

УДК 544.6

КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al–Cu–Fe–Cr В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

© 2020 г. Д. Б. Чугунов^{а, *}, Л. Л. Мешков^{б, *}, А. К. Осипов^{а, *}, А. В. Баландина^{а, **}

^аФГБОУ ВО “МГУ им. Н.П. Огарёва”, Москва, Россия

^бХимический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, кафедра общей химии, Москва, Россия

*e-mail: iman081@gmail.com

**e-mail: balandina.av@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.09.2019 г.

После доработки 20.12.2019 г.

Принята к публикации 06.03.2020 г.

Потенциодинамическим методом изучено электрохимическое поведение трех сплавов системы $Al_{65}Cu_{25}Fe_{10-x}Cr_x$ переменного состава в зависимости от количества квазикристаллических фаз в щелочной и нейтральных средах. Большую стабильность показали сплавы с хромом, в которых существует квазикристаллическая структурная (декагональная и икосаэдрическая) составляющая. Установлено, что с ростом pH растворов коррозионная стойкость образцов уменьшается.

Ключевые слова: коррозия квазикристаллических фаз, анодно-поляризационные кривые, активное растворение, плотность пассивного тока, транспассивный переход

DOI: 10.31857/S0424857020090029

ВВЕДЕНИЕ

С момента открытия в 1984 году Шехтманом, к квазикристаллам (КК) проявляется огромный интерес, так как они отличаются от периодических соединений наличием запрещенных кристаллографией осей симметрии 5, 8, 10 и 12 порядков. Ряд полезных физических свойств КК – это низкая электро- и теплопроводность, малый коэффициент термического расширения, большая твердость, интересны для практического применения. Однако, высокая хрупкость КК-фаз ограничивает их использование в качестве конструкционных материалов. Квазикристаллы нашли применение в виде наноразмерных упрочнителей алюминиевых сплавов, защитных покрытий в химически агрессивных средах и катализаторов в органическом синтезе [1].

В работе [2] показано, что коррозионная стойкость КК-сплавов определяется исключительно химическим составом с оптимальным соотношением компонентов, а не зависит от их структуры и фазового состава. Однако микроструктура многокомпонентных алюминиевых сплавов и покрытий содержит аперриодические фазы, которые сосуществуют с родственными кристаллическими фазами – аппроксимантами (АПР) [4, 5]. Это означает, что состав не только КК-фаз, но и АПР-фаз,

присутствующих в легированных сплавах, может влиять на их коррозионное поведение.

Химическое поведение материалов на основе Al обусловлено существованием защитного оксидного слоя Al_2O_3 на поверхности сплава и его растворением в активных средах [6]. Показано [7], что введение хрома в алюминиевые сплавы повышает их коррозионную стойкость. Состав модифицированного пассивного слоя позволяет уменьшить адсорбцию агрессивных анионов на поверхности. При этом хром, входящий в защитный слой, уменьшает растворимость оксида алюминия. В работе [3] установлено, что сплав системы Al–Cu–Fe–Cr состава (66.9 ат. % Al, 11.6 ат. % Cu, 11.6 ат. % Fe, 10.6 ат. % Cr) при анодной поляризации переходит в пассивное состояние как в 1 М H_2SO_4 , так и 1 М NaOH средах.

Цель данной работы представляет изучение коррозионного поведения в щелочной среде легированных хромом алюминиевых квазикристаллических (КК) сплавов, содержащих родственные кристаллические аппроксимантные (АПР) фазы, в зависимости от их количества и вида. Оценка структурных и фазовых превращений в сплавах в результате термообработок и поляризационных экспериментов проводилась по данным рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

