

УДК 680.18:669.71

*О.В. Сухова, В.А. Полонський, К.В. Устінова***МІКРОСТРУКТУРА ТА КОРОЗІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ КВАЗІКРИСТАЛІЧНИХ СПЛАВІВ Al–Cu–Fe, ЛЕГОВАНИХ Si ТА В, У РОЗЧИНАХ КИСЛОТ****Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара**

У роботі досліджено мікроструктуру квазікристалічних сплавів Al–Cu–Fe, легованих від 4 до 7 ат.% кремнію та/або від 1 до 3 ат.% бору, із застосуванням методів металографічного, рентгенофлюоресцентного та рентгеноструктурного аналізів. Визначено вплив легуючих елементів на відносний вміст фаз у структурі. Показано, що найбільший вміст квазікристалічної ікосаедричної  $\psi$ -фази досягається у сплаві  $\text{Al}_{55}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7\text{B}_1$ . Легування кремнієм і бором сприяє зменшенню у структурі сплавів вмісту фаз, багатих на залізо. Корозійні властивості у водних розчинах кислот  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (рН 1,0) вивчено із використанням гравіметричного методу. Поверхню сплавів після перебування в кислих розчинах досліджено методом електронної сканувальної мікроскопії. Встановлено, що після чотирьох годин випробувань найбільша питома втрата маси досліджених сплавів спостерігається в розчинах сульфатної та хлоридної кислот, а найменша – в розчині нітратної кислоти. Тривкість у розчинах кислот також залежить від відносного вмісту фаз у структурі сплавів. Ця характеристика зростає зі збільшенням кількості фаз  $\beta$ ,  $\theta$  та  $\psi$  у структурі та зменшенням кількості багатой на залізо  $\lambda$ -фази. Руйнування поверхні сплавів відбувається внаслідок переважної корозії  $\lambda$ -фази та міжфазних границь поділу  $\psi$ – $\lambda$  та  $\psi$ –( $\beta$ , $\theta$ ). Найбільшою корозійною тривкістю в досліджених розчинах кислот характеризується сплав  $\text{Al}_{55}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7\text{B}_1$ . Порівняно з іншими сплавами поверхня сплаву  $\text{Al}_{55}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7\text{B}_1$  зазнає відносно рівномірного корозійного руйнування. Цей сплав можна застосувати для одержання корозійнотривких захисних покриттів на деталях ракетно-космічного комплексу, що працюють в умовах дії агресивних кислих середовищ.

**Ключові слова:** квазікристалічні сплави, легуючі елементи, відносний вміст фаз, розчини кислот, корозійна тривкість.

**DOI:** 10.32434/0321-4095-2018-121-6-77-83

**Вступ**

Після отримання в 2011 році Даніелем Шехтманом Нобелівської премії з хімії за відкриття квазікристалів, сплави, в яких утворюються ці фази, привертають особливу увагу спеціалістів завдяки їх унікальним властивостям, таким як високі твердість, зносостійкість, окалинотійкість, низький коефіцієнт тертя тощо [1]. З практичної точки зору інтерес представляють литі сплави Al–Cu–Fe, в яких квазікристалічна ікосаедрична фаза утворюється за звичайних швидкостей охолодження. Перспективним також вважається застосування цих сплавів в якості захисних покриттів в хімічно активних середовищах [2,3].

На основі дослідження електрохімічних властивостей фаз квазікристалічних сплавів Al–Cu–Fe встановлено, що їх корозійна поведінка в розчинах сульфатної кислоти (рН від 0 до 5) залежить не від атомної структури фаз, а від їх складу [4,5]. Фази, багаті на мідь, майже не кородують, тоді як фази з меншим вмістом міді піддаються корозії. Автори [6] вказують на те, що у тих же розчинах (рН 3; рН 5) здебільшого руйнуються ділянки навколо границь зерен і біля міжфазних границь поділу з  $\psi$ -фазою. Крім того, вони зазначають, що на корозійну тривкість впливає не лише склад фаз, але і їх відносна кількість у сплавах.

Ефективним способом управління віднос-

ним вмістом фаз у сплавах є легування. Відомо, що концентраційна область існування квазікристалічної ікосаедричної  $\psi$ -фази у сплавах Al–Cu–Fe відносно вузька. В літературі повідомляється про те, що такі легуючі елементи, як кремній та бор, розширюють цю область [7–9]. До того ж ці елементи відносять до горофільних, а відтак вони можуть додатково підвищити тривкість границь поділу у структурі сплавів Al–Cu–Fe до руйнування в кислих середовищах.

У роботах [7–12] показано, що введення окремо Si або B позитивно впливає на збільшення об'ємного вмісту та механічних характеристик  $\psi$ -фази. Відомості про зміни у структурі сплавів, викликані одночасним введенням Si та B, наведено в роботах [13–15]. Легування цими елементами сприяє збільшенню вмісту  $\psi$ -фази, а також підвищенню її мікротвердості.

