

PACSnumbers: 61.44.Br, 68.35.Fx, 68.35.Np, 68.37.Hk, 81.05.Je, 81.65.Kn, 82.45.Bb

## Вплив Si та B на структуру та корозійні властивості квазикристалічних стопів Al–Cu–Fe у розчинах солей

О. В. Сухова, В. А. Полонський, К. В. Устінова

*Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара,  
просп. Гагаріна, 72,  
49010 Україна, Дніпро*

У роботі досліджено структуру квазикристалічних стопів Al–Cu–Fe, легуваних Силіцієм або/та Бором, із застосуванням метод металографічної, рентгенофлюоресцентної та рентгеноструктурної аналіз. Визначено вплив легувальних елементів на відносний вміст фаз у структурі. Показано, що найбільший вміст ікосаедричної квазикристалічної  $\psi$ -фази досягається у стопі  $\text{Al}_{55}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7\text{B}_1$ . Легування Силіцієм і Бором сприяє зменшенню у структурі стопів вмісту фаз, багатих на Ферум. Корозійні властивості у водних розчинах солей  $\text{NaCl}$  і  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $\text{pH} = 7,0$ ) вивчено із залученням гравіметричної та потенціодинамічної метод. Поверхню стопів після перебування у сольових розчинах досліджено методом електронної сканувальної мікроскопії. Встановлено, що найбільш негативне значення стаціонарного потенціалу має нелегований стоп  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ . Зі збільшенням вмісту як Силіцію, так і Бору у складі стопів значення стаціонарних потенціалів неперервно зміщуються в бік більш позитивних значень. Показано переважний вплив Силіцію порівняно з Бором на пониження хемічної активності стопів. Визначено, що досліджені стопи кородують у сольових розчинах за електрохімічним механізмом з кисневою деполяризацією. Руйнування стопів відбувається внаслідок вибіркової корозії заліза у складі стопів Al–Cu–Fe. Тому опір корозії стопів підвищується зі зменшенням вмісту у структурі легуваних стопів фаз, багатих на залізо. Позитивний вплив Силіцію та Бору на корозійну стійкість стопів підтвер-

Corresponding author: Olena Viktorivna Sukhova  
E-mail: sukhovaya@ukr.net

*Oles Honchar Dnipro National University,  
72 Gagarin Ave., UA-49010 Dnipro, Ukraine*

Citation: O. V. Sukhova, V. A. Polonsky, and K. V. Ustinova, Influence of Si and B on Structure and Corrosion Properties of Quasi-Crystalline Al–Cu–Fe Alloys in Solutions of Salts, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **40**, No. 11: 1475–1487 (2018) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.40.11.1475.

джено дослідженнями поверхні стопів після перебування у сольових розчинах. Встановлено зменшення кількості та розмірів ділянок пітінгівового вищавлення, наявних переважно в місцях розташування фаз, багатих на залізо, та міжфазних меж поділу.

**Ключові слова:** квазикристалічні стопи, легувальні елементи, структура, розчини солей, корозійні випробування, стаціонарний потенціал.

Structure of quasi-crystal Al–Cu–Fe alloys doped with silicon or/and boron is investigated in this work using metallographic, x-ray fluorescent and x-ray analyses. Influence of alloying elements on relative phase content of the structure is determined. The highest amount of icosahedral quasi-crystalline  $\psi$ -phase is revealed to be reached in the  $\text{Al}_{55}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7\text{B}_1$  alloy structure. Alloying with silicon and boron favours the decrease in the content of iron-rich phases of the alloys' structure. Corrosion behaviour in aqueous solutions of NaCl and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH = 7.0) is studied by the gravimetric and potentiodynamic methods. The alloys' surfaces affected by solutions of salts are investigated using scanning electron microscopy. The most negative value of stationary potential is revealed for non-doped  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  alloy. With increasing concentration of both the silicon and the boron in the alloys, the values of stationary potentials steadily shift towards the more positive values. It is shown the prevailing influence of silicon compared to that of boron on the decrease in chemical activity of the alloys. As revealed, the investigated alloys corrode in solutions of salts as provided by electrochemical mechanism with oxygen depolarization. The alloys fail because of selective corrosion of iron within the Al–Cu–Fe alloys. As a result, the corrosion resistance increases with the decrease in the content of iron-rich phases of the doped alloys. The positive influence of silicon and boron on corrosion resistance of the alloys is confirmed by the investigations of the alloys' surfaces affected by solutions of salts. The quantity and size of the corroded pits appearing mostly near iron-rich phases and phase interfaces are established to decrease.

**Key words:** quasi-crystalline alloys, alloying elements, structure, salt solutions, corrosion tests, stationary potential.

