

УДК: 699.15-194:669.[017+48+117.035.45-042.3]

ВПЛИВ ДИСПЕРСІЙНОГО ЗМІЦНЕННЯ НАНООКСИДАМИ НА КОРОЗІЙНУ ТРИВКІСТЬ У РОЗПЛАВАХ СВИНЦЮ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Cr–Fe–Mn–Ni

В. М. ФЕДІРКО¹, В. М. ВОСВОДІН², О. М. ВЕЛИКОДНИЙ²,
М. А. ТИХОНОВСЬКИЙ², І. С. КУХАР¹, Х. Р. МЕЛЬНИК¹

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

² Інститут фізики твердого тіла, матеріалознавства та технологій
Національного наукового центру "Харківський фізико-технічний інститут" НАН України

Оцінено корозійну тривкість високоентропійних сплавів системи Cr–Fe–Mn–Ni у розплавах свинцю при 480°C на базах до 1000 h. Встановлено, що сумісність цих сплавів з розплавами визначають процеси розчинення хрому, нікелю, марганцю у свинці та дифузія кисню із розплаву. Виявлено, що дисперсійне зміцнення радіаційнотривкими оксидами Y₂O₃ та ZrO₂ суттєво підвищує їх корозійну тривкість.

Ключові слова: високоентропійні сплави, корозійна тривкість, рідкометалева корозія, розплави свинцю.

Вступ. Конструкційні матеріали для ядерної енергетики повинні забезпечувати не тільки підвищені механічні характеристики та корозійну тривкість, а й радіаційну стійкість. Тому актуально розробити новий клас матеріалів зі значно вищим комплексом перелічених характеристик. Відомі теоретичні розробки та експериментальні результати свідчать, що через особливості кристалічної структури т.зв. високоентропійні сплави (ВЕСи) – перспективні кандидати для створення нового покоління радіаційнотривких матеріалів [1–5].

Найчастіше вони містять чотири або п'ять елементів з рівними або близькими концентраціями. Досліджують їх здебільшого в однофазних твердих розчинах з простими кристалічними ґратками – ОЦК [6] або ГЦК [7]. Класичний високоентропійний сплав CrMnFeCoNi привернув увагу як перспективний за механічними властивостями [7]. Його міцність підвищували як механіко-термічною обробкою [8], так і складнішим методом – диспергування розпиленням з подальшим механічним подрібненням та іскровим плазмовим спіканням [9]. Відомі й інші підходи зміцнення ВЕСів, зокрема, використовуючи їх як матрицю, створювати композиційні матеріали [10, 11]. Тому розглядають спосіб, які добре зарекомендували себе під час створення дисперсно зміцнених оксидами сталей [12], зокрема зміцнення ВЕСів термодинамічно і радіаційнотривкими наноксидами. Саме такий шлях можна вважати альтернативним для оптимізації складу і мікроструктури вже існуючих аустенітних чи феритно-мартенситних сталей під час експлуатації у рідкометалевих теплоносіях.

Мета дослідження – оцінити вплив дисперсійного зміцнення наноксидами на корозійну тривкість у розплавах свинцю високоентропійних сплавів системи Fe–Mn–Cr–Ni.

Матеріали та методика. Випробовували два ВЕСи з аустенітною матрицею: Е 31-2 (18Cr–27Fe–27Mn–28Ni) та Е 32-2 (20Cr–40Fe–20Mn–20Ni).

Щоб оцінити корозію сплавів у розплаві свинцю з вмістом кисню C_{O[рв]} ≈ 10⁻⁷...10⁻⁶ mass%, виконано експозиції при 480°C упродовж 500 та 1000 h.

Далі аналізували вплив розплаву на структуру та характер корозійних пошкоджень, зміну мікротвердості та розподіл елементів у приповерхневих шарах як матриці, так і розплаву свинцю.