Таким чином, у літературі описано поведінку квазікристалічних сплавів Al–Cu–Fe у розчинах сульфатної кислоти (pH 0; pH 3; pH 5), однак не знайдено відомостей щодо корозійної тривкості цих сплавів, у тому числі легуваних Si або/та B, у розчинах таких кислот, як HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Хоча практичне застосування квазікристалічних сплавів потребує інформації стосовно їх опору до дії цих кислот. Тому в роботі вивчали вплив Si або/та B на фазовий склад квазікристалічних сплавів Al–Cu–Fe з метою підвищення їх корозійної тривкості в кислих середовищах.

#### Методика експерименту

Сплави Al–Cu–Fe, легувани Si або/та B, одержували сплавленням хімічно чистих елементів (99,99%) у графітових тиглях у печі Таммана. Швидкість охолодження сплавів становила 5 К/с. Вміст елементів змінювався в концен-

траційних межах (ат.%): 11–12% Fe; 24–25% Cu; 4–7% Si, 1–3% B, Al – решта. Вміст хімічних елементів визначали методом рентгенофлюоресцентного аналізу на приладі СЕФ-01-М «Спрут». Мікроструктуру сплавів вивчали за допомогою мікроскопа «Neophot» та структурного аналізатора «Eriquant». Ідентифікацію фаз виконували методом рентгеноструктурного аналізу на апараті ДРОН-УМ з використанням випромінювання  $\text{CuK}_\alpha$ .

Корозійні властивості сплавів досліджували гравіметричним методом протягом 1–4 год у розчинах кислот HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Використовувались зразки розміром 10×10 мм, товщиною 3–5 мм. Для порівняння дії кислот величину водневого показника доводили до однакового значення (pH 1,0), яке контролювали за допомогою іоніметра ЕВ-74. Корозійні випробування виконували за температури 20±2°C із застосуванням термостату. Кількість паралельних дослідів 3–5. Поверхню зразків після перебування в кислих середовищах досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопа РЕМ-106И.

#### Результати та обговорення

Структуру базового сплаву Al<sub>63</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>12</sub> утворюють дендрити первинної 1-фази, оточені перитектичними обідками квазікристалічної ікосаедричної  $\psi$ -фази (рис. 1,а) [13]. По границях  $\psi$ -фази розташовані кристали фаз  $\beta$  та  $\theta$ . При введенні від 4 до 7 ат.% Si до складу цього сплаву вміст  $\lambda$ -фази у структурі знижується, а фаз  $\beta$  і  $\theta$  зростає (таблиця, рис. 1,б та 1,в). Кількість квазікристалічної  $\psi$ -фази за вмісту кремнію 4 ат.% зменшується, а за вмісту цього елемента 7 ат.% незначно збільшується порівняно з нелегованим сплавом.

Аналогічні зміни вмісту фаз  $\lambda$ ,  $\beta$  і  $\theta$  викли-

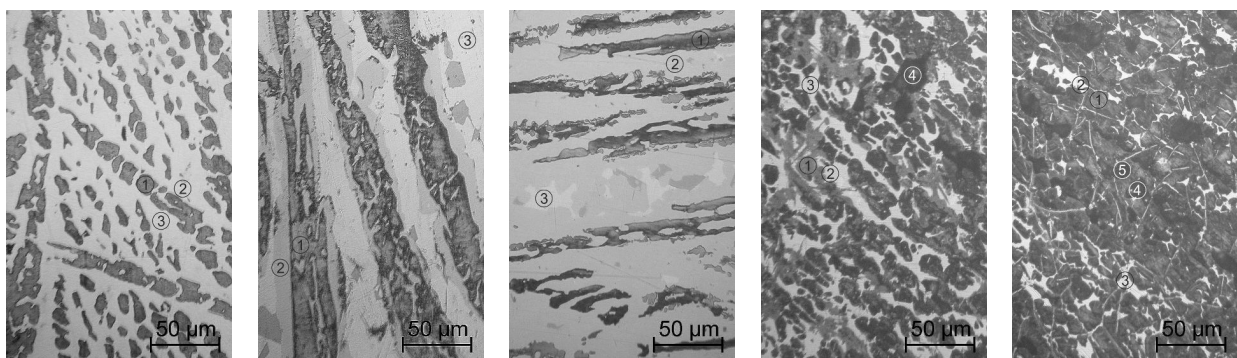


Рис. 1. Мікроструктура квазікристалічних сплавів Al–Cu–Fe, легуваних Si або B (1 –  $\lambda$ -фаза; 2 –  $\psi$ -фаза; 3 –  $\beta$  та  $\theta$ -фази; 4 – фаза AlB<sub>12</sub>; 5 – фаза Fe<sub>2</sub>AlB<sub>2</sub>): а – Al<sub>63</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>12</sub>; б – Al<sub>59</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>12</sub>Si<sub>4</sub>; в – Al<sub>56</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>12</sub>Si<sub>7</sub>; г – Al<sub>62</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>12</sub>B<sub>1</sub>; д – Al<sub>60</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>12</sub>B<sub>3</sub>

