універсальна газова стала.

Ентальпія змішування ΔH_{mix} визначається рівнянням

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i,j=1,i \neq j}^n \omega_{ij} c_i c_j, \quad (2)$$

де $\omega_{ij} = 4\Delta H_{mix}^{AB}$. ΔH_{mix}^{AB} – ентальпія змішування для бінарного сплаву елементів А та В у рідкому стані.

Параметр Ω визначений як

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|}, \quad (3)$$

де T_m – середня температура плавлення сплаву з n компонентів:

$$T_m = \sum_{i=1}^n c_i (T_m)_i, \quad (4)$$

Компоненти сплаву також не повинні сильно відрізнятися один від одного за атомними радіусами, що можна охарактеризувати наступним параметром:

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2}, \quad (5)$$

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i, \quad (6)$$

де r_i – атомний радіус елемента із номером i .

Концентрація валентних електронів у розрахунку на один атом (VEC) визначається за формулою:

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

де $(VEC)_i$ – концентрація валентних електронів (з урахуванням d -електронів) для елемента із номером i .

Литі зразки сплавів були отримані за допомогою печі Таммана із використанням мідної виливниці (швидкість охолодження $\sim 10^2$ К/с). [17; 18]. Для частини зразків була додатково проведена термообробка (відпалювання) при температурі 1000 °С протягом 5 годин. Така операція призводить до більш рівномірного розподілу компонентів у литому зразку [1; 2].

Рентгенофазовий аналіз (РФА) проводився із застосуванням дифрактометра ДРОН-2.0 у монохроматизованому $\text{Cu K}\alpha$ -випромінюванні. Для визначення фазового складу та параметрів кристалічних ґраток різних фаз отримані дифрактограми аналізували із використанням програмного забезпечення QualX2 [19]. Мікроструктуру зразків сплавів досліджували за допомогою мікроскопу НЕОРНОТ-21.

Для проведення електрохімічних досліджень до зразків підпаювали контакт із мідного дроту. Одну зі сторін зразка полірували, і надалі її поверхня слугувала робочим електродом. Інші поверхні разом із місцем контакту ізолювали лаком ХВЛ та тефлоною стрічкою. Електрохімічні дослідження виконані за допомогою потенціостата ПІ-50-1 та програматора ПР-8 з використанням трьохелектродної комірки. Допоміжним електродом була платинова пластина. Електродом порівняння слугував хлоридсрібний напівелемент, з'єднаний з коміркою через капіляр Луггіна, заповнений робочим розчином. Усі потенціали наведені відносно цього електрода. Дослідження проведені в 5 % нейтральному розчині натрій хлориду. Величину рН розчину контролювали за допомогою іономіра ЕВ-74 та коригували додаванням відповідних лугу або кислоти. Температура розчину під час експериментів – 20 ± 2 °С. У ході поляризаційних вимірювань розчин не перемішували. Швидкість розгортки потенціалу – 1 мВ/с.

Результати експерименту та їх обговорення

Згідно із [20], високоентропійними можуть вважатися сплави, для яких значення $\Delta S_{mix} \geq 11$ Дж/(моль·К). Відповідно до [21], у структурі ВЕС, для яких $\Omega \geq 1.1$ та $\delta \leq 6.6$ %, замість складних інтерметалічних сполук та аморфних фаз утворюються тверді розчини

заміщення (прості та впорядковані). При цьому утворення неупорядкованих твердих розчинів слід очікувати, якщо значення ентальпії змішування лежить у діапазоні $-15 \text{ кДж/моль} < \Delta H_{\text{mix}} < 5 \text{ кДж/моль}$ а $\delta \leq 4.6 \%$ [20; 21]. Тип кристалічної ґратки для твердих розчинів, що утворюються в структурі ВЕС пов'язаний із концентрацією валентних електронів. Згідно із [22], при $VEC > 8$ у сплаві має місце формування твердого розчину із ґраткою типу ГЦК, при $VEC < 6.87$ – типу ОЦК, і при $6.87 < VEC < 8$ слід очікувати формування

двофазних твердих розчинів на основі ОЦК та ГЦК решіток. У той самий час у [23] наведені дещо інші співвідношення: формування твердого розчину з ґраткою типу ГЦК слід очікувати при $VEC > 8.2$; з ґраткою типу ОЦК – при $4.25 < VEC < 7.2$; при $7.2 < VEC < 8.2$ слід очікувати формування двофазних твердих розчинів на основі ОЦК та ГЦК ґраток. Усі вищезгадані параметри для досліджених сплавів Fe–Cr–Cu–Ni–Mn–Si та Fe–Co–Cu–Ni–Mn–Si розраховані на основі даних [24; 25] та наведені у табл. 1.

