

**ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ  
ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ  $Al_{0,25}CoCrFeNiCu_{0,25}Au_x$  ( $x = 0; 0,1; 0,3$ )  
В ВОДНОМ РАСТВОРЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ**

**О.В. Самойлова, С.Е. Працкова, Н.А. Шабурова, Е.А. Трофимов**

Ольга Владимировна Самойлова (ORCID 0000-0002-9514-3201)\*, Наталия Александровна Шабурова (ORCID 0000-0003-1682-5552), Евгений Алексеевич Трофимов (ORCID 0000-0001-8073-3244)

Кафедра материаловедения и физико-химии материалов, Политехнический институт, Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), пр. им. В.И. Ленина, 76, Челябинск, Российская Федерация, 454080

E-mail: samoylova\_o@mail.ru\*, shaburovana@susu.ru, trofimovea@susu.ru

Светлана Евгеньевна Працкова (ORCID 0000-0001-5513-1647)

Управление научной и инновационной деятельности, Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), пр.им. В.И. Ленина, 76, Челябинск, Российская Федерация, 454080

Кафедра аналитической и физической химии, Химический факультет, Челябинский государственный университет, ул. Молодогвардейцев, 70б, Челябинск, Российская Федерация, 454021

E-mail: se\_pratskova@mail.ru

*Образцы высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) состава  $Al_{0,25}CoCrFeNiCu_{0,25}Au_x$  ( $x = 0; 0,1; 0,3$ ) изготовлены в ходе индукционной плавки в восстановительной атмосфере с использованием металлов (гранул и порошков) высокой чистоты (>99,9 мас.%). Исследование микроструктуры литых слитков демонстрирует сегрегацию меди и золота в междендритное пространство. Для образцов, в составе которых имеется золото, доказано наличие в фазовом составе ВЭС интерметаллида переменного состава  $AuCu$ . В ходе работы исследовано электрохимическое поведение полученных образцов в растворе 1М NaCl. Получены поляризационные кривые и выполнено измерение импеданса. Изучение поляризации проводили в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с платиновым вспомогательным электродом с использованием потенциостата Р-30J. Потенциалы измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1МЗ при комнатной температуре (25 °С). При поляризационных измерениях скорость развертки потенциала составляла 5 мВ/с. Для всех трех сплавов характерен анодный контроль процесса и все три ВЭС демонстрируют активно-пассивное поведение в растворе хлорида натрия. С увеличением содержания золота в ВЭС потенциал сдвигается в положительную сторону, а плотность тока коррозии уменьшается, что говорит об увеличении коррозионной стойкости. Спектроскопия электрохимического импеданса выполнялась на потенциостатегальваностате Р-45Х с модулем измерения электрохимического импеданса FRA-24М. Используемый для измерения интервал частот тока составил от 0,01 до 50000 Гц. Образец с наибольшей концентрацией золота показывает наилучший результат – вид кривой в координатах Найквиста свидетельствует о наличии защитной пленки на поверхности сплава. Результаты изучения морфологических особенностей поверхности для всех ВЭС после испытаний свидетельствуют о гальваническом характере коррозии.*

**Ключевые слова:** высокоэнтропийные сплавы, электрохимическая коррозия, поляризационные кривые, импедансная спектроскопия, морфология

**Для цитирования:**

Самойлова О.В., Працкова С.Е., Шабурова Н.А., Трофимов Е.А. Особенности электрохимического поведения высокоэнтропийных сплавов  $Al_{0,25}CoCrFeNiCu_{0,25}Au_x$  ( $x = 0; 0,1; 0,3$ ) в водном растворе хлорида натрия. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 9. С. 27–34. DOI: 10.6060/ivkkt.20246709.6986.

**For citation:**

Samoilova O.V., Pratskova S.E., Shaburova N.A., Trofimov E.A. Electrochemical behavior of  $Al_{0.25}CoCrFeNiCu_{0.25}Au_x$  ( $x = 0; 0.1; 0.3$ ) high-entropy alloys in an aqueous solution of sodium chloride. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 9. P. 27–34. DOI: 10.6060/ivkkt.20246709.6986.

**ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF  $Al_{0.25}CoCrFeNiCu_{0.25}Au_x$  ( $x = 0; 0.1; 0.3$ )  
HIGH-ENTROPY ALLOYS IN AN AQUEOUS SOLUTION OF SODIUM CHLORIDE**

**O.V. Samoilova, S.E. Pratskova, N.A. Shaburova, E.A. Trofimov**

Olga V. Samoilova (ORCID 0000-0002-9514-3201)\*, Nataliya A. Shaburova (ORCID 0000-0003-1682-5552), Evgeny A. Trofimov (ORCID 0000-0001-8073-3244)

Department of Materials Science, Physical and Chemical Properties of Materials, Polytechnical Institute, South Ural State University, Lenin ave., 76, Chelyabinsk, 454080, Russia

E-mail: samoylova\_o@mail.ru\*, shaburovana@susu.ru, trofimizea@susu.ru

Svetlana E. Pratskova (ORCID 0000-0001-5513-1647)

Research & Innovation Services, South Ural State University, Lenin ave., 76, Chelyabinsk, 454080, Russia  
Department of Analytical and Physical Chemistry, Chemistry Department, Chelyabinsk State University, Molodogvardeitsev st., 70B, Chelyabinsk, 454021, Russia

E-mail: se\_pratskova@mail.ru

*Samples of high-entropy alloys (HEAs) of the composition  $Al_{0.25}CoCrFeNiCu_{0.25}Au_x$  ( $x = 0; 0.1; 0.3$ ) were smelted during induction melting in a reducing atmosphere using metals (granules and powders) of high purity (>99.9 wt.%). Examination of the microstructure of as-cast ingots demonstrates the segregation of copper and gold into the interdendritic space. For samples containing gold, the presence of an intermetallic compound of variable composition  $AuCu$  in the phase composition of the HEAs has been proven. During the work, the electrochemical behavior of the obtained samples in a 1M NaCl solution was studied. Polarization curves were obtained and impedance measurements were performed. The polarization study was carried out in a standard three-electrode electrochemical cell YASE-2 with a platinum auxiliary electrode using a P-30J potentiostat. Potentials were measured relative to a saturated silver-chloride reference electrode EVL-1M3 at room temperature (25 °C) with a scan rate of 5 mV/s. All three alloys are characterized by anodic control of the process and all three HEAs demonstrate active-passive behavior in a sodium chloride solution. With an increase in the gold content in the HEAs, the potential shifts in the positive direction and the corrosion current density decreases. This indicates an increase in corrosion resistance. Electrochemical impedance spectroscopy was performed on a potentiostat-galvanostat R-45X with an electrochemical impedance measurement module FRA-24M. The current frequency range used for measurements was from 0.01 to 50000 Hz. The sample with the highest concentration of gold shows the best result - the shape of the curve in Nyquist coordinates indicates the presence of a protective film on the surface of the alloy. The results of studying the morphological features of the surface for all samples after testing indicate the galvanic nature of corrosion.*

**Key words:** high-entropy alloys, electrochemical corrosion, polarization curves, impedance spectroscopy, morphology

**ВВЕДЕНИЕ**

За последние два десятилетия одним из наиболее перспективных направлений в области получения новых конструкционных материалов стало создание и изучение «высокоэнтропийных сплавов» (ВЭС), идея разработки которых была

предложена в 2004 г. [1, 2]. ВЭС представляют собой сплавы, состоящие из пяти и более элементов в эквиатомном (эквимольном) соотношении для достижения максимального значения конфигурационной энтропии смешения  $\Delta S_{\text{mix}}$ . Исследование свойств ВЭС на основе металлов подгруппы железа (типа  $Al_xCoCrFeNi$ ) показало перспективность

их применения в качестве коррозионностойких материалов в различных агрессивных растворах [3, 4]. Испытания проводились в том числе и в растворах солей (чаще всего NaCl), имитируя эксплуатацию материала в морской воде. Так, Ли и др. в работе [5] продемонстрировали, что в водном растворе NaCl по сравнению со сталью AISI 1045 ВЭС состава AlCoCrFeNi более коррозионностоек. В работе [6] было показано, что при электрохимической коррозии в растворе 3,5 масс. % NaCl сплавы состава Al<sub>0,3</sub>CoCrFeNi и Al<sub>0,5</sub>CoCrFeNi характеризуются очень маленькими значениями плотностей тока коррозии ( $8,35 \cdot 10^{-8}$  А/см<sup>2</sup> и  $2,52 \cdot 10^{-7}$  А/см<sup>2</sup> соответственно), что подтверждает высокую коррозионную стойкость ВЭС типа Al<sub>x</sub>CoCrFeNi. В работе [7] утверждается, что коррозионная стойкость ВЭС Al<sub>x</sub>CrFe<sub>1,5</sub>MnNi<sub>0,5</sub> увеличивается по мере уменьшения содержания алюминия в его составе. При этом все изученные авторами образцы высокоэнтропийных сплавов показали заметно лучшие характеристики в растворе 1 М NaCl, чем нержавеющая сталь SS 304. На превосходные характеристики сплава Al<sub>0,1</sub>CoCrFeNi по сравнению с нержавеющей сталью SS 304 в растворе 3,5 масс. % NaCl также указывают Кумар и др. в работе [8]. Так рассчитанная ими скорость коррозии для ВЭС составила  $(4,53 \pm 0,58) \cdot 10^{-3}$  мм в год, а для стали этот показатель оказался равен  $(7,83 \pm 0,55) \cdot 10^{-3}$  мм в год.

