

УДК 620.197

**В.Г. ГРЕЧАНЮК, І.М. ГРЕЧАНЮК, О.В. МАЦЕНКО**

### **ВПЛИВ ШКІДЛИВИХ ВИКИДІВ В АТМОСФЕРУ НА КОРОЗІЙНУ СТІЙКІСТЬ КОМПОЗИТИВ (CU-ZR-Y)-МО**

***Анотація.** В роботі розглянуто вплив шкідливих викидів в атмосферу  $CO_2$  і  $SO_2$  на корозійну стійкість композиційних матеріалів (Cu-Zr-Y)-Мо, отриманих методом електронно-променевого випаровування-конденсації у вакуумі. Показано, що корозійна стійкість зменшується при підвищенні вмісту молібдену в зразках. Інтенсивність корозійних пошкоджень збільшується при випробуваннях в різних середовищах в такій послідовності: найменша – у дистильованій воді, потім –  $SO_2$  і найбільша – в атмосфері  $CO_2$ . Вагові і глибинні показники корозії матеріалу (Cu-Zr-Y)-Мо, розраховані в різних середовищах на основі гравіметричних досліджень, підтвердили, що найбільші корозійні пошкодження спостерігаються в атмосфері  $CO_2$ .*

***Ключові слова:** композиційні матеріали, електронно-променева технологія, корозія, рентгеноструктурний аналіз, структурні, мікрорентгено-спектральні та гравіметричні дослідження.*

#### **Вступ**

Атмосферна корозія на відкритому повітрі завдає великої шкоди композиційним матеріалам. Ступінь агресивності впливу середовища на композиції при атмосферній корозії залежить від їх складу, виду і концентрації шкідливих викидів в атмосферу, вологості повітря, тривалості перебування в даній атмосфері тощо. Оскільки композиційні матеріали на основі міді і молібдену (Cu-Zr-Y)-Мо знаходять широке застосування в якості електроконтактних матеріалів різного призначення [1–4], що працюють в атмосферних умовах забруднення шкідливими викидами, виникла необхідність дослідження їх корозійної стійкості в середовищах, які характерні для довкілля. Підраховано, що кількість  $SO_2$ , яка викидається в атмосферу, становить до 8% від загальної кількості палива, що спалюється. Кожний рік в повітряному просторі накопичується до 90 млн т цього шкідливого газу. При підвищенні вологості повітря корозія значно прискорюється, у зв'язку з цим для дослідження використовували дистильовану воду, яка відповідає 100% вологості, насичену  $CO_2$  і  $SO_2$  при  $pH = 6,7$ .

#### **Основна частина**

Композиційні матеріали (КМ) (Cu-Zr-Y)-Мо отримували методом електронно-променевого випаровування Cu і Mo із двох незалежних тиглів і подальшої конденсації у вакуумі змішаного парового потоку на стаціонарній підкладці у вигляді кола, діаметром 800 мм, виготовленій із Ст. 3 при температурі  $800 \pm 30^\circ C$  [5]. Технологічна схема отримання КМ (Cu-Zr-Y)-Мо наведена на рис. 1.

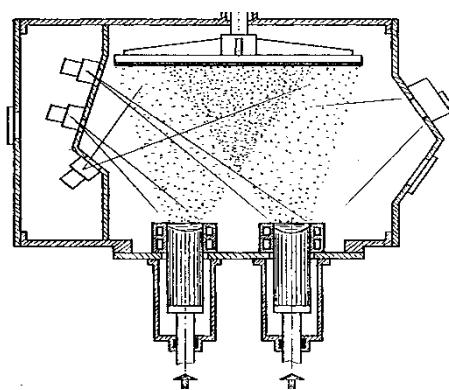
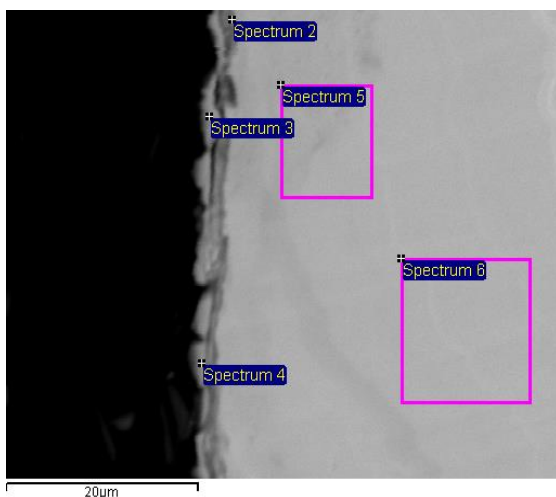


