

О. І. Звірко<sup>1</sup>, Г. В. Кречковська<sup>1,2</sup>, О. В. Максимів<sup>1</sup>, І. М. Курнат<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України

<sup>2</sup>Національний університет «Львівська політехніка»

## ОЦІНКА СТАНУ МЕЖІ РОЗДІЛУ НОВИХ ГІБРИДНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

*Проведено оцінку стану межі розділу нових гібридних композиційних матеріалів з урахуванням дії корозивно-наводнотворного середовища. Встановлено ослаблення адгезії на межі розділу захисного полімерного матеріалу і металевої основи, нержавіючої сталі, як одного з головних чинників втрати роботоздатності сучасних гібридних матеріалів типу композит-метал, призначених для захисту металевих конструкцій від дії агресивних середовищ, в тому числі, наводнотворних.*

*Ключові слова:*гібридний композитний матеріал, межа розділу, електролітичне наводнення, пошкодженість.

## О. И. Звирко, Г. В. Кречковская, О. В. Максимив, И. М. Курнат ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА НОВЫХ ГИБРИДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Проведена оцінка стану межі розділу нових гібридних композиційних матеріалів з урахуванням дії корозивно-наводнотворного середовища. Встановлено ослаблення адгезії на межі розділу захисного полімерного матеріалу і металевої основи, нержавіючої сталі, як одного з головних факторів втрати роботоздатності сучасних гібридних матеріалів типу композит-метал, призначених для захисту металевих конструкцій від дії агресивних середовищ, в тому числі, наводнотворних.*

*Ключевые слова:*гібридний композитний матеріал, межа розділу, електролітичне наводнення, пошкодженість.

## О. І. Zvirko, H. V. Krechkovska, O. V. Maksymiv, I. M. Kurnat INTERFACIAL CONDITION EXAMINATION OF NEW HYBRID COMPOSITE MATERIALS

*An assessment of the interfacial condition of new hybrid composite materials considering the action of corrosive-hydrogenating environment has been carried out. The weakening of the interfacial adhesion between the protective polymer material and the metal base, stainless steel, has been established as one of the main factors in the loss of performance of modern hybrid materials of a composite-metal type, designed to protect metal structures from the effect of corrosive environments, including hydrogenating one.*

*Keywords:*hybridcompositematerial, interface, electrolytychydrogenation, damaging.

**Постановка проблеми.** Сучасний стан як української, так і світової промисловості вимагає широкого впровадження матеріалозберігаючих технологій. Тому перспективним є використання нових матеріалів з високими експлуатаційними характеристиками, зокрема полімерних гібридних композитних матеріалів. Гібридна структура є комбінацією щонайменше двох матеріалів з різними властивостями, внаслідок чого отримують новий матеріал з новими властивостями, який поєднує властивості кожного матеріалу [1]. Це дає можливість досягти значного підвищення рівня фізико-механічних та експлуатаційних властивостей таких композитів, а також розширення температурно-силового діапазону їх експлуатації. Часто тільки гібридні композитні матеріали можуть забезпечити необхідні характеристики під час експлуатації за жорстких умов, а саме, за впливу високих навантажень, температур, корозивних середовищ. Композити, зміцнені волокнами із синтетичних або природних матеріалів, виявились найбільш перспективними матеріалами у багатьох сферах застосування завдяки винятковим характеристикам: високе відношення міцності до ваги, високі міцність, опір згину, зносу, ударостійкість, корозійна тривкість, тощо. Ці характеристики зазвичай залежать від складників, технологій виготовлення та, особливо, міцності на межі розділу поверхонь. Будь-які несумісності на межі розділу спричинятимуть концентрацію напружень при навантаженні матеріалу, а слабка адгезія призведе до розшарування. Тому особливу увагу приділяють підвищенню міжфазної міцності гібридних композитів, а встановлення впливу корозивно-наводнотворних середовищ на міцність межі розділу нових гібридних матеріалів композит-метал, призначених для застосування у будівельній та цивільній інженерії, є важливим як наукової, так і з практичної точки зору.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** Гібридні метал-композити застосовують як матеріали з високою корозійною тривкістю [2–4] та зносостійкістю [3–5] через їх специфічні

