



УДК 620.193.41:621.797.7

## КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ГАЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ИЗ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ AlCuFe, СОДЕРЖАЩИХ КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ ФАЗУ

Ю. С. БОРИСОВ, А. Л. БОРИСОВА, доктора техн. наук, **В. Ф. ГОЛЬНИК**, канд. хим. наук,  
З. Г. ИПАТОВА, инж. (Ин-т электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины)

Потенциостатическим методом исследована коррозионная стойкость в 0,1 н. КОН, в 0,1 н. HCl и в синтетической морской воде детонационных и плазменных покрытий из порошков на основе сплава AlCuFe, легированных скандием, хромом и комплексом элементов Ti, Cr и Si. Установлена зависимость электрохимических свойств (потенциала и электрохимической скорости коррозии) покрытий от метода напыления, состава покрытия и содержания в нем квазикристаллической фазы.

*Ключевые слова:* газотермические покрытия, квазикристаллическая фаза, сплав системы Al–Cu–Fe, коррозионные свойства

После опубликования в 1984 г. первой работы, посвященной квазикристаллам, основное внимание исследователей было направлено на выяснение их природы (атомной структуры) и изучению магнитных, электрических, механических свойств, а также динамики решетки. Вопросы технического применения квазикристаллических материалов требуют более детального изучения такой характеристики, как коррозионная стойкость в различных агрессивных средах. В связи с высокой хрупкостью таких материалов их применяют в основном в виде тонких пленок или покрытий.

Сведения о коррозионной стойкости покрытий, содержащих квазикристаллическую фазу, весьма ограничены и относятся к сплавам системы Al–Cu–Fe и Al–Cu–Fe–Cr [1–6] (такие исследования проводили в связи с их использованием при изготовлении кухонной посуды). Так, в работе [1] установлена высокая коррозионная стойкость сплавов, содержащих квазикристаллическую фазу, в 0,1 н. растворе NaOH с pH 13. Сплавы  $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$  с 80 % икосаэдрической  $\psi$ -фазы,  $Al_{70}Cu_9Fe_{10,5}Cr_{10,5}$  с орторомбическим аппроксимантом декагональной фазы и  $Al_7Cu_2Fe$  с кристаллической фазой превосходят по коррозионной стойкости алюминий. При этом наиболее высокую коррозионную стойкость имеет сплав, содержащий хром, скорость коррозии которого более, чем на три порядка ниже, чем у чистого алюминия.

С использованием электрохимических методов при постоянном и переменном токе исследовали коррозионную стойкость плазменных покрытий из сплава  $Al_{71}Cu_8Fe_{10,5}Cr_{10,5}$  в 4%-м растворе уксусной кислоты с добавкой 0,5 М  $Na_2SO_4$  при температуре 95 °C [2, 4]. Оказалось, что напы-

ленные покрытия несколько уступают по коррозионной стойкости литым сплавам того же состава, однако дополнительный отжиг напыленных покрытий при температуре 830 °C в течение 20 мин значительно повышает их коррозионную стойкость. Это, по мнению авторов, связано как с увеличением плотности покрытия, так и с формированием декагональной фазы, коррозионно более стойкой по сравнению с исходной икосаэдрической. С другой стороны, значительное различие  $\beta$ -,  $\lambda$ -фаз от кристаллической и аппроксимантной вызывает гальванические эффекты на межфазных границах и соответственно ухудшает сопротивление коррозии.

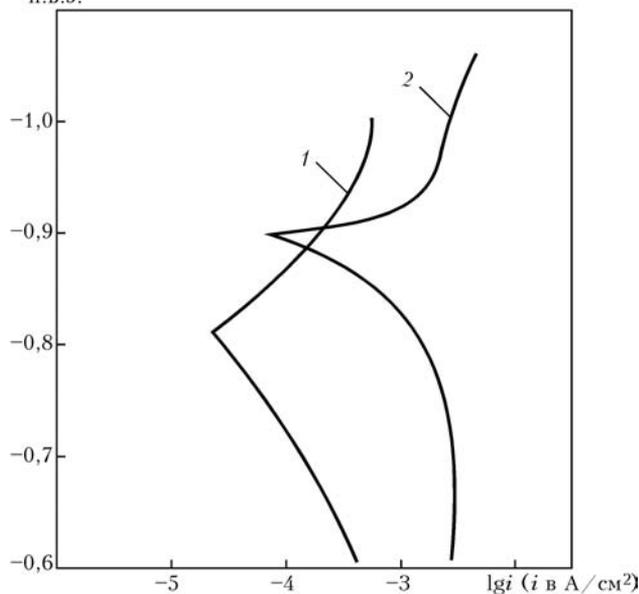
В работе [3] представлены результаты исследования поведения квазикристаллических сплавов  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$  в щелочных и кислых растворах в диапазоне значений водородного показателя pH от 0 до 13 в сравнении с различными кристаллическими фазами AlCuFe. Результаты исследования питтинговой коррозии на поверхности сплавов системы Al–Cu–Fe с различным фазовым составом ( $\beta$ -,  $\lambda$ -,  $\psi$ -,  $\omega$ -фазы) представлены в работе [5]. Данные о коррозионном поведении квазикристаллических аппроксимантных фаз в системах Al–Cu–Fe–Cr и Al–Cr–Fe по сравнению с нержавеющей сталью приведены в работе [6].