Результати та їх обговорення. У вихідному стані після вальцювання та кінцевого відпалу у вакуумі при 1100°C сплави мають вигляд твердих розчинів з ГЦК ґраткою з розміром зерна 50...60 μm та твердістю $H_{0,196} \approx 130...150$.

Залежність твердості по перерізу зразка (рис. 1) від часу експозиції при 480°C свідчить про відмінності між сплавами Е 31-2 та Е 32-2. Твердість приповерхневого шару сплаву Е 31-2 зростає на глибину 50...70 μm за витримки 500 h (рис. 1a). Зі її збільшенням до 1000 h зростає по всьому перерізу зразка (рис. 1a). До витримки 500 h твердість сплаву Е 32-2 не змінюється (рис. 1b). З тривалістю витримки до 1000 h вона зростає у приповерхневому шарі на глибину до 100 μm , причому немонотонний характер зміни вказує на неоднорідність фазово-структурного стану приповерхневих шарів.

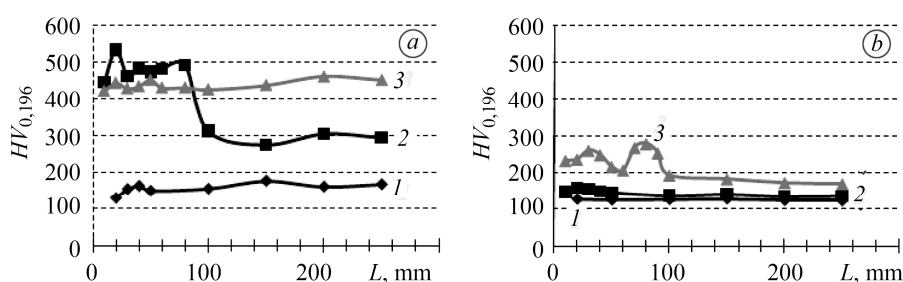


Рис. 1. Зміна твердості сплаву Е 31-2 (a) та Е 32-2 (b) після експозиції при 480°C: 1 – вихідний; 2 – 500 h; 3 – 1000 h.

Fig. 1. Distribution of the hardness E 31-2 alloy (a) and E 32-2 (b) of after exposure at 480°C: 1 – initial; 2 – 500 h; 3 – 1000 h.

Досліджуючи структуру приповерхневих шарів, встановили характер корозійних пошкоджень (рис. 2). На поверхні сплаву Е 31-2 (рис. 2b) їх виявили після 500 h витримки на глибині 60...70 μm . Вони мають міжкристалічний характер і вказують на розтравлювання меж зерен та проникнення крізь них свинцю у матрицю.

Внаслідок розчинення у свинці хрому, марганцю, нікелю та зустрічної дифузії кисню із розплаву на поверхні сплаву Е 31-2 формується шар оксидів хрому, що підтверджують результати мікрорентгеноспектрального аналізу (рис. 3a, Area 1, 2). Водночас під впливом температури та витримки у матриці межами зерен виділяється σ -фаза (рис. 2b). Проникнення розплаву межами зерен у матрицю, яке супроводжується дифузиею кисню, сприяє окисненню виділень σ -фази (рис. 3, Area 3).

Для сплаву Е 32-2 перші локальні пошкодження на глибину $\approx 20...30 \mu\text{m}$ зафіксували після експозиції 500 h (рис. 2d). Зі збільшенням витримки до 1000 h вони поширюються на глибину до 60...70 μm (рис. 2e) і мають міжзеренний характер. Проте на відміну від сплаву Е 31-2 виділень σ -фази у матриці не виявлено, тому межі зерен аустенітної матриці не пошкоджуються, а отже, внутрішнє окиснення уповільнюється.

Механізм корозійних процесів обох сплавів аналогічний. Зафіксували розчинення у свинці хрому, марганцю та нікелю, а також внаслідок зустрічної дифузії кисню із розплаву утворюються оксиди хрому (рис. 3b, Area 5). Але суцільного шару не виявили, пошкоджений поверхневий складається зі суміші оксидів хрому та свинцю. Підтверджують міжзеренний характер корозії (рис. 2d) і окремі зерна (рис. 3b), хімічний склад яких відповідає вихідному (рис. 3b, Area 4, 6).