кає введення до складу базового сплаву від 1 до 3 ат. % бору (таблиця). Відносний вміст  $\psi$ -фази у структурі сплаву  $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{B}_1$  практично не змінюється, а у структурі сплаву  $\text{Al}_{60}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{B}_3$  – зменшується. Морфологія цієї фази вказує на її первинне та перитектичне походження. Вона спостерігається як у вигляді ободків навколо  $\lambda$ -фази, так і у вигляді окремих п'ятикутних додекаедрів (рис. 1,г та 1,д). Серед негативних наслідків легування бором слід відмітити збільшення пористості сплавів до  $\sim 9$ –12 об. %. За вмісту бору 1 ат. % у місцях розташування пор спостерігаються округлі включення фази  $\text{AlB}_{12}$ . Зі збільшенням концентрації бору до 3 ат. % додатково у структурі з'являються голкоподібні кристали  $\text{Fe}_2\text{AlB}_2$ .

#### Результати визначення відносного вмісту фаз у сплавах Al–Cu–Fe, легуваних Si або/та B (об. %)\*

Сплав	Відносний вміст фаз		
	$\psi$	$\lambda$	$\beta+\theta$
$\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$	55,5±0,5	32,0±0,3	10,5±0,7
$\text{Al}_{59}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_4$	47,7±0,3	18,6±0,2	18,3±0,1
$\text{Al}_{56}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7$	59,7±0,4	15,2±0,1	22,5±0,2
$\text{Al}_{62}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{B}_1$	55,3±0,2	19,4±0,1	11,8±0,3
$\text{Al}_{60}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{B}_3$	39,2±0,1	28,5±0,5	12,4±0,3
$\text{Al}_{58}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_4\text{B}_1$	60,5±0,9	18,1±0,2	10,4±0,3
$\text{Al}_{56}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_4\text{B}_3$	47,5±0,1	26,0±0,5	12,2±0,1
$\text{Al}_{55}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7\text{B}_1$	63,9±0,3	12,9±0,7	19,2±0,2
$\text{Al}_{53}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7\text{B}_3$	40,3±0,5	23,7±0,1	10,1±0,3

Примітка: \* – решту об'єму займають пори та фази  $\text{Fe}_2\text{AlB}_2$  або/та  $\text{AlB}_{12}$  (у сплавах із вмістом B).

Подвійне легування базового сплаву 1 ат. % бору за вмісту кремнію 4 ат. % викликає збільшення кількості квазікристалічної  $\psi$ -фази та зменшення кількості  $\lambda$ -фази у структурі (таб-

лиця, рис. 2,а). Вміст фаз  $\beta$  і  $\theta$  практично не змінюється. У разі підвищення вмісту бору до 3 ат. % кількість  $\psi$ -фази значно знижується, а  $\lambda$ -фази – зростає (рис. 2,б).

За вмісту кремнію 7 ат. % та бору 1 ат. % у базовому сплаві кількість квазікристалічної  $\psi$ -фази є найбільшою і досягає 63,9 об. % (таблиця, рис. 2,в). У цьому сплаві також найменший вміст  $\lambda$ -фази. Збільшення концентрації бору до 3 ат. % за тієї ж концентрації кремнію, як і у попередньому випадку, призводить до різкого зменшення вмісту фаз  $\psi$ ,  $\beta$  і  $\theta$  та збільшення вмісту  $\lambda$ -фази (рис. 2,г).

Дослідження корозійних властивостей базового сплаву  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  показали, що після першої години випробувань маса зразків не зменшується (рис. 3,а), а в розчинах кислот  $\text{HCl}$  та  $\text{H}_3\text{PO}_4$  їх маса навіть зростає за рахунок накопичення на поверхні продуктів корозії. У подальшому відбувається розчинення як компонентів сплаву, так і продуктів його корозії. Після 4 год випробувань маса зразків сплаву  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$  у всіх кислотах зменшується: максимально в сульфатній кислоті (55 г/м<sup>2</sup>) і мінімально в ортофосфатній (6 г/м<sup>2</sup>). В усіх випадках на поверхні зразків спостерігається виділення газу, причому найбільш активне – у хлоридній кислоті.

Легування сплаву кремнієм знижує його корозійну активність (рис. 3,б та 3,в). У нітратній кислоті втрати маси зразків не перебільшують 10 г/м<sup>2</sup>, а в інших кислотах складають 20–30 г/м<sup>2</sup>. Збільшення вмісту кремнію від 4 до 7 ат. % має додатковий позитивний ефект. Після введення до складу сплавів бору вони досить активно взаємодіють з хлоридною і сульфатною кислотами та більш інертно – з ортофосфатною і нітратною (рис. 3,г та 3,д).

