УДК 680.18:669.71:669.18

КОРОЗІЙНА ТРИВКІСТЬ КВАЗІКРИСТАЛІЧНИХ СПЛАВІВ АІ–Си–Со, АІ–Ni–Со, АІ–Ni–Fe У РОЗЧИНАХ КИСЛОТ

О. В. СУХОВА, В. А. ПОЛОНСЬКИЙ

Дніпровський національний університет ім. Олеся Гончара

Вивчено структуру та корозійні властивості литих квазікристалічних сплавів $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$, $Al_{72}Co_{18}Ni_{10}$ та $Al_{72}Ni_{23}Fe_5$ у кислих середовищах. Структуру – методами кількісної металографії, рентгеноструктурного аналізу, растрової електронної мікроскопії та рентгеноспектрального мікроаналізу, а корозійну тривкість – гравіметричним методом у водних розчинах кислот HCl, H_2SO_4 , HNO₃ та H_3PO_4 (pH 1). Встановлено утворення квазікристалічної декагональної *D*-фази, яка в сплаві $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$ співіснує з кристалічними фазами $Al_4(Co, Cu)_3$ і $Al_3(Cu, Co)_2$, в сплаві $Al_{72}Co_{18}Ni_{10} - 3$ фазою $Al_9(Co_{1-x}Ni_x)_2$, а в сплаві $Al_{72}Ni_{23}Fe_5 - 3$ фазами $Al_{13}(Fe, Ni)_4$, $Al_3(Ni, Fe)_2$ і $Al_3(Ni, Fe)$. Найбільш корозійнотривкі у розчині нітратної кислоти сплави $Al_{72}Ni_{23}Fe_5$ і $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$, у розчинах хлоридної і ортофосфатної – сплави $Al_{72}Ni_{23}Fe_5$ і $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$, у розчинах хлоридної і ортофосфатної – сплави $Al_{72}Ni_{23}Fe_5$ і $Al_{72}Co_{18}Ni_{10}$, у розчиняється порівняно рівномірно, за винятком ділянок з дефектнішою структурою, які розчиняються з вищою швидкістю.

Ключові слова: декагональна квазікристалічна фаза, литі квазікристалічні сплави на основі алюмінію, водні розчини кислот, корозійна тривкість.

The structure of as-cast quasicrystalline $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$, $Al_{72}Co_{18}Ni_{10}$ and $Al_{72}Ni_{23}Fe_5$ alloys and their corrosion properties in acidic media were studied. The structure was investigated by the methods of quantitative metallography, X-ray analysis, scanning electron microscopy, and energy-dispersive X-ray spectrometry. Corrosion resistance was evaluated by gravimetric method in aqueous solutions of HCl, H_2SO_4 , HNO₃ and H_3PO_4 acids (pH 1). In the structure of the investigated alloys, quasicrystalline decagonal *D*-phase was established to coexist with $Al_4(Co, Cu)_3$ and $Al_3(Cu, Co)_2$ phases of the $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$ alloy, with $Al_9(Co_{1-x}Ni_x)_2$ phase of the $Al_{72}Co_{18}Ni_{10}$ alloy, and with $Al_{13}(Fe, Ni)_4$, $Al_3(Ni, Fe)_2$, $Al_3(Ni, Fe)$ phases of the $Al_{72}Ni_{23}Fe_5$ alloy. The $Al_{72}Ni_{23}Fe_5$ and $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$ alloys exhibited the highest corrosion resistance in the nitric acidic solution, the $Al_{72}Ni_{23}Fe_5$ and $Al_{72}Co_{18}Ni_{10}$ alloys – in the chloric and orthophosphoric acidic solutions, and the $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$ alloy – in the sulphuric acidic solution. In most solutions, relatively uniform dissolution of the alloys surface was observed, except for the more defective areas that dissolved at a higher rate.