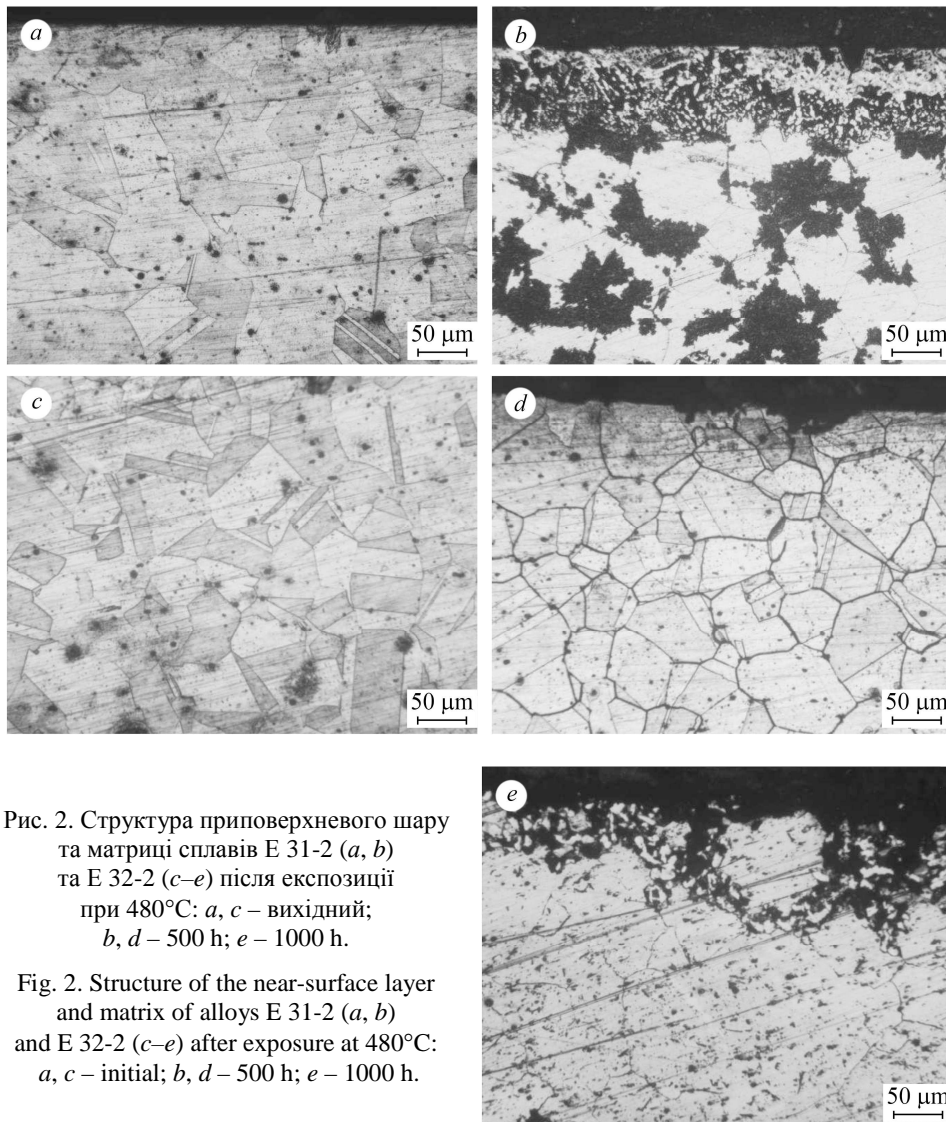


Рис. 2. Структура приповерхневого шару та матриці сплавів Е 31-2 (*a, b*) та Е 32-2 (*c-e*) після експозиції при 480°C: *a, c* – вихідний; *b, d* – 500 h; *e* – 1000 h.