механічні властивості [1, 4–8]. Їх створення пов'язано із вивченням адгезії полімерів до наповнювачів, поверхневих явищ на межі розділу фаз полімер – наповнювач, а також дослідження взаємодії полімеру та наповнювача, яка визначає механізм зміцнювання і умови, за яких реалізується оптимальний комплекс фізико-хімічних і фізико-механічних властивостей полімерних композитних матеріалів [1–8]. Для таких матеріалів широко застосовують наступні органічні полімери: полісечовину, поліуретан, їх суміші та епоксидну смолу. Полімери часто модифікують натуральними (зокрема, конопляними) волокнами через їх низьку густину та високу здатність поглинати акустичні хвилі [8]. При застосуванні полімерних покриттів виникає проблема їх поганого зчеплення з металевою поверхнею, тому часто для її усунення застосовують попередню піскоструменеву обробку поверхні та / або нанесення проміжного шару – ґрунтівки на основі епоксидної смоли [7].

**Постановка завдань.** Мета роботи полягає у встановленні впливу агресивного корозивно-наводнювального середовища та електролітичного наводнювання на міцність межі розділу нових гібридних матеріалів композит-метал, розроблених у Вроцлавському університеті науки і технології (Польща).

#### **Виклад основного матеріалу.**

*Об'єкт дослідження.* Дослідили нові гібридні матеріали метал-композит, матриця – нержавіюча сталь AISI 304 товщиною 1 мм, в'язучий компонент – епоксидна смола (EP). Як армуючі наповнювачі застосували скляне (GF), конопляне (HF) та поліуретанове (PUE) волокна. Випробовували наступні гібридні композиційні матеріали з різними компонентами композиту (рис. 1):

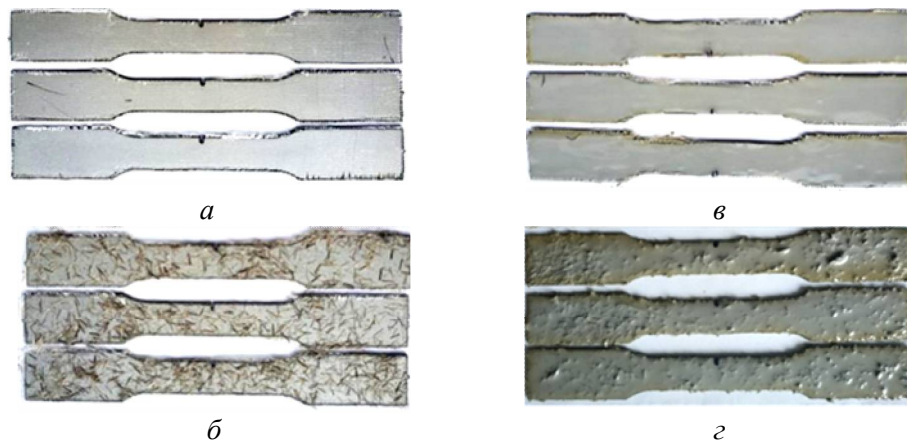
–EP+ GF – епоксидна смола + скляне волокно;

–EP+ GF+HF – епоксидна смола + скляне волокно + конопляне волокно;

–EP+ GF+ PUE – епоксидна смола + скляне волокно + поліуретанове волокно;

–EP + GF + HF + PUE – епоксидна смола + скляне волокно + конопляне волокно + поліуретанове волокно.

Для підвищення адгезійної міцності за рахунок створення додаткових напружень стиску здійснили піскоструменеву обробку металевої матриці для частини зразків перед нанесенням композиту.



**Рис. 1. Загальний вигляд поверхонь зразків композитних матеріалів з різними компонентами EP + GF (а), EP + GF+HF (б), EP + GF + PUE (в), EP + GF + HF + PUE(г).**

Оцінили вплив середовища та електролітичного наводнювання на міцність межі розділу композит–метал для гібридних композиційних матеріалів з та без застосування попередньої піскоструменевої обробки металевої матриці.

*Дослідження впливу водню на адгезійну міцність межі розділу композит–метал.*

Однією з важливих характеристик композиційних матеріалів є стабільність межі розділу, яка визначається його адгезійною міцністю – зв'язком матриці із складовими композиту. Тому дослідили вплив виділення водню на адгезію межі розділу композит–метал двома методами.