В настоящей работе исследована коррозионная стойкость в 0,1 н. растворах КОН, HCl и синтетической морской воде плазменных и детонационных покрытий из порошков нелегированного сплава системы Al–Cu–Fe ( $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ ), из порошков сплава, легированного скандием (0,265 и 0,44 ат. % Sc) и хромом (8 ат. % Cr), а также многокомпонентных сплавов систем AlCuFe–TiCrSi с содержанием второго компонента 5, 15 и 25 ат. %.

© Ю. С. Борисов, А. Л. Борисова, **В. Ф. Гольник**, З. Г. Ипатова, 2007



Н.В.Э.



Потенциостатические кривые, характеризующие коррозию плазменных (1) и детонационных (2) покрытий  $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$  (36 %  $\psi$ -фазы) в 0,1 н. растворе КОН

Порошки для нанесения покрытий получали в ИЭС им. Е. О. Патона методом диспергирования расплава аргоном и в ИПМ НАН Украины диспергированием расплава водой высокого давления. Детонационные покрытия, полученные методом детонационного напыления (ДН), наносили на установке «Перун-С» при следующих технологических параметрах: расход рабочих газов,  $m^3/ч$  — 0,35 (пропан-бутан), 0,95 (кислород), 0,4 (воздух); дистанция напыления 110 мм. Размер частиц порошка 40...63 мкм. Плазменные покры-

тия, полученные методом плазменного напыления (ПН), наносили на установке «Киев-7» при следующих технологических параметрах: сила тока 200 А, напряжение 330 В, дистанция напыления 200 мм, расход плазмообразующего газа (воздуха)  $25 m^3/ч$ . Размер частиц порошка 40...63 или 25...40 мкм. Покрытия наносили на основу при комнатной температуре и на подогретую до 270 °С. Толщину покрытия измеряли с помощью микрометра.

Электрохимическое поведение и коррозионную стойкость газотермических покрытий исследовали потенциостатическим методом с использованием специально сконструированной прижимной ячейки, обеспечивающей односторонний доступ электролита к покрытию и не требующей защиты нерабочих поверхностей, как в случае использования стандартной ячейки ЯСЭ-2, входящей в комплект потенциостата П-5827 М.

В качестве электрода сравнения применяли хлоросеребряный электрод, заполненный насыщенным раствором хлористого калия, а вспомогательным электродом служила платина.

Электрохимическую скорость и потенциал коррозии покрытий определяли графическим методом по поляризационным кривым (рисунок) путем экстраполяции тафелевских участков катодной и анодной кривых до  $E = E_{кор}$ .

Характеристика исследованных покрытий и коррозионные свойства приведены в табл. 1.

Исследованные покрытия отличаются по химическому и фазовому составу, в том числе по содержанию квазикристаллической фазы, содер-

Таблица 1. Электрохимические характеристики газотермических покрытий, содержащих квазикристаллическую ( $\psi$ ,  $O_1$ ) или аппроксимантную ( $\alpha$ ) фазу