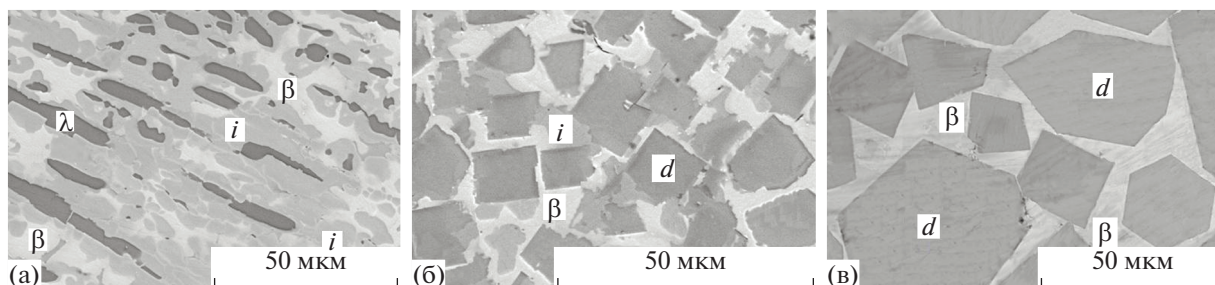


Рис. 1. Микроструктура литых сплавов: а – $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{10}$, б – $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$, в – $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Cr}_{10}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными материалами для образцов служили алюминий электролитической 99.9% чистоты, электролитическая медь (99.9%), железо карбонильное и хром чистой 99%. Образцы сплавов состава $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{10}$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Cr}_{10}$ готовили трехкратным переплавом навески металлов (навеска 2 г) в электродуговой печи в атмосфере аргона, время плавки 15 с при напряжении 75 В.

Микроструктурный анализ и элементный состав образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе LEO EVO-50 XVP (Karl Zeiss, Германия) с приставкой энергодисперсионного анализа “INCA energy 450” (Oxford Instruments, Великобритания) при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Для изучения коррозионного поведения образцы с площадью рабочей поверхности 0.50 см^2 запаивались в пластик. Перед началом исследования поверхность электрода шлифовалась наждачной бумагой различной зернистости (200, 400, 800, 1200, 2500), затем обезжиривалась спиртом, промывалась водой и высушивалась.

Для определения типа и количества фаз в образцах использовали рентгенофазовый анализ (РФА), который осуществлялся методом порошка на рентгеновском дифрактометре Empyrean (PANalytical, Великобритания) на $\text{CuK}\alpha$ -излучении с автоматической щелью 16 мм, затем приводились к постоянной щели в 1° . Время экспозиции в каждой точке составляло 3 с. Обработка рентгенограмм проводилась с применением пакета программ X-гау. Анализ рентгеновских спектров осуществлялся с помощью программы количественного фазового анализа PHAN% с использованием модернизированного метода Ритвельда [8].

Коррозионные исследования сплавов, такие как снятие анодно-поляризационных кривых в растворах 1 М NaOH и 1 М Na_2SO_4 , проводили на потенциостате Reference 3000 (Gamry, Канада) с применением трехэлектродной ячейки Dr. Bob's Cell, в которой пространство рабочего и электро-

да сравнения отделялось с помощью полупроницаемой мембраной для предотвращения перехода Cl^- -ионов из пространства хлоридсеребряного в емкость с рабочим электродом. Скорость развертки во всех экспериментах составляла 1.5 мВ/с. Электрохимические измерения проводились в свежеприготовленных растворах, объем электролита, используемый для эксперимента, – 30 мл. Анодные поляризационные кривые снимали в 1 М растворах Na_2SO_4 (х. ч.) и 1 М растворах NaOH (х. ч.) потенциодинамическим методом.

В качестве вспомогательного использовали платиновый электрод, а электродом сравнения служил хлоридсеребряный. Результаты приведены относительно водородного электрода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Подготовке поверхности электродов для исследования, их составу и морфологии уделялось особое внимание, так как незначительное изменение химического состава КК-образцов приводит к изменению как их морфологии, так фазового состава [4, 5]. Анализ данных СЭМ (рис. 1) показал, что во всех сплавах после кристаллизации формируется многофазная структура, данные о количестве и составе которых приведены в табл. 1.