*Метод 1,* подібно відомому методу Деванатана-Стахурського [9], за якого вхідною поверхнею гібридних композиційних матеріалів для проникнення водню слугувала непокрита композитом полірована поверхня зразків з нержавіючої сталі AISI 304 товщиною 1 мм. Всі інші

поверхні зразків були ізольовані інертним покриттям. Зразок електролітично наводнювали з вхідного боку, абсорбований водень дифундував крізь металеву мембрану до межі розділу метал-композит і виділявся на цій межі. Гібридні метал-композитні зразки наводнювали у спеціально розроблених комірках (рис. 2), їх під'єднували до негативного полюса джерела стабілізованого постійного струму, а протиелектрод – до позитивного. Оскільки нержавіюча сталь відзначається високою корозійною тривкістю внаслідок утворення захисних пасивних плівок на міжфазній поверхні розчин-метал, у роботі застосували водний розчин  $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$ . Низьке значення рН електроліту забезпечувало усунення поверхневих оксидних плівок на сталі, які слугують бар'єром для проникнення адсорбованих атомів водню через міжфазну поверхню розчин-метал. Наводнювали за струму катодної поляризації  $100\text{ mA/cm}^2$  впродовж 100 год., періодично оглядаючи під мікроскопом поверхню, покрити композиційним матеріалом на предмет виявлення пухиріння, яке б свідчило про відшарування покриття від матриці.

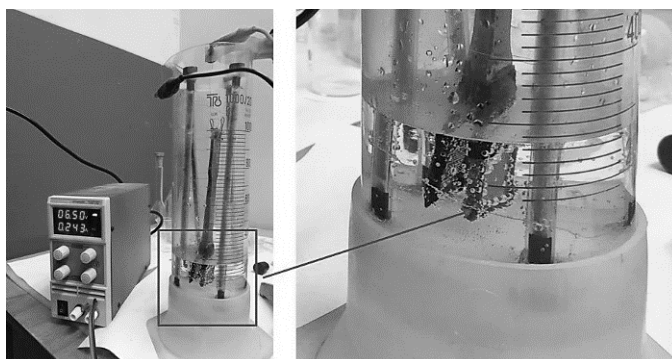


Рис. 2. Електролітичне наводнювання гібридних композиційних зразків *методом I*.

Проведені дослідження за цим методом електролітичного наводнювання не виявили відшарування покриття від металеві матриці для всіх досліджених гібридних композиційних зразків.

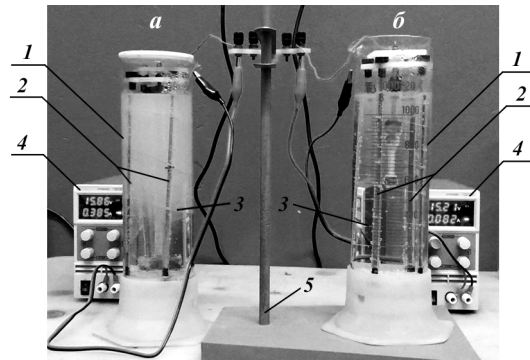
Дослідження *за методом II* реалізували на зразках, торці яких шліфували та полірували для чіткої ідентифікації межі поділу метал-композит. Як робочу частину для наводнювання використовували торець зразка, інші його частини, занурені в електроліт, ізолювали (рис. 3).



Рис. 3. Загальний вигляд торця зразка для електролітичного наводнювання.

За такого методу електролітичного наводнювання гібридних композиційних зразків абсорбований водень виділявся безпосередньо на межі розділу метал-композит на торці зразків і проникав вздовж цієї межі. Це давало змогу досягнути суттєво вищого потоку водню та швидкості його проникнення безпосередньо на межі розділу метал-композит. Зразки електролітично наводнювали у циліндричній скляній комірці *1* (рис. 4), у периферійній частині якої розміщено платиновий протиелектрод: чотири стержні *2* із інертного матеріалу, на який спіральсно намотаний платиновий дріт *3* діаметром  $0,5\text{ mm}$ . Зразки поміщали посередині електрохімічної комірки коаксіально протиелектроду із платини (рис. 4). Електролітичне наводнювання здійснювали у розчині  $1\text{ N H}_2\text{SO}_4$  за різної густини струму ( $10\text{--}100\text{ mA/cm}^2$ ), тривалість наводнювання 100 год.

