

## ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ МІЖФАЗНОЇ ВЗАЄМОДІЇ ТА КОРОЗІЙНОЇ ТРИВКОСТІ БОР-АЛЮМІНІЄВИХ КОМПЗИТИВ МЕТОДОМ СИНХРОННОГО ТЕРМІЧНОГО АНАЛІЗУ

О. А. ЩЕРЕЦЬКИЙ<sup>1</sup>, В. Г. СТАРЧАК<sup>2</sup>, Т. А. ГОРБУНОВА<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, Київ;

<sup>2</sup> Чернігівський Національний педагогічний університет ім. Т. Г. Шевченка;

<sup>3</sup> Чернігівський інститут інформації, бізнесу і права

Вивчено вплив температури, агресивності середовищ та міжфазної взаємодії на корозійні характеристики бор-алюмінієвих композитів з використанням синхронного термічного аналізу (СТА), який поєднує два методи дослідження – термогравіметрію і диференціальну сканівну калориметрію. За допомогою СТА встановлено масову частку армувальних компонентів (борних волокон), кількість інгібітора на поверхні композиційних матеріалів, його термічну тривкість та порівняльну інтенсивність корозії в різних агресивних середовищах.

**Ключові слова:** композиційні матеріали, корозійна тривкість, синхронний термічний аналіз.

Щоб забезпечити сталий розвиток техніки, потрібні нові, досконаліші матеріали, які відповідають сучасним вимогам, через зростання питомих навантажень та агресивності середовищ, підвищення температурних умов експлуатації [1–3]. Актуальними на сьогодні є питання зниження маси вузлів та механізмів, зростання довговічності, надійності та стабільності експлуатаційних характеристик матеріалів. Водночас можливості поліпшення властивостей сплавів шляхом легування, модифікування та інших методів обробки практично вичерпані. Тому в промисловості все частіше застосовують матеріали з гетерогенною та метастабільною структурами. До перспективних гетерогенних матеріалів відносять і композиційні матеріали (КМ) на основі алюмінію, армовані борними волокнами [4]. Вони характеризуються високою питомою міцністю та модулем пружності в широкому температурному інтервалі експлуатації, невеликою чутливістю до теплових ударів, високою тепло- і електропровідністю, але корозійна тривкість їх недостатня. Використання інгібіторів корозії дає можливість значно підвищити корозійну тривкість цих матеріалів [5, 6]. Для їх успішного застосування необхідно знати як властивості самих інгібіторів, так і їх термічну стабільність та можливу взаємодію зі сплавом основи та складниками КМ. Методики для комплексного дослідження впливу температури, агресивності середовищ та міжфазної взаємодії на корозійні характеристики гетерогенних (композиційних) матеріалів на сьогодні практично відсутні. Нижче для таких досліджень використано метод синхронного термічного аналізу (СТА).

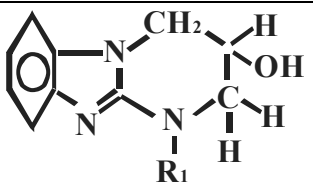
**Матеріали та методика досліджень.** Досліджували композиційні матеріали на основі алюмінієвого сплаву АД1, армованого борними волокнами, отримані гарячим твердо-рідким штампуванням. Експерименти проводили як з базовим сплавом АД1, так і з В–А1 композитами на його основі та зразками КМ, інгібова-

ними захисними покриттями (ІЗП) на основі епоксидних смол [7], після витримки в агресивних середовищах.

Інгібувальні синергічні добавки (СД) обрані з ряду N-гетероциклів, оскільки вони містять полідентатні ліганди: пірольний ( $N_1$ ), піридиновий ( $N_3$ ) атоми азоту, карбонільну ( $>C=O$ ) групи (табл. 1). Ефективність інгібіторного захисту забезпечується за рахунок утворення макроциклічних металохелатних комплексів і металохелатів з  $\pi$ -зв'язками, що є однією з причин синергічного ефекту в агресивних середовищах [8].

Крім цього, СД підвищують технологічні та захисні властивості ІЗП і синергічні композиції за рахунок взаємодії активних реакційних центрів ( $N_1$  і  $N_3$ -атоми, Ph-і Im-кілця та ін.) з окси- і епоксигрупами епоксидних олігомерів (ЕД20, модифікована кам'яно-вугільна смола, капролактам (К), олива ПОД), а також з поверхневими атомами металу з утворенням металохелатних комплексів.