В работе исследована структура квазикристаллических сплавов Al–Cu–Fe, легированных кремнием или/и бором, с использованием методов металлографического, рентгенофлуоресцентного и рентгеноструктурного анализов. Определено влияние легирующих элементов на относительное содержание фаз в структуре. Показано, что наибольшее содержание икосаэдрической квазикристаллической  $\psi$ -фазы достигается в сплаве  $\text{Al}_{55}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7\text{B}_1$ . Легирование кремнием и бором способствует уменьшению в структуре сплавов содержания фаз, богатых на железо. Коррозионные свойства в водных растворах солей NaCl и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH = 7,0) изучены с помощью гравиметрического и потенциодинамического методов. Поверхность сплавов после воздействия солевых растворов исследована методом электронной сканирующей микроскопии. Установлено, что наибольшее отрицательное значение стационарного потенциала имеет нелегированный сплав  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ . С увеличением концентрации как кремния, так и бора в составе сплавов значения стационарных потенциалов непрерывно смещаются в сторону более положительных значений. Показано

преимущественное влияние кремния по сравнению с бором на снижение химической активности сплавов. Определено, что исследованные сплавы корродируют в солевых растворах по электрохимическому механизму с кислородной деполяризацией. Разрушение сплавов происходит вследствие избирательной коррозии железа в составе сплавов Al–Cu–Fe. Поэтому сопротивление коррозии повышается с уменьшением содержания в структуре легированных сплавов фаз, богатых на железо. Позитивное влияние кремния и бора на коррозионную стойкость сплавов подтверждено исследованиями поверхности сплавов после воздействия солевых растворов. Установлено уменьшение количества и размера участков питтингового вытравливания, присутствующих преимущественно в местах расположения фаз, богатых на железо, и межфазных границ раздела.

**Ключевые слова:** квазикристаллические сплавы, легирующие элементы, структура, растворы солей, коррозионные испытания, стационарный потенциал.

*(Отримано 12 квітня 2018 р.)*

## 1. ВСТУП

Квазикристалічні стопи Al–Cu–Fe вважають найбільш перспективними матеріалами сучасного матеріалознавства [1]. Серед різноманітних застосувань цих стопів слід відзначити можливість одержання на їх основі покриттів, що мають високі антикорозійні властивості як за звичайних, так і за підвищених температур. Цим обумовлена актуальність досліджень, спрямованих на визначення шляхів управління корозійною поведінкою стопів Al–Cu–Fe, у тому числі за рахунок введення до їх складу легувальних елементів, що підвищують опір корозії.

Квазикристалічні фази у структурі стопів мають унікальні поверхневі властивості, а саме: низьку поверхневу енергію, малі коефіцієнти тертя, низьку змочуваність тощо [1]. Вважається, що квазикристали можуть також ефективно опиратися корозії завдяки утворенню на їх поверхні тонкого захисного шару. У водяному сольовому розчині, що містить 3% NaCl, потенціали корозії стопів Al–Cu–Fe змінюються в межах від –880 мВ до –730 мВ [2]. При цьому спостерігається рівномірне розчинення поверхні незалежно від складу цих стопів. Швидкість розчинення, в основному, визначається вмістом у структурі фаз, багатих на залізо. Розчинення супроводжується повторним осадженням міді на поверхню зразків.

Поведінку стопів Al–Cu–Fe, легуваних хромом, у розчинах Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рН від 2 до 13) досліджували в роботі [3]. Встановлено, що ці стопи характеризуються опором до корозії завдяки утворенню оксидного захисного шару. За своїми властивостями стопи

Al–Cu–Fe–Cr наближаються до нержавіючих сталей, але мають переваги, оскільки для них не спостерігається перехід активація–пасивація.

Таким чином, завдяки легуванню квазикристалічних стопів Al–Cu–Fe можна уповільнити процес корозії за рахунок утворення на їх поверхні захисних оксидних плівок. До елементів, що позитивно впливають на структуру та властивості стопів Al–Cu–Fe, належать Si та B [4–10]. Ці елементи розширюють діапазон існування квазикристалічної  $\psi$ -фази в цих стопах. До того ж, Si та B підвищують мікротвердість квазикристалів до 10–11 ГПа [11–13], що набагато перевищує значення цієї характеристики для кристалічних фаз алюмінієвих стопів [14]. Тому теоретичний та практичний інтерес являють дослідження впливу Si та B на корозійні властивості квазикристалічних стопів Al–Cu–Fe у водяних розчинах NaCl та Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, корозія в яких відноситься до найпоширеніших видів корозії.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

Стопи Al–Cu–Fe, леговані Si або/та B, одержували стопленням хемічно чистих елементів (99,99%) у графітових тиглях у печі Таммана. Швидкість охолодження стопів становила 5 К/с. Вміст елементів змінювали в концентраційних межах (в ат.%): 11–12% Fe, 24–25% Cu, 4–7% Si, 1–3% B; Al — решта. Склад стопів контролювали методом рентгенофлюоресцентної аналізи на установці СЕФ-01-М «Спрут». Структуру стопів досліджували на оптичних мікроскопах «Neophot», структурному аналізаторі «Eriquant» та растровому електронному мікроскопі РЕМ-106И в режимі вторинних електронів. Ідентифікацію фаз проводили методом рентгеноструктурної аналізи на установці ДРОН-УМ з використанням характеристичного випромінення  $\text{CuK}_\alpha$ .