В литом образце № 1 (табл. 1) КК i -фаза образуется в результате перитектической реакции: $L + \lambda + \beta \leftrightarrow i$ [9]. Замена железа на хром существенно меняет микроструктуру. По данным РФА, после кристаллизации кроме i -фазы в сплаве с 5% хрома присутствует d -фаза в количестве 74 мас. %. Легированный хромом сплав Al–Cu–Fe, как видно из рис. 2, при быстром охлаждении образует КК d -фазу, а в медленно твердеющих образцах, по литературным данным, вырастает ромбический АПР с параметрами решетки $a = 2.36 \text{ нм}$, $b = 1.24 \text{ нм}$, $c = 3.24 \text{ нм}$, который трудно различим методом РФА [10, 11].

Детальный анализ микроструктур позволил выявить морфологическую особенность литых сплавов i -, d - и КК-фаз, которые образуют смесь кристаллов (рис. 1б). Подобное фазовое состояние наблюдали и объяснили работе [5] локаль-

Таблица 1. Фазовый и химический состав сплавов системы Al–Cu–Fe–Cr

№ сплава	Состав сплава	Фаза	Содержание фаз, мас. %	Концентрация, ат. % (±0.6%)			
				Al	Cu	Fe	Cr
№ 1	Al ₆₅ Cu ₂₅ Fe ₁₀	<i>i</i>	49.8 ± 0.4	60.8	24.5	14.7	–
		λ	23.8 ± 0.5	66.5	4.6	28.9	–
		β	26.4 ± 0.4	54.5	41.4	4.1	–
№ 2	Al ₆₅ Cu ₂₅ Fe ₅ Cr ₅	<i>d</i>	74.4 ± 0.2	67.1	16.4	8.4	8.1
		<i>i</i>	13.1 ± 0.1	65.0	22.5	6.6	5.9
		β	12.5 ± 0.1	50.1	46.4	2.7	0.8
№ 3	Al ₆₅ Cu ₂₅ Cr ₁₀	<i>d</i>	92.3 ± 0.4	70.8	12.4	–	16.8
		β	7.7 ± 0.2	46.9	52.7	–	0.4

ным изоморфизмом родственных КК-структур и особенностями, связанными с неравновесной кристаллизацией расплавов. Замена атомов железа на хром сопровождается уменьшением количества *i*-фазы в литых сплавах с одновременным появлением большого количества *d*-составляющей. Данные микроструктурного и рентгенофазового анализа (СЭМ и РФА) настоящего исследования хорошо согласуются и дополняют друг друга (рис. 1, 2).

Для получения равновесного состояния КК-образцов был проведен отжиг сплавов при температуре 800°C в течение 50 ч. После термообработки, по данным электронной микроскопии, морфология образцов в целом сохранилась, но поменялся их фазовый состав. Содержание КК-фаз в сплавах увеличилось на 5–7%. В Al₆₅Cu₂₅Fe₅Cr₅ фаза Al₂Cu (2%) полностью растворилась. Поэтому для анодной поляризации использовались в основном отожженные образцы.

Исследования анодного поведения сплавов в щелочной среде проводились с целью выяснения влияния добавки Cr на стойкость многофазных КК-материалов.

На рис. 3 представлены анодно-поляризационные кривые (АПК) сплавов в растворе 1 М NaOH. В сильнощелочной среде потенциалы свободной коррозии у сплавов значительно различаются. Сдвиг $\phi_{корр}$ *i*-фазы в отрицательную область, связан с большей активностью Al в щелочной среде, чем в нейтральной [12]. Из рис. 3 (кривые 1–3) и рис. 4 (кривые 1–3) видно, что рост величины pH с нейтральной (Na₂SO₄) до щелочной (NaOH) активизирует анодное растворение сплавов, о чем свидетельствуют большие токи коррозии (токи анодного растворения), и сдвигает анодно-поляризационные (АП) зависимости к отрицательным потенциалам. Плотность токов анодного растворения сплавов при pH 14 на порядок, а при pH 7 на два порядка меньше, чем в кис-