Table 1

Values of ΔH_{mix} , ΔS_{mix} , δ , VEC and Ω of casted $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ and $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ high - entropy alloys.

Таблиця 1

| Значення ΔH_{mix} , ΔS_{mix} , δ , VEC та Ω для високоентропійних сплавів $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ та $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$. | | | | | |
|--|----------------------------------|-------------------------------------|--------------|-------|----------|
| Alloy | ΔH_{mix} , kJ/mol | ΔS_{mix} , J/(mol·K) | δ , % | VEC | Ω |
| $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ | -10.36 | 12.45 | 3.48 | 7.8 | 2.11 |
| $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ | -10.64 | 12.45 | 3.45 | 8.1 | 2.01 |

Їх аналіз дозволяє зробити припущення, що в сплаві $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ повинно відбутися формування твердого розчину типу ГЦК, а в $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ – ОЦК +ГЦК.

Вивчення дифрактограм (рис. 1) дозволило встановити, що в структурі досліджених високоентропійних сплавів основу складають неупорядковані тверді розчини із кристалічними ґратками типу ГЦК. Однак при тому, що сплав $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ є однофазним, фазовий склад сплаву $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ є більш складним. Він містить одночасно дві ГЦК-фази

разом із фазою ОЦК (табл. 2), що підтверджує результати теоретичного прогнозування фазового складу досліджених ВЕС. Оскільки ОЦК-фази зазвичай характеризуються вищою твердістю та крихкістю у порівнянні із більш м'якими та пластичними ГЦК-фазами, результуюча усереднена мікротвердість сплаву $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ повинна бути вищою, ніж у сплаву $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ (що підтверджується дослідженнями ВЕС подібного фазового складу [18]).

Table 2

Phase composition and crystal lattice parameters of casted $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ and $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ high-entropy alloys.

Таблиця 2

| Фазовий склад та параметри кристалічних ґраток литих зразків високоентропійних сплавів $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ та $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$. | |
|---|--|
| Alloy | Phase composition |
| $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ | FCC ($a = 0.361 \text{ nm}$) |
| $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ | FCC1 ($a = 0.3607 \text{ nm}$) + FCC2 ($a = 0.3656 \text{ nm}$) + BCC ($a = 0.281 \text{ nm}$) |

Електрохімічні та корозійні експерименти проводили згідно з методиками, які були раніше застосовані нами для зразків квазікристалічних сплавів [26; 27].

Величини стаціонарних потенціалів ($E_{\text{ст}}$) сплавів визначались у 5 %-му розчині NaCl з pH = 6.9 – 7.0 шляхом довготривалої реєстрації $E_{\text{ст}}$ -залежності до отримання незмінного значення потенціалу. Не термооброблений сплав $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ має більш від'ємне значення $E_{\text{ст}}$ (-0.52 В), що повинно зумовлювати його більшу корозійну активність. Після термообробки цей показник дещо зміщується до більш позитивних значень (-0.49 В). Більш інертним виявився сплав

$\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$. У невідпаленому стані величина $E_{\text{ст}}$ для нього дорівнює -0.47 В, а після операції термообробки вона зміщується до значення -0.41 В. Таким чином, для обох сплавів операція термообробки призводить до певного зміщення величини стаціонарного потенціалу в бік більш позитивних значень.

Поляризаційні дослідження виконані з метою визначення зон електрохімічної інертності досліджених зразків сплавів, за межами яких у катодній області відбувається відновлення деполіаризатора, яким в нейтральному середовищі є кисень повітря, а в анодній – окиснення сплавів та окиснення води. Вважається, що існує пряма кореляція

між шириною зони електрохімічної інертності та корозійною тривкістю матеріалу. Також цей

метод дозволяє визначити величини струмів корозії ($i_{кор}$).