№ п/п	Состав напыляемого порошка, ат. %	Метод нанесения	$T_{осн}$ , °С	Характеристика порошка		Содержание фаз, мас. %	
				Метод получения	Размер частиц, мкм	в порошке	в покрытии
1	$Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$	ДН	20	АР	40...63	45 $\psi$	36 $\psi$
2	$Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$	ДН	20	ВР	40...63	53 $\psi$	17 $\psi$
3	$Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$	ПН	270	АР	25...40	50 $\psi$	36 $\psi$
4	$Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$	ПН	20	АР	40...63	45 $\psi$	36 $\psi$
5	$Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$	ПН	270	АР	40...63	45 $\psi$	45 $\psi$
6	$Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$	ПН	20	АР	40...63	45 $\psi$	36 $\psi$
7	$Al_{62,735}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,265}$	ДН	20	ВР	40...63	72 $\psi$	35 $\psi$
8	$Al_{62,56}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,44}$	ДН	20	ВР	40...63	73 $\psi$	32 $\psi$
9	$Al_{66}Cu_{18}Fe_8Cr_8$	ДН	20	ВР	40...63	42 $O_1$	37 $O_1$
10	$Al_{62,735}Cu_{25}Fe_{12}Sc_{0,265}$	ПН	20	ВР	40...63	72 $\psi$	38 $\psi$
11	$95Al_{63}Cu_{25}Fe_{12} + 5TiCrSi$	ДН	20	ВР	40...63	21 $\psi$	—
12	$85Al_{63}Cu_{25}Fe_{12} + 15TiCrSi$	ДН	20	ВР	40...63	69 $\alpha$	$\alpha + АФ$
13	$75Al_{63}Cu_{25}Fe_{12} + 25TiCrSi$	ДН	20	ВР	40...63	88 $\alpha$	$\alpha + АФ$

Примечание. АР, ВР — соответственно аргоно- и водораспыленный порошок; АФ — аморфная фаза.



№ п/п	Состав напыляемого порошка, ат. %	Электролит					
		0,1 н. КОН		0,1 н. HCl		Морская вода	
		<i>E</i> , В	<i>i</i> ·10 <sup>5</sup> , А/см <sup>2</sup>	<i>E</i> , В	<i>i</i> ·10 <sup>5</sup> , А/см <sup>2</sup>	<i>E</i> , В	<i>i</i> ·10 <sup>5</sup> , А/см <sup>2</sup>
1	Al <sub>63</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>12</sub>	-0,90	6,3	-0,38	3,0	-0,58	0,4
2	Al <sub>63</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>12</sub>	-0,93	7,6	-0,34	5,0	-0,69	0,58
3	Al <sub>63</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>12</sub>	-0,78	4,7	-0,44	2,3	-0,47	0,76
4	Al <sub>63</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>12</sub>	-0,81	2,3	-0,46	2,1	-0,58	0,83
5	Al <sub>63</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>12</sub>	-0,80	1,0	-0,40	0,63	-0,64	0,52
6	Al <sub>63</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>12</sub>	-0,84	2,5	-0,44	2,1	-0,51	0,63
7	Al <sub>62,73</sub> Sc <sub>0,265</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>12</sub>	-0,90	4,0	-0,40	1,7	-0,59	1,4
8	Al <sub>62,56</sub> Sc <sub>0,44</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>12</sub>	-0,93	7,6	-0,32	3,9	-0,60	1,6
9	Al <sub>66</sub> Cu <sub>18</sub> Fe <sub>8</sub> Cr <sub>8</sub>	-0,88	1,3	-0,38	0,91	-0,50	0,76
10	Al <sub>62,73</sub> Sc <sub>0,265</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>12</sub>	-0,89	3,8	-0,38	1,5	-0,58	1,2
11	95Al <sub>63</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>12</sub> + 5TiCrSi	-0,54	0,60	-0,35	0,57	-0,48	0,50
12	85Al <sub>63</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>12</sub> + 15TiCrSi	-0,57	0,57	-0,35	0,55	-0,40	0,45
13	75Al <sub>63</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>12</sub> + 25TiCrSi	-0,50	0,48	-0,35	0,46	-0,51	0,39

жание которой, как правило, ниже по сравнению с исходным порошком. Так, легирование квазикристаллического сплава системы Al–Cu–Fe скандием повышает содержание ψ-фазы в исходном водораспыленном порошке (фракция от -63 до +40) с 53 до 72...73 мас. %, в детонационном покрытии с 17 до 32...35, а в плазменном с 36 до 38 мас. % (№ 2, 7, 8, 10 табл. 1).

При ПН покрытий из порошка одинакового фазового и фракционного состава более высокое содержание ψ-фазы в покрытии наблюдается при напылении на подогретую основу (№ 4 и 5 табл. 1).

