Федеральное государственное унитарное предприятие
«Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»,
Государственный научный центр Российской Федерации

(ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ)

Технологическая платформа «Новые полимерные композиционные материалы и технологии»

Технологическая платформа «Материалы и технологии металлургии»

# V Всероссийская научно-техническая конференция «Климат–2020: современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы»

Материалы конференции

10-11 сентября 2020 г.

Электронное издание

**Москва**

**2020**

УДК 66.018.8

ББК 30.82

К49

*Редакционная коллегия*:
А.В. Славин, д.т.н., начальник Испытательного центра; Е.В. Николаев, к.т.н., заместитель начальника Испытательного центра; А.Б. Лаптев, д.т.н., главный научный сотрудник; Е.А. Шеин, к.т.н., главный специалист.

К49 **Климат–2020: современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы** : материалы V Всероссийской научно-технической конференции (г. Москва, 10-11 сентября 2020 г.), [Электронный ресурс] / ФГУП «ВИАМ». – М. : ВИАМ, 2020. – 309 с. : ил. – ISBN 978-5-905217-62-3. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: Intel от 1,3 ГГц; Windows XP/Vista/7; Adobe Reader; дисковод CD-ROM; 10 Мб. – Загл. с экрана.

Основные тематические направления конференции:

– климатические испытания материалов, технических изделий и сложных технических систем;

– прогнозирование климатической стойкости материалов, технических изделий и сложных технических систем;

– вопросы коррозии, старения и биоповреждений материалов, технических изделий и сложных технических систем в природных средах;

– разработка методов защиты материалов, технических изделий и сложных технических систем от коррозии, старения и биоповреждений.

УДК 66.018.8

ББК 30.82

ISBN 978-5-905217-62-3 © ФГУП «ВИАМ», 2020

**Организационный комитет**

(ФГУП «ВИАМ»)

**Председатель:**

А.В. Славин – д.т.н., начальник Испытательного центра.

**Заместители председателя:**

Е.В. Николаев – к.т.н., заместитель начальника Испытательного центра.

**Члены организационного комитета:**

Д.Е. Каблов – к.т.н., заместитель начальника управления;

А.А. Каныгин – начальник управления;

Д.Н. Куколев – начальник управления;

Д.В. Чесноков – к.т.н., и.о. начальника ГЦКИ ВИАМ им. Г.В. Акимова;

А.Б. Лаптев – д.т.н., главный научный сотрудник;

Л.В. Прохорова – начальник отдела;

Е.А. Пашкова - ведущий специалист;

Е.А. Цилин – ведущий специалист;

А.В. Бабин – ведущий инженер;

Д.С. Трушин – ведущий инженер.

## СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ КОРРОЗИИ, СТАРЕНИЯ И БИОПОВРЕЖДЕНИЙ МАТЕРИАЛОВ

**Исследование сохраняемости свойств конструкционных материалов в ожидаемых условиях эксплуатации ..... 7**

Абрамова М.Г.; Луценко А.Н.

**Атмосферостойкость авиационных органических стекол ..... 22**

Мекалина И.В.; Сентюрин Е.Г.; Орлова И.В.; Кричевский Д.Д.

**Анализ процесса разрушения эпоксидных полимеров под действием климатических факторов ..... 37**

Низина Т.А.; Низин Д.Р.; Канаева Н.С.; Артамонов Д.А.; Климентьева Д.А.

**Определение закона нелинейного деформирования углепластиков с учетом климатических факторов ..... 50**

Голушко С.К.; Старцев В.О.; Шапеев В.П.; Амелина Е.В.; Беляев В.А.; Брындин Л.С.; Горынин А.Г.

**Комплексное исследование физико-химических процессов в композиционных материалах на основе эпоксидных смол и других синтетических полимеров, перспективных для применения в строительстве ..... 63**

Ерофеев В.Т.; Казначеев С.В.; Богатов А.Д.; Родин А.И.; Зоткина М.М.; Черушова Н.В.; Ивлев В.И.; Фомин Н.Е.; Юдин В.А.

**Кинетика влажностного старения эпоксиарамидного органопластика на основе волокон РУСЛАН..... 98**

Мельников В.В.; Далинкевич А.А.; Кобилев А.С.; Ненашева Т.А.; Анискович В.А.; Разин А.Ф.

**Исследование взаимодействия модифицированных наполнителей с эпоксидными смолами и влагопереноса в материалах на их основе ..... 107**

Левашов А.С.; Чернявская Е.А.; Дробот Т.Б.; Горохов Р.В.; Буков Н.Н.; Старцев О.В.

**Изучение сульфидно-оксидной коррозии никелевого сплава в средах активных корродирующих агентов в кинетическом режиме..... 119**

Пузанов А.И.; Пивоварова М.В.; Казанцев А.Л.; Сковородников П.В.

**Влияние наномодификатора на климатическую стойкость углепластика на основе цианэфирного связующего..... 134**

Старцев В.О.; Голушко С.К.; Валевин Е.О.; Гуняева А.Г.; Амелина Е.В.

**Влияние временного фактора на влагопоглощение полимерных композиционных материалов, обработанных в СВЧ электромагнитном поле, при натурных испытаниях ..... 150**

Злобина И.В.

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ И ОБРАБОТКА ПОВЕРХНОСТИ

**Неорганическое композиционное покрытие для защиты стальных деталей и особенности его формирования ..... 162**

Дёмин С.А.; Петрова А.П.; Козлов И.А.

**Реакционноотверждаемые покрытия для защиты жаропрочных никелевых сплавов от высокотемпературной газовой коррозии ..... 173**

Денисова В.С.; Власова О.В.; Малинина Г.А.; Гаврилов С.В.; Закалашный А.В.

**Коррозионная стойкость органических покрытий на алюминиевом сплаве АМг3 ..... 184**

Егоркин В.С.; Вялый И.Е.; Изотов Н.В.; Минаев А.Н., д.т.н.; Синебрюхов С.Л.; Гнеденков С.В.

**Износостойкое покрытие на основе Ni-B с повышенными защитными свойствами..... 193**

Никифоров А.А.; Дуюнова В.А.; Теркулова Ю.А.; Лещев К.А.

**Защита воздушных судов от коррозии с использованием обработки пульсирующими дозвуковыми газовыми потоками ..... 205**

Иванов Д.А.; Колосков А.А.

КЛИМАТИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ
В РАЙОНАХ С ЭКСТРЕМАЛЬНЫМ КЛИМАТОМ

**Повреждения узлов транспортных и энергетических систем в экстремальных условиях Арктики и Субарктики ..... 216**

Лепов В.В.; Григорьев А.В.; Павлов Н.В.; Ачикасова В.С.; Петров Н.А.; Захаров В.Е.; Дьячковский И.И.

**Анализ особенностей деформирования и начального разрушения композитных ледяных балок ..... 230**

Бузник В.М.; Голушко С.К.; Шапеев В.П.; Амелина Е.В.; Беляев В.А.; Болтаев А.И.; Брындин Л.С.; Горынин А.Г.

**Реализация ключевых преимуществ Дальневосточного региона на примере Испытательного полигона СВФУ в ТОР «Якутия» ..... 244**

Филиппов Д.В.; Ноев И.И.

**Результаты исследования физико-механических свойств и структуры полиэтиленовых электропроводящих материалов после климатического старения в условиях республики Саха (Якутия) ..... 255**

Петухова Е.С.; Федоров А.Л.

МИКРОБИОЛОГИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

**Испытания материалов на грибостойкость в условях влажного тропического климата Республики Куба ..... 266**

Бобырева Т.В.; Кривушина А.А.; Дасковский М.И.; Бухарев Г.М.; Старцев В.О.

**Молекулярный анализ филогенетического состава сообществ коррозионно-активных микроорганизмов в прибрежных зонах Баренцева и Балтийского морей ..... 273**

Брюханов А.Л.; Царовцева И.М.; Няникова Г.Г.

**Особенности динамики оседания макрообрастателей на экспериментальные пластины в зоне смешения речных и морских вод ..... 285**

Матишов Г.Г.; Булышева Н.И.; Клещенков А.В.

**Первичный скрининг бактерий-антагонистов к возбудителям биоповреждений полимерных композитов ..... 296**

Лебедев М.П.; Ерофеевская Л.А.; Кычкин А.А.; Сивцев С.И.

УДК 66.018.8

# Исследование сохраняемости свойств конструкционных материалов в ожидаемых условиях эксплуатации

Абрамова М.Г., к.т.н.; Луценко А.Н., к.т.н.

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

KursMG@viam.ru

***Аннотация:***

*В работе рассмотрены ключевые вопросы климатической квалификации материалов авиационного назначения и пути их решения для повышения стойкости материалов при воздействии внешней среды в обеспечение надежной эксплуатации изделий авиационной техники в течение заданного срока службы. Сформированы основные направления развития климатических испытаний металлических материалов, направленные на разработку превентивных мер повышения безопасной эксплуатации и экономической эффективности, а также исключения аварий по причине коррозионного разрушения.*

***Ключевые слова:***

*климатическая квалификация, коррозия, натурные испытания, натурно-ускоренные испытания*

**Введение**

Ключевым вопросом применения материалов в конструкциях, эксплуатирующихся в условиях воздействия климатических факторов, является обеспечение сохраняемости их рабочих характеристик на заданный срок эксплуатации [1, 2]. Основным этапом определения климатического исполнения изделия и назначения его срока службы является проведение комплексных климатических испытаний материалов, являющихся составной частью системы контроля качества изделий [3-5].

Ввиду высокой длительности и отсутствию возможности проведения централизованных испытаний в различных климатических зонах, на сегодняшний день климатическое исполнение определяется достаточно условно, – на основании результатов ускоренных испытаний в климатических камерах. При этом всеклиматическое исполнение определяется стойкостью материала в хлорид-содержащих средах, – при испытаниях в камере солевого тумана. Тем не менее, определенное лабораторными методами всеклиматическое исполнение не всегда позволяет гарантировать сохранение стойкости материала в климатических регионах всего земного шара.

Основным методом оценки коррозионного состояния конструкций изделий ЛА в процессе их эксплуатации является визуальный осмотр, в отдельных случаях сопровождающийся неразрушающим контролем. На основе результатов осмотра специалисты принимают решение о необходимости ремонта, замены детали, либо о продлении ресурса.

Вопрос предупреждения развития коррозионных поражений может быть решен еще на стадии проектирования изделия АТ путем детального анализа предполагаемых условий эксплуатации в зависимости от конструктивных особенностей изделия с вероятностной оценкой возможности развития коррозионных поражений [6].

Наличие Паспорта климатической квалификации материала, содержащего сведения о склонности материала к коррозии в тех или иных средах, в том числе в составе соединений и при приложении механических напряжений, служило бы обоснованием принятия решения о предупреждающих действиях по своевременному устранению возникающих в процессе эксплуатации повреждений, частоте профилактических осмотров, ремонтов, а также мерой допустимых повреждений.

Получение данных по коррозионной стойкости на образцах-свидетелях является более экономически эффективным, чем частое обследование коррозионного состояния целого самолета. Так проведенные за рубежом исследования стойкости тестовых образцов позволили увеличить интервал между внешними мойками при эксплуатации техники со средней коррозионной агрессивностью. Также перспективным методом мониторинга коррозионного состояния самолета, – что особенно актуально для исследования скрытых и труднодоступных полостей, – является применение датчиков коррозии, основанных на измерении электрических характеристик, температуры и влажности [7].

Отсутствие исчерпывающих сведений по климатической стойкости материала приводит к необходимости учета конструктором порой завышенной «надбавки на коррозию», приводящей к увеличению веса, – а значит, снижению экономической эффективности изделия.

В настоящей работе освещены проблемы стандартизации и принципиальных подходов к проведению климатической квалификации металлических материалов авиационной техники, результаты которых были бы направлены на назначение климатического исполнения изделия, рационального конструирования, обоснованию ресурса в зависимости от климатической зоны эксплуатации, увеличению межремонтных сроков.

В свете вышесказанного сформирован термин «*климатическая квалификация*» – комплексные климатические испытания материала и его соединений, в том числе с защитными покрытиями, направленные на получение исчерпывающих сведений о поведении материала в предполагаемых климатических условиях эксплуатации в течение заданного срока службы.

**1. Внешние воздействующие факторы, параметры районирования для машин и изделий**

Среди внешних воздействующих факторов (ВВФ), приведенных в ГОСТ 26883-86 [8], наибольшее влияние на деструкцию материалов оказывают: температура, влажность, солнечная радиация, осадки, пыль, песок, атмосферное давление, ветер, коррозионно-активные загрязнения атмосферы (хлориды, сульфаты и пр.), морской туман, обрастатели и микроорганизмы, а также механическое воздействие.

Основными стандартами, устанавливающими требования к определению районирования на территории СССР машин, приборов и других технических изделий по степени влияния факторов внешней среды, являются ГОСТ 15150, ГОСТ 16350, ГОСТ 9.039, ГОСТ 9.906, ГОСТ 25870, ГОСТ 24482, разработаны не позже 80-х годов прошлого столетия для территорий СССР, с распадом которого перестала функционировать сеть центров климатических станций и площадок.

В связи с имеющимися противоречиями методик оценки параметров внешней среды, установленных отечественными и зарубежными стандартами, в части оценки параметров ВВФ и степени их влияния на материалы можно определить следующие направления развития стандартизации климатических испытаний:

1. актуализация на территории России представительных и экстремальных пунктов по особенностям климатических условий и ВВФ;

2. разработка нормативной документации и актуализация действующих ГОСТ на определение степени воздействия ВВФ в соответствии зарубежными стандартами;

3. создание сети климатических станций для натурной экспозиции материалов и изделий с целью определения сохраняемости свойств материалов в изделиях и назначения климатического исполнения;

4. обеспечение мониторинга коррозионной агрессивности атмосферы представительных и экстремальных пунктов климатических регионов эксплуатации ВС на постоянной основе для учета при прогнозировании параметров коррозионной стойкости материалов в процессе эксплуатации.

## 2. Нормативная документация на методы коррозионных испытаний материалов

Требования по защите и стойкости к воздействию внешних факторов изделий авиационной техники отражены в Авиационных правилах АП 25, п. 603 и 609. Однако в настоящий момент отсутствуют нормативные документы, определяющие «достаточность» защиты и, собственно, устанавливающих критерии коррозионной стойкости материала, – меру, позволяющую позиционировать материал как «стойкий» или «нестойкий» к воздействию соответствующих климатических условий.

Требования к методам проведения коррозионных испытаний и оценке свойств регламентированы комплексом документов, входящих в Единую систему защиты от коррозии и старения [8].

Основным документом, устанавливающим требования к проведению натурных климатических испытаний металлических материалов, является ГОСТ 9.909-86 [9]. Стандарт устанавливает требования к проведению испытаний на атмосферную коррозию, на коррозию под напряжением, на контактную и щелевую коррозию в атмосфере, а также на проведение испытаний в морской воде. Стандартом установлена продолжительность

испытаний образцов металлов и сплавов – не менее 3х лет, образцов с покрытиями – не менее 2х лет.

Тем не менее, анализ результатов длительных климатических испытаний в Батумском филиале ВИАМ показывает, что снижение механических свойств материалов в результате воздействия факторов внешней среды происходит не менее чем через 10 лет экспозиции (Рисунок 1, [2]).

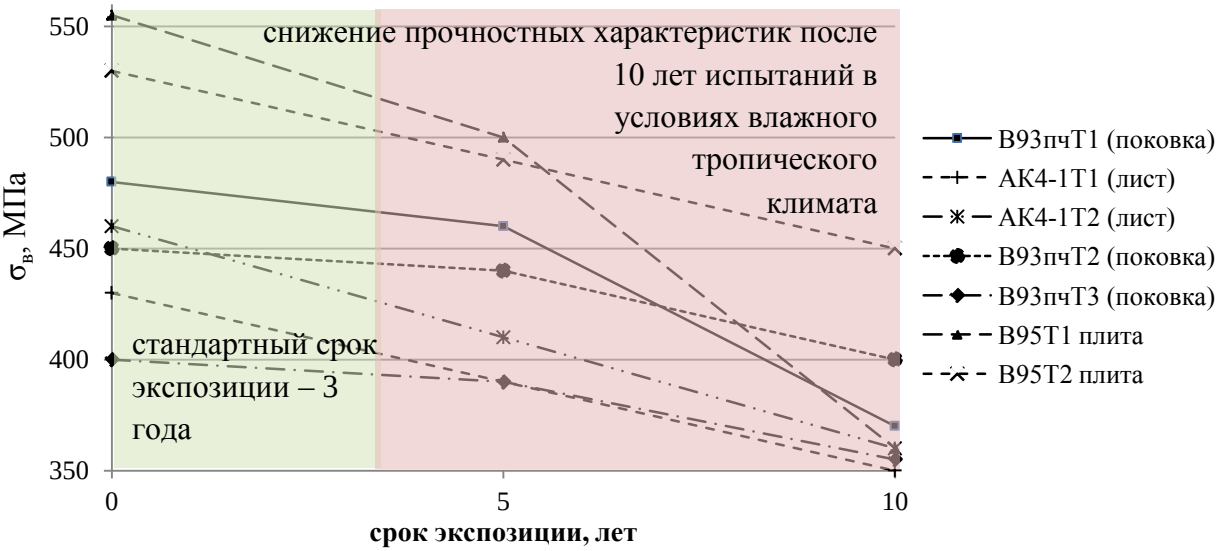



Рисунок 1 – Изменение прочностных характеристик алюминиевых сплавов после 10 лет натурных испытаний в Батуми

Для получения исчерпывающих сведений о поведении материала в условиях агрессивного воздействия внешних факторов во ФГУП «ВИАМ» разработана процедура по проведению натурных испытаний по проведению натурных климатических испытаний металлических, неметаллических материалов и защитных покрытий, устанавливающая необходимые сроки натурной экспозиции для 26 классов конструкционных и функциональных материалов, а также перечень необходимых для оценки характеристик. Так рекомендуемые сроки экспозиции для алюминиевых, магниевых и титановых сплавов, металлополимерных композиционных материалов, коррозионностойких сталей сплавов на никелевой и

кобальтовой основе при испытаниях на общую коррозию составляют от 6 мес.,1, 2, 3, 5, 10, 15 лет.

Однако при переходе от материала к конструкции мы сталкиваемся с такими опасными в коррозионном отношении аспектами, как коррозия контактных пар разнородных материалов [10] и крепежа (для алюминиевых сплавов наиболее частый вид – расслаивающая коррозия), в том числе под воздействием нагрузки [11-12], щелевая [13] и контактная коррозия. Для конструктивных элементов с защитными покрытиями также частым видом разрушения является распространение коррозии под покрытием при нарушении его целостности.

Проблема прогнозирования и назначения срока службы материалов в составе конструкций ВС является предметом исследования в отечественных и зарубежных самолетостроительных организациях и авиационных властей. Существующие подходы позволяют на начальном этапе оценить коррозионные потери на длительный период равномерно корродирующих металлических материалов [14-15] и склонных к локальной коррозии алюминиевых сплавов [16-18], сроки службы покрытий многослойных систем [19] и пр. При этом наиболее достоверные результаты показывают методы исследований, основанные на моделировании реальных климатических условий, при которых сохраняется механизм коррозионного разрушения [20], а также натурно-ускоренные испытания [21]. Блок работ [11, 22-23] посвящен вопросам исследования поведения материалов в составе полномасштабных конструкций в условиях одновременного воздействия климатических и механических факторов.

Приведенный выше анализ нормативно-технической документации позволяет сделать вывод о том, что между имеющимся базисом нормативных документов, устанавливающих требования к проведению испытаний элементарных образцов и оценки изменения их свойств по

результатам климатического воздействия, а также комплексом НД, устанавливающих требования к районированию территории СССР и исполнению для различных климатических районов, существует большой пробел, выражающийся в отсутствии требований к испытаниям материалов и их соединений, позволяющих обосновать климатическое исполнение изделий на соответствие требований ГОСТ 15150 .

**3. Подтверждение соответствия климатической стойкости материалов на всех этапах жизненного цикла**

На сегодняшний день конструктор при проектировании изделия АТ руководствуется преимущественно результатами ускоренных коррозионных испытаний, а результаты длительных натурных испытаний, наиболее достоверно описывающие поведение материала в условиях воздействия внешних факторов, не используются эксплуатантами изделий АТ. Тем не менее, эти данные представляют наибольший интерес, т.к. являются прямыми данными по оценке физико-механических, металлографических, фрактографических и пр. исследований, которые просто невозможно получить с конструкции в процессе эксплуатации.

Испытания на подтверждение соответствия стойкости материала к воздействию внешних факторов должны проводиться в обязательном порядке для всех конструкционных материалов с использованием:

- типовых образцов (в случае применения материала с защитным покрытием в составе конструкции – проведение испытаний типовых образцов в том числе с нанесенным покрытием) с оценкой изменения служебных характеристик;

- образцов в составе КПО, в том числе с наложением механических нагрузок;

- элементов конструкции с оценкой стойкости контактных пар разнородных материалов, щелевой коррозии, крепежных элементов, в том числе при воздействии нагрузок эксплуатационного уровня.

Ввиду высокой длительности натурных климатических испытаний для своевременной квалификационной оценки материала по стойкости к воздействию внешних факторов с целью обоснования расчетных значений конструкции и своевременной постановки материала в изделие, целесообразно деление программы комплексных климатических испытаний на этапы (Рисунок 2):

Этап 1: проведение лабораторных и натурно-ускоренных/циклических климатических испытаний, направленных на получение в течение 1-2 лет сведений о стойкости материалов, их соединений и защитных покрытий при принудительной интенсификации процессов коррозии и старения. Начало проведения натурных испытаний, получение результатов после 1-2 лет экспозиции. Результаты выполнения 1 этапа являются первоосновой для принятия решения по постановке материала в изделие и применяются в расчетах при проектировании. На основании полученных первичных результатов климатической стойкости разрабатывают прогнозные модели деградации служебных характеристик материала на длительные периоды эксплуатации.

Этап 2 (3-5 лет) и этап 3 (7-15 лет): проведение натурных климатических испытаний материалов, их соединений и защитных покрытий в различных климатических зонах с учетом предполагаемых условий эксплуатации и срока службы в составе изделия, направленные на получение сведений по климатической стойкости материалов за длительный период. На основании полученных сведений проводится корректировка прогнозных моделей деградации свойств. Полученные результаты используют для обоснования межремонтных сроков, принятия решений о ремонте или замене детали, а также при обосновании продления ресурса изделия.

Рисунок 2 – Использование результатов исследования климатической стойкости материала от постановки в изделие до ремонта и замены детали

Следует отметить, что для повышения коррозионной стойкости и защитной способности материалов одним из ключевых является вопрос обратной связи от эксплуатантов изделий АТ к разработчику материала, которая наиболее эффективно могла бы быть реализована путем создания единой информационно-аналитической системы [4, 23-24]. Накопление сведений о поведении материалов в составе реальных изделий в условиях эксплуатации позволит:

- разработать эксплуатационные регламенты материалов в зависимости от условий их работы в составе изделия (климатическое воздействие различной степени агрессивности при соответствующей наработке часов полета);

- разработать модели прогнозирования поведения материалов в зависимости от условий их эксплуатации;

- создать базы данных по климатической стойкости материалов;

- определить квоты безопасной повреждаемости материалов;

- разработать модели транслирования данных с элементарных образцов на полномасштабные полуфабрикаты, используемые для изготовления изделий и др.

**Выводы**

На основании вышеизложенного сформированы основные направления развития климатических испытаний для обеспечения надежной эксплуатации изделий АТ:

1. Важным этапом разработки, паспортизации и постановки материала в изделие является проведение комплексных климатических испытаний, учета при расчете конструкции реальных данных по стойкости материала в условиях воздействия внешних факторов при верификации прогнозных значений, полученных на начальных этапах комплексных климатических испытаний.

2. Эксплуатация изделий АТ должна проводиться при мониторинге коррозионного состояния примененных материалов с учетом прогнозируемого изменения коррозионных потерь материала, при расчете которых должны учитываться актуальные данные по коррозионной агрессивности атмосферы представительных и экстремальных пунктов климатических регионов эксплуатации ВС.

3. Необходима разработка нормативной документации и актуализация действующих ГОСТ на определение степени воздействия ВВФ в соответствии с зарубежными стандартами и опытом подконтрольной эксплуатации, а также комплекса стандартов на порядок проведения испытаний с целью подтверждения соответствия климатической стойкости материалов для изделий авиационного и специального назначения на всех этапах жизненного цикла.

4. Разработка прогнозных моделей сохраняемости свойств материалов должна проводиться в зависимости в ожидаемых условий

эксплуатации, с учетом специфики их применения в составе реальной конструкции.

5. Подконтрольная эксплуатация изделий АТ должна проводиться с участием материаловедческих институтов в качестве экспертов для анализа состояния материалов и получения обратной связи коррозионного поведения материала в составе реальной конструкции в зависимости от климатических зон эксплуатации.

6. Результаты анализа поведения материалов в условиях эксплуатации в составе конструкции, а также результатов комплексной оценки их климатической стойкости в виде образцов-свидетелей должны интегрироваться в единую информационно-аналитическую систему, доступную как разработчику материала, так и эксплуатанту изделия АТ.

**Список литературы**

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

2. Луценко А.Н., Курс М.Г., Лаптев А.Б. Обоснование сроков натурных климатических испытаний металлических материалов в атмосфере черноморского побережья. Аналитический обзор // Вопросы материаловедения. 2016. № 3(87). С. 126–137.

3. Лаптев А.Б., Луценко А.Н., Скрипачев С.Ю. Стандартизация климатической квалификации изделий//Стандарты и качество. 2016. № 11. С. 82-85.

4. Гаврилов И.В., Бакшаев С.И. Климатические испытания изделий на стадии жизненного цикла эксплуатация // В сб.: Коррозия, старение и биостойкость материалов в морском климате Сборник докладов II-й международной научно-технической конференции, посвященной 115-летию

со дня рождения профессора, д.т.н. Г.В. Акимова. ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ. 2016. С. 5.

5. Прокопенко А.Н., Бакшаев С.И. От оценки климатической стойкости материалов к климатическому исполнению изделий авиационной техники военного назначения // В сб.: Коррозия, старение и биостойкость материалов в морском климате Материалы III Международной научно-технической конференции. 2018. С. 135-151.

6. Лапаев А.В., Митрофанов О.В. Применение MSG-3 для зонного анализа конструкции пассажирского самолета по условию коррозионного поражения на стадии проектирования // Научный вестник Московского государственного технического университета гражданской авиации. 2009. № 141. С. 93-98.

7. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М., Шелемба И.С. Волоконно-оптические датчики для мониторинга коррозионных процессов в узлах авиационной техники (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 3 (48). С. 26-34. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-3-26-34.

8. ГОСТ 9.101-2002 Единая система защиты от коррозии и старения. Основные положения

9. ГОСТ 9.909-86. ЕСЗКС. Металлы, сплавы, покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы испытаний на климатических испытательных станциях

10. Каримова С.А., Павловская Т.Г., Чесноков Д.В., Семенова Л.В. Коррозионная активность углепластиков и защита металлических силовых конструкций в контакте с углепластиком // Российский химический журнал. 2010. Т. 54. № 1. С. 110-116.

11. Гладких А.В. Опыт проведения климатических испытаний элементов конструкций при приложении механических напряжений эксплуатационного уровня на силовом полу ГЦКИ ВИАМ Им. Г.В. Акимова// В сб.: Климат-2019: Современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на

материалы и сложные технические системы материалы IV Всероссийской научно-технической конференции. 2019. С. 28-44.

12. Синявский В.С., Калинин В.Д. Коррозионная стойкость напряженных строительных конструкций из алюминиевых сплавов//Защита металлов. 2007. Т. 43. № 6. С. 631-642.

13. Варченко Е.А., Курс М.Г. Щелевая коррозия алюминиевых сплавов и нержавеющих сталей в морской воде // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн.,№ 7. С.11. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения: 17.07.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-7-96-105

14. ГОСТ 9.040-74 ЕСЗКС. Металлы и сплавы. Расчетно-экспериментальный метод ускоренного определения коррозионных потерь в атмосферных условиях.

15. Михайлов А.А., Панченко Ю.М., Игонин Т.Н., Сулоева М.Н., Ковтанюк В.В., Маркина Л. Атмосферная коррозия углеродистой стали: моделирование и картографирование территории Российской Федерации/ / Коррозия: материалы, защита. 2010. № 11. С. 1-10.

16. Курс М.Г., Антипов В.В., Луценко А.Н., Кутырев А.Е. Интегральный коэффициент коррозионного разрушения деформируемых алюминиевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2016. № 3. С. 24-32. DOI: 10.18577/2071-9140-2016-0-3-24-32

17. Чесноков Д.В., Антипов В.В., Кулюшина Н.В. Метод ускоренных лабораторных испытаний алюминиевых сплавов с целью прогнозирования их коррозионной стойкости в условиях морской атмосферы // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2016. № 5 (41). С. 10. DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-5-10-10

18. Зубарев А.П., Лапаев А.В., Лапаев В.П .Использование обобщённого параметра коррозионного поражения для оценки долговечности элементов конструкций с коррозионными поражениями // Научный вестник

Московского государственного технического университета гражданской авиации. 2007. № 119. С. 30-32.

19. Виноградова С.С., Кайдриков Р.А., Журавлев Б.Л. Теоретические основы прогнозирования коррозионной стойкости многослойных систем покрытий // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 11. С. 167-172.

20. Кутырев А.Е., Фомина М.А., Чесноков Д.В. Разработка метода циклических коррозионных испытаний, имитирующих натурную экспозицию алюминиевых сплавов в условиях приморской атмосферы. Ч. 1. Основные принципы // Коррозия: материалы, защита. 2019. № 10. С. 35-42.

21. Курс М.Г., Николаев Е.В., Абрамов Д.В. Натурно-ускоренные испытания металлических и неметаллических материалов: ключевые факторы и специализированные стенды // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 1. С. 66-73. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-66-73

22. Луценко А.Н., Славин А.В., Ерасов В.С., Хвацкий К.К. Прочностные испытания и исследования авиационных материалов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 527-546. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-527-546

23. Лапаев А.В. Анализ современных подходов к оценке прочностных характеристик элементов конструкций воздушных судов с эксплуатационными коррозионными поражениями//Научный вестник Московского государственного технического университета гражданской авиации. 2006. № 103. С. 190-193.

24. Каблов Е.Н., Поджиботов Н.Ю., Луценко А.Н. О необходимости создания единого информационно-аналитического центра авиационных материалов РФ // Проблемы машиностроения и автоматизации. 2019. № 3. С.28-32.

УДК 678.744.3

# Атмосферостойкость авиационных органических стекол

Мекалина И.В., к.т.н.; Сентюрин Е.Г., к.т.н.; Орлова И.В.; Кричевский Д.Д.

glass627@viam.ru

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

***Аннотация:***

*В работе исследовано влияние атмосферных факторов на свойства полиметилметакрилатных, сополимерных органических стекол и поликарбоната после старения в различных климатических зонах. Проведена оценка физико-механических, оптических характеристик, «серебростойкости», температуры размягчения органических стекол после старении в условиях ГЦКИ, Аризона (США), Флорида (США). Рассмотрены основные особенности климатического старения оргстекол частично сшитой структуры: полиметилметакрилатных СО-120С и сополимерных ВОС-1, ВОС-2 в ориентированном и неориентированном состояниях, а также поликарбоната марки ВТП-8/ПК-ЭА-7,0. Проведен сравнительный анализ полученных данных с серийно применяемыми оргстеклами СО-120А, АО-120 и Э-2.*

***Ключевые слова:***

*органические стекла, полиметилметакрилат, сополимер, поликарбонат, «серебростойкость», климатическое старение, атмосферостойкость, механические характеристики, коэффициент пропускания, эксплуатация, остекление*

**Введение**

В условиях эксплуатации детали остекления изделий авиационной техники наряду с воздействием эксплуатационных нагрузок подвергаются воздействию атмосферных факторов - солнечной радиации, влаги, озона, тепла, кислорода воздуха и т.д. Поэтому при оценке эксплуатационной надежности материалов остекления на основе органических стекол большое внимание уделяется их атмосферостойкости [1-2]. Стабильность свойств во времени при воздействии атмосферных факторов – одно из основных требований, предъявляемым к органически стеклам для остекления самолетов.

На протяжении многих лет применения органических стекол в деталях остекления отечественных самолетов систематизированы данные по исследованию атмосферостойкости в различных климатических зонах (средняя полоса, тропики, субтропики, север) серийных органических стекол линейного строения марок СО-120, АО-120, Э-2, эксплуатирующихся в деталях остекления самолетов [2-4]. Опыт проведения длительных испытаний оргстекол в различных климатических зонах, результаты длительной эксплуатации оргстекол линейного строения на самолетах показали, что для изделий авиации атмосферостойкость органических стекол является одной из важнейших характеристик для прогнозирования ресурса их эксплуатации. Для оценки ресурсных характеристик вновь разработанных модифицированных оргстекол частично сшитой структуры СО-120С и сополимерных оргстекол ВОС-1 и ВОС-2 в неориентированном и ориентированном состоянии требуется получение аналогичных данных по их климатической стойкости в различных климатических зонах: с умеренным теплым климатом приморской зоны ГЦКИ, пустынного (Аризона) и субтропического (Флорида) климата США.

Требования высокой атмосферостойкости авиационных органических стекол предъявляются и зарубежными производителями авиационной

техники. Квалификационные испытания оргстекол по стандартам США требуют проверки стабильности свойств стекол после открытой экспозиции в Южной Флориде в течение 6ти месяцев, по стандарту Великобретании необходима проверка состояния оргстекол после экспозиции во влажном жарком климате Квинселенда Австралии в течение 6ти месяцев.

В 1967 году во ФГУП «ВИАМ» совместно с ЦАГИ было разработано «Директивное указание о порядке проектирования, изготовления, испытания и эксплуатации фонарей с остеклением из органических стёкол». Документ до сегодняшних дней во многом не потерял актуальности. Изложенный в директивном указании порядок гарантировал длительность эксплуатации деталей остекления из неориентированных стекол в течение 5 и более лет, деталей из ориентированного стекла в течение 10 и более лет [5-7].

Разработанная отечественная система создания авиационных органических стекол и деталей остекления на их основе основывается на рекомендациях паспортов ВИАМ на конкретные марки органических стекол, на стадии их опытного освоения. Для серийного производства руководящими документами являются ГОСТ, технологический регламент на изготовление, технические условия, технологические рекомендации и производственные инструкции на технологию переработки, эксплуатации и ремонта [8-10].

Паспорта ВИАМ на конкретные марки органических стёкол являются главными документами, которые определяют условия их применения и на первой стадии ориентировочные сроки эксплуатации. Выбор материалов остекления для конкретных изделий авиационной техники осуществляется в материальных спецификациях, согласованных с ВИАМ.

Особенностью отечественного производства деталей остекления авиационной техники является то, что в большинстве они изготавливаются непосредственно в цехах авиационных заводов одновременно с изготовлением самолётов и вертолётов.

Оценка зарубежных органических стекол основывается на системе стандартов по типам материалов, независимо от конкретных марок и особенностях их составов. Применяемые акрилатные стёкла США должны отвечать требованиям стандартов - спецификаций MIL.

За рубежом детали остекления изготавливают на специализированных предприятиях, отдельно от основных авиационных изделий. Однако в стандартах на исходные акриловые материалы содержатся требования по характеристикам для обеспечения эксплуатационной надёжности деталей остекления: длительное водопоглощение, искусственное и естественное старение, коэффициент роста трещин, «серебростойкость» под нагрузкой при действии химических реагентов, которые реально могут действовать на поверхность оргстекол в эксплуатации (изопропиловый спирт, смесь толуола и изобутилацетата).

В работе исследовано влияние атмосферных факторов на свойства полиметилметакрилатных, сополимерных органических стекол и поликарбоната после старения в различных климатических зонах. Проведена оценка физико-механических и оптических характеристик органических стекол после старении в условиях МЦКИ, ГЦКИ, Аризона (США), Флорида (США).

**Материалы и методы**

Объектами исследования в работе являлись оргстекла частично сшитой структуры: полиметилметакрилатные СО-120С, АО-120С и теплостойкие сополимерные ВОС-1, ВОС-2, ВОС-2АО в неориентированном и ориентированном состоянии, оптически прозрачный поликарбонат марки ВТП-8/ПК-ЭА-7,0 в сравнении с серийными полиметилметакрилатными оргстеклами СО-120А и АО-120.

Старение органических стекол проводилось по СТП 1-595-20-376-2005, ГОСТ 9.708-83, ГОСТ 9.906-83 на открытых атмосферных стендах. Стойкость к климатическому старению оргстекол оценивалась по изменению

характеристик: удельная ударная вязкость по ГОСТ 4647-80, сребростойкость по ПИ 1.2А515-98, температура размягчения по ГОСТ 15088-2014, коэффициент светопропускания по ГОСТ Р 8.829-2013, коэффициент желтизны коэффициент желтизны стекол определялся по формуле (ТУ 2216-474-000208947-2006, изм. №2):

$$K_{ж} = \frac{\tau_{680} - \tau_{420}}{\tau_{560} \cdot 100\%}$$

где $\tau_{420}$, $\tau_{560}$, $\tau_{680}$ – коэффициенты пропускания при длинах волн 420, 560 , 680 нм.

**Результаты**

В работе проведены исследования новых оргстекол частично сшитой структуры полиметилметакрилатных СО-120С, АО-120С, сополимерных ВОС-1, ВОС-2 и ВОС-2АО и серийных оргстекол линейной структуры СО-120А и АО-120 при ускоренных испытаниях в искусственных условиях и при натурных испытаниях в условиях умеренного теплого климата.

Проведены исследования влияния эксплуатационных факторов в искусственных условиях (водопоглощение в течение 10 суток, УФ-облучение в течение 50 ч, тепловое старение (+60, +100$^{o}$С) в течение 500 ч, тропическое старение в течение 1 месяца) и в условиях умеренного теплого климата в течение 3, 6 и 12 месяцев на «сребростойкость», ударную вязкость, светопропускание, коэффициент желтизны, температуру размягчения оргстекол линейной и частично сшитой структуры.

Температура размягчения при искусственном старении для оргстекол АО-120А и ВОС-1 не изменяется, снижение наблюдается после тропического старения у оргстекол СО-120А и СО-120С на 1-2 С, у ВОС-2 и ВОС-2АО на 2-3,5 С. После атмосферного старения в ГЦКИ в течение 12 месяцев: у линейных оргстекол СО-120А и АО-120 на 1-2 С, полиметилметакрилатных частично сшитой структуры СО-120С и АО-120С

снижается на 3-4 С, у сополимерных оргстекол ВОС-2, ВОС-2АО, ВОС-1 на 6-10 С.

УФ старение в течение 50 часов в значительной степени оказывает влияние на наиболее чувствительную к поверхностным повреждениям прочностную характеристику - ударную вязкость для всех исследованных оргстекол: у полиметилметакрилатных оргстекол СО-120А и АО-120 ударная вязкость снижается на 23-26%, у полиметилматакрилатных частично сшитой структуры - на 37-43%, у сополимерных частично сшитых ВОС-1, ВОС-2 – на 50%, а у ориентированного оргстекла ВОС-2АО сохраняется на исходном уровне. Влияние атмосферное старения имеет другую зависимость. После 12 месяцев атмосферного старения ударная вязкость сохраняется на исходном уровне для оргстекол СО-120А, АО-120, СО-120С, АО-120С, для сополимерных оргстекол ВОС-2 и ВОС-2АО снижается на 60-70% с облученной внешней стороны, а с необлученной стороны значение ударной вязкости равно показателям образцов в исходном состоянии. Такое поведение является закономерным для сополимерных оргстекол такого химического состава. Дополнительная технологическая термообработка при 120оС в течение 6 ч. приводит к повышению показателя ударной вязкости на 40%.

Оптические характеристики – светопропускание изменяется незначительно при всех видах старения; изменение коэффициента желтизны происходит у сополимерных теплостойких стекол частично сшитой структуры ВОС-2 и ВОС-2АО от 6 до 8% после УФ в течение 50 ч и атмосферного в течение 12 месяцев старения, что не превышает паспортных значений.

Влагосодержание моделей остекления из всех марок стекол после всех видов старения находится в диапазоне от 0,06 до 0,49%, что не превышает показателей коэффициентов водопоглощения при стандартных испытаниях этих марок оргстекол. Только после непрерывной выдержки в тропической

камере в течение 500 часов при относительной влажности 98% влагосодержание всех оргстекол повышается до уровня коэффициентов влагопоглощения.

Проведено исследование стойкости к поверхностному растрескиванию - «серебростойкости» образцов исследованных оргстекол после воздействия влаги, теплового и тропического старения, УФ-облучения, атмосферного старения в течение 3, 6 и 12 месяцев. Результаты исследования «серебростойкости» образцов показали, что трещин «сереба» на поверхности оргстекол не появилось после воздействия искусственных и естественных атмосферных факторов.

Результаты исследования свойств полиметилметакрилатных оргстекол линейной, частично сшитой структуры и сополимерных оргстекол после старения в условиях с умеренным теплым климатом приморской зоны ГЦКИ, пустынного (Аризона) и субтропического (Флорида) климата США представлены в таблицах №1 -№5.

Таблица 1. Сохраняемость свойств органического стекла СО-120А после экспозиции

| Зона экспозиции | Продолжительность экспозиции, год | Наименование характеристики, НД | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Удельная ударная вязкость, $a_n$, кДж/м$^2$ | | Серебростойкость, мин | Температура размягчения, С | Коэффициент светопропускания, % | Коэффициент желтизны, % |
| | | облученная сторона | необлученная сторона | | | | |
| Исходное значение* | - | 21,0/19,0-21,9 | | не менее 3 | 119,0 | 92,0 | 3,1 |
| ГЦКИ | 1 | 20,5/20,0-21,6 | 21,0/20,0-22,3 | не менее 3 | 119,0 | 91,6 | 5,9 |
| Аризона (США) | 1 | 18,0/17,5-18,6 | 21,0/20,2-22,2 | не менее 3 | 119,0 | 91,2 | 6,0 |
| | 3 | 21,9/19,9-24,3 | 23,3/20,9-26,1 | не менее 3 | 119, | 90,1 | 9,7 |
| Флорида (США) | 1 | 19,9/19,4-20,3 | 20,8/20,5-20,9 | не менее 3 | 119,0 | 90,7 | 7,0 |
| | 3 | 20,8/20,5-21,1 | 20,5/19,8-21,5 | не менее 3 | 119,0 | 89,4 | 10,8 |
| Куба морская станция | 1 | 19,0 | 20,5 | не менее 3 | 119,0 | 90,6 | - |
| г. Батуми | 1 | 18,0 | 18,0 | не менее 3 | 119,0 | 90,4 | |

Таблица 2. Сохраняемость свойств органического стекла АО-120 после экспозиции

| Зона экспозиции | Продолжительность экспозиции, год | Наименование характеристики, НД | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Удельная ударная вязкость, $a_n$, кДж/м$^2$ | | Серебростойкость, мин | Температура размягчения, С | Коэффициент светопропускания, % | Коэффициент желтизны, % |
| | | облученная сторона | необлученная сторона | | | | |
| Исходное значение* | - | 42,5/39,5-44,5 | | не менее 3 | 118,0 | 90,5 | 2,2 |
| ГЦКИ | 1 | 44,2/38,7-49,3 | 44,8/39,0-44,6 | не менее 3 | 118,0 | 90,5 | 2,1 |
| Аризона (США) | 1 | 47,1/42,8-49,3 | 47,1/42,8-49,3 | не менее 3 | 118,0 | 91,3 | 2,0 |
| | 3 | 37,3/31,7-40,2 | 38,3/30,3-41,5 | не менее 3 | 118,0 | 90,4 | 3,5 |
| Флорида (США) | 1 | 33,9/33,8-34,0 | 33,9/33,8-34,0 | не менее 3 | 118,0 | 91,0 | 2,0 |
| | 3 | 38,7/31,7-41,9 | 40,2/35,9-42,4 | не менее 3 | 118,0 | 85,9 | 6,9 |
| Куба морская станция | 1 | 42,5 | 42,5 | не менее 3 | 118,0 | 91,2 | - |
| г. Батуми | 1 | 41,0 | 40,0 | не менее 3 | 118,0 | 91,0 | - |

Таблица 3. Сохраняемость свойств органического стекла АО-120С после экспозиции

| Зона экспозиции | Продолжительность экспозиции, год | Наименование характеристики, НД | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Удельная ударная вязкость, $a_n$, кДж/м$^2$ | | Серебростойкость, мин | Температура размягчения, С | Коэффициент светопропускания, % | Коэффициент желтизны, % |
| | | облученная сторона | необлученная сторона | | | | |
| Исходное значение* | - | 38,7/26,3-42,1 | | не менее 20 | 122,0 | 90,0 | 2,1 |
| ГЦКИ | 1 | 44,0/43,6-45,0 | 44,0/43,0-45,6 | не менее 20 | 122,0 | 89,8 | 2,2 |
| Аризона (США) | 1 | 43,8/39,9-49,4 | 41,2/39,7-43,7 | не менее 20 | 122,0 | 90,4 | 2,0 |
| | 3 | 47,6/42,6-53,4 | 51,6/49,5-53,4 | не менее 20 | 122,0 | 89,9 | 3,3 |
| Флорида (США) | 1 | 44,8/42,8-45,9 | 41,8/35,9-45,8 | не менее 20 | 122,0 | 90,4 | 2,0 |
| | 3 | 35,5/30,7-40,4 | 36,3/32,7-37,3 | не менее 20 | 121,0 | 88,8 | 5,8 |

Таблица 4. Сохраняемость свойств органического стекла ВОС-1 после экспозиции

| Зона экспозиции | Продолжительность экспозиции, год | Наименование характеристики, НД | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Удельная ударная вязкость, $a_n$, кДж/м$^2$ | | Серебростойкость, мин | Температура размягчения, С | Коэффициент светопропускания, % | Коэффициент желтизны, % |
| | | облученная сторона | после термообработки 160оС - 1 час | | | | |
| Исходное значение* | - | 25,0/22,5-26,0 | | не менее 20 | 130,0 | 91,0 | 4,5 |
| ГЦКИ | 1 | 15,3/14,1-16,1 | 23,5/23,3-24,3 | не менее 20 | 127,0 | 88,9 | 9,0 |
| Аризона (США) | 1 | 5,6/5,0-6,5 | 18,8/17,3-20,0 | не менее 20 | 125,0 | 87,3 | 8,9 |
| | 3 | 4,7/4,0-5,5 | 16,0/15,3-18,0 | не менее 20 | 123,0 | 86,3 | 10,0 |
| Флорида (США) | 1 | 5,4/5,0-6,0 | 18,0/17,0-19,9 | не менее 20 | 122,0 | 86,9 | 9,0 |
| | 3 | 4,0/3,0-6,0 | 14,8/13,6-17,0 | не менее 20 | 120,0 | 86,0 | 20,0 |

Таблица 5. Сохраняемость свойств органического стекла ВОС-2АО после экспозиции

| Зона экспозиции | Продолжительность экспозиции, год | Наименование характеристики, НД | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Удельная ударная вязкость, $a_n$, кДж/м$^2$ | | Серебростойкость, мин | Температура размягчения, С | Коэффициент светопропускания, % | Коэффициент желтизны, % |
| | | облученная сторона | После снятия поверхностного слоя | | | | |
| Исходное значение* | - | 25,0/23,0-26,7 | | не менее 20 | 147,0 | 90,4 | 7,8 |
| ГЦКИ | 1 | 5,1/3,13-6,20 | 32/28,1-34,8 | не менее 20 | 142,5 | 86,0 | 19,8 |
| Аризона (США) | 1 | 3,3/3,0-3,4 | 38,5/37,0-39,0 | 2 секунды | 142 | 87,1 | 25,0 |
| | 3 | 3,8/3,0-5,3 | 35,1/26,8-39,0 | в трещинах «серебра» после экспозиции | после снятия поверхностного слоя 141 | 86,1 | 30,0 |
| Флорида (США) | 1 | 2,6/2,5-2,7 | 38,5/37,0-39,0 | в трещинах «серебра» после экспозиции | после снятия поверхностного слоя 141 | 86,7 | 26,0 |
| | 3 | 3,6/3,1-3,9 | 34,1/27,8-42,9 | в трещинах «серебра» после экспозиции | после снятия поверхностного слоя 140 | 86,0 | 35,0 |

Анализ полученных данных по естественному атмосферному старению полиметилметакрилатных оргстекол линейной структуры СО-120А и АО-120, частично сшитой структуры АО-120С показал, что свойства исследованных оргстекол сохраняются практически на исходном уровне не зависимо от климатической зоны старения материала.

Установлено, что климатическое старение сополимерных оргстекол ВОС-1 и ВОС-2АО проходит одинаково. Ударная вязкость оргстекол снижается с 25 кДж/м2 до 5 кДж/м2, после термообработки выше температуры размягчения оргстекла ВОС-1 при температуре 160 оС показатель ударной вязкости восстанавливается до значения 15-18,5 кДж/м2, следовательно, степень необратимых деструктивных процессов в оргстеклах после атмосферного старения не критична, потеря прочности зависит только от фотохимической деструкции поверхности оргстекла под действием солнечной радиации, так же, что удаление деструктивного поверхностного слоя оргстекла ВОС-2АО восстанавливает механические свойства практически до исходных значений. Аналогичное снижение происходит для показателя «серебростойкости» и температуры размягчения. Коэффициент светопропускания изменяется в пределах 5%. Коэффициент желтизны увеличивается в 4 раза.

Проведенные исследования показали, что атмосферостойкость органических стекол зависит от их химической природы, закономерности влияния условий климатических станций практически не прослеживается. Полиметилметакрилатные стекла, как линейной структуры, так и сшитой при климатическом старении во всех исследованных зонах сохраняют свои свойства практически на исходном уровне. У сополимерных оргстекол независимо от климатической зоны старения происходит фотохимическая деструкция поверхностного слоя, удаление этого поверхностного слоя восстанавливает механические свойства до исходных значений. Физико-химические процессы, протекающие в материале при старении, вызывают

необратимые изменения в облучаемой поверхности и практически отсутствуют в необлучаемой поверхности и объеме образцов. Под воздействием внешней среды образуется тонкий деструктивный поверхностный слой, являющийся главной причиной ухудшения комплекса прочностных показателей вследствие изменения характера разрушения от вязкого в хрупкому. Удаление дефектного слоя, восстанавливает оптические и механические свойства стекла практически до исходного уровня.

Проведены сравнительные исследования оптических и механических характеристик после ускоренных (УФ-облучение, камера светопогоды) и натурных климатических воздействий разработанного атмосферостойкого оптически прозрачного поликарбоната марки ВТП-8/ПК-ЭА-7,0 и оргстекла АО-120. Оргстекло марки АО-120, является основным материалом для всех отечественных самолетов и вертолетов на протяжении 50 лет, срок эксплуатации оргстекла более 10 лет. Данные представлены в таблице №6.

Таблица 6. Сравнительные показатели свойств атмосферостойкого оптически прозрачного поликарбоната марки ВТП-8/ПК-ЭА-7,0 и оргстекла АО-120 после климатических воздействий

| Вид воздействия | Атмосферостойкий оптически прозрачный поликарбонат | | | Оргстекло АО-120 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Коэффициент светопропускания, % | Прочность при растяжении, МПа | Относительное удлинение при разрыве, % | Коэффициент светопропускания, % | Прочность при растяжении, МПа | Относительное удлинение при разрыве, % |
| Исходное | 88,0 | 67, 0 | 89,0 | 91,0 | 80,0 | 12,0 |
| УФО – 50 ч. | 84,5 | 71,0 | 94,0 | 86,7 | 56,0 | 8,4 |
| Камера светопогоды Suntes - 1000 ч. | 85,0 | 66,0 | 82,0 | 90,0 | 67,0 | 9,0 |
| ГЦКИ – 12 мес. | 82,2 | 69,0 | 93,0 | 88,5 | 79,0 | 11,0 |
| МЦКИ – 12 мес. | 85,4 | 68,0 | 90,0 | 88,6 | 78,0 | 11,0 |

В результате проведенных исследований установлено, что коэффициент светопропускания, прочность и относительное удлинение у разработанного поликарбоната остаются на исходном уровне - коэффициент сохранения свойств 0,93-1,06, у оргстекла АО-120 происходит снижение прочности и относительного удлинения на 15-30% после воздействия искусственных климатических факторов, после естественного старения характеристики сохраняются на исходном уровне - коэффициент сохранения 0,92-0,98.