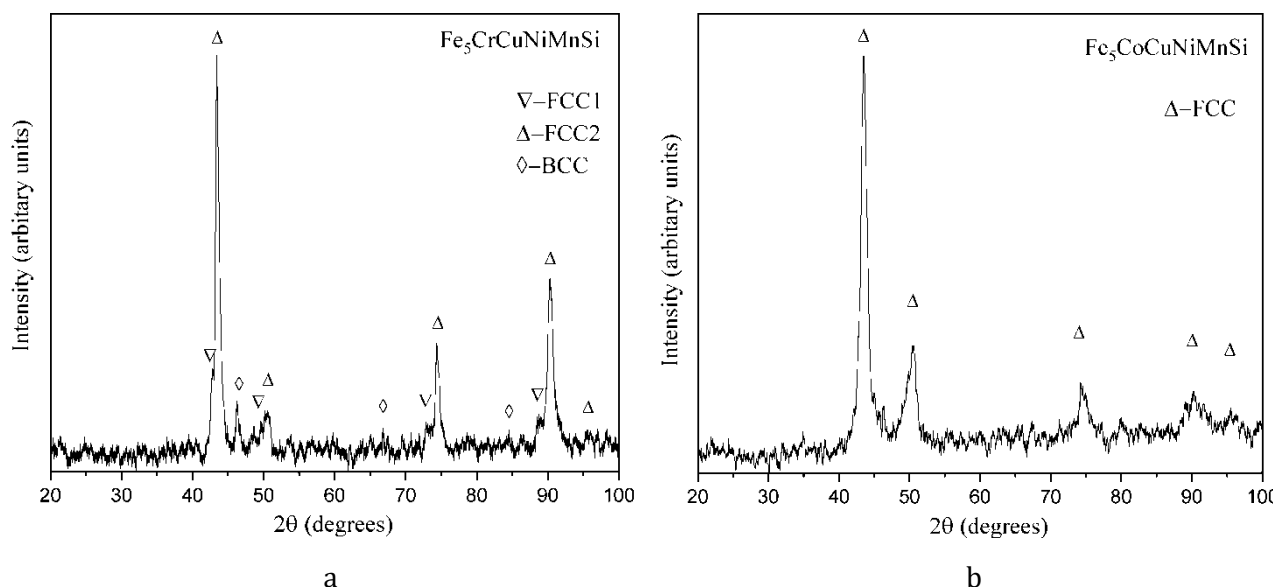


Fig. 1. XRD patterns of casted $Fe_5CrCuNiMnSi$ (a) and $Fe_5CoCuNiMnSi$ (b) high-entropy multicomponent alloys.

Рис. 1. Дифрактограми литих зразків високоентропійних сплавів $Fe_5CrCuNiMnSi$ (a) та $Fe_5CoCuNiMnSi$ (b).

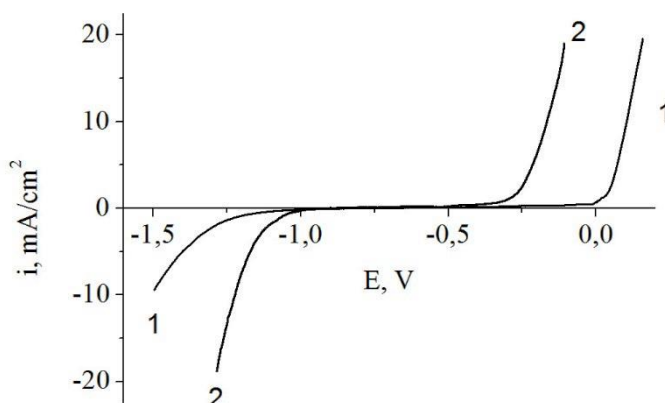


Fig. 2 Polarization dependences obtained for cast alloys $Fe_5CrCuNiMnSi$ (1) and $Fe_5CoCuNiMnSi$ (2) in a solution of 5% NaCl.

Рис. 2 Поляризаційні залежності, отримані для литих сплавів $Fe_5CrCuNiMnSi$ (1) та $Fe_5CoCuNiMnSi$ (2) у розчині 5 %-го NaCl.

На рис. 2 наведено вольтамперограми, які було отримано для досліджених сплавів у розчині 5 %-го NaCl при $pH=6.9$. Виходячи з отриманих залежностей можна стверджувати, що для сплаву $Fe_5CoCuNiMnSi$ зона електрохімічної інертності більш вузька і знаходиться в межах від -1.0 В до -0.3 В. Для сплаву $Fe_5CrCuNiMnSi$ зона електрохімічної інертності знаходиться в межах від -1.0 В до -0.1 В, тобто в порівнянні зі сплавом $Fe_5CoCuNiMnSi$ вона розширилась в анодний бік на 0.2 В. Це можна пояснити заміною в складі сплаву кобальту на хром, який при окисненні утворює сполуки, здатні пасивувати

поверхню. Процес корозії у нейтральному сольовому розчині для обох сплавів відбувається з кисневою деполаризацією. У таких умовах швидкість визначальною стадією звичайно є дифузія кисню до поверхні сплаву.