Fig. 2. Structure of the near-surface layer and matrix of alloys E 31-2 (*a, b*) and E 32-2 (*c-e*) after exposure at 480°C: *a, c* – initial; *b, d* – 500 h; *e* – 1000 h.

Таким чином, на основі аналізу отриманих результатів можна зробити висновок, що сплав Е 32-2 корозійнотривкіший у розплаві свинцю за цих умов випробувань. Тому саме його використовували, щоб оцінити вплив дисперсійного зміцнення на подальше підвищення корозійної тривкості. Сплав дисперсійно зміцнювали наноксидами системи $80\text{Y}_2\text{O}_3 + 20\text{ZrO}_2$ (mass%) методом механічного легування, застосовуючи планетарний кульовий млин. Виготовили дві його серії: Е 32-2-D2 – зміцнений дрібними частинками ($\approx 10 \mu\text{m}$) та Е 32-2-D4 – крупними ($\approx 100 \mu\text{m}$). Досліджували у розплаві свинцю при 480°C на базах 250 та 500 h.

Твердість по перерізу сплаву Е 32-2-D2 дещо знижується у приповерхневому шарі як для вихідного зразка, так і після витримок 250 та 500 h. (рис. 4а). Причому зі збільшенням тривалості експозиції це зниження значно суттєвіше. Після експозиції 250 h на відстані $\approx 20 \mu\text{m}$ її значення стабілізуються і стають меншими, ніж вихідного матеріалу. Аналогічна ситуація і після витримки 500 h, але низькі значення стабілізуються на відстані 100 μm . Таким чином, зниження твердості може свідчити про ріст розмірів зміцнених частинок. Твердість приповерхневого шару сплаву Е 32-2-D4 зі збільшенням часу витримки також знижується, а матриці змінюється несуттєво (рис. 4б).

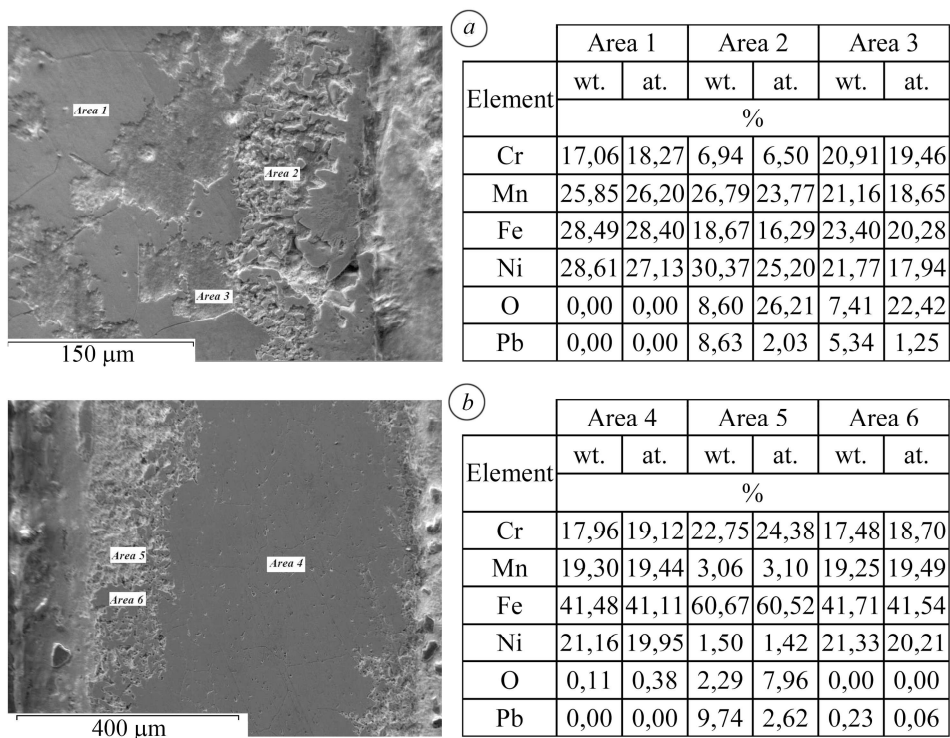


Рис. 3. Розподіл елементів у приповерхневому шарі та матриці сплавів:
a – E 31-2 після експозиції 500 h; *b* – E 32-2 після експозиції 1000 h при 480°C.

