УДК 680.18:669.71

КОРОЗІЙНА ТРИВКІСТЬ СПЛАВІВ СИСТЕМИ Al–Cu–Fe–(Si, B) У МІНЕРАЛІЗОВАНИХ РОЗЧИНАХ СОЛЕЙ ТА КИСЛОТ

О. В. СУХОВА, В. А. ПОЛОНСЬКИЙ, К. В. УСТІНОВА

Дніпровський національний університет ім. Олеся Гончара

Досліджено вплив легування 4…7 at.% Si або/та 1…3 at.% B на корозійну поведінку квазікристалічних сплавів Al–Cu–Fe у розчинах кислот HCl, H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4 (pH 1,0) і солей 3,0 M NaCl, 0,2 M Na_2SO_4 (pH 7,0). Використано методи кількісної металографії, електронної мікроскопії та гравіметричного аналізу. Встановлено, що сплави найбільше кородують у розчинах HCl та H_2SO_4, а найменше – у розчині HNO_3. Корозійна тривкість зростає зі зменшенням вмісту в їх структурі фаз, збагачених залізом. Корозії переважно піддані фаза λ-$Al_{13}Fe_4$ та міжфазні межі поділу ψ–λ і ψ–(τ,η,θ). Порівняно з кислими у сольових розчинах сплави кородують значно повільніше. Тут також зафіксовано вибіркову корозію заліза, але розчинення фаз рівномірніше, ніж у розчинах кислот. На поверхні сплавів утворюються ділянки бурої іржі та піттингів, дно яких вкрите пористим шаром міді. Виявлено позитивний вплив легування Si або/та B на їх корозійну тривкість. Встановлено склад сплавів, що найбільше опираються корозії. Для експлуатації в кислих розчинах рекомендовано сплав $Al_{55}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_1$, а в сольових – сплав $Al_{53}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_3$.

Ключові слова: *квазікристалічні сплави, легувальні елементи, відносний вміст фаз, кислі та нейтральні розчини, корозійна тривкість.*

Вступ. Сплави Al–Cu–Fe привертають увагу спеціалістів, тому що в них за звичайних швидкостей охолодження утворюється квазікристалічна ікосаедрична ψ-фаза [1]. Завдяки унікальним фізичним та механічним властивостям квазікристалів [2] їх застосовують як покриви на деталях, що працюють в умовах тертя, абразивного зношування тощо [3, 4]. Більшість таких покривів під час експлуатації також піддані дії корозивних середовищ, що обумовлює необхідність вивчити їх поведінку в розчинах кислот та солей.

Раніше [5–7] досліджували корозію сплавів Al–Cu–Fe потенціодинамічним методом з подальшим мікроструктурним аналізом поверхні зразків до та після поляризаційних випробувань. Встановили, що на корозійну поведінку найвідчутніше впливає склад фаз у сплавах. У розчинах сульфатної кислоти (pH 0; 3; 5) переважно кородують фази з більшим вмістом заліза. З ростом кількості квазікристалічної фази корозійна тривкість суттєво не змінюється. Найчастіше сліди корозії, яка відбувається за електрохімічним механізмом, присутні у місцях розташування міжфазних меж поділу.

У розчині 3,5% NaCl спостерігали нижчі значення потенціалів корозії, ніж у розчинах сульфатної кислоти [6]. Незалежно від складу сплавів поверхня зразків тут руйнується рівномірно, причому швидкість розчинення в першу чергу залежить від вмісту багатих на залізо фаз. Розчинення супроводжується повторним осадженням міді на поверхню зразків. Випробування в кліматичній камері 120 h при 35°C в атмосфері розпиленого 5% NaCl (умови трирічної експлуатації) засвідчили, що квазікристалічна фаза не забезпечує підвищення корозійної тривкості. На її поверхні утворюється вкритий тріщинами товстий шар фаз Cu, Cu_2O та $Al(OH)_3$ [5].

Контактна особа: О. В. СУХОВА, e-mail: sukhovaya@ukr.net

Досліджували [7] вплив легування хромом (10,5 at.%) на корозійну тривкість сплаву Al–Cu–Fe у 0,5 M розчині Na_2SO_4 (pH 6,8). Дії квазікристалічної фази на опір корозії також не виявили. При цьому додатки хрому сприяють гальмуванню корозії. На початковій стадії розчинення на поверхні зразків формується захисний шар, який блокує її розвиток.

Враховуючи позитивний вплив легування на корозійні властивості сплавів, як легувальні елементи можна також обрати Si та B [8–11], які підвищують мікромеханічні та трибологічні характеристики фаз [12, 13]. До того ж під час легування ними на поверхні зразків формується захисна плівка тугоплавких оксидів, що не руйнується в агресивних середовищах [14, 15].