На рис. 3 представлені ділянки вольтамперограм поблизу значень стаціонарних потенціалів, побудовані в напівлогарифмічних координатах, з яких визначались густини струмів корозії. Логарифм цієї величини відповідає точці перетину дотичних до двох гілок графіку. З'ясувалось, що для сплаву $Fe_5CoCuNiMnSi$ $i_{кор}$

дорівнює 0.18 mA/cm^2 і він значно перевищує $i_{\text{кор}}$ для сплаву $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ (0.07 mA/cm^2).

Аналогічні поляризаційні вимірювання проведені також і для термооброблених сплавів. Оскільки розміри зон електрохімічної стабільності та їх розташування практично не

змінилися і майже співпали з графіками на рис. 3, вони не наведені у статті. Розраховані значення струмів корозії для відпалених сплавів наступні: $i_{\text{кор}}(\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}) = 0.14 \text{ mA/cm}^2$, $i_{\text{кор}}(\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}) = 0.07 \text{ mA/cm}^2$.

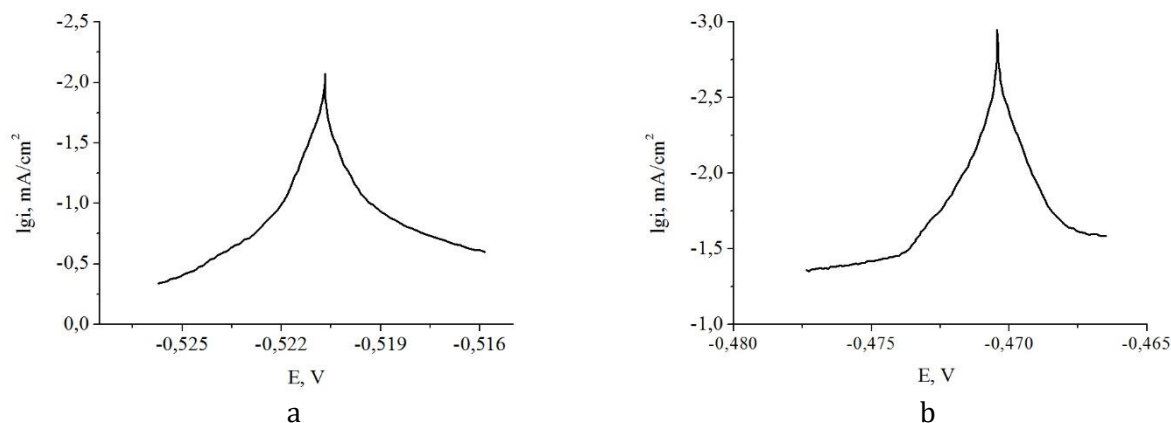


Fig.3 $\lg i, E$ - dependences obtained for cast alloys $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ (a) and $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ (b) in a solution of 5% NaCl; pH = 6.9; V = 1 mV /s
Рис.3 $\lg i, E$ - залежності, отримані для литих сплавів $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ (а) та $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ (б) у розчині 5 %-го NaCl

Корозійна поведінка зразків сплавів була досліджена шляхом постановки модельних корозійних випробувань у розчині 5 %-го NaCl з pH=6.9. Зважаючи на невелику поверхню зразків, випробування проводили шляхом їх повного занурення у розчин NaCl при температурі $20 \pm 2^\circ\text{C}$ з періодичним контролем стану поверхні через 1, 2, 4 та 8 діб від початку експерименту. На зразках сплаву

$\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ вже через добу випробувань на поверхні з'являються ділянки, вкриті продуктами корозії у вигляді плям рудого кольору. На зразках сплаву $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ і поступово формується суцільна сіра плівка продуктів корозії.

Різницю в характері перебігу корозії досліджених сплавів можливо простежити на мікрофотографіях рис. 4.

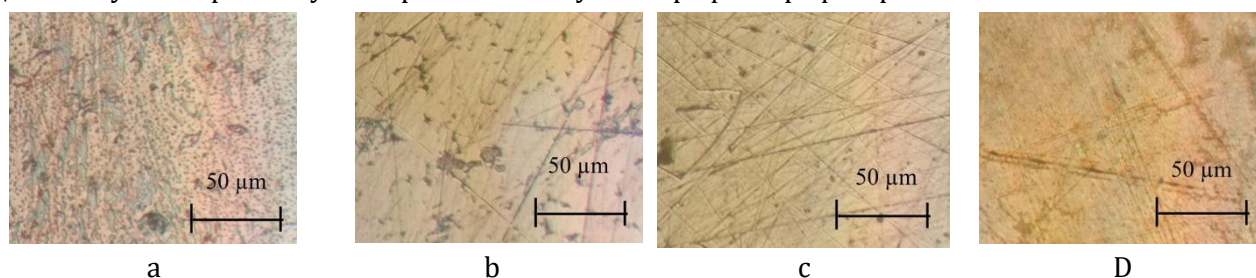


Fig.4 Surface condition of samples of $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ (a, b) and $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ (c, d) alloys: in the process of corrosion tests. x500: a, c - before the tests; b, d - after 8 days of testing