Корозійні властивості зразків визначали гравіметричною метою шляхом міряння зміни їх маси після перебування у розчинах солей протягом 1–4 днів. В якості корозійних середовищ використовували розчини солей 3,0 моль/л NaCl та 0,2 моль/л Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рН=7,0). Водневий показник корозійних середовищ контролювали за допомогою йонміра ЕВ-74. Для визначення масового показника корозії гравіметричною метою зразки після занурення в досліджувані розчини промивали дистильованою водою, висушували та зважували на аналітичних терезах WA-21 з точністю до 0,1 мг. Для якісної аналізи осаду, що утворювався на поверхні зразків у сольових розчинах, він відокремлювався, промивався дистильованою водою, висушувався і потім розчинявся в розведній хлоридній кислоті (1:1). Утворення іонів Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup> аналізували із застосуванням розчинів червоної і жовтої кров'яних

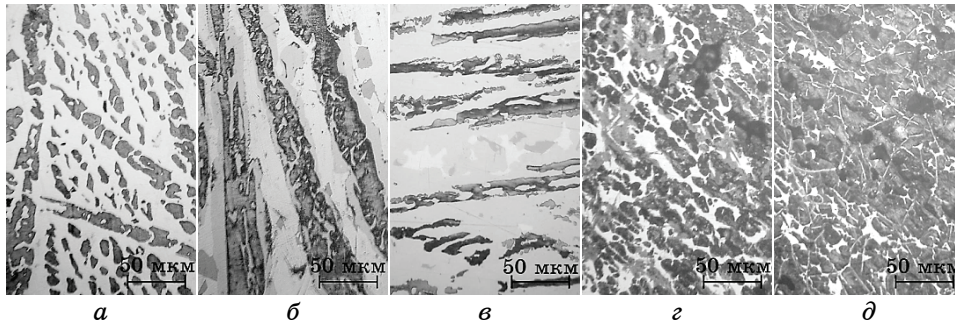
солей та алюмінію.

Поляризаційні вимірювання виконували шляхом тривалої реєстрації  $E$ ,  $t$ -залежностей (до одержання незмінного значення) за допомогою потенціостату ПІ-50-1 з програматором ПР-8 з використанням триелектродної комірки. Приладом реєстрації слугував USB-осцилограф. Потенціодинамічні мірювання проводили зі швидкістю розгортки потенціалу 1,0 мВ/с в діапазоні від  $-1500$  мВ до 0 мВ. Спочатку встановлювали величину стаціонарного потенціалу зразків стопів. Потім потенціал розгортався від цього значення до більш від'ємних або більш позитивних значень, аж до початку різкого зростання густини струму. Допоміжною електродою слугувала платинова електрода, електродою порівняння — хлоридсрібна. Корозійні та електрохімічні випробування проводили за температури  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ .

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

За результатами досліджень під час кристалізації базового стопу  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  утворюються чотири фази (рис. 1, *a*) [11–13]. Спочатку з рідини кристалізується  $\lambda$ -фаза ( $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ ) у вигляді плоскогранних дендритів. Дендрити  $\lambda$ -фази оточені обідками квазикристалічної ікосаедричної  $\psi$ -фази ( $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ ), яка виділяється за перитектичною реакцією  $\text{Ж} + \lambda \rightarrow \psi$ . Ці фази розташовані на фоні фаз  $\beta$  ( $\text{Al}(\text{Cu}, \text{Fe})$ ) та  $\theta$  ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ), що кристалізуються останніми.

Легування базового стопу  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  Силіцієм не змінює його фазового складу, але впливає на відносний вміст фаз (рис. 1, *б*,



**Рис. 1.** Мікроструктура квазикристалічних стопів Al–Cu–Fe, легування Si або B:  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  (*a*),  $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_4$  (*б*),  $\text{Al}_{56}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7$  (*в*),  $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{B}_1$  (*г*),  $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{B}_3$  (*д*).

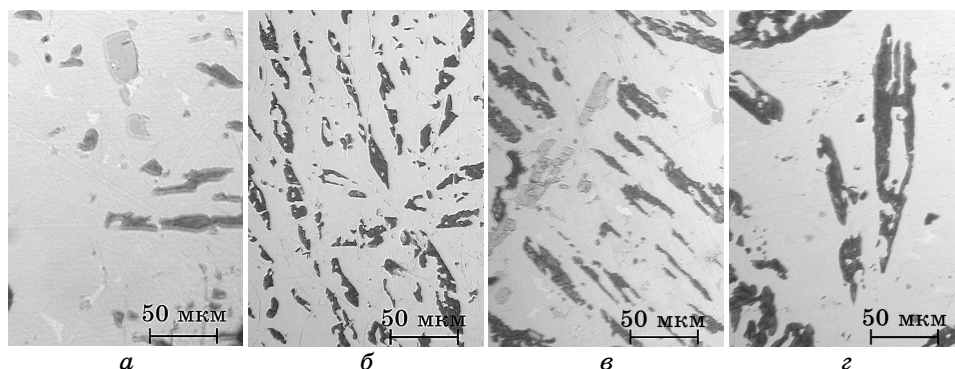
**Fig. 1.** Microstructure of quasi-crystal Al–Cu–Fe doped with Si or B:  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  (*a*),  $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_4$  (*б*),  $\text{Al}_{56}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7$  (*в*),  $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{B}_1$  (*г*),  $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{B}_3$  (*д*).

**ТАБЛИЦЯ 1.** Вплив Si або/та B на відносний вміст  $\psi$ -фази у стопах Al–Cu–Fe.**TABLE 1.** The influence of Si or/and B on relative content of  $\psi$ -phase of Al–Cu–Fe alloys.

Легувальний елемент	Відносний вміст $\psi$ -фази, % об.		
	Базовий стоп	1 ат.% B	3 ат.% B
Базовий стоп	55,5 ± 0,5	55,3 ± 0,2	39,2 ± 0,1
4 ат.% Si	47,7 ± 0,3	60,5 ± 0,9	47,5 ± 0,1
7 ат.% Si	59,7 ± 0,4	63,9 ± 0,3	40,3 ± 0,5

є). Зокрема, кількість квазикристалічної  $\psi$ -фази за вмісту 4 ат.% Si спочатку зменшується, а потім за вмісту 7 ат.% Si збільшується на 4,2% (табл. 1).