Тому нижче, щоб розробити корозійнотривкі покриви, вивчали вплив складу сплавів Al–Cu–Fe, легованих Si або/та B, на їх корозійну поведінку в розчинах кислот та солей.

Методи досліджень. Сплави отримували сплавленням хімічно чистих елементів (99,99%) у графітових тиглях у печі Таммана. Швидкість їх охолодження 5 K/s. Вміст елементів (в at.%) змінювався так: 11…12% Fe; 24…25% Cu; 4…7% Si; 1…3% B; Al – решта. Склад контролювали методом рентгенофлюоресцентного аналізу на установці СЕФ-01-М "Спрут". Структуру сплавів вивчали на оптичному мікроскопі "Neophot", кількісному аналізаторі "Epiquant" та растровому електронному мікроскопі РЕМ-106И. Ідентифікували фази методом рентгеноструктурного аналізу на апараті ДРОН-УМ, використовуючи CuK_α-випромінювання.

Корозійні властивості досліджували гравіметричним методом після витримки сплавів 1…4 h у розчинах кислот HCl, H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4 (pH 1,0) та 1–4 дні – у розчинах солей 3,0 M NaCl, 0,2 M Na_2SO_4 (pH 7,0). Водневий показник середовищ контролювали іономіром ЕВ-74. Зразки після занурення в розчини зважували на аналітичних терезах WA-21 з похибкою до 0,1 mg. Осад, що утворювався на їх поверхні у сольових розчинах, відокремлювали, промивали дистильованою водою, висушували і розчиняли в розведеній хлоридній кислоті (1:1). Далі, застосовуючи розчини червоної і жовтої кров'яних солей та алюмінону, визначали якісний склад осаду, зокрема наявність у ньому іонів Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}. Корозійні випробування виконували за температури 20±2°C.

Результати та їх обговорення. Металографічними дослідженнями у структурі базового сплаву $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ виявили квазікристалічну ікосаедричну ψ-фазу (рис. 1*a*) [16] у вигляді перитектичних обідків навколо первинних дендритів моноклінної фази λ-$Al_{13}Fe_4$. На її межах розташовані ділянки фаз τ-AlCu(Fe), η-AlCu та θ-Al_2Cu. Легування 4…7 at.% Si не змінює фазовий склад сплаву, але впливає на відносний вміст фаз. Особливо помітно зменшується кількість багатої на залізо фази λ та збільшується фаз τ, η і θ (табл. 1; рис. 1*b*, *c*). За вмісту 7 at.% кремнію також незначно зростає і кількість ψ-фази.

Після введення до складу базового сплаву від 1 до 3 at.% бору вміст λ-фази також зменшується, а фаз τ, η і θ збільшується (рис. 1*d*, *e*; табл. 1). За його концентрації 1 at.% кількість ψ-фази у структурі практично не змінюється, а за вмісту 3 at.% – зменшується в 1,4 рази. Окрім цих фаз, у сплавах, легованих бором, додатково утворюються фази AlB_{12} та Fe_2AlB_2, які здебільшого виявляються в місцях розташування пор [16].

Внаслідок подвійного легування 4 at.% Si та 1 at.% B кількість ψ-фази збільшується, а λ-фази зменшується порівняно з базовим сплавом (табл. 1; рис. 1*f*). Вміст фаз τ, η і θ практично не змінюється. За підвищення концентрації кремнію до 7 at.% та незмінної бору кількість квазікристалічної ψ-фази продовжує збільшуватися і досягає максимального значення 63,9 vol.% (табл. 1; рис. 1*h*), а λ-фази зменшується до 12,9 vol.%.