Keywords: *decagonal quasicrystalline phase, as-cast aluminum-based quasicrystal- forming alloys, aqueous acidic solutions, corrosion resistance.*

Вступ. Завдяки аперіодичній структурі квазікристалічні сплави на основі алюмінію володіють унікальним комплексом фізичних та хімічних властивостей, у тому числі високою корозійною тривкістю в розчинах кислот і солей [1–5]. Однак їх застосування обмежене через підвищену крихкість квазікристалів [6]. Тому найчастіше рекомендують використовувати квазікристалічні фази у складі композиційних матеріалів [7–10], покриттів, отриманих методами газотермічного або йонно-плазмового напилення [11–13], спікання [14] тощо.

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

На практиці найуживаніші сплави Al–Cu–Fe, в структурі яких утворюється тривимірна ікосаедрична *i*-фаза [6, 15]. Проте під час деяких технологічних циклів виникають труднощі, пов'язані з її нестабільністю за температур, вищих за 700 К. Зокрема, під час виготовлення композиційних матеріалів методом просочення до 95 vol.% квазікристалічної фази може перетворюватися у кристалічні фази [16–18].

Стабільніша за температур до 1300 К і вище квазікристалічна декагональна *D*-фаза, яка формується в сплавах Al–Cu–Co, Al–Ni–Co та Al–Ni–Fe [19–23] і має структуру, характерну для двовимірних квазікристалів, оскільки вздовж осі симетрії десятого порядку їх атоми розташовані періодично, а аперіодично – лише в площині, перпендикулярній до неї.

Квазікристалічні сплави Al–Cu–Co, Al–Ni–Co та Al–Ni–Fe у складі композиційних покриттів забезпечують деталям авіаційної та ракетно-комічної техніки високі твердість, стійкість до окиснення та зносу тощо [24, 25]. Крім того, важливою вимогою до таких покриттів є опір впливу кислих середовищ. Однак у літературі практично відсутні відомості про корозійну поведінку декагональних квазікристалів у розчинах кислот. Тому нижче вивчено структуру та корозійні властивості у водних розчинах сульфатної, нітратної, хлоридної та ортофосфатної кислот вказаних сплавів, щоб вибрати склад сплавів-наповнювачів для корозійнотривких композиційних покриттів.

Методи досліджень. Випробовували литі сплави $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$, $Al_{72}Co_{18}Ni_{10}$ та $Al_{72}Ni_{23}Fe_5$, в структурі яких утворюється квазікристалічна декагональна *D*-фаза [19–23]. Їх отримували сплавленням хімічно чистих елементів (99,99%) у графітових тиглях у печі Таммана. Швидкість охолодження 5 К/s. Вміст елементів (в аt.%) визначали методами рентгенофлюоресцентного аналізу на установці СЕФ-01-М "Спрут" та рентгеноспектрального мікроаналізу на електронному мікроскопі JSM-6490LV, використовуючи енергодисперсійний спектрометр. Мікроструктуру сплавів досліджували методами металографічного (мікроскопи "Неофот", "GX-51", "Епіквант") та рентгеноструктурного аналізів (апарат ДРОН-УМ у Си K_{α} -випромінюванні).

Їх корозійну тривкість визначали гравіметричним методом упродовж 1...4 h у розчинах кислот HCl, H_2SO_4 , HNO₃ та H_3PO_4 з pH 1, який контролювали йономіром EB-74. Зразки розміром $30 \times 20 \times 5$ mm після корозійних випробувань зважували з похибкою 0,1 mg на аналітичних вагах WA-21. Середню інтегральну швидкість корозії розраховували за відомою методикою [26]. Вимірювали за температур $20\pm 2^{\circ}C$. Поверхню зразків після випробувань досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопа РЭМ-106И.

Результати та їх обговорення. У структурі сплаву Al₆₅Co₂₀Cu₁₅ ідентифікували три фази (рис. 1). Квазікристалічна *D*-фаза стехіометричного складу Al₆₃Co₂₄Cu₁₃ кристалізується у вигляді стовпчастих дендритів за перитектичною реакцією між первинною фазою Al₄(Co, Cu)₃ та рідиною [25]. Об'ємний вміст квазікристалів 65 vol.%. Залишок рідини твердне з утворенням фази Al₃(Cu, Co)₂.