Рис. 1 – Схема отримання композиційних матеріалів (Cu-Zr-Y)-Mo

Об'єктами досліджень були отримані зразки матеріалу (Cu-Zr-Y)-Mo із вмістом молібдену до 12 мас.%, цирконію й ітрію сумарно до 0,8 мас.%. Зразки для досліджень корозійної стійкості вирізали перпендикулярно діаметру конденсату.

Після проведення корозійних досліджень у дистильованій воді, насиченій CO<sub>2</sub>, встановлено, що для всіх зразків характерна зміна концентрації молібдену по товщині конденсату, причому при наближенні до поверхні концентрація молібдену зменшується з 15,74 мас.% в об'ємі до 1,24 мас.% в плівці на поверхні конденсату (рис. 2).



Spectr	C	O	Cu	Mo
Spectr 2	12,78	15,14	70,5	1,57
Spectr 3	22,59	16,34	59,83	1,24
Spectr 4	13,06	16,68	67,39	2,87
Spectr 5	0,39	0,34	84,81	4,49
Spectr 6	0,40	0,26	83,6	15,74

Рис. 2 – Склад конденсату (Cu-Zr-Y)-Mo в перерізі після корозійних випробувань в атмосфері CO<sub>2</sub>

Звертає на себе увагу, що мінімальний вміст кисню в об'ємі конденсату 0,26%, в той же час на поверхні досягає 16,68%. У зразках спостерігаються домішки карбону в кількості 0,39 мас.%, обумовлені особливостями проведення технологічного процесу, пов'язаними з потраплянням карбону з пари вакуумної оливи в об'єм парового потоку. На поверхні плівки концентрація карбону збільшується максимально до 22,59 мас.% за рахунок присутності

вуглецевого газу в корозійному середовищі, що сприяє утворенню на поверхні основних солей типу  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ .

Результати структурних та мікрорентгено-спектральних досліджень поверхні плівки також вказують на підвищений вміст карбону на поверхні плівки, в той же час концентрація молібдену є мінімальною. Кількість карбону на поверхні практично не залежить від вмісту молібдену в конденсаті і коливається в діапазоні 4,27 – 10,17 мас.%. Наявність кисню на поверхні свідчить про утворення оксидної плівки.

Рентгеноструктурний аналіз поверхні плівки показав, що основними складовими плівки є мідь і оксид міді  $\text{Cu}_2\text{O}$ , крім того, присутній молібден, кількість якого зростає зі збільшенням його вмісту в конденсаті (рис. 3). Присутність молібдену сприяє зниженню захисних властивостей плівки, що утворилася на поверхні конденсатів, і корозія прискорюється.