Fig. 3. Distribution of elements in the surface layer and matrix of alloys:
a – E 31-2 after exposure 500 h; *b* – E 32-2 after exposure 1000 h at 480°C.

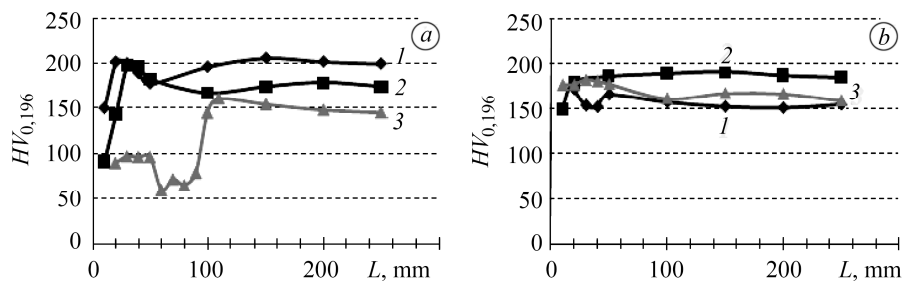


Рис. 4. Зміна твердості сплавів E 32-2-D2 (*a*) та E 32-2-D4 (*b*) після експозиції при 480°C:
1 – вихідний; *2* – 250 h; *3* – 500 h.

Fig. 4. Change of the hardness of alloys E 32-2-D2 (*a*) and E 32-2-D4 (*b*) after exposure at 480°C: *1* – initial; *2* – 250 h; *3* – 500 h.

Такі зміни твердості корелюють зі змінами структури матриці та приповерхневого шару (рис. 5). Для сплаву E 32-2-D2 (рис. 5*a, b*) розміри зміцнювальних оксидів у матриці зростають, а у приповерхневому шарі їх кількість зменшується, що може свідчити також про їх розчинення та локальні корозійні пошкодження на глибину 30...40 μm.

Зміцнювальні фази у сплаві E 32-2-D4 у приповерхневому шарі розчинюються на глибину ≈50 μm і їх розміри зростають (рис. 5*c, d*). Водночас суттєвих корозійних пошкоджень поверхневого шару не виявлено (рис. 5*d*).

Підтверджує розчинення зміцнювальних фаз у матриці та легувальних елементів у розплаві зміна їх концентрації у матриці і приповерхневому шарі (рис. 6).

Концентрація хрому, марганцю у приповерхневому шарі сплаву E 32-2-D2 (рис. 6a) зменшується та збільшується ітрію і цирконію (рис. 6a, Area 1, 2). Корозійних пошкоджень поверхневого шару сплаву E 32-2-D4 не зафіксували (рис. 6b), лише зменшення концентрації хрому, марганцю та збільшення цирконію та ітрію (рис. 6b, Area 5).