У разі подвійного легування базового сплаву кремнієм і бором спостерігаються такі законо-

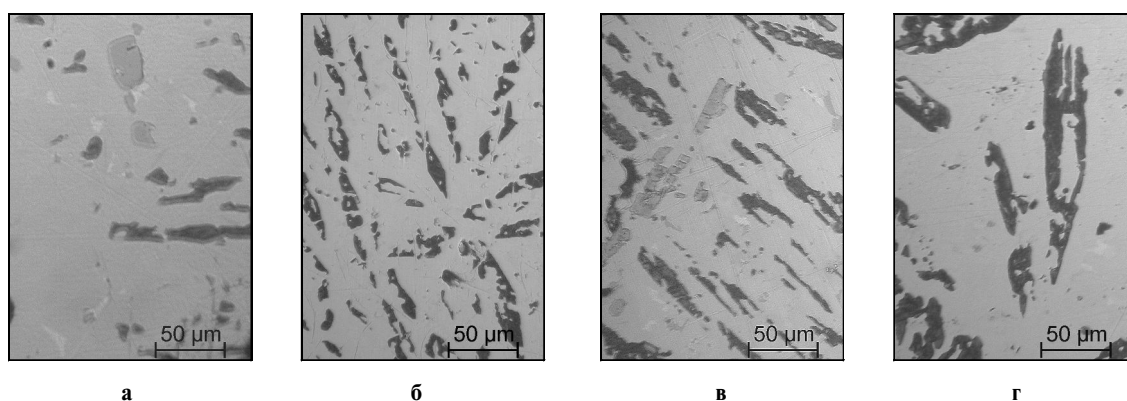


Рис. 2. Мікроструктура квазікристалічних сплавів Al–Cu–Fe, легуваних Si та B: а –  $\text{Al}_{58}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_4\text{B}_1$ ; б –  $\text{Al}_{56}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_4\text{B}_3$ ; в –  $\text{Al}_{55}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7\text{B}_1$ ; г –  $\text{Al}_{53}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7\text{B}_3$

мірності. Сплави, леговані 1 ат.% бору, при збільшенні в них вмісту кремнію з 4 до 7 ат.% стають більш інертними (рис. 3,е та 3,ж). Так, у сульфатній кислоті питома втрата маси знижується з 37 г/м<sup>2</sup> до 18 г/м<sup>2</sup>, а в нітратній – з 24 г/м<sup>2</sup> до 9 г/м<sup>2</sup>. Аналогічно поведуть себе сплави, що містять 3 ат.% бору (рис. 3,є та 3,з). Для них підвищення вмісту кремнію також знижує корозійну активність.

З легованих кремнієм або/та бором зразків найбільш стійким до дії кислот виявився сплав Al<sub>55</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>12</sub>Si<sub>7</sub>B<sub>1</sub>. Цей результат добре узгоджується з висновками, зробленими в роботі [6] щодо підвищеного опору корозії в розчинах сульфатної кислоти сплавів, у структурі яких домінують фази β, θ і ψ, а вміст λ-фази – найменший. Усі леговані сплави після чотирьох годин випробувань показали найбільші питомі втрати маси в розчинах сульфатної та хлоридної кислот, а найменші – в розчині нітратної кислоти.

За даними сканувальної електронної мікроскопії дія кислот призводить до наступ-

них змін. На рис. 4,а та 4,б наведено різні ділянки поверхні зразка сплаву Al<sub>63</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>12</sub> (вигляд зверху) після його оброблення розчином H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Як видно, спостерігаються зони нерівномірного розвитку кислотної корозії. Кристалічна λ-фаза кородує сильніше, ніж квазікристалічна ψ-фаза. Корозія переважно локалізується вздовж міжфазних границь ψ–λ та ψ–(β,θ) (рис. 4,б). У структурі зламу (поперечний переріз) поблизу поверхні зразка Al<sub>63</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>12</sub>, що зазнала дію сульфатної кислоти, наявні ділянки міжкристалітного та міжфазного руйнування (рис. 4,в).

На рис. 4,г та 4,д наведено СЕМ-фотографії поверхні зразка сплаву Al<sub>55</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>12</sub>Si<sub>7</sub>B<sub>1</sub> після його перебування у розчині сульфатної кислоти. Відносно рівномірне корозійне руйнування поверхні супроводжується її травленням, що дозволяє виявити структуру дендритів кристалічної λ-фази (рис. 4,д). У структурі зламу поблизу поверхні зразка спостерігаються ділянки кислотного руйнування, причому для λ-фази воно має нерівномірний характер (рис. 4,е).