**Обсуждения и заключение**

На основании анализа полученных данных по естественному атмосферному старению в условиях умеренного теплого климата приморской зоны ГЦКИ, пустынного (Аризона) и субтропического (Флорида) климата США полиметилметакрилатных оргстекол линейной структуры марок СО-120, АО-120, частично сшитой структуры марки СО-120С и теплостойких сополимерных оргстекол частично сшитой структуры ВОС-1 и ВОС-2 можно сделать выводы:

- полиметилметакрилатные оргстекла линейной структуры СО-120 и АО-120 и частично сшитой структуры АО-120С имеют высокую атмосферостойкость, по сравнению с сополимерными оргстеклами ВОС-1 и ВОС-2АО. Полиметилметакрилатные оргстекла СО-120, АО-120 и СО-120С в ориентированном и неориентированном состоянии обладают высокой атмосферостойкость при старении в условиях ГЦКИ, Аризона (США), Флорида (США), а серийные оргстекла СО-120 и АО-120 также при ранее проведенном старении в г. Батуми, и Республики Куба. Высокая атмосферостойкость оргстекол обеспечивает эксплуатационную живучесть деталей остекления самолетов на основе оргстекол СО-120А и АО-120 в течение 5-10 лет и более.

- ориентированное оргстекло АО-120 имеет преимущество по атмосферостойкости в сравнении с неориентированными оргстеклами, что

подтверждается также ранее проведенными испытаниями ориентированных оргстекол в естественных и искусственных условиях и эксплуатационной живучестью деталей остекления на их основе в течение 10 и более лет при применении на самолетах.

- при атмосферном старение сополимерных оргстекол ВОС-1, ВОС-2АО происходит снижение ударной прочности и повышение коэффициента желтизны только с облученной стороны, высокотемпературный отжиг, удаление поверхностного слоя приводит к повышению данных характеристик, т.к. потеря прочности и пожелтение зависит только от фотохимической деструкции поверхностного слоя оргстекла под действием солнечной радиации. Аналогичное старение сополимерных оргстекол происходит в условиях ГЦКИ, Аризона (США), Флорида (США).

- характер снижения физико-механических и оптических свойств теплостойких сополимерных оргстекол ВОС-1 и ВОС-2 аналогичен поведению ранее разработанных теплостойких оргстекол (2-55, Т2-55, Э-2) [11]. При эксплуатации деталей остекления на основе оргстекол ВОС-1 и ВОС-2 предусмотрено зачехление и профилактические работы по ремонту в межполетный период.

- при применении теплостойких сополимерных оргстекол ВОС-1, ВОС-2 необходимо учитывать склонность их к пожелтению, фотодеструкции поверхностного слоя и устанавливать ресурс в соответствии с условиями применения конкретного изделия, предусматривающими зачехление деталей остекления в межполетный период для исключения воздействия солнечной радиации.

- в настоящее время оргстекло ВОС-2 в ориентированном состоянии (ВОС-2АО) внедрено и эксплуатируется в фарах подсвета крыла на изделии ИЛ-96-300 в течение 3 лет без замечаний.

Проведенные сравнительные исследования оптических и механических характеристик после ускоренных и натурных климатических воздействий

разработанного оптически прозрачного поликарбоната марки ВТП-8/ПК-ЭА-7,0 и оргстекла АО-120 показали, что поликарбонат обладает высокой атмосферостойкостью в части сохранения механических и оптических свойств, для повышения абразивостойкости поликарбоната необходимо применять защитные покрытия.

**Список литературы**

1. Гудимов М.М., Сентюрин Е.Г., Тригуб Т.С. Серебростойкость остекления самолетов из органического стекла в процессе его производства и эксплуатации // Авиационная промышленность. 1995. - №9-10. - С. 55-60.

2. Сентюрин Е.Г., Куклина Л.С., Тригуб Т.С., Пашкова Т.В. Влияние атмосферостойкости на эксплуатационную надежность оргстекол // Авиационная промышленность. 1984. - №5. - С. 56-58.

3. Гудимов М.М. Трещины серебра на органическом стекле. – М.: ЦИПКК АП, 1997. – 260 с.

4. Гудимов М.М., Перов Б.В. Органическое стекло – М. Химия. 1981. 215 с.

5. Мекалина И.В., Сентюрин Е.Г., Айзатулина М.К., Исаенкова Ю.А. История создания материалов самолетного остекления и полимерных материалов со специальными свойствами (к 75-летию лаборатории полимерных материалов со специальными свойствами) // Авиационные материалы и технологии. 2017. №3 (48). С. 81–86. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-3-81-86.

6. Павлюк Б.Ф. Основные направления в области разработки полимерных функциональных материалов. // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 392. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-388-392.

7. Е.Г. Сентюрин, И.В. Мекалина, М.К. Айзатулина, В.А. Богатов Акрилатные высокотемпературные органические стекла. Опыт применения. Перспективы // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2015.Т.58.№8. С.22-24.

8. Раскутин А.Е. Российские полимерные композиционные материалы нового поколения, их освоение и внедрение в перспективных разрабатываемых конструкциях // Авиационные материалы и технологии. 2017. №S. С. 367. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-349-367.

9. Луценко А.Н., Одинцев И.Н., Гриневич А.В., Северов П.Б., Плугатарь Т.П. Исследование процесса деформации материала оптико-корреляционными методами // Авиационные материалы и технологии. 2014. №S4. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s4-70-86.

10. Яковлев Н.О. Исследование и описание релаксационного поведения полимерных материалов (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2014. №S4. С. 50–54. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-s4-50-54.

11. Акользин С.В., Фролков А.И. Восстановление работоспособности теплостойкого авиационного остекления при ремонте и в эксплуатации // Авиационная промышленность. 2014. №1. С. 41–44.

УДК 691:620.17

# Анализ процесса разрушения эпоксидных полимеров под действием климатических факторов

Низина Т.А., д.т.н.; Низин Д.Р., к.т.н.;
Канаева Н.С.; Артамонов Д.А.;
Климентьева Д.А.

nizinata@yandex.ru

*Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарёва*

***Аннотация:***

*Представлены результаты анализа климатической стойкости эпоксидных полимеров под действием натурных климатических факторов в условиях умеренно-континентального климата. Выявлены существенные различия в кинетике накопления повреждений эпоксидных полимеров под действием растягивающих напряжений, в том числе в зависимости от вида эпоксидной смолы и отвердителя, а также длительности натурного экспонирования.*

***Ключевые слова:***

*эпоксидные полимеры, климатическое старение, кривые деформации, накопление повреждений, фрактальный анализ, метод минимального покрытия*

**Введение**

Задача обеспечения надежной эксплуатации строительных изделий и конструкций, подвергаемых натурному климатическому воздействию, становится все более актуальной год от года. Рост негативного влияния факторов окружающей среды (солнечная радиация, загрязняющие вещества, перепады температуры и влажности, ветровые нагрузки и т.д.) приводит к необходимости защиты элементов зданий и сооружений с целью повышения их долговечности.

Применительно к бетонным и железобетонным изделиям и конструкциям наиболее эффективным способом защиты является использование покрытий на основе полимерных материалов. Однако, в процессе натурной эксплуатации в условиях комплексного воздействия климатических факторов происходит старение полимерных композитов, сопровождаемое накоплением в структуре покрытий микродефектов и повреждений, приводящих со временем к разрушению. Поэтому при разработке составов защитных полимерных покрытий необходимо учитывать их климатическую стойкость, оценку которой целесообразно проводить на основе результатов натурных испытаний.

Активное внедрение в последние годы в практику научных исследований современного испытательного оборудования, оснащенного программным обеспечением, представляющим собой высокоточную систему сбора и регистрации результатов, приводит к накоплению больших объемов экспериментальных данных, для обработки и анализа которых требуется применение специально разработанных методик. В частности, авторским коллективом при испытании полимерных материалов на растяжение используется разрывная машина серии AGS–X с программным обеспечением TRAPEZIUM X, позволяющим фиксировать показания с высокой частотой (0,01 сек.) [1 – 3]. Обработка полученных значительных по объемам массивов данных, в том числе с привлечением методов фрактального исчисления,

позволяет получить новую ценную информацию о процессе деформирования композиционных материалов под действием механических нагрузок.

Характерной особенностью полимерных композиционных материалов является наличие сложной многоуровневой структуры, приводящей к существенным различиям в характере разрушения различных видов полимеров [4]. Именно структурная неоднородность композиционных строительных материалов даже при относительно небольших уровнях механических напряжений может приводить к разрыхлению ослабленных зон, с которых впоследствии и начинается разрушение композитов. При этом процесс разрушения имеет дискретно-непрерывный характер, развивающийся во времени, характеризующийся протеканием множественного зарождения, развития и агрегации различного рода дефектов вплоть до появления макротрещин, приводящих к разрушению образца [5-9].

В авторских исследованиях [1-3, 10] для анализа процесса нагружения различных композитов под действием механических нагрузок предложен алгоритм, основанный на использовании метода фрактального анализа временных рядов, получаемых с высокой частотой фиксации показаний, позволяющий количественно определять координаты «критических» точек кривых деформирования, свидетельствующих о возникновении в структуре композитов определенных «трудностей» (точек бифуркации). Для определения изменения значений индексов фрактальности, позволяющих выявлять «критические» уровни напряжений и деформаций в процессе нагружения строительных композитов, предложено использовать метод наименьшего покрытия, изложенный в работах [11, 12], являющийся наиболее легко реализуемым даже для временных рядов больших объемов.

**Результаты и обсуждение**

Для определения индекса фрактальности $\mu$ при анализе участка кривой деформирования полимерных композитов использовалась последовательность $m$ вложенных разбиений, где $m = 2^n$, где $n = 0, 1, 2, 3, 4.$

При этом для каждой точки кривой деформирования исследовался предшествующий временной интервал, соответствующий 16 (24) экспериментальным точкам, т.е. 0,16 сек. После завершения анализа первого участка обработки осуществлялся переход к следующему, смещенному относительно предыдущего на 0,01 сек. [3, 10].

Каждое разбиение состояло из $2^n$ интервалов, содержащих $2^{4-n}$ экспериментальных точек. Для каждого разбиения

$$\omega_m = [a = t_o < t_1 < \cdots < t_m = b]$$

в зависимости от шага $\delta$ ($\delta = (b - a)/m$) вычислялась амплитудная вариация $V_f(\delta)$ по формуле [11,12]:

$$V_f(\delta) = \sum_{i=1}^{m} K_i(\delta), \quad (1)$$

где $K_i(\delta)$ определялась как разница между максимальным и минимальным приростом напряжения при растяжении на временном интервале $[t_{i-1}, t_i]$. В данном случае точка "a" характеризует начало исследуемого участка длиной 0,16 сек., точка "b" – его окончание.

По коэффициенту $\beta$ уравнения регрессии $\log(V_f(\delta)) = \alpha_o + \beta \times \log(\delta)$, определенному с помощью метода наименьших квадратов, определяли индекс фрактальности и размерность минимального покрытия для каждого исследуемого участка:

$$\mu = -\beta; D_\mu = 1 + \mu. \quad (2)$$

Расчёт индексов фрактальности кривых деформирования производился с помощью авторского программного продукта, реализованного на языке Python.

В качестве объектов исследования были выбраны полимеры, получаемые на основе эпоксидной смолы ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), отверждаемой отвердителем Этал-1460 (ТУ 2257-010-18826195-99), а также модифицированной эпоксидной смолы Этал-247 (ТУ 2257-247-18826195-07),

отверждаемой Этал-1472 (ТУ 2257-1472-18826195-05). Используемые отвердители представляют собой смесь ароматических и алифатических ди- или полиаминов. Массовые доля эпоксидных групп для смол ЭД-20 и Этал-247 близки и составляют, соответственно, 20,0-22,5% и 21,4-22,8%. При этом вязкость модифицированной эпоксидной смолы Этал-247 в 20-22 раза ниже, чем у ЭД-20, что является положительным фактом при использовании данных составов в качестве защитных покрытий бетонных и железобетонных строительных конструкций.

Разработанная методика по определению количественных характеристик диаграмм деформирования полимерных композитов при растяжении, основанная на использовании метода фрактального анализа временных рядов, была применена для исследования процесса нагружения эпоксидных полимеров растягивающей нагрузкой как в контрольном состоянии, так и после 45, 90, 180, 270 и 360 суток климатического старения.

Натурное экспонирование образцов проводилось на испытательных стендах научно-исследовательской лаборатории эколого-метеорологического мониторинга, строительных технологий и экспертиз Национального исследовательского Мордовского государственного университете им. Н.П. Огарёва (г. Саранск) с 1 декабря в течение одного календарного года.

Испытания проводились на образцах «восьмерках» (тип 2) в соответствии с ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012) «Пластмассы. Метод испытания на растяжение» при температуре 23±2 $^{o}$C и относительной влажности воздуха 50±5%. Скорость перемещения зажимов испытательной разрывной машины составляла 2 мм/мин.

На основе экспериментальных исследований установлено (табл. 1), что прочностные характеристики полимера ЭД-20 + Этал-1460 характеризуются резким снижением прочностных и деформативных показателей уже к 180 суткам натурного экспонирования. При этом полимер на основе

модифицированной эпоксидной смолы Этал-247, отверждаемый Этал-1472, практически не меняет своих прочностных показателей даже через год натурного экспонирования. Представленные в таблице данные получены по результатам статистической обработки 12 параллельно-испытанных образцов исследуемых полимеров.

Таблица 1. Изменение упруго-прочностных показателей эпоксидных полимеров в процессе натурного климатического старения в условиях умеренно-континентального климата

| Длительность натурного экспонирования, сутки | Упруго-прочностные показатели эпоксидных полимеров | | | |
|---|---|---|---|---|
| | ЭД-20 + Этал-1460 | | Этал-247 + Этал-1472 | |
| | Предел прочности при растяжении, МПа | Относительное удлинение при максимальной нагрузке, % | Предел прочности при растяжении, МПа | Относительное удлинение при максимальной нагрузке, % |
| 0 | 47,16<br>1,00 | 8,18<br>1,00 | 50,92<br>1,00 | 10,76<br>1,00 |
| 45 | 42,67<br>0,90 | 6,43<br>0,79 | 50,80<br>1,00 | 8,76<br>0,81 |
| 90 | 34,98<br>0,74 | 4,23<br>0,52 | 51,28<br>1,01 | 8,55<br>0,79 |
| 180 | 16,37<br>0,35 | 1,40<br>0,17 | 53,36<br>1,05 | 8,39<br>0,78 |
| 270 | 12,56<br>0,27 | 1,07<br>0,13 | 49,00<br>0,96 | 7,63<br>0,71 |
| 360 | 14,52<br>0,31 | 1,22<br>0,15 | 50,83<br>1,00 | 8,50<br>0,79 |

* в числителе приведены абсолютные значения, в знаменателе – относительные.

Типичный пример получаемых по предложенной авторской методике графических зависимостей изменения индекса фрактальности кривой деформирования образца эпоксидного полимера (ЭД-20 + Этал-1460, 0 суток) представлен на рис. 1. Координаты «критических» точек, соответствующих наименьшим уровням индексов фрактальности, выделены кружочками красного (№№ 1, 2) и желтого цветов (№№ 3-15). В данном исследовании область анализа ограничивалась точкой на кривой деформирования, соответствующей уровню достижения образцом максимальных растягивающих напряжений.

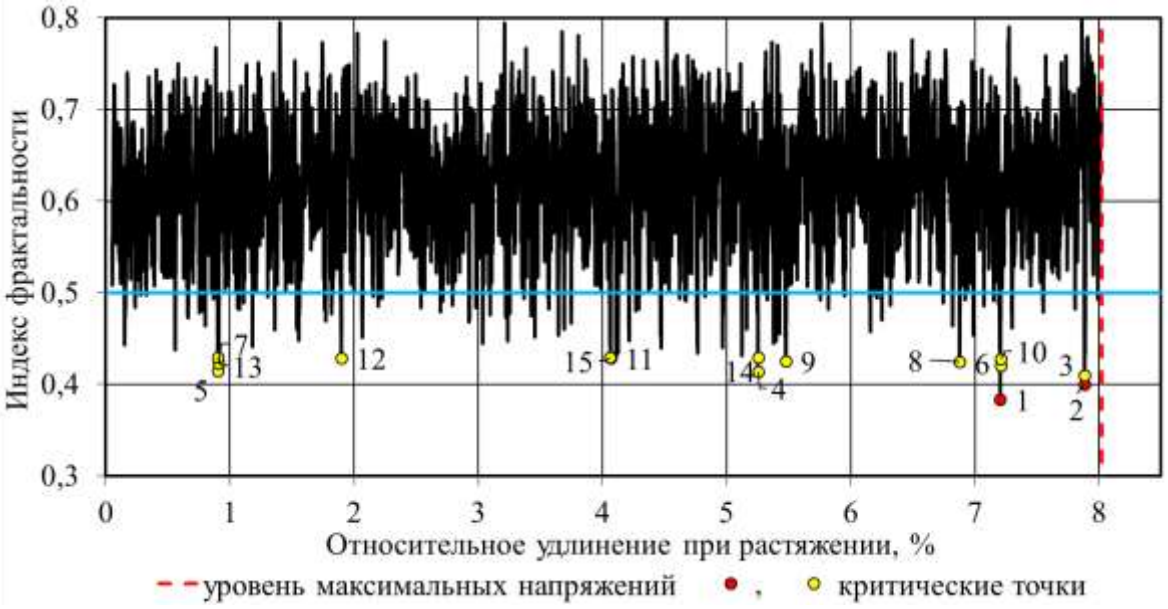
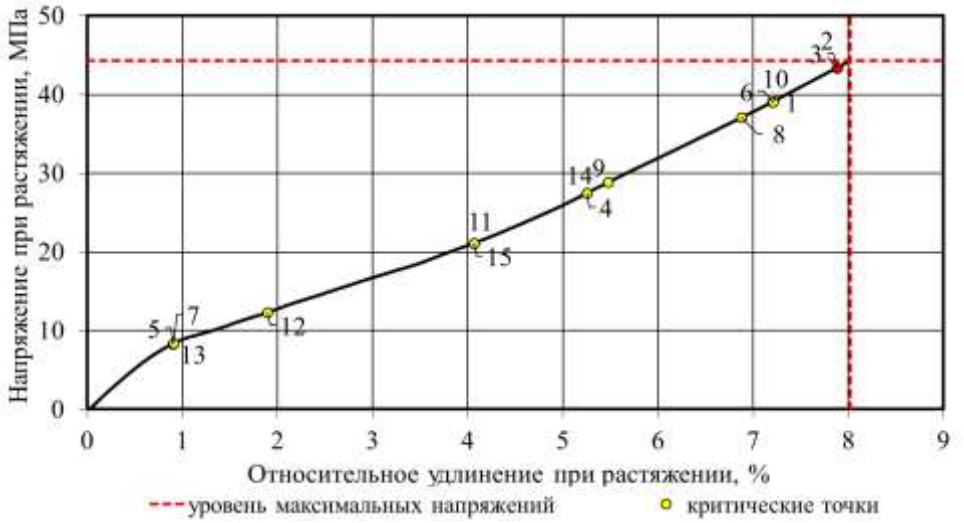
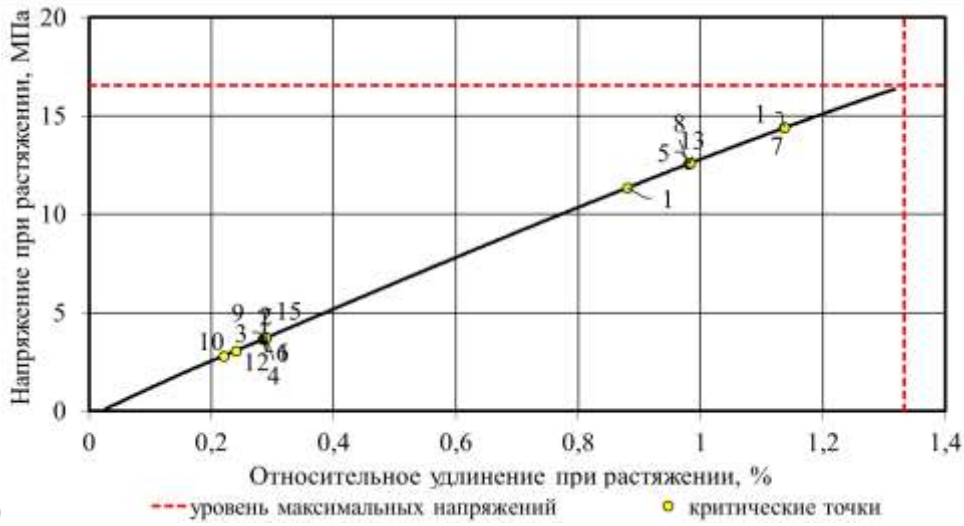



Рисунок 1 - Изменение индекса фрактальности кривой деформирования образца эпоксидного полимера ЭД-20+Этал-1460 при растяжении в зависимости от относительного удлинения при растяжении с нанесенными «критическими» точками, определенными методом фрактального анализа

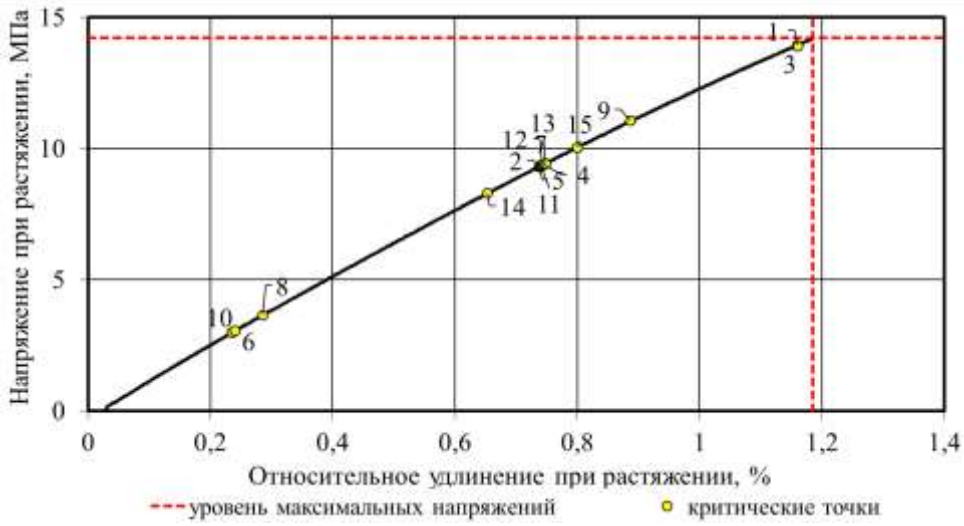
Кривые деформирования с нанесенными на них «критическими» точками для двух вышеперечисленных составов в исходном состоянии и через 360 суток натурного экспонирования приведены, соответственно, на рис. 2, 3.




а)



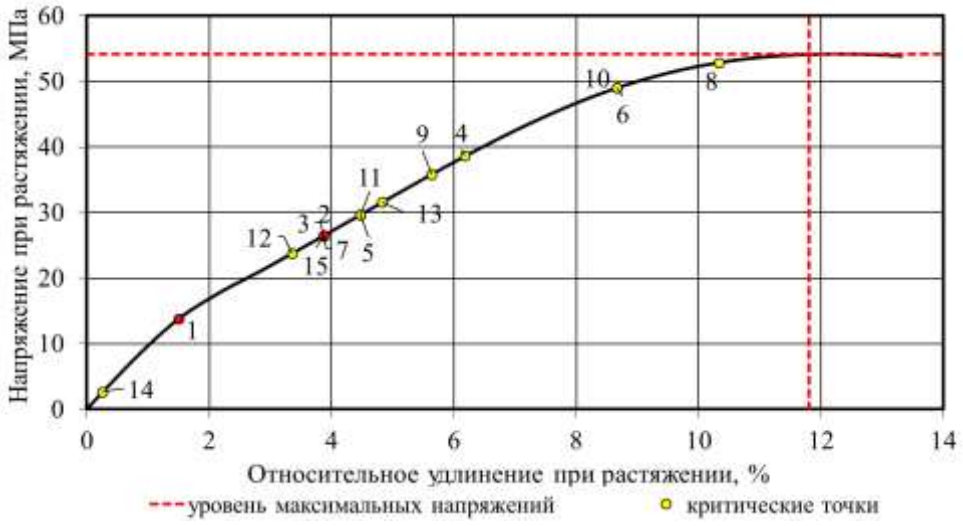

б)



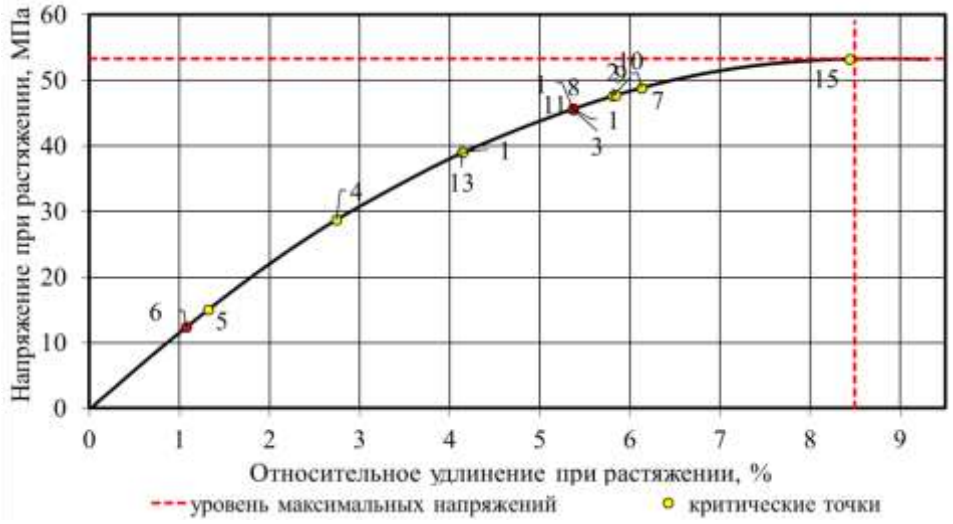

в)

а – 0; б – 180; в – 360 суток натурного экспонирования

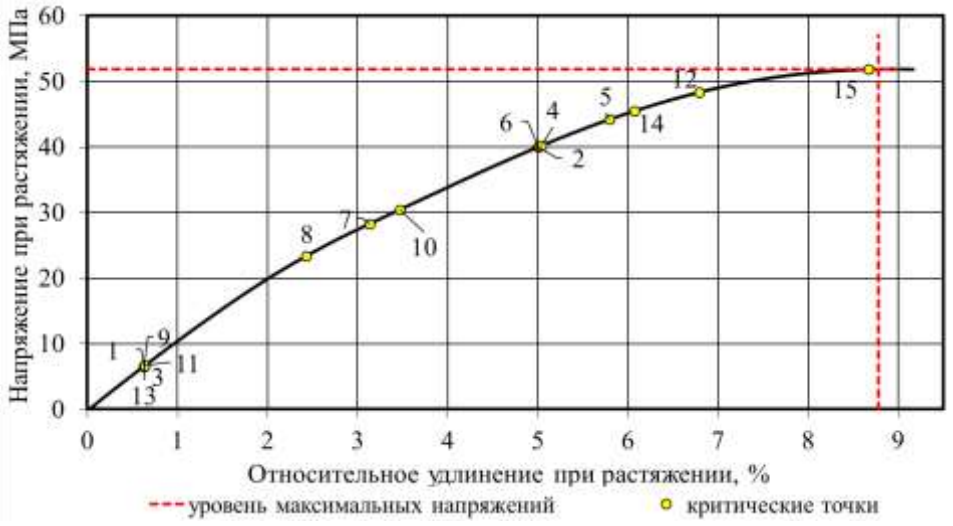
Рисунок 2 - Кривые деформирования полимера состава ЭД-20 + Этал-1460 при растяжении с нанесенными «критическими» точками, определенными методом фрактального анализа




а)




б)




в)

а – 0; б – 180; в – 360 суток натурного экспонирования

Рисунок 3 - Кривые деформирования полимера состава Этал-247 + Этал-1472 при растяжении с нанесенными «критическими» точками, определенными методом фрактального анализа

Из анализа представленных данных наглядно видно, что экспонирование образцов эпоксидных полимеров в условиях воздействия натурных факторов приводит к охрупчиванию, выражаемому в данном случае в снижении относительного удлинения при растяжении (табл. 1, рис. 2, 3). При этом, если для полимера состава Этал-247 + Этал-1472 через 360 суток натурного экспонирования наблюдается (рис. 3) снижение деформативности на 21 %, то для полимера ЭД-20 + Этал-1460 – от 8,18 до 1,22%, т.е. более, чем в 6,5 раз (рис. 2), причем уменьшение относительного удлинения почти на 50% наблюдается уже к 90 суткам натурного экспонирования (табл. 1).

Перенос критических точек, определенных с помощью разработанного метода фрактального анализа, на кривые « $\sigma - \varepsilon$ » позволил наглядно проследить наиболее критические уровни напряжений и деформаций (рис. 2, 3). Комплексный анализ полученных на всех временных интервалах климатического старения данных свидетельствует о более равномерном распределении «критических» точек в процессе нагружения образцов, обладающих более высоким комплексом свойств. Данный процесс накопления повреждений наиболее характерен для контрольных образцов (до климатического воздействия), а также климатически стойких полимеров, в частности, Этал-247 + Этал-1472 (рис. 2 (а), 3). При этом концентрация нескольких точек бифуркации на близких временных участках приводит к лавинообразному разрушению образцов при малых деформациях и уровнях разрушающих нагрузок. Типичным примером таких процессов служат кривые деформирования для состава ЭД-20 + Этал-1460, определенные на образцах не только после года натурного экспонирования (рис. 2, в), а уже через 180 (рис. 2, б) и 270 суток. Кроме того, для ряда исследуемых партий образцов выявлена вариативность «критических» уровней напряжений и деформаций в зависимости от исследуемого образца, что, предположительно,

связано с существованием в структуре «особых» образцов пор и первичных дефектов.

**Заключение**

Предложенный подход для исследования механизма деформирования композиционных материалов при растяжении, осуществляемый на основе метода фрактального анализа кривых деформирования, регистрируемых с помощью современного испытательного оборудования с высокой частотой, позволяет получить ценную информацию о процессе накопления в его структуре микро- и макродефектов, приводящих к разрушению композитов. На наш взгляд, проведение подобных исследований на образцах полимерных композитов различного состава, а также после старения в условиях воздействия разнообразных агрессивных факторов, в том числе климатических, позволит получить ценную информацию о процессах, протекающих в структуре композиционных материалов при приложении растягивающих нагрузок.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-08-01050 А «Исследование влияния интенсивности воздействия климатических факторов на характер разрушения полимерных композитов и прогнозирование их долговечности в условиях натурного воздействия».*

**Список литературы**

1. Nizina T.A., Selyaev V.P., Nizin D.R., Balykov A.S., Korovkin D.I., Kanaeva N.S. Application of fractal analysis methods in the study of deformation mechanisms and composite building materials fracture. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2018. V 456 (1):012058. DOI:10.1088/1757-899X/456/1/012058.

2. Nizina T.A., Nizin D.R., Kanaeva N.S., Kuznetsov N.M., Artamonov D.A. Applying the Fractal Anaysis Methods for the Study of the Mechanisms of Deformation and Destruction of Polymeric Material Samples Affected by Tensile

Stresses. Key engineering materials. 2019. N 799. P. 217–223. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.799.217.

3. Низина Т.А., Селяев В.П., Низин Д.Р., Канаева Н.С. Количественный анализ кинетики накопления повреждений в структуре полимерных материалов при растяжении. Строительство и реконструкция. 2020. №2. С. 77-89. DOI: 10.33979/2073-7416-2020-88-2-77-89.

4. Аскадский А.А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия. 1983. 248 с

5. Иванова В.С., Баланкин А.С., Бунин И.Ж., Оксогоев А.А. Синергетика и фракталы в материаловедении. М.: Наука. 1994. 384 с.

6. Зайцев Ю.В. Моделирование деформации и прочности бетона методами механики разрушения. М.: Стройиздат. 1982. 196 с.

7. Селяев В.П., Куприяшкина Л.И., Неверов В.А., Селяев П.В. Фрактальные модели разрушения бетона. Региональная архитектура и строительство. 2015. №1. С. 11-22.

8. Селяев В.П., Безрукова Е.С., Кечуткина Е.Л., Селяев В.В. Статистическая модель дискретно-непрерывного (квантового) механизма разрушения фрактальной структуры цементных композитов. Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций: материалы Всерос. науч.-техн. конф, посвящ. 75-летию засл. деятеля науки РФ, акад. РААСН, д-ра техн. наук, проф. Селяева В.П. (3-5 дек. 2019 г.). Саранск: Изд-во Мордов. ун-та. 2019. С. 308-317.

9. Травуш В.И., Селяев В.П., Селяев П.В., Кечуткина Е.Л. О возможном квантовом характере деформации и разрушения композитов. Промышленное и гражданское строительство. 2016. №9. С. 94-100.

10. Низина Т.А., Селяев В.П., Низин Д.Р., Артамонов Д.А., Канаева Н.С. Фрактальный анализ кривых деформирования эпоксидных полимеров при растяжении. Полимеры в строительстве. 2019. №1(7). С. 48-57.

11. Dubovikov M.M., Starchenko N.S. Variation index and its applications to analysis of fractal structures. Sci. Almanac Gordon. 2003. N 1. P. 1-30.

12. Dubovikov M.M., Starchenko N.S., Dubovikov M.S. Dimension of the minimal cover and fractal analysis of time series. Physica A. 2004. N 339. P. 591-608. DOI:10.1016/j.physa.2004.03.025.

УДК 539.3:519.62

# Определение закона нелинейного деформирования углепластиков с учетом климатических факторов

Голушко С.К. [1,2], д.ф.-м.н.; Старцев В.О. [3], д.т.н.; Шапеев В.П. [1,4], д.ф.-м.н.; Амелина Е.В. [1], к.ф.-м.н.; Беляев В.А. [1,4]; Брындин Л.С. [1]; Горынин А.Г. [1]

[1]*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», г. Новосибирск*
[2]*Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр информационных и вычислительных технологий», г. Новосибирск*
[3]*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»), г. Москва*
[4]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск*

s.k.golushko@gmail.com, val.startsev@gmail.com, shapeev.vasily@mail.ru, amelina.evgenia@gmail.com, belyaevasily@mail.ru, bryndin-1996@mail.ru, arsgorynin@yandex.ru

***Аннотация:***

*Работа посвящена определению закона деформирования полимерных композитных балок в зависимости от процентного содержания наномодификатора (астралена) с учетом климатических факторов. Проведен анализ механических характеристик образцов, полученных из экспериментов на сжатие и трехточечный изгиб.*

***Ключевые слова:***

*полимерный композиционный материал, углепластик, наномодифицирование, влагонасыщение, термосиловое нагружение, математическое и численное моделирование*

**Введение**

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) находят широкое применение в различных передовых отраслях промышленности, в том числе, в авиастроении. ПКМ обладают высокими удельными прочностными и весовыми характеристиками, однако при длительном воздействии температуры, влажности, солнечной радиации, осадков, ветра, механических нагрузок, химических реагентов, радиации и других климатических факторов уровень показателей физико-механических свойств снижается. В авиастроении данные факторы играют существенную роль и в первую очередь следует выделить перепад температур и влажности.

Одним из возможных путей решения возникающих проблем может стать наномодифицирование полимерных матриц, с целью повышения климатической стойкости элементов внешнего контура авиационной техники [1-3].

В ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ были получены образцы углепластиков на основе цианэфирных связующих типа ВСЦ-14, модифицированных углеродными наночастицами – астраленами [4]. Для модификации связующих были использованы концентрации наночастиц астралена 0.5% и 3.0% масс.

Для оценки влияния влагонасыщения на механические характеристики материала часть полученных образцов была подвергнута высушиванию в течение 14 дней при температуре 60°С (сушка). После этого образцы выдерживали в закрытых эксикаторах над поверхностью воды при постоянной температуре 60°С с относительной влажностью воздуха 98±2% в течение 30 суток (увлажнение). Для оценки воздействия солнечной радиации было проведено экспонирование в открытых климатических условиях на протяжении 3 и 6 месяцев, а также имитация выдержки на протяжении 12 месяцев с использованием ультрафиолетового излучения. При этом часть образцов была подвергнута термосиловому нагружению, имитирующему режим «взлет-посадка» с амплитудой 140-160 градусов Цельсия. На каждой

стадии проводились испытания на сжатие и трехточечный изгиб, в том числе для образцов не прошедших высушивание и увлажнение (мгновенное состояние).

Настоящая работа посвящена определению нелинейного закона деформирования углепластиков и анализу особенностей деформирования образцов из ПКМ в зависимости от содержания астралена в матрице при различных климатических факторах при сжатии и трехточечном изгибе.

**Математическое и численное моделирование**

В рамках настоящего исследования было осуществлено определение закона деформирования $\sigma = \sigma(\varepsilon)$ углепластиков ВТкУ-2.200/ВСЦ-14 посредством решения обратной задачи в рамках математической модели, которая успешно применялась при моделировании изгиба полимерной матрицы ВСЭ-1212, конструкционного углепластика ВКУ-28 [5] и образцов ВТкУ-2.200/ВСЦ-14, в том числе с наличием наномодификаторов в виде астраленов, полученных ранее при первой серии испытаний [6]. Суть модели заключается в определении прогиба балки $w$ при ее трехточечном изгибе с учетом физической нелинейности и разносопротивляемости материала растяжению-сжатию. При ее численной реализации рассматривается квазистатический процесс нагружения, в ходе которого возникает необходимость многократного нахождения решений уравнений равновесия для определения деформации срединной поверхности $e(x)$ и ее кривизны $\kappa(x)$ . В итоге приходим к решению следующей краевой задачи для дифференциального уравнения

$$\frac{d^2 w}{dx^2} = -\kappa,$$
$$w(0) = w(l) = 0,$$

где $l$ – пролет между опорами. Для ее решения использовался численный метод коллокации и наименьших квадратов (КНК) [7-9] в комбинации с ускорением итерационного процесса, основанного на подпространствах

Крылова [10]. Идея метода КНК заключается в разбиении области на ячейки и отыскания в них полиномиального приближенного решения. Для нахождения неизвестных коэффициентов полиномов в каждой подобласти выписывалась переопределенная система линейных алгебраических уравнений, состоящая из уравнений коллокации, условий согласования и краевых условий (в граничных ячейках).

Схема решения обратной задачи приведена на рис. 1. Рассматривались два вида зависимости $\sigma = \sigma(\varepsilon)$ : линейная $\sigma = a_{1l}\varepsilon$ и кубическая $\sigma = a_{1c}\varepsilon + a_{3c}\varepsilon^3$ . Поиск коэффициентов осуществлялся на дискретном множестве параметров $A_1 \times A_3$, исходя из следующих соображений. Здесь коэффициент $a_1$ должен приблизительно соответствовать начальному модулю упругости. Чаще всего на диаграмме деформирования при малых деформациях график $\sigma = \sigma(\varepsilon)$ имеет линейный вид, т.е. вклад $a_{3c}\varepsilon^3$ должен быть мал по сравнению с $a_1\varepsilon$. При больших деформациях возможно наличие нелинейной связи между напряжениями и деформациями. На этом участке более значимую роль играет слагаемое $a_{3c}\varepsilon^3$ , и, следовательно, в зависимости от максимальной величины деформации $\varepsilon$ значение коэффициента $a_{3c}$ должно превышать $a_{1c}$ на несколько порядков. Наконец, критерием качества выбора коэффициентов выступала величина отклонения от экспериментальных данных, которая вычислялась по следующей формуле

$$\left\| E_r \right\|_2 = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^{N} (w_{h,i} - w_{ex,i})^2 (P_i - P_{i-1})}}{\sqrt{\sum_{i=1}^{N} w_{ex,i}^2 (P_i - P_{i-1})}},$$

где $w_{h,i}$ – приближенное решение, $w_{ex,i}$ – экспериментальные данные, $P$ – сила, $N$ – количество точек, взятых для подсчета погрешности, на экспериментальной кривой. В качестве решения обратной задачи принимался закон, минимизирующий отклонение $\left\| E_r \right\|_2$ от экспериментальных данных.

Рисунок 1 - Схема решения обратной задачи

В табл. 1-3 приведена информация о найденных законах деформирования для различных стадий экспонирования (0, 3, 6 месяцев и имитация 12 месяцев (ускоренное)), состояний (мгновенное, сушка и увлажнение), наличия термоциклов (натурное, натурное + термоциклы) и наличия наномодификаторов (0, 0.5 и 3 %).

Таблица 1. Закон деформирования (0 месяцев).

| | | нан., % | $a_{1l}$, МПа | $\|E_r\|_2$ | $a_{1c}$, МПа | $a_{3c}$, МПа | $\|E_r\|_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| мгнов. сост. | нат. | 0 | $6.60e+4$ | $2.03e-2$ | $6.90e+4$ | $-4.50e+7$ | $5.87e-3$ |
| | | 0.5 | $6.50e+4$ | $1.81e-2$ | $6.75e+4$ | $-4.50e+7$ | $6.58e-3$ |
| | | 3 | $6.20e+4$ | $3.08e-2$ | $6.55e+4$ | $-4.90e+7$ | $9.30e-3$ |
| сушка | нат. | 0 | $6.60e+4$ | $3.99e-2$ | $7.20e+4$ | $-8.50e+7$ | $5.87e-3$ |
| | | 0.5 | $6.60e+4$ | $5.12e-2$ | $7.10e+4$ | $-8.50e+7$ | $1.37e-2$ |
| | | 3 | $6.20e+4$ | $5.74e-2$ | $6.60e+4$ | $-7.25e+8$ | $1.47e-2$ |
| увлажн. | нат. | 0 | $6.80e+4$ | $3.15e-2$ | $7.10e+4$ | $-2.10e+8$ | $8.88e-3$ |
| | | 0.5 | $6.60e+4$ | $2.97e-2$ | $7.10e+4$ | $-2.30e+8$ | $1.02e-2$ |
| | | 3 | $6.30e+4$ | $1.76e-2$ | $6.40e+4$ | $-9.00e+7$ | $1.16e-2$ |

Таблица 2. Закон деформирования (3 месяца).

| | | нан., % | $a_{1l}$, МПа | $\|E_r\|_2$ | $a_{1c}$, МПа | $a_{3c}$, МПа | $\|E_r\|_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| мгнов. сост. | нат. | 0 | $4.40e+4$ | $4.84e-2$ | $4.70e+4$ | $-7.05e+7$ | $9.48e-3$ |
| | | 0.5 | $5.20e+4$ | $6.21e-2$ | $5.70e+4$ | $-3.90e+7$ | $2.99e-2$ |
| | | 3 | $5.90e+4$ | $4.78e-2$ | $6.50e+4$ | $-8.30e+7$ | $7.40e-3$ |
| | нат.+ терм. | 0 | $5.30e+4$ | $5.99e-2$ | $5.80e+4$ | $-4.75e+7$ | $3.51e-2$ |
| | | 0.5 | $4.90e+4$ | $4.36e-2$ | $5.20e+4$ | $-3.50e+7$ | $5.65e-3$ |
| | | 3 | $4.30e+4$ | $5.68e-2$ | $5.20e+4$ | $-3.90e+7$ | $2.47e-2$ |
| сушка | нат. | 0 | $4.90e+4$ | $5.01e-2$ | $5.60e+4$ | $-7.40e+7$ | $3.75e-2$ |
| | | 0.5 | $5.20e+4$ | $5.54e-2$ | $5.80e+4$ | $-4.60e+7$ | $4.16e-2$ |
| | | 3 | $5.30e+4$ | $3.95e-2$ | $5.70e+4$ | $-4.60e+7$ | $4.76e-2$ |
| | нат.+ терм. | 0 | $5.00e+4$ | $4.80e-2$ | $5.40e+4$ | $-3.60e+7$ | $1.52e-2$ |
| | | 0.5 | $4.80e+4$ | $6.25e-2$ | $5.20e+4$ | $-3.30e+7$ | $3.25e-2$ |
| | | 3 | $4.90e+4$ | $5.77e-2$ | $5.30e+4$ | $-3.90e+7$ | $2.23e-2$ |
| увлажн. | нат. | 0 | $4.85e+4$ | $4.65e-2$ | $5.10e+4$ | $-1.50e+8$ | $2.99e-2$ |
| | | 0.5 | $5.35e+4$ | $2.47e-2$ | $5.60e+4$ | $-1.20e+8$ | $7.77e-3$ |
| | | 3 | $5.25e+4$ | $5.13e-2$ | $5.60e+4$ | $-1.40e+8$ | $2.69e-2$ |
| | нат.+ терм. | 0 | $4.90e+4$ | $3.37e-2$ | $5.30e+4$ | $-6.00e+7$ | $4.62e-3$ |
| | | 0.5 | $5.05e+4$ | $1.98e-2$ | $5.20e+4$ | $-6.50e+7$ | $1.06e-2$ |
| | | 3 | $4.90e+4$ | $3.35e-2$ | $5.20e+4$ | $-5.10e+8$ | $7.74e-3$ |

Таблица 3. Закон деформирования (6 месяцев).

| | | нан., % | $a_{1l}$, МПа | $\|E_r\|_2$ | $a_{1c}$, МПа | $a_{3c}$, МПа | $\|E_r\|_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| мгнов. сост. | нат. | 0 | $7.55e+4$ | $1.96e-2$ | $7.80e+4$ | $-7.80e+7$ | $5.72e-3$ |
| | | 0.5 | $5.80e+4$ | $5.52e-2$ | $6.40e+4$ | $-5.30e+7$ | $1.79e-2$ |
| | | 3 | $5.90e+4$ | $4.95e-2$ | $6.40e+4$ | $-5.80e+7$ | $8.35e-3$ |
| | нат.+ терм. | 0 | $5.40e+4$ | $4.94e-2$ | $5.90e+4$ | $-4.50e+7$ | $1.05e-2$ |
| | | 0.5 | $5.30e+4$ | $5.32e-2$ | $5.80e+4$ | $-4.30e+7$ | $1.52e-2$ |
| | | 3 | $5.30e+4$ | $5.41e-2$ | $5.90e+4$ | $-4.60e+7$ | $2.33e-2$ |
| | ускор. (12) | 0 | $6.00e+4$ | $4.69e-2$ | $6.55e+4$ | $-6.20e+7$ | $5.92e-3$ |
| | | 0.5 | $5.40e+4$ | $6.26e-2$ | $6.00e+4$ | $-5.50e+7$ | $1.78e-2$ |
| | | 3 | $5.50e+4$ | $4.11e-2$ | $6.00e+4$ | $-8.50e+7$ | $3.82e-3$ |
| сушка | нат. | 0 | $6.90e+4$ | $3.49e-2$ | $7.20e+4$ | $-9.10e+7$ | $1.58e-2$ |
| | | 0.5 | $6.30e+4$ | $4.04e-2$ | $6.70e+4$ | $-5.50e+7$ | $1.07e-2$ |
| | | 3 | $6.55e+4$ | $4.27e-2$ | $7.10e+4$ | $-7.30e+7$ | $5.34e-2$ |
| | нат.+ терм. | 0 | $6.30e+4$ | $4.40e-2$ | $6.80e+4$ | $-5.70e+7$ | $1.03e-2$ |
| | | 0.5 | $6.30e+4$ | $4.17e-2$ | $6.80e+4$ | $-5.90e+7$ | $6.62e-3$ |
| | | 3 | $6.20e+4$ | $4.50e-2$ | $6.80e+4$ | $-5.90e+7$ | $3.95e-3$ |
| | ускор. (12) | 0 | $6.50e+4$ | $4.49e-2$ | $6.90e+4$ | $-5.60e+7$ | $1.94e-2$ |
| | | 0.5 | $6.10e+4$ | $5.90e-2$ | $6.70e+4$ | $-6.60e+7$ | $1.89e-2$ |
| | | 3 | $6.30e+4$ | $2.78e-2$ | $6.60e+4$ | $-7.60e+7$ | $7.61e-3$ |
| увлажн. | нат. | 0 | $6.30e+4$ | $2.19e-2$ | $6.60e+4$ | $-2.10e+8$ | $1.15e-2$ |
| | | 0.5 | $6.40e+4$ | $1.44e-2$ | $6.50e+4$ | $-1.10e+8$ | $1.32e-2$ |
| | | 3 | $6.40e+4$ | $1.67e-2$ | $6.60e+4$ | $-7.70e+8$ | $4.32e-3$ |
| | нат.+ терм. | 0 | $6.40e+4$ | $1.38e-2$ | $6.60e+4$ | $-4.80e+7$ | $1.13e-2$ |
| | | 0.5 | $6.40e+4$ | $4.56e-2$ | $6.90e+4$ | $-1.40e+8$ | $1.45e-2$ |
| | | 3 | $6.40e+4$ | $2.93e-2$ | $6.80e+4$ | $-1.10e+8$ | $6.47e-3$ |
| | ускор. (12) | 0 | $6.40e+4$ | $4.45e-2$ | $7.00e+4$ | $-2.20e+7$ | $6.87e-3$ |
| | | 0.5 | $6.30e+4$ | $2.42e-2$ | $6.60e+4$ | $-1.05e+8$ | $8.04e-3$ |
| | | 3 | $6.30e+4$ | $1.47e-2$ | $6.50e+4$ | $-1.20e+8$ | $3.72e-3$ |

Законы деформирования найдены с помощью усредненных по методу наименьших квадратов экспериментальных кривых, полученных при трехточечном изгибе образцов углепластиков размерами $b = 10 \pm 0.15$ мм (ширина), $2h = 1.9 \pm 0.15$ мм (толщина), $l = 80$ мм, за исключением образцов в мгновенном состоянии при 0 месяцах экспонирования, где $l = 64$ мм. Из табл. 1-3 следует, что значение погрешности $\|E_r\|_2$ при использовании кубического закона деформирования меньше вплоть до одного порядка по сравнению со значениями $\|E_r\|_2$ при использовании линейного закона.

**Анализ влияния климатических факторов и процентного содержания астралена на механические характеристики материалов**

Анализ влияния климатических факторов и процентного содержания астралена на механические характеристики материалов проводился в рамках экспериментов на определение предела прочности из экспериментов по сжатию (ГОСТ 25.602-80 [1]) и модуля упругости из экспериментов на трехточечный изгиб (ГОСТ 25.604-82 [12]).

На рис. 2 приведено распределение полученных экспериментальных пределов прочности (ГОСТ 25.602-80) для различных условий экспонирования и % содержания астралена. Предел прочности $\sigma^*$ приведен в ГПа, по оси *ox* отложены сроки экспонирования: *0,3,6* месяцев, *3t, 6t* – 3 и 6 месяцев с термоциклами, *12u* – имитация 12 месяцев (ускоренное). Для иллюстрации результатов использовались диаграммы типа «boxplot», где представлены медиана, интерквартильный размах, наибольшее/наименьшее выборочное значение, находящееся в пределах расстояния 1.5 значения интерквартильного размаха и выбросы.