Дальнейшие исследования в области повышения коррозионной стойкости базового ВЭС Al<sub>x</sub>CoCrFeNi (для возможности использования его в качестве конструкционного материала в морских условиях) на настоящий момент направлены на изучение влияния легирования дополнительными элементами на поведение ВЭС в солевых растворах. В частности, Джианг и др. [9] и Ки и др. [10] определили, что коррозионная стойкость базового сплава в солевом растворе повысилась при введении в состав сплава малого количества титана. Авторы работы [11] продемонстрировали, что одновременное присутствие Ti и Mo в ВЭС Co<sub>1,5</sub>CrFeNi<sub>1,5</sub>Ti<sub>0,5</sub>Mo<sub>x</sub> не только повысило коррозионную стойкость, но и снизило питтингообразование у образцов после испытаний в растворе 1 М NaCl. Влияние добавок Ti, V, Si, Mn, Cu рассматривалось в нашей предыдущей работе [12]. Полученные результаты позволили сделать вывод о том, что кремний и медь могут рассматриваться как перспективные, увеличивающие коррозионную стойкость, элементы. Этот вывод согласуется с результатами исследований [13, 14], в которых указывается на положительное влияние добавок кремния или меди на коррозионную стойкость базового ВЭС.

Поиск оптимальных составов коррозионностойких ВЭС еще не завершен и требует продолжения исследований. Согласно результатам проведенного анализа литературных данных, интересно введение нескольких дополнительных элементов. В связи с этим перспективным является широкое поле исследований взаимного влияния различных компонентов ВЭС на их коррозионную устойчивость. В частности, представляет интерес то, можно ли усилить коррозионную стойкость сплава, введя в его состав малоактивные в химическом отношении металлы. Как уже было сказано выше, медь сама по себе увеличивает коррозионную стойкость ВЭС на основе металлов подгруппы железа. Полезно изучить то, как скажется на коррозионной стойкости сплава одновременное присутствие меди и золота – представителя группы благородных металлов. Согласно фазовой диаграмме Au–Cu [15] в системе имеется неограниченный ряд твердых растворов, которые при комнатной температуре упорядочиваются и образуют несколько интерметаллидов Au<sub>3</sub>Cu, AuCu и AuCu<sub>3</sub>. А образование интерметаллидов может значительно влиять на электрохимическое поведение сплавов.

Целью настоящей работы является изучение одновременного присутствия Cu и Au на микроструктуру, фазовый состав и коррозионное поведение в растворе 1 М NaCl высокоэнтропийных сплавов Al<sub>0,25</sub>CoCrFeNiCu<sub>0,25</sub>Au<sub>x</sub> ( $x = 0; 0,1; 0,3$ ).

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Слитки ВЭС Al<sub>0,25</sub>CoCrFeNiCu<sub>0,25</sub>Au<sub>x</sub> ( $x = 0; 0,1, 0,3$ ), где  $x$  – это стехиометрический коэффициент, были выплавлены согласно методике, предложенной в работе [16]. Далее будем обозначать их как Au0, Au0,1, Au0,3, соответственно. Из полученных слитков изготавливались рабочие электроды по методике, подробно описанной в работе [12]; площади рабочих поверхностей которых приведены в табл. 1.

Изучение поляризации проводили в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 (ОАО «Гомельский завод измерительных приборов», Гомель, Беларусь) с платиновым вспомогательным электродом с использованием потенциостата марки Р-30J (ООО «Элинс», Черногоровка, Россия). Потенциалы измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1МЗ при комнатной температуре (25 °С). При поляризационных измерениях скорость развертки потенциала составляла 5 мВ/с.

Стационарные потенциалы ( $E_{\text{стац}}$ ) измеряли без наложения тока в заполненной раствором 1 М

NaCl ячейке в течение 60 мин. Результаты этих измерений приведены в табл. 1.

Параметры электрохимической коррозии, такие как потенциал коррозии ( $E_{корр}$ ), плотность тока коррозии ( $j_{корр}$ ) были определены с использованием анодной и катодной ветвей поляризационных кривых по уравнению Тафеля.

Все потенциалы, приведенные в работе, представлены относительно стандартного водородного электрода.

Поляризационное сопротивление ( $R_n$ ) рассчитывалось по формуле:

$$R_n = \frac{1}{2,303 \left( \frac{1}{\beta_a} + \frac{1}{\beta_c} \right) j_{корр}}, \quad (1)$$

где  $\beta_a$  и  $\beta_c$  – коэффициенты наклона анодной и катодной прямых уравнения Тафеля, полученные как тангенс угла наклона линейной регрессии к оси абсцисс.