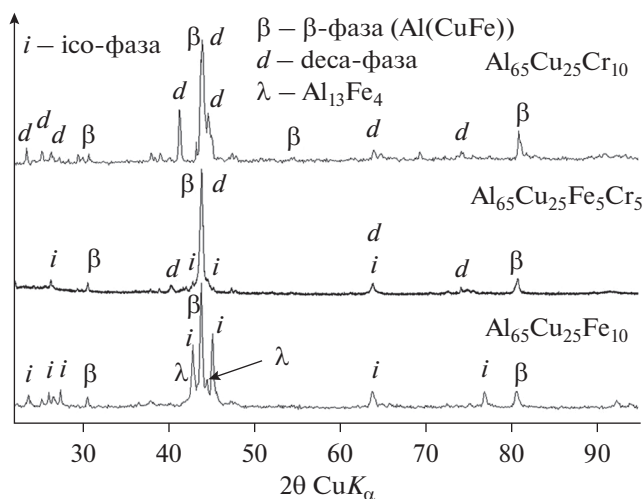


Рис 2. Рентгеновские дифрактограммы литых сплавов: Al₆₅Cu₂₅Fe₁₀, Al₆₅Cu₂₅Fe₅Cr₅, Al₆₅Cu₂₅Cr₁₀.

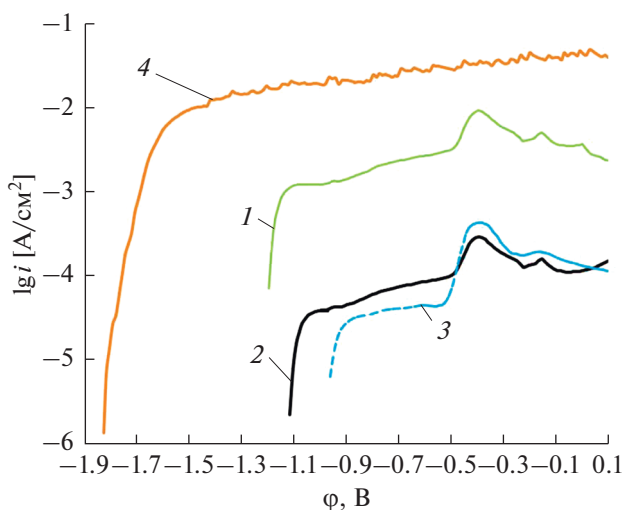


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые сплавов в 1 М растворе NaOH: 1 – Al₆₅Cu₂₅Fe₁₀, 2 – Al₆₅Cu₂₅Fe₅Cr₅, 3 – Al₆₅Cu₂₅Cr₁₀, 4 – Al.

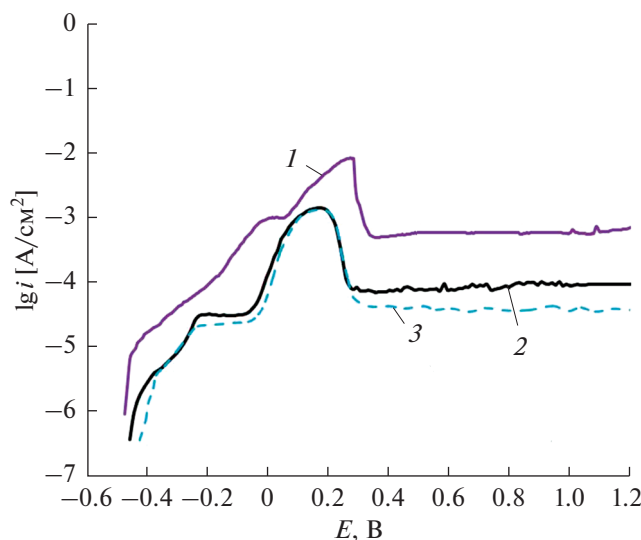


Рис. 4. Анодные поляризационные кривые сплавов в 1 М растворе Na_2SO_4 : 1 – $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{10}$, 2 – $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$, 3 – $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Cr}_{10}$.