**Таблиця 1. Характеристика оптимальної модифікувальної синергічної добавки**

Структура інгібувальної СД	$R_1$	Емпірична формула	$M$ , g/mol
 <p style="text-align: center;">СД 1</p>	$-CH_2-C_6H_5$	$C_{17}H_{17}N_2O$	279,33

Щоб дослідити ефективність протикорозійних покриттів, зразки КМ покриті інгібувальними захисними композиціями на основі епоксидних смол (синергічна захисна композиція К+СД1, 10 g/l (10:0,1)) та витримували впродовж 2 h в агресивних середовищах при кімнатній температурі в стаціонарному режимі.

Щоб вивчити вплив температури, агресивності середовищ та міжфазної взаємодії на корозійні характеристики бор-алюмінієвих композитів, використали синхронний термічний аналіз [9, 10], який поєднує два методи дослідження – термогравіметрію (ТГ) і диференціальну сканівну калориметрію (ДСК). Головна перевага СТА полягає в тому, що зміну маси і теплові ефекти вимірюють на одному зразку одночасно. Метод забезпечує порівнянність отриманих результатів завдяки усуненню впливу таких чинників, як неоднорідність матеріалу, умови експерименту, підготовка зразків та ін. Крім того, поєднання ТГ і ДСК забезпечує точніше визначення теплоємності та ентальпії, оскільки у будь-який момент експерименту відома фактична маса зразка. Метод СТА дає змогу не лише кількісно визначати теплові ефекти та відповідні їм температурні показники, але і порівнювати результати термічного аналізу зі зміною маси зразка. Це дає можливість контролювати сушіння, окислення, розкладання і випаровування зразків під час експерименту та враховувати їх вплив на теплові ефекти. Використаний термоаналізатор STA 449F1 Jupiter фірми NETZSCH (Німеччина) дає змогу досліджувати за температур до  $1500^{\circ}C$  в інертному, окислювальному або відновлюваному середовищах. Точність вимірювання температур  $\pm 0,5^{\circ}C$ , чутливість зважування  $1 \cdot 10^{-7}$  g. Прилад забезпечений автоматичною системою вакуумування і вбудованим контролером газового потоку.

**Результати та їх обговорення.** СТА проводили в середовищі високочистого аргону, поточні параметри експерименту фіксували та зберігали в цифровому вигляді. Обробляли отримані експериментальні результати за допомогою спеціального програмного забезпечення “Proteus”. Швидкість нагрівання та охолоджуван-

ня зразків 10°C/min. Чутливість реєстрації сигналу ДСК < 1 μW. Точність визначення ентальпії та теплоємності ±3%.

Результати ДСК базового сплаву та КМ на його основі наведені на рис. 1. Пік на кривій 1 вказує на поглинання тепла під час плавлення сплаву АД1 (теплота плавлення  $H_{Al} = 302,4 \text{ J/g}$ , температура плавлення  $t_f = 666,9^\circ\text{C}$ ), а ендотермічний пік на кривій 2 – сплаву основи бор-алюмінієвого композита (теплота плавлення  $H_{cm} = 193,4 \text{ J/g}$ ,  $t_f = 669,8^\circ\text{C}$ ). За теплою плавлення чистого сплаву та КМ на його основі можна встановити масову частку борних волокон в композиті згідно з рівнянням:

$$P_f = \left(100 - \frac{H_{cm} \times 100}{H_{Al}}\right) = 36,1\% .$$

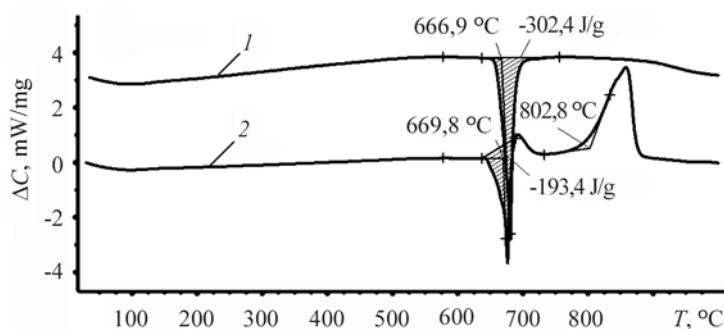


Рис. 1. Термограми ДСК ( $\Delta C$ ) сплаву АД1 (1) та КМ на його основі (2). Швидкість нагрівання 10°C/min.