Застосувавши електролітичне наводнювання за густини струму  $100\text{ mA/cm}^2$  упродовж 100 год., спостерігали відшарування композиту, причому у всіх досліджених матеріалах, незалежно від того, чи використовували попередню піскоструменеву обробку пластини з нержавіючої сталі перед нанесенням полімерного покриття (рис. 5).



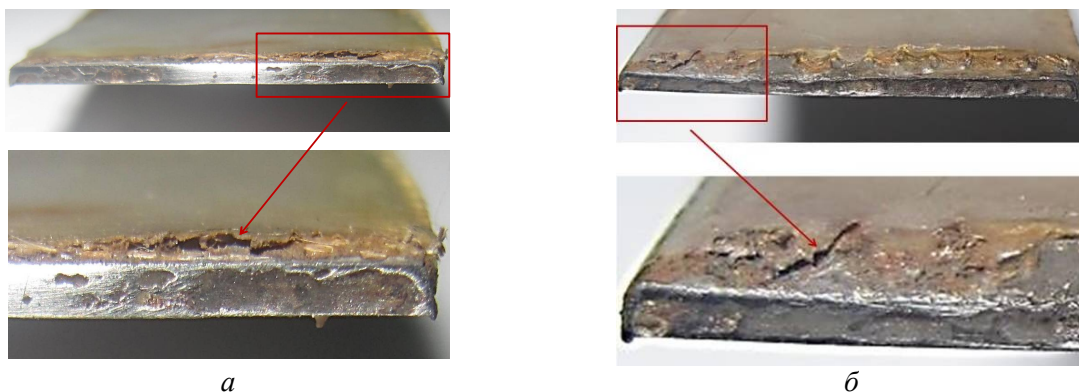
**Рис. 4.** Процедура електролітичного наводнювання зразків: 1 – електрохімічна комірка; 2 – інертні стержні-основа протиелектрода; 3 – платиновий дріт; 4 – джерело живлення HPS305DF; 5 – штатив з тримачем.

Очевидно, це занадто жорсткий режим наводнювання, який не дає можливості ранжувати досліджені матеріали за адгезійною стійкістю їх меж розділу метал – композит до дії абсорбованого водню.



**Рис. 5.** Межа розділу композит-метал після електролітичного наводнювання у розчині 1 Н  $H_2SO_4$  за густини струму  $100 \text{ mA/cm}^2$  впродовж 100 год.

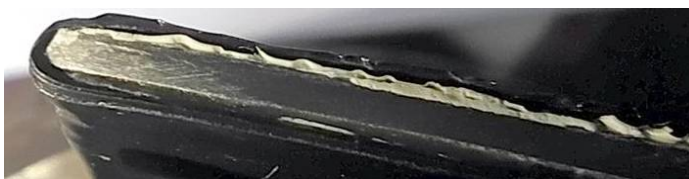
Також спостерігали розшарування у самому композиті між епоксидною смолою та армуючими волокнами (рис. 6). Останнє свідчить про деструктивний вплив розчину 1 Н  $H_2SO_4$  на адгезійну міцність межі розділу епоксидна смола–армуючі волокна у композиті.



**Рис. 6.** Межа розділу композит-метал зразків без (а) та з (б) попередньою піскоструменевою обробкою металевої поверхні після електролітичного наводнювання за густини струму  $100 \text{ mA/cm}^2$  впродовж 100 год.

З огляду на отримані результати, зменшили густину струму наводнювання у розчині 1 Н  $H_2SO_4$ , та випробували за наводнювання за густини струму  $30 \text{ mA/cm}^2$  впродовж 100 год. (рис. 7). За експерименту за такого режиму наводнювання отримали наступні результати:

- розшарування на межі розділу композит–метал спостерігали і у випадку застосування піскоструменевої обробки, так і без неї;
- інтенсивніше розшарування на межі розділу композит–метал виявили на зразках без піскоструменевої обробки.