При введенні Бору до складу базового стопу спостерігаються інші тенденції. Зі збільшенням вмісту Бору від 1 до 3 ат.% кількість квазикристалічної  $\psi$ -фази спочатку практично не змінюється, а потім зменшується з 55,3 до 39,2% об. (табл. 1, рис. 2, з, д). Причому, за присутності Бору змінюється морфологія деяких квазикристалів. Вони спостерігаються як у вигляді перитектичних обідків навколо  $\lambda$ -фази, так і у вигляді окремо розташованих п'ятикутних додекаедрів. Це вказує на можливість кристалізації квазикристалічної  $\psi$ -фази безпосередньо з рідини. Крім того, Бор



**Рис. 2.** Мікроструктура квазикристалічних стопів Al–Cu–Fe, легованих Si та B:  $\text{Al}_{58}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_4\text{B}_1$  (а),  $\text{Al}_{56}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_4\text{B}_3$  (б),  $\text{Al}_{55}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7\text{B}_1$  (в),  $\text{Al}_{53}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7\text{B}_3$  (г).

**Fig. 2.** Microstructure of quasi-crystal Al–Cu–Fe doped with Si and B:  $\text{Al}_{58}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_4\text{B}_1$  (a),  $\text{Al}_{56}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_4\text{B}_3$  (b),  $\text{Al}_{55}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7\text{B}_1$  (c),  $\text{Al}_{53}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7\text{B}_3$  (d).

утворює у структурі самостійні фази  $AlB_{12}$  та  $Fe_2AlB_2$ , вміст яких зростає з підвищенням концентрації цього елементу.

У разі одночасного введення Силіцію та Бору у базовий стоп найбільший вміст квазикристалічної  $\psi$ -фази спостерігається за вмісту Бору 1 ат.% та Силіцію 7 ат.% (табл. 1, рис. 2, *в*). Збільшення концентрації Бору до 3 ат.% помітно зменшує вміст  $\psi$ -фази (рис. 2, *б*, *г*).

Під час проведення корозійних випробувань базового стопу  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$  у розчині натрій сульфату на поверхні зразків та поблизу неї поступово утворюється бурий осад. Якісна аналіза осаду показала, що він складається, в основному, зі сполук  $Fe^{3+}$ .

Також у ньому присутні в незначних кількостях сполуки  $Fe^{2+}$  та  $Al^{3+}$ . У розчині натрій хлориду стоп  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$  з часом стає сірого кольору з рудими плямами. На його поверхні утворюються подинки бульбашки газу.

Для легованих В або/та Si стопів Al–Cu–Fe помітних змін стану поверхні зразків не зафіксовано. У зв'язку з невеликою зміною маси легованих стопів після перебування в розчинах солей, для більшої наочності вона наведена у відсотках відносно початкового значення (табл. 2). Найбільшу схильність до корозії в нейтральних середовищах показав базовий стоп  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ . На його поверхні поступово формується бура плівка продуктів корозії, за рахунок чого маса зразка зростає. Аналіза кінцевого про-

**ТАБЛИЦЯ 2.** Відносна втрата маси зразків стопів Al–Cu–Fe, легованих Si або/та В, після корозійних випробувань у розчинах солей, %.

**TABLE 2.** The relative mass change of Al–Cu–Fe alloys doped with Si or/and В after corrosion tests in saline solutions, %.

Сторп	Розчин	Час обробки, дні			
		1	2	3	4
$Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$	0,2М $Na_2SO_4$	+0,74	+1,69	+2,29	+3,07
	3,0М $NaCl$	+0,29	+0,50	+0,53	+0,82
$Al_{58}Cu_{25}Fe_{12}Si_4B_1$	0,2М $Na_2SO_4$	+0,04	+0,04	+0,04	+0,05
	3,0М $NaCl$	+0,02	+0,08	+0,17	+0,18
$Al_{56}Cu_{25}Fe_{12}Si_4B_3$	0,2М $Na_2SO_4$	+0,02	0,00	–0,02	–0,03
	3,0М $NaCl$	0,00	0,00	–0,02	–0,03
$Al_{55}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_1$	0,2М $Na_2SO_4$	+0,02	+0,02	+0,04	+0,05
	3,0М $NaCl$	+0,03	+0,04	+0,13	+0,14
$Al_{53}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_3$	0,2М $Na_2SO_4$	0,00	0,00	–0,02	–0,02
	3,0М $NaCl$	0,00	0,00	0,00	–0,02

дукту корозії показує, що це сполука нестехіометричного складу  $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  (бура іржа). Подібним чином, але з набагато меншою інтенсивністю кородують зразки стопів  $\text{Al}_{58}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_4\text{B}_1$  та  $\text{Al}_{55}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7\text{B}_1$ . При переході до стопів  $\text{Al}_{56}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_4\text{B}_3$  та  $\text{Al}_{53}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7\text{B}_3$  в розчині натрій сульфату спостерігається незначне зменшення маси зразків, а в розчині натрій хлориду зі збільшенням вмісту Силіцію у стопі корозійний процес майже припиняється.