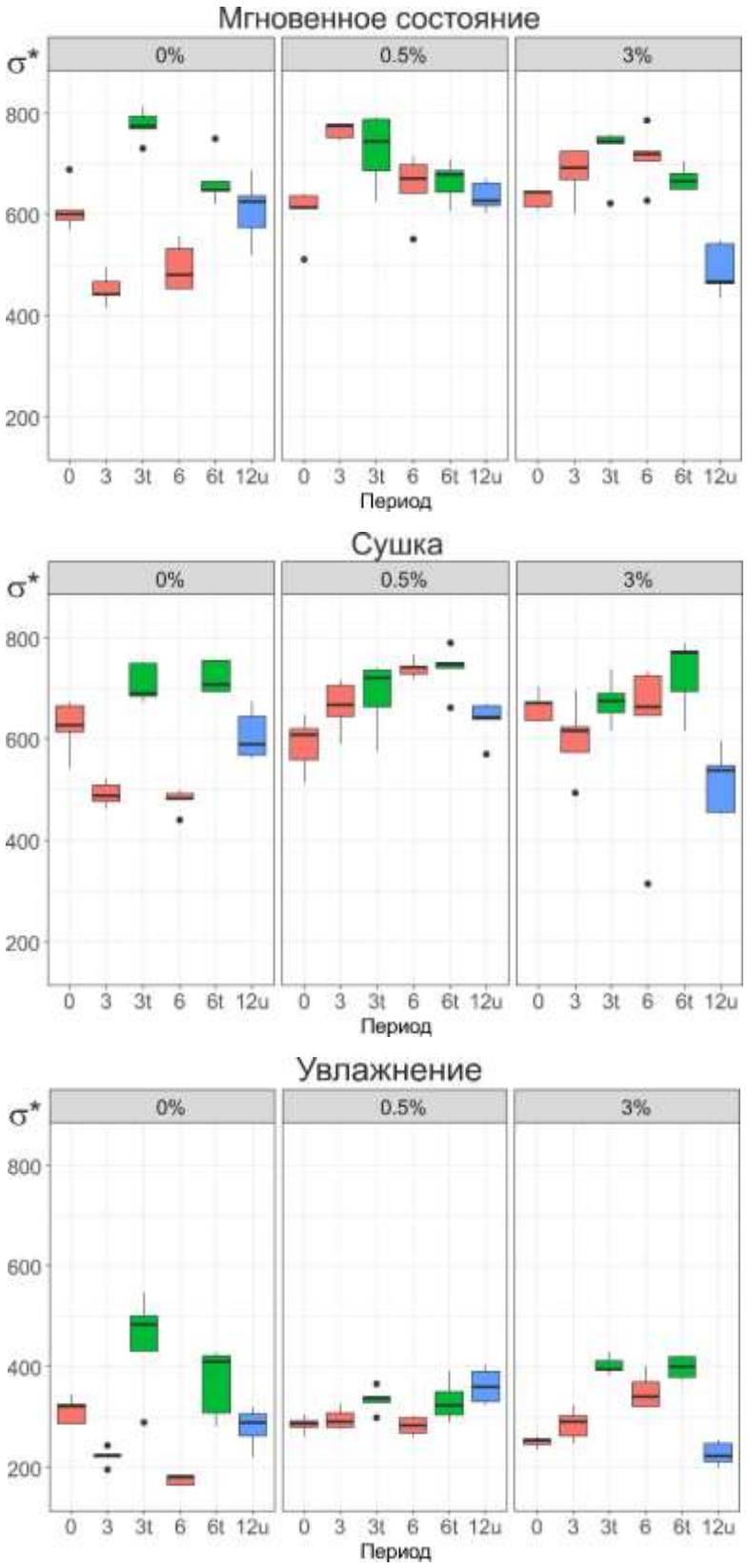



Рисунок 2 - Данные экспериментов (сжатие) по определению пределов прочности для различных условий экспонирования, % содержания астралена

Из рис. 2 следует, что термоциклы оказывают существенное влияние на прочность углепластика с немодифицированной матрицей. Таким образом, можно утверждать, что использование наномодификатора позволяет стабилизировать предел прочности для различных периодов выдержки и термоциклов.

Использование 3% содержания астралена не обеспечивает существенного улучшения свойств материала по сравнению с 0.5%. Более того, наблюдается более быстрая деградация материала в режиме ускоренного испытания (имитация 12 месяцев).

Исследование модуля упругости проводилось в рамках экспериментов на трехточечный изгиб. На рис. 3 приведено распределение полученных модулей упругости, ромбом обозначен коэффициент из линейного закона деформирования $a_{1l}$, полученного как решение обратной задачи.

Из рис. 3 следует, что диапазон изменения модуля упругости в зависимости от процентного содержания наномодификатора, условий эксперимента и времени экспозиции может достигать 40%. Наибольший диапазон изменения наблюдается для натурных испытаний при нулевом процентном содержании астралена, что также свидетельствует в пользу стабилизации упругих свойств ПКМ за счет добавления наномодификатора.

В рамках решения обратной задачи по определению вида закона деформирования была проведена оценка его степени нелинейности. В качестве меры отклонения бралось отношение коэффициента линейного закона деформирования $a_{1l}$ к первому (линейному) коэффициенту кубического закона $a_{1c}$. Максимальное значение отклонения в 12% было получено для образцов, выдержанных в сухих условиях в течение 3-х месяцев с нулевым содержанием наномодификатора.

Если исходить из гипотезы об одинаковом поведении материала при сжатии и растяжении, то эффект нелинейности сопоставим с разбросом экспериментальных данных.

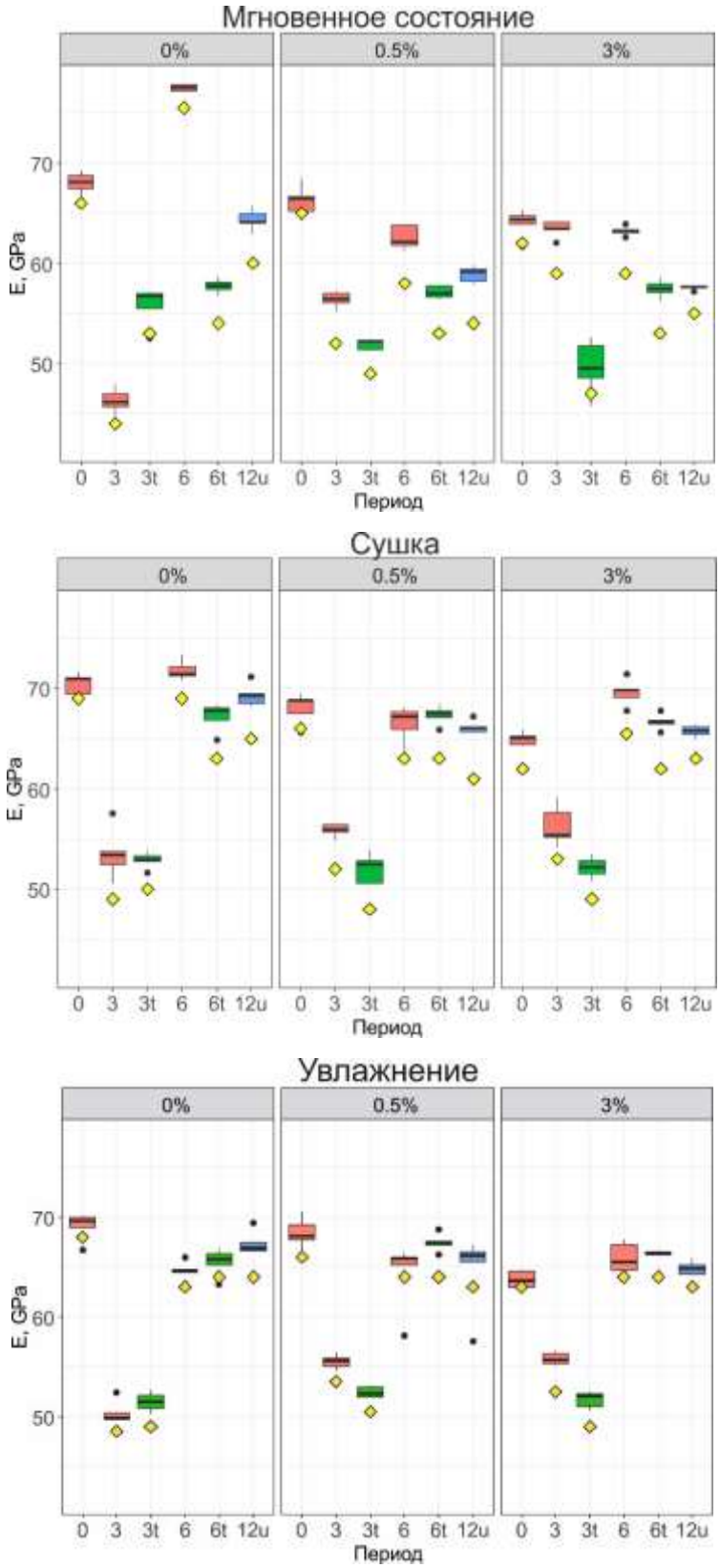



Рисунок 3 - Данные экспериментов по определению модуля упругости из экспериментов на изгиб для различных условий экспонирования и % содержания астралена

**Заключение**

На основе экспериментальных данных на трехточечный изгиб углепластиков ВТкУ2.200/ВСЦ-14 найден закон деформирования $\sigma = \sigma(\varepsilon)$ в зависимости от наличия наномодификаторов и воздействия климатических факторов. Показано, что наилучшее приближение к пучку экспериментальных кривых обеспечивает полиномиальный закон деформирования третьей степени.

Проведен анализ экспериментальных данных пределов прочности, найденных из испытаний на сжатие, и начальных модулей упругости, вычисленных из испытаний на изгиб. Установлено, что термоциклы оказывают существенное влияние на прочность образцов с немодифицированной матрицей. Показано, что наличие наномодификатора позволяет стабилизировать механические свойства материала при воздействии различного рода климатических факторов. Использование 3% содержания астралена не обеспечивает существенного улучшения свойств материала по сравнению с 0.5%.

*Работа проводилась при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-29-18029).*

**Список литературы**

1. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 2. С. 47–58.

2. Каблов Е.Н. Конструкционные композиционные материалы // М.: ФГУП ВИАМ, 2012. 58 с.

3. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для

полимерных композиционных материалов // Российские нанотехнологии. 2012. № 3–4. С. 20–46.

4. Каблов Е.Н., Чурсова Л.В., Бабин А.Н., Мухаметов Р.Р., Панина Н.Н. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2, № 2. С. 37–42.

5. Амелина Е.В., Голушко С.К. Ерасов В.С., Идимешев С.В., Немировский Ю.В., Семисалов Б.В., Юрченко А.В., Яковлев Н.О. О нелинейном деформировании углепластиков: эксперимент, модель, расчёт // Вычислительные технологии. 2015. Т. 20, № 5. С. 27–52.

6. Старцев В.О., Валевин Е.О., Гуняева А.Г., Яковлев Н.О., Голушко С.К., Амелина Е.А. Механические характеристики и показатели влагопереноса наномодифицированного углепластика // Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения: всерос. конф. (Москва, 18 октября 2020), М: ВИАМ, 2019. С. 6-35.

7. Shapeev V.P., Belyaev V.A., Golushko S.K., Idimeshev S.V. New Possibilities and Applications of the Least Squares Collocation Method // EPJ Web of Conferences. 2018. Vol.173. P. 01012-1–01012-8.

8. Голушко С.К., Идимешев С.В., Шапеев В.П. Метод коллокаций и наименьших невязок в приложении к задачам механики изотропных пластин // Вычислительные технологии. 2013. Т.18, № 6. С. 31-43.

9. Голушко С.К., Идимешев С.В., Шапеев В.П. Разработка и применение метода коллокаций и наименьших невязок к решению задач механики анизотропных слоистых пластин // Вычислительные технологии. 2014. Т.19, № 5. С. 24-36.

10. Saad Y. Numerical Methods for Large Eigenvalue Problems // Manchester: Manchester University Press. 1992. 346 p.

11. ГОСТ 25.602-80. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композитов). Метод испытания на сжатие при нормальной, повышенной и пониженной температурах. М.: Стандартинформ, 2005. 22 с.

12. ГОСТ 25.604-82. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композитов). Метод испытания на изгиб при нормальной, повышенной и пониженной температурах. М.: Стандартинформ, 2005. 15 с.

УДК 66.018.8

# Комплексное исследование физико-химических процессов в композиционных материалах на основе эпоксидных смол и других синтетических полимеров, перспективных для применения в строительстве

Ерофеев В.Т., д.т.н.; Казначеев С.В., к.т.н.; Богатов А.Д., к.т.н.; Родин А.И., к.т.н.; Зоткина М.М., к.т.н.; Черушова Н.В., к.т.н.; Ивлев В.И., к.ф-м.н.; Фомин Н.Е., к.ф-м.н.; Юдин В.А., к.ф-м.н.

*ФГБОУ ВО «МГУ им. Н.П. Огарева»*

***Аннотация:***

*Радикальным способом повышения долговечности зданий и сооружений является применение при их изготовлении полимерных строительных материалов на основе синтетических смол. Применение лакокрасочных составов, полимербетонов и других полимерных материалов в строительстве сдерживается из-за недостаточной их изученности и особенно в области структуры и практической технологии. В данной работе приводятся исследования технологии получения полимерных композитов на эпоксидных связующих в на уровнях микро-, мезо- и макроструктуры.*

***Ключевые слова:***

*эпоксидные связующие, полимерные композиты, структура, прочность, долговечность*

Задача увеличения объемов выпуска долговечных и эффективных материалов композиционного типа способных обеспечить длительную и надежную работу конструкций и сооружений в агрессивных средах является чрезвычайно актуальной. Радикальным способом повышения долговечности строительных изделий и конструкций является применение при их изготовлении материалов на полимерных связующих. Теоретическим вопросом исследования структуры, свойств и долговечности полимерных композитов на основе различных синтетических связующих посвящены работы многочисленных авторов [1-20].

Для изготовления полимерных материалов используются различные полимерные вяжущие. Наибольшее применение при этом находят эпоксидные смолы. Эпоксидные полимеры обладают комплексам благоприятных физико-технических свойств, которые делают их незаменимыми для получения полимерных композиционных материалов пригодных в качестве покрытий и изделий, эксплуатирующихся в наиболее жестких условиях [1, 2, 3, 6, 7, 21-28]. Расширение применения эпоксидных композитов, повышение их эффективности и долговечности основываются на всесторонней оптимизации структуры и составов, а также на применении при их изготовлении местных материалов и отходов промышленности [4, 29, 30, 31, 32-36].

Прочность, упругость и другие свойства композитов можно регулировать в широких пределах за счет применения для их изготовления выпускаемых промышленностью синтетических смол, специально модифицированных связующих, применения специальных отвердителей, оптимального наполнения, введения пластификаторов, разжижителей и специальных добавок. Изучению данных вопросов ка кафедре строительных материалов и технологий МГУ им. Н. П. Огарёва были посвящены диссертационные исследования: Калгина Ю. И. (1997 г.), Черушовой Н. В. (2003 г.), Ерофеевой А. А. (2006 г.), Кондаковой И. Э. (2006 г.), Зоткиной М. М.

(2012 г.), Лазарева А. В. (2013 г.), Смирнова И. В. (2017 г.). Получено более 20 патентов на изобретения[1].

Цель исследования: проведение физико-механических и физико-химических исследований эпоксидных композитов и разработка эффективных для строительной отрасли материалов.

Задачи исследования:

- Исследовать влияние отвердителей, растворителей и пластификаторов на свойства эпоксидных связующих.

- Провести исследования процессов структурообразования эпоксидных композитов на уровнях ультра-, микро-, мезо- и макроструктуры, содержащих наполнители различного размерного уровня.

- Разработать рациональные составы инъекционных, лакокрасочных и мастичных полимерных материалов и каркасных композитов.

[1] № 1763456 Полимерная композиция для изготовления строительных изделий и конструкций
№ 2131855 Полимерминеральный раствор для пропитки каркаса из минерального заполнителя
№ 1728031 Способ изготовления полимербетонных изделий
№1481220 Способ изготовления плиты пола
№2131855 Полиминеральный раствор для пропитки каркаса из минерального заполнителя
№2280061 Замазка
№2462488 Полимерная композиция
№2630492 Полимерраствордля получения антикоррозионного покрытия строительных конструкций, работающих в агрессивных средах
№2626357 Полимерные связующие для изготовления полимербетона
№994658 Трехслойная плита пола
№1375621 Полимерная композиция для пропитки каркаса из минерального заполнителя
№1428732 Полимерная композиция
№1604779 Полимербетонная смесь
№1689339 Полимерминеральная композиция
№1701683 Полимерная композиция для пропитки каркаса из минерального заполнителя
№1701685 Полимербетонная смесь
№1701709 Способ изготовления полимерцементных изделий
№1772095 Бетонная смесь
№2017697 Полимербетонная смесь
№2231509 Способ изготовления бетонов
№2154135 Трехслойный пол свинарника-маточника
№2154135 Способ изготовления трехслойной панели
№2162925 Пол животноводческого помещения
№2176626 Полимерминеральная композиция
№2219316 Способ изготовления трехслойной панели
№2229574 Способ изготовления или реконструкции покрытий полов
№2280061 Замазка
№2329228 Полимербетонная смесь

**Материалы и методика**

Полимерные композиционные материалы получали с использованием эпоксидного связующего, аминофенольного отвердителя (АФ-2) и полиэтиленполиамина (ПЭПА). В качестве вяжущих использовали эпоксидную смолу марки ЭД-20 и изготавливаемые промышленностью РФ компаунды марок К-115, К-153, ЭКР-22, ЭИС-1. Пластификаторами служили: диоктилфталат (ДОФ), карбамидная смола (ПКП-52), фурфуролацетоновый мономер (ФАМ). В качестве добавок наноразмерного уровня применялись технический углерод (сажа) марки П 234 и углеродные нанотрубки «Таунит-М» производства ООО «Нанотехцентр» (г. Тамбов).

Углеродные нанотрубки «Таунит-М» представляют собой агломераты микрометрового размера, поэтому их введение в эпоксидный мономер и диспергирование осуществлялось в два этапа: воздействие растягивающих и сдвигающих сил в пространстве между валками трехвалковой мельницы; ультразвуковое воздействие на частоте 22 кГц на ультразвуковой установке с интенсивностью энергии порядка 350 кН/(м·с).

Измерение размеров частиц осуществлялось методом динамического рассеяния света (рассеяние света на частицах в процессе броуновского движения) на анализаторе Nicomp 380 ZLS. Средняя дисперсность составила порядка 330 нм. Внешний диаметр трубок составляет 8-15 нм, внутренний диаметр – 4-8 нм, длина – 2 мкм и более. Введение в мономер технического углерода осуществлялось аналогично введению УНТ. Наполнителями служили измельченные порошки различных горных пород. В качестве мелкого заполнителя использовался кварцевый песок – а крупных заполнителей использовали гранитный щебень и керамзит.

Исследования свойств материалов проводились с использованием современных физико-механических, химико-биологических методов в соответствии с ГОСТ и другими нормативными документами. Исследование механических свойств образцов проводилось на универсальной

испытательной машине ShimadzuAutograph AG-X Series. Управление процессом испытаний и предварительная обработка получаемых данных производились с помощью программного обеспечения TRAPEZIUM X *1. Определялись прочностные и деформационные характеристики образцов при испытаниях на растяжение, сжатие и изгиб. Все измерения проводились при нормальных условиях.

**Результаты и обсуждение**

Ниже приведены результаты исследования технологии и свойств полимерных композитов в зависимости от основных структурных факторов.

Важная роль при создании полимерных композитов с требуемыми строительно-технологическими свойствами отводится отвердителю, его природе, физическому состоянию и содержанию в полимерной композиции. В строительной практике для отверждения эпоксидных смол преимущественно используют полиэтиленполиамины, так как в отличие от двухосновных кислот и ангидридов кислот они способны отверждать эпоксидные смолы при комнатной температуре [37, 38, 39]. Однако, высокая активность полиэтиленполиаминов требует точной ее дозировки, что в условиях строительства не всегда удается. Очень часто отверждаемые ими полимерные композиции без введения игибиторов твердения затвердевают непосредственно в смесителях. Предложенные способы принудительного отвода тепла от аппаратов н оборудования путем циркуляции охлаждающих жидкостей в двойных стенках усложняют технологию и недостаточно эффективны [40].

Наши исследованная показали, что жизнеспособность эпоксидных композиций повышается при использовании в качестве отвердителей полиоксиэтилированных триэтаноламинов и смеси полиэтиленполиаминов с этиловыми эфирами полиэтиленгликолей [40].

Полиоксиэтилированный триэтаноламин получается в качестве побочного продукта в процессе производства триэтаноламина в избытке окиси этилена. Он имеет следующую химическую формулу:

$$N – [– C_2H_4 – (– O – C_2H_4 –)_n – OH]_3,$$

где n = 1–3.

Продукт характеризуется следующими физико-химическими константами: $T_{кип}$ – 225–235 °С при 20 мм рт. ст.; $d_4^{20}$ = 1,14; $h_д^{20}$ = 1,4912; $R_{Д.найд}$ = 104,5; $R_{Д.выч}$ = 103,1; $N_{найд}$ = 4,2 %; $N_{выч}$ = 3,4 %; $C_{найд}$ = 51,8 %; $C_{выч}$ = 52,3 %.

Смесь на основе полиэтиленполиамина и этиловых эфиров полиэтиленгликолей (кубовых остатков этилкарбитола) изготавливается путем смешивания компонентов при нормальной температуре. Кубовые остатки этилкарбитола $C_2H_5 – O – (C_2H_4 – O)_n – H$ (где n = 2–4) согласно ТУ 06–01–7–159–88 имеют следующий состав (%): этилкарбитол – 30,3–31,1; этиловый спирт – 0,014–0,12; этилцеллозольв – 0,001–0,74; этиленгликоль – 24,7–22,8; диэтиленгликоль – 17,9–18,9; этиловый эфир триэтиленгликоля – 13,1–13,5; триэтиленгликоль – 11,3–10,7; этиловый эфир тетраэтиленгликоля – 2,6–2,9.

Реакции эпоксидной смолы с полиоксиэтилированными триэтаноламинами и оксиэтилированными полиэтиленполиаминами проходят с раскрытием эпоксидного кольца при действии свободных гидроксильных групп в первом случае и свободных аминных групп – во втором [40]. Полученные, на основе этих отвердителей полимерные композиции характеризуются высокими прочностными показателями (таблица 1).

Таблица 1. Результаты испытаний

| Состав, мас. ч. | Отвердитель | Содержание отвердителя, мас. ч. | Прочность при сжатии, МПа | Удельная ударная вязкость, кДж/м$^2$ |
|---|---|---|---|---|
| Смола ЭД-20 – 100; изопропиловый спирт – 10; маршалит – 100; кварцевый песок – 250 | Полиоксиэтилированный триэтаноламмин | 10 | 96 | 5,0 |
| | | 15 | 107 | 5,42 |
| | | 20 | 106 | 5,36 |
| | | 25 | 101 | 5,12 |
| | | 30 | 95 | 4,75 |
| Смола ЭД-20 – 100; портландцемент – 100; кварцевый песок – 250 | Смесь полиэтиленполиамина и кубовых остатков этилкарбитола | 7,5 | 106 | – |
| | | 10 | 109 | – |
| | | 15 | 92 | – |
| | | 20 | 85 | – |

Анализ результатов исследований прочностных свойств эпоксидных композитов показывает, что оптимальная потребность отвердителей на 100 мас. ч. эпоксидной смолы составляет для полиоксиэтилированного триэтаноламина 15–20 мас. ч., а смеси полиэтиленполиамина и кубовых остатков этилкарбитола – 7,5–15 мас.ч.

Как известно, добавление пластификатора способствует повышению эластичности эпоксидных композитов. К пластификаторам, применяемым в полимерных материалах, предъявляются следующие требования: они должны совмещаться со связующим, иметь низкую летучесть, или малое содержание летучих фракций, обладать высокой химической стойкостью и эффективностью пластифицирующего действия.

В производственных условиях более удобно работать с модифицированными эпоксидными смолами. Они обладают малой вязкостью, что значительно облегчает технологию приготовления полимербетонов и их укладку. В последнее время разработана большая

группа модифицированных эпоксидных связующих – компаунды марок К-115 (эпоксидная смола, модифицированная олигоэфиракрилатом МГФ-9), К-153 (эпоксидная смола, модифицированная олигоэфиракрилатом и тиоколом), ЭКР-22 (модифицированная окситерпеновой смолой и окисленным скипидаром), ЭИС-1 (продукт конденсации эпикхлоргидрина и сланцевых акилрезорцанов) и др. Сопоставительные данные по прочности и жесткости наполненных композитов на этих вяжущих в литературе отсутствуют. Влияние вида компаунда на свойства композитов нами исследовалось на композициях, отличающихся лишь видом связующего. В качестве наполнителя во всех составах был использован кварцевый песок. Физико-механические свойства материалов приведены в таблице 2.

Таблица 2. Свойства композитов на основе эпоксидных связующих

| Характеристики | Показатели составов на основе связующих | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | ЭД-20 | К-153 | К-115 | ЭКР-22 | ЭИС-1 |
| Предел прочности, МПа | | | | | |
| при сжатии | 120,8 | 86,8 | 119,9 | 92,5 | 111,2 |
| при изгибе | 42,1 | 47,1 | 49,3 | 44,2 | |
| при растяжении | 13,2 | 16,1 | 15,6 | 14.3 | |
| Модуль упругости, МПа | 8227 | 5736 | 6569 | 4168 | 5553 |
| Удельная ударная вязкость, кДж/м | 4,9 | 7,3 | 8,1 | 6,5 | |

Исследования выявили снижение предела прочности модифицированных связующих при сжатии при одновременном увеличении предела прочности при изгибе, растяжении и удельной ударной вязкости. Из рассматриваемых композиций, составленных на компаундах, большей прочностью при сжатии и изгибе обладает состав на основе смолы К-115, получаемой модификацией смолы полиэфиракрилатом МГФ-9. Этот же полимербетон характеризуется более высоким модулем упругости. Можно полагать, что полиэфиракрилат включен химически в структуру эпоксидного компаунда. Сшивка эпоксидной смолы и полиэфиракрилата возможна на стадии отверждения, так как амины способны реагировать со сложными эфирами.

Изготовление модифицированных полимерных композитов воможно непосредственно на строительной площадке. В связи с этим вызывает значительный интерес изучение прочностных и деформативных свойств эпоксидных композитов, модифицированных различными пластифицирующими добавками, от количественного состава компонентов с целью дальнейшей оптимизации их составов [41-45].

В качестве пластификаторов нами рассматривались следующие препараты:

1) диоктилфталат (ДОФ) – при введении в смолу он не взаимодействует ни со смолой, ни с отвердителем (роль добавки сводится к изменению межмолекулярного и внутримолекулярного взаимодействия пространственной структуры, которую она заполняет);

2) карбамидная смола (ПКП-52) – добавка, содержащая функциональные группы, способные взаимодействовать с реакционно-способными группами полимера с образованием трехмерного продукта;

3) фурфуролацетоновый мономер (ФАМ) – модификатор, не содержащий аналогичных реакционно-способных групп, но способный взаимодействовать с отвердителем смолы.

Задача оптимизации составов полимерных композитов с пластификаторами решалась с помощью математических методов планирования эксперимента. В качестве матрицы планирования использовали план Коно, состоящего из 9 опытов. В качестве варьируемых факторов рассматривались: $X_1$ – содержание отвердителя (аминофенольный отвердитель); $X_2$ – содержание пластификатора. Количественное содержание эпоксидной смолы во всех опытах было принято равным 100 мас. ч. Оптимизируемыми показателями были приняты пределы прочности при сжатии ($R_{сж}$), изгибе ($R_и$), растяжении ($R_р$) и модуль упругости ($E$). Матрица планирования и результаты эксперимента для составов, модифицированных диоктилфталатом, карбамидной и фурановой смолами, приведены в таблицах 2–4.

Таблица 2. Матрица планирования и результаты эксперимента для составов, модифицированных диоктилфталатом

| Номер состава | $X_1$ | $X_2$ | Содержание, мас. ч. | | Прочность, МПа | | | Модуль упругости, $E \cdot 10^3$, МПа |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | амино-фенольного отвердителя | диоктил-фталата | при сжатии | при изгибе | при растяжении | |
| 1 | –1 | –1 | 20 | 0 | 83,7 | 27,0 | 23,5 | 3,9 |
| 2 | 0 | –1 | 25 | 0 | 89,3 | 46,0 | 41,0 | 1,47 |
| 3 | +1 | –1 | 30 | 0 | 114,9 | 45,1 | 44,5 | 1,70 |
| 4 | –1 | 0 | 20 | 6 | 93,3 | 34,8 | 46,0 | 4,10 |
| 5 | 0 | 0 | 25 | 6 | 86,4 | 51,9 | 45,0 | 2,78 |
| 6 | +1 | 0 | 30 | 6 | 96,1 | 96,7 | 43,0 | 2,29 |
| 7 | –1 | +1 | 20 | 12 | 86,7 | 48,1 | 46,0 | 1,64 |
| 8 | 0 | +1 | 25 | 12 | 87,2 | 56,4 | 39,5 | 1,68 |
| 9 | +1 | +1 | 30 | 12 | 94,8 | 87,5 | 34,0 | 1,78 |

Таблица 3. Матрица планирования и результаты эксперимента для составов, модифицированных карбамидной смолой

| Номер состава | $X_1$ | $X_2$ | Содержание, мас. ч. | | Прочность, МПа | | | Модуль упругости, $E \cdot 10^3$, МПа |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | амино-фенольного отвердителя | карбамидной смолы | при сжатии | при изгибе | при растяжении | |
| 1 | –1 | –1 | 20 | 0 | 83,7 | 27,0 | 23,5 | 3,90 |
| 2 | 0 | –1 | 25 | 0 | 89,3 | 46,0 | 41,0 | 1,47 |
| 3 | +1 | –1 | 30 | 0 | 114,9 | 45,1 | 44,5 | 1,70 |
| 4 | –1 | 0 | 20 | 6 | 87,8 | 21,5 | 25,7 | 2,99 |
| 5 | 0 | 0 | 25 | 6 | 91,7 | 48,6 | 22,0 | 3,17 |
| 6 | +1 | 0 | 30 | 6 | 95,7 | 58,3 | 36,5 | 1,63 |
| 7 | –1 | +1 | 20 | 12 | 89,0 | 53,3 | 46,0 | 2,69 |
| 8 | 0 | +1 | 25 | 12 | 89,8 | 35,0 | 44,5 | 2,35 |
| 9 | +1 | +1 | 30 | 12 | 95,2 | 65,4 | 50,0 | 1,28 |

Таблица 4. Матрица планирования и результаты эксперимента для составов, модифицированных фурфуролацетоновой смолой

| Номер состава | $X_1$ | $X_2$ | Содержание, мас. ч. | | Прочность, МПа | | | Модуль упругости, $E \cdot 10^3$, МПа |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | амино-фенольного отвердителя | ФАМ+ БСК* | при сжатии | при изгибе | при растяжении | |
| 1 | –1 | –1 | 20 | 0 | 83,7 | 27,0 | 23,5 | 3,9 |
| 2 | 0 | –1 | 25 | 0 | 89,3 | 46,0 | 41,0 | 1,47 |
| 3 | +1 | –1 | 30 | 0 | 114,9 | 45,1 | 44,5 | 1,70 |
| 4 | –1 | 0 | 20 | 12 | 97,0 | 23,1 | 13,3 | 3,04 |
| 5 | 0 | 0 | 25 | 12 | 88,6 | 13,2 | 16,7 | 3,33 |
| 6 | +1 | 0 | 30 | 12 | 106,1 | 52,3 | 61,7 | 1,65 |
| 7 | –1 | +1 | 20 | 24 | 83,7 | 40,0 | 7,1 | 3,54 |
| 8 | 0 | +1 | 25 | 24 | 88,0 | 21,0 | 16,0 | 1,62 |
| 9 | +1 | +1 | 30 | 24 | 93,0 | 24,7 | 24,7 | 1,90 |

* БСК вводили 20 % от ФАМ.

После статистической обработки результатов эксперимента для модифицированных композитов уравнения, по которым построены графики зависимости предела прочности при растяжении, изгибе, сжатии и модуля упругости композитов от содержания аминосланцефенольного отвердителя и модификатора (рис. 1–3).

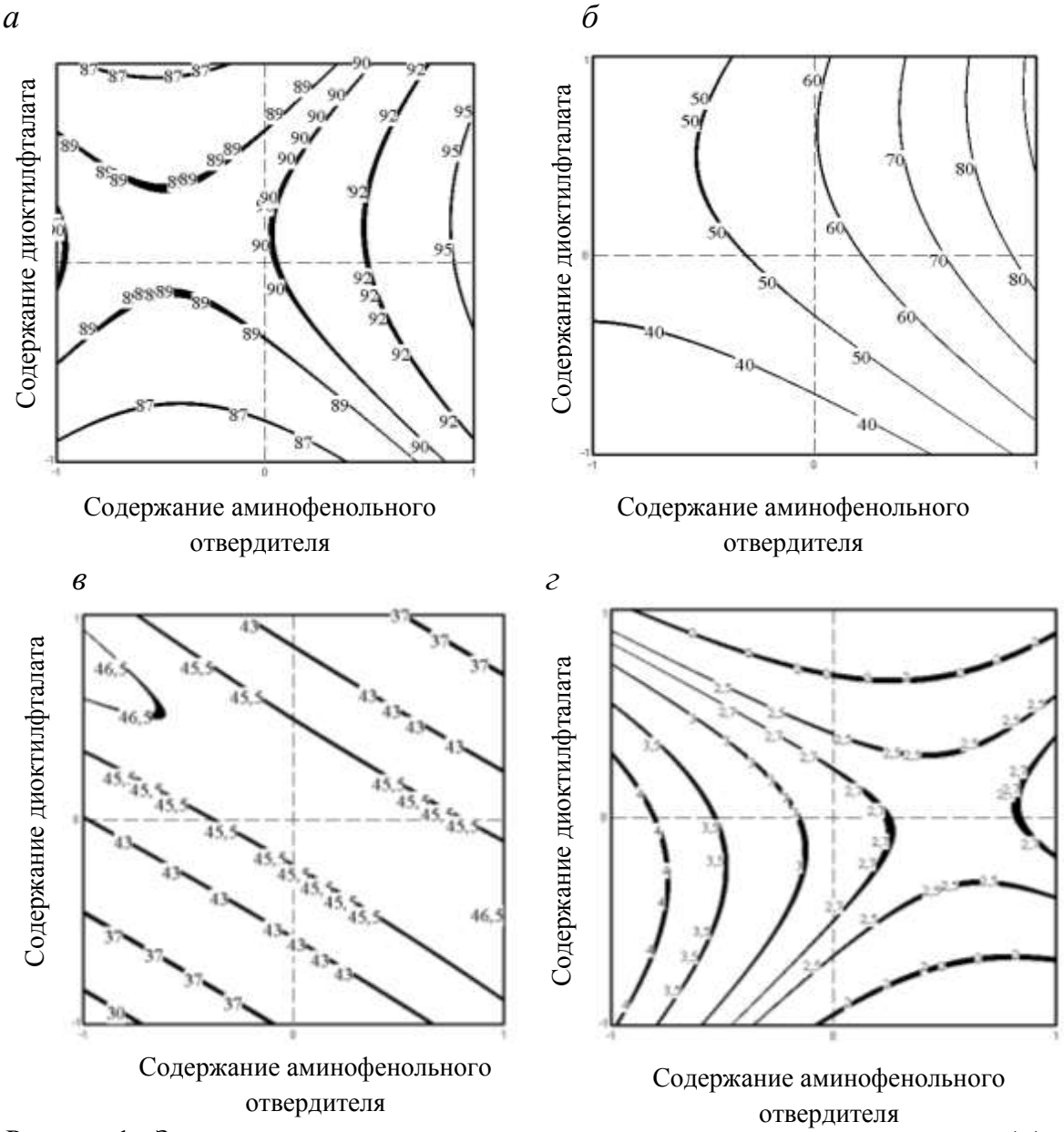



Рисунок 1 - Зависимости изменения предела прочности композитов при сжатии (*а*), при изгибе (*б*), при растяжении (*в*) и модуля упругости (*г*) от содержания аминосланцефенольного отвердителя и диоктилфталата

Из рис. 1 *а* видно, что прочность при сжатии увеличивается при повышенных содержаниях диоктилфталата и отвердителя. При содержании пластификатора от 4 до 8 мас. ч. и отвердителя 25–30 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы прочность композитов при сжатии достигает 95 МПа. Такая же ситуация характерна для показателя прочности при изгибе. При введении диоктилфталата и аминосланцефенольного отвердителя в таких же количествах наблюдается возрастание прочности при изгибе свыше 80 МПа (рис.1 *б*). В области, где $X_1$ варьируется в пределах от –1 до 0, а $X_2$ – от 0 до +1, наблюдается максимальное значение прочности при растяжении равное 46,5 МПа. При введении пластификатора модуль упругости композитов снижается (рис. 1 *г*).

На рис. 2 *а* видно, что максимальные значения прочности при сжатии получены при введении карбамидной смолы в количестве до 6 мас. ч., а отвердителя – 30 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы. Порочность композитов при таком содержании компонентов достигает 95–105 МПа. Прочность при изгибе и при растяжении увеличивается при повышенных количествах вводимого пластификатора и отвердителя (рис. 2 *б*). Модуль упругости понижается при увеличении количества вводимого пластификатора до $1{,}7 \cdot 10^3$ МПа (рис. 2 *г*).

При введении в качестве пластификатора фурановой смолы максимальное значение прочности при сжатии, равное 110 МПа, наблюдается в области $-1<X_2<0$ при содержании отвердителя 30 мас. ч. ($X_1=+1$) на 100 мас. ч. смолы. Наименьшая величина прочности при изгибе обнаруживается при нулевом значении фактора $X_1$ при граничных значениях $X_2$ (рис. 3 *б*). Максимальная прочность при растяжении (72 МПа) достигается при следующем содержании компонентов 10–14 мас. ч. пластификатора и 10 мас. ч. отвердителя (рис. 3 *б*). В области, где $X_1$ варьируется от 0 до +1, при введении пластификатора модуль упругости снижается до $1{,}7 \cdot 10^3$ МПа (рис. 3 *г*).

Таким образом, в результате проведения исследований с применением различных пластифицирующих добавок получены композиты с различными упругопрочностными свойствами. Установлено, что для эпоксидных композитов, содержащих аминофенольный отвердитель и различные виды пластификаторов, соотношение максимальных и минимальных показателей прочности при сжатии не превышает 35 %, а для показателей прочности при изгибе и растяжении разница между показателями может быть в пределах от 2 до 4 раз. При исследовании модуля упругости композитов выявлено, что соотношение максимальных показателей в пределах эксперимента превышает минимальные более чем в 2–3 раза.

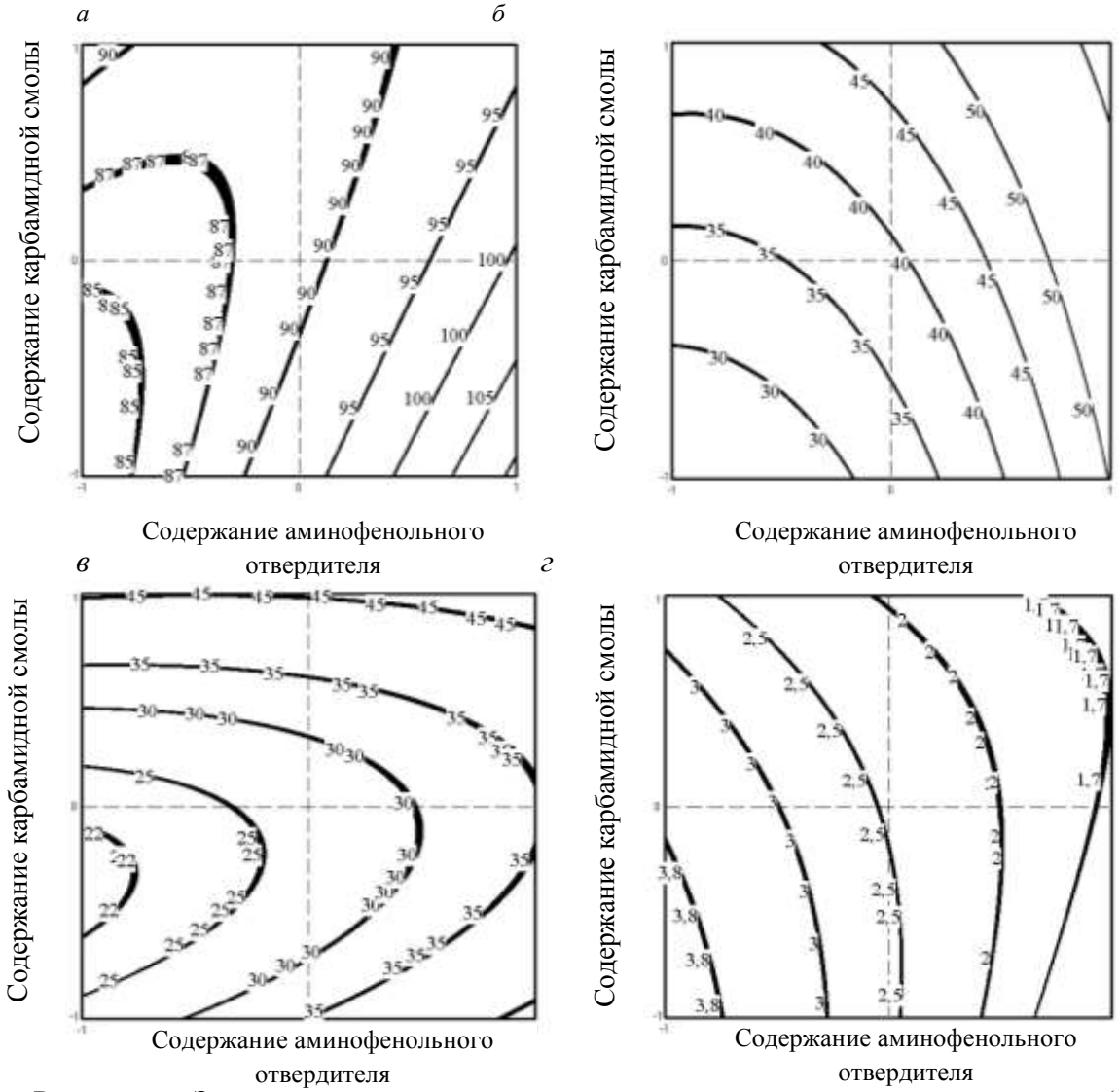



Рисунок 2 - Зависимости изменения предела прочности композитов при сжатии (*а*), при изгибе (*б*), при растяжении (*в*) и модуля упругости (*г*) от содержания аминофенольного отвердителя и карбамидной смолы

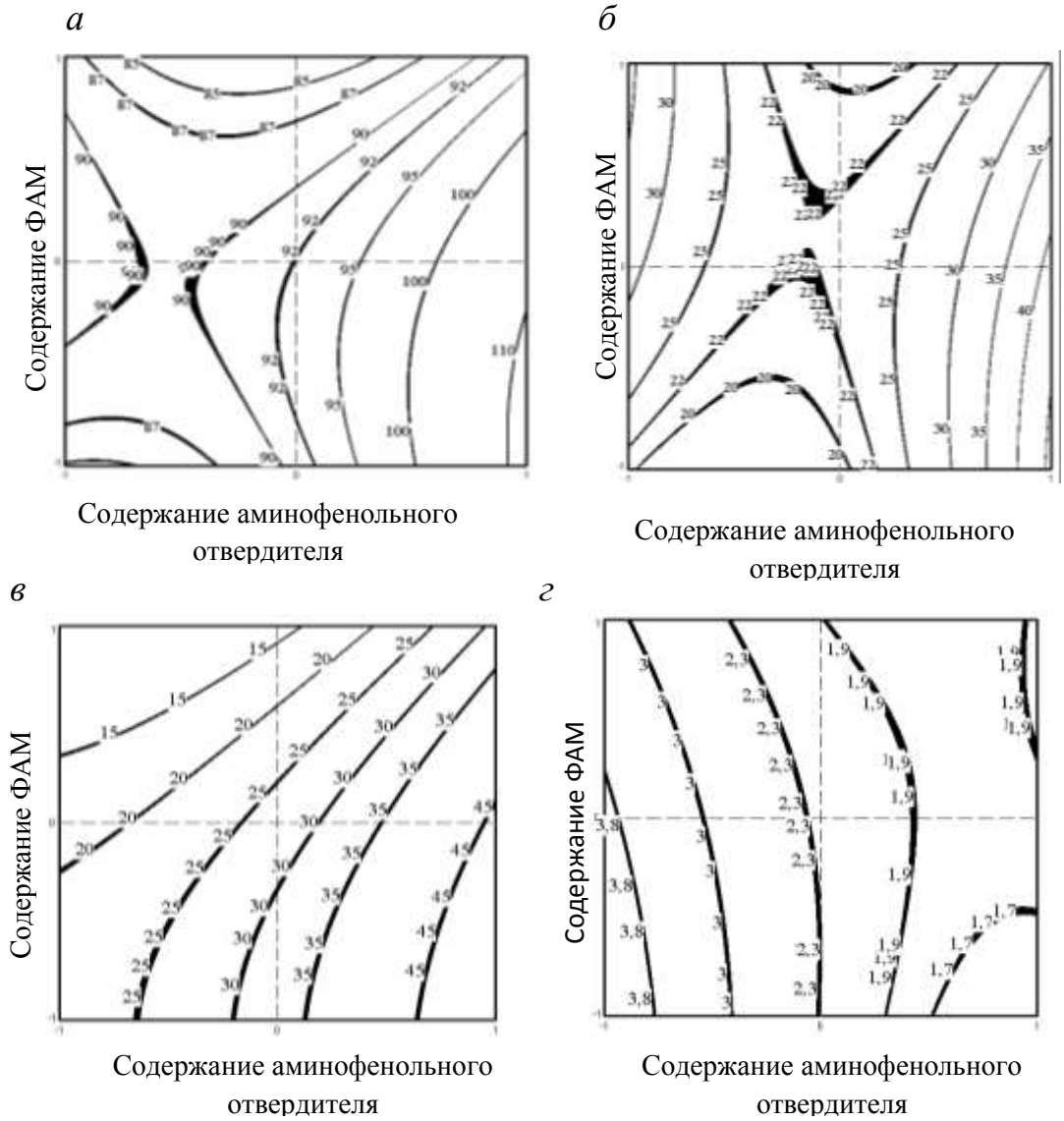



Рисунок 3 - Зависимости изменения предела прочности композитов при сжатии (*а*), при изгибе (*б*), при растяжении (*в*) и модуля упругости (*г*) от содержания аминофенольного отвердителя и фурфуролацетоновой смолы

Вязкость эпоксидных композиций снижается растворителями. Для этого обычно применяют толуол, бутиловый спирт, ацетон. В сельскохозяйственном строительстве, как показали наши исследования, в качестве растворителя эпоксидных смол можно использовать бензин и керосин [46]. Эти растворители можно вводить в эпоксидные композиции в больших количествах, чем указанные выше, без значительного ущерба для прочности материала. Так, в сравнении с бутанолом, при введении которого в количестве 20 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы прочность композиций снижается

более чем на 30 %, падение прочности композиций с керосином и бензином при таком же их содержании не более 15 %.

Одним из главных составляющих лакокрасочных материалов являются пигменты, которые не только придают цвет лакокрасочному покрытию, но и повышают его стойкость к внешним воздействиям, увеличивают прочность, снижают усадочные напряжения в пленке покрытия. На деформационно-прочностные свойства покрытий оказывают влияние концентрация, дисперсность и химия поверхности пигмента.

При проведении исследований для окрашивания были выбраны малодефицитные ахроматические и хроматические пигменты, находящие широкое применение при получении лакокрасочных материалов различных цветов. Из ахроматических пигментов была использована алюминиевая пудра, из пигментов второго типа – сурик железный (красный); кобальт фиолетовый темный; охра светлая (желтый); лазурь железная (темно-синий); железоокисный желтый; глауконитовый зеленый; свинцовый крон (желтый). Полученные результаты свидетельствуют о том, что с применением того или иного типа пигмента можно в широких пределах регулировать упруго-прочностные свойства лакокрасочных материалов. Так, наибольшая прочность при растяжении достигается за счет введения в состав ЛКМ свинцового крона, алюминиевой пудры и лазури железной. Относительное удлинение материалов возрастает в случае применения алюминиевой пудры, свинцового крона и охры.

Важным структурообразующим фактором является объемное содержание пигмента в композициях. Соотношение между пигментом и связующим может колебаться в широких пределах в зависимости от требований, предъявляемых к покрытию. Так, повышенные требования к эластичности, блеску и паронепроницаемости покрытий требуют снижения соотношения между пигментом и пленкообразующим веществом, а в случае

необходимости увеличить паропроницаемость – повышения этого соотношения.

Нами установлено влияние количественного содержания пигмента на физико-механические свойства лакокрасочных эпоксидных композитов, в которых в качестве пигментов были использованы окись хрома и железный сурик. Содержание указанных пигментов в исследуемых составах варьировалось от 0 до 7,5 мас. ч. на 100 мас. ч. смолы ЭД-16. Анализ экспериментальных данных показывает, что изменение степени наполнения связующего может привести как к повышению, так и снижению прочности. При наполнении в интервале $0<\varphi<7,5$ мас. ч. (пигмент – окись хрома) и $0<\varphi<6,0$ мас. ч. (пигмент – сурик железный) на 100 мас. ч. смолы наблюдается повышение прочностных показателей пигментированных композиций. При дальнейшем наполнении происходит постепенное снижение прочности материалов. Вероятно, при достижении концентраций выше критических нарушается межмолекулярная упорядоченность смолы в связи с появлением поверхностных слоев, что сопровождается уменьшением плотности упаковки и, как следствие, снижением прочности.

В последнее время большое внимание уделяется созданию и исследованию полимерных композитов получаемых посредством нанотехнологий. В настоящих исследованиях в качестве нанодобавок использовали сажу и углеродные трубки.

На рис. 4 представлены полученные экспериментально зависимости предела прочности исследованных материалов от количества добавок сажи и УНТ при испытаниях на растяжение, сжатие и изгиб. Зависимости модуля упругости, определенного на интервале напряжений 0,5÷1 МПа, от состава материала представлены на рис. 5. Как видно, они качественно схожи с зависимостями предела прочности. При наличии лишь трех точек полученные зависимости могут быть однозначно интерполированы полиномами второй степени, однако достоверность такой интерполяции

недостаточна для детального анализа, необходимы дополнительные исследования с большим количеством вариантов состава.

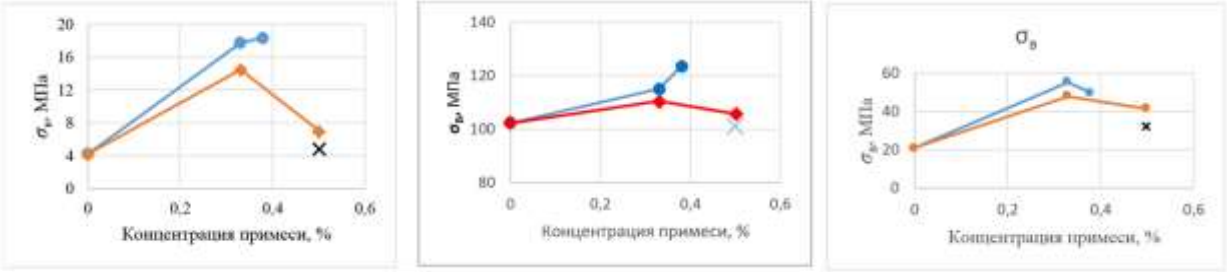



Рисунок 4 - Концентрационная зависимость предела прочности при испытании на растяжение (слева), сжатие (справа) и изгиб (внизу): ● - сажа, ♦ - УНТ, × - сажа + УНТ.

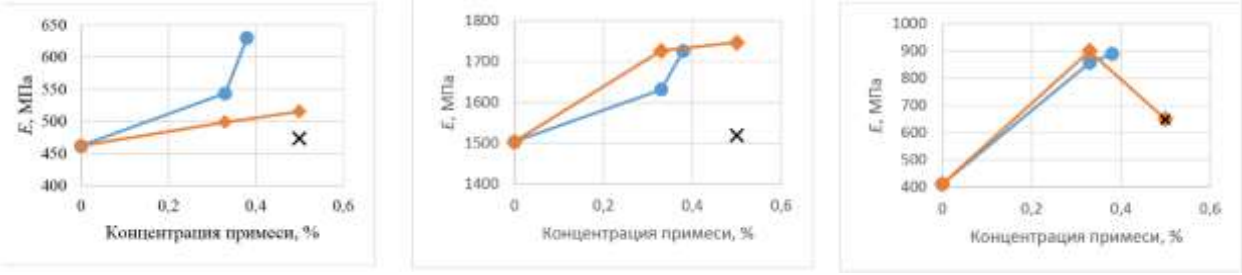



Рисунок 5 - Концентрационная зависимость модуля упругости на начальной стадии нагружения при испытании на растяжение (слева), сжатие (справа) и изгиб (внизу): ● - сажа, ♦ - УНТ, × - сажа + УНТ.

Однако уже на этом этапе обнаруживается значительное влияние малых добавок и сажи и углеродных нанотрубок на механические свойства отвержденной эпоксидной смолы. Так предел прочности и максимальная деформация перед разрушением при испытании на растяжение увеличиваются почти в пять раз, при испытании на изгиб – до трех раз. Влияние нанотрубок в большинстве случаев оказалось несколько меньшим по сравнению с влиянием сажий.