Порошки и покрытия из сплава системы Al–Cu–Fe, легированные хромом, содержат небольшое количество ψ-фазы, основным компонентом с квазикристаллической структурой в данной системе является аппроксимант декагональной квазикристаллической фазы O<sub>1</sub> (№ 9 табл. 1).

В сплавах системы AlCuFe–TiCrSi, исследованных впервые, образуется кубический 1/1 аппроксимант икосаэдрической фазы α, максимальное содержание которого достигается в порошке с 25 ат. % второго компонента. В плазменных и детонационных покрытиях этого состава α-фаза является основной.

Анализ полученных результатов (табл. 1) свидетельствует о том, что для всех исследованных покрытий, независимо от их состава и метода нанесения, максимальная электрохимическая скорость коррозии имеет место в растворе щелочи, минимальная — в морской воде, т. е. скорость коррозии коррелирует с величиной pH раствора и уменьшается в области от слабокислых до нейтральных, затем остается неизменной в диапазоне pH 6...8 и увеличивается с дальнейшим повышением pH от 8 до 14. Поэтому скорость коррозии

в 0,1 н. растворе HCl (pH 1) выше, чем в нейтральной морской воде (pH 8,0), а в щелочном растворе (pH 13) выше, чем в обоих коррозионных средах.

Во всех исследованных электролитах скорость коррозии покрытий системы Al–Cu–Fe, Al–Cu–Fe–Sc и Al–Cu–Fe–Cr как детонационных, так и плазменных, зависит от содержания в них квазикристаллической фазы: чем ее больше, тем ниже скорость коррозии. Так, для детонационных покрытий с 36 % ψ-фазы по сравнению с 17 % (№ 1 и 2 табл. 1) она ниже в растворе КОН в 1,2, в растворе HCl — в 1,7, в морской воде — в 1,4 раза. Плазменные покрытия с 36 % ψ-фазы в растворе щелочи, соляной кислоты и в морской воде в среднем соответственно в 5, 3 и в 1,5 раза менее стойки, чем покрытия, содержащие 45 % ψ-фазы (№ 3, 4, 6 по сравнению с № 5 табл. 1).

Сравнение результатов исследования коррозионной стойкости покрытий из нелегированных и легированных порошков, полученных в одинаковых условиях, показывает, что легирование сплава системы Al–Cu–Fe 0,265 ат. % скандия повышает коррозионную стойкость детонационного покрытия в растворах щелочи и кислоты и несколько снижает в морской воде (№ 1 и 7 табл. 1), а легирование 0,44 ат. % скандия понижает коррозионную стойкость покрытий во всех коррозионных средах (№ 1 и 8 табл. 1).

Легирование хромом подобно легированию 0,265 ат. % скандия приводит к повышению коррозионной стойкости в растворах щелочи и кислоты и снижению в морской воде (№ 1 и 9), причем влияние хрома (8 ат. %) по сравнению со скандием (0,265 ат. %) проявляется более существенно. Так, покрытия, легированные хромом, превы-



Таблица 2. Стандартный электродный потенциал  $E^0$  и энтальпия образования оксидов при 25 °С  $\Delta H$  [7]

Показатель	Al	Cu	Fe	Sc	Ti	Cr	Si
$E^0$ , В	-1,66	0,521	-0,44	-2,08	-1,628	-0,91	0,102
$\Delta H$ , кДж/моль	-1676	-173,2	-822,2	-1908,6	-1518	-1140,6	-910,9
Оксид	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ti <sub>2</sub> O	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>

шают по стойкости покрытия, легированные скандием, в 3...6 раз в растворе КОН, в 2...4 — в растворе HCl и в 1,5...2 раза — в морской воде, при этом в морской воде они оба уступают по стойкости покрытиям из нелегированного Al–Cu–Fe-порошка.

Стандартные электродные потенциалы скандия и хрома в водных растворах одноименных солей при температуре 25 °С следующие: Sc<sup>3+</sup>/Sc = -2,077 В, Cr<sup>3+</sup>/Cr = -0,744 В, т. е. скандий в ряду напряжений находится гораздо левее хрома, т.е. менее коррозионно стоек.

Влияние метода напыления на коррозионную стойкость покрытий в разных средах неоднозначно. Так, в растворах щелочи и кислоты плазменные покрытия из нелегированных порошков по коррозионной стойкости превосходят детонационные при одинаковом содержании в них ψ-фазы (№ 3, 4, 6 по сравнению с № 1). В морской воде детонационные покрытия являются более коррозионностойкими по сравнению с плазменными. Сравнение коррозионной стойкости покрытий из порошков, легированных скандием (№ 7 и 10), показывает, что скорость коррозии плазменных покрытий по сравнению с детонационными ниже во всех коррозионных средах.