Таблица 1

Площади рабочих поверхностей и стационарные потенциалы образцов

Table 1. Working surface areas and stationary potentials of samples

Образец	Площадь поверхности, мм <sup>2</sup>	$E_{стат.}$ , В (в 1 М NaCl)
Au0	6,20	+0,115 ± 0,005
Au0,1	7,68	+0,085 ± 0,003
Au0,3	8,37	+0,590 ± 0,002

Спектроскопия электрохимического импеданса выполнялась на потенциостате-гальваностате Р-45Х с модулем измерения электрохимического импеданса FRA-24М («Electrochemical instruments», Черноголовка, Россия) с использованием предустановленных схем измерения сопротивления. Используемый для измерения интервал

частот тока составил от 0,01 до 50000 Гц в потенциостатическом режиме поляризации; амплитуда переменного сигнала была равна 10 мВ.

Микроструктура и морфология поверхности до и после коррозионных испытаний изучались с использованием растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе JSM-7001F (JEOL, Токио, Япония), оснащенном энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) INCA X-Max80 (Oxford Instruments, Абингдон, Великобритания) для проведения микрорентгеноспектрального анализа. Рентгенофазовый анализ (РФА) был выполнен на порошковом дифрактометре Ultima IV (Rigaku, Токио, Япония) с использованием излучения Cu K $\alpha$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а-в представлена микроструктура литых образцов ВЭС, химический состав микроструктурных составляющих которых отражает табл. 2.

Для образца без золота характерна сегрегация меди в междендритное пространство в виде частиц размерами 3-5 мкм. Для легированных золотом образцов можно наблюдать ярко выраженную дендритную микроструктуру, причем медь и золото также в основном выделились в междендритное пространство. С увеличением концентрации Au в ВЭС междендритные прослойки становятся более отчетливыми, их толщина увеличивается от 2-3 мкм (для образца Au0,1) до 3-6 мкм (для образца Au0,3). На сегрегацию меди в отдельную фазу указывают и авторы работ [12, 17-19], а возможность совместного выделения золота и меди между дендритами была описана в исследовании [20] для сплава AlAuCoCrCuNi. Таким образом, полученные нами данные о микроструктуре литых ВЭС согласуются с имеющимися в литературе данными.

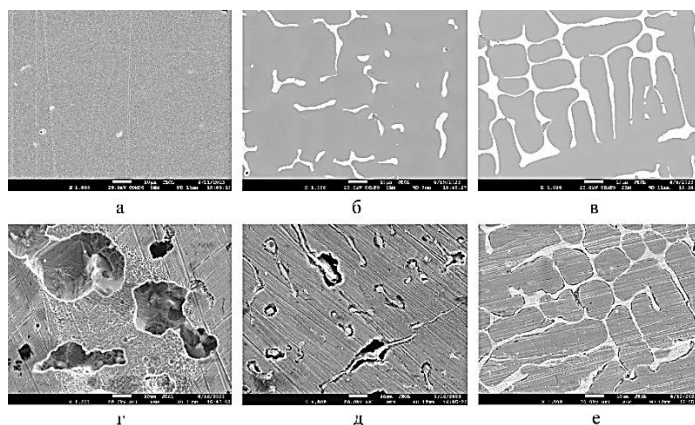


Рис. 1. Микроструктура и морфология поверхности (а)–(в) в литом состоянии и (г)–(е) после электрохимических испытаний образцов: (а), (г) Au0; (б), (д) Au0,1; (в), (е) Au0,3

Fig. 1. Microstructure and surface morphology (a)–(v) in the as-cast state and (г)–(е) after electrochemical tests of samples: (а), (г) Au0; (б), (д) Au0.1; (в), (е) Au0.3

Таблица 2

Химические составы (согласно ЭДС, ат.%) образцов литых ВЭС. Ср – средний состав; Д – дендрит; МД – междендритное пространство  
 Table 2. Chemical compositions (according to EDS, at.%) of as-cast HEAs samples. Ср – average composition; Д – dendrite; МД – interdendritic space