Результати визначення величини стаціонарних потенціалів у розчині 3 моль/л NaCl (pH = 7,0) свідчать про те, що з усіх досліджених зразків базовий стоп  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  має найбільш від'ємне значення стаціонарного потенціалу  $-0,64$  В (табл. 3). Це проявляється в його найбільшій хемічній активності під час корозійних випробувань. Зі збільшенням вмісту як Силіцію, так і Бору у складі стопів, значення  $E_{\text{ст}}$  неперервно зміщуються в бік більш позитивних значень. Таке зниження хемічної активності легованих стопів може бути пов'язане зі зменшенням у їх структурі вмісту фаз, багатих на залізо. Причому легування Силіцієм впливає на зміну значень стаціонарного потенціалу більшою мірою, ніж легування Бором. Подвійне легування Силіцієм та Бором забезпечує додаткове зниження хемічної активності квазикристалічних стопів.

Поляризаційні вимірювання показують, що порівняно з базовим стопом  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  усі леговані стопи мають більш широку зону електрохемічної пасивності (рис. 3). Особливо сильно процеси гальмуються в анодній області потенціалів. Найменше зна-

**ТАБЛИЦЯ 3.** Величини стаціонарних потенціалів ( $E_{\text{ст}}$ ) стопів Al–Cu–Fe, легованих Si або/та B, у розчині 3М NaCl (pH = 7,0).

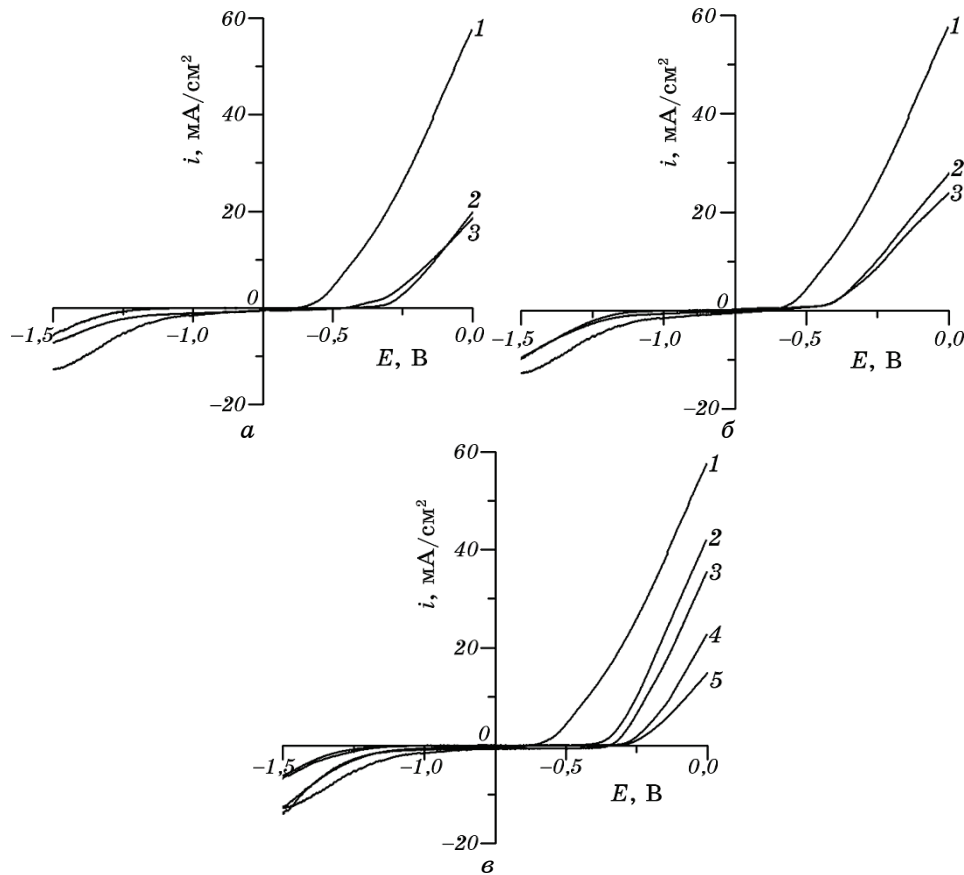
**TABLE 3.** The values of stationary potentials ( $E_{\text{ст}}$ ) of Al–Cu–Fe alloys doped with Si or/and B in 3M NaCl solution (pH = 7.0).

Стопи	$E_{\text{ст}}$ , В
$\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$	$-0,64$
$\text{Al}_{59}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_4$	$-0,53$
$\text{Al}_{56}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7$	$-0,48$
$\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{B}_1$	$-0,59$
$\text{Al}_{60}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{B}_3$	$-0,58$
$\text{Al}_{58}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_4\text{B}_1$	$-0,52$
$\text{Al}_{56}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_4\text{B}_3$	$-0,49$
$\text{Al}_{55}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7\text{B}_1$	$-0,45$
$\text{Al}_{53}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7\text{B}_3$	$-0,42$



чення стаціонарного потенціалу в розчині натрій хлориду має стоп  $\text{Al}_{53}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7\text{B}_3$ .