Наиболее высокую коррозионную стойкость во всех растворах имеют многокомпонентные детонационные покрытия системы Al–Cu–Fe–Ti–Cr–Si (№ 11–13), при этом электрохимические характеристики этих покрытий слабо зависят от их химического состава, хотя скорость коррозии немного снижается при увеличении содержания компонента TiCrSi.

Электрохимический процесс коррозии многокомпонентных покрытий в электролитах весьма сложный, он включает селективное растворение различных элементов и образование на поверхности новых фаз, например, оксидных, которые в зависимости от своей структуры могут образовывать прочную пассивирующую пленку. Электрохимические характеристики процесса коррозии зависят как от коррозионной среды, так и от характеристик самого покрытия (химического и фазового состава, дефектности структуры, пористости и др.).

Влияние различных элементов на параметры коррозии в определенной степени можно объяснить с учетом ряда их физико-химических характеристик, например стандартного электродного потенциала и сродства с кислородом (табл. 2).

Исходя из этого, в частности, следует, что скандий как сильный электроотрицательный элемент должен повышать скорость коррозии, что и наблюдается в эксперименте при введении в сплав 0,44 ат. % скандия. Вместе с тем, зависимость характеристик коррозии от содержания скандия в покрытии не совсем однозначна, так как скандий при определенных условиях может усиливать пассивацию алюминия [8], что, по-видимому, имеет место при введении небольшого количества скандия (0,265 ат. %).

Существенное снижение скорости коррозии покрытий, легированных хромом, можно связать с более высоким значением стандартного потенциала хрома, а также, как отмечают авторы работ [2, 4, 6], с повышенной коррозионной стойкостью декагональной кристаллической фазы по сравнению с икосаэдрической.

Данные табл. 1 показывают, что покрытия из порошков сплавов системы AlCuFe–TiCrSi по коррозионной стойкости в кислом и щелочном растворах существенно превосходят все остальные исследованные покрытия. Лишь в морской воде скорость коррозии этих покрытий и покрытий из нелегированного порошка практически одинакова. Как и во всех других случаях, наиболее агрессивной средой для покрытий из порошков сплавов системы AlCuFe–TiCrSi является раствор щелочи (хотя скорость коррозии в растворах кислоты и щелочи отличаются не очень значительно), наименее — морская вода. Электрохимические характеристики этих покрытий слабо зависят от их химического состава, хотя скорость коррозии несколько снижается с увеличением содержания компонента TiCrSi. Повышение коррозионной стойкости этих покрытий, по всей вероятности, связано с влиянием титана и хрома, благодаря их электрохимическим характеристикам, с одной стороны, и высокой прочности оксидов этих металлов и стойкости к питтинговой коррозии, с другой.

Необходимо учитывать и такие факторы, как шероховатость и степень пористости покрытия, размеры и распределение фаз различного химического состава, протяженность межфазных границ, наличие остаточных внутренних напряжений и т. п., что отмечается и в работе [4].

На основании полученных экспериментальных данных можно провести сравнительную оценку долговечности исследованных покрытий одинаковой толщины в рассматриваемых коррозионных


**Таблица 3. Результаты расчета прогноза срока службы газотермических покрытий толщиной 500 мкм на основе сплавов системы Al-Cu-Fe в различных коррозионных средах**