Fig. 1. Thermograms of differential scanning calorimetry (DSC) ( $\Delta C$ ) of АД1 aluminum alloy (1) and composite material (CM) on its base (2). Heating rate is 10°C/min.

Як видно з термограми для КМ (рис. 1, крива 2), до температури плавлення сплаву основи борне волокно не взаємодіє з алюмінієм (піки на кривій ДСК відсутні), що вказує на високу термічну стабільність КМ. Взаємодія починається за температури 802,8°C, на що вказує екзотермічний пік на кривій 2. Під час повторного нагрівання композита будь-які піки, в тому числі і пік плавлення сплаву основи, на кривій ДСК не спостерігають, тому можна стверджувати, що в результаті взаємодії весь алюміній переходить у борид.

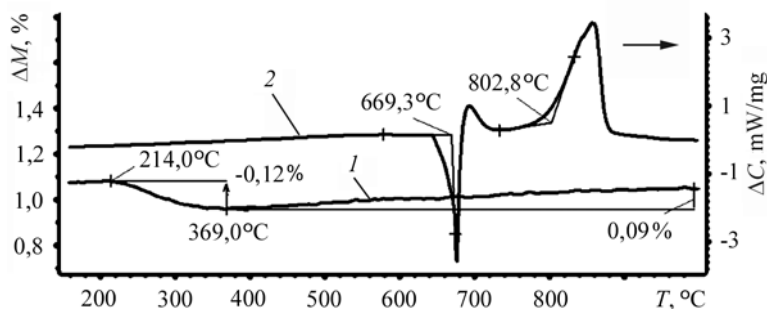


Рис. 2. Результати синхронного термічного аналізу В–Al композиційного матеріалу з ІЗП: 1 – ТГ ( $\Delta M$  – зміна маси зразка під час його нагрівання), 2 – ДСК ( $\Delta C$  – зміна теплоємності).

Fig. 2. Simultaneous thermal analysis results for B–Al composite material with inhibited protective coatings (IPC): 1 – thermogravimetry (TG) ( $\Delta M$  – change of the specimen weight during heating); 2 – DSC ( $\Delta C$  – change of thermal capacity).

Результати СТА зразків КМ із ІЗП на основі епоксидних смол наведені на рис. 2. Як відомо з літературних джерел, захисні покриття під час нагрівання дещо змінюють свою масу [11]. Зменшення маси зразка (рис. 2, крива 1) свідчить про те, що ІЗП на поверхні композита стійкий до температури 214°C і становить 0,12% від маси зразка. Маса ІЗП змінюється в інтервалі температур 214...369°C. Незначне збільшення маси за подальшого підвищення температури вказує на невелике окислення сплаву основи, що становить 0,09% маси зразка. Перший пік на кривій 2 вказує на поглинання тепла під час плавлення сплаву основи композита. За подальшого нагрівання відбувається виділення тепла в результаті взаємодії алюмінію з борним волокном (другий пік) аналогічно, як і для КМ без покриття (рис. 2).

Термограми СТА бор-алюмінієвого КМ, витриманого в різних агресивних середовищах, наведені на рис. 3, 4. На рис. 3 показані термограми ДСК КМ після корозії та визначені теплоти плавлення КМ після впливу агресивних середовищ. За теплою плавлення КМ встановлено кількість сплаву основи, втраченого внаслідок корозії (табл. 2).

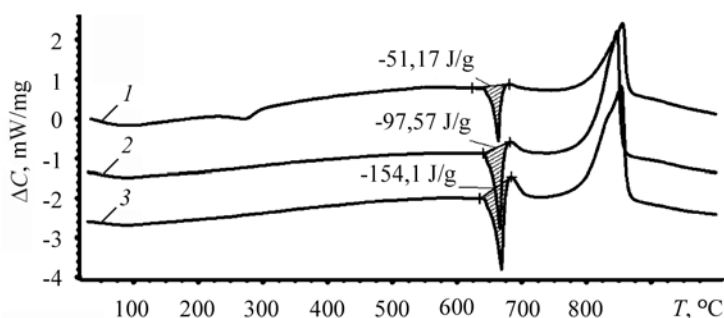


Рис. 3. Термограми ДСК ( $\Delta C$ ) КМ після витримки в агресивних середовищах: 1 – 1М НСІ; 2 – 1М КОН; 3 – 1М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Fig. 3. Thermograms of DSC ( $\Delta C$ ) of CM after exposure to aggressive environments: 1 – 1M HCl; 2 – 1M KOH; 3 – 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Таблиця 2. Кількість сплаву основи композиційного матеріалу, втраченого внаслідок корозії \***

Агресивне середовище	Теплота плавлення КМ, J/g	Втрата сплаву в результаті корозії, %
1М НСІ	51,17	73,5
1М КОН	97,57	49,47
1М Н <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	154,1	20,14

\* Теплота плавлення КМ до корозії 193,4 J/g (рис. 1).