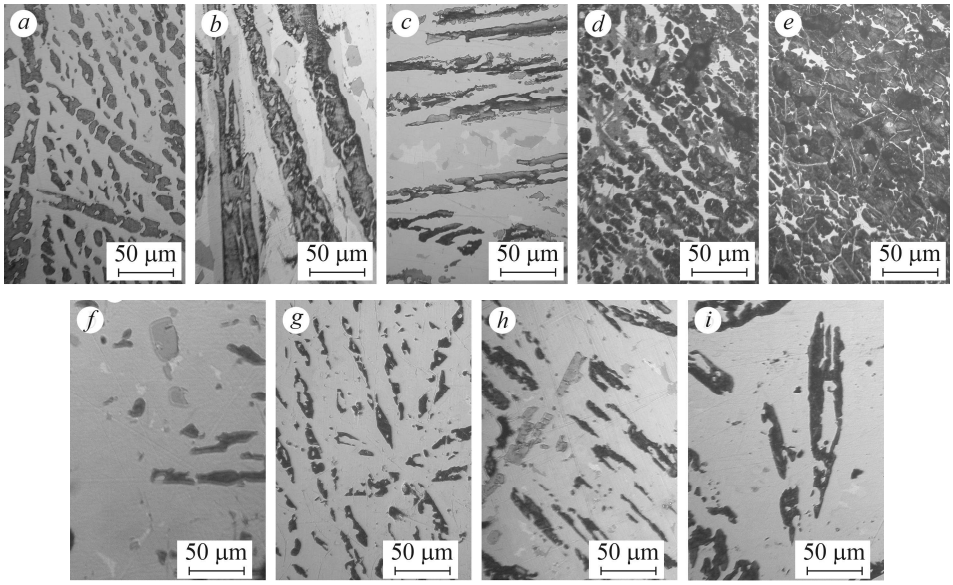


Рис. 1. Мікроструктура квазікристалічних сплавів Al–Cu–Fe, легованих Si або B:
a – $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$; *b* – $Al_{59}Cu_{25}Fe_{12}Si_4$; *c* – $Al_{56}Cu_{25}Fe_{12}Si_7$; *d* – $Al_{62}Cu_{25}Fe_{12}B_1$;
e – $Al_{60}Cu_{25}Fe_{12}B_3$; *f* –$Al_{58}Cu_{25}Fe_{12}Si_4B_1$; *g* – $Al_{56}Cu_{25}Fe_{12}Si_4B_3$;
h – $Al_{55}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_1$; *i* – $Al_{53}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_3$.

Fig. 1. Microstructure of quasicrystal Al–Cu–Fe alloys doped with Si or B: *a* – $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$;
b – $Al_{59}Cu_{25}Fe_{12}Si_4$; *c* – $Al_{56}Cu_{25}Fe_{12}Si_7$; *d* – $Al_{62}Cu_{25}Fe_{12}B_1$; *e* – $Al_{60}Cu_{25}Fe_{12}B_3$;
f –$Al_{58}Cu_{25}Fe_{12}Si_4B_1$; *g* – $Al_{56}Cu_{25}Fe_{12}Si_4B_3$; *h* – $Al_{55}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_1$; *i* – $Al_{53}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_3$.

Таблиця 1. Відносний вміст фаз у сплавах Al–Cu–Fe, легованих Si або/та B (в vol.%)*

Вміст бору, at.%	0 at.% Si			4 at.% Si			7 at.% Si		
	ψ	λ	τ+η+θ	ψ	λ	τ+η+θ	ψ	λ	τ+η+θ
0	55,5± ±0,5	32,0± ±0,3	10,5± ±0,7	47,7± ±0,3	18,6± ±0,2	18,3± ±0,1	59,7± ±0,4	15,2± ±0,1	22,5± ±0,2
1	55,3± ±0,2	19,4± ±0,1	11,8± ±0,3	60,5± ±0,9	18,1± ±0,2	10,4± ±0,3	63,9± ±0,3	12,9± ±0,7	19,2± ±0,2
3	39,2± ±0,1	28,5± ±0,5	12,4± ±0,3	47,5± ±0,1	26,0± ±0,5	12,2± ±0,1	40,3± ±0,5	23,7± ±0,1	10,1± ±0,3

* – решту об'єму займають пори та фази Fe_2AlB_2 або/та AlB_{12} (у сплавах із вмістом B).

За концентрації кремнію 4 at.% з підвищенням вмісту бору до 3 at.% кількість ψ-фази суттєво зменшується, а λ-фази збільшується (табл. 1; рис. 1*g*). З ростом концентрації кремнію до 7 at.% за того ж вмісту бору кількість фаз ψ, τ, η і θ продовжує знижуватися, а фази λ зростати (рис. 1*i*).

Під час корозійних випробувань базового сплаву $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ у всіх розчинах кислот на поверхні зразків виділяється газ, причому найактивніше – в розчині HCl. Після першої години досліджень у розчинах HNO_3 та H_2SO_4 маса зразків практично не змінюється (табл. 2), а у розчинах HCl та H_3PO_4 збільшується через накопичення на поверхні продуктів корозії. Після 4 h випробувань маса зразків сплаву зменшується в розчинах усіх кислот, що можна пов'язати з розчиненням як компонентів сплаву, так і продуктів його корозії. Причому максимально – в розчині H_2SO_4 (5,5 mg/cm^2), а мінімально – в розчині H_3PO_4 (0,6 mg/cm^2).