лой среде [3]. Химически более стойкими, с учетом значений потенциалов: $\varphi(\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5) \sim -1.1$ В и $\varphi(\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Cr}_{10}) = -1.0$ В, являются сплавы легированные хромом.

В нейтральной среде (рис. 4) процессы локальной коррозии проявляются незначительно. Выщелачивание алюминия, по данным СЭМ, из первичных АПР-фаз не наблюдается. Потенциалы свободной коррозии отличаются мало, области пассивного состояния широкие, а токи пассивации различаются меньше, чем на порядок. Потенциалы свободной коррозии сплавов, содержащих β -фазу в количестве более 10 мас. % менее благородные, чем сплавы, содержащие КК-структуры. Другими словами, сплавы Al-Cu-Fe-Cr устойчивее к коррозии, чем сплавы системы Al-Cu-Fe .

АПК сплавов в 1 М растворе NaOH показывают, что все образцы образуют значительные области с постоянным анодным током и фактически переходят в пассивное состояние, минуя область активно-пассивного растворения. При смещении потенциала поляризации в интервале значений $\varphi = -1.3 \dots -0.5$ В это состояние сохраняется у всех сплавов.

Ток растворения алюминия больше на 2 порядка, чем у i -сплава, и на 3 порядка, чем у сплавов, легированных Cr. По данным сканирующей электронной микроскопии, на микрофотографии образца после анодной поляризации (рис. 5) видно, что на поверхности произошло значительное вытравливание алюминия с последующим образованием нового состава поверхности и продуктов коррозии. Также после анодной поляризации на поверхности электрода значительно увеличилась концентрация меди и железа, а кислород равномерно распределен по всей площади.

На кривой № 1 (рис. 3) при $\varphi = -0.4$ В появляется пик активного растворения. Аналогичный результат получен также в работе [11], который авторы отнесли к специфическому влиянию меди в щелочном растворе, связанному с образованием Cu_2O и $\text{Cu}(\text{OH})_2$ на поверхности, что подтверждается наличием на энергодисперсионном спектре образца после поляризации интенсивных пиков меди и кислорода (рис. 5).

Сплав $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ при потенциале свободной коррозии имеет самые низкие токи (5×10^{-5} А/см²) анодного растворения. Замена железа на хром в сплавах заметно снижает плотность тока растворения и сдвигает $\varphi_{\text{корр}}$ в положительном направлении, а также несколько расширяется (~ 200 мВ) область пассивации.

По данным электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа, в результате АП наблюдается активное растворение основного металла (алюминия) с последующим образованием защитной пленки из продуктов коррозии (рис. 6).

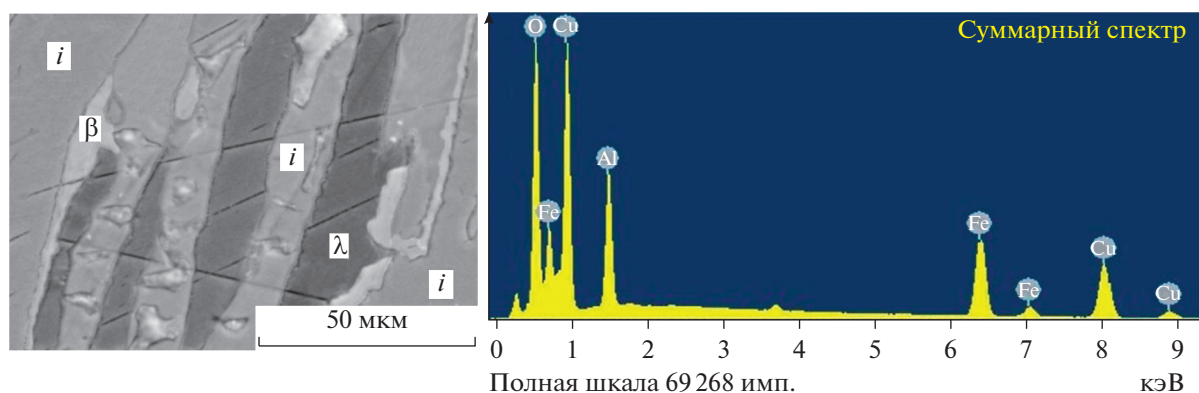


Рис. 5. Микрофотография и энергодисперсионный спектр образца $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{10}$ после АП в 1 М растворе NaOH .