Значительное влияние на свойства полимерных связующих оказывают наполнители, их природа и содержание в композиции [1, 3, 47, 48, 49, 50]. Первой стадией взаимодействия вяжущего и минерального наполнителя является смачивание вяжущими поверхностей минеральных материалов. При этом работа адгезии определяется углом смачивания и поверхностным натяжением жидкости. Лучшее смачивание происходит тогда, когда разность полярностей вяжущего и твердого тела будет наименьшая. Вторым фактором

при структурообразовании связующих является совместимость наполнителей с вяжущим, исключающая нежелательные реакции в зоне их контакта. По эффективности взаимодействия с вяжущими наполнители делятся на активные и неактивные, причем первые приводят к улучшению свойств композиций. Авторами в вышеуказанных работах подобраны наполнители на основе минералов, повышающие прочность фурановых, полиэфирных и карбамидных связующих. Однако, на наш взгляд, эффективность полимерных композиций в зависимости от вида наполнителя более надежно оценивается по показателям прочности и долговечности [51].

Было принято, что характер взаимодействия наполнителей с вяжущими наиболее точно можно оценить по степени отверждения, прочности и химической стойкости композиций, так как долговечная работа наполненных полимерных композитов возможна только в случае образования прочной, термически и гидролитически устойчивой химической связи между наполнителем и синтетической смолой. С целью установления изменения прочности, водостойкости и степени отверждения композитов в зависимости от природы наполнителя были использованы порошки различных природных каменных материалов, а так же отходов кирпичного и асбестоцементного производства (таблица 5).

Из рассмотренных составов наибольшая прочность свойственна композитам с порошками гранита, конгломерата, флюорита, яшмы, пирита, диабаза, базальта, кристаллического сланца, кирпича, обсидиана, портландцемента, кварца, диатомита н асбестоцементных отходов. Худшие показатели прочности имеют составы, наполненные каолином, пиритными огарками и порфиритом. В результате реакции между полимером и наполнителем возникают в основном свази типа С – О, которые в значительной степени обусловливают высокую адгезионную прочность.

Учитывая, что адгезионная прочность между полимером и наполнителем зависит от степени отверждения наполненного связующего,

были проведены исследования, направленные на оценку процесса отверждения эпоксидного связующего с различными наполнителями. Исследования проведены методом инфракрасной спектроскопии. О степени отверждения эпоксидных композиций судили по изменению максимума поглощения при 845 $см^{-1}$, соответствующего эпоксидной группе. Для более точного определения коэффициента экстинкции этих полос поглощения связей использован "метод внутреннего стандарта", в качестве которого служила полоса поглощения колебаний ароматических колец в эпоксидных смолах (1530–1540 $см^{-1}$). Отношение площадей полос поглощения или, в первом приближении, их высот служит характеристикой относительной степени отверждения. В таблице 5 приведена рассчитанная степень отверждения композиций по отношению к ненаполненной смоле.

Таблица 5. Физико-технические свойства эпоксидных композитов на различных наполнителях

| Наполнитель | Кубиковая прочность, МПа | Модуль упругости, МПа | Водопоглощение. % | Коэффициент водостойкости | Относительная степень отверждения |
|---|---|---|---|---|---|
| – | 91,7 | 1771 | 0,327 | 0,97 | 1,00 |
| Гранит | 107,5 | 3074 | 0,089 | 0,91 | 2,03 |
| Конгломерат | 103,7 | 2011 | 0,478 | 0,90 | 2,03 |
| Флюорит | 1064 | 2528 | 0,478 | 0,94 | 0,95 |
| Диабаз | 120,2 | – | 0,144 | 0,90 | |
| Пирит | 101,7 | 3062 | 0,290 | 1,00 | 2,20 |
| Мергель | 89,2 | 1086 | 0,262 | 0,85 | 1,22 |
| Пемза | 97.2 | 2023 | 0,775 | 1.00 | 3,00 |
| Кристаллический сланец | 105,2 | 2165 | 0,468 | 1,00 | 1,67 |
| Диорит | 102,4 | 2560 | 0,410 | 0,94 | 3,01 |
| Ракушечник | 104,8 | 2797 | 0,434 | 1,00 | 1,13 |

| Наполнитель | Кубиковая прочность, МПа | Модуль упругости, МПа | Водопоглощение. % | Коэффициент водостойкости | Относительная степень отверждения |
|---|---|---|---|---|---|
| Гипс | 101,0 | 2875 | 0,343 | 1,00 | 2,03 |
| Порфирит | 76,3 | 1344 | 0,274 | 0,97 | 1,05 |
| Кварц | 103,5 | 1986 | 6,17 | 0,98 | 1,50 |
| Серпентин | 81.1 | 1637 | 0,285 | 0,87 | 0,70 |
| Базальт | 103,9 | 1618 | 0.119 | 0,97 | 0,96 |
| Обсидиан вулканический | 119,3 | 1979 | 0,119 | 0,94 | 1,91 |
| Гипс строительный | 73,5 | 1291 | 0,219 | 0,87 | 2,64 |
| Пиритные огарки | 65,0 | – | 0,820 | 0,74 | – |
| Портландцемент | 110,8 | 1687 | 0,176 | 0.93 | 0,63 |
| Древесные опилки | 106,2 | 2293 | 0,230 | 0,90 | 1,23 |
| Металлические опилки | 86,4 | 1685 | 0,350 | 0,98 | 1,37 |
| Угольные волокна | 74,1 | 1635 | 0,640 | 0,93 | 1,37 |
| Поливинилспиртовые волокна | 99,2 | 1827 | 0,175 | 0,92 | 0,82 |
| Измельченный кирпич | 118,2 | 2747 | 0,124 | 1,00 | 2,04 |
| Диатомит | 118,0 | 2601 | 0,072 | 1,00 | 1,62 |
| Асбестоцементные отходы | 110,8 | – | 0,435 | 0,94 | – |
| Сажа | 90,5 | – | 0.411 | 0,95 | – |
| Каолин | 75,0 | – | – | 0,75 | 1,43 |

Из результатов исследований композиций, наполненных гранитом, диоритом и базальтом, видно, что кислотность поверхности наполнителя может способствовать катализации или ингибированию твердения связующего. Наибольшая степень отверждения соответствует композициям, наполненным диоритом и гранитом, которые относятся соответственно к средним и кислым породам. Исходя из этих данных кварц можно считать хорошим наполнителем для эпоксидных смол. Высокие результаты соответствуют композитам, наполненным кислыми породами вулканического происхождения: обсидианом и пемзой. Степень отверждения композиций с порфиритом, являющимся аналогом диорита, гораздо ниже, чем с самим диоритовым наполнителем. Здесь, видимо, сказываются изменения, характерные для излившихся пород по сравнению с глубинными. Степень отверждения композиций с базальтом, относящимся к основным породам, ниже, чем у ненаполненной смолы. Такая же картина получена при применении в качестве наполнителя портландцемента. Данные результаты показывают, что наполнители с основными свойствами ингибируют твердение эпоксидных смол. Кремнистые породы (яшма, диатомит и др.), основным породообразующим минералом которых является кварц, катализируют процесс отверждения. Степень отверждения композиций с каолином также является высокой. Обогащение глинистой породы – каолина карбонатами кальция и магния (мергель) несколько снижает степень отверждения, но она остается все же выше, чем у ненаполненной смолы и композиций с ракушечником, являющимся органогенным известняком. Сравнение составов, наполненных породообразующими минералами (пиритом, флюоритом, гипсом и серпентином), относящимися, соответственно, к классам сульфидов, галоидных соединений, сульфатов и силикатов, показывает лучшее взаимодействие эпоксидных смол с сульфидами и сульфатами и худшее – с галоидными соединениями. Высокая

степень отверждения соответствует также композициям, наполненным кирпичной пылью и угольными волокнами.

С целью оценки гидролитической устойчивости свази между полимером и наполнителем была исследована водостойкость эпоксидных композитов. Образцы были выдержаны в воде в течение 9 ч при температуре 90 °С. Испытания показали, что более высокая водостойкость характерна для композитов, наполненных пиритом, пемзой, кристаллическим сланцем, ракушечником, кварцем, диатомитом и кирпичной пылью. Эпоксидные составы с этими наполнителями имеют коэффициент водостойкости выше, чем без наполнителя. Не ухудшили водостойкость порфирит, базальт и сажа. Такие же наполнители, как каолин, пиритные огарки и мергель, резко снизили водостойкость эпоксидных композиций. По данной причине эти наполнители непригодны для изготовления химически устойчивых эпоксидных полимербетонов.

К настоящему времени разработаны бинарные наполнители, составленные из кварца и определенным образом подобранных минералов [1]. Первичными условиями подбора оптимальных пар минералов является: различная сингония кристаллов и близость или кратность размеров элементарных ячеек кристаллов. Бинарные наполнители получены совместным измельчением кварцевого песка с соответствующими минералами до величины 0,5–1 $м^2$/г. Оптимальное соотношение минералов в бинарных смесях составляет от 1:10 до 1:5. Физическим объяснением эффекта уплотнения, упрочнения и повышения водостойкости полимербетона с бинарным наполнителем при оптимальной добавке второго минерала служит проявление вторичной эпитаксии. Под эпитаксией понимается явление образования однообразно ориентированных кристаллов одного вещества на гранях кристаллов другого вещества. Обычно эпитаксия наблюдается при взаимодействии твердых кристаллических тел (подложек) и жидкостей или газов, способных к кристаллизации. При этом происходит

поверхностная достройка кристаллов подложки за счет кристаллизующего вещества. Главными условиями осуществления эпитаксии является различие сингонни и близость размеров элементарной ячейки (расхождение не более 10%).

Прочность и модуль упругости полимерных композитов увеличиваются с повышением степени наполнения до определенного значения, а затем снова понижаются. Причем для каждой пары связующее – наполнитель существует своя оптимальная область наполнения. Так, например, при использовании кварцевого наполнителя с удельной поверхностью 600 $см^2/г$ оптимальное отношение п/н по прочности равняется 2,5– 3,0, а при 2300 $см^2/г$ оно равно 0,8–1,5. Наибольшую степень наполнения имеют композиты, составленные на наполнителях, в которых содержатся порошки и гранулы различного фракционного состава. Причем в этом случае оправдано применение хотя бы в числе одной фракции более доступных кварцевых песков. Нами установлено, что по степени повышения плотности и прочности наиболее эффективно для эпоксидных связующих применять смесь наполнителей с удельной поверхностью 2300 и 600 $см^2/г$ в соотношении 1:3 по массе [52]. В результате достигается более плотная упаковка наполнителей в композите и тем самым улучшение структуры. Полимербетоны на эпоксидных смолах марок ЭД-20 в ЭД-16 и на таком наполнителе обладают высокими физико-техническими свойствами.

Современная технология приготовления полимербетонов и изделий на их основе базируется на общепринятой технологии изготовления цементных бетонов и изделий, что приводит к большому расходу дорогостоящих синтетических смол. Трудоемкими остаются операции по изготовлению и укладке полимербетонов, которые особенно трудно выполнять в случае высоковязких составов. Перспективным направлением дальнейшего развития строительных композитов является получение и внедрение материалов каркасной структуры [8, 44, 52, 53, 54]. Технология их изготовления

включает предварительное создание оптимальных смесей заполнителей и склеивание зерен друг с другом с последующим заполнением пустот полученного каркаса матрицей. Это позволяет получать высоконаполненные каркасные композиты, облегчаются их изготовление и укладка, появляется возможность создавать на их основе материалы с заданными свойствами и изделия различного назначения.

Разработана рациональная технология получения каркасных композитов и строительных изделий на их основе. Предложены новые технологии по изготовлению эффективных строительных изделий: полимербетонных каркасных покрытий, дисперсно-армированных композитов, теплоизоляционных изделий трехслойного поперечного сечения, облицовочных плиток, полимерцементных бетонов, полов – ловушек химикатов, загрязняющих окружающую среду, композитов с улучшенными электропроводящими и диэлектрическими показателями [55].

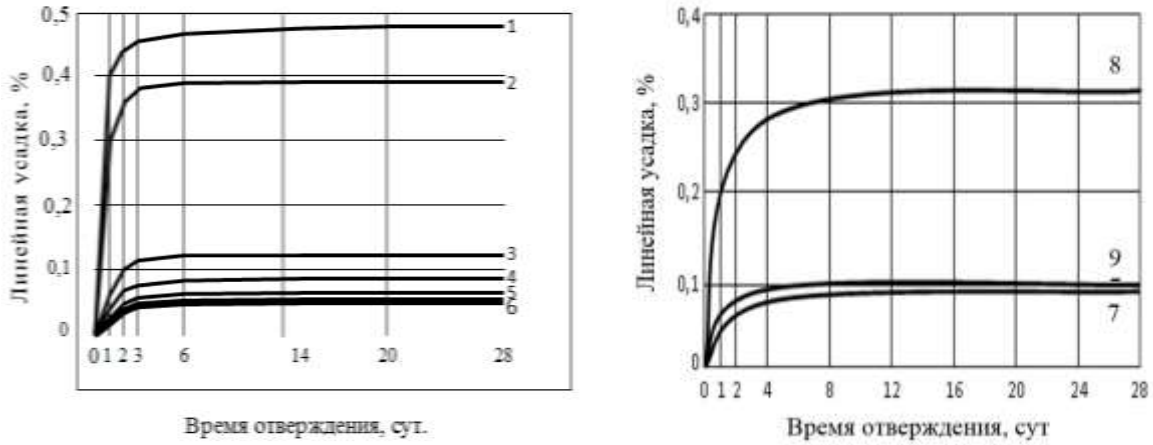
Исследованы основные физико-технические свойства каркасных композитов, составленных на полимерных и комплексных связующих. Выявлены зависимости прочности, износостойкости, жесткости, усадки, ползучести, трещиностойкости, морозостойкости, теплопроводности и электропроводности каркасных композитов от основных структурообразующих факторов и вида компонентов [52]. Установлено улучшение физико-технических свойств каркасных композитов по сравнению с композитами обычной структуры: прочность при сжатии и растяжений выше в 1,2, а ударная прочность – в 1,5–3,5 раза, усадочные деформации ниже в 5–7 раз, температурные – в 2,2, ползучесть – в 1,2 раза. Выявлено троекратное повышение ударной прочности каркасных композитов, армированных дисперсной арматурой (таблица 6).

Таблица 6. Показатели прочности, МПа

| Характеристики | Каркасные полимербетоны на каркасах | | | | Обычный полимербетон |
|---|---|---|---|---|---|
| | эпоксидном | полиэфирном | цементном | битумном | |
| Прочность при сжатии | 60,1<br>95,1 | 58,0<br>94,9 | 30,0<br>60,1 | 19,3<br>25,6 | 51,1<br>75,0 |
| Прочность при растяжении | 6,5<br>9,7 | 6,2<br>9,8 | 3,2<br>6,1 | 0,68<br>1,0 | 4,8<br>6,0 |

***Примечание:*** в числителе – полимербетон на керамзите; в знаменателе – на гранитном щебне.

Композиционные материалы, особенно бетоны на полимерных связующих, имеют значительную усадку при твердении. Величина усадочных напряжений в полимербетонах очень часто превосходит прочность материала при растяжении. Это приводит к образованию усадочных трещин, которые являются основной причиной разрушения монолитных полимербетонных покрытий. Ниже показан эффект по этому показателю для материалов с организованной макроструктурой. Усадочные деформации в каркасных полимербетонах имеют свои особенности по сравнению с полимербетонами обычной структуры. В первых усадка значительно меньше (рис. 6). Каркас из склеенных крупных заполнителей, усадочные процессы в котором к моменту заполнения пустот уже заканчиваются, препятствует усадочным деформациям пропиточной матрицы и принимает на себя усадочные напряжения.




1 – обычной структуры на керамзите и ПН-1; 2 – обычной структуры на гранитном щебне и ПН-1; 3 – обычной структуры на гранитном щебне и ЭД-20; 4 – каркасной структуры на керамзите и ПН-1; 5 – каркасной структуры на гранитном щебне и ПН-1; 6 – каркасной структуры на гранитном щебне и ЭД-20; 7 – каркас; 8 – матрица; 9 – полимербетон

Рисунок 6 - Зависимость изменения усадочных деформаций композитов от времени отверждения

Сравнение свойств полимербетонов на эпоксидном и полиэфирном каркасе и получаемых простым смешиванием компонентов показывает преимущество первых. В качестве прототипа рассматривался полимербетон, который был изготовлен согласно инструкции [56], но с введением портландцемента вместо кварцевого тонкодисперсного наполнителя.

Ударная вязкость каркасного полимербетона оказалась намного выше, чем полимербетона обычной структуры (таблица 7). Лучшие результаты получены в случае применения керамзитового заполнителя вследствие более высокой его адгезии со связующими. Повышение ударной вязкости у композитов каркасной структуры происходит, вероятно, в силу следующих причин; каркас в полимербетоне создает цепочное расположение связанных заполнителей, перераспределяющих между собой приложенную нагрузку; уменьшаются структурные напряжения на границе раздела заполнитель – связующее, приводящие к образованию микротрещин.

Таблица 7. Результаты испытания, кДж/м

| Заполнитель | Ударная вязкость каркасных полимербетонов на каркасах | | | | Ударная вязкость полимербетона обычной структуры |
|---|---|---|---|---|---|
| | эпоксидном | полиэфирном | цементном | битумном | |
| Гранитный щебень | 4,20 | 2,10 | 1,90 | 2,00 | 1,30 |
| Керамзит | 4,73 | 2,31 | 2,15 | 2,20 | 1,45 |

Прочность каркасных бетонов можно повысить при их изготовлении на комплексных связующих. Бетоны на комплексных связующих составляются на каркасах и матрицах, получаемых на разных типах связующих. Например, матрица гипсовая, каркас цементный или полимерный; матрица цементная, каркас полимерцементный и т. д. С помощью таких комбинаций достигается увеличение прочности и улучшение других свойств композитов. Так, прочность при изгибе гипсового и цементного бетона на полимерном каркасе и гранитном заполнителе возрастает соответственно с 4,0 до 5,2 МПа и с 6,7 до 7,8 МПа. Причем наиболее высокий эффект достигается в случае применения для склеивания каркаса полимерных соединений, твердеющих во влажных средах, одновременно с цементной матрицей [52].

Резкое повышение удельной ударной вязкости каркасных композитов достигается при введении в их состав армирующих волокон, которые усиливают совместную работу каркаса и матрицы (рис. 7).

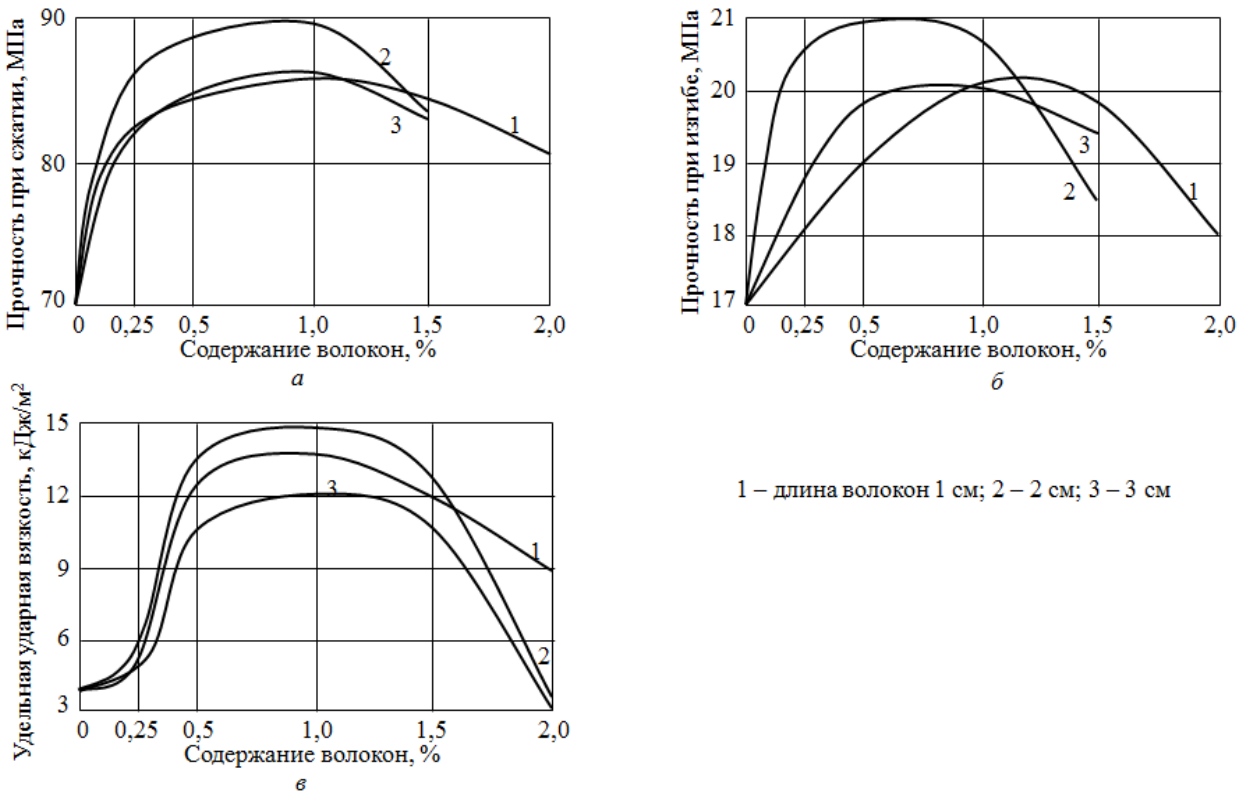



Рисунок 7 - Зависимость изменения прочности при сжатии (а), изгибе (б) и удельной ударной вязкости (в) дисперсно-армированных каркасных композитов от длины и содержания волокон

Из рис. 7 следует, что оптимальное содержание волокон составляет 0,5–1,5 % по массе.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработаны эффективные составы лакокрасочных, мастичных и каркасных полимерных материалов, перспективные для применения в строительстве.

**Выводы и рекомендации**

1. Показана перспективность применения эпоксидных связующих для применения в строительной отрасли. Увеличение объемов использования полимерных материалов сдерживается из-за их недостаточной изученности процессов структурообразования, физико-механических свойств и долговечности.

2. Проведены исследования эпоксидных композитов с различными отвердителями, растворителями, модификаторами, нанодобавками,

пигментами, а также наполнителями и заполнителями различного размерного уровня.

3. Получены рациональные составы инъекционных, лакокрасочных, мастичных и каркасных полимерных композитов, эффективные для устройства полов и защитных покрытий по строительным конструкциям в зданиях с агрессивными средами.

*Публикуется при поддержке гранта РФФИ РМ № 18-48-130013 "Комплексное исследование физико-химических процессов в композиционных материалах на основе эпоксидных смол и других синтетических полимеров, перспективных для применения в строительстве".*

**Список литературы**

1. Армополимербетон в транспортном строительстве / под общ. ред. В. И. Соломатова. – М. : Транспорт, 1979. – 232 с.

2. Баженов Ю. М. Бетонополимеры / Ю. М. Баженов. – М. : Стройиздат, 1983. – 472 с.

3. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю. С. Липатов. – М. : Химия, 1977. – 231 с.

4. Рыбьев И. А. Строительные материалы на основе вяжущих веществ / И. А. Рыбьев. – М. : Высш. шк., 1978. – 310 с.

5. Соломатов В.И. Химическое сопротивление материалов / В.И. Соломатов, В.П. Селяев, Ю.А. Соколова. - 2-е–изд., перераб. И допол. – М. : РААСН, 2001. – 284 с.

6. Физика и синергетика дисперсно-неупорядоченных конденсированных композитных систем : монография / А. Н. Бобрышев, В. Т. Ерофеев, В. Н. Козомазов. - Санкт-Петербург : Наука, 2012. – 473

7. Бобрышев А. Н. Полимерные композиционные материалы : учеб. пособие / А. Н. Бобрышев, В. Т. Ерофеев, В. Н. Козомазов. – М. : АСВ, 2013. – 480 с.

8. Силикатные и полимерсиликатные композиты каркасной структуры роликового формования / В. Т. Ерофеев, Е. В. Завалишин, А. Д. Богатов [и др.]. – М. : АСВ, 2009. – 161 с.

9. Федорцов А. П. Физико-химическое сопротивление строительных композитов и способы его повышения / А. П. Федорцов. – Саранск : Изд-во Мордовского ун-та, 2015. – 462.

10. Биологическое сопротивление материалов / В. И. Соломатов, В. Т. Ерофеев, В. Ф. Смирнов. – Саранск : Изд-во Мордовского ун-та, 2001. – 193 с.

11. Чернышев Е.М. Наномодифицирование систем твердения в структуре строительных композитов: монография / Е.М. Чернышев, О.В. Артамонова, Г.С. Славчева. – Воронеж : Изд-во «Научная книга». 2016. – 132 с.

12. О современных методах обеспечения долговечности железобетонных конструкций / Н. И. Карпенко, С. Н. Карпенко, В. Н. Ярмаковский, В. Т. Ерофеев // Academia. Архитектура и строительство. – 2015. – № 1. – С. 93–102.

13. Оптимизация составов бетонов с применением численного моделирования / В. Т. Ерофеев, И. И. Меркулов, А. И. Меркулов, П. С. Ерофеев. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2006. –100 с.

14. Основы формирования структуры композиционных материалов / А. Н. Бобрышев, В. Т. Ерофеев, Д. Е. Жарин. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2012. – 119 с.

15. Ерофеев В. Т. О связях параметров несущей фазы с эффективными параметрами в моделях зернистых композитов / В. Т. Ерофеев, А. С. Тюряхин, И. В. Ерофеева. – М. : Строительная механика и расчет сооружений, № 3, 2018, с. 7 –17.

16. Ерофеев В. Т. Система упорядоченных подмножеств значений объемного модуля полидисперсных композитов со сферическими включениями

/ В. Т. Ерофеев, А. С. Тюряхин, Т. П. Тюряхина // Известия высших учебных заведений. Строительство – Новосибирск, 2019. – № 6. – С. 5–17.

17. Ерофеев В. Т. Эффективные объемные модули полидисперсных композитов со сферическим включением / В. Т. Ерофеев, А. С. Тюряхин, Т. П. Тюряхина, А. В. Тиньгаев // Строительная механика инженерных конструкций и сооружений. 2019. – Т. 15. – №6. – С. 407–414.

18. Ерофеев В.Т. Оптимальный состав композита по критерию его прочности / В. Т. Ерофеев, А. С. Тюряхин, И. В. Смирнов, И. Н. Максимова // М. : Строительная механика и расчёт сооружений, 2016. – № 3. – С. 6–15.

19. Черкасов В. Д. Теория двухсвязных моделей микромеханики композитов / В. Д. Черкасов, А. С. Тюряхин. – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 2009. – 108с.

20. Селяев В.П. Полимербетоны : монография / В.П. Селяев, Ю.Г. Иващенко, Т.А. Низина. – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 2016. – 284 с.

21. Бондарев Б. А. Сопротивляемость стеклопластполимербетонных элементов кратковременным, длительным и многократно приложенным нагрузкам / Б. А. Бондарев, В. Ф. Набоков // Автомобильные дороги. 1995. – № 3–4. – С. 18–19.

22. Воробьева Г. А. Химическая стойкость полимерных материалов / Г. А. Воробьева. – М. : Химия, 1981. – 295 с.

23. Корнеев А. Д. Эпоксидные полимербетоны / А. Д. Корнеев, Ю. Б. Потапов. – Липецк : ЛГТУ, 2001. – 181 с.

24. Монолитные эпоксидные, полиуретановые и полиэфирные покрытия полов / В. Г. Кошкин, О. Л. Фиговский, В. Ф. Смокин [и др.]. – М. : Стройиздат, 1975. − 120 с.

25. Патуроев В. В. Полимербетоны / В. В. Патуроев ; НИИ бетона и железобетона. – М. : Стройиздат, 1987.– 286 с.

26. Соломатов В. И. Полимерные композиционные материалы в строительстве / В. И. Соломатов, А. Н. Бобрышев, Н. Г. Химлер // М. : Стройиздат, 1988. – 312. с.

27. Потапов Ю.Б. Полиэфирные пролимербетоны / Ю.Б. Потапов, В.И. Соломатов, А.Д. Корнеев // Воронеж : Изд-во Воронеж. ун-та, 1993. – 171 с.

28. Биологическая и климатическая стойкость полимерных композитов / В. Т. Ерофеев, В. Ф. Смирнов, А. В. Лазарев [и др.] // Academia. Архитектура и строительство. – 2017. – № 1. – С. 112–119.

29. Самигов Н. А. Технология карбамидного полимербетона / Н. А. Самигов, В. И Соломатов. – Ташкент : ФАН,1987. – 105 с.

30. Чошщиев К. Ч. Технология полимербетонов с использованием барханных песков / К. Ч. Чошщиев. – Ашхабад : Ылым, 1983. – 232 с.

31. Елшин И.М.. Полимербетоны в гидротехническом строительстве. – М. : Стройиздат, 1980. –192 с.

32. Мощанский Н.А. Химически стойкие мастики, замазки и бетоны на основе термореактивных смол / Н.А. Мощанский, И.Е. Путляев, Е.А. Пучкина [и др.]. – М. : Стройиздан, 1968. – 184 с.

33. Михайлов К.В. Полимербетоны и конструкции на их основе / К.В. Михайлов, В.В. Патуроев, Р. Крайс; под. ред. В.В. Патуроева. – М. : Стройиздат, 1989. – 304 с.

34. Ерофеев В. Т. Строительные материалы на основе отходов производства минеральной ваты с повышенной биологической и климатической стойкостью / В. Т. Ерофеев, А. И. Родин, В. В. Якунин // Коррозия, старение и биостойкость материалов в морском климате : материалы III Международной научно-технической конференции. – 2018. – С. 152–165.

35. Гаврилов М. А. Изучение влияния вида наполнителей на основе асбестосодержащих отходов и их содержания на технологические и механические свойства эпоксидных композитов / М. А. Гаврилов, Д. А.

Губанов, В. А. Худяков, В. Т. Ерофеев // Региональная архитектура и строительство. –2016. – № 2 (27). – С. 32–42.

36. Гаврилов М. А. Химическое сопротивление эпоксидных композитов на основе асбестосодержащих отходов производства / М. А. Гаврилов, В. Т. Ерофеев, В. А. Худяков // Региональная архитектура и строительство. –2016. – № 3 (28). – С. 60–67.

37. Хозин В. Г. Усиление эпоксидных полимеров / В. Г. Хозин. – Казань : Изд-во НИК «Дом печати», 2004. – 446 с.

38. Чернин И. З. Эпоксидные полимеры и композиции / И. З. Чернин, Ф. М. Смехов, Ю. В. Жердев. – М. : Химия, 1982. – 232 с.

39. Князев В.К. Эпоксидные конструкционные материалы в машиностроении / В.К. Князев. М. : Машиностроение, 1977, 183 с.

40. Каркасные строительные композиты. В 2 ч. Ч. 1. Структурообразование. Свойства. Технологии / В. Т. Ерофеев, Н. И. Мищенко, В. П. Селяев, В. И. Соломатов. – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 1995. – 200 с.

41. Армированные каркасные композиты для строительства и реконструкции зданий и сооружений: монография / В. Т. Ерофеев, В. И. Римшин, В. Ф. Смирнов и др. ; под общей редакцией академика РААСН, д.т.н. профессора В. Т. Ерофеева [и др.]. – М. : АСВ, 2018. - 506 с.

42. Фурфуролацетоновые композиты каркасной структуры : монография / В. Т. Ерофеев, Д. А. Твердохлебов, К. В. Тармосин [и др.] ; под общ. ред. чл.-корр. РААСН В. Т. Ерофеева. – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 2008. − 220 с.

43. Повышение биостойкости строительных материалов и изделий посредством пропитки их пористой структуры / В. Т. Ерофеев, В. Ф. Смирнов, А. В. Дергунова, Е. В. Завалишин // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2010. – № 2 (14). – С. 218–222.

44. Оптимизация составов биостойких эпоксидных композитов, отверждаемых аминофенольным отвердителем / В. Т. Ерофеев, А. В. Лазарев,

А. Д. Богатов [и др.] // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета

45. Эпоксидные полимербетоны, модифицированные нефтяными битумами, каменноугольной и карбамидной смолами и аминопроизводными соединениями / В. Т. Ерофеев, Ю. А. Соколова, А. Д. Богатов [и др.]. ; под общ. ред. акад. РААСН Ю. А. Соколовой и чл.-корр. РААСН В. Т. Ерофеева. – М. : ПАЛЕОТИП. 2008. – 240 с.

46. Каркасные строительные композиты. В 2 ч. Ч. 2. Химическое и биологическое сопротивление. Долговечерсть / В. Т. Ерофеев, Н. И. Мищенко, В. П. Селяев, В. И. Соломатов. – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 1995. – 172 с.

47. Соколова Ю. А. Модифицированные эпоксидные клеи и покрытия в строительстве / Ю. А. Соколова, Е. М. Готлиб. – М. : Стройиздат, 1990. – 178 с.

48. Соломатов В. И. Технология полимербетонных и армополимербетонных изделий / В. И. Соломатов. – М. : Стройиздат, 1984. – 144 с.

49. Степанова В. Ф. Арматура композитная полимерная / В. Ф. Степанова, А. Ю. Степанов, Е. П. Жирков. – М. : АСВ, 2013. – 200 с.

50. Воробьева Г.Я. Химическая стойкость полимерных материалов / Г.Я. Воробьева. – М. : Химия, 19814. – 296 с.

51. Влияние химического и минералогического состава наполнителей на свойства эпоксидных композитов / В. И. Соломатов, В. Т. Ерофеев, Р. А. Бикбаев, В. С. Бочкин // Строительные материалы. – 1997. – № 1. – С. 24.

52. Ерофеев В. Т. Каркасные строительные композиты : автореф. … дис. д-ра техн. наук / В. Т. Ерофеев. – М., 1993. – 51 с.

53. Ерофеев В. Т. Каркасная технология обжигового материала с заполнителем на стеклообразном связующем / В. Т. Ерофеев, С. А. Коротаев // Строительные материалы. – 2014. – № 3. – С. 88–91.

54. Ерофеев В. Т. Полимербетоны каркасной структуры / В. Т. Ерофеев // Известия высших учебных заведений. – Строительство. – 1993. – № 1. – С. 49.

55. Ерофеев В. Т. Рациональные виды строительных материалов и изделий на основе каркасных бетонов / В. Т. Ерофеев // Вестник Мордовского университета. – 1992. – № 1. – С. 45.

56. Инструкция по технологии приготовления полимербетонов и изделий из них. – М. : Стройиздат, 1981. – 24 с.

УДК 678.019.391

# Кинетика влажностного старения эпоксиарамидного органопластика на основе волокон РУСЛАН

Мельников В.В.[1]; Далинкевич А.А.[1], д.х.н.; Кобилев А.С.[1];
Ненашева Т.А.[2], к.х.н.; Анискович В.А.[1], д.т.н.; Разин А.Ф.[1], д.т.н.

*[1]АО «Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения» (АО «ЦНИИСМ»)141371 г. Хотьково, Московская обл.*
*[2]Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), 119991, Москва, Ленинский просп., 31;*

dalinkevich@yandex.ru
baited@mail.ru

***Аннотация:***

*Представлены сведения о кинетике сорбции воды эпоксиарамидным органопластиком на основе волокон (жгута) Руслан при влажностном старении. Определены основные кинетические параметры влагопереноса: равновесная концентрация воды в органопластике, коэффициент диффузии в интервале температуры 25–80°С и его энергия активации. Изучены упругопрочностные характеристики материала с различной равновесной концентрацией сорбированной воды.*

***Ключевые слова:***

*арамидные органопластики, эпоксидное связующее, влагоперенос, влажностное старение органопластиков*

Современные полимерные композиционные материалы на основе арамидных волокон являются предметом пристального внимания как ученых, так и производственников и постоянно совершенствуются. [1-4].

Характерной особенностью и одновременно некоторым недостатком этих материалов является их влагочувствительность, т.е. способность к снижению их механических свойств при взаимодействии с влагой паров окружающей среды [1-4]. Молекулы воды, проникшие в композит вызывают пластификацию полимерной матрицы, способны разрушать адгезионные связи на межфазной границе матричный полимер – армирующее волокно и снижать упруго-прочностные свойства арамидных волокон вследствие ослабления межцепного взаимодействия в аморфных прослойках микрофибрилл волокна.

Цель работы состояла в установлении кинетических закономерностей влагопереноса, то есть диффузии и сорбции паров воды в материале и в установлении степени влияния воды, поглощенной эпоксиарамидным органопластиком на основе жгута Руслан на его механические свойства.

Объектом исследования были выбраны арамидные микропластики, полученные из жгута Руслан и эпоксидного связующего ЭДТ-10 методом намотки на оправку. Перед испытаниями на тепловлажностное старение образцы предварительно сушили в термошкафу до постоянной массы над прокаленным силикагелем при температуре 80 $^{o}$C в течение четырех часов и 1час при 90 $^{o}$C.

Тепловлажностное старение органомикропластиков проводили в испытательной климатической камере МНК-408CL («TERCHY», Тайвань), выдерживая их при четырех температурах (25, 40, 60 и 80$^{o}$C) и значениях относительной влажности в интервале от 50 до 95%. Содержание (концентрацию) воды, сорбированной материалом определяли периодическим взвешиванием с точностью до $10^{-4}$ г. По достижении равновесной концентрации микропластики подвергали механическим

испытаниям с целью определения прочности и модуля упругости при растяжении.

Экспериментальные результаты по влагопереносу в органомикропластиках представлены в таблице 1 и на рисунке 1. Как видно из табл. 1 с ростом температуры максимальная (равновесная) концентрация сорбированной влаги $\boldsymbol{C_\infty}$, увеличивается. Из наклона начальных участков сорбционных кривых, представленных в координатах $C - t^{0,5}$ (рис.2) уравнения (1):

$$C(t) = C_\infty \frac{2}{L} \cdot \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} = A\sqrt{t} \qquad (1)$$

были рассчитаны значения коэффициентов диффузии воды $D$ в материале при каждой температуре. В выражении (1) $A = 2C_\infty \ \mathrm{L}^{-1}\pi^{-0,5}D^{0,5}$ - тангенс наклона начального прямолинейного участка, $c_\infty$ - равновесное содержание влаги в ПКМ (плато на кривых рис.1), $L$ – диффузионная полутолщина образцов, которая была рассчитана как половина отношения объема образца к его поверхности.

Таблица 1. Параметры влагопереноса в микроорганопластике при ускоренном тепловлажностном старении (относительная влажность воздуха $RH$= 95%).

| Материал | Температура, $^{O}$C | $C_\infty$, % | $D\cdot10^6$, см$^2$ /час |
|---|---|---|---|
| Эпоксиарамидный микроорганопластик Руслан +ЭДТ-10. | 25 | 3,9 | 0,655±0,125 |
| | 40 | 4,8 | 1,03±0,2 |
| | 60 | 5,0 | 4,55±0,25 |
| | 80 | 5,4 | 15,85±0,35 |

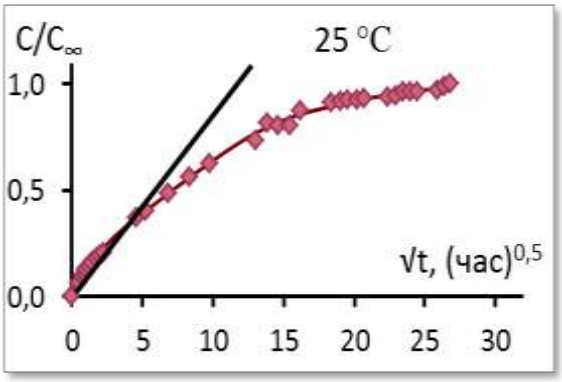



Рис 1.а

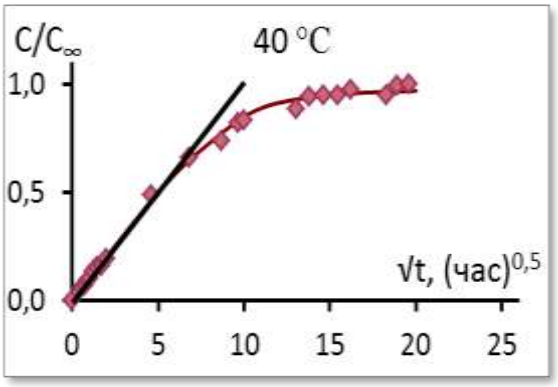



Рис 1.б

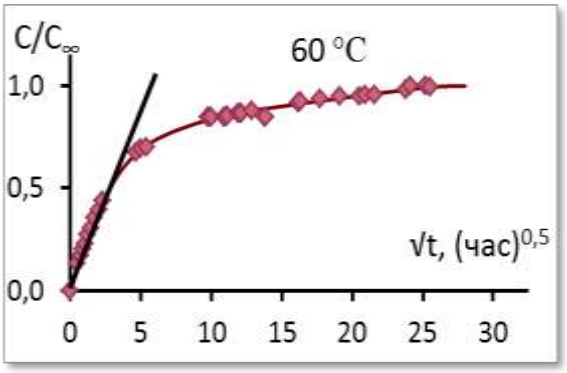



Рис 1.в

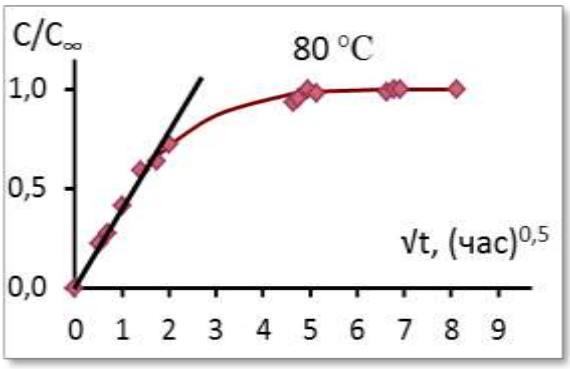



Рис 1.г

Рисунок 1 - Зависимость относительного влагосодержания в микроорганопластике от времени эксперимента при температурах 25 (а); 40 (б); 60 (в) и 80°С (г). при относительной влажности воздуха 95%

Из таблицы 1 видно, что значения коэффициента диффузии $D_1$, найденные из начального участка сорбционной кривой увеличиваются с ростом температуры. Температурная зависимость $D_1$ может описана в координатах уравнения Аррениуса ломаной линией, состоящей из двух участков с различными наклонами (рис.2). В интервале температуры 20 – 40°С увеличение коэффициента диффузии невелико (≈ 30%), но в дальнейшем, с ростом температуры от 40 до 80°С коэффициент диффузии существенно возрастает, что можно связать с размораживанием молекулярной подвижности в матрице композита. Энергия активация диффузии влаги в этом температурном интервале составила $E_{акт}$ = 63 кДж/моль ≈ 15 ккал/моль.

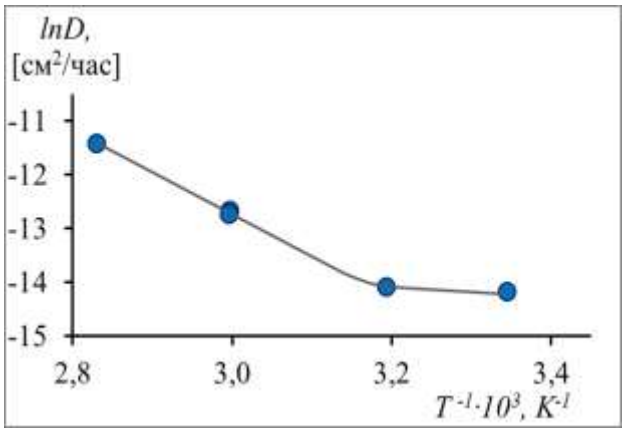



Рисунок 2 - Зависимость коэффициента диффузии водяного пара в Руслан-органопластике от температуры

На более позднем этапе сорбции, когда $c / c_\infty$>0,4 зависимость средней по объему образца концентрации воды может быть описана выражением [4]:

$$\frac{c(t)}{c_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} exp\left( - \frac{\pi^2 D_2 t}{4L^2} \right); \qquad (2)$$

где $D_2$ значение коэффициента диффузии на позднем этапе сорбции.

Выражения (6) можно преобразовать к виду, линейному относительно времени эксперимента :

$$\ln\left(1 - \frac{c(t)}{c_\infty}\right) = \ln\left(\frac{8}{\pi^2}\right) - \frac{\pi^2 D_2}{4L^2} \cdot t = const - A_2 t\,, \qquad (3)$$

где $const \approx ln(8/\pi^2)$, $A_2=\pi^2 D_2/4L^2$.

Представляя результаты сорбционного эксперимента в координатах уравнения (3)**:**

$$ln\left(1 - \frac{c(t)}{c_\infty}\right) — t \qquad (4)$$

как это показано на рис. 3 (или 4) по тангенсу угла наклона $A_2$ можно вычислить коэффициент диффузии $D_2$ на позднем этапе сорбции (участке сорбционной кривой). Найденные значения $D_2$ представлены в таблице 2.

Как видно из сравнения полученных значений $D_1$ и $D_2$ они существенно различаются, т.е. коэффициент диффузии в процессе влагопереноса является переменным, что указывает на аномальный (псевдонормальный) характер процесса.

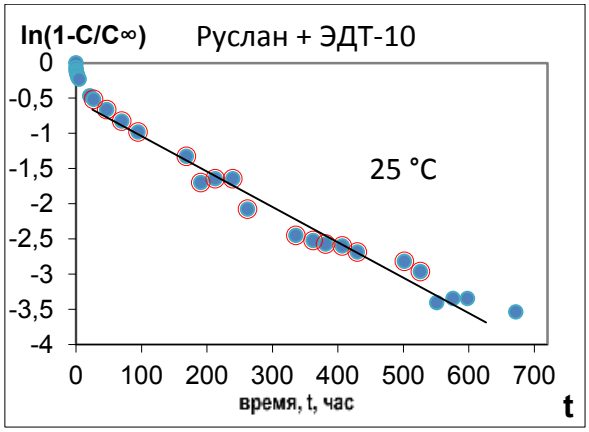



Рис. 3.а

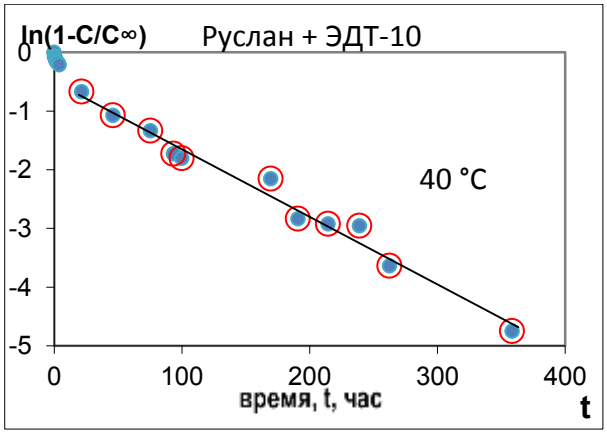



Рис. 3.б

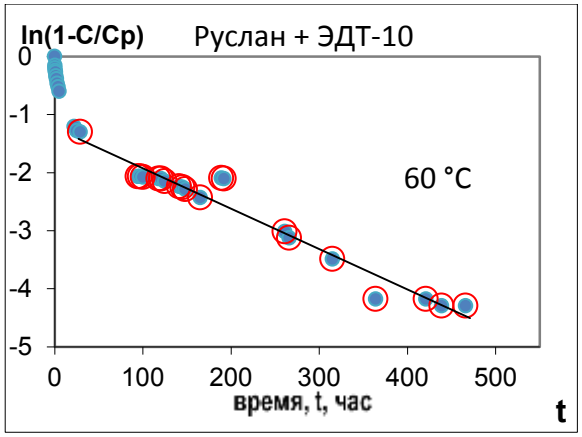



Рис. 3.в

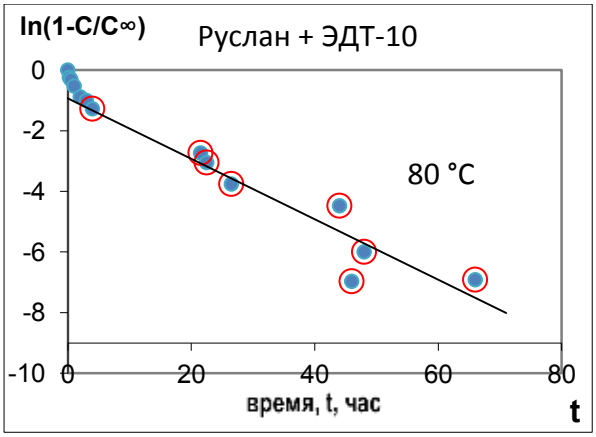
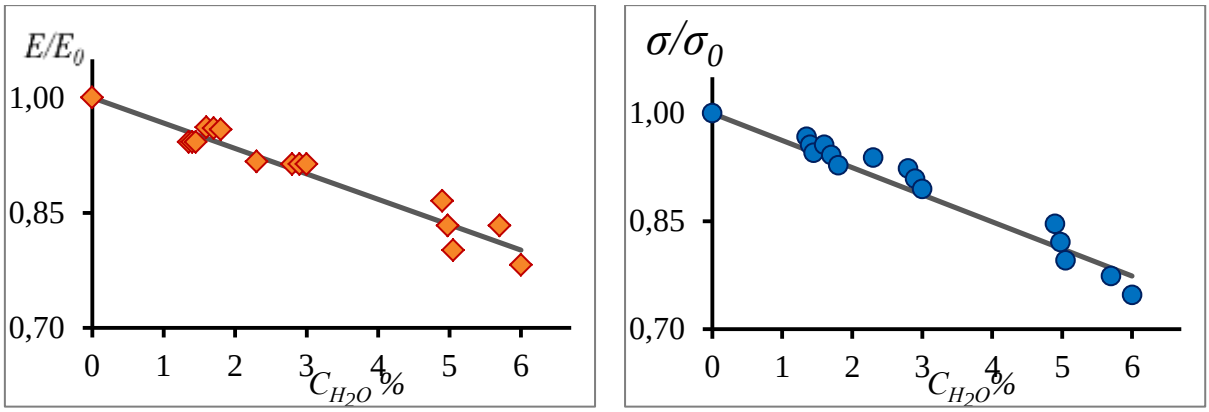



Рис. 3.г

Рисунок 3 - Полулогарифмические анаморфозы позднего участка кривых сорбции паров воды микроорганопластиком Руслан при различных температурах 25 (а); 40 (б); 60 (в) и 80°С (г). Относительная влажность *RH*=95%

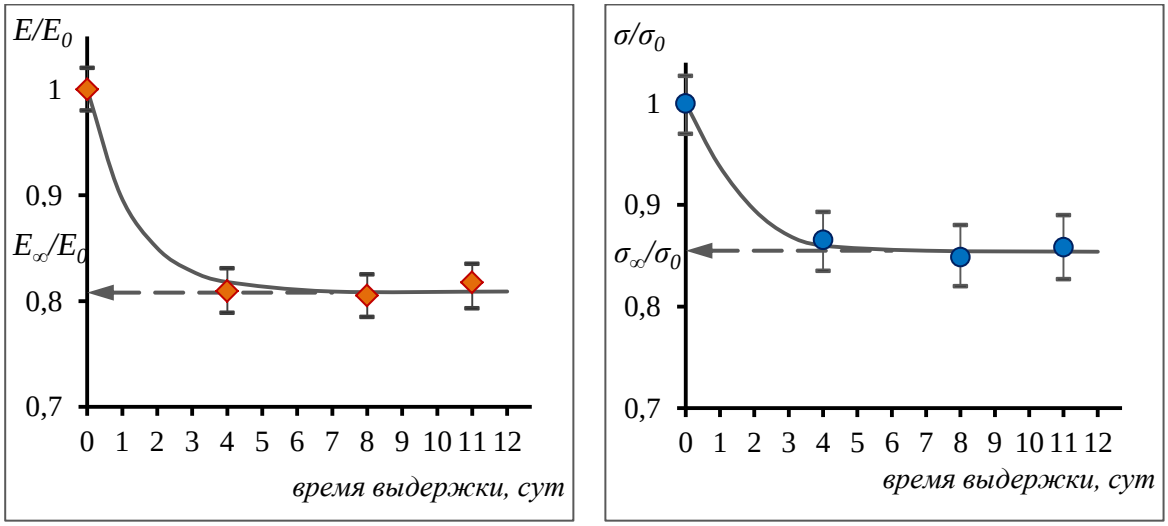
Исследование влажностного старения, т.е. снижения модуля упругости и прочности образцов органомикропластика с различным равновесным содержанием воды (рисунок 4) показало, что снижение этих характеристик происходит линейно с ростом равновесной концентрации сорбированной воды.