Таблиця 2. Відносна зміна маси зразків (%) сплавів Al–Cu–Fe, легованих Si або/та B, після корозійних випробувань у розчинах кислот

Сплав	Розчин	Час оброблення, h			
		1	2	3	4
$Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$	HCl	+1,14	+0,04	–0,58	–0,75
	H_2SO_4	–0,04	–0,27	–0,84	–1,97
	H_3PO_4	+0,68	+0,44	+0,12	–0,22
	HNO_3	0,00	–0,66	–0,84	–0,98
$Al_{59}Cu_{25}Fe_{12}Si_4$	HCl	–0,08	–0,30	–0,49	–0,65
	H_2SO_4	–0,06	–0,16	–0,24	–0,42
	H_3PO_4	–0,14	–0,20	–0,28	–0,41
	HNO_3	–0,08	–0,09	–0,17	–0,19
$Al_{56}Cu_{25}Fe_{12}Si_7$	HCl	–0,08	–0,25	–0,40	–0,61
	H_2SO_4	–0,10	–0,22	–0,34	–0,48
	H_3PO_4	–0,10	–0,16	–0,25	–0,35
	HNO_3	–0,02	–0,04	–0,09	–0,12
$Al_{62}Cu_{25}Fe_{12}B_1$	HCl	–1,06	–1,06	–1,17	–1,33
	H_2SO_4	–0,14	–0,34	–0,48	–0,70
	H_3PO_4	0,00	0,00	–0,04	–0,24
	HNO_3	–0,06	–0,06	–0,16	–0,16
$Al_{60}Cu_{25}Fe_{12}B_3$	HCl	–0,65	–1,40	–1,66	–1,80
	H_2SO_4	+0,18	+0,06	–0,88	–1,04
	H_3PO_4	+0,38	+0,28	–0,09	–0,09
	HNO_3	+0,18	+0,12	–0,08	+0,02
$Al_{58}Cu_{25}Fe_{12}Si_4B_1$	HCl	–0,03	–0,19	–0,42	–0,62
	H_2SO_4	–0,34	–0,50	–0,88	–1,04
	H_3PO_4	–0,11	–0,22	–0,30	–0,38
	HNO_3	+0,03	–0,04	–0,05	–0,07
$Al_{56}Cu_{25}Fe_{12}Si_4B_3$	HCl	–0,04	–0,38	–0,62	–0,84
	H_2SO_4	+0,12	+0,02	–0,10	–0,22
	H_3PO_4	0,00	0,00	–0,18	–0,26
	HNO_3	–0,07	–0,12	–0,16	–0,18
$Al_{55}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_1$	HCl	+0,07	+0,05	–0,09	–0,22
	H_2SO_4	–0,19	–0,35	–0,46	–0,51
	H_3PO_4	–0,08	–0,23	–0,38	–0,50
	HNO_3	–0,02	–0,06	–0,08	–0,11
$Al_{53}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_3$	HCl	0,00	–0,14	–0,36	–0,45
	H_2SO_4	0,00	–0,10	–0,24	–0,28
	H_3PO_4	+0,04	–0,03	–0,12	–0,13
	HNO_3	+0,04	–0,02	–0,04	–0,06

Після введення 4 at.% Si корозійна активність базового сплаву знижується (табл. 2). Наприклад, у розчині HNO_3 відносна втрата маси зразків зменшується в 5,2 рази, а в розчині H_2SO_4 – в 4,7 рази. Зі збільшенням його концентрації до 7 at.% опір корозії додатково зростає. Зразки, леговані бором, взаємодіють з розчинами H_2SO_4 та HCl активніше, ніж з розчинами HNO_3 та H_3PO_4. Зі зростанням його вмісту від 1 до 3 at.% корозійна тривкість сплавів знижується.

Подвійне легування кремнієм та бором підвищує корозійну тривкість сплаву Al–Cu–Fe. Сплави, леговані 1 at.% бору, зі збільшенням концентрації кремнію від 4 до 7 at.% стають інертнішими (табл. 2). Зокрема, у розчині H_2SO_4 після 4 h випробувань відносна втрата маси зразків знижується вдвічі, а в розчині HCl – у 2,8 рази. З усіх досліджених зразки сплаву $Al_{55}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_1$ демонструють найбільший опір до дії кислот.

З підвищенням концентрації бору до 3 at.% корозійна активність сплаву, легованого 4 at.% кремнію, зростає. Однак зі збільшенням вмісту кремнію до 7 at.% знижується. Отже, вміст бору в сплавах Al–Cu–Fe повинен не перевищувати 1 at.%. Тоді як зі збільшенням концентрації кремнію корозійна тривкість сплавів зростає. Після 4 h випробувань усі сплави, леговані Si або/та B, найбільше втрачають питому масу в розчинах H_2SO_4 та HCl, а найменше – в розчині HNO_3.

У 3,0 M NaCl та 0,2 M Na_2SO_4 (pH 7,0) досліджені сплави значно інертніші, ніж у розчинах кислот. У розчині Na_2SO_4 на поверхні зразків сплаву $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ утворюється бурий осад з великою кількістю сполуки Fe^{3+} та незначною – сполук Fe^{2+} та Al^{3+}. У розчині NaCl вона з часом набуває сірого кольору з рудими плямами та поодинокими бульбашками газу. Для легованих бором або/та кремнієм сплавів Al–Cu–Fe помітних змін стану поверхні не виявили.