На катодних ділянках вольтамперограм для всіх досліджених стопів спостерігається ділянка граничного струму. Це означає, що корозія у сольових розчинах відбувається за електрохімічним механізмом з кисневою деполаризацією. Швидкість корозії у цілому визначає катодний процес. Оскільки розчини під час прове-

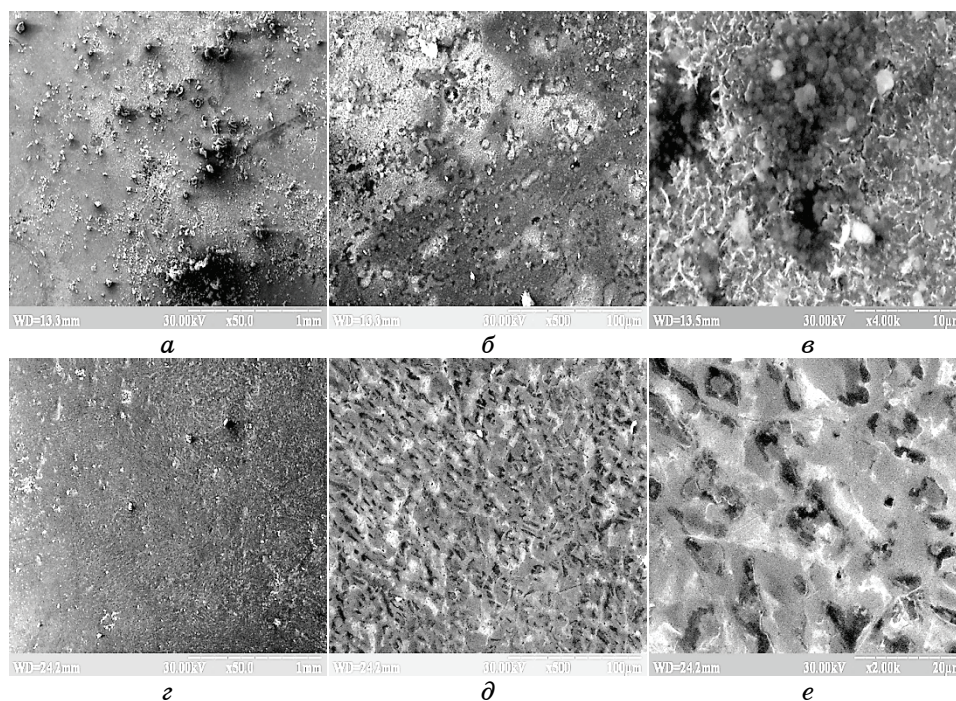


**Рис. 3.** Поляризаційні залежності, одержані у розчині 3,0M NaCl (pH = 7,0), для стопів: 1 —  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ , 2 —  $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_4$ , 3 —  $\text{Al}_{56}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7$  (а); 1 —  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ , 2 —  $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{B}_1$ , 3 —  $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{B}_3$  (б); 1 —  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ , 2 —  $\text{Al}_{58}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_4\text{B}_1$ , 3 —  $\text{Al}_{55}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7\text{B}_1$ , 4 —  $\text{Al}_{56}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_4\text{B}_3$ , 5 —  $\text{Al}_{53}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7\text{B}_3$  (в).

**Fig. 3.** Polarization curves of the alloys in 3.0M NaCl solution (pH = 7.0): 1 —  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ , 2 —  $\text{Al}_{59}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_4$ , 3 —  $\text{Al}_{56}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7$  (a); 1 —  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ , 2 —  $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{B}_1$ , 3 —  $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{B}_3$  (б); 1 —  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ , 2 —  $\text{Al}_{58}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_4\text{B}_1$ , 3 —  $\text{Al}_{55}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7\text{B}_1$ , 4 —  $\text{Al}_{56}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_4\text{B}_3$ , 5 —  $\text{Al}_{53}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7\text{B}_3$  (в).

дення експериментів не перемішували, уповільненою стадією катодного процесу можна вважати дифузію кисню до поверхні стопу. Струми корозії, розраховані зі значень густини граничного дифузійного струму, для досліджених стопів знаходяться в межах  $0,1\text{--}0,2\text{ мА/см}^2$ . Лише для стопу  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  ця характеристика складає  $0,6\text{ мА/см}^2$ . Враховуючи одержані значення густини струмів, стопи  $\text{Al-Cu-Fe}$ , леговані  $\text{Si}$  та  $\text{B}$ , можна вважати більш корозійностійкими. Цей висновок повністю узгоджується з результатами визначення  $E_{\text{ст}}$  та гравіметричних корозійних випробувань.

Методом сканувальної електронної мікроскопії встановлено, що на поверхні зразка базового стопу  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  після його витримки в розчині натрій хлориду спостерігається піттинговий характер корозії. Ділянки корозії розташовані по поверхні зразка нерівномірно і мають розміри від  $10$  до  $50\text{ мкм}$  (рис. 4, *a-в*). Порівняно з квазикристалічною  $\psi$ -фазою більше піттингових виразок утворюється в кристалічній  $\lambda$ -фазі. Дно піттингів часто вкри-