Після перебування впродовж 1 h у розчинах хлоридної та нітратної кислот маса зразків сплаву $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$ поступово зростає (рис. 1*c*), особливо в розчині хлоридної, де максимальний її приріст досягає 4,58 g/m². Питома маса зразків у розчинах сульфатної та ортофосфорної кислот поступово зменшується, досягаючи після 4 h максимального значення 8,18 g/m² у розчині H₃PO₄. Таку поведінку цього сплаву можна пояснити зміною співвідношення швидкостей селективного розчинення його компонентів та утворення нерозчинних продуктів корозії на поверхні.

Дослідження поверхні зразків методом сканувальної електронної мікроскопії не виявили суттєвої зміни стану поверхні сплаву після 4 h перебування у розчині сульфатної кислоти (рис. 2). Вона відносно рівномірно розчиняється в місцях розташування квазікристалічної D-фази та кристалічної Al₄(Co, Cu)₃. Тоді як фаза Al₃(Cu, Co)₂ розчиняється швидше, оскільки кристалізується останньою і має дефектнішу структуру.



Fig. 1. As-cast quasicrystalline $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$ alloy: a - SEM-image; b - X-ray pattern ($\blacktriangle - D$ -phase, $\varkappa - Al_3(Cu, Co)_2$, $\blacksquare - Al_4(Co, Cu)_3$); c - mass change per unit area vs. holding time for the $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$ alloy in acidic HCl (1), H_2SO_4 (2), HNO₃ (3) and H_3PO_4 (4) solutions.



Рис. 2. СЕМ-фотографії поверхні зразка сплаву Al₆₅Co₂₀Cu₁₅ після 4 h витримки в розчині сульфатної кислоти.

Fig. 2. SEM-images of surface of the Al₆₅Co₂₀Cu₁₅ alloy after 4 h holding in sulphuric acidic solution.

У структурі сплаву $Al_{72}Co_{18}Ni_{10}$ зафіксували кристали первинної *D*-фази, об'ємний вміст якої досягає 60 vol.% (рис. 3) [25]. За даними рентгеноспектрального мікроаналізу її склад стехіометричний ($Al_{69}Co_{21}Ni_{10}$). Навколо квазікристалічної фази утворюються обідки перитектичної кристалічної фази $Al_9(Co_{1-x}Ni_x)_2$, хімічний склад якої внаслідок дендритної ліквації неоднорідний (рис. 3*a*). На межі з *D*-квазікристалами ця фаза збагачена кобальтом, а на периферії – нікелем.



Fig. 3. As-cast quasicrystalline $Al_{72}Co_{18}Ni_{10}$ alloy: a - SEM-image; b - X-ray pattern ($\blacktriangle - D$ -phase, $\varkappa - Al_9(Co_{1-x}Ni_x)_2$); c - mass change per unit area vs. holding time for the $Al_{72}Co_{18}Ni_{10}$ alloy in acidic solutions of HCl (1), H_2SO_4 (2), HNO₃ (3) and H_3PO_4 (4).

У розчинах кислот поведінка сплаву $Al_{72}Co_{18}Ni_{10}$ така ж, як і $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$: у нітратній та хлоридній маса зразків поступово збільшується з подовженням витримки, а у сульфатній та ортофосфатній зменшується (рис. 3*c*). Очевидно, що за збільшення маси швидкість розчинення зразків менша, ніж швидкість накопичення продуктів корозії на їх поверхні, а за її зменшення – навпаки. Однак існують і відмінності його корозії. Через 4 h найвідчутніше питома маса збільшується в розчині HNO₃ (6,69 g/m²), а зменшується – в розчині H₂SO₄ (7,09 g/m²).

СЕМ-фотографії поверхні зразків сплаву $Al_{72}Co_{18}Ni_{10}$ після 4 h випробувань у найагресивнішій сульфатній кислоті свідчать, що корозія спричинена відносно рівномірним травленням поверхні в місцях розташування первинної квазікристалічної *D*-фази і прилеглої до неї перитектичної $Al_9(Co_{1-x}Ni_x)_2$ (рис. 4). Найінтенсивніше розчиняються дефектніші шари, збагачені нікелем, які кристалізуються останніми (рис. 4*a*).