У табл. 3 наведено результати визначення зміни маси зразків відносно початкового значення після перебування в сольових розчинах. Найбільш схильним до корозії виявився базовий сплав $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$. На його поверхні поступово формувалась бура плівка продуктів корозії, внаслідок чого маса зразка зросла. З урахуванням результатів якісного аналізу осаду можна припустити, що на початковому етапі корозії відбувається окиснення поверхневих атомів заліза, які відіграють роль анодних ділянок у гальванопарах. Іони Fe^{2+} у присутності води та кисню повітря перетворюються на іони Fe^{3+}. Кінцевим продуктом корозії сплаву є, в основному, сполука нестехіометричного складу $xFe_2O_3{\cdot}yH_2O$ (бура іржа). Аналогічно, але з набагато меншою швидкістю кородують зразки, леговані 4 до 7 at.% Si за вмісту 1 at.% B.

З підвищенням у сплаві Al–Cu–Fe, легованому 4 at.% Si, концентрації бору до 3 at.%, маса зразків у 0,2 M розчині Na_2SO_4 зменшується незначно, а у 3,0 M NaCl зі збільшенням вмісту кремнію до 7 at.% корозія майже припиняється.

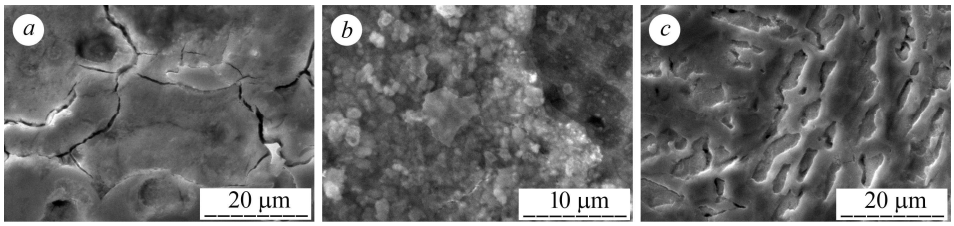
Результати, отримані гравіметричним методом, можна пояснити на основі аналізу поверхні зразків після їх перебування в розчинах кислот та солей зі застосуванням сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ). Після дії розчину H_2SO_4 на поверхні зразка сплаву $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ виявили зони нерівномірного розвитку кислотної корозії (рис. 2*a*). Кристалічна λ-фаза з більшим вмістом заліза кородує сильніше, ніж фази τ, η і θ. Корозія переважно локалізується вздовж міжфазних меж ψ–λ та ψ–(τ,η,θ). Найтривкіший до кислотної корозії сплав $Al_{55}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_1$ рівномірніше розчиняється у розчині H_2SO_4, що можна пояснити найменшим вмістом фази λ за відносно високого фаз ψ, τ, η і θ. (рис. 2*c*).

Після перебування у 3,0 M розчині NaCl на поверхні сплаву $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ зафіксували залишки невідшарованої бурої іржі (рис. 2*b*). Руйнувалися лише окремі ділянки поверхні з піттингами, які розташовані нерівномірно і мали розміри від 10 до 50 μm. Дно піттингів часто вкрите пористим шаром нерозчиненої міді. Аналогічні структурні зміни виявили на поверхні легованого сплаву

$Al_{55}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_1$ (рис. 2*d*). Однак середні розміри ділянок розчинення тут зменшилися до 5…20 μm. Меншою також стала їх загальна кількість. Це корелює з результатами гравіметричних досліджень, згідно з якими легований кремнієм та бором сплав корозійно інертніший у сольовому розчині, ніж базовий.

Таблиця 3. Відносна зміна маси зразків (%) сплавів Al–Cu–Fe, легованих Si або/та B, після корозійних випробувань у розчинах солей

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



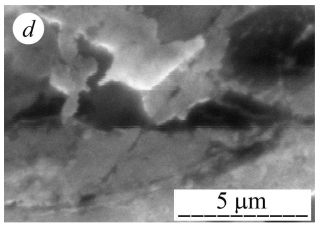


Рис. 2. СЕМ-фотографії поверхні зразків сплавів $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ (*a*, *b*) та $Al_{55}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_1$ (*c*, *d*): *a*, *c* – після 4 h витримки в розчині H_2SO_4; *b*, *d* – після чотирьох днів перебування в розчині NaCl.

Fig. 2. SEM-images of surface of $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ (*a*, *b*) and $Al_{55}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_1$ (*c*, *d*) alloys: *a*, *c* – after 4 h holding in H_2SO_4 solution; *b*, *d* – after 4 holding days in NaCl solution.