Рис.4 Стан поверхні зразків сплавів $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ (а, б) та $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ (в, г): в процесі корозійних випробувань. $\times 500$: а, в - до випробувань; б, г - через 8 діб випробувань

Результати модельних корозійних випробувань свідчать, що сплав $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ не є корозійно тривким. Вже через добу випробувань він вкривається шаром продуктів корозії, які не мають захисних властивостей. Через 8 діб випробувань продукти корозії повністю вкривають всю поверхню зразка. Зразки сплаву $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ поведуть себе інертно і на їх поверхні лише

з'являються тонкі плівки продуктів корозії у вигляді кольорів мінливості.

Висновки

Встановлено, що в структурі досліджених нееквіатомних високоентропійних сплавів $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ та $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ основу складають неупорядковані тверді розчини із кристалічними ґратками типу ГЦК. Однак фазовий склад сплаву $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ є більш

складним і містить одночасно дві ГЦК-фази разом із фазою ОЦК.

Визначено величини стаціонарних потенціалів сплавів $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ та $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ у нейтральному 5 %-му розчині NaCl . З'ясовано, що заміна в складі сплавів кобальту на хром призводить до зсуву величин стаціонарних потенціалів до більш позитивних значень. Показано, що термооброблені сплави мають більш позитивні стаціонарні потенціали, що може бути пов'язано з їх більш досконалою структурою.

За результатами поляризаційних вимірювань визначені області електрохімічної стабільності досліджених зразків сплавів. У негативній області потенціалів для всіх досліджених сплавів вони досягають величини -1.0 В. Це свідчить про однаковий характер катодного процесу, який у нейтральному розчині натрій хлориду проходить з кисневою деполяризацією. У позитивній області потенціалів більш стабільний сплав $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$. Розраховані величини струмів корозії як до проведення операції термообробки, так і після неї. Показано, що їх значення більш високі для сплаву $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$.

За результатами модельних корозійних випробувань, проведених у нейтральному 5 %-му розчині NaCl протягом 1 – 8 діб з'ясовано, що сплав $\text{Fe}_5\text{CoCuNiMnSi}$ не є корозійно тривким. Продукти корозії, що утворюються на його поверхні, не мають захисних властивостей. Зразки сплаву $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ у корозійних випробуваннях поведуть себе інертно.

Треба відмітити, що досліджені високоентропійні сплави на основі Fe у порівнянні із традиційними ВЕС характеризуються відносно низьким вмістом Co и Cr. Ці елементи сприяють покращенню експлуатаційних характеристик ВЕС, але при цьому значно підвищують їх вартість. Таким чином, приймаючи до уваги корозійну стійкість сплаву $\text{Fe}_5\text{CrCuNiMnSi}$ та його прогнозовані високі фізико-механічні характеристики, притаманні ВЕС, практичне застосування цього сплаву має бути економічно вигідним.