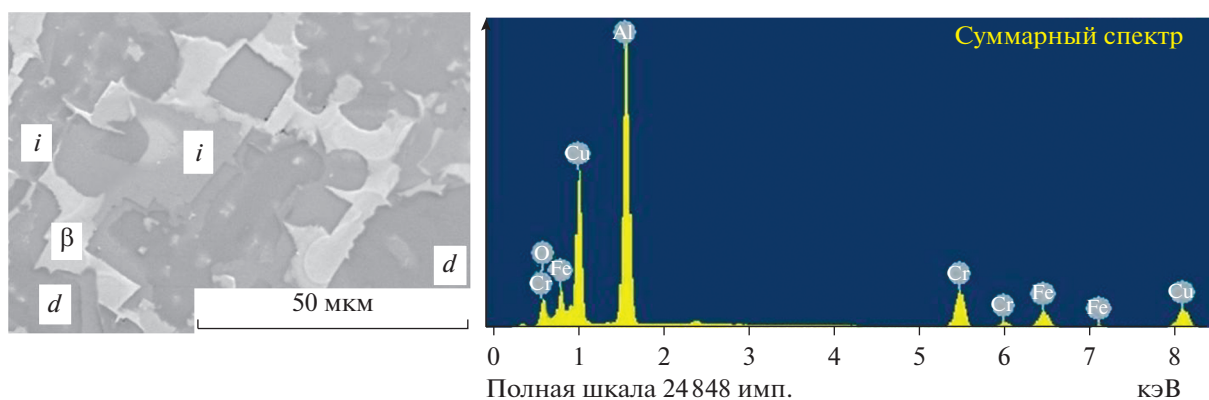


Рис. 6. Микрофотография и энергодисперсионный спектр образца $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ после АП в 1 М растворе NaOH.

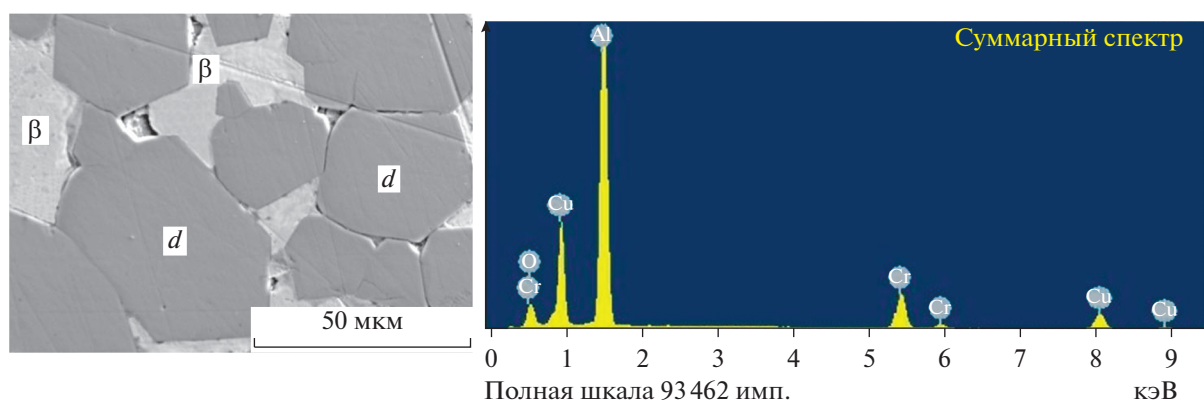


Рис. 7. Микрофотография и энергодисперсионный спектр образца $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Cr}_{10}$ после АП в 1 М растворе NaOH.