Структуру сплаву $Al_{72}Ni_{23}Fe_5$ утворюють квазікристалічна *D*-фаза та три кристалічні Al_{13} (Fe, Ni)₄, Al_3 (Ni, Fe)₂ та Al_3 (Ni, Fe) (рис. 5). Перша займає ~ 32 vol.% від загального об'єму сплаву. Кристалізація сплаву починається з виділення фази Al_3 (Ni, Fe)₂, утворення *D*-фази, яка наприкінці розпадається на фази Al_{13} (Fe, Ni)₄, Al_3 (Ni, Fe)₂ та Al_3 (Ni, Fe) [27].

На відміну від сплавів $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$ та $Al_{72}Co_{18}Ni_{10}$, корозія сплаву $Al_{72}Ni_{23}Fe_5$ супроводжується лише зменшенням маси зразків (рис. 5*c*), максимально (8,54 g/m²) – у розчині сульфатної кислоти. З хлоридною та нітратною кислотами він практично не взаємодіє. За даними сканувальної електронної мікроскопії зразки руйнуються досить рівномірно (рис. 6*a*). Однак зі збільшенням зображення вирізняються дрібні ділянки пітинг-травлення, викликані, імовірно, розчиненням залізовмісних фаз (рис. 6*b*) [4, 5].



Рис. 4. СЕМ-фотографії поверхні зразка сплаву Al₇₂Co₁₈Ni₁₀ після 4 h витримки в розчині сульфатної кислоти.





Fig. 5. As-cast quasicrystalline $Al_{73}Ni_{23}Fe_5$ alloy: a - microstructure; b - X-ray pattern ($\blacktriangle - D$ -phase, $\varkappa - Al_3Ni_2$, $\blacksquare - Al_3Ni$, $\blacklozenge - Al_{13}Fe_4$); c - mass change per unit area vs. holding time in acidic solutions of HCl (1), H₂SO₄ (2), HNO₃ (3) and H₃PO₄ (4).

Результати визначення швидкості корозії досліджених	ſ
квазікристалічних сплавів у розчинах кислот (рН 1)	

Сплав	Швидкість корозії, $g/(m^2 \cdot h)$			
Сплав	HC1	HNO ₃	$\mathrm{H}_2\mathrm{SO}_4$	H_3PO_4
Al ₆₅ Co ₂₀ Cu ₁₅	1,15±0,01	0,24±0,02	1,47±0,02	2,05±0,03
Al ₇₂ Co ₁₈ Ni ₁₀	0,29±0,03	1,67±0,04	1,77±0,03	1,28±0,02
Al ₇₃ Ni ₂₃ Fe ₅	0,27±0,02	0,11±0,03	2,14±0,02	0,96±0,04

Результати визначення середньої інтегральної швидкості корозії свідчать, що сплави $Al_{73}Ni_{23}Fe_5$ і $Al_{72}Co_{18}Ni_{10}$ тривкіші до дії хлоридної і ортофосфатної кислот, сплави $Al_{73}Ni_{23}Fe_5$ і $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$ – до нітратної, а сплав $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$ – до сульфатної (див. таблицю). Послуговуючись цими значеннями, можна правильно вибрати склад сплаву-наповнювача для корозійнотривких композиційних матеріалів.



Рис. 6. СЕМ-фотографії поверхні зразка сплаву Al₇₃Ni₂₃Fe₅ після 4 h витримки в розчині сульфатної кислоти.

Fig. 6. SEM-images of the Al₇₃Ni₂₃Fe₅ alloy surface after 4 h holding in sulphuric acidic solution.