а б

Рисунок 4 - Зависимость модуля упругости (а) и прочности (б) при растяжении Руслан-микроорганопластика от равновесной концентрации сорбированной воды

Наблюдаемое заметное снижение механических характеристик (≈22%) в микропластиках показывает, что диффузия воды в композит приводит к ослаблению армирующего наполнителя. Поэтому представляло интерес сравнить последствия влажностного старения армирующих волокон как находящихся в композите, так и в их свободном состоянии, то есть без связующего. Для этого образцы сухого жгута выдерживали в сосуде с дистиллированной водой при температуре 80°С, периодически извлекали из воды, измеряли их модуль упругости и прочность и таким образом фиксировали выход кинетической кривой на плато, то есть наступление равновесия, как это показано на рисунке 5.




а б

Рисунок 5 - Зависимость модуля упругости (а) и прочности (б) арамидного жгута Руслан от длительности выдержки в воде при Т= 60°С

Сравнение результатов влажностного старения микропластиков и жгута без связующего показано в таблице 3.

Таблица 2. Значения коэффициента диффузии $D_2$ на позднем этапе сорбции при различной температуре. Относительная влажность RH=95%.

| Температура, $^oC$ | $D_2 \cdot 10^6$, $см^2$/час |
|---|---|
| 25 | 0,25 |
| 40 | 0,40 |
| 60 | 0,41 |
| 80 | 5,3 |

Таблица 3. Сравнение физико-механических характеристик микропластика и арамидного жгута без связующего в равновесном состаренном состоянии

| Материал | $E_\infty / E_0$ | $б_\infty / б_0$ | $\varepsilon_\infty / \varepsilon_0$ |
|---|---|---|---|
| Микропластик Руслан + ЭДТ-10 | 0,78 | 0,81 | 0,91 |
| Жгут Руслан (без связующего) | 0,81 | 0,85 | 1,16 |

Как видно из таблицы 3, снижение прочности и модуля упругости жгута и микропластика после старения различаются незначительно. Полученные результаты указывают, что в данном случае роль межфазного граничного слоя во влажностном старении однонаправленного композиционного материала невелика.

**Выводы**

1 Показано, что диффузия воды в арамидном (на основе жгута Руслан) органопластике с эпоксидной матрицей ЭДТ-10 имеет аномальный характер.

2 Определены основные кинетические параметры влагопереноса: равновесная концентрация воды в органопластике и значения коэффициента диффузии на начальном и позднем этапах сорбции. Найдена температурная зависимость коэффициента диффузии на начальном этапе сорбции.

3 Установлено, что снижение прочности и модуля упругости органопластика происходит линейно с ростом равновесной концентрации сорбированной воды.

4 Показано, что роль межфазного граничного слоя во влажностном старении арамидного Руслан-микроорганопластика с эпоксидной матрицей невелика.

**Заключение**

Полученные кинетические закономерности и параметры могут быть использованы в дальнейшем при разработке расчетных моделей для прогнозирования влажностного старения органокомпозитных материалов в условиях повышенной атмосферной влажности, а также при ускоренных климатических испытаниях.

*Работа выполнена при частичном финансировании Российского фонда фундаментальных исследований, номер проекта 20-08-00387 .*

**Список литературы**

1. С.И. Войнов, Г.Ф. Железина, Н.А. Соловьева, Г.А. Ямщиков. Влияние внешней среды на свойства органопластика, полученного методом пропитки под давлением (rtm) // Авиационные материалы и технологии. 2015. №4. С. 72–78.

2. Шульдешова П.М., Железина Г.Ф. Влияние атмосферных условий и запыленности среды на свойства конструкционных органопластиков //Авиационные материалы и технологии. 2014. №1. С. 64–68.

3. Железина Г.Ф. Конструкционные и функциональные органопластики нового поколения //Труды ВИАМ. 2013. №4 (viam-works.ru).

4. Далинкевич А.А., Гумаргалиева К.З., Антипов Ю.В. и др. Макрокинетическая модель тепловлажностного старения арамидных органопластиков. // Вопросы оборонной техники. Сер15. 2014. Вып. 4(175). С.49-58.

УДК 667.6

# Исследование взаимодействия модифицированных наполнителей с эпоксидными смолами и влагопереноса в материалах на их основе

Левашов А.С.[1], к.х.н.; Чернявская Е.А.[1]; Дробот Т.Б.[1]; Горохов Р.В.[1], к.х.н; Буков Н.Н.[1], д.х.н.; Старцев О.В.[2], д.т.н.

aslevashov@mail.ru, katrinezjones98@gmail.com, tatiana_kasat@mail.ru, rvr77@mail.ru, nbukov@mail.ru, startsevov@gmail.com

[1]*ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»*
[2]*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

***Аннотация:***

*Модификация наполненных органо-неорганических композиционных материалов широко используется в настоящее время для улучшения их свойств. При этом особую нишу занимает модификация наполнителей различными алкоксисиланами, поскольку позволяет легко закреплять модификатор на различных их поверхностях изменяя физико-химические свойства в широком диапазоне.*

*В данной статье представлены результаты исследования композиционных материалов на основе химически модифицированных наполнителей и эпоксидной матрицы, а также приведены данные по влагопереносу в композиционных материалах, наполненных химически модифицированным силикагелем.*

***Ключевые слова:***

*композитные материалы, наполнители, химическая модификация, алкоксисиланы, влагоперенос*

Первые сведения о модификации поверхности на примере стекловолокна кремнийорганическими соединениями появились в конце 40-х годов XX века. Было отмечено, что обработка стекловолокна аллилтриэтоксисиланом приводит к двукратному увеличению прочностных характеристик стеклопластика [1]. Это послужило одним из толчков к развитию химии поверхности, способов её модификации и использования данных явлений при создании композитных материалов. Несмотря на десятилетия исследований, модификация поверхностей алкоксисиланами не только себя не исчерпала, но и находится в непрерывном росте, что обусловлено огромным разнообразием формируемых структур.

Модификации могут подвергаться различные поверхности. При этом обнаруживаются новые интересные физико-химические свойства, помимо ставших уже «классическими»: прочности при изгибе, разрыве и т.д. Например, в недавнем исследовании сообщается об обработке сферически агрегированного нитрида бора различными силанами (полисилазаном (PSZ), глицидоксипропилтриметоксисиланом (GPTMS), аминопропилтриэтоксисиланом (APTES) и меркаптопропилтриметоксисиланом (MPTMS)) посредством гидролиза и конденсации. Это позволило улучшить межфазную адгезию между наполнителем и матрицей. Эпоксидный композит, содержащий нитрид бора, модифицированный PSZ, и APTES, имел самую высокую теплопроводность. Его теплопроводность была в 62 раза выше, чем у чистой эпоксидной смолы [2]. Влияние межфазного контакта на теплопроводность и диэлектрические свойства также существенно зависит от обработки поверхности. Известно, что существует критическая концентрация увеличения теплопроводности [3]. Ниже критической концентрации ковалентное связывание приводит к более высокому увеличению теплопроводности. Однако выше критической концентрации ковалентное связывание приводит к менее эффективному улучшению теплопроводности композитов. Таким образом, ковалентная

связь между частицами и матрицей важна для увеличения теплопроводности композитов при загрузке наполнителя ниже критической концентрации. Однако прямые контакты между соседними частицами приводят к более высокому увеличению теплопроводности в композитах с загрузкой частиц выше критической концентрации, если в композитах нет пустот или их мало. Некоторые силаны при этом способствуют увеличению прямого контакта частиц в полимерной матрице.

Обработка полых стеклянных шариков различными силанами и их использование в составе нитрилбутадиенового каучука приводит к увеличению износостойкости композитов. При этом авторами отмечается, что на свойства влияют не только концентрация наполнителя и вид используемого силана, но и количество используемого силана. Показано, что значение полуэмпирической константы B в уравнении Пукански указывает на положительную корреляцию с межфазной прочностью между наполнителем и полимерной матрицей. Согласно расчетным значениям полуэмпирической константы B, коэффициент прививки молекулы связующего агента на поверхности наполнителя играет ключевую роль в межфазной прочности между наполнителем и полимерной матрицей. Оптимальная прочность межфазного связывания соответствует монослою, сформированному на поверхности. Кроме того, присутствие свободного силанового связующего агента может повлиять на прочность межфазной связи между наполнителем и полимерной матрицей. Следует отметить, что при этом не наблюдается существенных различий в температуре стеклования ненаполненного полимера и полимера с модифицированным наполнителем [4].

Для улучшения совместимости углеродных волокон с полимерными матрицами часто используют алкоксисиланы в сочетании с дополнительными промоторами. Использование при обработке углеродного волокна дофамина с последующей конденсацией на нем 3-

аминопропилтриэтоксисилана позволило увеличить износостойкость композитов на основе эпоксидных смол на 76 % [5].

Обработка природных волокон 3-аминопропилтриэтоксисиланом также приводит к улучшению свойств эпоксидных композитов на их основе. При этом концентрация силана оказывает существенное влияние на свойства. Максимальные физико-химические характеристики достигаются при массовом соотношении волокно : силан 1 : 1,5, дальнейшее увеличение количества силана приводит к снижению физико-химичесих характеристик [6].

Введение в эпоксидную матрицу наночастиц $Fe_2O_3$, обработанных 3-аминопропилтриэтоксисиланом улучшили модуль упругости и температуру стеклования ($T_g$) эпоксидных нанокомпозитов больше, чем необработанные наночастицы. При оптимальной концентрации наночастиц 3 мас.%, модуль упругости увеличился с 1,45 до 1,74 ГПа, $T_g$ увеличилась с 43 до 46 °С, а ударная вязкость с 300 до 500 МПа по сравнению с чистой эпоксидной смолой. Также повысилась температура разложения композитов с модифицированными наночастицами оксида железа. Такой вид эпоксидных нанокомпозитов с высокими механическими, морфологическими и термическими характеристиками может быть использован во многих новых областях, где обычные смолы не подходят для использования [7].

Диатомит, обработанный алкоксисиланами, при введении в полиуретановую матрицу позволяет увеличить прочность при разрыве и твердость композита при сохранении его гибкости. Кроме того, увеличивается его температура стеклования и термостойкость. Увеличение межфазной адгезии между полиуретаном и модифицированным диатомитом подтверждено микрофотографиями композитов, при этом наилучшие результаты наблюдаются при использовании амино- или эпоксидсодержащих силанов, которые могут взаимодействовать с полиуретановой матрицей [8].

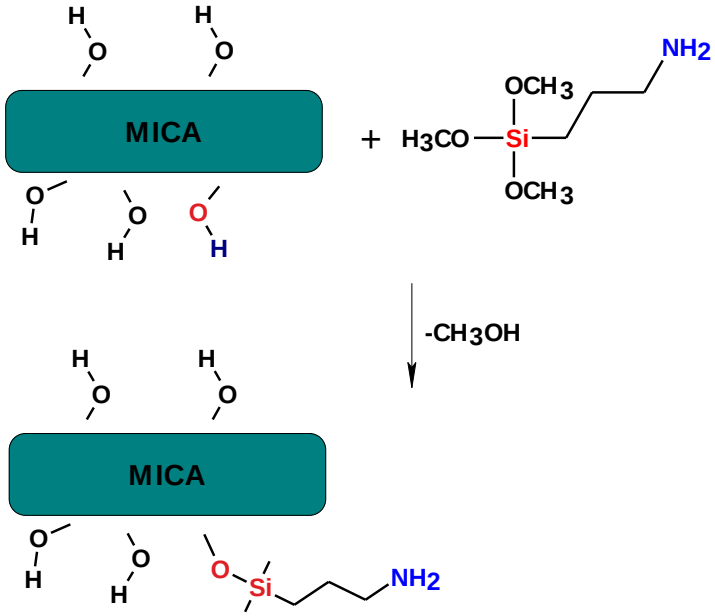
Обработка базальтового порошка средним размером 10 мкм спиртовым раствором 3-аминопропилтриэтоксисиланом с последующей сушкой на воздухе позволяет получать наполнитель с сорбционно закрепленным силаном. Использование данного наполнителя в слоистых базальтопластиках позволяет улучшить термомеханические свойства, а также жесткость композитов, прочности на изгиб и снизить максимальную скорость разрушения композитов [9].

Таким образом, даже краткий обзор последних двух лет исследований по модификации поверхности алкоксисиланами показывает большой научный и практический интерес к данному направлению. При этом за исключением нескольких работ, авторами практически не уделяется внимания концентрации силанов на поверхности модифицированных наполнителей, а также их взаимодействию с полимерной матрицей.

Одним из основополагающих исследований, доказывающих взаимодействие функционализированных силанов с полимерными матрицами является работа [10]. Проведенное в ней исследование взаимодействия функционализированных полисилоксанов, полученных конденсацией функционализированных алкоксисиланов, с полимерными матрицами было изучено методами ИК-спектроскопии. В тоже время, мы считаем, что реакционная способность фунциональных групп, иммобилизированных на поверхности наполнителей, может существенно отличаться от аналогичных фунциональных групп в полисилоксанах.

Нами проведена химическая модификация минеральных наполнителей (слюда и силикагель) различными алкоксисиланами (3-аминопропилтриметоксисилан, глицидилоксипропилтриметоксисилан гексадецилтриметоксисилан). Модификацию проводили в безводных условиях, что исключало гидролиз алкоксисиланов и возможность сорбционного закрепления силоксановых олигомеров. Таким образом,

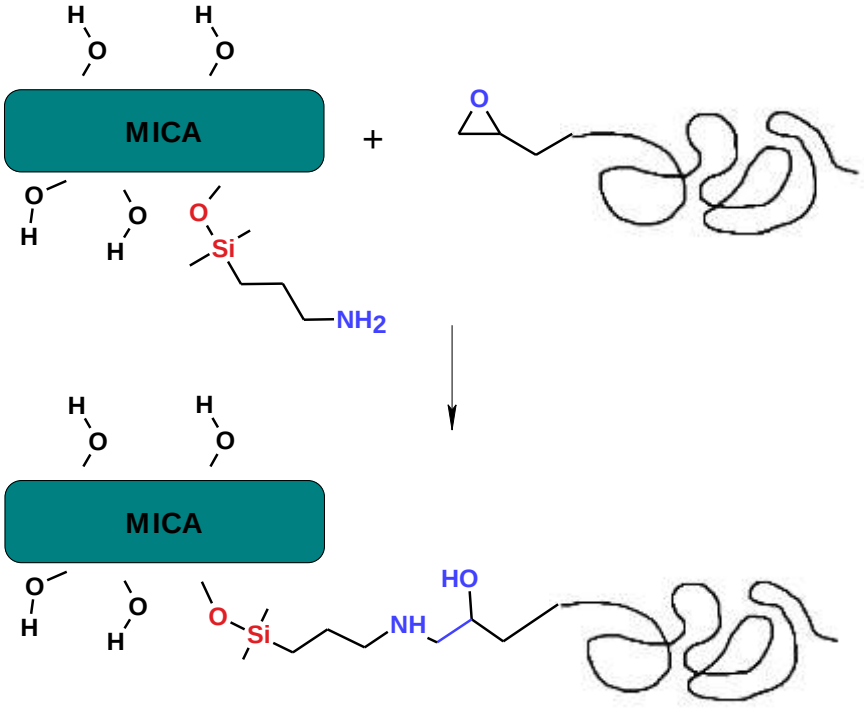
закрепление алкоксисиланов на поверхности происходило только за счет взаимодействия поверхностных гидроксильных групп с алкоксисиланами.




Следует отметить, что на количество прививаемого модификатора влияет как структура используемого силана, так и вид поверхности. Наибольшие концентрации привитых на поверхности групп достигались при использовании 3-аминопропилтриметоксисилана. В то же время, переход от поверхности силикагеля к поверхности микрослюды приводит к снижению концентрации химически прививаемых аминопропильных групп с 1,2-1,4 ммоль/г до 0,36 ммоль/г.

Взаимодействие между модифицированными наполнителями и эпоксидной смолой проводили при температуре 20, 60, 100 и 120°С, после чего образцы промывали в аппарате Сокслета и просушивали в вакууме.

В общем виде взаимодействие между модифицированным наполнителем и эпоксидной смолой можно представить схемой:




Количество смолы, прореагировавшей с привитыми аминогруппами, оценивали по данным термогравиметрического анализа. В ходе проведенных исследований было установлено, что реакция между привитыми аминопропильными группами на поверхности силикагеля и эпоксидной смолой протекает довольно медленно и при 60 °С степень взаимодействия достигает максимума при значениях 35-37% на пятые сутки. Аминопропильные группы, иммобилизированные на поверхности микрослюды, имеют еще меньшую реакционную способность. Плато взаимодействия достигается также в течении 5 дней. При 60 °С с эпоксидной смолой реагирует лишь 10% привитых аминогрупп. Увеличение температуры до 120 °С позволяет вовлечь во взаимодействие до 18 % аминопропильных групп.

На основе силикагелей, модифицированных N-([N-аминоэтил]аминоэтил)аминопропилтриметоксисиланом, глицидоксипропилтриметоксисиланом, гексадецилтриметоксисиланом и не модифицированного силикагеля были изготовлены образцы композитных материалов с разным содержанием наполнителя и изучены закономерности влагопереноса при различных температурах. На основе полученных данных

было проведено моделирование процессов диффузии с учетом геометрических параметров образцов.

Исходя из возможности эквивалентной замены меняющихся параметров на эффективные постоянные, предполагаем, что влагоперенос в стеклообразном гетерогенном анизотропном материале моделируется вторым законом Фика в одномерном приближении с постоянными граничными условиями [11]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2},\ 0 < x < r,\ t > 0$$
$$c(x,t)\big|_{t=0} = c_0,\ c(x,t)\big|_{\substack{x=0\\x=r}} = m_0$$
$$F(t) = \int_0^r c(x,t)dx \qquad (1)$$

где $c$ – концентрация влаги в единице объема образца; $c_0$ – начальное значение концентрации влаги при $t \to 0$; $m_0$ – значение концентрации влаги на границах стержня; $x$ – координата, вдоль которой диффундирует влага, мм; $r$ – характерная длина диффузионного пути, мм; $t$ – время, час; $D$ – коэффициент диффузии, мм$^2$/час; $F(t)$ – влагосодержание модельного отрезка длины $r$ в момент времени $t$.

Математическая обработка результатов эксперимента проводилась с помощью пакета FITTER (ИХФ РАН, Москва http://rcs.chph.ras.ru/~fitter).

Нахождение параметров фиковской диффузии в одномерном приближении (предельное изменение массы, коэффициент диффузии) для каждого образца осуществляли по формуле:

$$F(t) = \begin{cases} C_0 + 2(2M_0 - C_0)\sqrt{\dfrac{dt}{\pi}}, & t < \tau \\ M_0 + 8(C_0 - M_0)\sum\limits_{k=0}^{\infty} \dfrac{e^{-n_k^2 dt}}{n_k^2}, & t \ge \tau \end{cases}, \qquad (2)$$

где $n_k = \pi(2k+1)$; $M_0$ – предельное изменение массы; $C_0 = 0$ – начальное изменение массы; $dt = Dt/r^2$ влажностной аналог числа Фурье [12], где $D$ – коэффициент диффузии, мм$^2$/час; $t$ – время увлажнения или сушки, сут.;τ -

время смены вида формулы, составляет около 1 сут.; $r$ – длина диффузионного пути, мм, вычисляемая по формуле

$$1/r^2 = 1/L^2 + 1/W^2 + 1/h^2, \quad (3)$$

где $L$, $W$, $h$ – геометрические размеры образца, мм.

Таким образом, получили 2 диффузионных параметра, характерных для каждого образца: $M_0$, $D$.

Для оценки средних значений параметров предельное влагосодержание было оценено как последняя точка эксперимента на стадии сушки, а коэффициент диффузии по формуле [13]

$$D = \frac{\pi r^2}{16t}\left(\frac{M(t)-C_0}{M_0-C_0}\right)^2, \quad (4)$$

где $r$ – длина диффузионного пути, $M(t)$ –изменение массы в момент времени $t$, $M_0$–предельное изменение массы, $C_0$–начальное изменение массы – параметры уравнения (2).

Параметры модели (2) имеют сравнительно высокую корреляцию с массовой долей наполнителя и толщиной образца. Поэтому была скорректирована модель (2), где параметры модели (D, $M_0$) зависят от массовой доли (a) и толщины образцов (h). Из-за аномалии поведения параметров модели (2) (D, $M_0$) при температурах 60 и 70 $^oC$ построена мультилинейная модель параметров (D, $M_0$) модели (2) отдельно для каждой температуры:

$$D_T = D_{0T} + D_{aT}a + D_{hT}h, \quad (5)$$

$$M0_T = M0_{0T} + M0_{aT}a + M0_{hT}h \quad (6)$$

Результаты модели (2, 5, 6) позволяют прогнозировать различные сочетания факторов эксперимента. Для T=60 $^oC$ в аппроксимации участвовали образцы только с массовой долей наполнителя a = 0%, 10%, 20%. Остальные образцы с a = 5%, 15% были выбраны в качестве валидации модели. Пример модели увлажнения полученного композитного материала при 80 $^oC$ приведен на рисунке 1.

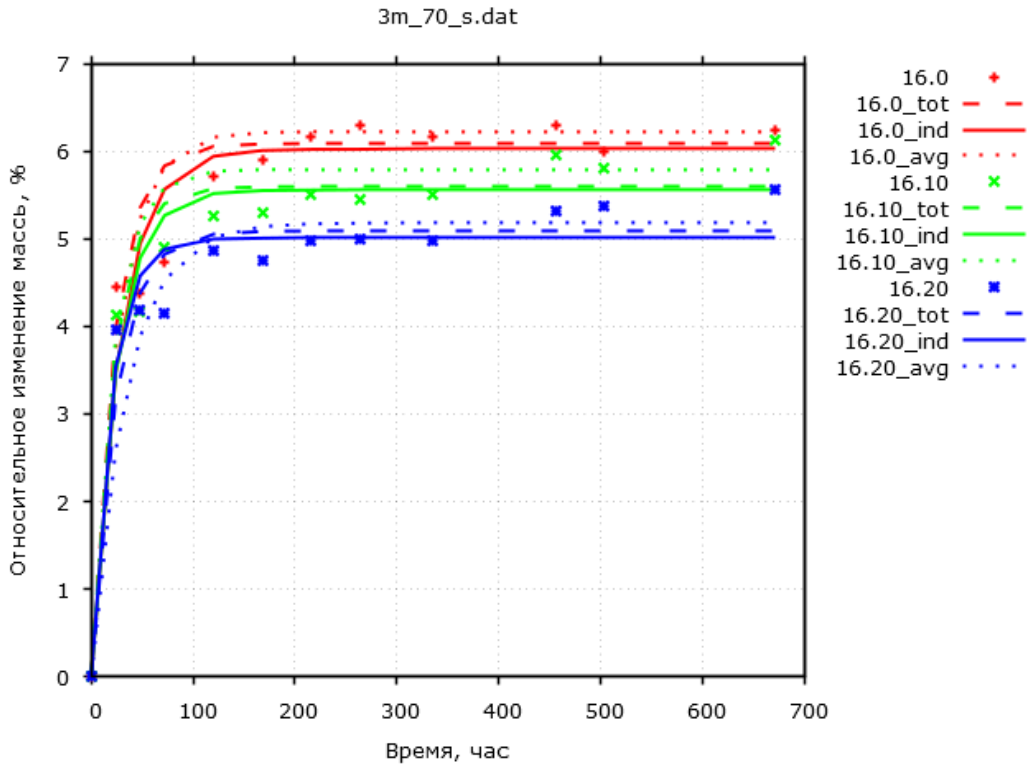



Рисунок 1 – Модель увлажнения композитного материала на основе силикагеля и эпоксидной смолы при 80 $^{o}$C

Таким образом, предложена общая модель влагопереноса с параметрами, зависящими от массовой доли и толщины образцов. Модель (2, 5, 6) имеет прогнозную силу. При сопоставимых ошибках модели (6) и (2, 5, 6) требуют меньше варьируемых параметров (Npar). При этом модель (2, 5, 6) имеет прогнозную силу.

Анализ полученных данных по диффузии влаги в композитах с наполнителями, модифицированными различными силанами не выявил существенного влияния модификации на скорости диффузии. В тоже время, модификация поверхности наполнителя влияет на предельное влагосодержание. Композиты, содержащие силикагель, модифицированный N-([N-аминоэтил]аминоэтил)аминопропилтриметоксисиланом и глицидоксипропилтриметоксисиланом после стадии увлажнения имеют тенденцию к повышению предельного влагосодержания. Следует отметить, что такое же поведение характерно и для композитов с немодифицированным силикагелем и для чистой эпоксидной матрицы. При

этом композиты с силикагелем, модифицированным гексадецилтриметоксисиланом при сопоставимом уровне предельного влагосодержания на стадии увлажнения имеют меньшее предельное влагосодержание на стадии сушки, т.е. влага в таких композитах связывается меньше.

Таким образом, химическое взаимодействие привитых на поверхности функциональных групп с полимерной матрицей не всегда является основным параметром, приводящим к улучшению физико-химических характеристик композитов на их основе из-за низкой степени данного взаимодействия. Необходимо тщательно подбирать условия использования модификаторов для их эффективного использования и получения оптимальных физико-химических характеристик композитов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 19-43-230008 р_а и Администрации Краснодарского края.*

**Список литературы**

1. Лисичкин Г. В., Фадеев А. Ю., Сердан А. А. Химия привитых поверхностных соединений. – 2003.

2. Wie J., Kim M., Kim J. Enhanced thermal conductivity of a polysilazane-coated A-BN/epoxy composite following surface treatment with silane coupling agents //Applied Surface Science. – 2020. – С. 147091.

3. Huang X. et al. Role of interface on the thermal conductivity of highly filled dielectric epoxy/AlN composites //The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – Т. 116. – №. 25. – С. 13629-13639.

4. Guo Y. et al. Wear behavior of hollow glass beads (HGB) reinforced nitrile butadiene rubber: Effects of silane coupling agent and filler content //Materials Today Communications. – 2019. – Т. 19. – С. 366-373.

5. Li S. et al. Regulating interfacial compatibility with amino silane and bio-inspired polydopamine for high-performance epoxy composites //Tribology International. – 2019. – Т. 140. – С. 105861.

6. Dharmalingam S., Meenakshisundaram O., Kugarajah V. Effect of Degree of Silanization of Luffa on the properties of Luffa-Epoxy Composites //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2020. – С. 125273.

7. Naguib H. M., Ahmed M. A., Abo-Shanab Z. L. Studying the loading impact of silane grafted $Fe_2O_3$ nanoparticles on mechanical characteristics of epoxy matrix //Egyptian Journal of Petroleum. – 2019. – Т. 28. – №. 1. – С. 27-34.

8. Kucuka F., Sismanoglua S., Kanbura Y., Tayfun U. Effect of silane-modification of diatomite on its composites with thermoplastic polyurethane // Materials Chemistry and Physics. – Available online 19 August 2020, In Press, doi 10.1016/j.matchemphys.2020.123683

9. Matykiewicz D., Barczewski M. On the impact of flax fibers as an internal layer on the properties of basalt-epoxy composites modified with silanized basalt powder //Composites Communications. – 2020. – С. 100360. Doi 10.1016/j.coco.2020.100360

10. Chiang C. H., Koenig J. L. Chemical reactions occurring at the interface of epoxy matrix and aminosilane coupling agents in fiber-reinforced composites //Polymer Composites. – 1980. – Т. 1. – №. 2. – С. 88-92.

11. Crank J. The mathematics of diffusion. Second edition. Clarendon press. Oxford, 1975, 414 p.

12. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М. – изд-во «Высшей школы», 1967, 600 с.

13. T. I. Glaskova, R. M. Guedes, J. J. Morais, A. N. Aniskevich A comparative analysis of moisture transport models as applied to an epoxy binder// Mechanics of Composite Materials, 2007, Volume 43, Number 4, Page 377

УДК 620.193

# Изучение сульфидно-оксидной коррозии никелевого сплава в средах активных корродирующих агентов в кинетическом режиме

Пузанов А.И.[1] к.т.н.; Пивоварова М.В.[1]; Казанцев А.Л.[2]; Сковородников П.В.[2].

puzanov-ai@avid.ru, pavel.skovorodnikov@yandex.ru.

[1] *Акционерное общество «ОДК-Авиадвигатель», Комсомольский проспект 93, 614010, Пермь, Россия.*

[2] *Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Комсомольский проспект 29, 614990, Пермь, Россия*

***Аннотация:***

*В статье описано поведение никелевого сплава при высокотемпературной газовой коррозии при воздействии корродирующего агента $SO_2$ разных концентраций (0,01; 1,00 и 10,00 %).*

***Ключевые слова:***

*горячая коррозия, никелевый сплав, оксидная пленка, корродирующий агент, диоксид серы*

**Введение**

Постоянное совершенствование газотурбинных двигателей требует применения новых материалов, технологий проектирования и изготовления. В современных двигателях выявляются детали, имеющие коррозионные повреждения. Прежде всего, это связанно с невозможностью создания абсолютно стойких к коррозии сплавов и невозможностью обеспечить защиту всех деталей, подверженных коррозии, специальными покрытиями [1].

Поэтому, в настоящее время стоит вопрос об оценке ресурса деталей газотурбинного двигателя с учётом протекания коррозионных процессов в реальных условиях эксплуатации и учётом влияния коррозионных повреждений на прочностные характеристики материалов [2].

Одним из наименее изученных видов коррозионного повреждения является высокотемпературная коррозия – процесс ускоренного окисления, происходящего при протекании химических реакций между компонентами сплава и расплавленными отложениями солей на поверхности. В большинстве случаев, основной коррозионно-активной солью на поверхности детали является сульфат натрия и интенсивность коррозии возрастает с увеличением концентрации Na, K, V, S, Cl, F, Pb в газовом потоке. Такой вид высокотемпературной коррозии является наиболее распространённым и связан с образованием легкоплавких сульфидов никеля, поэтому, обычно используют понятие «сульфидно-оксидная коррозия».

Основной причиной образования повреждений является развитие трещин по механизму замедленного статического разрушения от микротрещин, образовавшихся в хрупком поверхностном слое, обедненном сульфидно-оксидной коррозией. Уже начиная с T=400°C возможно развитие высокотемпературных коррозионных процессов на деталях горячей части двигателя. Наиболее вероятными местами образования повреждений являются незащищённые части деталей турбины, имеющие

непосредственный контакт с продуктами сгорания топлива. Сопловые лопатки, диски и другие детали газотурбинного двигателя также могут подвергаться воздействию высокотемпературной коррозии, особенно в случае повреждения защитных покрытий.

**Термодинамический анализ процессов газовой коррозии**

С помощью программного пакета HSC Chemistry 6 произведены термодинамические расчеты вероятности протекания химических реакций процессов коррозии в диапазоне температур от 600 до 1600°C с шагом в 200°C.

Процесс коррозии начинается с образования оксидной пленки на поверхности металла по реакциям:

$$2Cr+3/2O_2=Cr_2O_3 \quad (1)$$

$$Ni+1/2O_2=NiO \quad (2)$$

$$Al+3/2O_2=Al_2O_3 \quad (3)$$

Графики зависимости энергии Гиббса и логарифма константы равновесия от температуры представлены на рисунке 1.

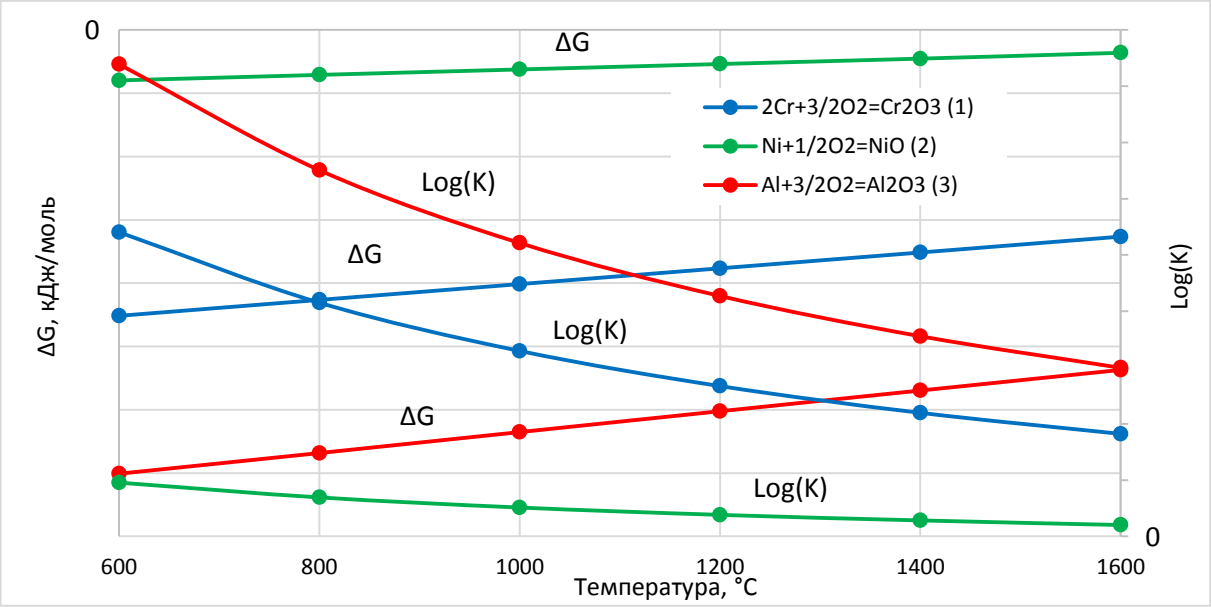



Рисунок 1 – Зависимость энергии Гиббса и логарифма константы равновесия от температуры для реакций окисления металлов

В рассматриваемом диапазоне температур реакции окисления проходят необратимо в прямом направлении. С увеличением температуры энергия Гиббса увеличивается, а константа равновесия уменьшается, что свидетельствует о меньшей полноте протекания реакции.

Среди указанных реакций в меньшей степени протекает реакция окисления Ni, который является основным элементом сплавов, используемых в лопатках и дисках газотурбинного авиационного двигателя.

Большое влияние на процесс оказывают реакции образования и взаимодействия сульфида никеля, протекающие по следующим реакциям:

$$4/3Cr+3/2Ni+SO_2 = 2/3Cr_2O_3+1/2Ni_3S_2 \quad (4)$$

$$7Ni+2SO_2 = 4NiO+Ni_3S_2 \quad (5)$$

$$Ni_3S_2 +2O_2 = 3Ni + 2SO_2 \quad (6)$$

$$Ni_3S_2 + 7/2O_2 = 3NiO+2SO_2 \quad (7)$$

В ходе протекания данных реакций образуется сернистый газ, который способствует увеличению пористости и возникновению других дефектов в поверхностной пленке. Наличие таких дефектов облегчает подвод соединений серы к зоне взаимодействия с корродирующим металлом.

На рисунке 2 представлены графики зависимостей энергии Гиббса и логарифма константы равновесия от температуры.

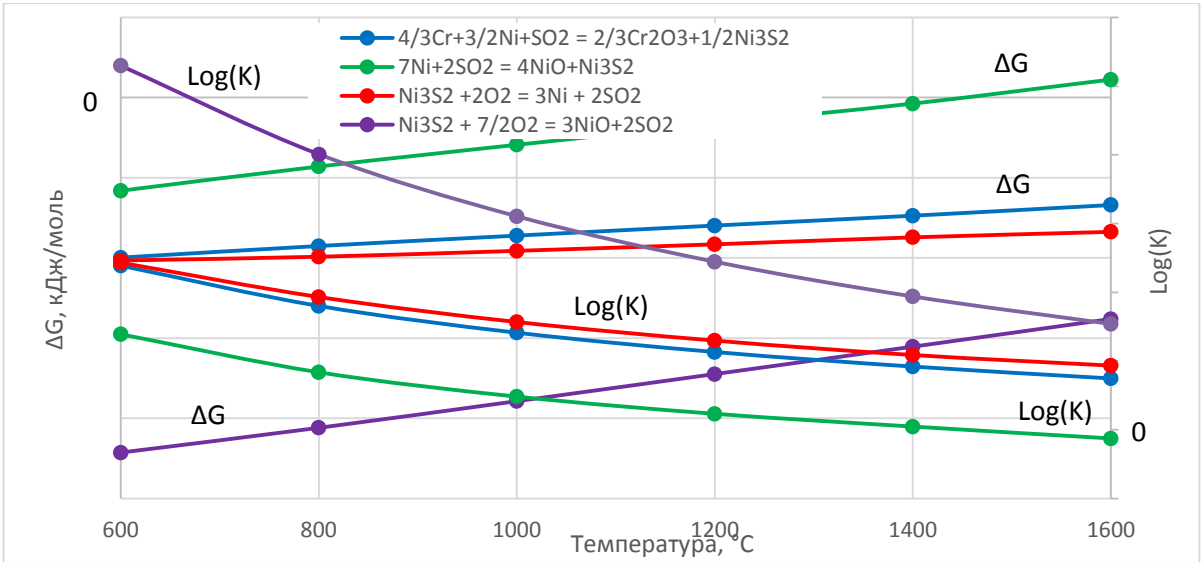



Рисунок 2 – График зависимости энергии Гиббса и логарифма константы равновесия от температуры для реакций с участием $Ni_3S_2$

Реакции (4), (6), (7) в указанном интервале температур протекают необратимо. С повышением температуры полнота протекания реакций снижается. Реакция (5) взаимодействия никеля с диоксидом серы является необратимой в интервале температур с 600 по 1400 °С, выше температуры 1400 °С реакция протекает в обратном направлении.

**Проблемы изучения**

Большинство исследований, направленных на установление влияния сульфидно-оксидной коррозии на стойкость никелевых сплавов, проводят при продолжительных выдержках в условиях высоких температур в воздушной среде с различным содержанием $SO_2$ [3-7]. В результате чего, после коррозионных испытаний, некоторыми авторами отмечается образование тонких слоев из смеси сложных и простых оксидов (NiO, $Al_2O_3$, $Cr_2O_3$, $NiCr_2O_4$), а также наблюдается присутствие следов $Cr_2S_3$ и $NiCr_2S_4$ и соединений типа $Y_3Al_5O_{12}$.

Целью данной работы является изучение закономерностей процесса образования продуктов высокотемпературной газовой коррозии никелевого сплава при кратковременном (в течение 60 минут) воздействии температуры 1000 °С и потока воздуха, содержащего оксид серы $SO_2$. В этих условиях на начальных стадиях процесс газовой коррозии протекает преимущественно в кинетической области, где лучше моделируется реальный процесс химической коррозии лопаток в высокоскоростных газовых потоках авиационных и газовых турбин, протекающий при минимальном диффузионном сопротивлении из-за абразивного эффекта газового потока.

**Лабораторная установка**

На кафедре ФГБОУ ВО «ПНИПУ» разработана и запущена в эксплуатацию лабораторная установка для изучения газовой коррозии при температурах от 500 до 1100 °С в воздушных средах, содержащих $SO_2$. Установка предназначена для кратковременных испытаний при высокотемпературном химическом воздействии на сплавы, теплозащитные и

антикоррозионные покрытия путем воздействия в кинетическом режиме химически активных корродирующих агентов, а также для установления механизма и скорости коррозии для выбора наилучших сплавов и защитных покрытий.

Внешний вид установки представлен на рисунке 3.

Рисунок 3 – Внешний вид лабораторной установки для изучения газовой коррозии

**Выбор способа стабильной подачи коррозионных компонентов**

Первая задача, которую потребовалось решить – отработка стабильных режимов подачи коррозионных компонентов. Для этой цели на лабораторной установке были проверены несколько вариантов систем подачи коррозионного агента диоксида серы на поверхность образца. А именно:

1. непосредственное распыление серной кислоты в объем нагретого реактора;
2. распыление и сжигание водно-спиртового раствора, содержащего коррозионный агент, в объем нагретого реактора;
3. подача коррозионного агента диоксида серы в виде газа в объем нагретого реактора.

В результате проведенных экспериментов, был сделан вывод, что наиболее стабильным режимом работы обладает третий вариант, схема которого представлена ниже.

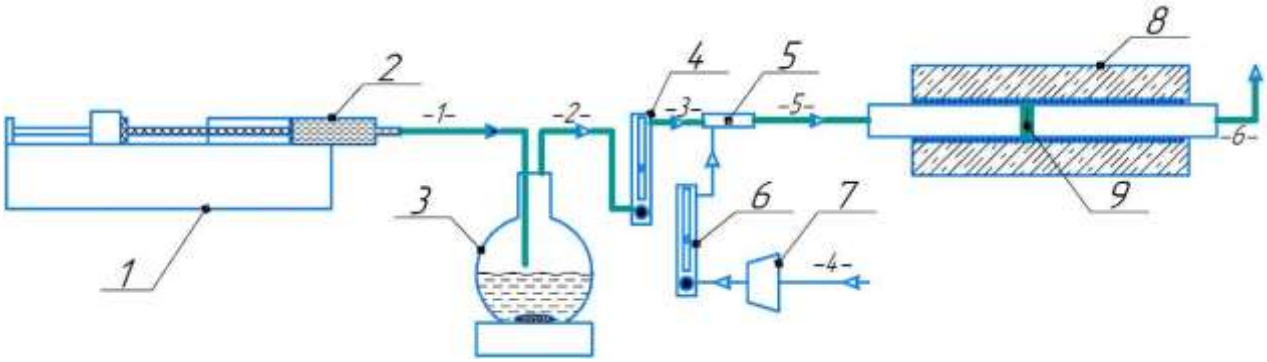
Для проведения коррозионных испытаний использовали смесь воздуха и диоксида серы в заданных соотношениях.

Диоксид серы получали из раствора сульфита натрия и серной кислоты, путем постепенного дозирования концентрированной серной кислоты в насыщенный раствор сульфита натрия (при 25 °С) по реакции (8):

$$H_2SO_4 + Na_2SO_3 = SO_2 + Na_2SO_4 + H_2O \qquad (8)$$

**Принципиальная схема лабораторной установки**

Принципиальная схема установки для подачи сернистого газа в реактор для коррозионных испытаний представлена на рисунке 4 и в ранее опубликованной работе [8].




1 – шприцевой дозатор, 2 – шприц с $H_2SO_4$(конц.),
3 – колба с мешалкой, 4 – расходомер $SO_2$, 5 – узел смешения,
6 – расходомер воздуха, 7 – воздушный насос, 8 – трубчатая печь – реактор для изучения коррозии, 9 – исследуемый образец.

Рисунок 4 – схема лабораторной установки

Серная кислота шприцевым дозатором (1) из шприца (2) поступает в колбу (3) с насыщенным раствором $Na_2SO_3$. Полученный в ходе реакции $SO_2$ из колбы (3) через расходомер (4) поступает в узел смешения (5), где смешивается с воздухом, продуваемым с помощью насоса (7) через расходомер (6). Далее смесь $SO_2$ с воздухом поступает в предварительно

разогретую до 1000 °С трубчатую печь (8), в которую так же помещается предварительно отшлифованный образец (9). Образец выдерживается в печи-реакторе при 1000 °С в течение 60 минут.

**Исследование образцов после коррозионных испытаний**

После проведения испытаний были проведены исследования поверхности и среза шлифованных образцов стали на электронном микроскопе HITACHI S-3400N с приставкой BRUKER для рентгеновского энергодисперсионного микроанализа. Исследование образцов проводилось на нескольких областях. Микрофотографии исследуемых областей получали при регистрации обратно рассеянных (BSE) и вторичных электронов (SE).

**Результаты испытаний сплава на лабораторной установке**

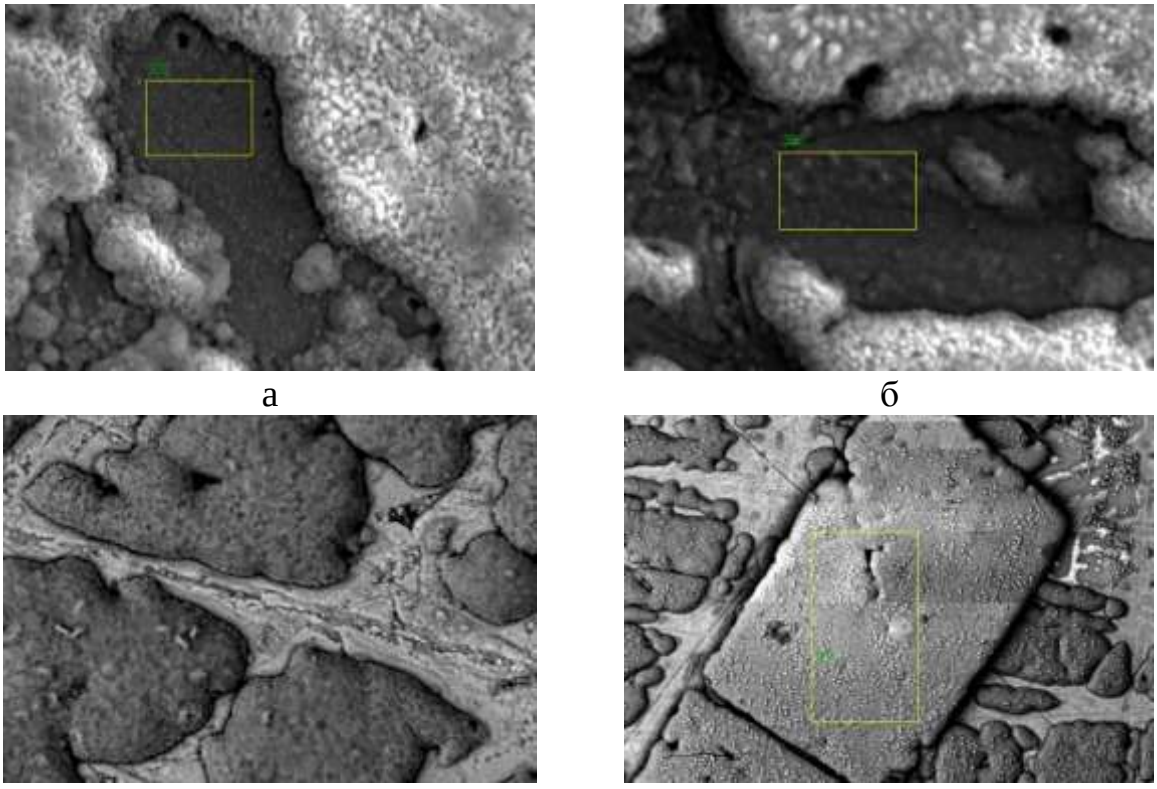
На рисунке 5 представлены микрофотографии поверхности образцов сплава после коррозионных испытаний в среде воздуха (без корродирующего агента $SO_2$ и при его различном содержании). Из анализа следует, что поверхности коррозионного поражения образцов содержат темную область слабой коррозии и светлую область сильной коррозии. Поражающее действие коррозионного повреждения определено по толщине и составу образующейся пленки продуктов коррозии. Из анализа изменения состава элементов этих областей, представленного на рисунке 6, видно, что после коррозии в поверхностном слое образца существенно возрастает содержание кислорода.

Область сильной коррозии (светлая область) состоит из микрозерен оксидов никеля и кобальта. Причем в области сильной коррозии на поверхности образца не регистрируются другие элементы, содержащиеся в исходном образце, т.к. пленка из оксидов никеля и кобальта закрывает поверхность образца.

В области слабой коррозии (тёмная область) отмечено повышенное содержание алюминия. За счет более высокого содержания легкого алюминия область слабой коррозии имеет темный цвет. Тормозящее

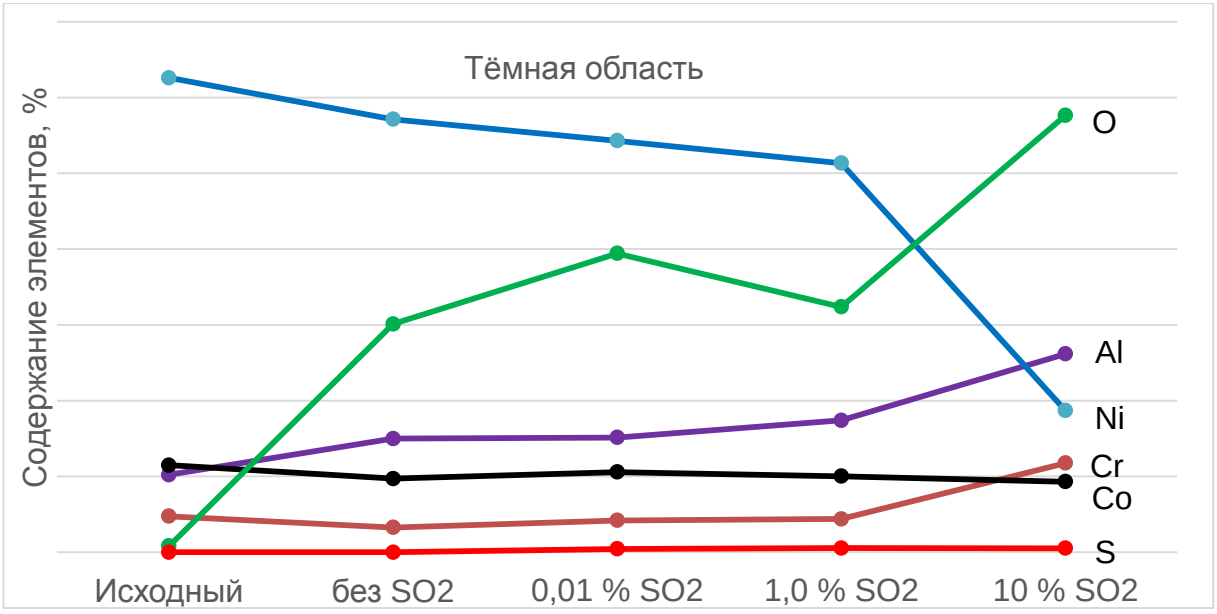
действие оксида алюминия на сульфатную коррозию раннее установлено в работе A. Jalowicka и др. [9].

В присутствии диоксида серы окисление основных компонентов стали протекает быстрее, чем окисление в атмосфере воздуха. В тёмных областях появляются следы серы.