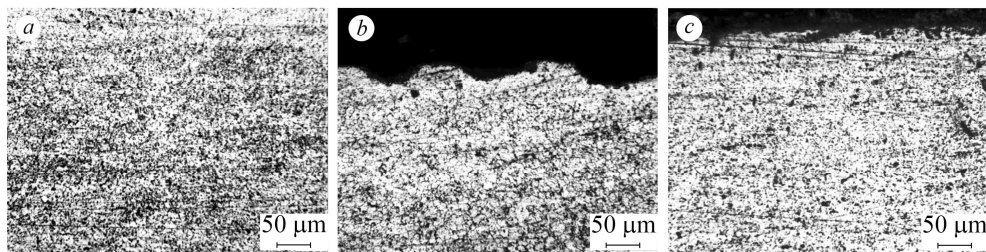
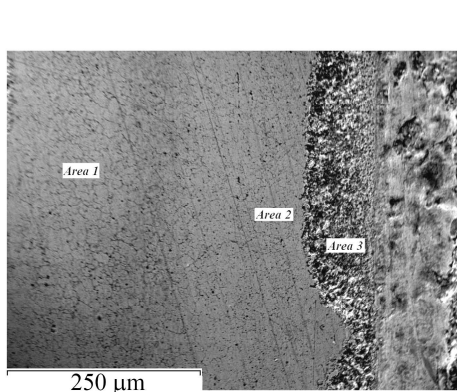
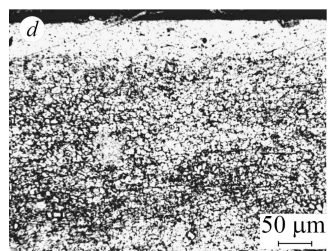
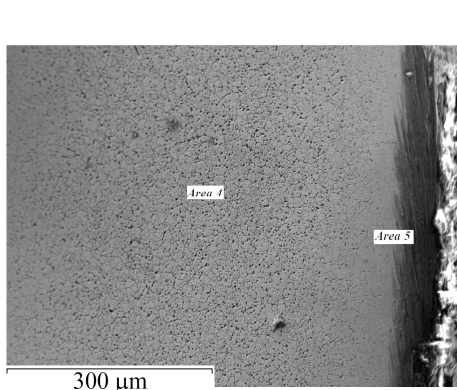


Рис. 5. Структура матриці та приповерхневого шару сплавів E 32-2-D2 (a, b) та E 32-2-D4 (c, d): a, c – вихідний стан; b, d – після експозиції 500 h.

Fig. 5. Structure of the matrix and the surface layer of alloys E 32-2-D2 (a, b) and E 32-2-D4 (c, d): a, c – initial; b, d – exposure 500 h.



Element	Area 1		Area 2		Area 3	
	wt.	at.	wt.	at.	wt.	at.
	%					
Cr	18,39	19,66	18,16	19,26	24,72	23,76
Mn	17,99	18,21	16,39	16,46	0,48	0,43
Fe	42,59	42,39	42,86	42,32	31,58	28,26
Ni	20,67	19,57	21,64	20,33	0,76	0,65
O	0,00	0,00	0,40	1,37	12,61	39,39
Y	0,21	0,13	0,24	0,15	0,51	0,29
Zr	0,00	0,00	0,10	0,06	0,49	0,27
Pb	0,15	0,04	0,22	0,06	28,85	6,96



Element	Area 4		Area 5	
	wt.	at.	wt.	at.
	%			
Cr	17,83	18,46	17,70	18,76
Mn	18,96	18,57	14,99	15,04
Fe	41,19	39,70	44,00	43,43
Ni	19,86	18,21	22,04	20,69
O	1,37	4,62	0,46	1,58
Y	0,51	0,31	0,38	0,24
Zr	0,22	0,13	0,43	0,26
Pb	0,07	0,02	0,00	0,00

Рис. 6. Зміна концентрації елементів у приповерхневих шарах сплавів E 31-2-D2 (a) та E 31-2-D4 (b) після експозиції 500 h при 480°C.

Fig. 6. Change of the concentration of elements in near-surface layers of E 31-2-D2 (a) and E 31-2-D4 (b) alloys after exposure for 500 h at 480°C.

ВИСНОВКИ

Отримані результати підтверджують перспективність дисперсійного зміцнення аустенітної матриці високоентропійних сплавів для підвищення їх корозійної тривкості у розплавах свинцю під час експлуатації при температурах до 500°C.