№ п/п	Состав напыляемого порошка, ат. %	Метод нанесения	Пикнометрическая плотность, г/см <sup>3</sup>	Электролит	Электрохимическая скорость коррозии, $\times 10^2$ мА/см <sup>2</sup>	Весовой показатель коррозии, $\times 10^2$ г/(м <sup>2</sup> ·ч)	Глубинный показатель коррозии, $\times 10^2$ мм/год	Срок службы, лет
1	Al <sub>63</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>12</sub>	ДН	4,55	0,1 н. КОН	6,3	21,1	40,6	1,2
				0,1 н. НСl	3,0	10,1	19,4	2,6
				Морская вода	0,4	1,30	2,5	20,0
2	Al <sub>63</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>12</sub>	ДН	4,33	0,1 н. КОН	7,6	25,5	51,6	0,9
				0,1 н. НСl	5,0	16,8	34,0	1,5
				Морская вода	0,58	1,9	3,8	13,2
3	Al <sub>63</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>12</sub>	ПН	4,19	0,1 н. КОН	4,7	15,8	33,0	1,5
				0,1 н. НСl	2,3	7,7	16,1	3,1
				Морская вода	0,76	2,5	5,2	9,6
4	Al <sub>63</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>12</sub>	ПН	4,21	0,1 н. КОН	2,3	7,7	16,0	3,1
				0,1 н. р-р НСl	2,1	7,0	14,6	3,4
				Морская вода	0,83	2,8	5,8	8,6
5	Al <sub>63</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>12</sub>	ПН	4,24	0,1 н. КОН	1,0	3,3	6,8	7,3
				0,1 н. НСl	0,63	2,1	4,3	11,6
				Морская вода	0,52	1,7	3,5	14,3
6	Al <sub>63</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>12</sub>	ПН	4,30	0,1 н. КОН	2,5	8,4	17,1	2,9
				0,1 н. НСl	2,1	7,0	14,2	3,5
				Морская вода	0,63	2,1	4,3	11,6
7	Al <sub>62,735</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>12</sub> Sc <sub>0,265</sub>	ДН	4,17	0,1 н. КОН	4,0	13,4	28,1	1,8
				0,1 н. НСl	1,7	5,7	11,9	4,2
				Морская вода	1,4	4,7	9,9	5,0
8	Al <sub>62,56</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>12</sub> Sc <sub>0,44</sub>	ДН	4,12	0,1 н. КОН	7,6	25,5	54,2	0,9
				0,1 н. НСl	3,9	13,1	27,8	1,8
				Морская вода	1,6	5,4	11,5	4,3
9	Al <sub>66</sub> Cu <sub>18</sub> Fe <sub>8</sub> Cr <sub>8</sub>	ДН	4,31	0,1 н. КОН	1,3	4,4	8,9	5,6
				0,1 н. НСl	0,91	3,0	6,1	8,2
				Морская вода	0,76	2,5	5,1	9,8
10	Al <sub>62,735</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>12</sub> Sc <sub>0,265</sub>	ПН	4,22	0,1 н. КОН	3,8	12,7	26,4	1,9
				0,1 н. НСl	1,5	5,0	10,4	4,8
				Морская вода	1,2	4,0	8,3	6,0
11	95Al <sub>63</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>12</sub> + + 5TiCrSi	ДН	6,10*	0,1 н. КОН	0,60	2,0	2,9	17,3
				0,1 н. НСl	0,57	1,9	2,8	17,9
				Морская вода	0,50	1,7	2,5	20,2
12	85Al <sub>63</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>12</sub> + + 15TiCrSi	ДН	6,01*	0,1 н. КОН	0,57	1,9	2,8	17,9
				0,1 н. НСl	0,55	1,8	2,7	18,7
				Морская вода	0,45	1,5	2,2	22,8
13	75Al <sub>63</sub> Cu <sub>25</sub> Fe <sub>12</sub> + + 25TiCrSi	ДН	5,91*	0,1 н. КОН	0,48	1,6	2,4	21,0
				0,1 н. НСl	0,46	1,5	2,3	21,9
				Морская вода	0,39	1,3	1,9	26,0

\* — теоретическая плотность.

средах. Такая оценка выполнена исходя из предположения, что при электрохимической коррозии покрытий на основе сплава AlCuFe в раствор переходит алюминий в виде иона Al<sup>3+</sup>.

Согласно работам [9, 10] для количественной оценки средней за время  $t$  скорости электрохимической коррозии может быть использован по-



казатель потери массы, который зависит от плотности тока коррозии:

$$w = \frac{Ai}{ZF}, \quad (1)$$

где  $w$  — скорость коррозии;  $A$  — атомная масса металла;  $i$  — плотность тока коррозии;  $Z$  — валентность металла в данном коррозионном процессе;  $F$  — постоянная Фарадея.

Если предположить, что покрытия в процессе коррозии растворяются равномерно по всей площади, подставив в формулу (1) значение  $F = 96520$  А·с, получим следующее выражение для глубинного показателя коррозии  $\Pi$  (мм/год):

$$\Pi = \frac{8,76w}{\rho}, \quad (2)$$

где  $\rho$  — плотность покрытия, г/см<sup>3</sup>; 8,76 — переводной коэффициент.