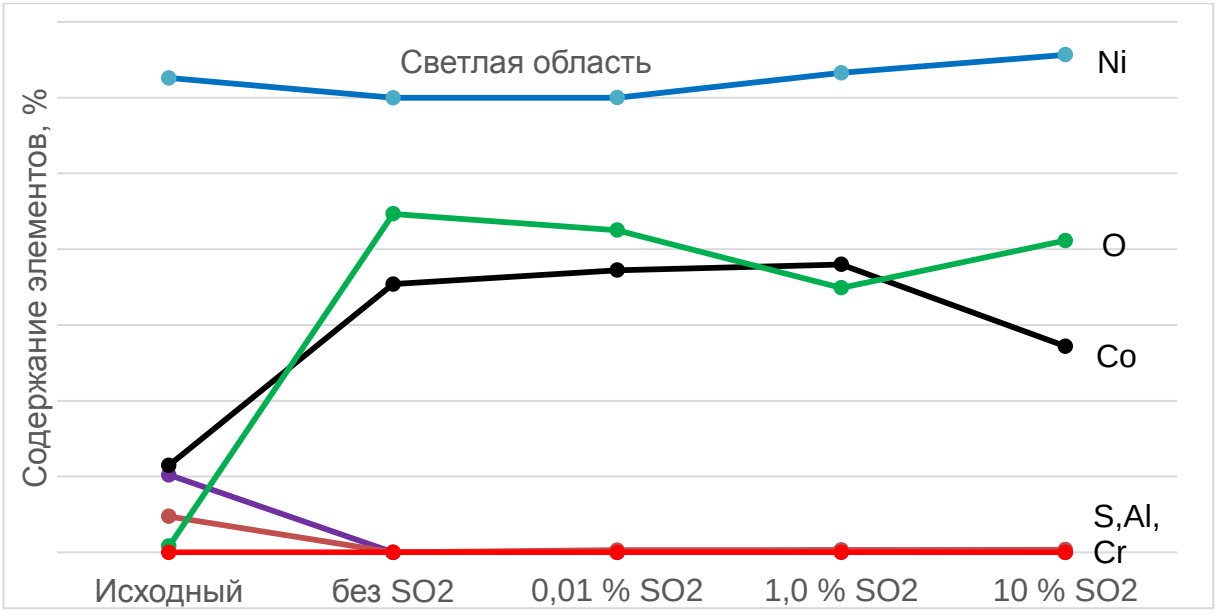


а б в г

Рисунок 5 – Микрофотографии поверхности образцов стали после коррозионных испытаний при температуре 1000 °С в течение 60 минут: а) без $SO_2$, б) 0,01 % $SO_2$, в) 1,00 % $SO_2$, г) 10,00 % $SO_2$




а



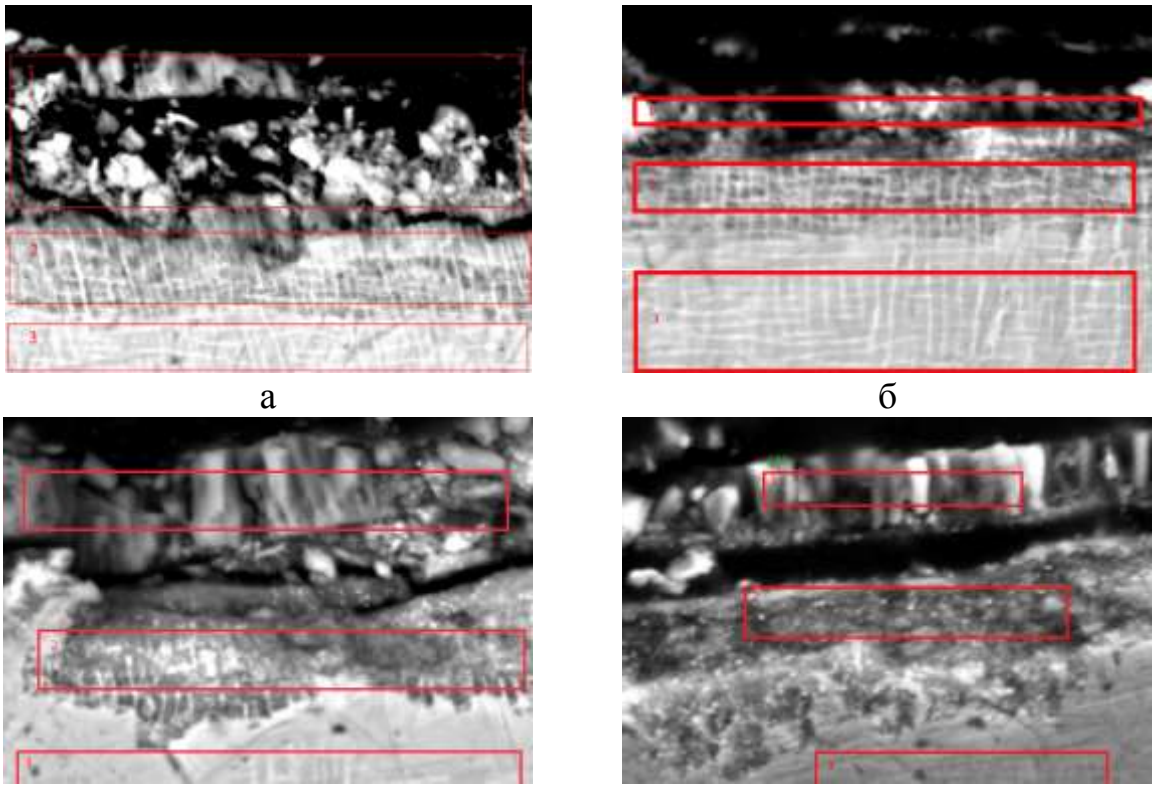

б

а) тёмная область, б) светлая область

Рисунок 6 – Изменение содержание элементов на поверхности образца:

Микрофотографии поверхности срезов образцов стали представлены на рисунке 7, на которых выделены три слоя, соответствующие слоям энергодисперсионного анализа (показаны красным): 1 – верхний слой оксидной пленки и ее элементов, сформировавшийся в конце процесса окисления в условиях влияния на процесс диффузионного фактора; 2 – средний слой под оксидной пленкой, подвергшийся первоначальному коррозионному поражению в условиях протекания коррозии в кинетическом

режиме; 3 – нижний слой металла, не пораженного коррозией. Изменение элементного состава слоёв представлено на рисунке 8.



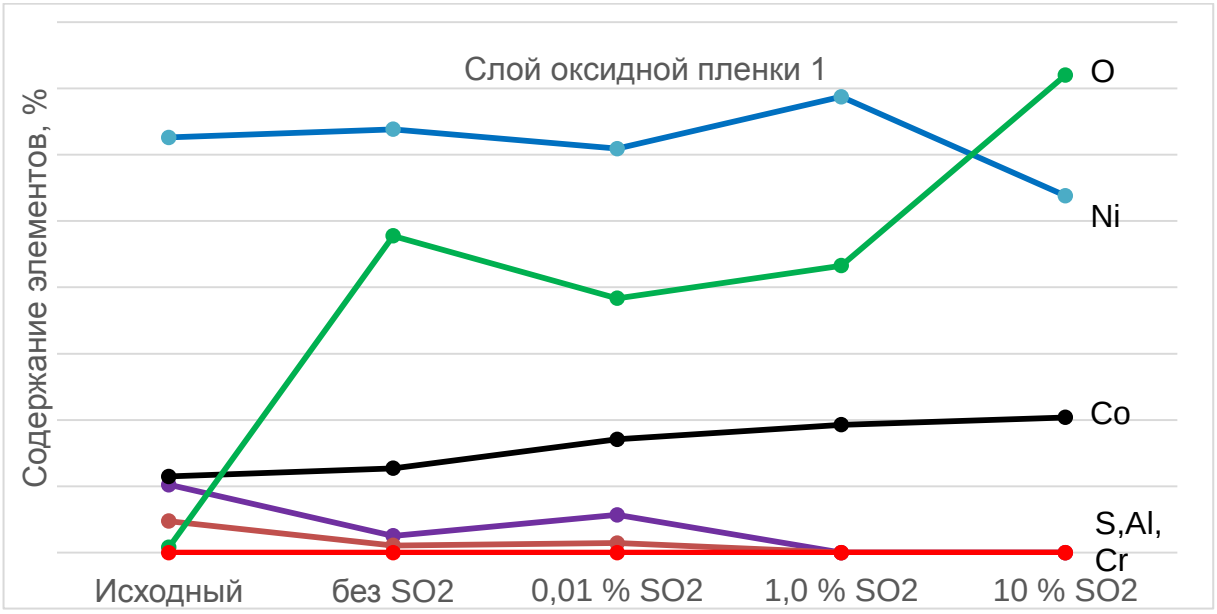
а б в г

Рисунок 7 – Микрофотографии срезов образцов стали после коррозионных испытаний при температуре 1000 °С в течение 60 минут: а) без $SO_2$, б) 0,01 % $SO_2$, в) 1,00 % $SO_2$, г) 10,00 % $SO_2$

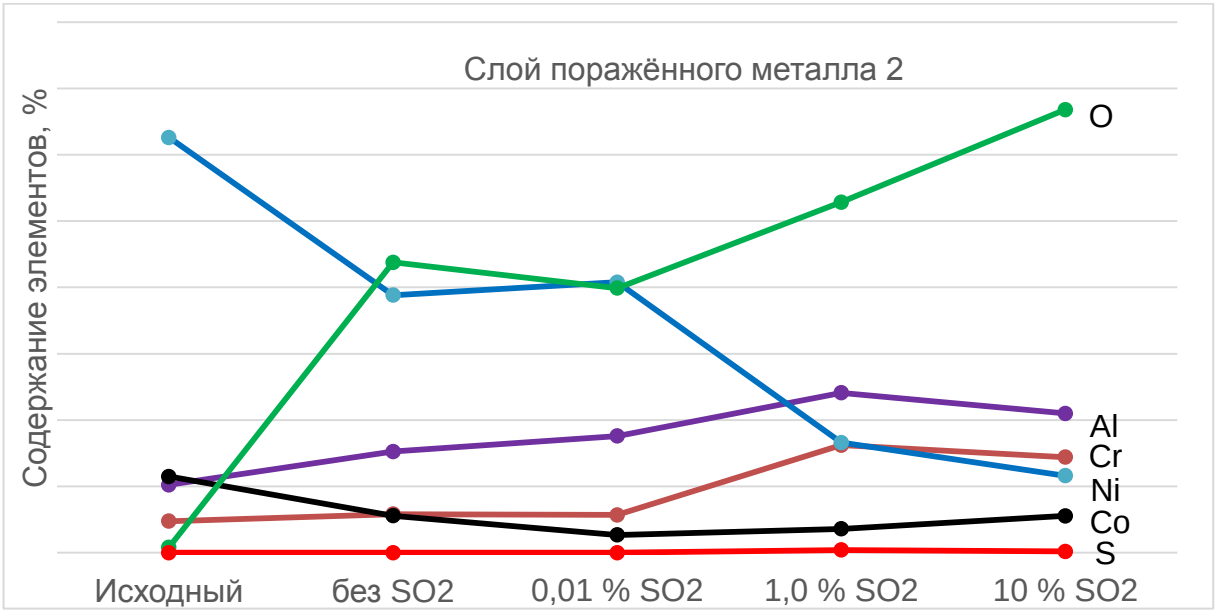
Существенное снижение содержания кобальта и никеля в слое 2 указывает на то, что на начальных этапах коррозии в кинетическом режиме именно эти компоненты сплава в первую очередь подвергаются коррозии, причем с большей скоростью, чем в условиях формирования слоя 1. На последующих этапах коррозии образующаяся пленка слоя 1 из оксидов кобальта и никеля создает препятствие для доступа кислорода к поверхности сплава и процесс коррозии лимитируется процессом диффузии, скорость которого зависит от размера и количества пор, наличия трещин, толщины и проницаемости оксидной пленки.

После коррозионных испытаний в воздухе с 10,00 % $SO_2$ содержание кислорода в слое оксидной пленки 1 и в слое пораженного металла 2

значительно возрастает. Увеличение содержания кислорода, толщины оксидной пленки и глубины поражения металла свидетельствует об ускорении протекания процесса коррозии при увеличении концентрации коррозионного агента. Следует отметить, что содержание серы в слое 2 составляет не более 0,2 % и не зависит от содержания $SO_2$ в газовой среде, поступающей в реактор.




а




б

а) слой оксидной пленки 1, б) слой поражённого металла 2

Рисунок 8 – Изменение содержания элементов, распределенных по слоям поверхности среза образца сплава:

**Выводы**

1. На основании проведенного термодинамического анализа (из значений энергии Гиббса) установлено, что в диапазоне температур от 600 до 1600°С протекают реакции образования окислов металлов, входящих в состав сплава. Образование окислов металлов было подтверждено последующими экспериментами.

2. Исследован процесс высокотемпературной газовой коррозии никелевого сплава, протекающий при температуре 1000 °С в течение 60 минут в среде воздуха, содержащего $SO_2$ с концентрациями 0%, 0,01 %; 0,10 %; 1,0 %; 10,0 %. С использованием электронной микроскопии высокого разрешения и энергодисперсионного анализа выполнена оценка коррозионного поражения на поверхности и в 3-х слоях среза шлифованных образцов.

3. Установлено, что газовая коррозия протекает с образованием на поверхности образца областей слабой и сильной коррозии, имеющих соответственно темную и светлую окраску.

4. Область слабой коррозии характеризуется меньшим содержанием кислорода и повышенным содержанием алюминия. Сделано предположение, что в этой области плотный слой оксида алюминия тормозит газовую коррозию.

5. Сильная коррозия сопровождается образованием рыхлой оксидной пленки, преимущественно состоящей из оксидов кобальта и никеля, представляющих микрозерна неправильной формы. В свою очередь микрозерна имеют слабую связь с поверхностью образца сплава и поэтому легко отслаиваются. Предположено, что на последующих этапах коррозии образующаяся пленка из оксидов кобальта и никеля создает препятствие для доступа коррозионного агента к поверхности сплава. Процесс коррозии при этом лимитируется процессом диффузии, скорость которого зависит от размера и количества пор, наличия трещин, толщины и проницаемости

оксидной пленки. При этом пленка оксидов кобальта и никеля приобретает трещины, открывая доступ для проникновения $SO_2$ в сплав.

6. Выявлено, что под слоем оксидной пленки существует слой первоначального коррозионного поражения, в котором наблюдается пониженное содержание кобальта и никеля и повышенное содержание кислорода, алюминия, тантала, хрома, рутения и вольфрама. Тенденция изменения состава слоя увеличивается с ростом содержания оксида серы в исходном газе, поступающем в реактор. При этом содержание серы в слое не зависит от содержания $SO_2$ в газовой среде, поступающей в реактор.

7. Толщина слоя оксидов кобальта и никеля возрастает при увеличении концентрации $SO_2$.

8. Повышение концентрации $SO_2$ в реакторе позволяет проводить ускоренные коррозионные испытания газовой коррозии, что создает перспективу сокращения длительности и трудоемкости стендовых испытаний авиационных сплавов.

9. Результаты термодинамического анализа и результаты проведенных экспериментов указывают на возможность значительного образования серосодержащих соединений при более продолжительной выдержке в газовой среде с диоксидом серы в результате проникновения серы через слой образовавшейся окалины вглубь сплава. Данное предположение необходимо подтвердить при дальнейшем исследовании.

**Список литературы**

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии, 2012. №6. С.7-17.

2. Иноземцев А.А., Андрейченко И.Л., Двойников С.С. Актуальные вопросы по развитию методологии назначения коррозионного ресурса деталей ГТД и ГТУ. Сб. докладов Всероссийской научно-технической

конференции «Проблемы оценки климатической стойкости материалов и сложных технических систем». – Москва, ВИАМ, 12.09.2013 г. С. 33-46.

3. El-Awadi G.A., Abdel-Samad S., Elshazly E.S. Hot corrosion behavior of Ni based Inconel 617 and Inconel 738 superalloys // Applied surface science. 2016. V. 378. P. 224–230.

4. Chang J.X., Wang D., Zhang G. et al. Interaction of Ta and Cr on type-I hot corrosion resistance of single crystal Ni-base superalloys // Corrosion Science. 2017. V. 117. P. 35–42.

5. Sumner J., Encinas-Oropesa A., Simms N.J., Nicholls J.R. Type II hot corrosion: behavior of CMSX-4 and IN738LC as a function of corrosion environment // Materials and Corrosion. 2014. V. 65. P. 188–196.

6. Abedini M., Jahangiri M.R., Karimi P. Oxidation and hot corrosion behaviors of service-exposed and heat-treated gas turbine vanes made of IN939 alloy // Oxid. Met. 2018. V. 90. P. 469–484.

7. Давыдов М.Н. Сульфидно-оксидная коррозия лопаток газотурбинных установок / А.С. Гишваров, М.Н. Давыдов // Вопросы теории и расчета рабочих процессов тепловых двигателей: Межвуз. сб. науч. тр. №20. – Уфа: УГАТУ. 2002. С. 157–169.

8. Сковородников П.В., Бусов Н.С., Пойлов В.З., Казанцев А.Л. Моделирование процесса высокотемпературной коррозии жаропрочных сплавов на основе никеля в условиях коррозионно-активной среды //Материалы Всероссийской научно-практической конференции. ISBN 978-5-398-02341-1. Т. 4. – Пермь: ПНИПУ. 2020. С. 156–159.

9. Jalowicka A., Nowak W.J., Naumenko D., Quadakkers W.J. Effect of $SO_2$ addition on air oxidation behavior of CM247 and CMSX-4 at 1050 $^{o}$C // The Minerals, Metals and Materials Society. 2016. V. 68. No 11. P. 2776–2785.

УДК 539.3:539.4

# Влияние наномодификатора на климатическую стойкость углепластика на основе цианэфирного связующего

Старцев В.О.[1], д.т.н.; Голушко С.К.[2], д.ф-м.н.; Валевин Е.О.[1], к.т.н.; Гуняева А.Г.[1], к.т.н.; Амелина Е.В.[2], к.ф.-м.н.

admin@viam.ru

[1]*ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» (105005, Москва, ул. Радио, 17)*
[2]*ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»(630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 1)*

***Аннотация:***

*Исследовано климатическое старение наномодифицированного углепластика на основе цианэфирного растворного связующего. Представлены результаты влияния натурного экспонирования в условиях умеренно холодного климата, в том числе с наложением термоциклов. Приведены сведения об изменениях пределов прочности при сжатии и изгибе после климатического воздействии. Определены характеристики влагопереноса образцов углепластика моделированием кинетики изменения массы вторым законом Фика. Показано влияние массовой доли наномодификатора и различных типов климатического воздействия на свойства исследованного углепластика.*

***Ключевые слова:***

*углепластик, наномодификаторы, климатическая стойкость, термоциклы, прочность при сжатии, прочность при изгибе, влагоперенос*

**Введение**

Объем применения полимерных композиционных материалов (ПКМ) в конструкции планера ряда самолетов и вертолетов в настоящее время превышает уже 50% по массе, и 80% по площади внешнего контура. ПКМ, полученные по оптимальным технологическим режимам, обладают превосходными механическими свойствами. Однако этим материалам присущ общий недостаток: снижение уровня показателей физико-механических свойств при длительном воздействии температуры, влажности, солнечной радиации, осадков, ветра, механических нагрузок, химических реагентов, радиации и других климатических факторов. Предполагается, что повышение климатической стойкости ПКМ в элементах внешнего контура авиационной техники может быть достигнуто, если использовать наномодифицированные полимерные матрицы, которые по предварительным данным, полученным в ФГУП «ВИАМ», более стойки к воздействию внешней среды в поверхностных слоях ПКМ [1–4].

Применение в авиационном материаловедении углеродных наноразмерных частиц привело к созданию новых ПКМ с уникальными свойствами [3]. К их числу принадлежит углепластик на основе цианэфирного связующего ВСЦ-14, модифицированный углеродными наночастицами [4]. Такой углепластик представляют собой не только перспективный материал для авиастроения, но и хорошо охарактеризованную стабильную модельную систему, удобную для исследований физико-химических превращений под воздействием климатических факторов. При этом в научной литературе до настоящего времени не представлено экспериментально подтвержденных количественных индикаторов повышения климатической стабильности наноструктурированных эпоксидных матриц в составе ПКМ.

В связи с этим нами проводится исследование работоспособности высокопрочных авиационных углепластиков на основе

наномодифицированного цианэфирного связующего в открытых климатических условиях при имитации полетных циклов, поддержанное РФФИ (грант № 18-29-18029). Научная новизна поставленной задачи состоит в следующем. Впервые будут проведены экспериментальные исследования и моделирование кинетики накопления дефектов на поверхности пластин углепластиков при обычном экспонировании в открытых климатических условиях умеренно холодного климата, типичного для большинства районов РФ, и экспонировании с наложением термоциклов, имитирующих режим «взлет-посадка» с амплитудой 140-160 $^{o}$C. С использованием высокочувствительных методов динамической спектрометрии, кинетики влагопереноса и фрактального анализа 3-D микроскопических изображений будут накоплены сведения об изменении коэффициентов диффузии и пластифицирующего воздействия влаги, предельного влагосодержания, температуры стеклования связующего, коэффициентов линейного термического расширения, распределений и средней глубины поверхностных дефектов. С помощью многофакторного анализа на количественном уровне будут обоснованы механизмы климатического старения ПКМ, учитывающие присутствие наночастиц в полимерной матрице ПКМ, анизотропию механических свойств, продолжительность экспонирования, суточную и сезонную цикличность температуры и относительной влажности воздуха и температуры поверхности образцов, количество и частоту атмосферных осадков. Физико-химические процессы старения поверхностного слоя углепластика будут соотнесены с изменением деформационно-прочностных показателей модельных образцов путем численного и аналитического моделирования деформирования и разрушения при сжатии и изгибе углепластиков на начальных стадиях климатического старения. Будут разработаны новые алгоритмы численного решения краевых задач для жестких систем нелинейных уравнений в частных производных, описывающих деформирование и начальное разрушение композиционных

материалов с градиентом свойств по сечению пластин и разным уровнем влагосодержания.

В данной работе рассмотрено влияние наномодификаторов на механические свойства и показатели влагопереноса углепластика после натурного экспонирования в течение 3 и 6 месяцев, в том числе с наложением термоциклов.

**Материалы и методы**

Приоритетным направлением использования углеродных наноразмерных наполнителей является разработка ПКМ нового поколения, обладающих повышенными физико-механическими, эксплуатационными и функциональными свойствами [5–9]. За счет модификации термостойких связующих углеродными наночастицами (УНЧ) происходит изменение их упруго-прочностных, эксплуатационных и функциональных характеристик. Одними из первых УНЧ, использованных для модификации материалов, были фуллерены и их аналоги. Серьезные надежды возлагаются на эти высокоупорядоченные кластеры в связи с их квазиароматическим строением. Основным способом модификации полимерных связующих УНЧ является использование суспензии УНЧ в растворителях.

Для выполнения работы было выбрано разработанное в ФГУП «ВИАМ» (ТУ 1-595-12-1097-2009) цианэфирное растворное связующее марки ВСЦ-14 с рабочей температурой до 180ºС, температурой стеклования 246ºС и температурой термодеструкции 390ºС. Для модификации этого связующего марки были выбраны УНЧ — астралены.

Астралены — многослойные углеродные полиэдральные наночастицы фуллероидного типа, синтезированные способом дугового разряда в гелиевой атмосфере между графитовыми электродами. На торцевой поверхности катода формируется депозит из перенесенного углерода, который подвергают фракционированию с разделением центральной и внешней зон. Из этих фракций после механической диспергации и многостадийного окисления

выделяют астралены — устойчивые полиэдральные наночастицы неправильной формы сечением 150-800 ангстрем [10].

Для модифицирования полимерной матрицы были использованы углеродные наночастицы: фуллероидный многослойный наномодификатор астрален марки 01а (производитель ЗАО «НТЦ Прикладных технологий»). Характеристики УНЧ представлены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики УНЧ астралена

| Наименование показателя | Норма по ТУ 2166-001-13800624-2003 |
|---|---|
| Внешний вид | Однородный порошок черно-серого цвета |
| Насыпная плотность, г/м3 | 0,6–0,8 |
| Плотность пикнометрическая, г/м3 | 2,0–2,2 |
| Протяженность частиц, нм | 80–150 |
| Удельное электрическое сопротивление при давлении 120 МПа, Ом·м, не более | 2,5·10-4 |

Для модификации связующих были выбраны концентрации УНЧ астралена 0,5% и 3,0% масс. Получение суспензии наночастиц осуществлялось с помощью ультразвукового гомогенизатора. Для приготовления устойчивой высокодисперсной суспензии вводили предварительно взвешенные УНЧ в ацетон, полученный состав подвергали обработке в гомогенизаторе ультразвуком с частотой 20 кГц и мощностью 400 Вт.

Модифицированное связующее ВСЦ-14 изготавливалось путем смешивания приготовленной суспензии УНЧ в ацетоне с раствором связующего. На пропиточной машине марки УПСТ-1000М способом непрерывной пропитки углеродного наполнителя раствором связующего ВСЦ-14, в том числе модифицированного концентрациями УНЧ астраленов 0,5% и 3% масс., изготовлены препреги УП и определены их

технологические свойства, соответствующие требованиям, предъявляемым к препрегам УП на основе тканых наполнителей:

поверхностная плотность наполнителя: 207 г/м$^2$;

массовая доля связующего: от 40,0–44,0%;

массовая доля летучих: 1,3–1,9%;

массовая доля растворимых: 99,1%;

массовая доля текучей смолы: 12,5–23,2%.

Для исследования влияния наночастиц астралена на процесс отверждения связующего проведены исследования по определению реакционной способности препрега углепластика и определения температурных интервалов процесса отверждения на термоаналитическом комплексе «MettlerToledo» методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) по РТМ 1.2.161-98 в интервале температур (-50)°С ÷ (+300)°С при нагревании с постоянной скоростью 10 град/мин. Исследования показали, что введение наночастиц астралена приводит к незначительному ингибированию процесса отверждения связующего в препреге, экзотермический пик смещается в сторону более высоких температур, меняется форма пика и процесс отверждения проходит на более поздней стадии.

Согласно результатам ДСК реакция отверждения связующего ВСЦ-14 протекает в интервале температур (120÷230) °С. Введение наночастиц астралена в количестве 0,5 и 3 % масс. повышает тепловой эффект реакции отверждения связующего ВСЦ-14 до 224,5 Дж/г и смещает экзотермический пик реакции в сторону больших температур. Это свидетельствует о большей конверсии эпоксидных групп связующего. На основании проведенных исследований был выбран ступенчатый режим формования наномодифицированного препрега с конечной температурой отвержения 230°С и давлении 0,6 МПа в течение 6 часов.

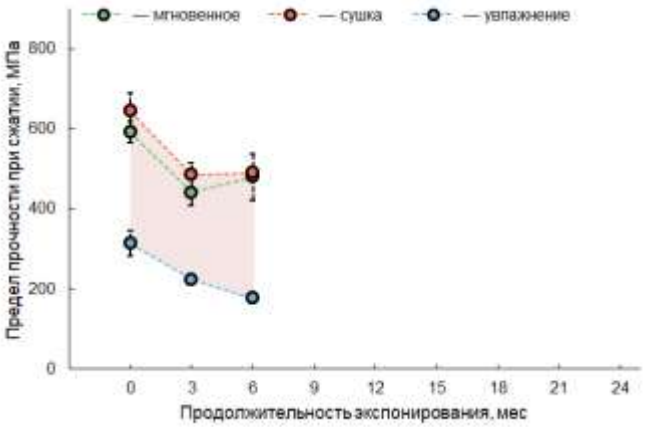
Проведено формование и изготовлено 45 плит УП размерами 250х250х2 мм на основе препрега без углеродных наночастиц ВТкУ-2.200/ВСЦ-14 и препрегов ВТкУ-2.200/ВСЦ-14/0,5 и ВТкУ-2.200/ВСЦ-14/3, содержащих 0,5 и 3,0 % астраленов соответственно.

Измерение пределов прочности при сжатии и изгибе выполнено по ГОСТ 25.602-84 и ГОСТ 25.604-84. Для обработки диаграмм деформирования использовались методы приближения, рассмотренные в [11]. Показатели влагопереноса углепластика (максимальное влагосодержание, коэффициент диффузии влаги) определяли при аппроксимации кинетики сушки и увлажнения аналогично [12-14].

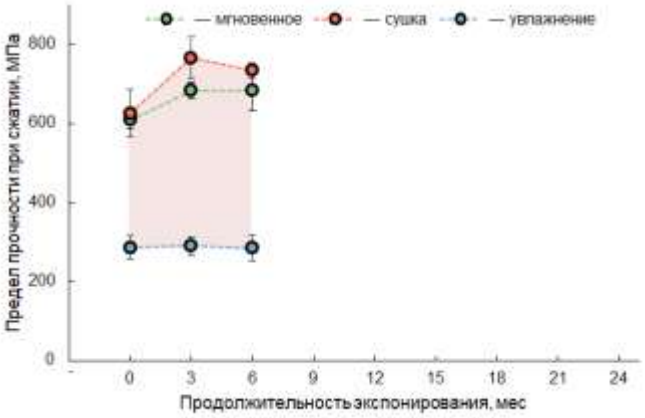
**Результаты и обсуждение**

На рис. 1 показаны изменения предела прочности при сжатии образцов углепластика при натурном экспонировании.

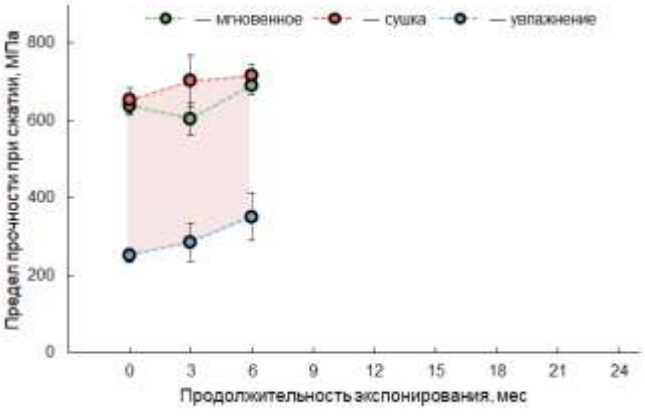
Наблюдается существенное влияние влаги на значение предела прочности при сжатии. В исходном состоянии этот показатель уменьшается на 48%, 46% и 62%: для углепластика без добавления астралена, с 0,5% и 3,0% м.ч., соответственно. Наблюдаются различия в характере изменения предела прочности при сжатии при натурном экспонировании. Для углепластика без добавления наномодификатора характерно монотонное падение падения прочности при сжатии в увлажненном состоянии, после 6 месяцев экспонирования его значение снижается с 314 МПа до 177 МПа.




*а)*



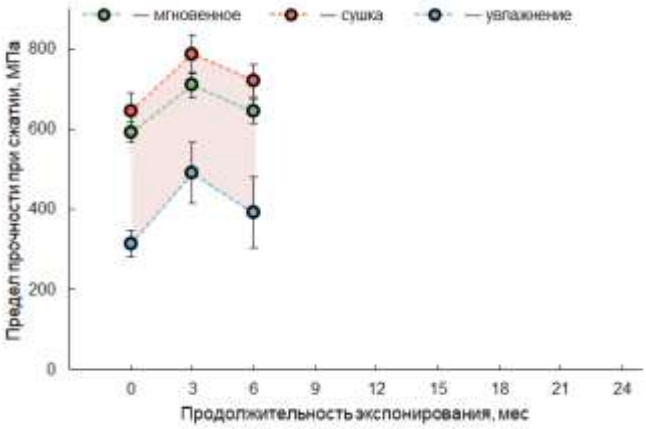

*б)*



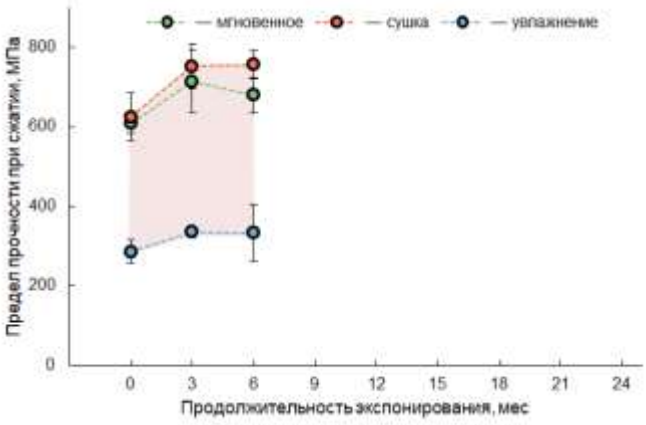

*в)*

Рисунок 1 — изменение пределов прочности при сжатии при натурном экспонировании углепластика без (а), с 0,5% м.ч. (б) и с 3,0% м.ч. (в) УНЧ

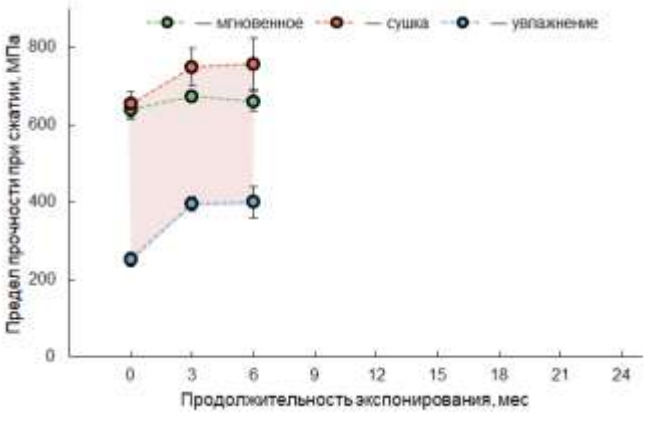
На рис. 2 приведено изменение пределов прочности при сжатии образцов углепластика при натурном экспонировании и термоциклировании.




*а)*



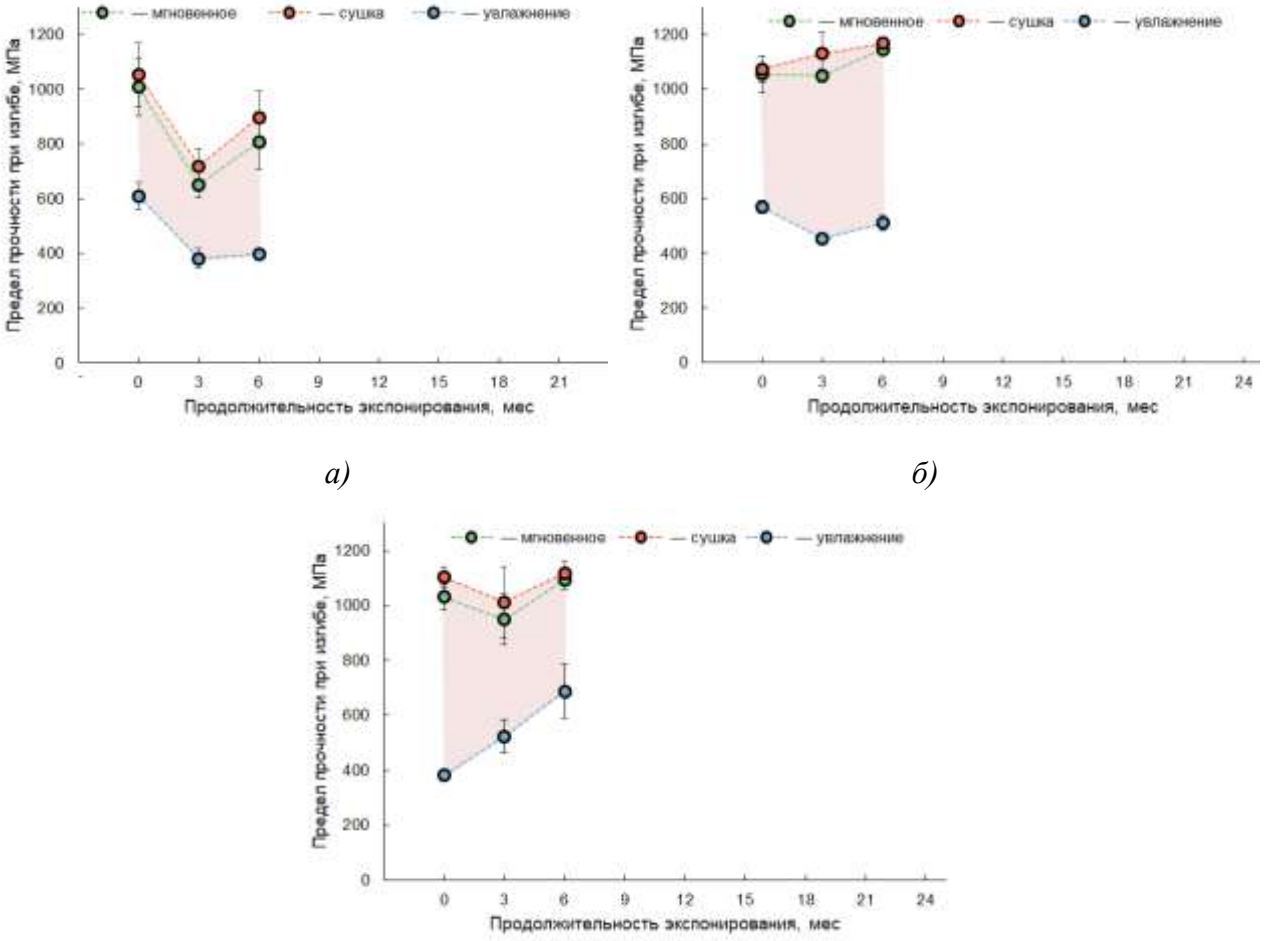

*б)*




*в)*

Рисунок 2 — изменение пределов прочности при сжатии при натурном экспонировании и термоциклировании углепластика без (а), с 0,5% м.ч. (б) и с 3,0% м.ч. (в) УНЧ

Образцы с добавлением 0,5% м.ч. астралена демонстрируют неизменность этого показателя — 286 МПа и 284 МПа, соответственно. Добавление 3,0% м.ч. астралена вызывает, наоборот, монотонный рост предела прочности при сжатии в увлажненном состоянии. У всех образцов наблюдается рост пределов прочности после сушки и увлажнении после трех месяцев экспонирования, с дальнейшим снижением после 6 месяцев экспонирования.




*а)* *б)*

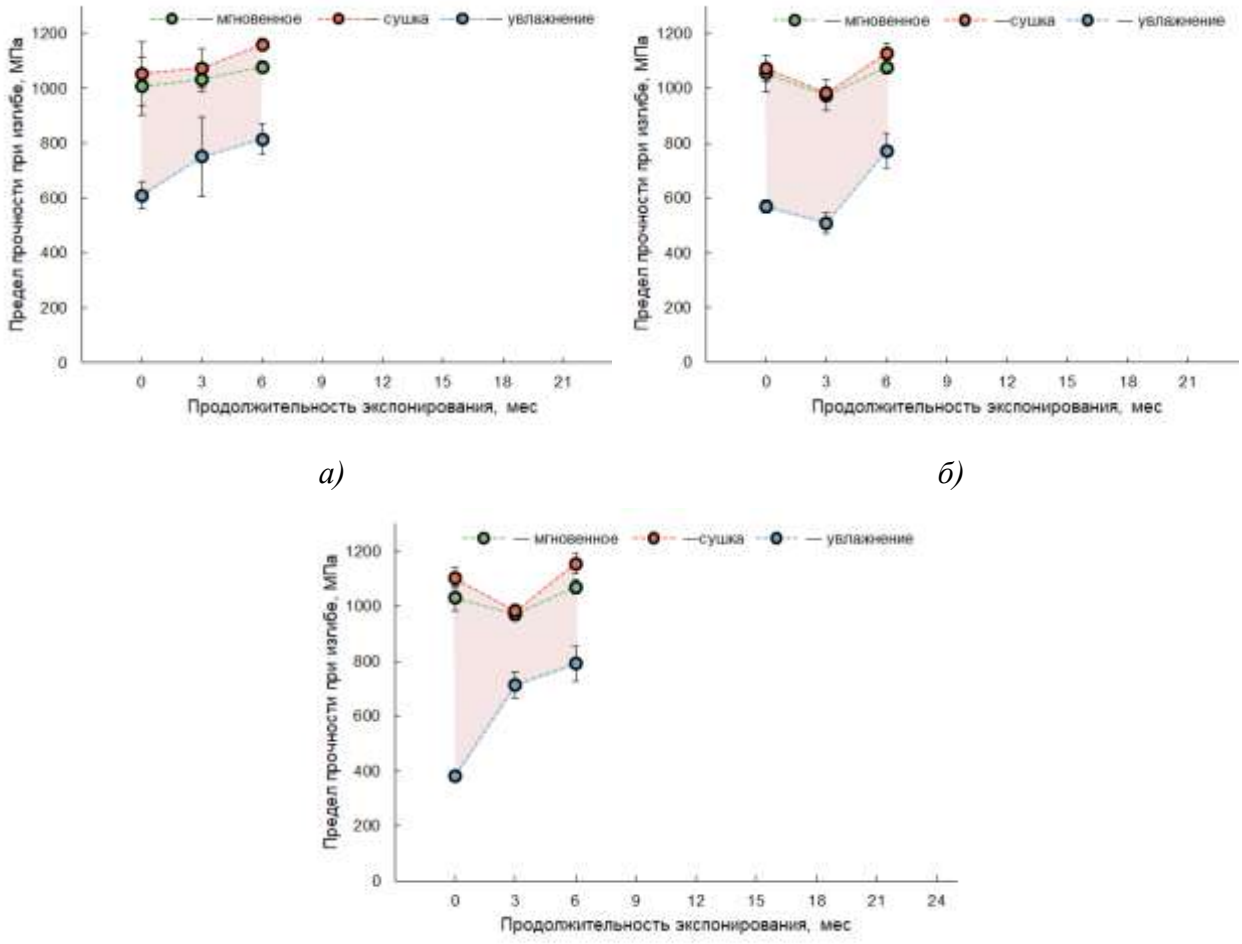
*в)*

Рисунок 3 — изменение пределов прочности при изгибе при натурном экспонировании углепластика без (а), с 0,5% м.ч. (б) и с 3,0% м.ч. (в) УНЧ

На рис. 3 приведено изменение пределов прочности при изгибе образцов углепластика при натурном экспонировании. Изменение пределов прочности после сушки и увлажнения при натурном экспонировании имеет немонотонный характер, за исключением образцов с содержанием 3,0% м.ч.

УНЧ, в которых наблюдается рост предела прочности в увлажненном состоянии с 381МПа до 688 МПа. Введение 0,5% м.ч. и 3,0% м.ч. УНЧ снижает максимально возможное падение предела прочности при изгибе при натурном экспонировании с 62% (с 1053 МПа до 397 МПа) до 52% (с 1073 МПа до 511 МПа) и 38% (с 1103 МПа до 688 МПа), соответственно.

На рис. 4 приведено изменение пределов прочности при изгибе образцов углепластика при натурном экспонировании и термоциклировании. Наблюдается существенный рост значений предела прочности после увлажнения у всех образцов углепластика, от 35% у образцов без УНЧ (с 610 МПа до 815 МПа) и с 0,5% м.ч. УНЧ (с 569 МПа до 773МПа) до 105% у образцов с 3,0% м.ч. УНЧ (с 381 МПа до 791 МПа).

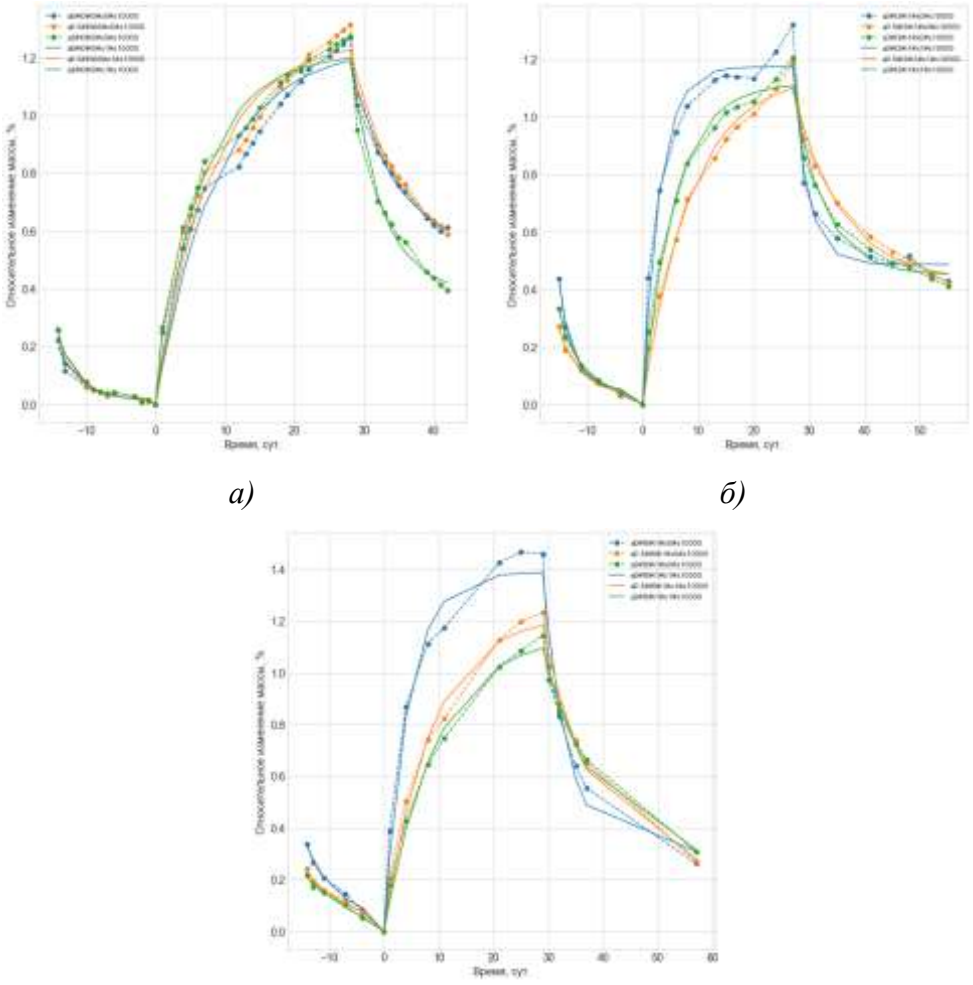



*а)* *б)*

*в)*

*Рисунок 4 — изменение пределов прочности при изгибе при натурном экспонировании и термоциклировании углепластика без (а), с 0,5% м.ч. (б) и с 3,0% м.ч. (в) УНЧ*

На рис 5 показана кинетика массы образцов углепластиков при влагопереносе в исходном состоянии и после 3 и 6 месяцев натурного экспонирования.



*а)* *б)*

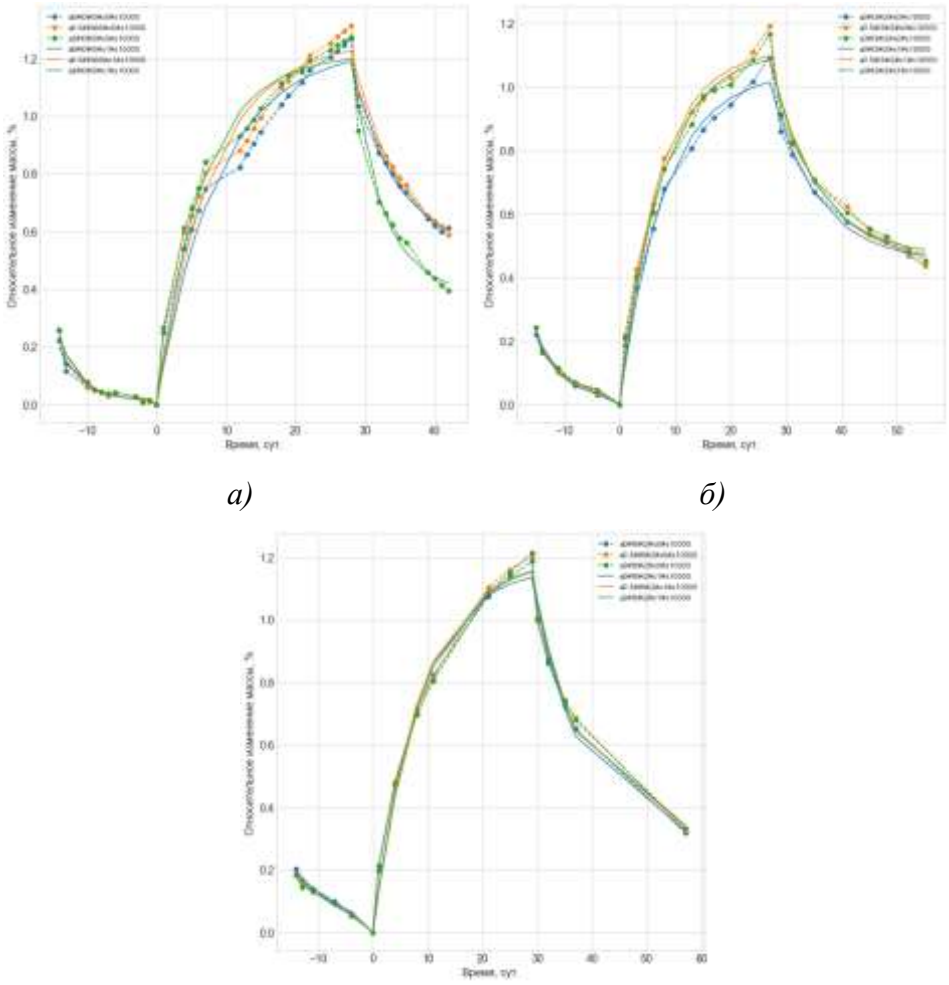
*в)*

*Рисунок 5 — кинетика массы образцов углепластика размером 100×100 мм в исходном состоянии (а), после 3 месяцев (б) и после 6 месяцев натурного экспонирования; синий цвет — без УНЧ, оранжевый цвет — 0,5% м.ч. УНЧ, зеленый цвет — 3,0% УНЧ*

Добавление 0,5% м.ч. и 3,0% м.ч. УНЧ в образцы углепластика увеличивает коэффициент диффузии влаги на 10% и 30%, соответственно. Наблюдается существенный рост коэффициента диффузии влаги на стадии сорбции у образцов углепластика без УНЧ после 3 месяцев натурного экспонирования с 0,46 мм$^2$/сут до 0,90мм$^2$/сут, с дальнейшим снижением до 0,69 мм$^2$/сут. У образцов с добавлением 0,5% м.ч. и 3,0% м.ч. УНЧ после 3

месяцев натурного экспонирования коэффициент диффузии не изменяется, а после 6 месяцев снижается на 6% и 28% соответственно.

На рис 6 показана кинетика массы образцов углепластиков при влагопереносе в исходном состоянии и после 3 и 6 месяцев натурного экспонирования и термоциклирования.



*а)* *б)*

*в)*

*Рисунок 6 - Кинетика массы образцов углепластика размером 100×100 мм в исходном состоянии (а), после 3 месяцев (б) и после 6 месяцев натурного экспонирования и термоциклирования; синий цвет — без УНЧ, оранжевый цвет — 0,5% м.ч. УНЧ, зеленый цвет — 3,0% УНЧ*

**Заключение**

Исследовано влияние натурного экспонирования и термоциклирования (3 и 6 мес) на пределы прочности при сжатии и изгибе и влагоперенос.

Выявлено, что введение УНЧ уменьшает максимально возможное падение предела прочности при сжатии при натурном экспонировании с 72% до 46-54%, а максимально возможное падение предела прочности при изгибе при натурном экспонировании с 62% до 38-52%.

Показано, что введение УНЧ увеличивает коэффициент диффузии в исходном состоянии на 10-30%.

После 3 и 6 месяцев натурного экспонирования наблюдается рост на 90% коэффициента диффузии у образцов углепластика без УНЧ, у образцов с УНЧ коэффициент диффузии снижается на 6-28%.

По итогам проведенных исследований можно сделать вывод, что введение УНЧ улучшает стабильность свойств углепластика на основе цианэфирного связующего при климатическом воздействии.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-29-18029.*

**Список литературы**

1. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 2. С. 47–58.

2. Каблов Е.Н. Конструкционные композиционные материалы. М.: ФГУП ВИАМ, 2012. 58 с.

3. Каблов Е.Н. и др. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2, № 2. С. 37–42.

4. Каблов Е.Н. и др. Многослойное электропроводящее покрытие на основе термостойкого связующего: пат. 2565184 USA. 2015.

5. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы

использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов // Российские нанотехнологии. 2012. № 3–4. С. 20–42.

6. Алдошин С.М., Бадамшина Э.Р., Каблов Е.Н. Полимерные нанокомпозиты — новое поколение полимерных материалов с повышенными эксплуатационными характеристиками // Тезисы докладов Международного форума по нанотехнологиям «Rusnanotech 2008». 2008. С. 385.

7. Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 10. С. 934–973.

8. Gubin S.P. и др. Magnetic nanoparticles fixed on the surface of detonation nanodiamond microgranules // Diam. Relat. Mater. 2007. Т. 16, № 11. С. 1924–1928.

9. Губин С.П. и др. Магнитные наночастицы: методы получения, строение, свойства // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 6. С. 539–574.

10. Пономарев А.Н. Нанотехнология и наноструктурные материалы // Индустрия. 2002. № 1. С. 12.

11. Семисалов Б.В., Голушко С.К., Амелина Е.В. Разработка методов приближения диаграмм деформирования полимеров и композитов и математических моделей на основе таких приближений // В сборнике: Климат-2018: Вопросы прогнозирования коррозии, старения и биоповреждения материалов. Материалы III Всероссийской научно-технической конференции. 2018. С. 313-330.

12. Панин С.В., Старцев О.В., Кротов А.С. Диагностика начальной стадии климатического старения ПКМ по изменению коэффициента диффузии влаги // Труды ВИАМ. 2014. No 7. С. 9

13. Старцев В.О. Климатическая стойкость полимерных композиционных материалов и защитных покрытий в умеренно-теплом климате. // Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных

материалов. Москва, 2018. 308 с.

14. Старцев В.О., Гуляев И.Н., Павловский К.А., Улькин М.Ю. Влияние масштабного фактора на влагоперенос в углепластике. // Материаловедение. 2017. № 8. С. 39-46.