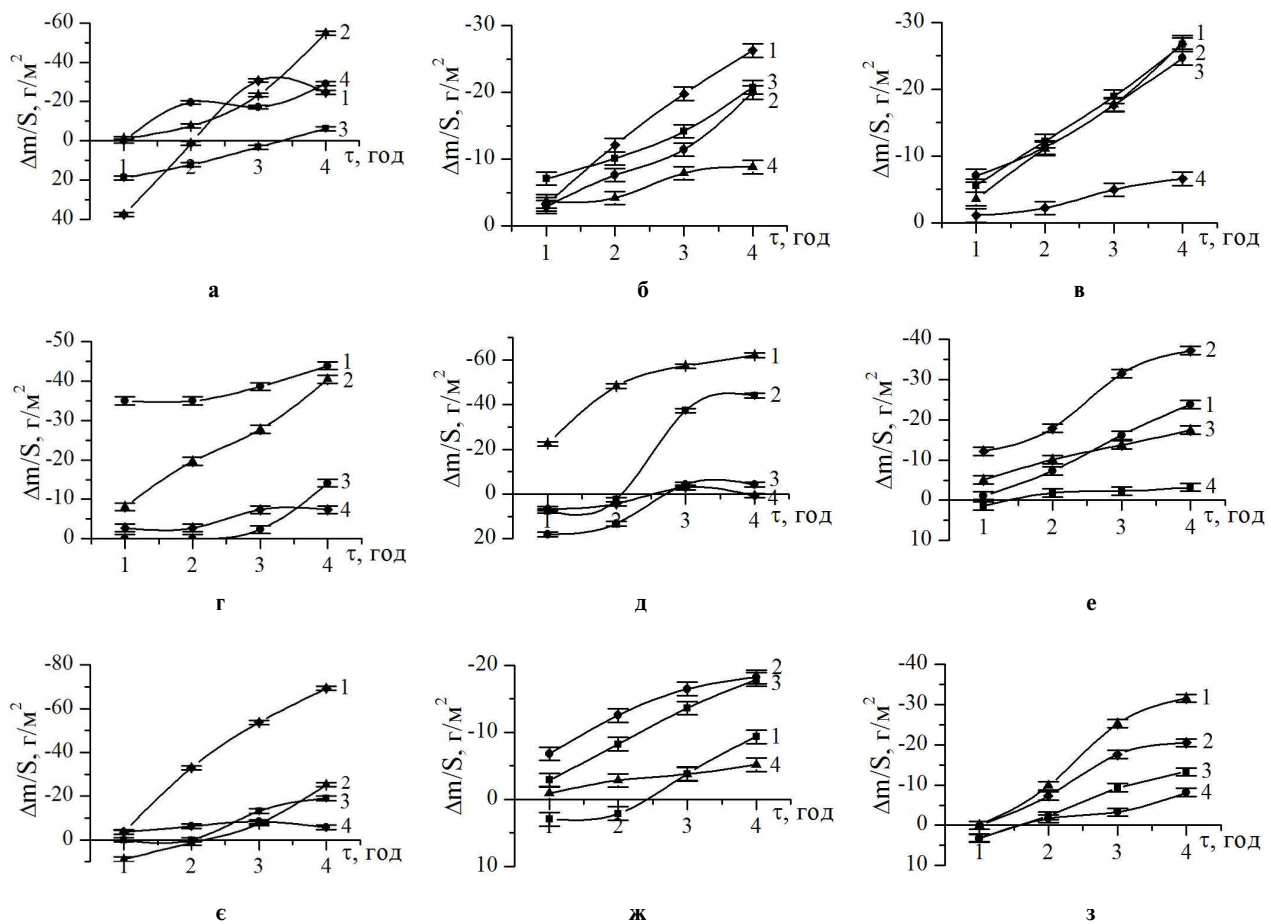


Рис. 3. Залежності зміни маси одиниці поверхні зразків сплавів Al<sub>63</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>12</sub> (а), Al<sub>59</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>12</sub>Si<sub>4</sub> (б), Al<sub>56</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>12</sub>Si<sub>7</sub> (в), Al<sub>62</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>12</sub>B<sub>1</sub> (г), Al<sub>60</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>12</sub>B<sub>3</sub> (д), Al<sub>58</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>12</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>1</sub> (е), Al<sub>56</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>12</sub>Si<sub>4</sub>B<sub>3</sub> (є), Al<sub>55</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>12</sub>Si<sub>7</sub>B<sub>1</sub> (ж), Al<sub>53</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>12</sub>Si<sub>7</sub>B<sub>3</sub> (з) від часу обробки у розчинах кислот (рН 1,0): 1 – HCl; 2 – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 3 – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; 4 – HNO<sub>3</sub>