Образец		Al	Co	Cr	Fe	Ni	Cu	Au
Au0	Ср	5,52 ± 0,12	22,25 ± 0,33	22,48 ± 0,35	22,57 ± 0,28	21,92 ± 0,35	5,26 ± 0,12	–
	Д	3,47 ± 0,10	24,65 ± 0,38	22,28 ± 0,30	24,08 ± 0,37	20,67 ± 0,33	4,85 ± 0,12	–
	МД	10,41 ± 0,21	12,65 ± 0,40	13,01 ± 0,25	13,72 ± 0,15	24,60 ± 0,25	25,61 ± 0,48	–
Au0,1	Ср	5,67 ± 0,12	21,63 ± 0,35	21,57 ± 0,57	21,85 ± 0,41	21,53 ± 0,33	5,48 ± 0,12	2,27 ± 0,10
	Д	3,65 ± 0,10	23,50 ± 0,50	23,18 ± 0,25	23,16 ± 0,67	21,09 ± 0,36	4,28 ± 0,12	1,14 ± 0,10
	МД	12,57 ± 0,25	3,61 ± 0,10	4,07 ± 0,12	3,95 ± 0,10	12,33 ± 0,25	34,58 ± 0,74	28,89 ± 0,15
Au0,3	Ср	5,14 ± 0,12	21,08 ± 0,45	20,98 ± 0,32	20,85 ± 0,61	20,92 ± 0,48	4,95 ± 0,12	6,08 ± 0,15
	Д	2,66 ± 0,10	24,68 ± 0,47	23,31 ± 0,31	24,87 ± 0,55	20,21 ± 0,42	2,52 ± 0,10	1,75 ± 0,10
	МД	11,35 ± 0,27	2,67 ± 0,10	5,64 ± 0,12	3,67 ± 0,10	7,86 ± 0,15	28,63 ± 0,25	40,18 ± 0,18

Конфигурационная энтропия смешения сплавов [21] может быть определена по формуле:

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

где  $R$  – универсальная газовая постоянная ( $R = 8,314 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ),  $X$  – атомная доля элемента в сплаве. Когда  $\Delta S_{\text{mix}} \geq 1,5R$ , сплав можно рассматривать как высокоэнтропийный. Используя данные о среднем составе (см. табл. 2), были получены значения  $\Delta S_{\text{mix}} = 1,65R$  для образца Au0,  $\Delta S_{\text{mix}} = 1,73R$  для Au0,1 и  $\Delta S_{\text{mix}} = 1,78R$  для Au0,3. Таким образом, исследуемые литые сплавы являются высокоэнтропийными.

Результаты РФА (рис. 2) соответствуют полученной микроструктуре: для сплава Au0 наблюдаются рефлексы от твердого раствора с гранецентрированной кубической (ГЦК) кристаллической решеткой, а для ВЭС Au0,1 и Au0,3 помимо твердого раствора ГЦК на дифрактограммах отчетливо видны пики от фазы AuCu. Полученные результаты можно соотнести с литературными данными [22, 23], согласно которым ВЭС типа  $\text{Al}_x\text{CoCrFeNi}$  с содержанием алюминия менее 0,3 относятся к сплавам со структурой ГЦК. В то же время в работе [20] для ВЭС  $\text{AlAuCoCrCuNi}$  также было определено наличие интерметаллида AuCu в фазовом составе сплава.

На рис. 3 приведены поляризационные кривые, а в табл. 3 помимо результатов расчета основных коррозионных характеристик исследуемых сплавов указаны также плотность тока пассивации ( $j_{\text{нас}}$ ) и интервал потенциала пассивации ( $\Delta E$ ). Для всех трех образцов характерен анодный контроль процесса и все три ВЭС демонстрируют в растворе хлорида натрия скорее активно-пассивное, чем псевдо-пассивное поведение, что отражается в виде множества маленьких пиков на анодной ветке поляризационной кривой (см. рис. 3).

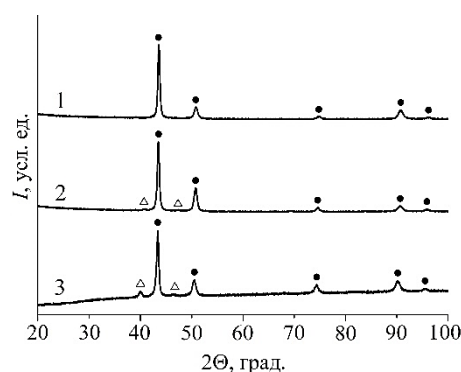


Рис. 2. Дифрактограммы исследуемых образцов: 1 – Au0; 2 – Au0,1; 3 – Au0,3. ● – ГЦК твердый раствор; Δ – AuCu  
 Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the samples: 1 – Au0; 2 – Au0.1; 3 – Au0.3. ● – FCC solid solution; Δ – AuCu

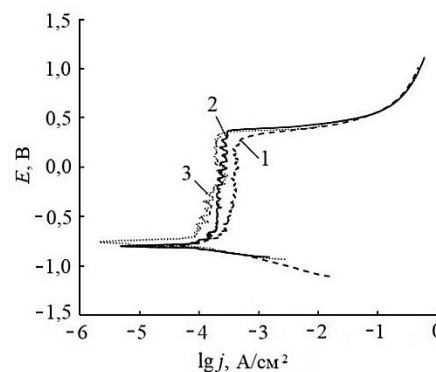


Рис. 3. Поляризационные кривые в растворе 1 М NaCl для исследуемых образцов: 1 – Au0; 2 – Au0,1; 3 – Au0,3  
 Fig. 3. Polarization curves of investigated samples in a 1 M NaCl solution: 1 – Au0; 2 – Au0.1; 3 – Au0.3