ВИСНОВКИ

Досліджені сплави Al–Cu–Fe–(Si, B) суттєво слабше кородують у сольових розчинах 3,0 M NaCl та 0,2 M Na_2SO_4 (pH 7,0), ніж у розчинах кислот HNO_3, H_2SO_4, HCl та H_3PO_4 (pH 1,0). У сольових розчинах солей фази у структурі сплавів розчиняються порівняно рівномірно, тоді як у кислих переважно кородують фаза λ-$Al_{13}Fe_4$ та міжфазні межі поділу квазікристалічної ψ-фази з фазами λ, τ, η та θ. У кислих середовищах продукти окиснення заліза переходять у розчин, а у сольових утворюються спочатку сполуки Fe^{2+}, а потім – Fe^{3+}. Після гідролізу цих сполук формується кінцевий продукт корозії у вигляді бурої іржі $xFe_2O_3{\cdot}yH_2O$, який частково відшаровується, а частково залишається на поверхні сплавів. Крім

того, після перебування в сольових розчинах на поверхні зразків виникають піттинги, дно яких часто вкрите пористим шаром нерозчиненої міді. Подвійне легування кремнієм від 4 до 7 at.% та бором від 1 до 3 at.% сприяє гальмуванню корозії базового сплаву $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ у розчинах кислот. Найбільш корозійнотривкішим виявився сплав $Al_{55}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_1$, у структурі якого за найменшого вмісту фази λ кількість фаз ψ, τ, η і θ максимальна. Усі сплави, леговані Si або/та B, мають найнижчу корозійну тривкість у розчинах кислот H_2SO_4 та HCl, а найвищу – в розчині HNO_3. Під час легування як кремнієм, так і бором корозійна активність сплаву $Al_{63}Cu_{25}Fe_{12}$ у розчинах солей знижується. Причому кремній забезпечує відчутніший ефект. Корозійно тривкіший в обох розчинах сплав $Al_{53}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_3$ з максимальним вмістом кремнію. Це можна пов'язати з гальмуванням корозії внаслідок зменшення вмісту фаз λ та ψ, багатих на залізо.

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние легирования 4...7 at.% Si или/и 1...3 at.% B на коррозионное поведение квазикристаллических сплавов Al–Cu–Fe в растворах кислот HCl, H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4 (pH 1,0) и солей 3,0 M NaCl, 0,2 M Na_2SO_4 (pH 7,0). Использованы методы количественной металлографии, электронной микроскопии и гравиметрического анализа. Установлено, что сплавы быстрее корродируют в растворах HCl и H_2SO_4, а медленнее – в растворе HNO_3. Коррозионная стойкость возрастает с уменьшением содержания в их структуре фаз, обогащенных железом. Коррозии преимущественно подвержены фаза λ-$Al_{13}Fe_4$ и межфазные границы раздела ψ–λ и ψ–(τ, η, θ). Сплавы в солевых растворах корродируют значительно медленнее, чем в кислых. Здесь также зафиксирована избирательная коррозия железа, но растворение фаз более равномерное, чем в растворах кислот. На поверхности сплавов образуются участки бурой ржавчины и питтингов, дно которых покрыто пористым слоем меди. Выявлено положительное влияние легирования Si или/и B на их коррозионную стойкость. Установлен состав сплавов, характеризующихся наибольшим сопротивлением коррозии. Для эксплуатации в кислых растворах рекомендован сплав $Al_{55}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_1$, а в солевых – сплав $Al_{53}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_3$.

SUMMARY. The influence of alloying with 4…7 at.% Si and/or 1…3 at.% B on corrosion behavior of quasicrystal Al–Cu–Fe alloys in HCl, H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4 (pH 1.0) and saline 3.0 M NaCl, 0.2 M Na_2SO_4 (pH 7.0) acids solutions was investigated. The methods of quantitative metallographic, electron microscopic and gravimetric analyses were applied. The investigated alloys were established to corrode the most in solutions of HCl and H_2SO_4 acids, and the least – in HNO_3 solution. The corrosion resistance in acids increases with decrease of the content of iron-rich phases of alloy structure. The corrosion mainly occurred in the areas, where λ-$Al_{13}Fe_4$ phase or ψ–λ and ψ–(τ, η, θ) interfaces were located. As compared to acidic solutions, the investigated alloys corroded in saline solutions much more slowly. The selective iron corrosion of Al–Cu–Fe–(Si, B) alloys was also observed in saline solutions but dissolution of the phases proceeded more homogeneously. Corrosion layers of brown rust were formed at the samples surface and porous copper films covered the pits bottom. The most samples and pits corroded more strongly in NaCl solution than in Na_2SO_4 solution. The positive influence of alloying with Si or/and B on corrosion resistance of quasicrystal Al–Cu–Fe alloy was found. The composition of the alloys that showed the highest resistance to corrosion was established. The $Al_{55}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_1$ alloy was recommended for operation in acidic solutions, and $Al_{53}Cu_{25}Fe_{12}Si_7B_3$ alloy – in saline solutions.