Bibliography

- [1] High-entropy alloys. 2nd edition / B. S. Murty, J. W. Yeh, S. Ranganathan, P. P. Bhattacharjee. – Elsevier Science Publishing Co Inc, 2019. – 363 p.
- [2] High-entropy alloys. Fundamentals and Applications/ ed. M. C. Gao, ed. J.-W. Yeh, ed. P. K. Liaw, ed. Y. Zhang. – Springer International Publishing, 2016. – 516 p.
- [3] Miracle D. B. A critical review of high entropy alloys and related concepts/ D. B. Miracle, O. N. Senkov // Acta Materialia. – 2017. – Vol. 122. – P. 448–511.
- [4] Sang L. Amorphous behavior of $\text{Zr}_x\text{FeNiSi}_{0.4\text{B}0.6}$ high entropy alloys synthesized by mechanical alloying / L. Sang, Y. Xu // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2020. –Vol. 530. –P. 119854.
- [5] Li Z. Strong and ductile non-equiatomic high-entropy alloys: design, processing, microstructure, and mechanical properties / Z. Li, D. Raabe // JOM. – 2017. –Vol. 69, No. 11. –P. 2099–2106.
- [6] From high-entropy alloys to high-entropy steels / D. Raabe, C. C. Tasan, H. Springer, M. Bausch // Steel Research International. –2015. –Vol. 86, No. 10. – P. 1127–1138.
- [7] Secondary ferroic properties of partial mixed ferroelectric ferroelastics / S. V. Akimov, V. M. Duda, E. F. Dudnik [et al.] // Physics of the Solid State. – 2006. – Vol. 48, No. 6. – P. 1073–1076.
- [8] Dudnik E. F. Second-order ferroic properties of a $\text{Pb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{11}$ uniaxial ferroelectric / E. F. Dudnik, V. M. Duda, A. I. Kushnerov // Physics of the Solid State. – 2001. – Vol. 43, No. 12. – P. 2280–2283.
- [9] Design of single-phase high-entropy alloys composed of low thermal neutron absorption cross-section elements for nuclear power plant application / C.-Xiang, E.-H. Han, Z. M. Zhang [et al.] // Intermetallics. – 2019. –Vol. 104. – P. 143–153.
- [10] Radiation damage tolerance of a novel metastable refractory high entropy alloy $\text{V}_2.5\text{Cr}_1.2\text{W}_m\text{Co}_0.04$ / D. Patel, M. D. Richardson, B. Jim [et al.] // Journal of Nuclear Materials. –2020. –Vol. 531. –P. 152005.
- [11] On the bio-corrosion and biocompatibility of TiTaNb medium entropy alloy films / Y. H. Chen, W. S. Chuang, J. C. Huang [et al.] // Applied Surface Science. –2020. – Vol. 508. –P. 145307.
- [12] Enhanced biocorrosion resistance and cellular response of a dual-phase high entropy alloy through reduced elemental heterogeneity / G. Perumal, H. S. Grewal, M. Pole [et al.] // ACS Applied Bio Materials. – 2020. – Vol. 3, No. 2. – P. 1233–1244.
- [13] High entropy shape memory alloys / G. S. Firstov, T. A. Kosorukova, Y. N. Koval, V. V. Odnosum // Materials Today: Proceedings. –2015. –Vol. 2. –P. S499–S503.
- [14] New FeNiCrMo(P, C, B) high-entropy bulk metallic glasses with unusual thermal stability and corrosion resistance / Y. Li, S. Wang, X. Wang [et al.] // Journal of Materials Science & Technology. – 2020. – Vol. 43. – P. 32–39.
- [15] Y/Hf-doped AlCoCrFeNi high-entropy alloy with ultra oxidation and spallation resistance / J. Lu, Y. Chen, H. Zhang [et al.] // Corrosion Science. –2020. –Vol. 166, No. September. –P. 108426.
- [16] Corrosion properties of amorphous, partially, and fully crystallized $\text{Fe}_{68}\text{Cr}_8\text{Mo}_4\text{Nb}_4\text{B}_{16}$ alloy / D.D. Coimbra, G. Zepon, G. Y. Koga [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 826. – P. 154123.
- [17] Bashev V. F. Structure and properties of high entropy CoCrCuFeNiSn_x alloys / V. F. Bashev, O. I. Kushnerov // The Physics of Metals and Metallography. – 2014. – V. 115, No. 7, – P. 692–696.
- [18] Bashev V. F. Structure and properties of cast and splat-quenched high-entropy Al-Cu-Fe-Ni-Si alloys /