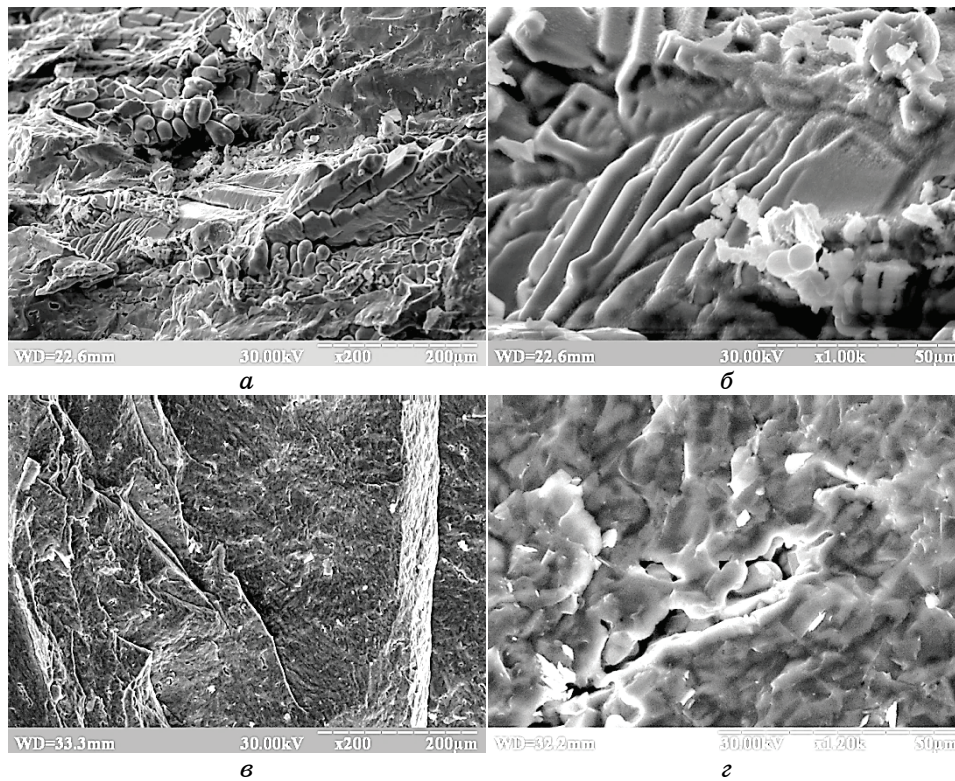
**Рис. 4.** СЕМ-фотографії поверхні (вигляд зверху) стопів  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  (*a-в*) та  $\text{Al}_{55}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7\text{B}_1$  (*г-е*) після 4 днів витримки в розчині  $\text{NaCl}$  ( $\text{pH} = 7,0$ ).

**Fig. 4.** SEM images of the surface (view from above) of  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  (*a-в*) and  $\text{Al}_{55}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7\text{B}_1$  (*г-е*) alloys after exposure to  $\text{NaCl}$  solution ( $\text{pH} = 7.0$ ) for 4 days.

те пористим шаром нерозчиненої міді.

Аналогічні структурні зміни виявлені на поверхні легovanого стопу  $\text{Al}_{55}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7\text{B}_1$  після перебування в сольовому розчині натрій хлориду (рис. 4, *г-е*). Однак розміри ділянок розчинення зменшуються до 5–20 мкм. У структурі зламів поблизу поверхні зразків стопів  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  та  $\text{Al}_{55}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7\text{B}_1$  також видні місця проникнення піттингів вглиб від поверхні (рис. 5).

Таким чином, за результатами СЕМ можна стверджувати, що корозія в розчині NaCl базового стопу відбувається більш активно порівняно зі stopами, легovanими Si або/та В. Про це свідчать середні розміри ділянок піттингового вищавлення та їх загальна кількість на поверхні зразків.



**Рис. 5.** СЕМ-фотографії зламів (вигляд збоку) зразків стопів після 4 дб витримки в розчині NaCl (pH = 7,0):  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  (а, б),  $\text{Al}_{55}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7\text{B}_1$  (в, г).

**Fig. 5.** SEM images of fracture (side view) of the alloys after exposure to NaCl solution (pH = 7.0) for 4 days:  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  (а, б),  $\text{Al}_{55}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7\text{B}_1$  (в, г).

#### 4. ВИСНОВКИ

1. При введенні до базового стопу  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  від 1 до 7 ат.% Силіцію його фазовий склад не змінюється, а від 1 до 3 ат.% Бору у структурі додатково з'являються фази  $\text{AlB}_{12}$  та  $\text{Fe}_2\text{AlB}_2$ . Подвійне легування 7 ат.% Силіцію та 1 ат.% Бору сприяє збільшенню вмісту квазикристалічної  $\psi$ -фази та зменшенню вмісту  $\lambda$ -фази, багатой на залізо, у структурі стопів.

2. В нейтральних сольових середовищах в основному відбувається вибіркова корозія заліза у складі стопів на основі системи  $\text{Al-Cu-Fe}$ . Спочатку утворюються сполуки  $\text{Fe}^{2+}$ , які під дією кисню та води переходять у сполуки  $\text{Fe}^{3+}$ . З цього випливає першочергове розчинення фаз з більшим вмістом заліза у структурі досліджених стопів, а саме фаз  $\lambda$  та  $\psi$ . Порівняно з квазикристалічною  $\psi$ -фазою кристалічна  $\lambda$ -фаза кородує сильніше.

3. Механізм корозії досліджених квазикристалічних стопів на основі системи  $\text{Al-Cu-Fe}$  — електрохімічний з кисневою деполяризацією. Роль катодних ділянок відіграє більш електропозитивна мідь, а анодних — більш електронегативне залізо. Алюміній знаходиться в пасивному стані, і тому його окиснення майже не відбувається. Легування стопу  $\text{Al-Cu-Fe}$  як Силіцієм, так і Бором забезпечує гальмування анодної реакції та процесу корозії в цілому. Причому Силіцій має більший вплив на хемічну активність стопів, ніж Бор.