1. *Tsai A. P., Inoue A., and Masumoto T.* A stable quasicrystal in Al–Cu–Fe system // Japanese J. Appl. Phys. – 1987. – **26**, № 9. – P. L1505–L1507.
2. *Huttunen-Saarivirta E.* Mictostructure, fabrication and properties of quasicrystalline Al–Cu–Fe alloys: a review // J. Alloys and Comp. – 2004. – **363**, № 1–2. – P. 150–174.
3. *Spyrydonova I. M., Sukhova O. V., and Zinkovskij G. V.* The films and composites based on quasicrystal Al–Cu–Fe alloy // Metalurgical and Mining Industry. – 2012. – № 4. – С. 76–78.
4. *Sukhovaya E. V.* Structural approach to the development of wear-resistant composite materials // J. Superhard Mat. – 2013. – **35**, № 5. – С. 29–38.
5. *Rudiger A. and Koster U.* Corrosion of Al–Cu–Fe quasicrystals and related crystalline phases // J. Non-Crystalline Solids. – 1999. – **250–252**, Part II. – P. 898–902.

6. *Rudiger A. and Koster U.* Corrosion behavior of Al–Cu–Fe quasicrystals // Mat. Sci. and Eng.: A. – 2000. – **294–296**. – P. 890–893.
7. *Huttunen-Saarivirta E. and Tiainen T.* Corrosion behaviour of Al–Cu–Fe alloys containing a quasicrystalline phase // Mat. Chem. and Phys. – 2004. – **85**, № 2–3. – P. 383–395.
8. *Influence* of boron content on the microstructure of sintered $Al_{62.5-x}Cu_{25.3}Fe_{12.2}B_x$ alloys (x = = 0, 3, 5) / V. Brien, V. Khare, F. Herbst, P. Weisbecker, J.-B. Ledeuil, M. C. de Weerd, F. Machizaud, and J.-M. Dubois // J. Mat. Research. – 2004. – **19**, № 10. – P. 2974–2980.
9. *Huang S. Y. and Shield J. E.* Effect of boron additions on Al–Cu–Fe icosahedral quasicrystals // Philosophical Magazine B. – 1997. – **75**, № 1. – P. 157–166.
10. *Effect* of Si on as-cast microstructure in quasicrystalline Al–Cu–Fe alloy / J. Zhang, Y. Xue, Y. Guo, C. Xu, and W. Liang // Mat. Sci. Forum. – 2007. – **546–549**, № 1. – P. 619–622.
11. *Karakose E. and Keskin M.* Microstructural evolutions and hardness during heat treatment of $Al_{64}Cu_{20}Fe_{12}Si_4$ quasicrystal alloy // Philosophical Magazine Letters. – 2012. – **92**, № 7. – P. 314–326.
12. *Functional* coatings application for strengthening and restoration of aviation products / S. Dmitriyev, A. Koudrin, A. Labunets, and M. Kindrachuk // Aviation. – 2005. – **9**, № 4. – P. 39–45+46.
13. *Кіндрачук М. В.* Термодинаміка окислення та трибологічна оцінка евтектичних покрить // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 1995. – **31**, № 2. – С. 117–120.

    (*Kindrachuk M. V.* Thermodynamics of oxidation and tribological analysis of eutectic coatings // Materials Science. – 1995. – **31**, № 2. – P. 273–277.)
14. *Сухова О. В., Полонський В. А., Устінова К. В.* Вплив Si та B на структуру та корозійні властивості квазікристалічних сплавів Al–Cu–Fe у розчинах солей // Металлофизика и новейшие технологии. – 2018. – **40**, № 11. – С. 1475–1487.

    (*Sukhova O. V., Polonskyy V. A., and Ustinova K. V.* The influence of Si and B on the structure and corrosion properties of quasicrystal Al–Cu–Fe alloys in saline solutions // Metallofizika i Noveishie Tekhnologii. – 2018. – **40**, № 11. – C. 1475–1487.)
15. *Сухова О. В., Полонський В. А., Устінова К. В.* Мікроструктура та корозійні властивості квазікристалічних сплавів Al–Cu–Fe, легованих Si та B, у розчинах кислот // Вопросы химии и хим. технологии. – 2018. – **121**, № 6. – С. 77–83.

    (*Sukhova O. V., Polonskyy V. A., and Ustinova K. V.* Microstructure and corrosion properties of quasicrystal Al–Cu–Fe alloys alloyed with Si and B in acidic solutions// Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii. – 2018. –**121**, № 6. – C. 77–83.)
16. *Устинова Е. В., Суховая Е. В.* Влияние комплексного легирования Si и B на структуру и свойства квазикристаллических сплавов Al–Cu–Fe // Механіка гіроскопічних систем. – 2016. – Вип. 31. – С. 126–136.