Як бачимо, максимальну інтенсивність корозії спостерігали в середовищі 1М НСІ, мінімальну – 1М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а 1М КОН займає проміжне положення.

У результаті корозії на поверхні зразків утворюється значна кількість продуктів корозії, на що вказують криві втрати маси зразками після витримки їх в агресивних середовищах (рис. 4). Спостерігаємо два етапи втрати маси зразками: I – втрата адсорбованої води, яка практично однакова для всіх зразків; II – максимальна втрата для середовища 1М НСІ, що може бути пов'язано з сублімацією AlCl<sub>3</sub>; втрата маси зразком після витримки в 1М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, швидше за все, пов'язана

із випаровуванням зв'язаної, кристалізаційної води; втрата маси зразком після витримки в 1М КОН за температури вище 150°C практично відсутня.

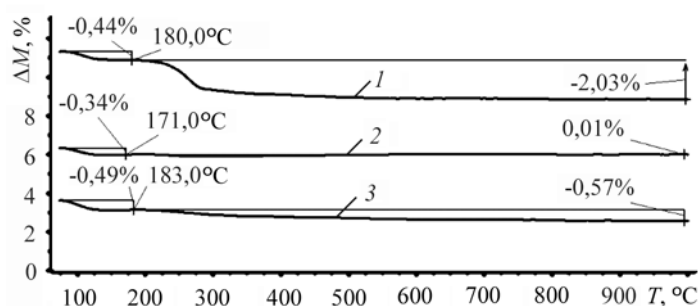


Рис. 4. Зміна маси зразків ( $\Delta M$ ) КМ після впливу агресивних середовищ:  
1 – 1М НСl; 2 – 1М КОН; 3 – 1М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Fig. 4. Change of CM specimens weight ( $\Delta M$ ) after effect of aggressive environments:  
1 – 1М НСl; 2 – 1М КОН; 3 – 1М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

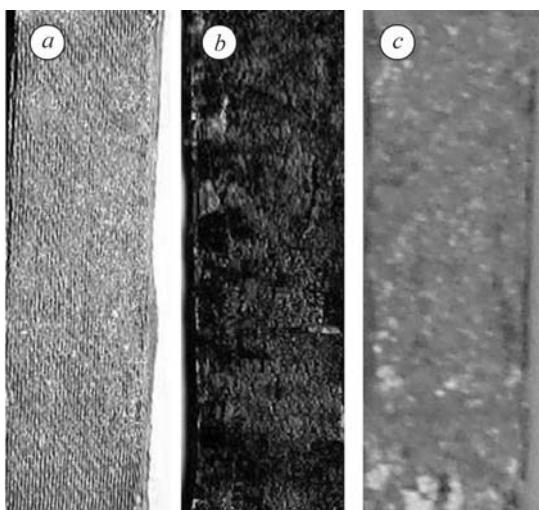


Рис. 5. Поверхні КМ після витримки в агресивних середовищах:  
a – 1М НСl; b – 1М КОН;  
c – 1М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Fig. 5. CM surfaces after exposure to aggressive environments:  
a – 1М НСl; b – 1М КОН;  
c – 1М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

В результаті витримки КМ в 1М НСl борні волокна виступають на поверхню зразка, після витримки в 1М КОН зразок покритий темним нальотом із продуктів корозії, а в 1М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на поверхні зразка появились світлі

кристали продуктів взаємодії (рис. 5).

## ВИСНОВКИ

Показана можливість використання синхронного термічного аналізу для дослідження впливу температури, агресивності середовищ та міжфазної взаємодії на корозійні характеристики бор-алюмінієвих композитів.

Встановлено масову частку борних волокон в композиті та показано, що до температури плавлення сплаву основи борне волокно не взаємодіє з алюмінієм. Взаємодія в системі починається за температури 802,8°C та продовжується до повного зв'язування алюмінію в борид.