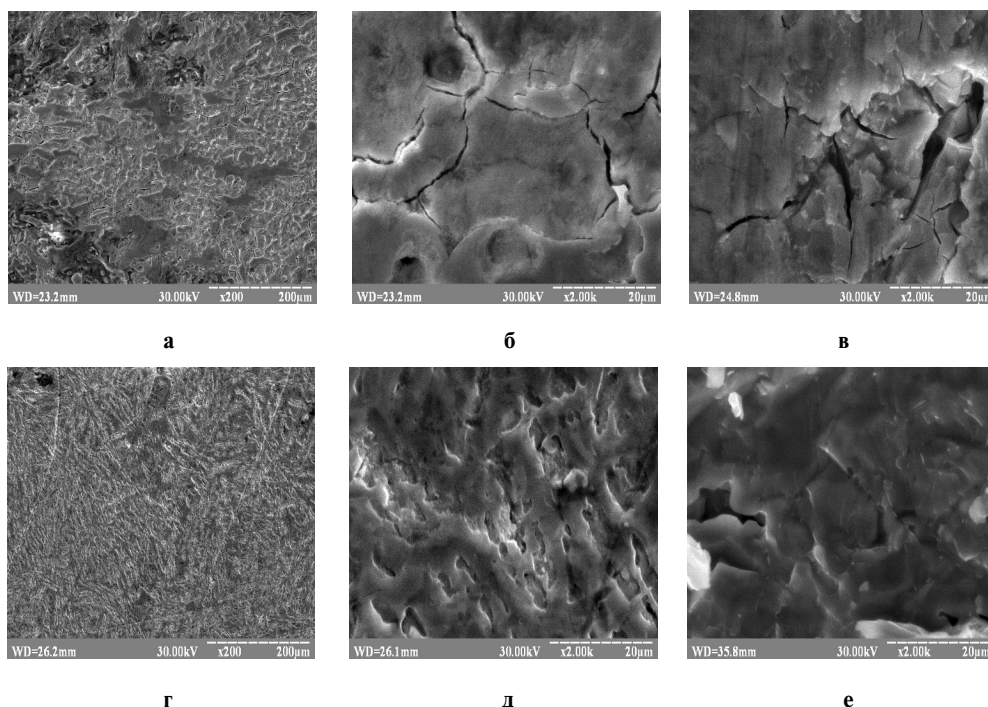


Рис. 4. СЕМ-фотографії поверхні (а, б, г, д) та зламів (в, е) після 4 годин витримки в розчині сульфатної кислоти (рН 1,0) зразків сплавів: а, б, в –  $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}$ ; г, д, е –  $\text{Al}_{55}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7\text{B}_1$

### Висновки

Порівнюючи результати визначення відносного вмісту фаз у сплавах  $\text{Al}-\text{Cu}-\text{Fe}$ , легованих  $\text{Si}$  або/та  $\text{B}$ , та результати корозійних випробувань, можна заключити наступне. Введення кремнію має позитивний вплив на корозійну тривкість сплавів завдяки зменшенню вмісту  $\lambda$ -фази та збільшенню вмісту фаз  $\beta$ ,  $\theta$  і  $\psi$  у структурі. Причому більший вплив має зміна вмісту  $\lambda$ -фази. Тому зниження корозійної тривкості сплавів  $\text{Al}-\text{Cu}-\text{Fe}$ , легованих кремнієм, у разі введення бору, можна пояснити зменшенням вмісту фаз  $\beta$  і  $\theta$  та збільшенням вмісту  $\lambda$ -фази. Незважаючи на зростання вмісту квазікристалічної  $\psi$ -фази до 60,5 об. % у сплаві  $\text{Al}_{58}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_4\text{B}_1$  завдяки введенню бору, його опір корозії помітно не змінюється. Це може бути пов'язано зі збільшенням довжини міжфазних границь поділу  $\psi-\lambda$  та  $\psi-(\beta,\theta)$  у структурі. Крім того, зниження корозійної тривкості може бути викликане більшою пористістю сплавів, легованих бором. Очікувано найкращі антикорозійні властивості в розчинах кислот має сплав  $\text{Al}_{55}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{12}\text{Si}_7\text{B}_1$ , у структурі якого за найбільшого вмісту квазікристалічної  $\psi$ -фази та достатньо великої кількості фаз  $\beta$  і  $\theta$ , вміст  $\lambda$ -фази найменший.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Huttunen-Saarivirta E.* Microstructure, fabrication and properties of quasicrystalline  $\text{Al}-\text{Cu}-\text{Fe}$  alloys: a review // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2004. – Vol.363. – No. 1-2. – P.154-178.
2. *Адеева Л.И., Борисова А.Л.* Квазикристаллические сплавы как новый перспективный материал для защитных покрытий // *Физика и химия твердого тела*. – 2002. – № 3. – С.454-465.
3. *Мильман Ю.В., Ефимов Н.А., Гончарова И.В.* Квазикристаллы – новый класс твердых тел с уникальными физическими свойствами // *Электронная микроскопия и прочность материалов. Сер. Физическое материаловедение, структура и свойства материалов*. – 2012. – № 18. – С.3-15.
4. *Rudiger A., Koster U.* Corrosion of  $\text{Al}-\text{Cu}-\text{Fe}$  quasicrystals and related crystalline phases // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1999. – Vol.250-252. – P.898-902.
5. *Rudiger A., Koster U.* Corrosion behavior of  $\text{Al}-\text{Cu}-\text{Fe}$  quasicrystals // *Materials Science and Engineering: A*. – 2000. – Vol.294-296. – P.890-893.
6. *Huttunen-Saarivirta E., Tiainen T.* Corrosion behaviour of  $\text{Al}-\text{Cu}-\text{Fe}$  alloys containing a quasicrystalline phase // *Materials Chemistry and Physics*. – 2004. – Vol.85. – No. 2-3. – P.383-395.
7. *Influence of boron content on the microstructure of sintered  $\text{Al}_{62.5-x}\text{Cu}_{25.3}\text{Fe}_{12.2}\text{B}_x$  alloys (x=0, 3, 5)* / *Brien V., Khare V., Herbst F., Weisbecker P., Ledeuil J.-B., de Weerd M.C., Machizaud F., Dubois J.-M.* // *Journal of Materials Research*. –

2004. – Vol.19. – No. 10. – P.2974-2980.