ВИСНОВКИ

У структурі литих сплавів $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$, $Al_{72}Co_{18}Ni_{10}$ та $Al_{72}Ni_{23}Fe_5$ утворюється квазікристалічна декагональна *D*-фаза, об'ємний вміст якої найменший в останньому, що найбільше опирається корозії в розчинах хлоридної та нітратної кислот, однак, найслабше – в сульфатній. В розчинах усіх кислот його поверхня розчиняється рівномірно, за винятком меж поділу між кристалічними фазами, багатими на залізо, які розчиняються з дещо більшою швидкістю. Корозія сплавів $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$ та $Al_{72}Co_{18}Ni_{10}$ у розчинах сульфатної та ортофосфатної кислот супроводжується зменшенням маси зразків, а в розчинах хлоридної та нітратної – її збільшенням. Це пов'язано зі зміною співвідношення між швидкостями селективного розчинення компонентів сплавів та утворення нерозчинних продуктів корозії на їх поверхні. При цьому сплав $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$ найбільш корозійнотривкий у розчині нітратної кислоти, а сплав $Al_{72}Co_{18}Ni_{10}$ – у розчинах хлоридної та ортофосфатної та ортофосфатної кислоти, а сплав $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$ найбільш корозійнотривкий у розчині нітратної кислоти, а сплав $Al_{72}Co_{18}Ni_{10}$ – у розчинах хлоридної та ортофосфатної на ортофосфатної. Під дією кислих середовищ швидше розчиняються кристалічні фази сплавів $Al_{65}Co_{20}Cu_{15}$ та $Al_{72}Co_{18}Ni_{10}$, які кристалізуються останніми і мають дефектнішу структуру.

- Stadnik Z. M. Physical properties of quasicrystals. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1999. – 258 p.
- 2. *Trebin H. R.* Quasicrystals: Structure and physical properties. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. 648 p.
- 3. *Сухова О.В., Полонський В. А., Устінова К. В.* Вплив Si та В на структуру та корозійні властивості квазікристалічних сплавів Al–Cu–Fe у розчинах солей // Металофізика та новітні технології. 2018. **40**, № 11. С. 1475–1487.
- 4. *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 // Питання хімії та хімічної технології. 2018. **121**, № 6. С. 77–83.
- Sukhova O. V., Polonskyy V. A. and Ustinova K. V. Corrosion resistance of alloys of the Al-Cu-Fe-(Si,B) system in mineralized saline and acid solutions // Materials Science. - 2019. - 55, № 2. - P. 285-292.
- 6. Dubois J.-M. Properties and applications of quasicrystals and complex metallic alloys // Chem. Soc. Rev. – 2012. – № 41. – P. 4760–4777.