4. Електронно-мікроскопічні дослідження вказують на піттінговий характер корозії, причому кількість ділянок вищавлення та їх розміри в стопах  $\text{Al-Cu-Fe}$ , легуваних Si та B, зменшуються. Подвійне легування досліджених стопів цими елементами за вмісту Силіцію 7 ат.% та Бору 1–3 ат.% забезпечує найбільшу корозійну стійкість у водяних розчинах  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  та  $\text{NaCl}$ .

5. Результати проведених експериментальних досліджень мають практичне застосування в технологічних процесах виготовлення деталей ракетно-космічного комплексу, що працюють в умовах морського клімату.

#### ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. E. Huttunen-Saarivirta, *J. Alloys Compd.*, **363**, Iss. 1–2: 154 (2004).
2. E. Huttunen-Saarivirta and T. Tiainen, *Mater. Chem. Phys.*, **85**, Nos. 2–3: 383 (2004).
3. Y. Massiani, S. Ait Yaazza, J. P. Crousier, and J. M. Dubois, *J. Non-Cryst. Solids*, **159**, Nos. 1–2: 92 (1993).
4. V. Brien, V. Khare, F. Herbst, P. Weisbecker, J.-B. Ledeuil, M. C. de Weerd, F. Machizaud, and J.-M. Dubois, *Int. J. Mater. Res.*, **19**, No. 10: 2974 (2004).
5. S. Y. Huang and J. E. Shield, *Philos. Mag. B*, **75**, No. 1: 157 (1997).

6. K. B. Kim, S. H. Kim, W. T. Kim, D.-H. Kim, and K.-T. Hong, *Mater. Sci. Eng. A*, **304–306**, Nos. 1–2: 822 (2001).
7. D. J. Sordelet, T. A. Bloomer, M. J. Kramer, and O. Unal, *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, No. 11: 935 (1996).
8. J. Zhang, Y. Xue, Y. Guo, C. Xu, and W. Liang, *Mater. Sci. Forum*, **546–549**, No. 1: 619 (2007).
9. E. Karakose and M. Keskin, *Philos. Mag. Lett.*, **92**, No. 7: 314 (2012).
10. X. Zhou, P. Li, J. Luo, S. Qian, and J. Tong, *Mater. Sci. Technol.*, **20**, No. 6: 709 (2004).
11. Е. В. Устинова, Е. В. Суховая, *Вісник Дніпропетровського університету. Ракетно-космічна техніка*, **22**, № 4: 203 (2014).
12. Е. В. Суховая, В. Л. Плютта, Е. В. Устинова, *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии*, № 30: 278 (2015).
13. Е. В. Устинова, Е. В. Суховая, *Механіка гіроскопічних систем*, № 31: 126 (2016).
14. S. Dmitriyev, A. Koudrin, A. Labunets, and M. Kindrachuk, *Aviation*, **9**, No. 4: 39 (2005).

## REFERENCES

1. E. Huttunen-Saarivirta, *J. Alloys Compd.*, **363**, Iss. 1–2: 154 (2004).
2. E. Huttunen-Saarivirta and T. Tiainen, *Mater. Chem. Phys.*, **85**, Nos. 2–3: 383 (2004).
3. Y. Massiani, S. Ait Yaazza, J. P. Crousier, and J. M. Dubois, *J. Non-Cryst. Solids*, **159**, Nos. 1–2: 92 (1993).
4. V. Brien, V. Khare, F. Herbst, P. Weisbecker, J.-B. Ledeuil, M. C. de Weerd, F. Machizaud, and J.-M. Dubois, *Int. J. Mater. Res.*, **19**, No. 10: 2974 (2004).
5. S. Y. Huang and J. E. Shield, *Philos. Mag. B*, **75**, No. 1: 157 (1997).
6. K. B. Kim, S. H. Kim, W. T. Kim, D.-H. Kim, and K.-T. Hong, *Mater. Sci. Eng. A*, **304–306**, Nos. 1–2: 822 (2001).
7. D. J. Sordelet, T. A. Bloomer, M. J. Kramer, and O. Unal, *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, No. 11: 935 (1996).
8. J. Zhang, Y. Xue, Y. Guo, C. Xu, and W. Liang, *Mater. Sci. Forum*, **546–549**, No. 1: 619 (2007).
9. E. Karakose and M. Keskin, *Philos. Mag. Lett.*, **92**, No. 7: 314 (2012).
10. X. Zhou, P. Li, J. Luo, S. Qian, and J. Tong, *Mater. Sci. Technol.*, **20**, No. 6: 709 (2004).
11. E. V. Ustinova and E. V. Sukhovaya, *Visnyk Dnipropetrovs'kogo Universytetu. Raketno-Kosmichna Tekhnika*, **22**, No. 4: 203 (2014) (in Russian).
12. E. V. Sukhovaya, V. L. Plyuta, and E. V. Ustinova, *Fundamental'nye I Prikladnye Problemy Chernoy Metallurgii*, No. 30: 278 (2015) (in Russian).
13. E. V. Ustinova and E. V. Sukhovaya, *Mekhanika Girokopichnykh System*, No. 31: 126 (2016) (in Russian).
14. S. Dmitriyev, A. Koudrin, A. Labunets, and M. Kindrachuk, *Aviation*, **9**, No. 4: 39 (2005).