8. *Effects of boron on the solidification structure of an Al–Cu–Fe alloy* / Sordelet D.J., Bloomer T.A., Kramer M.J., Unal O. // *Journal of Materials Science Letters*. – 1996. – Vol.15. – No. 11. – P.935-939.

9. *Effect of Si on as-cast microstructure in quasicrystalline Al–Cu–Fe alloy* / Zhang J., Xue Y., Guo Y., Xu C., Liang W. // *Materials Science Forum*. – 2007. – Vol.546-549. – No. 1. – P.619-622.

10. *Karakose E., Keskin M. Microstructural evolutions and hardness during heat treatment of Al<sub>64</sub>Cu<sub>20</sub>Fe<sub>12</sub>Si<sub>4</sub> quasicrystal alloy* // *Philosophical Magazine Letters*. – 2012. – Vol.92. – No. 7. – P.314-326.

11. *Effect of Si addition on the formability of the icosahedral quasicrystalline phase in an Al<sub>65</sub>Cu<sub>20</sub>Fe<sub>15</sub> alloy* / Lee S. M., Kim B.H., Kim S.H., Fleury E., Kim W.T., Kim D.H. // *Materials Science and Engineering: A*. – 2000. – Vol.294-296. – P.93-98.

12. *Sliding friction of Al–Cu–Fe–B quasicrystals* / Zhou X., Li P., Luo J., Qian S., Tong J. // *Journal of Materials Science and Technology*. – 2004. – Vol.20. – No. 6. – P.709-713.

13. *Устинова Е.В., Суховая Е.В. Влияние Si и В на структурный и фазовый состав квазикристаллических сплавов Al–Cu–Fe* // *Вісник Дніпропетровського університету. Серія: Ракетно-космічна техніка*. – 2014. – Т.22. – № 4. – С.203-210.

14. *Суховая Е.В., Плюта В.Л., Устинова Е.В. Перспективы использования квазикристаллических сплавов-наполнителей Al–Cu–Fe–Si–В в составе макрогетерогенных композиционных материалов* // *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии*. – 2015. – № 30. – С.278-284.

15. *Устинова Е.В., Суховая Е.В. Влияние комплексного легирования Si и В на структуру и свойства квазикристаллических сплавов Al–Cu–Fe* // *Механіка гіроскопічних систем*. – 2016. – № 31. – С.126-136.

Надійшла до редакції 13.06.2018

## MICROSTRUCTURE AND CORROSION PROPERTIES OF QUASICRYSTAL Al–Cu–Fe ALLOYS ALLOYED WITH Si AND B IN ACIDIC SOLUTIONS

*O.V. Sukhova, V.A. Polonsky, K.V. Ustinova*

*Oles Honchar Dnipro National University, Dnipro, Ukraine*

*The microstructure of quasicrystal Al–Cu–Fe alloys doped with 4 to 7 at.% of silicon or/and with 1 to 3 at.% of boron has been investigated in this work using metallographic, X-ray fluorescent and X-ray diffraction analyses. The influence of alloying elements on the relative phase content in the structure has been determined. The highest amount of quasicrystalline icosahedral  $\gamma$ -phase is reached in the structure of the Al<sub>55</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>12</sub>Si<sub>7</sub>B<sub>1</sub> alloy. Alloying with silicon and boron favors a decrease in the content of iron-rich phases of the alloys structure. Corrosion behavior in aqueous acidic solutions of HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (pH 1.0) was studied by means of gravimetric method. The alloys surface affected by acidic solutions was investigated using electron scanning microscopy. After 4 hours of tests, the highest mass loss per unit area for the investigated samples was observed in sulfuric and hydrochloric acid solutions, and the least mass loss per unit area was detected in nitric acid solution. The corrosion resistance in the acids also depends on the relative phase content of the alloys structure. The corrosion stability increases with increasing  $\beta$ -,  $\theta$ - and  $\psi$ -phases content and decreasing iron-rich  $\lambda$ -phase content. The corrosion mainly occurs in the areas where  $\lambda$ -phase or  $\psi$ - $\lambda$  and  $\psi$ -( $\beta$ , $\theta$ ) interfaces are located. Al<sub>55</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>12</sub>Si<sub>7</sub>B<sub>1</sub> alloy shows the highest corrosion resistance in the investigated acidic solutions. As compared with other alloys, the surface of the Al<sub>55</sub>Cu<sub>25</sub>Fe<sub>12</sub>Si<sub>7</sub>B<sub>1</sub> alloy corrodes more homogeneously. This alloy can be used as corrosion-resistant coating to protect the surface of the parts of rocket-and-space complex working in aggressive acidic media.*