Согласно полученным по коррозионным характеристикам результатам (см. табл. 3) с увеличением содержания золота в ВЭС потенциал сдвигается в более положительную сторону, а плотность тока коррозии уменьшается, что говорит об увеличении коррозионной стойкости. Более того, для образца Au0,3 пассивация наступает при го-

раздо меньших плотностях тока, чем для двух других образцов. При этом интервал пассивации для всех трех образцов примерно одинаков и составляет достаточно большую величину в диапазоне  $\Delta E = 1,020\text{--}1,070$  (В). Следует отметить, что исследуемые в данной работе ВЭС уступают по своим характеристикам ряду сплавов, поведение которых в растворе 1 М NaCl было изучено ранее [11, 14] (см. табл. 3). Также исследуемые ВЭС проявляют меньшую коррозионную стойкость и по сравнению с нержавеющей сталью SS 304 [14] (см. табл. 3). Однако полученные в ходе настоящего исследования данные демонстрируют положительное влияние от присутствия золота в составе ВЭС и образования интерметаллидов системы Au–Cu на коррозионную стойкость изучаемых образцов. Таким образом, основным результатом проведенных испытаний можно отметить сам факт положительного влияния от введения золота, что можно в дальнейшем использовать при разработке коррозионно-стойких сталей, сплавов (в том числе, высокоэнтропийных сплавов), содержащих в своем составе медь. Образование интерметаллида AuCu благоприятно

влияет на поведение образцов в растворе хлорида натрия.

На рис. 1г-е представлены результаты изучения морфологического строения поверхности (согласно РЭМ) исследуемых образцов после проведения испытаний. Для всех образцов наблюдается гальваническая коррозия. При этом образец Au0 подвергся наибольшему воздействию агрессивной среды раствора NaCl, а состав Au0,3 – наименьшему. Поверхность ВЭС без золота в его составе покрыта коррозионными язвами размерами от 15 до 40 мкм, зародышем которых, по всей видимости, послужили частицы сегрегировавшей меди, наблюдаемой в литой микроструктуре. С добавлением золота и изменением фазового состава выделений в междендритном пространстве коррозия наблюдается уже не в виде протяженных участков, покрытых язвами, а в виде пор на границе «твердый раствор – интерметаллид». Можно отметить, что для образца Au0,1 размер пор составляет до 10 мкм, а для образца Au0,3 размер таких пор не превышает 3 мкм. Кроме того, встречаются они достаточно редко.

Таблица 3

Потенциалы и плотности тока сплавов в растворе 1 М NaCl  
Table 3. Potentials and current densities of alloys in a 1 M NaCl solution

Сплав	$E_{корр}$ , В	$j_{корр}$ , мкА/см <sup>2</sup>	$R_p$ , кОм·см <sup>2</sup>	$j_{пас}$ , мкА/см <sup>2</sup>	$\Delta E$ , В
Au0	-0,802	19,7	0,55	280	1,020
Au0,1	-0,799	5,1	2,75	200	1,030
Au0,3	-0,763	5,8	4,48	90	1,070
Co <sub>1,5</sub> CrFeNi <sub>1,5</sub> Ti <sub>0,5</sub> [11]	-0,443	0,57	–	1,46	0,557
Co <sub>1,5</sub> CrFeNi <sub>1,5</sub> Ti <sub>0,5</sub> Mo <sub>0,1</sub> [11]	-0,381	0,13	–	3,80	1,429
Co <sub>1,5</sub> CrFeNi <sub>1,5</sub> Ti <sub>0,5</sub> Mo <sub>0,5</sub> [11]	-0,493	0,20	–	4,10	1,383
Co <sub>1,5</sub> CrFeNi <sub>1,5</sub> Ti <sub>0,5</sub> Mo <sub>0,8</sub> [11]	-0,551	0,41	–	5,11	1,371
Al <sub>0,5</sub> CoCrFeNi <sub>1,6</sub> Ti <sub>0,7</sub> [12]	-0,626	16,2	2,93	132	0,730
Al <sub>0,45</sub> CoCrFeNiSi <sub>0,45</sub> [12]	-0,340	8,0	1,86	93	0,570
Al <sub>0,25</sub> CoCrFeNiCu [12]	-0,401	8,6	3,89	109	0,278
AlCrFeNiCoCu [14]	-0,012	0,003	–	–	0,525
SS 304 [14]	-0,238	0,35	–	–	–