Состав КК-фаз после эксперимента в образцах не изменился. Некоторые изменения произошли на образце № 2 с составом β -фазы: количество Al уменьшилось на 5 ат. %, а Cr увеличилось на 7 ат. %. Видно, что в β -фазе (образец № 3) составом: Al 40 ат. %, Cu 55 ат. %, Cr 5 ат. % количество Cr увеличилось на 5%, Cu на 3%, по сравнению со сплавом до коррозионных испытаний, а содержание алюминия уменьшилось на 6% (рис. 7). Отметим, что поведение сплава № 3 аналогично как при pH 14 (рис. 3), так и при pH 7 (рис. 4). После эксперимента на поверхности возрастает концентрация Cu, Fe и Cr, а алюминия уменьшается. При этом хром, который повышает стабильность сплава при pH 14, присутствует в виде оксигидроксида ($\text{CrO}(\text{OH})$) во внешнем слое, а гидроксид железа, как показано в [2], может дополнительно способствовать стабилизации пассивной пленки Al–Cu–Fe–Cr-сплавов.

Несмотря на наибольшую концентрацию алюминия, в КК-фазах они практически не подвергаются растворению. Селективное растворение электрохимически активных фаз, имеющих отрицательные величины локальных коррозионных

потенциалов, к которым относятся β -AlFe(Cu) и меньше λ - $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$, приводит не только к изменению морфологии поверхности, но определенно влияет на состав поверхностного пассивного слоя.

Результаты анодной поляризации в сильно-щелочном растворе показали, что полное замещение железа на хром, переход $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{10} \rightarrow \text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5 \rightarrow \text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Cr}_{10}$, не приводит к смещению открытого коррозионного потенциала в положительную сторону ($\varphi_{\text{корр}}(\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Cr}_{10}) = -1.0 \text{ В}$), но сопровождается заметным снижением скорости растворения (рис. 3). Так, плотность тока пассивации снижается, как видно, примерно на два порядка по сравнению со сплавом № 1 ($\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_{10}$). Сплавы содержащие квазикристаллические фазы (табл. 1), имеют примерно на 1.0 В более благородные потенциалы свободной коррозии, чем чистый Al.

Бликие величины потенциалов свободной коррозии для сплавов $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Fe}_5\text{Cr}_5$ и $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{25}\text{Cr}_{10}$, в которых основной структурной составляющей является декагональная фаза, позволяют утвер-

ждать, что апериодические структуры вносят дополнительный вклад в коррозионную стабильность КК-материалов. Значительные различия плотности пассивного тока дают новую информацию о влиянии КК-структур на коррозию многокомпонентных алюминиевых сплавов. Из проведенных АП-экспериментов и анализа литературных результатов Massiani [11] трудно четко отделить наблюдаемое положительное влияние КК-структуры на образование стабильного оксидного слоя от вклада, связанного с различием скорости диффузии компонентов в КК- и АПР-фазах, что несомненно, приводит к различной кинетике растворения компонентов и специфике их электрохимического окисления.

Таким образом, РФА- и СЭМ-методами установлено, что в щелочных растворах поведение исследованных сплавов определяется не только химическим, но и фазовым составом. Коррозионная стойкость КК-сплавов с изменением основности (рОН) раствора связана, в значительной степени, с микроструктурными особенностями поверхности электрода, а также со спецификой поведения в щелочной среде защитной оксидной пленки, включающей атомы хрома.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анодная поляризация квазикристаллических алюминиевых сплавов показала, что в щелочной среде их коррозионное поведение определяется металлом – основой. Образцы активно растворяются от отрицательных потенциалов свободной коррозии и не образуют переходной активно-пассивной области. Снижение плотности пассивного тока на два порядка относительно чистого алюминия, определенно, отражает стабилизирующее влияние легирующего компонента на устойчивость поверхностного пассивного оксидного слоя.