Максимальну інтенсивність корозії КМ, армованого борними волокнами зі захисними покриттями на основі епоксидних смол, спостерігають в середовищі 1М НСl, мінімальну – 1М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а 1М КОН займає проміжне положення.

Досліджено термічну стійкість продуктів корозії та встановлено, що вони розкладаються в декілька етапів, а саме: втрата адсорбованої води, випаровування зв'язаної, кристалізаційної води, сублімація AlCl<sub>3</sub>.

*РЕЗЮМЕ.* Исследовано влияние температуры, агрессивности среды и межфазного взаимодействия на коррозионные характеристики бор-алюминиевого композиционного материала с использованием синхронного термического анализа (СТА), который объединяет два метода исследования – термогравиметрию и дифференциальную сканирующую калориметрию. С помощью СТА установлено массовую долю армирующих компонентов (борных волокон), количество ингибитора на поверхности композиционных материалов, его термическую стойкость и сравнительную интенсивность коррозии в различных агрессивных средах.

*SUMMARY.* The effect of temperature, aggressive environment and interface interaction on corrosion characteristics of boron-aluminium composites using the simultaneous thermal analysis (STA) is investigated. STA combines two methods – thermogravimetry and differential scanning calorimetry. Using STA the volume content of boron fibers reinforcing component, quantity of inhibitor on the CM surface, its thermal stability and relative corrosion intensity for different aggressive environments were stated.

1. Горбунова Т. А. Ресурсо- и энергосберегающие и экологически чистые технологии в производстве деталей из КМ. – К.: УДЭНТЗ, ИПП и ИПМ НАНУ, 1996. – С. 49–50.
2. *Попередження аварій та катастроф за рахунок підвищення стійкості функціонування технічних споруд* / В. Г. Старчак, І. А. Костенко, С. Д. Цибуля та ін. // Основні напрямки забезпечення безпеки населення та стійкості функціонування гос-ва України при загрозі виникнення природних та техногенних катастроф. – К.: УБЕНТЗ, 1997. – С. 55–56.
3. *Науково-технічне забезпечення техногенної безпеки України* // В. Г. Старчак, С. Д. Цибуля, Л. І. Бойко та ін. // Безпека підприємств у надзвичайних ситуаціях. – К.: Мін. Укр. з питань НС, МО Укр., КМУЦА, 1998. – С. 91–92.
4. *Композиционные материалы для агрессивных сред экологически опасных производств* / В. Г. Старчак, Т. А. Горбунова, И. М. Ромашко, Г. Н. Мачульский // Композиционные материалы в промышленности. – К.: УИЦНТТ; ИХВС НАНУ, 2007. – С. 420–422.
5. *Сравнительная эффективность противокоррозионной защиты конструкционных и композиционных материалов в агрессивных средах* / В. Г. Старчак, Т. А. Горбунова, С. Д. Цибуля, О. И. Сиза // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2003. – № 5. – С. 25–28.
6. *Противокоррозионная защита В–АІ-композита в агрессивных средах* / В. Г. Старчак, Т. А. Горбунова, С. Д. Цибуля, И. А. Костенко // Процессы литья. – 2004. – № 4. – С. 47–51.
7. *Поверхностная модификация металлических и композиционных материалов для природных сред* / В. Г. Старчак, С. Д. Цибуля, Т. А. Горбунова и др. // Мат. междунар. конф. “HighMatTech” (19–23 окт. 2009 г.). – К.: ИПМ НАН Украины им. И. М. Францевича, 2009. – С. 350.
8. *Помогайло А. Д., Уфлянд И. Е. Макромолекулярные металлохелаты.* – М.: Химия, 1991. – 304 с.
9. *Ляхненко В. Л. Применение синхронного термического анализа для исследования процессов перехода сплавов из аморфного в кристаллическое состояние* // Процессы литья. – 2009. – № 5. – С. 50–56.
10. *Щерецький О. А. Дослідження особливостей будови металевих розплавів методом циклічного синхронного термічного аналізу* // Металознавство та обробка металів. – 2011. – № 1. – С. 44–48.
11. *Способы защиты оборудования от коррозии* / Под. ред. Б. В. Строкана, А. М. Сухотина. – Л.: Химия, 1987. – 279 с.

Одержано 28.05.2012