- V. F. Bashev, O. I. Kushnerov // *Physics of Metals and Metallography*. – 2017. – Vol. 118, No. 1. – P. 39–47.
- [19] Main features of QUALX2.0 software for qualitative phase analysis / A. Altomare, N. Corriero, C. Cuocci [et al.] // *Powder Diffraction*. – 2017. –Vol. 32, No. S1. –P. S129–S134.
- [20] Guo S. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase /S. Guo, C.T. Liu// *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2011. – V. 21, Iss. 6, –P. 433–446.
- [21] Wang Z. Phase selection in high-entropy alloys: from nonequilibrium to equilibrium / Z. Wang, S. Guo, C. T. Liu // *JOM*. – 2014. – Vol. 66, No. 10. – P. 1966–1972.
- [22] Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys / S. Guo, C. Ng, J. Lu, C.T. Liu// *Journal of Applied Physics*.–2011.–V. 109, Iss. 10, –P. 103505-1–103505-5.
- [23] Features of phase and structure formation in high-entropy alloys of the AlCrFeCoNiCu x system (x = 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0) / N. A. Krapivka, S. A. Firstov, M. V Karpets [et al.] // *The Physics of Metals and Metallography*. – 2015. – Vol. 116, No. 5. – P. 467–474.
- [24] Takeuchi A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element /A. Takeuchi, A. Inoue// *Materials Transactions*. – 2005. – V. 46 – P. 2817–2829.
- [25] Li W.K. *Advanced Structural Inorganic Chemistry*/W.K. Li, G.D. Zhou, T.C.W. Mak. – New York: Oxford University Press, 2008. –842 p.
- [26] Sukhova O. V. Corrosion Resistance of Alloys of the Al–Cu–Fe–(Si, B) System in Mineralized Saline and Acid Solutions / O. V. Sukhova, V. A. Polons'kyi, K. V. Ustinova // *Materials Science*. – 2019. – Vol. 55, No. 2. –P. 1–9.
- [27] Ryabtsev S. I. Effect of Scandium on the Structure and Corrosion Properties of Vapor-Deposited Nanostructured Quasicrystalline Al–Cu–Fe Films / S.I. Ryabtsev, V. A. Polonsky, O. V. Sukhova // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 2020. – Vol. 58, No. 9. – P. 567–575.
- References**
- [1] Murty, B. S., Yeh, J. W., Ranganathan, S, Bhattacharjee, P.P. (2019). *High-Entropy Alloys. 2nd Edition*. Amsterdam: Elsevier Science Publishing Co Inc. <https://doi.org/10.1016/C2017-0-03317-7>.
- [2] Gao, M. C., Yeh, J.-W., Liaw, P. K., Zhang, Y. (Eds.). (2016). *High-Entropy Alloys. Fundamentals and Applications*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-27013-5>.
- [3] Miracle, D. B., Senkov, O. N. (2017). A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Materialia*, 122, 448–511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>.
- [4] Sang, L., Xu, Y. (2020). Amorphous behavior of $Zr_xFeNiSi_{0.4}B_{0.6}$ high entropy alloys synthesized by mechanical alloying. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 530, 119854. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119854>.
- [5] Li, Z., Raabe, D. (2017). Strong and Ductile Non-equiatom High-Entropy Alloys: Design, Processing, Microstructure, and Mechanical Properties. *JOM*, 69(11), 2099–2106. <https://doi.org/10.1007/s11837-017-2540-2>.
- [6] Raabe, D., Tasan, C. C., Springer, H., Bausch, M. (2015). From High-Entropy Alloys to High-Entropy Steels. *Steel Research International*, 86(10), 1127–1138. <https://doi.org/10.1002/srin.201500133>.
- [7] Akimov, S. V., Duda, V. M., Dudnik, E. F., Kushnerev, A. I., Tomchakov, A. N. (2006). Secondary ferroic properties of partial mixed ferroelectric ferroelastics. *Physics of the Solid State*, 48(6), 1073–1076. <https://doi.org/10.1134/S1063783406060175>.
- [8] Dudnik, E. F., Duda, V. M., Kushnerov, A. I. (2001). Second-order ferroic properties of a $Pb_5Ge_3O_{11}$ uniaxial ferroelectric. *Physics of the Solid State*, 43(12), 2280–2283. <https://doi.org/10.1134/1.1427957>.
- [9] Xiang, C., Han, E. H., Zhang, Z. M., Fu, H. M., Wang, J. Q., Zhang, H. F., Hu, G. D. (2019). Design of single-phase high-entropy alloys composed of low thermal neutron absorption cross-section elements for nuclear power plant application. *Intermetallics*, 104, 143–153. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2018.11.001>
- [10] Patel, D., Richardson, M. D., Jim, B., Akhmaliev, S., Goodall, R., Gandy, A. S. (2020). Radiation damage tolerance of a novel metastable refractory high entropy alloy $V_{2.5}Cr_{1.2}WMoCo_{0.04}$. *Journal of Nuclear Materials*, 531, 152005. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152005>.
- [11] Chen, Y. H., Chuang, W. S., Huang, J. C., Wang, X., Chou, H. S., Lai, Y. J., Lin, P. H. (2020). On the bio-corrosion and biocompatibility of TiTaNb medium entropy alloy films. *Applied Surface Science*, 508, 145307. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.145307>.
- [12] Perumal, G., Grewal, H. S., Pole, M., Reddy, L. V. K., Mukherjee, S., Singh, H., Manivasagam, G, Arora, H. S. (2020). Enhanced Biocorrosion Resistance and Cellular Response of a Dual-Phase High Entropy Alloy through Reduced Elemental Heterogeneity. *ACS Applied Bio Materials*, 3(2), 1233–1244. <https://doi.org/10.1021/acsbm.9b01127>.
- [13] Firstov, G. S., Kosorukova, T. A., Koval, Y. N., Odnosum, V. V. (2015). High Entropy Shape Memory Alloys. *Materials Today: Proceedings*, 2, S499–S503. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2015.07.335>.
- [14] Li, Y., Wang, S., Wang, X., Yin, M., Zhang, W. (2020). New FeNiCrMo(P, C, B) high-entropy bulk metallic glasses with unusual thermal stability and corrosion resistance. *Journal of Materials Science & Technology*, 43, 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.01.020>.
- [15] Lu, J., Chen, Y., Zhang, H., Ni, N., Li, L., He, L., Mu, R., Zhao, X, Guo, F. (2020). Y/Hf-doped AlCoCrFeNi high-entropy alloy with ultra oxidation and spallation resistance. *Corrosion Science*, 166, 108426. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108426>
- [16] Coimbrão, D. D., Zepon, G., Koga, G. Y., Godoy Pérez, D.A., Paes de Almeida, F. H., Roche, V., Lepretre, J.-C., Jorge, A.M., Kiminami, C.S., Bolfarini, C., Inoue, A. Botta, W. J. (2020). Corrosion properties of amorphous, partially, and fully crystallized Fe68Cr8Mo4Nb4B16 alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 826, 154123. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154123>.
- [17] Bashev, V. F., Kushnerov, O. I. (2014). Structure and properties of high-entropy CoCrCuFeNiSnx alloys. *The Physics of Metals and Metallography*, 115(7), 692–696. <https://doi.org/10.1134/S0031918X14040024>.
- [18] Bashev, V. F., Kushnerov, O. I. (2017). Structure and properties of cast and splat-quenched high-entropy Al–Cu–Fe–Ni–Si alloys. *Physics of Metals and Metallography*, 118(1), 39–47. <https://doi.org/10.1134/S0031918X16100033>
- [19] Altomare, A., Corriero, N., Cuocci, C., Falcicchio, A., Moliterni, A., Rizzi, R. (2017). Main features of QUALX2.0 software for qualitative phase analysis.