УДК 621-039-419; 620.22-419; 537.868

# Влияние временного фактора на влагопоглощение полимерных композиционных материалов, обработанных в СВЧ электромагнитном поле, при натурных испытаниях

И.В. Злобина

*СГТУ имени Гагарина Ю.А., Россия, г. Саратов*

***Аннотация:***

*Выполнены сравнительные исследования зависимости влагопоглощения отвержденными полимерными композиционными материалами (ПКМ), предварительно подвергнутыми кратковременному воздействию СВЧ электромагнитного поля частотой 2450 МГц, от времени нахождения в натурных условиях внешней среды г. Саратова.*

*Установлено, что СВЧ обработка углепластика с плотностью потока энергии (17-18)х10$^4$ мкВт/см$^2$ и стеклопластика с плотностью потока энергии (22-25)х10$^4$ мкВт/см$^2$ в течение 2 минут способствует значимому снижению влагопоглощения, что выражается в уменьшении изменения веса после нахождения в натурных условиях в течение 3-х месяцев опытных образцов угле- и стеклопластика по сравнению с контрольными соответственно на 13,6 и 25,3%. С увеличением экспозиции в натурных условиях проявляется увеличение суммарного влагопоглощения, но интенсивность последнего замедляется с учетом влияния климатических факторов (температура и влажность воздуха), приводящих к десорбции накопленной влаги. Временной фактор приводит к снижению эффективности СВЧ обработки, при этом в наибольшей степени для образцов углепластика.*

**Ключевые слова**:

*полимерные композиционные материалы, углепластики, стеклопластики, климатический и временной факторы, внешние условия, влагопоглощение, микроструктура, СВЧ электромагнитное поле*

**Введение**

В настоящее время наибольший объем потребления полимерных композиционных материалов (ПКМ) и, в частности, угле- и стеклопластиков в мире приходится на производство авиакосмической техники, нефтехимическую промышленность, ветро- и ядерную энергетику. Постоянно расширяется применение ПКМ в автомобиле- и судостроении, производстве строительных (мостовых) конструкций, а также спортивного инвентаря. В перспективе, с учетом преимуществ ПКМ перед металлами и сплавами по удельной прочности и коррозионной стойкости, эта тенденция сохранится [1-4].

Среди эксплуатационных требований к изделиям из ПКМ помимо требований прочности и жесткости важное значение придается теплостойкости, водо- и атмосферостойкости, что во многом связано с пористой структурой ПКМ, способствующей накоплению атмосферной влаги при нахождении в условиях внешней среды [5, 6].

При этом композиционные материалы характеризуются выраженной анизотропией физико-механических характеристик, определяемой видом армирующих компонентов и схемой армирования [3, 6-8], что вызывает необходимость дополнительного усиления конструкции в некоторых опасных участках и приводит к неизбежному увеличению веса. Анализ применения различных химических и физических технологических методов повышения физико-механических свойств ПКМ показывает, что большинство из них практически себя исчерпало. Совершенствование существующих технологий применительно к процессам изготовления компонентов и формования ПКМ требует серьезного перевооружения производства [9, 10].

Поэтому разработка новых технологических схем и процессов, позволяющих повысить эксплуатационные характеристики изделий из ПКМ представляется актуальной задачей.

**Постановка задачи**

Автором в 2015-2020 г.г. выполнены исследования, показавшие возможность повышения эксплуатационных характеристик деталей из окончательно отвержденных композиционных угле- и стеклопластиков воздействием электромагнитным полем частотой 2450 МГц в течение 1-2 минут. Установлено, что такая обработка обеспечивает, в частности, увеличение предельных напряжений среза в среднем на 40%, изгиба на 7-13%, межслоевого сдвига – 14-16% [11-14]. Достигнутые показатели были получены на образцах, находившихся в помещении, непосредственно после воздействия на них СВЧ электромагнитного поля или спустя ограниченное время (несколько дней).

В соответствии с изложенным целью исследований является проведение сравнительных натурных испытаний образцов угле- и стеклопластика для изучения влияния СВЧ электромагнитного поля на изменение их влагосодержания с учетом времени воздействия внешней среды в различные климатические периоды.

**Методика исследований и аппаратура**

Использовали образцы в виде плоскопараллельных пластин размерами 70х35х5 мм. Материал образцов – углепластик и стеклопластик производства ООО «Еврокомплект», г. Калуга.

Образцы разделяли на контрольную и опытную группы.

СВЧ обработку осуществляли на установке «Жук-2-02» (ООО НПП «АгроЭкоТех», г. Обнинск Калужской обл.) с камерой лучевого типа с неограниченным объемом (излучение в открытое пространство) при частоте 2450 МГц и дистанции от поверхности образца до плоскости раскрыва излучающего рупора, обеспечивающей плотность потока энергии при обработке углепластика (17-18)х$10^4$ мкВт/см$^2$ и стеклопластика – (22-25)х$10^4$ мкВт/см$^2$ . Время воздействия составило 2 минуты. Исследованиями [11-13] установлено, что при данных режимах обеспечиваются лучшие результаты

по повышению прочности ПКМ по напряжениям изгиба и межслоевого сдвига. Одновременно обрабатывали по три образца. После обработки контрольные и опытные образцы взвешивали на электронных весах RM200 с точностью 0,0001 г. Половина партии контрольных и опытных образцов после СВЧ модифицирования находились под действием факторов внешней среды в натурных условиях климатической зоны г. Саратова в период с 02.11.2019 г. по 02.07.2020 г. Средняя температура в период ноябрь-февраль составила -1,7$^0$С, влажность воздуха 82%, атмосферное давление – 750 мм. рт. ст.. Количество облачных дней в указанный период составляло 80%, осадки в виде снега, мокрого снега и дождя фиксировались в течение 40% периода. Максимальная температура воздуха составила +4$^0$С, минимальная - -9$^0$С. В период март-июнь средняя температура составила +13,6$^0$С, влажность – 49,4%, атмосферное давление 744 мм. рт. ст.. Количество облачных дней – 64%, осадки в виде мокрого снега, града, дождя отмечались в течение 28% периода. Максимальная температура воздуха составила +30$^0$С, минимальная - -3$^0$С. Вторую половину партии опытных образцов подвергали СВЧ обработке в исходном состоянии непосредственно перед испытаниями. Объем выборки составил 40 контрольных и опытных образцов при каждом взвешивании.

По изменению веса оценивали влагопоглощение в принятых условиях испытаний. Влияние СВЧ обработки определяли по отношению среднего в партии изменения веса опытных образцов к контрольным. Для статистической оценки результатов определяли коэффициент Стьюдента при вероятности 0,95, рассчитывали коэффициенты вариации величин влагопоглощения и доверительные интервалы при экспозиции 3 и 8 месяцев.

Для выявления механизма изменения влагопоглощения определяли характеристики микроструктуры при помощи растрового электронного микроскопа MIRA II LMU Tescan в лаборатории материалов специального

назначения СГУ имени Н.Г. Чернышевского (г. Саратов) при увеличении х5000, х50000, х200000.

**Результаты и обсуждение**

Результаты исследований представлены в табл. 1 и 2 и на рис. 1 - 6.

Из данных табл. 1, представляющих собой обработку результатов 40 измерений, следует, что влагопоглощение за первые 3 месяца экспозиции превышает влагопоглощение за больший период (экспозиция 8 месяцев). Объяснение данному факту может быть предложено следующее. Как показано выше, влажность воздуха в указанный период составила в среднем 82% при средней температуре -1,7$^0$С. В последующие 6 месяцев влажность в среднем составила 49,4%, отмечалось большое количество дней с влажностью (35-25)%, половина периода характеризовалась температурами более +25$^0$С. Это объективно могло привести к десорбции поглощенной за зимне-весенний период влаги.

В ходе анализа аппроксимирующих функций выбраны степенные зависимости, представленные в табл. 2. Указанные зависимости обладают удовлетворительной точностью и более объективно отражают физическую сущность процесса, чем обладающие максимальной точностью полиномиальные, согласно которым при экспозиции 9-11 месяцев практически вся влага должна быть потеряна образцами, что маловероятно и не подтверждается исследованиями влагопоглощения ПКМ на более длительных сроках экспозиции [15-17].

Таблица 1. Влагопоглощение (г) контрольных ($\Delta_{ср.к}$) и опытных ($\Delta_{ср.о}$) образцов угле- и стеклопластика

| Экспозиция | 3 месяца | |
|---|---|---|
| Материал | Углепластик | Стеклопластик |
| $\Delta_{ср.к}$ | 0,0221 | 0,01643 |
| Коэффициент вариации V | 7,53% | 32,83% |
| Доверительный интервал А | 0,01834≤ А ≤0,02586 | 0,00423≤ А ≤0,02863 |
| $\Delta_{ср.о.}$ | 0,0191 | 0,01227 |
| Коэффициент вариации V | 1,48% | 24,2% |
| Доверительный интервал А | 0,01846≤ А ≤0,01974 | 0,00557≤ А ≤0,01897 |
| Изменение влагопоглощения $\Delta_{ср.о.}$ / $\Delta_{ср.к}$ | 0,864 (-13,6%) | 0,7468 (-25,32%) |
| Изменение коэффициента вариации ΔV | 0,196 (-80,4%) | 0,737 (-26,3%) |
| Экспозиция | 8 месяцев | |
| $\Delta_{ср.к}$ | 0,016382 | 0,01226 |
| Коэффициент вариации V | 26,1% | 39,86% |
| Доверительный интервал А | 0,0067≤ А ≤0,026 | 0,0012≤ А ≤0,02331 |
| $\Delta_{ср.о.}$ | 0,0161 | 0,01111 |
| Коэффициент вариации V | 19,74% | 30,46% |
| Доверительный интервал А | 0,0092≤ А ≤0,02389 | 0,00773≤ А ≤0,01875 |
| Изменение влагопоглощения $\Delta_{ср.о.}/\Delta_{ср.к}$ | 0,983 (-1,7%) | 0,906 (-9,06%) |
| Изменение коэффициента вариации ΔV | 0,756 (-24,4%) | 0,764 (-23,6%) |

Графическая интерпретация полученных функций представлена на рис. 3 и 4. Из табл. 2 и рис. 3 и 4 видно, что влагопоглощение опытных образцов угле- и стеклопластика зависит от временного фактора в меньшей степени по сравнению с контрольными образцами. При этом функции описывают зависимости влагопоглощения для опытных образцов более точно, чем контрольных, что может быть связано с меньшими в 2-6 раз доверительными интервалами (рис. 1).

Таблица 2. Аппроксимирующие функции влагопоглощения контрольных и опытных образцов угле- и стеклопластика

| Материал | Углепластик | Стеклопластик |
|---|---|---|
| Контрольный | $P = 0{,}0077T^{0{,}54}$ | $P = 0{,}0064T^{0{,}567}$ |
| Точность аппроксимации | 0,895 | 0,886 |
| Опытный | $P = 0{,}0074T^{0{,}53}$ | $P = 0{,}0058T^{0{,}431}$ |
| Точность аппроксимации | 0,928 | 0,924 |

Установлены также следующие особенности изменения влагопоглощения контрольных и опытных образцов с учетом временного фактора. С увеличением экспозиции доверительные интервалы значений и коэффициенты вариации обоих групп образцов угле- и стеклопластика существенно возрастают. При этом для стеклопластика данные параметры превышают таковые для углепластика. Это может быть связано с большей неравномерностью исходной структуры стеклопластика, определяемой микрофибрилльным строением стеклянных волокон, более склонных к «распушиванию», что повышает неоднородность поверхности устьев пор в межфазном слое и, соответственно, влияет на неравномерность насыщения пористой структуры влагой. Обработка в СВЧ электромагнитном поле в большей степени влияет на равномерность влагопоглощения, чем на объем проникшей в поры ПКМ влаги. Это подтверждается снижением коэффициента вариации для опытных образцов углепластика в зависимости от экспозиции на 80,4% и 24,4%, стеклопластика – на 26,3%и 23,6%.

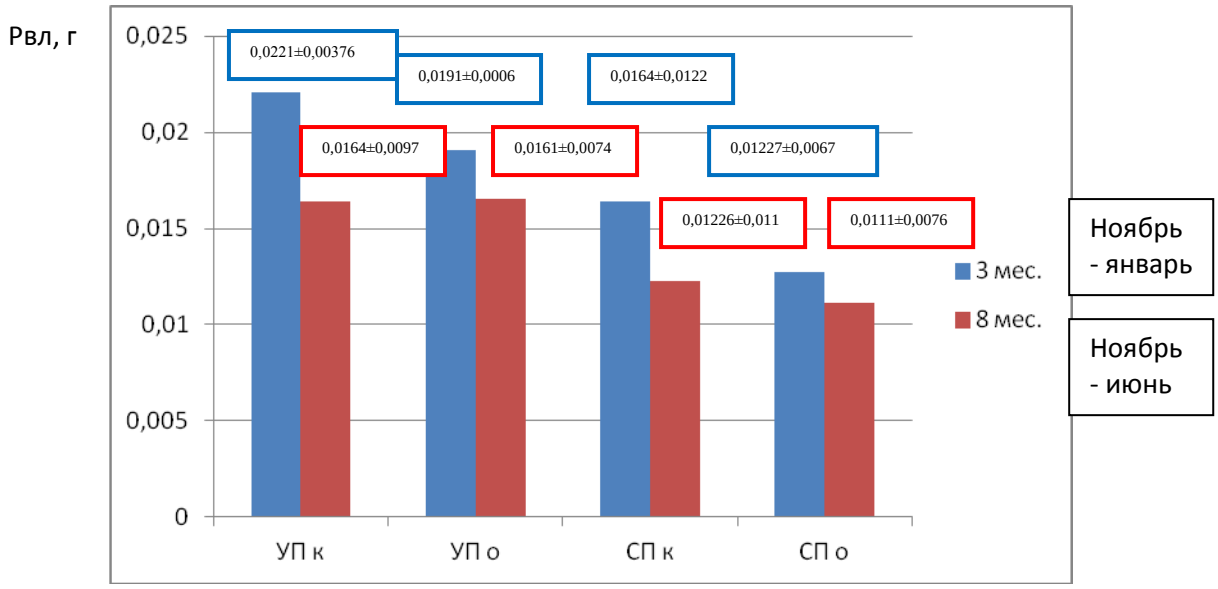



Рисунок 1 - Влагосодержание угле- (УП) и стеклопластика (СП) в зависимости от экспозиции

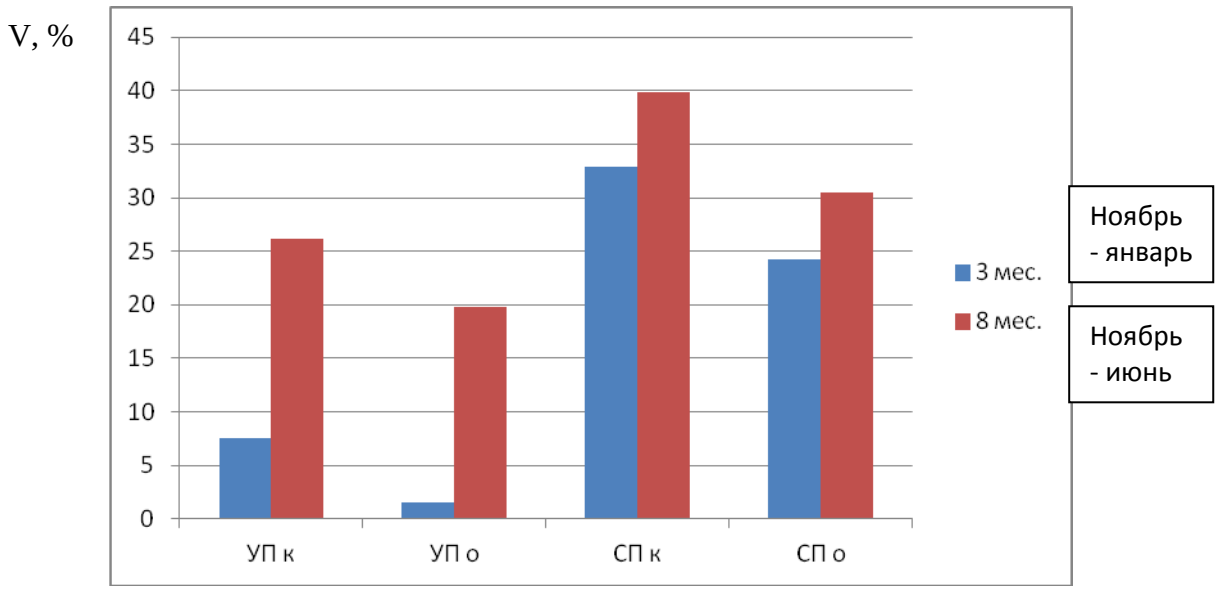



Рисунок 2 - Коэффициент вариации значений влагосодержания угле- и стеклопластика в зависимости от экспозиции (объем выборки – по 40 образцов)

Причиной данного изменения может являться установленное автором [11-14] значительное повышение однородности пористо-агломерированной структуры ПКМ после модифицирования в СВЧ электромагнитном поле.

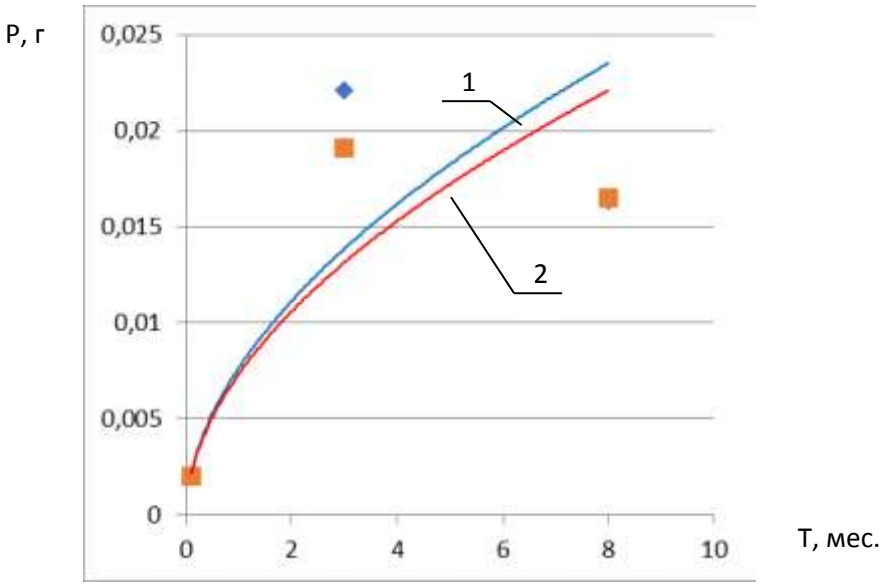



Рисунок 3 - Зависимость влагопоглощения контрольных (1) и опытных (2) образцов углепластика от экспозиции

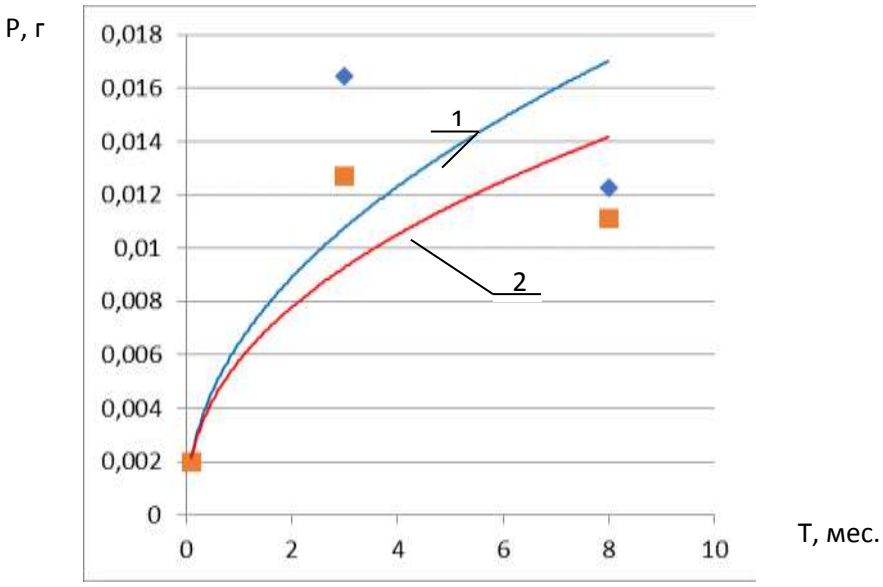



Рисунок 4 - Зависимость влагопоглощения контрольных (1) и опытных (2) образцов стеклопластика от экспозиции

**Заключение**

Установлено, что временной фактор стабильно оказывает негативное влияние на объем влагопоглощения угле- и стеклопластика при экспозиции в натурных условиях, однако при этом необходимо учитывать температурные параметры и влажность атмосферы в период экспозиции. Воздействие временного фактора на объем поглощенной влаги с адекватно аппроксимируется положительными степенными зависимостями с точностью 0,895-0,928 для углепластика и 0,886-0,924 для стеклопластика.

Установлено существенное (на 13,6% для углепластика и на 25,3% для стеклопластика) снижение объемов проникновения жидкости в структуру обработанных в СВЧ электромагнитном поле ПКМ, что позволит повысить надежность изделий из них в условиях эксплуатации и с учетом установленного ранее положительного эффекта по повышению прочности СВЧ модифицированных ПКМ подтверждает целесообразность применения данного метода в качестве финишной технологической операции в производстве изделий из конструкционных угле- и стеклопластиков.

Показано повышение равномерности влагосодержания в опытных образцах ПКМ, что выражается в снижении коэффициента вариации значений избыточного веса образцов, определенного после экспозиции, на (80,4 - 24,4)% и на (26,3 - 23,6)% соответственно для угле- и стеклопластика.

Для повышения достоверности результатов в настоящее время продолжаются натурные испытания контрольных и опытных образцов указанных материалов на период в течение 12 месяцев.

Исследования выполнены при поддержке гранта Президента РФ для молодых ученых МК-2692.2019.8 «Выявление влияния климатических и временного факторов на проявление и сохранение эффектов микроволнового модифицирующего квазиструктурирования отвержденных полимерных композиционных материалов на примере угле- и стеклопластиков».

**Список литературы**

1. http://xn--80aplem.xn--p1ai/analytics/Mirovoj-rynok-uglerodnogo-volokna/ .

2. Кошкин Р.П. – Основные направления развития и совершенствования беспилотных авиационных систем: http://spmagazine.ru/420.

3. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.

4. Ким С. Сырье → композиты → углеволокно // The Chemical Journal, октябрь 2014. – С. 64-73.

5. Садовская Т.Г. Проблемы и перспективы реализации политики импортозамещения при формировании производственной кооперации по применению композиционных материалов в отечественном гражданском авиастроении на примере ОАО «Объединенная авиастроительная корпорация» / Т.Г. Садовская, Е.А. Лукина // Инженерный журнал: наука и инновации. 2014. Вып. 11. С. 1-12. URL: http://engjournal.ru/catalog/indust/hidden/1221.html.

6. Михайлин, Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. – 2-е изд. – СПб.: Научные основы и технологии. – 2010. – 822 с.

7. Brinkmann S. At al. International Plastics Handbook the Resource for Plastics Engineers. – Ed. Hanser. – 2006. – 920 p.

8. Гуняев Г.М. Полимерные композиционные материалы в конструкциях летательных аппаратов / Г.М. Гуняев, Кривонос В.В., Румянцев А.Ф. и др. // Конверсия и машиностроение. - № 4, 2004. URL: www: viam.ru/public.

9. Гусева Р.И., Производство изделий из ПКМ в самолетостроении: учеб. пособие / Р.И. Гусева. Комсомольск-на-Амуре: ФГБОУ ВПО «КНАГТУ», 2013. 135 с.

10. Крыжановский, В.К. Технология полимерных материалов / А.Ф. Николаев, В.К. Крыжановский, В.В Бурлов (и др.) // СПб.: Профессия. – 2008. – 534 с.

11. The influence of electromagnatic field microwave on physical and mechanical characteristics of CFRP (carbon fiber reinforced polymer) structural /

Zlobina, I.V., Bekrenev, N. V. // Solid State Phenomena. 2016. V. 870, p.p. 101-106.

12. Злобина И.В. Прочностные испытания модифицированных в СВЧ электромагнитном поле композиционных материалов / И.В. Злобина, Н.В. Бекренев, С.П. Павлов // Вестник Чувашского государственного педагогического университета им. И.Я. Яковлева. – Сер.: Механика предельного состояния, 2017, № 3 (33). – С. 42-57.

13. The Influence of Microwave Electromagnetic Field on Mechanical Properties of Composite Materials / Zlobina I.V., BekrenevN.V. // Наукоемкие технологии. 2016. Т. 17. № 2. С. 25-30.

14. Злобина И.В. Новые конструкторско-технологические методы повышения прочности конструкционных элементов из неметаллических композиционных материалов: монография / И.В. Злобина, Н.В. Бекренев. Саратов: Сарат. гос. техн. ун-т, 2017. – 164 с.

15. Кириллов В.Н. Методические особенности проведения и обработки результатов климатических испытаний полимерных композиционных материалов / В.Н. Кириллов, В.А. Ефимов, С.Л. Барботько и др. // Пластические массы, № 1, 2013.

16. Кириллов В.Н. Исследование влияния климатических факторов и механического нагружения на структуру и механические свойства ПКМ / В.Н. Кириллов, В.А. Ефимов, А.К. Шведкова и др. // Авиационные материалы и технологии, № 4, 2011. – С. 41-45.

17. Славин А.В. Свойства авиационных стеклопластиков и углепластиков на ранней стадии климатического воздействия / А.В. Славин, О.В. Старцев // Труды ВИАМ. - № 9 (69), 2018. – С. 71-81.

УДК 621.794.62

# Неорганическое композиционное покрытие для защиты стальных деталей и особенности его формирования [2]

Дёмин С.А.; Петрова А.П., д.т.н.; Козлов И.А., к.т.н

cemeh86@yandex.ru, cvba@yandex.ru

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

***Аннотация:***

*Разработанное во ФГУП «ВИАМ» композиционное покрытие для защиты от коррозии углеродистых сталей является логическим продолжением зарубежных и отечественных разработок композиционных покрытий на основе фосфатных связующих и алюминиевого порошка. Проведенные ускоренные коррозионные испытания и натурная экспозиция в условиях промышленной зоны умеренного климата в центре МЦКИ ВИАМ, в условиях приморской зоны умеренного тёплого климата ГЦКИ ВИАМ и в камере соляного тумана показали, что покрытие отличается повышенной защитной способностью, в том числе при температурах эксплуатации до 460 °С. Это достигается поверхностным уплотнением композиционного покрытия, в результате чего алюминиевый наполнитель начинает выполнять протекторную роль.*

***Ключевые слова:***

*композиционное покрытие, покрытие на основе фосфатов и алюминиевого порошка, защитная способность, высокопрочные стали*

[2] *Работа выполнена под руководством д.т.н. Виноградова С.С.

**Введение**

Анализ стратегий развития российских интегрированных структур показывает, что дальнейшее развитие авиастроения в России невозможно без создания новых материалов с кардинально улучшенными служебными характеристиками и технологий их переработки [1-3].

Наиболее широко применяемыми анодными покрытиями в авиационной промышленности являются гальванические цинковые и кадмиевые покрытия, а также плазменные алюминидные покрытия [4].

Гальванические покрытия имеют ограничения по температуре эксплуатации (до 250 °С), технология их нанесения обладает большой экологической опасностью, что требует создания целого комплекса очистных сооружений [5]. Нанесение алюминидных покрытий сопровождается высокотемпературным воздействием на металлическую основу, что недопустимо для высокопрочных сталей. Кроме того, технология нанесения как гальванических, так и плазменных покрытий связана с применением специального оборудования и требует высокой квалификации обслуживающего персонала [6].

Поэтому разработка анодного металлсодержащего покрытия, лишённого недостатков вышеперечисленных покрытий и технологий их нанесения, является весьма актуальной.

**Краткий анализ истории создания фосфатных композиционных покрытий**

В настоящее время значительно возрос интерес разработчиков к различного рода и назначения металлонаполненным покрытиям [7,8], имеющим значительные перспективы для применения в авиакосмической технике. Наиболее перспективными на сегодняшний день являются неорганические композиционные покрытия на основе фосфатных связующих. Большинство работ по созданию неорганических композиционных покрытий были посвящены защите от коррозии

углеродистых конструкционных сталей, в том числе высокопрочных. Привлекательность и прогрессивность технологий композиционных покрытий обусловлена простотой нанесения таких покрытий, уникальными свойствами формируемых слоёв на поверхности металла, сочетающих в себе высокие коррозионно-защитные свойства, высокую адгезию и электропроводность, а также невысокой стоимостью компонентов, применяемых при изготовлении фосфатных связующих [9].

Композиционные покрытия наносятся из растворов, состоящих из неорганического связующего, представляющего собой обычно смесь неорганических полимеров на основе фосфатов, и твёрдофазного наполнителя.

Неорганическое связующее должно обладать с одной стороны адгезионными свойствами, с другой стороны – водостойкостью. Этими свойствами обладают фосфаты трёхвалентных металлов, в частности алюмофосфаты и алюмохромфосфаты, которые при определённой концентрации образуют особые структурированные растворы неорганических полимерных фосфатов [10].

При изменении pH, температуры раствора или добавлении в него наполнителей-отвердителей происходит отверждение связующего.

Роль наполнителя заключается в отверждении аморфной фазы связующего, придании водостойкости покрытию и обеспечении электрохимической защиты от коррозии основного металла.

Базовое покрытие такого типа запатентовано в США в 1963 г. (US 3248251, автор Charlotte Allen) [11]. Покрытие и связующая композиция отверждается при нагревании при температуре 343 °C и включает твёрдые неорганические частицы (металл, тугоплавкий карбид, нитрид, силицид, сульфид), ионы двухвалентного металла (предпочтительно $Mg^{2+}$), фосфорную, хромовую, молибденовую кислоты и их соли. Покрытия данного типа разрабатывались и патентовались в основном фирмой Sermatech

International Inc. Всего за период с середины 70-х по начало 2000-х годов фирмой Sermatech International Inc разработано и запатентовано более 30 изобретений по исследуемой проблеме. Покрытиям присвоили торговую марку SermeTel, а базовое покрытие по US 3248251(Allen) назвали SermeTel W [12-14].

Во ФГУП «ВИАМ» проведена разработка композиций на основе неорганических фосфатных связующих и металлического наполнителя.

В 2013 году запатентован состав (RU 2480534) на основе алюмохромфосфатного связующего и алюминиевого наполнителя для защиты от коррозии стальных деталей. В составе используют порошок алюминия с размером частиц до 15 мкм. Покрытие на основе разработанного состава может быть использовано при изготовлении валов газотурбинных двигателей, шасси вертолетов и других деталей для защиты от коррозии при эксплуатации в различных климатических условиях, в том числе при повышенных температурах до 460°С.

В конце 2013 года запатентован способ получения покрытия на углеродистых сталях (RU 2510716). Способ включает двухслойное нанесение на стальные детали суспензионного покрытия, его тепловую и механическую обработку. Суспензия состоит из алюмохромфосфатного раствора и алюминиевого порошка. Изобретение позволяет повысить защитную способность получаемого покрытия при упрощении технологии его нанесения и улучшении санитарно-гигиенических условий труда при приготовлении используемого алюмохромфосфатного раствора.

Целью данной работы являлась исследование свойств фосфатного композиционного покрытия для защиты от коррозии деталей из углеродистых, в том числе высокопрочных сталей, эксплуатирующихся при температуре до 460 ºС.

**Методы испытаний**

Для разработки технологии нанесения покрытия и исследований его свойств использовали плоские образцы размером 100×50×2 мм из стали из стали 30ХГСА, а также стандартные образцы шифра Н03-021 по ГОСТ 9657-84 из стали ВКС-170ИД для механических испытаний по 5 образцов на каждую точку испытаний.

Для нанесения покрытия использовали суспензию алюминиевого порошка в алюмохромфосфатном связующем. Варьировали соотношение $Al_2O_3/Cr_2O_3/P_2O_5/Al$ от 30/3/7/60 до 43/18/15/24. Термообработку образцов с покрытием проводили в воздушной среде до 300 °С в сушильном шкафу FD 115 Binder и до 500 °С в муфельной печи Nabertherm L9/11/SKM.

Толщину покрытия контролировать магнитным толщиномером типа PosiTector 6000.

Защитную способность композиционного покрытия определяли методом ускоренных коррозионных испытаний в камере солевого тумана по ГОСТ 9.308-85 при температуре 33-37 °С и относительной влажности 70 % при непрерывном распылении нейтрального 5 %-го водного раствора хлористого натрия, а также методом натурных испытаний на климатических испытательных станциях по ГОСТ 9.909-86 в условиях промышленной зоны умеренного климата в центре **(**МЦКИ ВИАМ) и в условиях приморской зоны умеренного тёплого климата (ГЦКИ ВИАМ).

Прочность сцепления шликерных покрытий проверялась методом нанесения сетки царапин по ГОСТ 15140.

Испытания на многоцикловую усталость проведены в соответствии с требованиями ГОСТ 25.502 на машинах МВИ611М в условиях чистого изгиба с вращением с частотой 50 Гц при коэффициенте асимметрии цикла R=-1 при температуре 460 °С. Испытания на длительную прочность проведены в соответствии с требованиями ГОСТ 10145 на машинах ZST 2/3 ВИЭТ.

**Результаты экспериментальных работ**

Перед нанесением защитного покрытия стальные образцы подвергали пескоструйной обработке электрокорундовым шлифпорошком при давлении воздуха от 4 до 5 бар. Другие виды обработки поверхности углеродистых конструкционных сталей не позволяют получать не только удовлетворительную адгезию, но и сплошность покрытия.

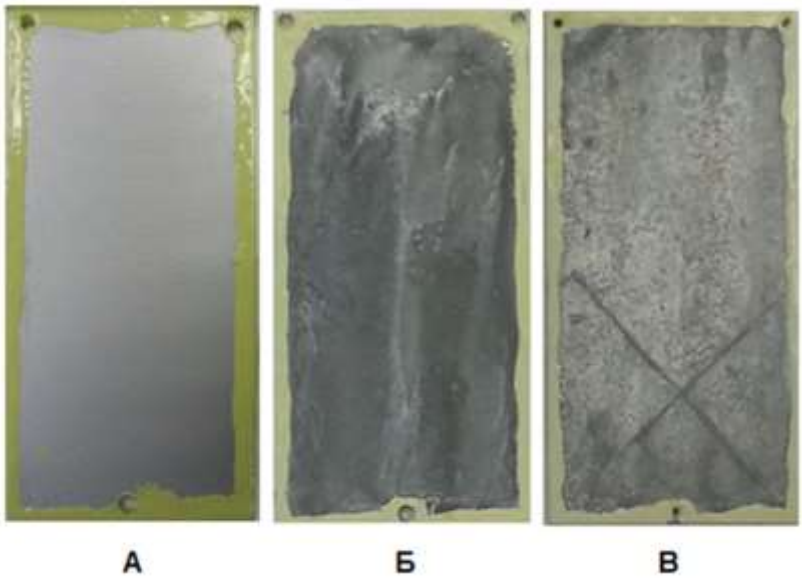
Покрытие наносят методом пульверизационного распыления. Рекомендуется наносить покрытие в два слоя с термообработкой каждого слоя. Тепловую обработку проводят ступенчато: сначала сушат на воздухе, а затем прокаливают в воздушной печи. Ступенчатый режим тепловой обработки позволяет равномерно по всей поверхности и без образования пузырей высушить и отвердить покрытие. При сушке композиционных покрытий взаимодействие кислых фосфатов с наполнителем приводит к образованию средних фосфатов, нерастворимых в воде, т.е. к отверждению покрытия. Одновременно с этим фосфорная кислота и кислые фосфаты, взаимодействуя со стальной основой, обеспечивают адгезию к металлу. Интенсивность взаимодействия со сталью регулировалась соотношением основных компонентов связующего и наполнителя.

Общая толщина композиционного покрытия составляет 45-60 мкм. Максимальный расход для нанесения двухслойного покрытия составляет 280-320 г/м$^2$ поверхности.

Для определения защитной способности композиционного покрытия на основе фосфатов были проведены сравнительные ускоренные коррозионные испытания в камере соляного тумана (КСТ) и натурные испытания в условиях промышленной зоны умеренного климата в центре **(**МЦКИ ВИАМ) и в условиях приморской зоны умеренного тёплого климата (ГЦКИ ВИАМ).

Испытаниями в КСТ было показано, композиционное покрытие обладает высокой защитной способностью – продукты коррозии стали не обнаружены после 5000 ч испытаний. Местное повреждение

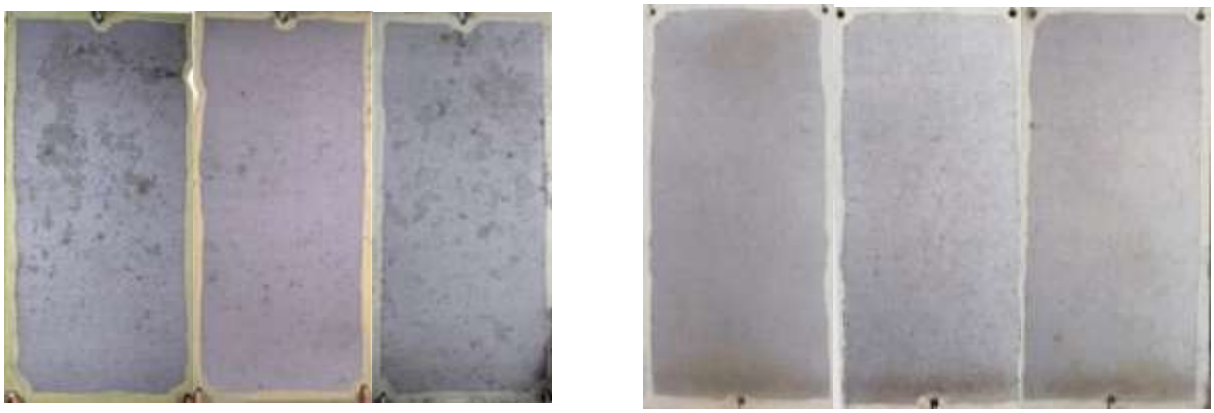
(крестообразный разрез) покрытия до стальной основы не приводит к коррозии стали (рис. 1). Тёмные и светлые участки на композиционном покрытии характеризуют коррозионную деградацию наружного шлифованного алюминиевого слоя.




А – исходное состояние образца до испытаний; Б – после коррозионных испытаний в КСТ в течение 5000 часов без нарушения покрытия; В – после коррозионных испытаний в КСТ в течение 5000 часов с нарушением покрытия до стальной основы.

Рисунок 1 – Внешний вид образцов из стали 30ХГСА с композиционными покрытиями

Натурные испытания образцов с покрытиями также подтвердили высокие защитные свойства композиционного покрытия – образцы не имеют коррозионных повреждений стали в течение пяти лет экспозиции. Результаты натурных коррозионных испытаний после 5 лет экспозиции приведены на рисунке 2.



А Б

А – после 5 лет экспозиции на площадке ГЦКИ;
Б – после 5 лет экспозиции на площадке МЦКИ.

Рисунок 2 – Внешний вид образцов с композиционными покрытиями

Длительный прогрев композиционного покрытия при температуре 460 °С в течение 500 ч не ухудшает его защитную способность (рисунок 3).

А Б

А – образцы до испытаний в КСТ;
Б – образцы с композиционным покрытием после 2000 ч испытаний в КСТ
Рисунок 3 – Внешний вид образцов с композиционным покрытием после технологического прогрева при температуре 460 °С в течение 500 ч

Высокая защитная способность композиционного покрытия объясняется его протекторными свойствами по отношению к углеродистой стали, которые реализуются после уплотнения поверхности композиционного покрытия [15].

При шлифовании верхний слой покрытия уплотняется, вместе с ним удаляется слой связующего, закрывающий наружные частицы алюминиевого порошка. При этом по поверхности покрытия происходит наволакивание алюминия. Этот поверхностный алюминий, электрически соединённый со стальной основой, играет роль протектора [16].

Покрытие обладает удовлетворительной адгезией к стали (не ниже 1 балла), что подтверждено испытаниями, как методом нанесения параллельных надрезов, так и более жёстким методом нанесения сетки царапин, который применим для покрытий толщиной до 60 мкм (ГОСТ15140). Отслаивания покрытия и сколов, в том числе в местах перекрестий, не наблюдается. Микротвёрдость композиционного покрытия при нагрузке 0,025 кгс/мм$^2$ колеблется в пределах 316-343 МПа и мало зависит от режима отверждения.

В процессе нанесения композиционного покрытия практически не

происходит наводороживание стальной основы, что позволяет применять данное покрытие на высокопрочных сталях без изменения их механических свойств. Образцы из стали ВКС-170ИД с композиционным покрытием, испытанные на многоцикловую усталость (МнЦУ) при напряжении $\sigma_{-1}$ = 550 МПа и температуре 460 ºС и на длительную прочность при напряжении σ = 824 МПа и температуре 460 ºС, простояли без разрушения более установленной базы испытаний 20 млн. циклов для МнЦУ и 100 ч для испытаний на длительную прочность. Результаты механических испытаний представлены в таблицах 1-2.

Таблица 1 – Влияние технологии нанесения и технологии ремонта композиционных покрытий на кратковременную прочность образцов из стали ВКС-9

| Вид ПК | Вид ремонта | $\sigma_{0,2}$, МПа | $\sigma_B$, МПа | $\delta_5$, % | ψ, % |
|---|---|---|---|---|---|
| Без покрытия Сталь ВКС-9 | – | $\frac{1570-1700}{1626}$ | $\frac{1940-1990}{1954}$ | $\frac{9,1-12,5}{11,22}$ | $\frac{49-55}{51,8}$ |
| Двухслойное композиционное покрытие | – | $\frac{1450-1490}{1477}$ | $\frac{1800-1870}{1843}$ | $\frac{9,9-10,5}{10,1}$ | $\frac{56,0-57,0}{56,3}$ |
| | + в NaOH | $\frac{1420-1520}{1480}$ | $\frac{1810-1890}{1860}$ | $\frac{10,0-11,0}{10,5}$ | $\frac{53,0-57,0}{55}$ |
| | + с ПО | $\frac{1470-1500}{1480}$ | $\frac{1820-1890}{1843,3}$ | $\frac{9,4-10,5}{10,1}$ | $\frac{53,0-57,0}{54,7}$ |

Таблица 2 – Влияние технологии нанесения и технологии ремонта композиционных покрытий на многоцикловую усталость и длительную прочность образцов из стали ВКС-9

| Вид покрытия на стали ВКС-9 | Вид испытаний | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Многоцикловая усталость | | Длительная прочность | |
| | $\sigma_{-1}$, МПа | N, циклы | σ, МПа | $\tau_{разр}$,ч |
| шлифование + ПО | 550 | $> 2,5 \times 10^7$ | 824 | $\frac{97-128}{112}$ |
| шлифование + ПО+ композиционное покрытие | 550 | $> 3,25 \times 10^7$ | 824 | $\frac{113-115}{114}$ |
| снятие и повторное нанесение покрытия | 550 | $3,0 \times 10^7$ | 824 | $\frac{95-112}{104}$ |

При удалении покрытия и повторном его нанесении механические свойства высокопрочной стали остаётся практически на уровне исходных значений, что подтверждается результатами испытаний на многоцикловую

усталость и длительную прочность образцов из стали ВКС-9 с композиционным покрытием. Это говорит о ремонтопригодности данного покрытия.

**Заключение**

Разработанное композиционное покрытие на основе фосфатов и алюминиевого порошка может быть применено для защиты от коррозии деталей из высокопрочных углеродистых сталей, эксплуатирующихся во всеклиматических условиях, в том числе и при повышенных температурах до 460 ºС.

Для обеспечения наибольшей защитной способности композиционных покрытий целесообразно применять двухслойное покрытие толщиной от 40 до 60 мкм с промежуточной поверхностной обработкой каждого слоя покрытия;

Технологический прогрев при температуре 460 °С в течение 500 ч. не снижает защитной способности композиционного покрытия.

**Список литературы**

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» //Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33.

2. Каблов Е.Н. Коррозия или жизнь //Наука и жизнь. 2012. №11. С. 16–21.

3. Каблов Е.Н. Шестой технологический уклад //Наука и жизнь. 2010. № 4. С. 2–7.

4. Маркова Е.С., Покровская Н.Г., Шалькевич А.Б., Громов В.И. Мартенситостареющие стали – новые перспективные материалы для валов ГТД //Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 81–84.

5. Маркова Е.С., Якушева Н.А., Покровская Н.Г., Шалькевич А.Б.

Технологические особенности производства мартенситостареющей стали ВКС-180 //Труды ВИАМ. 2013. №7. Ст. 01 (viam-works.ru).

6. Каримова С.А., Павловская Т.Г. Разработка способов защиты от коррозии конструкций, работающих в условиях космоса //Труды ВИАМ. 2013. №4. Ст. 02 (viam-works.ru).

7. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. М.: Глобус. 2002. 352 с.

8. Солнцев С. С., Розенкова В. А., Миронова Н. А., Гаврилов С. В. Керамические покрытия для защиты высокопрочной стали при термической обработке //Авиационные материалы и технологии. 2011. №4. С. 3–8.

9. Солнцев С.С. Высокотемпературные композиционные материалы и покрытия на основе стекла и керамики для авиакосмической техники //Авиационные материалы и технологии. 2012. №1. С. 12–16.

10. Продан Е.А., Продан Л.И., Ермоленко Н.Ф. Триполифосфаты и их применение. Минск: Наука и техника. 1969. 536 с.

11. Inorganic Coating And Bonding Composition. pat. 3248251 US; publ. Apr. 26,1966.

12. Coated Part, Coating Therefor and Method of Forming Same. pat. 4564555 US; publ. Jan. 14,1986.

13. Coating Composition Containing Undissolved Hexavalent Chromium Salt. pat. 4889558 US; publ. Dec. 26,1989.

14. Coating Compositions Containing Unreacted Hexavalent Chromium, a Method of Applying and an Article. pat. 4975330 US; publ. Dec. 4, 1990.

15. Каблов Е.Н., Кириллов В.Н., Жирнов А.Д., Старцев О.В., Вапиров Ю.М. Центры для климатических испытаний авиационных ПКМ //Авиационная промышленность. 2009. №4. С. 36–46.

16. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М., Панин С.В. Коррозионная агрессивность приморской атмосферы. Ч. 1. Факторы влияния (Обзор) //Коррозия: материалы, защита. 2013. №12. С. 6–18.

УДК 629.7.023.224

# Реакционноотверждаемые покрытия для защиты жаропрочных никелевых сплавов от высокотемпературной газовой коррозии

Денисова В.С.; Власова О.В.; Малинина Г.А., к.х.н.; Гаврилов С.В.; Закалашный А.В.

vdenisova@outlook.com

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

***Аннотация:***

*Одной из важнейших задач современного двигателестроения является защита узлов и деталей, работающих в условиях агрессивных сред и высоких температур от высокотемпературной газовой коррозии. Одно из перспективных направлений решения этой задачи – разработка составов и технологии производства реакционноотверждаемых покрытий, которые могут быть сформированы при температурах близких к рабочим и характеризуются высокой термостойкостью.*

***Ключевые слова:***

*жаропрочные никелевые сплавы, газовая коррозия, реакционноотверждаемые покрытия*

**Введение**

В настоящее время в газотурбинных двигателях для защиты теплонагруженных узлов и деталей от высокотемпературной газовой коррозии используются жаростойкие стеклокерамические эмалевые покрытия. Одной из наиболее актуальных задач в области защиты металлических материалов от коррозии является разработка защитных покрытий, получаемых путем реакционного отверждения

Сам термин «реакционное отверждение», встречающийся в зарубежной и отечественной литературе, означает особенность материалов и покрытий - возможность формирования при температурах, меньших или равных рабочим, при этом с повышением температуроустойчивости в ходе обжига и дальнейшей эксплуатации деталей [1-2]. Первые упоминания о реакционноотверждаемых материалах встречаются в публикациях Goldstein H.B. [3]. Покрытия получали из смеси пористого кремнеземного стекла, борного ангидрида и тетраборида кремния. Также рассматривали возможность использования в качестве добавок $SiB_6$, бор, силициды бора и их смеси. Такие составы разрабатывались для покрытия плиток теплозащиты американского орбитального космического корабля.

В ВИАМ накоплен огромный научный опыт в области разработки защитных терморегулирующих покрытий. Такие покрытия применялись для защиты космического корабля «Буран». Коллективом сотрудников института были разработаны технологии изготовления эрозионностойких покрытий на основе высококремнеземистых стекол и тетраборида кремния. Эти технологии позволяют достичь необходимых свойств покрытия при температуре формирования, достаточно близкой к рабочей. Это обусловлено использованием добавки тетраборида кремния, тугоплавкого химического соединения, которое при термообработке окисляется с образованием боросиликатного стекломатериала [4-5].

Эффект реакционного отверждения позволяет сформировать защитное покрытие при температуре равной или меньшей рабочей, что является несомненным преимуществом, поскольку большинство традиционных стеклоэмалевых покрытий формируются при температурах, превосходящих рабочие на 150 - 300°С [6-7]. Соответственно, для обеспечения рабочих температур 1200-1250°С, обжиг необходимо проводить при температурах1400-1500°С, что может привести к окислению металла и короблению тонкостенных сложнопрофильных деталей. Использование реакционноотверждаемых покрытий позволит повысить температуру эксплуатации узлов и конструкций, снизить градиент локальных температур металлических деталей, вызываемый необходимостью дополнительного охлаждения стенок жаровых труб при повышении температуры газов [8-12].

**Материалы и методы исследования**

Для создания реакционноотверждаемых покрытий использовали следующие исходные компоненты: многокомпонентное матричное стекло, модифицирующее стекло, тетраборид кремния.

Матричное стекло имеет состав барийалюмосиликатной системы и температуру начала деформации 725,6°С. Его содержание в составах покрытий составляет 75 – 95% масс. Модифицирующее стекло состава $BaO$-$Al_2O_3$-$2SiO_2$ характеризуется температурой начала деформации 864,9°С.

Важнейшим компонентом реакционноотверждаемых покрытий является тетраборид кремния $SiB_4$ (ТУ 1-595-13-1240-2011, изм. 1), вводимый в состав в количестве 0 – 5% масс. Его отличительной особенностью является содержание основного компонента более 95% масс. и минимальное количество свободного кремния и гексаборида кремния, что делает его перспективной модифицирующей добавкой.

Для обозначения образцов покрытий различного состава использовали числовую маркировку, где первая цифра – массовое содержание матричного стекла, вторая – модифицирующего стекла, третья – тетраборида кремния.

В качестве защищаемого материала использовали пластины из жаропрочного никелевого сплава ВЖ171 [13]. Образцы изготавливали по шликерно-обжиговой технологии. Толщину слоя покрытия определяли с помощью цифрового микрометра МКЦ-25 как разницу толщины металлической пластины без покрытия и образца с покрытием. Различная толщина покрытия достигалась путем изменения вязкости шликера и количества проходов краскораспылителем.

Формирование покрытий проводили путем обжига в воздушной среде в камерной печи SNOL 30/1300 в течение 1,5 и 3 минут после загрузки в печь при температуре, оптимальной для каждого из исследуемых составов.

Полученные образцы испытывали на термостойкость по ГОСТ 25535-2013 по режиму 1200°С ↔ 20°С, 1 цикл – 5 мин, после появления дефектов, образцы снимали с испытаний.

До и после испытаний на термостойкость поверхность образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с помощью прибора TESCAN VEGA 3 XMU в режиме отраженных электронов (BSE – Back-Scanttered Electron) с последующей обработкой полученных изображений в программном обеспечении ImaqeScope Color.

Прочность сцепления между защищаемым материалом и покрытием определяли методом инструментального индентирования. На образец с покрытием наносилась царапина коническим индентором с алмазным наконечником. Индентор перемещался по образцу с нагрузкой, постепенно увеличивающейся от 20 до 150 Н и скоростью 0,25 мм/мин при длине «царапины» 20 мм. Критическая нагрузка фиксировалась акустическим сенсором и датчиком нагружения.

Микроструктуру образца в области царапины исследовали с помощью растрового электронного микроскопа Hitachi SU8010.

**Результаты и обсуждение**

Результаты испытаний на термостойкость по режиму 1200°С ↔ 20°С (1 цикл – 5 мин) позволяют установить взаимосвязь между процентным содержанием тетраборида кремния и термостойкостью покрытия. Наилучшие результаты достигнуты в случаях образцов, содержащих 5% $SiB_4$: для состава с маркировкой 85-10-5 минимально 119 термоциклов, а для состава с маркировкой 80-15-5 минимально 127 термоциклов (рисунок 1).