Результаты расчета прогнозируемого срока службы исследованных покрытий при толщине 500 мкм приведены в табл. 3. Как следует из таблицы, минимальный срок службы покрытий наблюдается в растворе щелочи КОН, нижняя граница которого для детонационных покрытий Al<sub>63</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>12</sub> с 17 %  $\psi$ -фазы и AlCuFe, легированного 0,44 ат. % скандия, составляет 0,9 лет (№ 2 и 8 табл. 3). Верхняя граница (свыше 20 лет) относится к многокомпонентному покрытию 75Al<sub>63</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>12</sub> + 25 TiCrSi (№ 13 табл. 3).

Такая же картина наблюдается и для растворов HCl, для которой минимальный срок службы составляет 1,5 года для покрытия № 2, а максимальный около 21,9 лет для покрытия № 13.

В морской воде ресурс работы покрытий минимальный 4,3 года для покрытия № 8, максимальный — 26 лет для покрытия № 13.

Следует отметить, что исследованные покрытия надежно защищают Ст.3 электрохимически во всех изученных электролитах и этим покрытиям не нужна пропитка. Покрытие тем лучше будет защищать такую сталь электрохимически, чем выше будет разница между потенциалом кор-

розии покрытия и Ст.3. Так, диапазон потенциалов коррозии покрытий в растворе КОН составляет (–0,50)...(–0,93) В, а потенциал коррозии Ст.3 в этом электролите — (–0,08) В. Разница между потенциалами коррозии покрытий и Ст.3 составляет (–0,42)...(–0,85) В.

Для HCl диапазон потенциалов коррозии покрытий составляет (–0,32)...(–0,46) В, а Ст.3 в этом растворе имеет потенциал коррозии –0,32 В. Разница составляет –...(–0,14) В.

Для морской воды разница между потенциалами коррозии покрытия и Ст.3 составляет (–0,11)...(–0,33) В.

Таким образом, эффективность электрохимической защиты Ст.3 исследованными покрытиями на основе AlCuFe будет уменьшаться в ряду: КОН→морская вода→HCl.

*Авторы выражают благодарность Научно-технологическому центру Украины за финансовую поддержку данной работы, которая проводилась в рамках проекта 1630.*

1. Dubois J. M., Kanq S. S., Massiani Y. Application of quasicrystalline alloys to surface coating of soft metals // J. of Non-Crystalline Solids. — 1993. — **153, 154.** — P. 443–445.
2. Massiani Y., Ait-Yaazza S. Electrochemical corrosion behaviour of quasicrystalline coatings in dilute acetic acid // Proc. of the 5th Inter. conf. on quasicrystals, Avignon, 22-26 May, 1995. — P. 790–793.
3. Rudiger A., Koster U. Corrosion behavior of Al–Cu–Fe quasicrystals // Mater. Sci. Eng. — 2000. — **294–296.** — P. 890–893.
4. Quasicrystalline coatings with reduced adhesion for cookware / J. M. Dubois, A. Proner, B. Bucaille et al. // Ann. Chem. Fr. — 1994. — **19.** — P. 3–25.
5. Electrochemical pitting and repassivation on icosahedral Al–Cu–Fe, and a comparison with crystalline phases / A. N. Spurr, J. P. Pinhero, J. D. Sordelet et al. // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. — 1999. — Vol. 553. — P. 275–280.
6. Electrochemical behavior of approximant phases in the Al–(Cu)–Fe–Cr system / D. Veys, C. Rapin, L. Aranda et al. // J. of Non-Crystalline Solids. — 2004. — № 11. — P. 1–10.
7. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. — Л.: Химия, 1977. — 376 с.
8. Вязовкина Н., Мильман Ю., Сирко А. Новые высокопрочные коррозионностойкие сплавы алюминия // Физ.-хим. механика материалов. — 2002. — С. 554–558.
9. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов. — М.: Металлургия, 1976. — 472 с.
10. Кеше Г. Коррозия металлов. — М.: Металлургия, 1984. — 400 с.

Corrosion resistance of detonation and plasma coatings of AlCuFe alloy-based powders alloyed with scandium, chromium and a set of elements (Ti, Cr and Si) in 0.1 n KOH solution, 0.1 n HCl solution and synthetic sea water was studied by the potentiostatic method. Dependence of electrochemical properties (corrosion potential and electrochemical rate) of the coatings upon the spraying method, coating composition and its quasi-crystalline phase content was determined.

Поступила в редакцию 29.07.2005