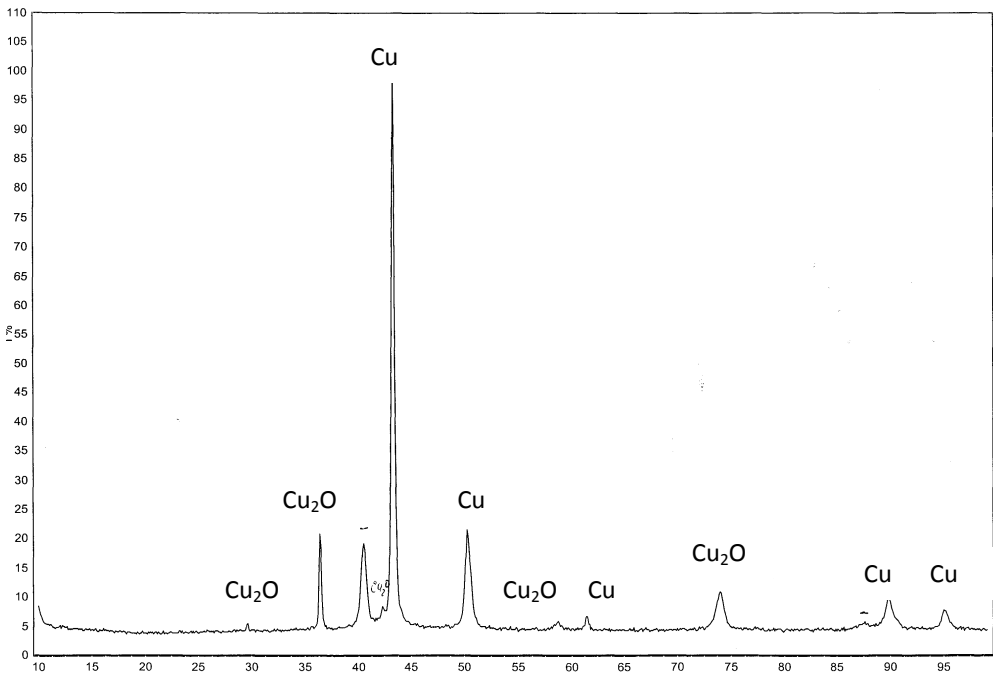


Рис. 3 – Фрагмент дифрактограми КМ (Cu-Zr-Y)-Mo після випробування в дистильованій воді, насиченій  $\text{CO}_2$

Проведені дослідження показали, що із збільшенням концентрації молібдену корозійна стійкість зменшується. Відбиття в рентгенівському опроміненні показують, що в поверхневому шарі збільшується вміст молібдену і кисню, в той час як міді – зменшується (рис. 4).

Наведені відображення компонентів підтверджують механізм корозійних процесів, який однаковий в різних середовищах: при утворенні гальванопари мідь – молібден більш активний метал – молібден дифундує до поверхні, іонізується і при взаємодії з киснем із розчину утворює на поверхні оксидну плівку, яка не має захисних властивостей, і процес корозії поширюється вглибину. Інтенсивність корозійних пошкоджень, як показали дослідження, збільшується

при випробуваннях в різних середовищах в такій послідовності: найменша – у дистильованій воді, потім –  $\text{SO}_2$  і найбільша – в атмосфері  $\text{CO}_2$ .