Одержано 23.03.2018

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРІВ

Міжнародний двомісячний журнал “Фізико-хімічна механіка матеріалів”, який перевидає англійською мовою видавництво Springer Verlag під назвою “Materials Science”, друкує результати досліджень та оглядові праці у галузі міцності та довговічності конструкційних матеріалів, охоплюючи механіку руйнування, зокрема з урахуванням робочих умов, та суміжні ділянки матеріалознавства, фізики і хімії. Окремі рубрики присвячені зміцнювальним технологіям, методам захисту від корозії (інгібітори, покриви тощо), інженерії поверхонь і оптимізації структури, а також діагностиці та неруйнівному контролю елементів конструкцій.

Журнал публікує статті українською, російською та англійською мовами.

Вимоги до оформлення статті

1. Назву статті **(не більше двох рядків)** слід подати трьома мовами.

2. Обсяг статей (крім оглядових) разом з таблицями, рисунками та підписами до них і списком літератури не повинен перевищувати 12 тис. знаків (6 сторінок) шрифтом Times New Roman 10,5п з полуторним інтервалом.

3. Стаття повинна містити **ключові слова**, стислий виклад стану проблеми, опис предмета, мети і методу досліджень, результати та їх обговорення, висновки, за винятком коротких повідомлень обсягом не більше трьох сторінок.

4. **Резюме англійською, українською та російською мовами** до 20 рядків повинні містити **конкретні результати** і починатися словами “отримано...”, “показано...”.

5. На рисунках не повинно бути словесних позначень. У тексті статті вказують місце рисунка. Підписи пишуть мовою оригіналу та англійською. Англійський підпис мусить повністю пояснити, що зображено на рисунку. Рисунки, по змозі, роблять однакових розмірів, а їх ширина не має перевищувати 6 cm. Подібні рисунки об’єднують у групи (Рис. X*a*, *b*, *c*, ...). Рисунки, які у статті не аналізують і не використовують для наукових висновків, не поміщати. Не можна дублювати ті самі дані в таблицях, графіках і тексті статті, а також підписи під рисунками у тексті.

6. Для позначення величин вживати літери тільки латинської та грецької абеток. Всі символи треба пояснити в тексті. Не застосовувати індекси у вигляді початкових літер якогось слова, а заміняти їх на цифри (наприклад, a_0 замість $a_{\text{поч.}}$). Номер формули вказують, якщо **на неї далі є посилання**.

7. Фізичні величини подають в одиницях СІ, користуючись міжнародними позначеннями.

8. Цитовану літературу треба обмежити тільки найважливішими працями. Список літератури подають у порядку посилання в статті **мовою оригіналу** (можна дублювати англійською мовою), як указано нижче.

Мазурак Л. П., Бережницький Л. Т., Качур П. С. Пружна рівновага ізотропних тіл із криволінійними включеннями // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 1998. – № 6. – С. 21–31.

Ang H. E. and Gao Y. L. Strength prediction of unidirectional composites with a circular hole // Int. J. of Fracture. – 1992. – **56**, № 2. – P. 23–29. **(*Для журнальних статей*).**

Кортен Х. Т. Механика разрушения композитов // Разрушение / Под ред. Г. Либовица. – М.: Мир, 1976. – Т. 5. – С. 367–471.

Speidel H. J. C., Uggowitzer P. J. and Speidel M. O. Properties of cold worked high-nitrogen chromium based alloys // 5th Int. Conf. on High Nitrogen Steels (Espoo, Finland, May, 24–26, 1998). – Stockholm, Sweden, 1998. – P. 124. **(*Для статей у збірнику*).**

Похмурський В. І., Федоров В. В. Вплив водню на дифузійні процеси в металах. – Львів: Вид. ФМІ НАН України, 1998. – 208 с. **(*Для монографій*).**

9. Обсяг огляду та літературу до нього можна збільшити залежно від тематики та інформативності.

Разом із двома видруками в редакцію подають коп’ютерну версію статті, підготовлену в редакторі Microsoft Office Word 2003 for Windows XP (конвертувати формули для Math Type 5), та рисунки у форматах *.tif або *.cdr (лише в чорно-білому виконанні). Статтю пересилають Е-поштою (як attachment).

10. До статей додають дані про авторів (ПІБ повністю (**трьома мовами**), № телефону, Е-пошту), а також назву й адресу установи, в якій виконано роботу, і вказують контактну особу.

Статті, не оформлені за цими правилами, редакція не розглядатиме.

Докладнішу інформацію можна отримати телефоном: (032) 263-73-74.

E-mail: journal.pcmm@gmail.com