На рис. 4 представлены результаты измерения импеданса в координатах Найквиста, где  $R_e$  – действительная часть сопротивления (частотно независимая), а  $I_m$  – частотно зависимая мнимая часть измеряемого сопротивления. Съемка проходила при потенциале разомкнутой цепи. Полученные результаты можно интерпретировать следующим образом. Для образца Au0, для которого наблюдается наименьшее сопротивление, на поверхности электрода образуется достаточно тонкая пленка, обладающая небольшими защитными свойствами. По данным ЭДС для спектров, снятых с поверхности образца Au0 после проведенных испытаний,

концентрация кислорода варьировалась от 0,5 до 1,95 ат. %, а концентрация хлора – от 0,61 до 0,96 ат. %. Наибольшее сопротивление показывает Au0,1, но кривая не выходит на равновесие, а сопротивление во всем интервале частот тока продолжает расти, следовательно, на поверхности образца постоянно образуются продукты коррозии, это говорит о том, что активно идет коррозионный процесс. Образец Au0,3 показывает наилучший результат. Вид кривой свидетельствует о наличии на поверхности защитной пленки. Результаты химического анализа (ЭДС) поверхности образца Au0,3 после проведенных испытаний показали, что

концентрация кислорода варьировалась от 2,98 до 3,14 ат. %, а концентрация хлора – от 0,26 до 0,38 ат. %.

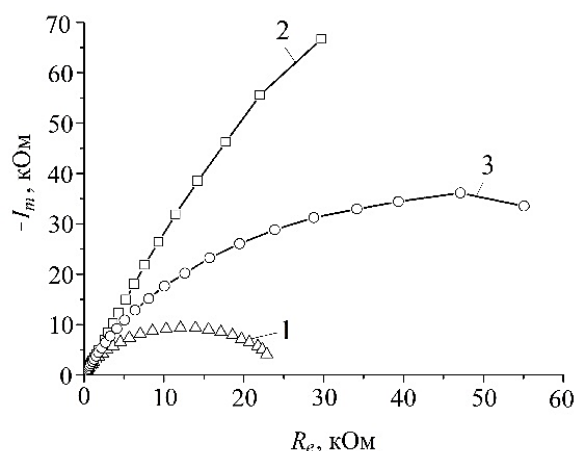


Рис. 4. Диаграммы Найквиста для исследуемых образцов:  
1 – Au0; 2 – Au0,1; 3 – Au0,3

Fig. 4. Nyquist diagrams for the samples: 1 – Au0; 2 – Au0.1;  
3 – Au0.3

Такое поведение изученных образцов высокоэнтропийных сплавов интересно рассматривать в контексте практического применения, например, композиционных покрытий, содержащих в фазовом составе интерметаллиды с золотом. Коррозионностойкие композиционные покрытия становятся все более востребованными, так как позволяют сочетать ряд характеристик, несвойственных только однофазным материалам [24, 25]. Таким образом, проведенное исследование имеет не только научную значимость, но и практический потенциал.

#### ВЫВОДЫ

На основании проведенных измерений можно заключить, что введение золота в состав высокоэнтропийного сплава  $Al_{0,25}CoCrFeNiCu_{0,25}$  вызывает образование интерметаллида переменного состава AuCu и влияет на электрохимическое поведение полученного сплава в растворе 1 М NaCl. Чем выше содержание золота в AuCu, тем большую коррозионную стойкость демонстрирует сплав в растворе хлорида натрия. Таким образом, допирование золотом можно рассматривать как перспективное направление получения коррозионностойких ВЭС.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00107, <https://rscf.ru/project/23-23-00107/>.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The study was supported by the Russian Science Foundation, project N 23-23-00107, <https://rscf.ru/en/project/23-23-00107/>.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

#### ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. // *Mater. Sci. Eng. A*. 2004. V. 375–377. P. 213–218. DOI: 10.1016/j.msea.2003.10.257.
2. George E.P., Raabe D., Ritchie R.O. // *Nat. Rev. Mater.* 2019. V. 4. P. 515–534. DOI: 10.1038/s41578-019-0121-4.
3. Shi Y., Yang B., Liaw P.K. // *Metals*. 2017. V. 7. N 2. P. 43. DOI: 10.3390/met7020043.
4. Qiu Y., Thomas S., Gibson M.A., Fraser H.L., Birbilis N. // *NPJ Mater. Degrad.* 2017. V. 1. P. 15. DOI: 10.1038/s41529-017-0009-y.
5. Li Q.H., Yue T.M., Guo Z.N., Lin X. // *Metall. Mater. Trans. A*. 2013. V. 44A. P. 1767–1778. DOI: 10.1007/s11661-012-1535-4.
6. Shi Y., Yang B., Xie X., Brechtel J., Dahmen K.A., Liaw P.K. // *Corros. Sci.* 2017. V. 119. P. 33–45. DOI: 10.1016/j.corsci.2017.02.019.
7. Lee C.P., Chang C.C., Chen Y.Y., Yeh J.W., Shih H.C. // *Corros. Sci.* 2008. V. 50. P. 2053–2060. DOI: 10.1016/j.corsci.2008.04.011.
8. Kumar N., Fusco M., Komarasamy M., Mishra R.S., Bourham M., Murty K.L. // *J. Nucl. Mater.* 2017. V. 495. P. 154–163. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2017.08.015.
9. Jiang S., Lin Z., Xu H., Sun Y. // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 741. P. 826–833. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.01.247.
10. Qiu Y., Thomas S., Fabijanic D., Barlow A.J., Fraser H.L., Birbilis N. // *Mater. Des.* 2019. V. 170. P. 107698. DOI: 10.1016/j.matdes.2019.107698.
11. Chou Y.L., Yeh J.W., Shih H.C. // *Corros. Sci.* 2010. V. 52. P. 2571–2581. DOI: 10.1016/j.corsci.2010.04.004.
12. Pratskova S., Samoilova O., Ageenko E., Shaburova N., Ostovari Moghaddam A., Trofimov E. // *Metals*. 2022. V. 12. N 2. P. 352. DOI: 10.3390/met12020352.
13. Xiang C., Zhang Z.M., Fu H.M., Han E.-H., Zhang H.F., Wang J.Q. // *Intermetallics*. 2019. V. 114. P. 106599. DOI: 10.1016/j.intermet.2019.106599.
14. Qiu X.W. // *J. Alloys Compd.* 2013. V. 555. P. 246–249. DOI: 10.1016/j.jallcom.2012.12.071.
15. Lu J., Chen Y., Zhang Y., Xu M. // *Mater. Today Commun.* 2022. V. 33. P. 104864. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2022.104864.
16. Shaburova N.A., Ostovari Moghaddam A., Veselkov S.N., Sudarikov M.V., Samoilova O.V., Trofimov E.A. // *Phys. Mesomech.* 2021. V. 24. N 6. P. 653–662. DOI: 10.1134/S1029959921060035.
17. Dąbrowa J., Cieślak G., Stygar M., Mroccka K., Berent K., Kulik T., Danielewski M. // *Intermetallics*. 2017. V. 84. P. 52–61. DOI: 10.1016/j.intermet.2016.12.015.
18. Li B.S., Wang Y.P., Ren M.X., Yang C., Fu H.Z. // *Mater. Sci. Eng. A*. 2008. V. 498. P. 482–486. DOI: 10.1016/j.msea.2008.08.025.

19. **Doğan Ö.N., Nielsen B.C., Hawk J.A.** // *Oxid. Met.* 2013. V. 80. P. 177–190. DOI: 10.1007/s11085-013-9407-x.
  20. **Hsu U.S., Hung U.D., Yeh J.W., Chen S.K., Huang Y.S., Yang C.C.** // *Mater. Sci. Eng. A.* 2007. V. 460–461. P. 403–408. DOI: 10.1016/j.msea.2007.01.122.
  21. **Samoilova O., Shaburova N., Samodurova M., Pashkeev K., Ostovari Moghaddam A., Trofimov E.** // *J. Therm. Spray Technol.* 2023. V. 32. N 5. P. 1220–1229. DOI: 10.1007/s11666-023-01562-w.
  22. **Ogura M., Fukushima T., Zeller R., Dederichs P.H.** // *J. Alloys Compd.* 2017. V. 715. P. 454–459. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.04.318.
  23. **Wang W.-R., Wang W.-L., Yeh J.-W.** // *J. Alloys Compd.* 2014. V. 589. P. 143–152. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.11.084.
  24. **Братков И.В., Юдина Т.Ф., Мельников А.Г., Братков А.В.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 8. С. 90–95. DOI: 10.6060/ivkkt.20206308.6221.
  25. **Винокуров Е.Г., Марголин Л.Н., Фарафонов В.В.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2020. Т. 63. Вып. 8. С. 4–38. DOI: 10.6060/ivkkt.20206308.6212.
- Bratkov I.V., Yudina T.F., Melnikov A.G., Bratkov A.V.** // *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2020. V. 63. N 8. P. 90-95. DOI: 10.6060/ivkkt.20206308.6221.
- Vinokurov E.G., Margolin L.N., Farafonov V.V.** // *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2020. V. 63. N 8. P. 4-38. DOI: 10.6060/ivkkt.20206308.6212.

*Поступила в редакцию 10.10.2023  
Принята к опубликованию 19.02.2024*

*Received 10.10.2023  
Accepted 19.02.2024*