По данным рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии, основными структурными составляющими сплавов системы Al–Cu–Fe–Cr являются апериодические икосаэдрические и декагональные структуры, которые также вносят дополнительный вклад в коррозионную стабильность квазикристаллических материалов. После поляризации видно, что КК-фазы (как икосаэдрические, так и декагональные) не подверглись растворению, и их состав не изменился. Незначительное различие в коррозионном поведении КК связано с существованием на их поверхности сложных оксидных пленок определенного состава, замедляющих диффузию компонентов и растворение сплавов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена на оборудовании центра коллективного пользования Московского государственного

университета имени М.В.Ломоносова при поддержке Министерства образования и науки РФ, ГК № 16.552.11.7081.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dubois, J.-M., Quasicrystals, *J. Phys.: Condensed Matter*, 2001, vol. 13, no. 34, p. 7753.
2. Rüdiger, A. and Köster, U., Corrosion of Al–Cu–Fe quasicrystals and related crystalline phases, *J. Non-Cryst. Solids*, 1999, vols. 250–252, p. 898.
3. Ura-Binczyk, E., Homazava, N., Ulrich, A., Hauert, R., Lewandowska, M., Kurzydowski, K. J., and Schmutz, P., Passivation of Al–Cr–Fe and Al–Cu–Fe–Cr complex metallic alloys in 1 M H₂SO₄ and 1 M NaOH solutions, *Corr. Sci.*, 2011, vol. 53, p. 1825.
4. Huttunen-Saarivirta, E., Microstructure, fabrication and properties of quasicrystalline Al–Cu–Fe alloys: a review, *J. Alloys Compd.*, 2004, vol. 363, p. 150.
5. Чугунов, Д.Б., Мешков, Л.Л., Калмыков, К.Б., Осипов, А.К. Синтез квазикристаллических фаз в системе Al–Cu–Fe–Cr, *Журн. неорганической химии*. 2016. Т. 61. № 1. С. 13. [Chugunov, D. B., Meshkov, L. L., Kalmykov, K. B., and Osipov, A. K., Synthesis of Quasi-Crystalline Phases in the Al–Cu–Fe–Cr System, *Russ. J. Inorganic Chem.*, 2016, vol. 61, no. 1, p. 11.]
6. Jenks, C.J. and Thiel, P.A., Surface Properties of Quasicrystals, *Mater. Res. Soc. Bull.* 1997, vol. 22, no. 11, p. 55.
7. Ura-Binczyk, E., Beni, A., Lewandowska, M., and Schmutz, P., Passive oxide film characterisation on Al–Cr–Fe and Al–Cu–Fe–Cr complex metallic alloys in neutral to alkaline electrolytes by photo- and electrochemical methods, *Electrochimica Acta*, 2014, vol. 139, p. 289.
8. Шелехов, Е.В., Свиридова, Т.А. Программы для рентгеновского анализа поликристаллов. *MiTOM*. 2000. №8. С. 16. [Shelekhov, E.V. and Sviridova T.A., Programmy dlya rentgenovskogo analiza polikristallov, *MiTOM*, 2000, vol. 8, p. 16.]
9. Raghavan, V., Al–Cu–Fe (Aluminum–Copper–Iron), *J. Phase Equilibria and Diffusion*, 2005, vol. 26, no. 1, p. 59.
10. Veys, D., Rapin, C., Li, X., Aranda, L., Fourne, V., and Dubois, J.M., Electrochemical behavior of approximant phases in the Al–(Cu)–Fe–Cr system, *J. Non-Crystalline Solids*, 2004, vol. 347, p. 1.
11. Massiani, Y., Ait, Yaazza S., and Crousier, J.P., Electrochemical behaviour of quasicrystalline alloys in corrosive solutions, *J. Non-Crystalline Solids*, 1993, vol. 159, p. 92.
12. Huttunen-Saarivirta, E. and Tiainen, T., Corrosion behaviour of Al–Cu–Fe alloys containing a quasicrystalline phase, *Mater. Chem. and Phys.*, 2004, vol. 85, p. 383.