- Formation and properties of Al composites reinforced by quasicrystalline AlCuFeB / S. Kenzari, P. Weisbecker, M. Curulla, G. Geandier, V. Fournee, and J.-M. Dubois // Phil. Mag. 2008. 88, № 5. P. 755–766.
- 8. *Сухова О. В.* Вплив механізмів структуроутворення меж поділу в композиційних матеріалах на їх властивості // Металофізика та новітні технології. 2009. **31**, № 7. С. 1001–1012.
- 9. Spiridonova I. M., Sukhova O. V., and Vashchenko A. P. Multicomponent diffusion processes in boride-containing composite materials // Металофізика та новітні технології. 1999. **21**, № 2. Р. 122–125.
- 10. *Sukhova O. V.* The effect of carbon content and cooling rate on the structure of boron-rich Fe–B–C alloys // Phys. Chem. Solid St. 2020. **21**, № 2. P. 355–360.
- Shaitura D. S. and Enaleeva A. A. Fabrication of quasicrystalline coatings: a review // Crystallogr. Rep. – 2007. – 52, № 6. – P. 945–952.
- 12. *Ryabtsev S. I., Polonskyy V. A., and Sukhova O. V.* Effect of scandium on the structure and corrosion properties of vapor-deposited nanostructured quasicrystalline Al–Cu–Fe films // Powder Metall. Met. Ceram. 2020. **58**, № 9–10. P. 567–575.
- The effect of electrolyte composition on the plasma electrolyte oxidation and phase composition of oxide ceramic coatings formed on 2024 aluminium alloy / V. M. Posuvailo, V. V. Kulyk, Z. A. Duriagina, I. V. Koval'chuck, M. M. Student, and B. D. Vasyliv // Arch. Mater. Sci. Eng. 2020. 105, № 2. P. 49–55.
- Influence of oxidation of i-AlCuFeB particles on the formation of Al-based composites prepared by solid state sintering / S. Kenzari, P. Weisbecker, G. Geandier, V. Fournee, and J.-M. Dubois // Phil. Mag. – 2006. – 86, № 3–5. – P. 287–292.
- 15. Sukhova O. V. and Ustinova K. V. The effect of cooling rate on phase composition of quasicrystalline Al-Cu-Fe alloys doped with Si and B // Funct. Mater. – 2019. – 26, № 3. – P. 495–506.
- Structure and properties of mechanically alloyed composite materials Al/Al–Cu–Fe quasicrystal / V. V. Cherdyntsev, S. D. Kaloshkin, I. A. Tomilin, E. V. Shelekhov, A. I. Laptev, A. A. Stepashkin, and V. D. Danilov // Phys. Met. Metallogr. – 2007. – 104, № 5. – P. 497–504.
- Microstructures and mechanical properties of Al-base composite materials reinforced by Al-Cu-Fe particles / G. Laplanche, A. Joulain, J. Bonneville, R. Schaller, and T. El. Kabir // J. Alloys Compd. – 2010. – 493, № 1–2. – P. 453–460.
- Zhenyuan L., Haoran G., and Haiou Q. Microstructure and mechanical properties of Al–7%Si matrix composites reinforced with Al₆₃Cu₂₅Fe₁₂ icosahedral quasicrystal particles // Appl. Mech. Mater. – 2011. – № 55–57. – P. 1022–1027.
- 19. Undercooling and solidification behaviour of melts of the quasicrystal-forming alloys Al–Cu–Fe and Al–Cu–Co / D. Holland-Moritz, J. Schroers, D. M. Herlach, B. Grushko, and K. Urban // Acta Mater. 1998. **46**, № 5. P. 1601–1615.
- The structural characteristics of Al–Co–Ni decagonal quasicrystals and crystalline approximants / K. Hiraga, T. Ohsuna, W. Sun, and K. Sugiyama // J. Alloys Compd. 2002. 342, № 1–2. P. 110–114.
- Tsai A.-P., Inoue A., and Masumoto T. A stable decagonal quasicrystal in the Al–Cu–Co system // Mater. Trans. JIM. 1989. 30, № 4. P. 300–304.
- Peritectic solidification of the stable Al–Cu–Co decagonal quasicrystal / X. Z. Liao, X. L. Ma, J. Z. Jin, and K. H. Kuo // J. Mater. Sci. Lett. 1992. № 11. P. 909–912.
- Phase composition and transformation behavior of rapidly solidified Al–Ni–Fe alloys in α-Al-decagonal phase region / A. D. Setyawan, D. V. Louzguine, K. Sasamori, H. M. Kimura, S. Ranganathan, and A. Inoue // J. Alloys Compd. 2005. 399, № 1–2. P. 132–138.
- 24. Microstructure and mechanical properties of Al-base composites by addition of Al–Ni–Co decagonal quasicrystalline particles through a mechanical stirring route / M. Zhu, G. Yang, L. Yao, S. Cheng, and Y. Zhou // J. Mater. Sci. 2010. 45, № 14. P. 3727–3734.
- Суховая Е. В., Сыроватко Ю. В. Особенности растворения квазикристаллических сплавовнаполнителей Al₆₅Co₂₀Cu₁₅ и Al₇₂Co₁₈Ni₁₀ в процессе пропитки композиционных материалов латунной связкой // Металофізика та новітні технології. 2019. 41, № 9. Р. 1171–1185.
- 26. *Коррозия* и защита металлических конструкций и оборудования / И. М. Жарский, Н. П. Иванова, Д. В. Куис, Н. А. Свидунович. Минск: Выш. шк., 2012. 304 с.
- 27. Sukhova O. V., Polonskyy V. A., and Ustinova K. V. Structure formation and corrosion behaviour of quasicrystalline Al–Ni–Fe alloys // Phys. Chem. Solid St. 2017. 18, № 2. P. 222–227.

Одержано 07.06.2021