- Powder Diffraction*, 32(S1), S129–S134. <https://doi.org/10.1017/S0885715617000240>.
- [20] Guo, S., Liu, C. T. (2011). Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase. *Progress in Natural Science: Materials International*, 21(6), 433–446. [https://doi.org/10.1016/S1002-0071\(12\)60080-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0071(12)60080-X).
- [21] Wang, Z., Guo, S., Liu, C. T. (2014). Phase Selection in High-Entropy Alloys: From Nonequilibrium to Equilibrium. *JOM*, 66(10), 1966–1972. <https://doi.org/10.1007/s11837-014-0953-8>
- [22] Guo, S., Ng, C., Lu, J., Liu, C. T. (2011). Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys. *Journal of Applied Physics*, 109(10), 103505. <https://doi.org/10.1063/1.3587228>.
- [23] Krapivka, N. A., Firstov, S. A., Karpets, M. V., Myslivchenko, A. N., Gorban', V. F. (2015). Features of phase and structure formation in high-entropy alloys of the AlCrFeCoNiCux system (x = 0, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0). *The Physics of Metals and Metallography*, 116(5), 467–474. <https://doi.org/10.1134/S0031918X15030084>.
- [24] Takeuchi, A., Inoue, A. (2005). Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element. *Materials Transactions*, 46, 2817–2829. <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.2817>.
- [25] Li, W.-K., Zhou, G., Mak, T.C.W. (2008). *Advanced structural inorganic chemistry*. New York: Oxford University Press. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199216949.001.0001>.
- [26] Sukhova, O. V., Polons'kyi V. A., Ustinova K. V. (2019). Corrosion Resistance of Alloys of the Al–Cu–Fe–(Si, B) System in Mineralized Saline and Acid Solutions. *Materials Science*, 55(2), 1–9. <https://doi.org/10.1007/s11003-019-00302-2>.
- [27] Ryabtsev, S. I., Polonsky, V. A., Sukhova, O. V. (2020). Effect of Scandium on the Structure and Corrosion Properties of Vapor-Deposited Nanostructured Quasicrystalline Al–Cu–Fe Films. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 58(9), 567–575. <https://doi.org/10.1007/s11106-020-00111-2>.