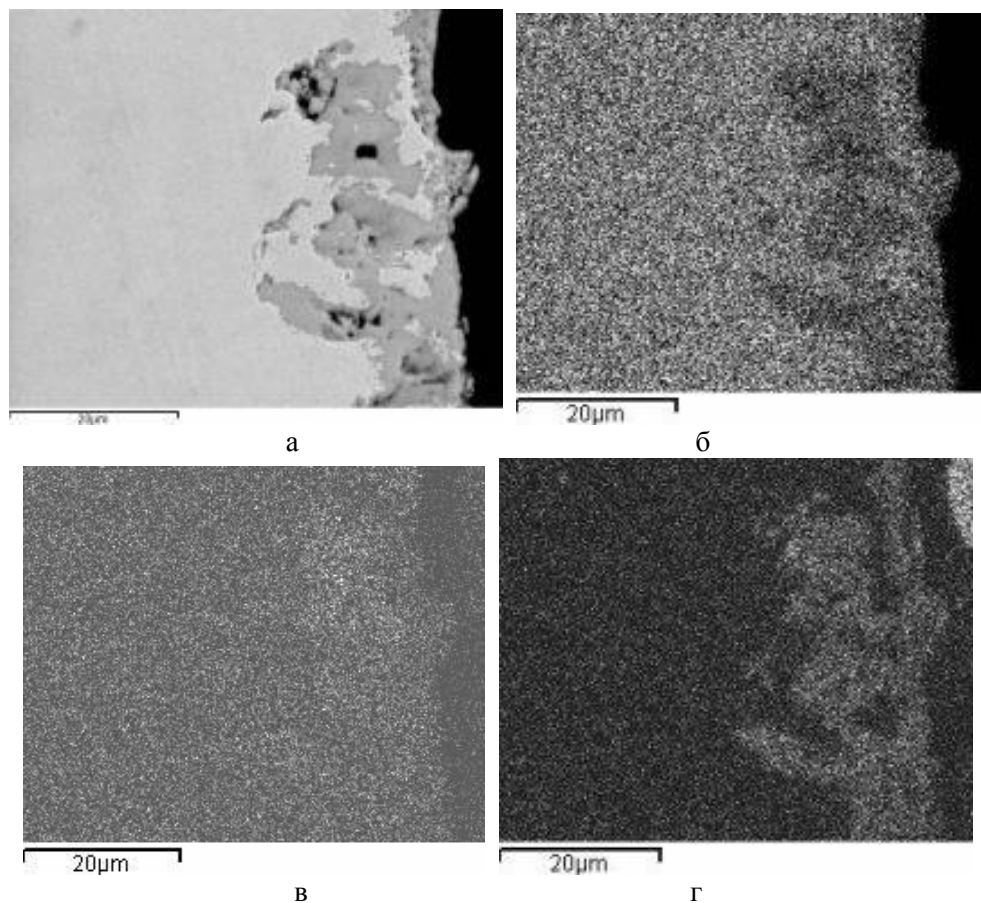


Рис. 4 – Загальний вигляд оксидної плівки (а), зображення в рентгенівському опроміненні: б – купрум, в – молібден, г – оксиген

Про це свідчить характер пошкоджень і також інтенсивність утворення оксидів на поверхні конденсатів (Cu-Zr-Y)-Mo (рис. 5). Про кількість фази можна судити по інтенсивності відповідних рентгенівських ліній відбиття – чим вони інтенсивніші, тим більша кількість даної фази в зразку. Така тенденція зберігається для КМ з різним вмістом молібдену. Корозійна стійкість зменшується в усіх досліджуваних середовищах з підвищенням вмісту молібдену в зразках.

Присутність оксиду молібдену (VI) на поверхні зразків зменшує корозійну стійкість, оскільки оксидна плівка молібдену відрізняється низькою суцільністю і не може виконувати захисні функції. У зв'язку з цим корозійна стійкість найменша для матеріалу (Cu-Zr-Y)-Mo з максимальним вмістом молібдену в середовищі  $\text{CO}_2$ .

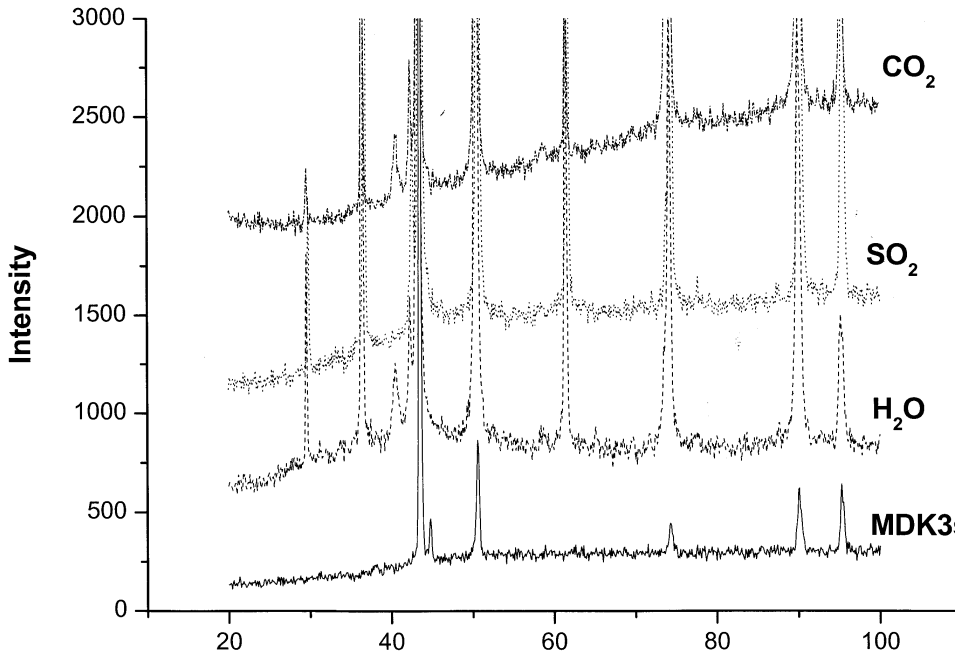


Рис. 5 – Порівняльна оцінка дифракційних максимумів фаз, присутніх в конденсатах (Cu-Zr-Y)-Мо в різних середовищах

Наведені результати підтверджуються гравіметричними дослідженнями КМ (Cu-Zr-Y)-Мо в різних середовищах (рис. 6).