**Keywords:** quasicrystal alloy; alloying component; relative phase content; acidic solution; corrosion resistance.

### REFERENCES

- Huttunen-Saarivirta E. Microstructure, fabrication and properties of quasicrystalline Al–Cu–Fe alloys: a review. *Journal of Alloys and Compounds*, 2004, vol. 363, pp. 154-178.
- Adeeva L.I., Borisova A.L. Kvazikristallicheskie splavy kak novyi perspektivnyi material dl'ya zashchitnykh pokrytii [Quasicrystalline alloys as a new promising material for protective coatings]. *Fizika i Khimiya Tverdogo Tela*, 2002, no. 3, pp. 454-465. (in Ukrainian).
- Milman Yu.V., Efimov M.O., Goncharova I.V. Kvazikristally – novyi klass tverdykh tel s unikal'nymi fizicheskimi svoistvami [Quasicrystals as a new class of solids with unique physical properties]. *Elektronnaya Mikroskopiya i Prochnost' Materialov. Ser. Fizicheskoe Materialovedenie, Struktura i Svoistva Materialov*, 2012, no. 18, pp. 3-15. (in Ukrainian).

4. Rudiger A., Koster U. Corrosion of Al–Cu–Fe quasicrystals and related crystalline phases. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1999, vol. 250-252, pp. 898-902.

5. Rudiger A., Koster U. Corrosion behavior of Al–Cu–Fe quasicrystals. *Materials Science and Engineering: A*, 2000, vol. 294-296, pp. 890-893.

6. Huttunen-Saarivirta E., Tiainen T. Corrosion behaviour of Al–Cu–Fe alloys containing a quasicrystalline phase. *Materials Chemistry and Physics*, 2004, vol. 85, pp. 383-395.

7. Brien V., Khare V., Herbst F., Weisbecker P., Ledeuil J.-B., de Weerd M.C., Machizaud F., Dubois J.-M. Influence of boron content on the microstructure of sintered  $Al_{62.5-x}Cu_{25.3}Fe_{12.2}B_x$  alloys ( $x = 0, 3, 5$ ). *Journal of Materials Research*, 2004, vol. 19, pp. 2974-2980.

8. Sordelet D.J., Bloomer T.A., Kramer M.J., Unal O. Effects of boron on the solidification structure of an Al–Cu–Fe alloy. *Journal of Materials Science Letters*, 1996, vol. 15, pp. 935-939.

9. Zhang J.S., Xue Y.J., Guo Y.J., Xu C.X., Liang W. Effect of Si on as-cast microstructure in quasicrystalline Al–Cu–Fe alloy. *Materials Science Forum*, 2007, vol. 546-549, pp. 619-622.

10. Karakose E., Keskin M. Microstructural evolutions and hardness during heat treatment of  $Al_{64}Cu_{20}Fe_{12}Si_4$  quasicrystal alloy. *Philosophical Magazine Letters*, 2012, vol. 92, pp. 314-326.

11. Lee S.M., Kim B.H., Kim S.H., Fleury E., Kim W.T., Kim D.H. Effect of Si addition on the formability of the icosahedral quasicrystalline phase in an  $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$  alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 2000, vol. 294-296, pp. 93-98.

12. Zhou X., Li P., Luo J., Qian S., Tong J. Sliding friction of Al–Cu–Fe–B quasicrystals. *Journal of Materials Science and Technology*, 2004, vol. 20, pp. 709-713.

13. Ustinova E.V., Sukhovaya E.V. Vliyaniye Si i B na strukturnyy i fazovyy sostav kvazikristallicheskiykh splavov Al–Cu–Fe [Effect of Si and B on the structural and phase composition of quasicrystal Al–Cu–Fe alloys]. *Visnyk Dnipropetrovs'kogo Universitetu. Raketno-Kosmichna Tekhnika*, 2014, vol. 22, no. 4, pp. 203-210. (in Russian).

14. Sukhovaya E.V., Pliuta V.L., Ustinova E.V. Perspektivy ispol'zovaniya kvazikristallicheskiykh splavov-napolnitelei Al–Cu–Fe–Si–B v sostave makroeterogennykh kompozitsionnykh materialov [Prospects for the use of quasicrystalline Al–Cu–Fe–Si–B fillers in macroheterogeneous composites]. *Fundamentalnye i Prikladnye Problemy Chernoy Metallurgii*, 2015, no. 30, pp. 278-284. (in Russian).

15. Ustinova E.V., Sukhovaya E.V. Vliyaniye kompleksnogo legirovaniya Si i B na strukturu i svoystva kvazikristallicheskiykh splavov Al–Cu–Fe [Effect of complex doping with Si and B on the structure and properties of quasicrystal Al–Cu–Fe alloys]. *Mekhanika Giroscopichnykh System*, 2016, no. 31, pp. 126-136. (in Russian).