РЕЗЮМЕ. Оценена коррозийная стойкость высокоэнтропийных сплавов системы Cr–Fe–Mn–Ni в расплавах свинца при 480°C на базе до 1000 h. Установлено, что совместимость этих сплавов с расплавами определяют растворение хрома, никеля, марганца в свинце и диффузия кислорода с расплава. Показано, что дисперсионное упрочнение радиационно устойчивыми оксидами Y₂O₃ и ZrO₂ существенно повышает коррозионную стойкость.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, коррозионная стойкость, редкометаллическая коррозия, расплавы свинца.

SUMMARY. The corrosion resistance of high-entropy Cr–Fe–Mn–Ni alloys in lead melt at the temperature of 480°C on basis up to 1000 h is estimated. It is established that the processes determining the compatibility of these alloys with the melt are the dissolution of chromium, nickel, manganese in lead and diffusion of oxygen from the melt. It is shown that the dispersion strengthening by radiation-resistant Y₂O₃ and ZrO₂ oxides contributes to a significant increment of the corrosion resistance.

Keywords: high-entropy alloy, corrosion resistance, liquid metal corrosion, liquid lead.

1. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principle elements: Novel alloy design concepts and outcomes / J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, Ts. Sh. Chin, T. Ts. Shun, Ch. H. Tsau, and Sh. Y. Chang // *Adv. Eng. Mat.* – 2004. – **6**, № 8. – P. 299–303.
2. Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of CuNiAlCoCrFeSi alloy systems with multi-principal elements / J. W. Yeh, S. Y. Chang, Y. D. Hong, S. K. Chen, and S. J. Lin // *Mater. Chem. Phys.* – 2007. – **103**. – P. 41–46.
3. Tsai K. Y., Tsai M. H., and Yeh J. W. Sluggish diffusion in CoCrFeMnNi high-entropy alloys // *Acta Mater.* – 2013. – **61**. – P. 4887–4897.
4. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications / B. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor, E. H. Chang, E. P. George, and R. O. Ritchie // *Science.* – 2014. – **345**. – P. 1153–1158.
5. Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off / Z. Li, K. G. Pradeep, Y. Deng, D. Raabe, and C. C. Tasan // *Nature.* – 2016. – **534**. – P. 227–230.
6. Microstructure, hardness, resistivity and thermal stability of sputtered oxide films of AlCoCrCu0.5NiFe high entropy alloy / Y. Huang, L. Chen, H. Lui, M. Cai, and J. W. Yeh // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2007. – **473**. – P. 77–83.
7. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy / O. N. Senkov, J. M. Scott, S. V. Senkova, D. B. Miracle, and C. F. Woodward // *J. Alloys Compd.* – 2011. – **509**. – P. 6043–6048.
8. Preparation of superfine-grained high entropy alloy by spark plasma sintering gas atomized powder / Y. Liu, J. Wang, Q. Fang, B. Liu, Y. Wu, and S. Chen // *Intermetallics.* – 2016. – **68**. – P. 16–22.
9. Structure and properties of ultrafine-grained CoCrFeMnNi high-entropy alloys produced by mechanical alloying and spark plasma sintering / S. H. Joo, H. Kato, M. J. Jang, J. Moon, E. B. Kim, S. J. Hong, and H. S. Kim // *J. Alloys Compd.* – 2017. – **698**. – P. 591–604.
10. Microstructure, mechanical properties and tribological performance of CoCrFeNi high entropy alloy matrix self-lubricating composite / A. Zhang, J. Han, B. Su, P. Li, and J. Meng // *Acta Mater.* – 2017. – **114**. – P. 253–263.
11. Xinyu Liu, Hangboce Yin, and Yi Xu. Microstructure, mechanical and tribological properties of oxide dispersion strengthened high-entropy alloys // *Materials.* – 2017. – **10**. – P. 1312–1323.
12. Shigeharu Ukai and Masayuki Fujiwara. Perspective of ODS alloys application in nuclear environments // *J. Nucl. Mater.* – 2002. – **307–311**. – P. 749–757.

Одержано 20.06.2019