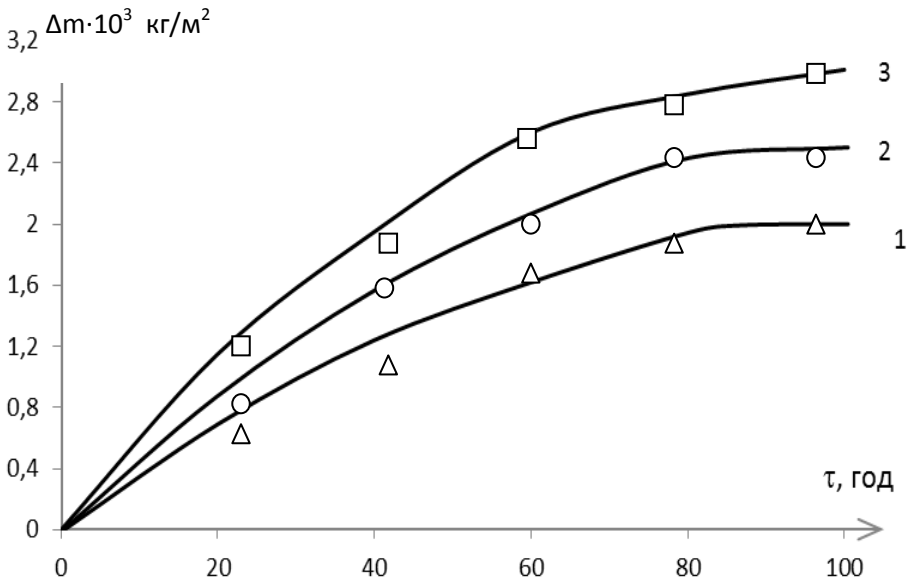


Рис. 6 – Вплив корозійного середовища на втрати маси в залежності від часу випробувань композитів (Cu-Zr-Y)-Мо: 1 – у дистильованій воді; 2 – у середовищі SO<sub>2</sub>; 3 – у середовищі CO<sub>2</sub>

На основі гравіметричних досліджень розраховані вагові і глибинні показники корозії та визначений бал корозійної стійкості (табл.).

Таблиця – Вагові і глибинні показники корозії матеріалу (Cu-Zr-Y)-Mo в різних середовищах

Матеріал	$K_{вар}$ , г/м <sup>2</sup> ·год	П, мм/рік	Бал корозійної стійкості
Дистильована вода			
(Cu-Zr-Y)-Mo	0,058	0,057	Стійкі 5
Дистильована вода, насичена CO <sub>2</sub>			
(Cu-Zr-Y)-Mo	0,075	0,074	Стійкі 5
Дистильована вода, насичена SO <sub>2</sub>			
(Cu-Zr-Y)-Mo	0,065	0,064	Стійкі 5

### Висновки

Із результатів дослідження випливає, що найбільші втрати маси спостерігаються в дистильованій воді, насиченій CO<sub>2</sub>, яким відповідає найнижчий бал корозійної стійкості.

Одним із методів підвищення корозійної стійкості КМ (Cu-Zr-Y)-Mo є додаткове легування мідної матриці металами, що входять до складу бронз.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Материалы в приборостроении и автоматике: справочник / Под. ред. Ю.М. Петина. – М.: «Машиностроение», 1985. – 335 с.
2. Дзекер Н.Н. Монтаж контактных соединений в электроустановках / Н.Н. Дзекер, В.А. Книгель, Л.Г. Саргосян. – М.: «Энергоатомиздат», 1995. – 197 с.
3. Минакова Р.В. Композиционные материалы для контактов и электродов / Р.В. Минакова, М.Л. Грекова, А.П. Кресанова [и др.] // Порошковая металлургия. – 1999. – № 7/8. – С. 32–52.
4. Бернт В.Я. Материалы и свойства электрических контактов / В.Я. Бернт – Москва: «Интекст», 2005. – 408 с.
5. Гречанюк Н.И. Новое электронно-лучевое оборудование и технологии получения современных материалов и покрытий / Н.И. Гречанюк, П.П. Кучеренко, И.Н. Гречанюк. – Автоматическая сварка. – № 5. – 2007. – С. 36–41.

*Стаття надійшла до редакції 25.02.2016*