**Рис. 7. Межа розділу композит–метал після електролітичного наводнювання у розчині 1 Н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> за густини струму 30 мА/см<sup>2</sup> впродовж 100 год.**

За таких умов наводнювання також спостерігали розшарування у композиті між епоксидною смолою та армуючими волокнами. Це підтверджує висновок про деструктивний вплив розчину 1 Н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на адгезійну міцність межі розділу епоксидна смола – армуючі волокна у композиті.

За нижчої густини струму наводнювання (10 мА/см<sup>2</sup>) у розчині 1 Н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> впродовж 100 год., виявили наступне:

- на гібридних композиційних зразках без конопляних волокон, EP+ GF та EP+ GF+ PUE, які піддавали піскоструменевої обробці, не спостерігали розшарувань за такого режиму електролітичного наводнювання;
- на всіх гібридних композиційних зразках, виготовлених без попередньої піскоструменевої обробки, виявили розшарування; воно було інтенсивніше на зразках, композити яких містили конопляні волокна, EP+GF+HF та EP+GF+HF+PUE.

**Висновки.** Встановлено зниження адгезійної міцності гібридних композиційних матеріалів із збільшенням густини струму електролітичного наводнювання від 10 до 100 мА/см<sup>2</sup> впродовж 100 год. Вищою адгезійною міцністю характеризуються гібридні композиційні матеріали, металеву поверхню яких перед нанесенням композитної складової піддавали піскоструменевої обробці. Гібридним композиційним матеріалам, що містили полімер, армований конопляними волокнами, властива нижча адгезійна міцність, що може бути зумовлено деструктивним впливом корозивного середовища на адгезію межі розділу епоксидна смола–армуючі конопляні волокна у композиті.

**Використано результати досліджень, виконаних за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (НДР 0120U103592).**

#### Література

1. A review on the development and properties of continuous fiber/epoxy/aluminum hybrid composites for aircraft structures / E. C. Botelho, R. A. Silva, L. C. Pardini, M. C. Rezende // *Materials Research*. – 2006. – Vol. 9, No. 3. – P. 247–256.
2. Corrosion performance of conducting polymer coatings applied on mild steel / P. Ocón, A. Cristóbal, P. Herrasti, E. Fatas // *Corrosion Science*. – 2005. – Vol. 47. – P. 649–662.
3. Madhup M., Shah N., Wadhvani P. Investigation of surface morphology, anti-corrosive and abrasion resistance properties of nickel oxide epoxy nanocomposite (NiO-ENC) coating on mild steel substrate // *Progress in Organic Coatings*. – 2015. – Vol. 80. – P. 1–10.
4. Non-covalent functionalized hexagonal boron nitride nanoplatelets to improve corrosion and wear resistance of epoxy coatings / M. Cui, S. Ren, S. Qin, et al. // *RSC Advances*. – 2017. – No. 7. – P. 44043–44053.
5. Krasnyy V., Maksarov V., Olt J. Improving fretting resistance of heavily loaded friction machine parts using a modified polymer composition // *Agronomy Research*. – 2016. – Vol. 14, Special Issue I. – P. 1023–1033.
6. Impact response and damage characteristics of carbon fibre reinforced aluminium laminates (CARAL) under low velocity impact tests / B. M. C. Rajan, A. Kumar, T. Sornakumar, A. S. Kumaar // *Materials Today: Proceedings*. – 2018. – Vol. 5, Issue 9, Part 3. – P. 20070–20077.

7. Duda M., Pach J., Lesiuk G. Influence of polyurea composite coating on selected mechanical properties of AISI 304 steel // *Materials*. – 2019. – Vol. 12(19), # P. 3137.
8. Pach J., Kaczmar J.W. Influence of the chemical modification of hemp fibers on selected mechanical properties of polypropylene composite materials // *Polimery*. – 2011. – Vol. 56. – P. 385–389.
9. Devanathan M.A.V., Stachurski Z. The mechanism of hydrogen evolution on iron in acid solutions by determining of permeation rate // *J. Electrochemical Society*. – 1964. – 121. – P. 619–623.

**Рецензенти**

- 1) Никифорчин Г. М., пров. наук. співроб. відділу діагностики корозійно-водневої деградації матеріалів Фізико-механічного інституту ім. Г. В. Карпенка НАН України, д.т.н., ст.н.с.
- 2) Імбирович Н. Ю., доцент кафедри матеріалознавства Луцького національного технічного університету, к.т.н., доц.