а) б)

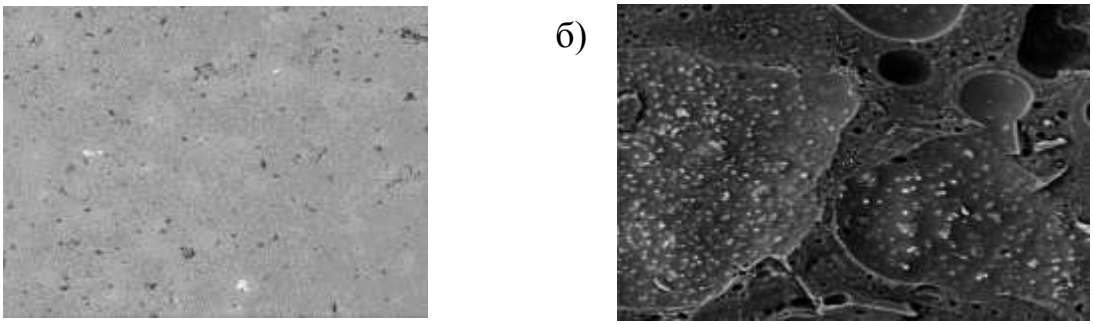


Рисунок 1 – Микроструктура покрытия 80-15-5 (×1000): а – до испытаний на термостойкость (после обжига), б – после испытаний на термостойкость

На примере образцов с покрытием, маркированным 80-15-5, оказавшегося наиболее термостойким, было установлено, что оптимальная толщина слоя составляет 90-120 мкм, как и для серийных эмалевых покрытий (рисунок 1). При достижении толщины слоя покрытия более 120 мкм происходит накапливание термических напряжений, и как следствие, возникновение сколов на острых кромках образцов.

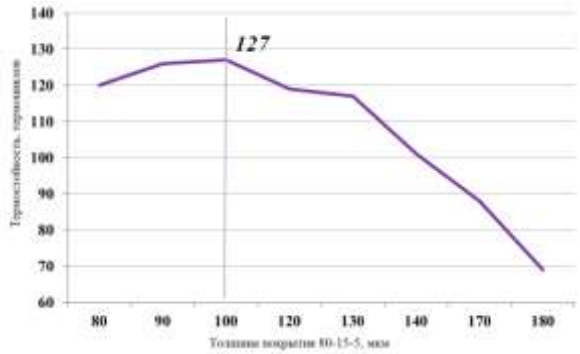



Рисунок 2 – Влияние толщины покрытия 80-15-5 на его термостойкость

Термостойкость является важнейшим критерием, позволяющим оценить целесообразность применения покрытия, и значительное влияние на этот показатель оказывает добавка тетраборида кремния. Полученные данные позволяют судить об общем положительном влиянии тетраборида кремния на теплофизические свойства покрытия при различных температурах. Это влияние определяется целым комплексом процессов, происходящих между металлом подложки и покрытием, внутри слоя покрытия, а так же между поверхностью покрытия и воздушной средой [14].

Сравнение результатов исследования образцов покрытия, маркированного 80-15-5, методом электронной микроскопии до и после испытаний на термостойкость показывает, какие изменения происходят в структуре покрытия в процессе эксплуатации. После термоциклирования поверхность покрытия становится более пористой (открытые поры не до металла). Кристаллическая фаза покрытия плотная, равномерно распределена в стеклофазе. В основном состоит из алюмосиликатов бария, образовавшихся, по видимому, из барийалюмосиликатного стекла, одного из исходных компонентов покрытия.

Не менее важным показателем эффективности покрытия, отчасти определяющим его термостойкость, является прочность сцепления между защищаемым материалом и покрытием.

При проведении исследований покрытий методом склерометрии по мере увеличения нагрузки индентора можно наблюдать скалывание покрытия не до металла (начало разрушения), появление и распространение трещин вдоль царапины, затем начинается адгезивное разрушение. Последний отрезок царапины проходит уже по защищаемому материалу.

При исследовании зоны царапины методом растровой электронной микроскопии видно, что в момент начала разрушения на поверхности покрытия возникает и постепенно распространяется сеть трещин, что связано с хрупкой стекловидной структурой покрытия (рисунок 3-4).

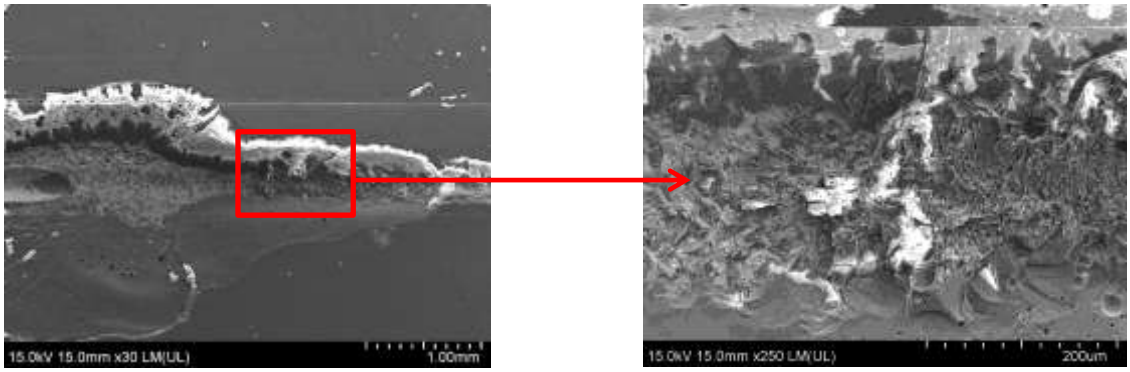


Рисунок 3 – Переход когезивного разрушения в адгезивное

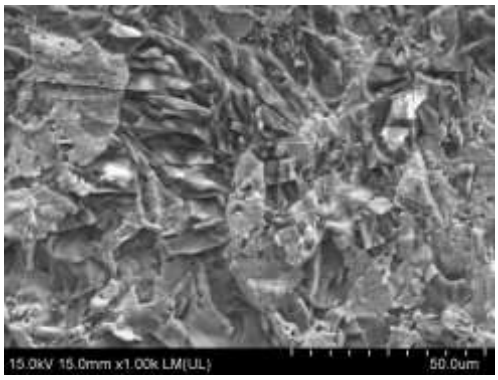


Рисунок 4 – Увеличение 1000. Трещины в покрытии

При нагрузке ~80Н фиксируется начало раскрытия трещин и снижение сопротивления покрытия. Дальнейшее воздействие индентора вызывает появление трещин не только в структуре покрытия, но и на поверхности защищаемого материала. Однако, разрушаясь, покрытие не отслаивается от защищаемого материала, что говорит о высокой прочности сцепления.

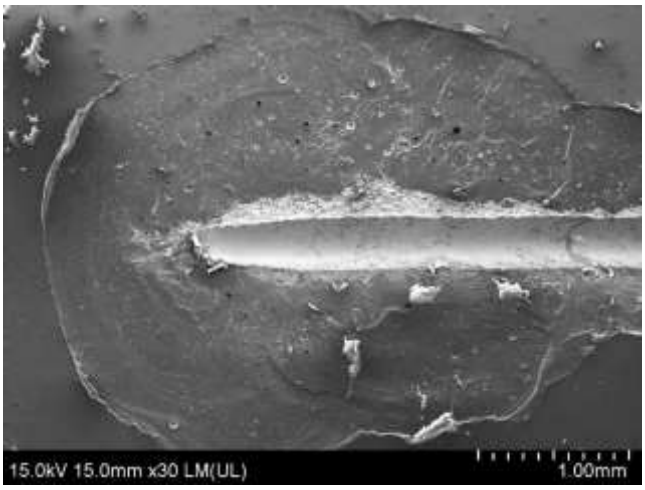



Рисунок 5 – Участок максимального воздействия алмазного индентора

Даже на отрезке, где индентор частично разрушает защищаемый материал, наблюдается прочное сцепление между исследуемым реакционноотверждаемым покрытием и сплавом ВЖ 171.

**Выводы**

Разработаны экспериментальные реакционноотверждаемые покрытия на основе матричного стекла барийалюмосиликатной системы, модифицирующего тугоплавкого стекла и тетраборида кремния.

В результате исследований установлено, что полученные покрытия формируют плотную стеклокристаллическую структуру при температурах, равных или ниже рабочих и обладают защитными свойствами в условиях окислительной среды при температурах до 1200°С.

Показано, что наибольшей термостойкостью отличаются образцы покрытий с маркировкой 80-15-5 и 85-10-5, содержащие 5% масс. тетраборида кремния при толщине покрытия 90 – 120 мкм.

Выявлено положительное влияние добавки тетраборида кремния на теплофизические свойства покрытий.

В ходе исследования прочности сцепления между реакционноотверждаемыми покрытиями и защищаемым материалом (сплав

ВЖ 171) установлено, что при царапании индентором покрытие разрушается, но не отслаивается от подложки.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-33-00207 мол_а.*

**Список литературы**

1. Каблов Е.Н., Солнцев С.С., Розененкова В.А., Миронова Н.А. Современные полифункциональные высокотемпературные покрытия для никелевых сплавов, уплотнительных металлических материалов и бериллиевых сплавов //Новости материаловедения. Наука и техника. 2013. № 1. Ст. 5. URL: http://www.materialsnews.ru (дата обращения 10.08.2020)

2. Каблов Е.Н., Солнцев С.С. Высокотемпературные материалы и покрытия на основе стекла и керамики – перспективное направление авиационного материаловедения // В кн.: Композиционные материалы в авиакосмическом материаловедении. Тезисы докладов межотраслевой научно-технической конференции. 2009. С. 15-16.

3. Howard E. Goldstein, Leiser D.B. and Katvala V. Reaction cured borosilicate glass coating for low density fibrous silica insulation. Borate Glasses: Materials science research. Volume 12. Plenum press, N

4. Доспехи для «Бурана». Материалы и технологии ВИАМ для МКС «Энергия-Буран» /Под общ. ред. Е.Н. Каблова М.: Фонд "Наука и жизнь". 2013. 128 с.ew York and London, 1978. P.623 - 634

5. Солнцев С.С., Денисова В.С., Агарков А.Б., Гаврилов С.В. Влияние добавок стекол системы BaO–Al2O3–SiO2 на свойства реакционноотверждаемых покрытий для защиты никелевых сплавов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2018. №1. Ст. 11. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения 12.08.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-1-11-11.

6. Солнцев С.С., Денисова В.С., Розененкова В.А. Реакционное отверждение – новое направление в технологии высокотемпературных композиционных покрытий и материалов // Авиационные материалы и технологии, 2017. №S. С. 329–343. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-329-343.

7. Солнцев С.С., Швагирева В.В., Исаева Н.В., Соловьева Г.А. Армированные жаростойкие стеклоэмали для камер сгорания газотурбинных двигателей //Авиационные материалы и технологии. 2010. №1. С. 26–29.

8. Солнцев С.С. Некоторые особенности покрытий для плиток многоразовой теплозащиты орбитальных космических кораблей // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2014. №2. Ст. 01. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения 12.08.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-2-1-1.

9. Meng Wang, Xiaolei Li, Dong Su, Huiming Ji, Huijie Tang, Zhihao Zhao, Jian He. Effect of glass phase content on structure and properties of gradient MoSi2-BaO-Al2O3- SiO2 coating for porous fibrous insulations // Journal of Alloys and Compounds. 2016. V. 657. P. 684-690.

10. Minghui Chen, Shenglong Zhu, Fuhui Wang. High temperature oxidation of NiCrAlY, nanocrystalline and enamel-metal nano-composite coatings under thermal shock // Corrosion Science. 2015. №100. P. 556-565.

11. Wu Yongbin, Ma Xiaofei, Zhang Huazhen, Zhou Yang. A New High Emissivity Coating on Ni-Based Superalloy Substrate // Rare Metal Materials and Engineering. 2016. V. 45. I. 3. P. 588-592.

12. Bhupinder Kaur, K. Singh, O.P. Pandey. Microstructural analysis of glass-steel interface // Surface & Coatings Technology. 2013. V. 217. P. 156–161.

13. Лукина Е.А., Овсепян С.В., Давыдова Е.А., Ахмедзянов М.В. Структурные особенности жаропрочного сплава на основе системы Ni–Co–Cr, упрочняемого объёмным азотированием // Цветные металлы. 2016. № 7 (883). С. 76–82.

14. Денисова В.С., Лонский С.Л., Куршев Е.В., Малинина Г.А. Исследование структурообразования реакционноотверждаемых покрытий методом сканирующей электронной микроскопии // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2019. №4 (76). С. 76-87. URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения 10.08.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-4-76-87.

15. Денисова В.С., Петров А.А., Малинина Г.А. Оценка прочности сцепления жаростойких реакционноотверждаемых покрытий на подложках из жаропрочного никелевого сплава ВЖ171 // 18-я Международная конференция «Авиация и космонавтика – 2019». – 2019 г. – 2019. – С. 223.

УДК 620.193, 621.793, 544.653.1

# Коррозионная стойкость органических покрытий на алюминиевом сплаве АМг3

Егоркин В.С.[1], к.х.н.; Вялый И.Е.[1]; Изотов Н.В.[1,2]; Минаев А.Н.[1,2], д.т.н.; Синебрюхов С.Л.[1], д.х.н.; Гнеденков С.В.[1], чл.-корр. РАН, д.х.н.

egorkin@ich.dvo.ru, igorvyal@gmail.com, izotovnv@ich.dvo.ru, aminaev@mail.ru, sls@ich.dvo.ru, svg21@hotmail.com

*[1]Институт химии ДВО РАН, 159 пр. 100-летия Владивостока, Владивосток 690022, Россия*

*[2]Дальневосточный федеральный университет, 8 ул. Суханова, Владивосток, 690950, Россия*

***Аннотация:***

*Процесс плазменного электролитического оксидирования (ПЭО) был использован для формирования оксидного слоя на алюминиевом сплаве АМг3 для последующего нанесения органического покрытия. Исследовано влияние времени оксидирования на морфологию и антикоррозионные свойства ПЭО-покрытий. Оксидный слой в силу особенностей процесса формирования, обладает необходимой пористостью и обеспечивает высокую адгезию краски. Полученное композитное покрытие (КП) характеризуется высокими барьерными свойствами в хлоридсодержащем растворе.*

***Ключевые слова:***

*плазменное электролитическое оксидирование, лакокрасочные покрытия, органические покрытия, алюминий, коррозия*

**Введение**

Для защиты алюминия и его сплавов от коррозии часто используют органические покрытия [1]. При окраске металлических деталей предварительно наносится грунтовочный подслой для обеспечения требуемой адгезии [2, 3]. Тем не менее, адгезия слоев системы покрытия с металлом зачастую не соответствует требованиям условий эксплуатации защищаемых сплавов. Для увеличения адгезионной прочности в качестве подслоя предлагается использовать оксидные покрытия, которые можно формировать такими различными методами, в том числе ПЭО [4–10]. В ряде работ были получены данные, что применение двухстадийной методики формирования ПЭО-покрытий [11, 12] позволяет существенным образом снизить энергопотребление. Первая стадия представляет собой анодирование алюминиевых сплавов в кислотном электролите, а вторая – получается на следующем этапе ПЭО. В результате двухэтапного формирования формируются более плотные покрытия, что, в свою очередь, снижает энергозатраты и повышает антикоррозионные свойства. С другой стороны, формирование ПЭО-покрытий в несколько этапов значительно усложняет процесс, а использование кислых электролитов небезопасно для окружающей среды. В связи с этим в работе предложен способ формирования подобных слоев одностадийным ПЭО на АМг3 в электролитах, содержащих тартрат калия и тетраборат натрия (обеспечивающие формирование плотного барьерного подслоя) и силикат натрия (ответственного за формирование более толстого покрытия с развитой поверхностью), исследованы их морфология и электрохимические свойства.

**Методика**

В качестве подложки использовали образцы алюминиевого сплава АМг3 размерами 50 мм х 50 мм х 1 мм. В качестве электролита использовали 0,6 г/л NaF, 10 г/л $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, 25 г/л $C_4H_4O_6K_2 \cdot 0{,}5H_2O$ без и с добавлением 5 г/л $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$. Оксидирование проводили в биполярном

режиме в течение 45 мин поверхность сформированных покрытий исследовали на сканирующем электронном микроскопе Zeiss EVO 40. Толщину покрытий измеряли вихретоковым толщиномером ВТ-201.

**Экспериментальная часть**

Морфология ПЭО-покрытия, сформированного в электролите без $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$, представлена на рис. 1. Следует отметить, что в течение первых 5 мин наблюдается формирование оксидного слоя толщиной 25 ± 4 мкм, обладающего морфологией, схожей с анодными плёнками (поры достигают барьерного подслоя, расположены по нормали к поверхности и обладают диаметром 0,2–1 мкм). Дальнейшее оксидирование приводит к "переработке" анодного слоя с увеличением толщины до 57 ± 3 мкм.

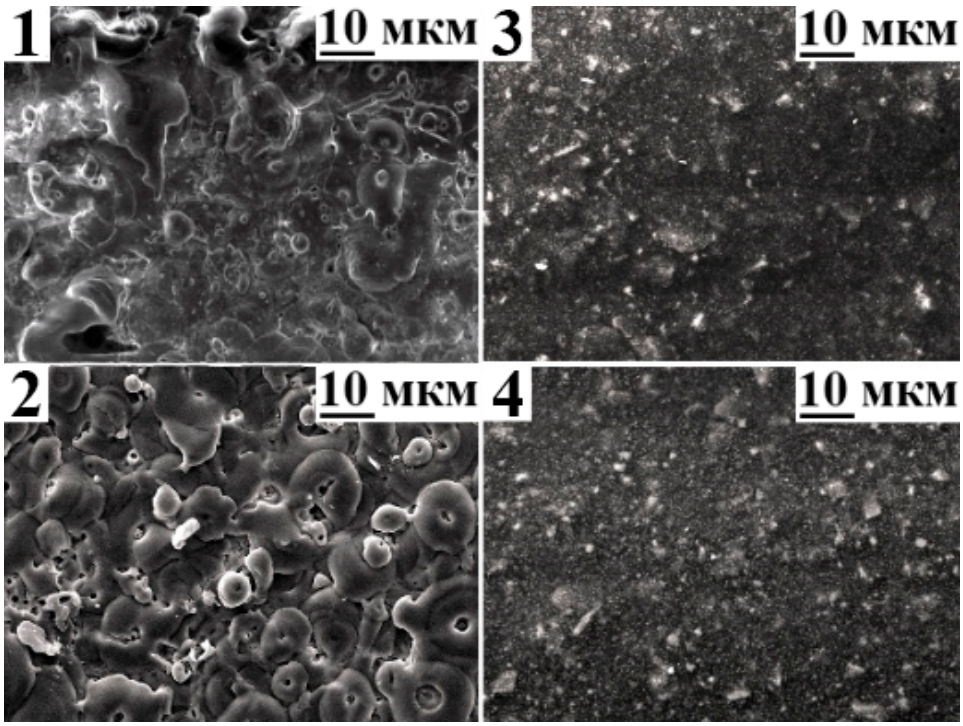



Рисунок 1 - СЭМ-изображения поверхности ПЭО- и композиционных покрытий.

Анализ СЭМ-изображений поверхности ПЭО-слоев показал, что введение метасиликата натрия позволяет увеличить шероховатость поверхности ПЭО-слоя более чем в 2,5 раза, а толщину покрытия – на 12 %.

При этом нанесение ЛКП на ПЭО без метасиликата натрия привело к формированию КП толщиной 108 мкм, а с метасиликатом натрия – 131 мкм.

Таблица 1. Параметр шероховатости Ra и толщина ПЭО- и композиционных покрытий

| *Образец №* | *Вид покрытия* | *Концентрация* $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$ *[г/л]* | *Толщина покрытия [мкм]* | *Параметр шероховатости [Ra]* |
|---|---|---|---|---|
| *1* | ПЭО | 0 | 57±3 | 2.1±0.4 |
| *2* | ПЭО | 5 | 64±7 | 5.3±0.2 |
| *3* | КП | 0 | 108±4 | 0.8±0.1 |
| *4* | КП | 5 | 131±6 | 0.9±0.2 |

Методом ЭДС-анализа определен элементный состав поверхности ПЭО-покрытий и КП (таблица 2).

Таблица 2. Химический состав образцов

| *Образец №* | *Концентрация химических элементов [вес. %]* | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | *O* | *Al* | *C* | *Mg* | *Si* | *K* | *Na* | *Ti* | *Ca* |
| *1* | 45.2±0.3 | 40.3±0.3 | 10.1±0.2 | 1.4±0.1 | – | 3.0±0.2 | – | – | – |
| *2* | 45.9±0.3 | 31.3±0.2 | 8.0±0.1 | 1.0±0.1 | 9.3±0.3 | 3.6±0.2 | 0.9±0.1 | – | – |
| *3, 4* | 3.5±0.3 | 1.8±0.2 | 81.6±0.4 | 2.3±0.1 | 2.9±0.1 | – | – | 6.8±0.2 | 1.1±0.1 |

Анализ химического состава образцов позволяет предположить, что покрытие состоит в основном из $Al_2O_3$ в γ-модификации [10]. Mg и Al внедряются в состав покрытия из металла подложки. Присутствие K и C обусловлены сгоранием продуктов диссоциации $C_4H_4O_6K_2 \cdot 0{,}5H_2O$ в протекающих микроразрядах, при этом в некоторых случаях возможно также образование карбидов в составе покрытий [8, 13]. Элементный состав на поверхности КП одинаков, независимо от подслоя (таблица 2, образцы № 3, № 4).

Анализ электрохимических параметров (таблица 3) показал, что все защитные покрытия обладают значительно более высокими антикоррозионными свойствами по сравнению с материалом подложки ($j_c$ = $6{,}1 \cdot 10^{-7}$ А/см$^2$). Наибольшее снижение плотности тока коррозии наблюдается для КП, сформированном на базе силикатсодержащего ПЭО-покрытия, формируемые в обоих электролитах, характеризуются сопоставимым уровнем барьерных свойств.

Таблица 3. Электрохимические параметры образцов

| *Образец №* | $\beta_a$ *[мкВ]* | $\beta_c$ *[мкВ]* | $E_c$ *[В vs SCE]* | $j_c$ *[А/см$^2$]* | $R_p$ *[Ω·см$^2$]* |
|---|---|---|---|---|---|
| *Без покрытия* | 17 | 154 | –0.76 | $6.1\cdot10^{-7}$ | $2.9\cdot10^{4}$ |
| *1* | 370 | 141 | –0.98 | $1.8\cdot10^{-8}$ | $2.4\cdot10^{6}$ |
| *2* | 236 | 159 | –0.95 | $1.6\cdot10^{-8}$ | $2.6\cdot10^{6}$ |
| *3* | 506 | 219 | –0.57 | $2.4\cdot10^{-11}$ | $2.8\cdot10^{9}$ |
| *4* | 279 | 181 | –0.61 | $1.2\cdot10^{-11}$ | $3.9\cdot10^{9}$ |

ПЭО-покрытия также обладают сопоставимыми потенциалами свободной коррозии (–0,98 и –0,95 В). В свою очередь потенциалы свободной коррозии образцов с КП смещены в более благородную область: –0,57 В (рис. 2, образец № 3) и –0,61 В (рис.2, образец №4).

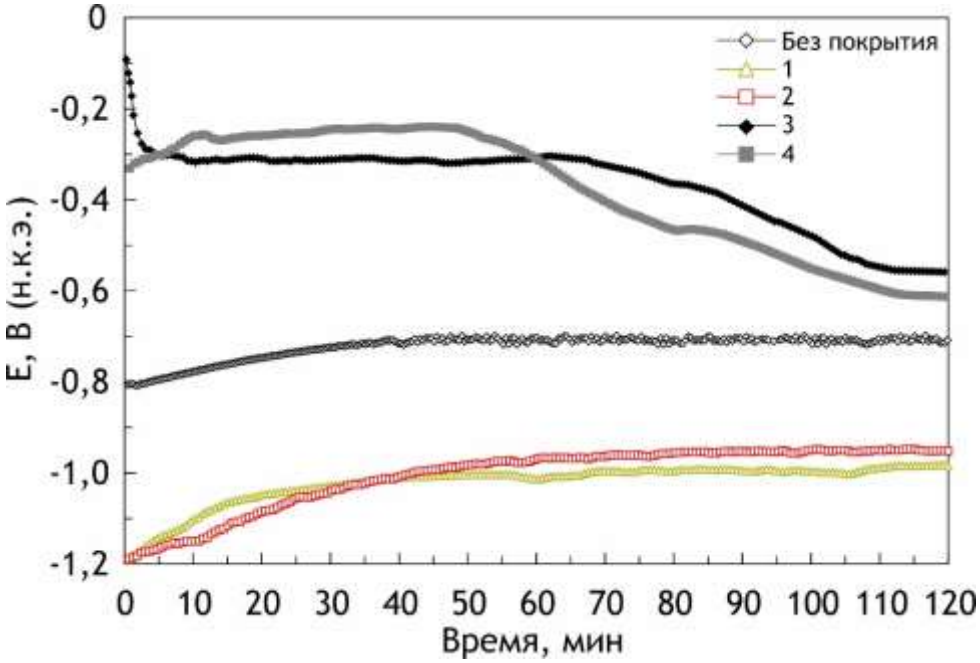



Рисунок 2 - Эволюция электродного потенциала в 3% NaCl (номера соответствуют табл. 1).

На рисунке 3 представлено ПЭО-покрытие и на рисунке 4 представлено КП после атмосферного и морского испытания. Как видно из рисунка 3, после проведения атмосферных испытаний в течение одного года ПЭО-покрытия не подверглись значительным изменениям внешнего вида, отмечены лишь единичные питтинги диаметром менее 0,1 мм. В свою очередь КП (рис. 4) не имеет дефектов. В течение года морских испытаний на ПЭО-покрытий, в отличие от КП, обнаружены балянусы, характер

биообрастания схож для обоих типов покрытий. На КП отсутствуют вздутия краски и дефекты.

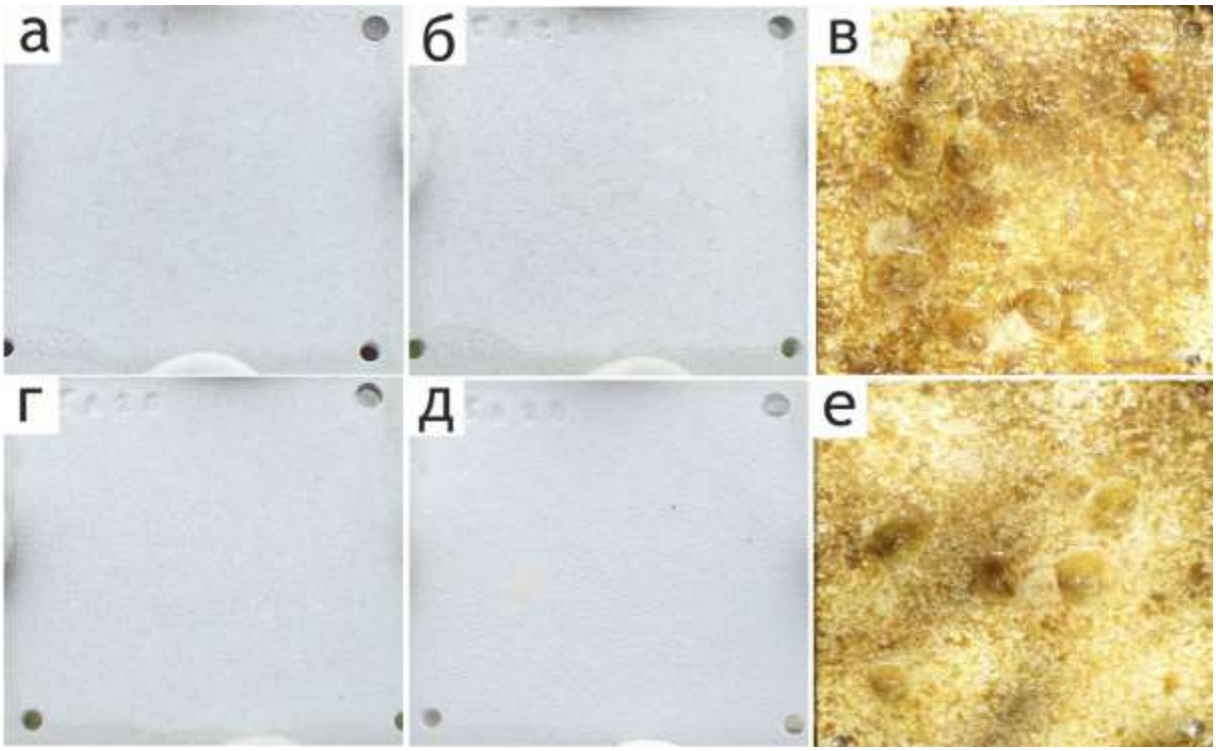



Рисунок 3 - ПЭО-покрытие сформированное без (а-в) и с (г-е) содержанием метасиликата натрия после атмосферного испытания (б, д) и морского испытания (в, е)

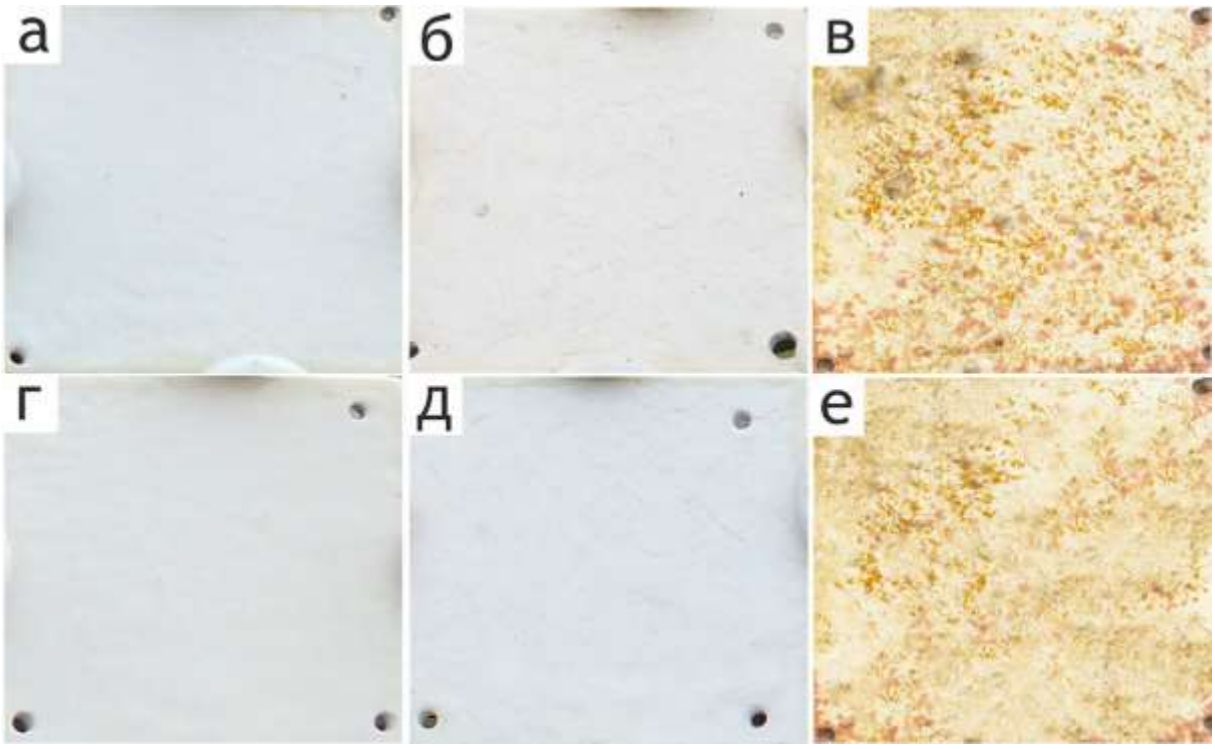



Рис. 4. КП сформированное без (а-в) и с (г-е) содержанием метасиликата натрия после атмосферного испытания (б, д) и морского испытания (в, е)

**Выводы и рекомендации**

В результате исследования выявлены различия в кинетике формирования покрытий в присутствие и без метасиликата натрия, влиянии условий формирования на морфологию, пористость и электрохимические свойства покрытий.

Проведённое исследование позволило установить, что:

1) введение в состав формирующего электролита 5 г/л метасиликата натрия позволяет добиться увеличения толщины и шероховатости формируемого оксидного покрытия;

2) нанесение органического покрытия поверх ПЭО-слоя приводит к снижению тока коррозии на 4 порядка по сравнению с чистым металлом;

3) В течение одного года атмосферных и морских испытаний ПЭО-покрытия подверглись незначительным дефектам, в то время как изменений КП не выявлено.

**Список литературы**

1 Bucko M., Miskovic-Stankovic V., Rogan J., Bajat J.B. The protective properties of epoxy coating electrodeposited on Zn-Mn alloy substrate // Prog. Org. Coat. 2015. Vol. 79. P. 8–16. doi: 10.1016/j.porgcoat.2014.10.010.

2 Lazarevic Z.Z., Miskovic-Stankovic V.B., Kacarevic-Popovic Z., Drazic D.M. Determination of the protective properties of electrodeposited organic epoxy coatings on aluminium and modified aluminium surfaces // Corros. Sci. 2005. Vol. 47. P. 823–834. doi: 10.1016/j.corsci.2004.07.016.

3 Dong M. Yu, H., Shi H., Xiong L., He C., Liu J., Li S. Effects of graphene oxide-filled sol-gel sealing on the corrosion resistance and paint adhesion of anodized aluminum // Appl. Surf. Sci. 2019. Vol. 479. P. 105–113. doi: 10.1016/j.apsusc.2019.02.005.

4 Shahnewaz M. Bhuiyan, Mutoh Y. Corrosion fatigue behavior of conversion coated and painted AZ61 magnesium alloy // Int. J. Fatigue. 2011. Vol. 33. P. 1548–1556. doi: 10.1016/j.ijfatigue.2011.06.011.

5 Ishihara S., Masuda K., Namito T., Sunada S., Notoya H. On corrosion fatigue strength of the anodized and painted Mg alloy // Int. J. Fatigue. 2014. Vol. 66. P. 252–258. doi: 10.1016/j.ijfatigue.2014.03.007.

6 Erfanifar E., Aliofkhazraei M., Nabavi H. Fakhr, Sharifi H., Rouhaghdam A.S. Growth kinetics and morphology of plasma electrolytic oxidation coating on aluminum // Mater. Chem. Phys. 2017. Vol. 185. P. 162–175. doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.10.019.

7 Tavares M.D.M., Vitoriano J.D.O., Silva R.C.L. da, Franco A.R., Souza G.B. de, Costa J.A.P. da, Alves-Junior C. Effect of duty cycle and treatment time on electrolytic plasma oxidation of commercially pure Al samples // J. Mater. Res. Technol. 2019. Vol. 8. P. 2141–2147. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.01.020

8 Egorkin V.S., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Vyaliy I.E., Gnedenkov A.S., Chizhikov R.G. Increasing thickness and protective properties of PEO-coatings on aluminum alloy // Surf. Coat. Technol. 2018. Vol. 334. P. 29–42. doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.11.025.

9 Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Puz' A.V., Gnedenkov A.S., Vyaliy I.E., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S. Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Titanium Formed with Microsecond Current Pulses // Solid State Phenomena. 2014. Vol. 213. P. 49–153. doi: 10.4028/www.scientific.net/SSP.213.149.

10 Egorkin V.S., Vyaliy I.E., Izotov N.V., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. The Electrolyte Concentration Influence on the Features of Formation Process and Morphology of the PEO-Coatings on Aluminum Alloy // Defect and Diffusion Forum. 2018. Vol. 386. P. 309–314. doi: 10.4028/www.scientific.net/DDF.386.309.

11 Huang H., Qiu J., Sun M., Liu W., Wei X., Sakai E., Ito K. A hard coating with MAO/AAO double layers prepared on aluminum in etidronic acid by DC oxidation // Surf. Coat. Technol. 2019. Vol. 360. P. 307–317. doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.01.021.

12 Matykina E., Arrabal R., Mohedano M., Mingo B., Gonzalez J., Pardo A., Merino M.C. Recent advances in energy efficient PEO processing of aluminium alloys // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2017. Vol. 27. P. 1439–1454. doi: 10.1016/S1003-6326(17)60166-3.

13 Egorkin V.S., Medvedev I.M., Sinebryukhov S.L., Vyaliy I.E., Gnedenkov A.S., Nadaraia K.V., Izotov N.V., Mashtalyar D.V., Gnedenkov S.V. Atmospheric and marine corrosion of PEO and composite coatings obtained on Al-Cu-Mg aluminum alloy // Materials. 2020. Vol. 13. Iss. 12. № 2739. DOI: 10.3390/ma13122739.

УДК 621.794.62

# Износостойкое покрытие на основе Ni-B с повышенными защитными свойствами

Никифоров А.А., к.т.н.; Дуюнова В.А., к.т.н.; Теркулова Ю.А.; Лещев К.А.

admin@viam.ru

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

***Аннотация:***

*Для повышения твердости и износостойкости деталей (например, поршней, штоков и др.) из конструкционных материалов в промышленности широко применяется химически осажденное покрытие никель-бор. Разработанная технология нанесения системы двухслойных покрытий никель-фосфор/никель-бор, где никель-фосфор выступает в качестве подложки, не уступает широко применяемым никелевым покрытиям. Помимо износостойкости и твердости, данная система покрытий обладает также высокими защитными свойствами, где благодаря подслою никель-фосфор происходит перекрытие сквозных пор, образующихся в верхнем слое покрытия никель-бор.*

***Ключевые слова:***

*химическое никелевое покрытие; микроструктура; защитная способность; микротвердость; износостойкость; никель; бор; скорость осаждения; система покрытий, коррозия*

Применение современных технологий для совершенствования характеристик поверхности материала расширяет альтернативы использования материалов. Специальные свойства поверхности обеспечиваются сплошным или локальным формированием на ней покрытий, обладающих высоким уровнем требуемых свойств – коррозионной стойкости, износостойкости, твёрдости, жаростойкости и др. [1-3].

При необходимости увеличения значений износостойкости и твердости на детали наносят химические никелевые покрытия никель-фосфор и никель-бор.

Значения микротвердости химических никелевых покрытий значительно превосходят электрохимически осаждённый никель и по износостойкости приближаются к хромовым покрытиям [4-5]. Особенность микроструктуры таких покрытий являются структурно-фазовые превращения при повышенных температурах, а также возможность получения высокоплотных, однородных покрытий с хорошей адгезией и воспроизводимостью при достаточно высоких скоростях осаждения [6]. Кроме того, высокая микротвердость покрытий никель-бор (особенно после температурной обработки), высокая температура плавления, большая износостойкость делают эти покрытия более привлекательными в машиностроении [7].

Однако, химически никелевое покрытий Ni-B не защищает от коррозии в виду пористости, поэтому, актуально разработать систему химических осажденных сплавов никеля для получения высоких показателей по коррозионной стойкости и износостойкости.

Одним из способов исключения сквозной пористости является нанесение подслоя никель-фосфор, так как покрытие никель-фосфор обладает наибольшим химическим и физическим сродством с покрытиями Ni-B [8-9]. При этом покрытие никель-фосфор в отличие от покрытия никель-бор, у которого столбчатая, пористая структура, имеет плотную

структуру, а также хорошее сцепление со стальной основой, четко повторяя ее рельеф и сохраняя толщину на всей протяженности шлифа.

**Методика эксперимента**

Для отработки технологии нанесения химических никелевых покрытий были изготовлены образцы из стали 30ХГСА размером 100×50×2 мм. Для обеспечения наилучшей прочности сцепления покрытия, образцы подвергались пескоструйной обработке корундовым порошком марки F120 при давлении от 3 до 4 бар.

На основе анализа литературных данных была выбрана следующая технологическая схема получения никелевых покрытий: пескоструйная обработка → обезжиривание → активация → нанесение химических покрытий → термическая обработка покрытий. Обезжиривание проводили венской известью, активировать образцы перед нанесением никелевых покрытий следует в растворе соляной кислоты 1:1[19].

Скорость осаждения покрытий, составила для никель-бор 16-19 мкм/ч, для никель-фосфор 10-12 мкм/ч.

Для определения толщины формируемых покрытий использовали гравиметрический метод (п. 3.11 ГОСТ 9.302). В работе были использованы аналитические весы GR-200. Относительная погрешность метода 0,0002 г.

Для определения пористости никелевых покрытий на стальной образец площадью 0,5 $дм^2$ накладывается фильтровальная бумага, смоченная раствором гексацианоферрата калия (п. 4.4 ГОСТ 9.302). При наличии пор наблюдается синее окрашивание в виде точек. Количество пор определяется на квадратный сантиметр.

Исследования микроструктуры покрытия проводились на растровом электронном микроскопе типа Phenom Pro-X.

Микротвердость определяли вдавливанием в поверхность образца (микрошлифа) из стали 30ХГСА с никелевым покрытием четырехгранной алмазной пирамиды с углом при вершине 136° при нагрузках (5 Н) на

микротвердомере DM 8 по ГОСТ 9450.

Исследования коррозионной стойкости покрытий проводили в камере солевого тумана (КСТ) в соответствии с ГОСТ 9.308-85 (с непрерывным распылением 5% нейтрального раствора хлористого натрия) при температуре 35°С и относительной влажностью 70%.

**Результаты экспериментальных работ и их обсуждение**

Предлагаемая к разработке технология предполагает систему покрытий, состоящую из подложки, химически нанесенным покрытием никель-фосфор, и основанную – химически никелевое покрытие никель-бор. Процесс дает возможность применять на поверхность деталей из различных материалов покрытия, обладающие улучшенными антифрикционными свойствами за счет покрытия никель-бор, а также высокими защитными свойствами благодаря подслою никель-фосфор.

Покрытие никель-бор обладает аморфной структурой. При последующей термообработке, аморфный осадок переходит в кристаллическое состояние вследствие образования фазы борогидрида никеля, при этом значительно повышается твердость покрытия [3,10-12]. Структура никель-фосфор осадков в исходном состоянии метастабильна. В процессе нагрева происходит упорядочение твердого раствора в кристаллической решетке никеля, и увеличение в осадке количества второй фазы $Ni_3P$ [13-16].

При высокотемпературной обработке никелевого покрытия Ni-B, в отличие от покрытия Ni-P обнаруживается непосредственная взаимосвязь между износом и твердостью. При уменьшении количества бора в составе покрытия прочность и пластичность никель-бора увеличивается. При содержании бора 3-8% осадки становятся менее пластичными, чем никель-фосфор [17-18].

Проведены сравнительные ускоренные испытания образцов из стали 30ХГСА с покрытием Ni-B в камере солевого тумана. Результаты испытаний

после 24 часов экспозиции в КСТ образцов стали 30ХГСА с покрытием никель-бор с различной толщиной представлены на рисунке 1.

А Б В

А – исходный образец с покрытием никель-бор; Б – образец после 24 ч в КСТ с толщиной покрытия Ni-B 15 мкм; В – образец после 24 ч в КСТ с толщиной покрытия Ni-B 50 мкм.

Рисунок 1 - Результаты испытаний после 24 часов в КСТ

Установлено, что после 24 часов экспозиции на исследуемых образцах присутствуют коррозионные поражения основного металла (стали). На поверхности образцов присутствуют многочисленные язвы и питтинги, что свидетельствует об активном взаимодействии подложки с коррозионной средой по средствам пор покрытия. Предположение, что увеличение толщины покрытия приведет к возрастанию защитной способности покрытия, не подтвердилось. Вне зависимости от толщины характер коррозии не меняется. При этом происходит увеличение коррозионной стойкости, но недостаточное для изменения площади распространения коррозионных поражений.

Возможно выделить три слоя: приповерхностный, внутренний и переходный, расположенный на границе подложки и покрытия. Установлено, что у подложки структура покрытия (зерна) формируется по дендроидной схеме, что обеспечивает разнонаправленность пор покрытия. Во внутреннем слое число сквозных пор сокращается, а их протяженность существенно увеличивается. Рассматривая внешний слой, стоит отметить существенное увеличение вертикально направленных пор. Они тянутся от поверхности до переходной границы. Увеличение толщины покрытия приводит к

упорядочиванию структуры в поверхностном слое, а при толщинах близких к 40-50 мкм начинается образования столбчатой структуры.

Исследования микроструктуры покрытий никель-бор позволили установить, что структура имеет развитое строение с высоким содержанием пор между зернами. Первоначальное образование зерен осуществляется по дендроидной схеме, что обеспечивает разнонаправленность пор покрытия. Увеличение толщины покрытия приводит к упорядочиванию структуры в поверхностном слое, а при толщинах близких к 40-50 мкм начинается образования столбчатой структуры.

На основании установленных фактов о структуре покрытия Ni-B рассмотрена возможность снижения сквозной пористости покрытия за счет изменения структуры. Предположено, что качественное улучшение защитных свойств возможно за счет наличия в покрытии ярко выраженной фазовой границы, реализуемой путем послойного нанесения покрытия. Такой вариант может сместить центры кристаллизации зерен и тем самым нарушить вертикальное распределение пор. Проведенные экспериментальные исследования показали, что для реализации такого подхода одним из возможных вариантов является нанесение подслоя никель-фосфор, обладающего наибольшим химическим и физическим сродством с покрытиями никель-бор.

Структура никель-фосфор осадков в исходном состоянии существенно отличается от структуры осадков, подвергавшихся нагреву при различных температурах и с различным содержанием фосфора. После часового нагрева при 300°С элементы кристаллической структуры осадков с 5% фосфора выражены более четко, чем в слое с 10% фосфора. В процессе нагрева происходит упорядочение твердого раствора в кристаллической решетке никеля, и увеличение в осадке количества второй фазы $Ni_3P$ [19-20].

В отличие от покрытия никель-бор на покрытии никель-фосфор при толщинах до 20 мкм не наблюдается послойного строения, а само покрытие

четко повторяют рельеф основного металла, сохраняют толщину на всей протяженности шлифа и имеют хорошее сцепление с материалом подложкой. При увеличении толщины покрытия в два раза с 20 мкм до 50 мкм наблюдается появляется четко выраженная граница слоев. Структура слоев практически идентична, однако верхний слой имеет меньшую плотность, что связано с особенностями химического осаждения никелевых покрытий.

Результаты проведенных исследований методом растровой электронной микроскопии покрытия никель-бор с подслоем никель-фосфор на поперечных шлифах образцов из стали 30ХГСА представлены на рисунке 2.

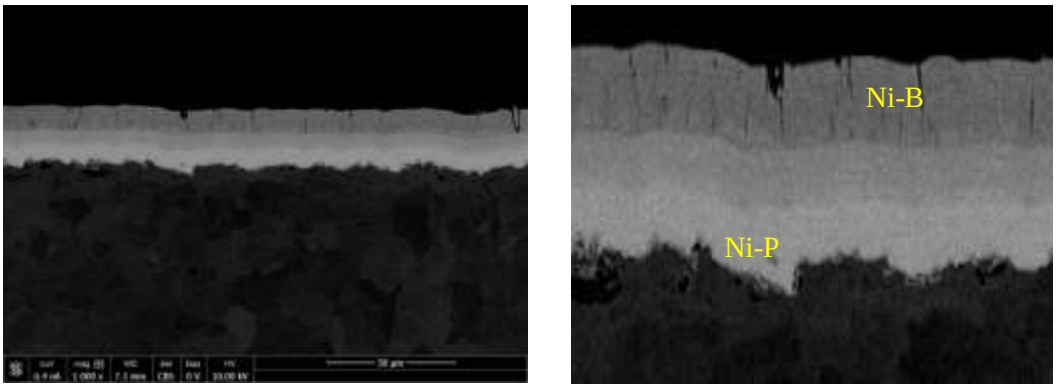



Рисунок 2 - Снимок микрорельефа системы покрытия никель-фосфор/никель-бор на образце из стали 30ХГСА

Микроструктура системы покрытий видоизменяется. Структуру покрытия возможно разделить на три слоя. В качестве нижнего слоя выступает покрытие никель-фосфор. В качестве верхнего слоя выступает покрытие никель-бор. Между этими двумя слоями наблюдается переходный слой. Стоит отметить отсутствие дендритной структуры у покрытия никель-бор вблизи переходного слоя. Полученная система покрытия имеет хорошее сцепление со стальной основой, повторяется рельеф основы, и сохраняется толщина на всей поверхности шлифа. Наблюдается существенное снижение сквозных пор в покрытии никель-бор. Рассматривая всю систему покрытий на основе никеля, стоит отметить, что горизонтальное распространение пор от поверхности к металлу-подложке нарушено.

На основании анализа структуры предположено о существенном увеличении защитных свойств покрытия. С целью подтверждения предположений образцы с покрытием никель-фосфор/никель бор повторно испытали в камере солевого тумана. Ускоренные коррозионные испытания провели для различных соотношений слоев никель-фосфор и никель-бор 24/18, 18/18 и 9/18 (рисунок 3).

А Б В Г Д Е

А – система покрытия Ni-P/Ni-B с толщинами 24/18 мкм; Б – система покрытия Ni-P/Ni-B с толщинами 24/18 мкм после 48 ч в КСТ; В – система покрытия Ni-P/Ni-B с толщинами 18/18 мкм; Г – система покрытия Ni-P/Ni-B с толщинами 18/18 мкм после 48 ч в КСТ; Д – система покрытия Ni-P/Ni-B с толщинами 9/18 мкм; Е– система покрытия Ni-P/Ni-B с толщинами 9/18 мкм после 48 ч в КСТ

Рисунок 3 - Системы покрытий никель-фосфор/никель-бор на образцах из стали 30ХГСА

На основании полученных результатов установлено, что после 24 ч экспозиции образцов в КСТ единичные очаги коррозии стали проявились на 3-5% поверхности образцов с покрытиями системы Ni-P/Ni-B 18/18 мкм. На образцах с системой покрытия Ni-P/Ni-B 9/18 мкм наблюдается 10-20% продуктов коррозии на поверхности покрытия. На образцах с системой покрытия Ni-P/Ni-B 24/18 мкм очагов коррозии не наблюдается.

Одной из важнейших эксплуатационных характеристик покрытий, помимо износостойкости, является их твёрдость. Как известно, микротвёрдость электрохимического никелевого покрытия, осаждённого из горячих электролитов, составляет 140-160 $HV_{25}$,[4] осаждённого из холодных электролитов – 300-500 $HV_{25}$[4]. Изотермический нагрев покрытий при 150-

300 °С (с часовой выдержкой) увеличивает микротвердость покрытий до 1250 кгс/мм$^2$. Дальнейшее повышение температуры нагрева приводит к некоторому снижению микротвердости.

Микротвёрдость системы покрытий никель-фосфор/никель-бор после термообработки при температуре 300 °С в течение 1 ч не уступает по микротвердости однослойному покрытию никель-бор и остается в пределах 10000 МПа. Микротвердость разработанной системы защитного покрытия находится на уровне хромового.

**Выводы**

Установлена возможность повышения защитной способности износостойкого покрытия на основе Ni-B с помощью нанесения подслоя химически осаждённого покрытия Ni-P. Предложен механизм увеличения защитных свойств покрытия Ni-B/ Ni-P за счет перекрытия сквозных пор вследствие эффекта смещения центров кристаллизации осаждаемых сплавов.

Установлено, что для достижения высоких защитных свойств (720 часов в КСТ без коррозионных поражений стали) системы износостойкого покрытия на основе Ni-B толщина внутреннего слоя Ni-P должна быть не менее 18 мкм.

Обеспечение высоких трибологических свойств системы износостойкого покрытия на основе Ni-B возможно при нанесении внешнего твёрдого слоя не менее 18 мкм с последующей термической обработкой.

**Список литературы**

1. Каблов Е.Н. Шестой технологический уклад // Наука и жизнь, 2010. № 4. С. 2–7. (152)

2. Каблов Е.Н., Никифоров А.А., Дёмин С.А., Чесноков Д.В., Виноградов С.С. Перспективные покрытия для защиты от коррозии углеродистых сталей // Сталь, 2016. № 6. С. 70-81. (368х)

3. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии //Авиационные материалы и технологии, 2015. № 2. С. 76-87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87. (254)

4. Вишенков С.А. Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий // Машиностроение, 1975. 312 с.

5. Виноградов С.С., Никифоров А.А., Балахонов С.В., Лещев К.А. Исследование структуры и свойства химического покрытия Ni-B // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2014. №12. Ст. 07 URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения 13.04.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-12-7-7.

6. Мамаев В.И., Кудрявцев В.Н. Мамаев В.И., Кудрявцев В. Н. Никелирование: учебное пособие. Под ред. В. Н. Кудрявцева. – М. : РХТУ им. Менделеева, 2014. – 192 с.

7. Любимов Б.В. Специальные защитные покрытия в машиностроении/ - 2-е изд., доп. и перераб. – М; - Л.: Машиностроение, 1965. – 327 с.

8. Каблов Е.Н., Бакрадзе М.М., Громов В.И., Вознесенская Н.М., Якушева Н.А. Новые высокопрочные конструкционные и коррозионностойкие стали для аэрокосмической техники разработки ФГУП «ВИАМ» (обзор) //Авиационные материалы и технологии, 2020. №1. С. 3-11. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-1-3-11. (545х)

9. Виноградов С.С., Теркулова Ю.А., Курдюкова Е.А., Никифоров А.А. Износостойкое, антифрикционное и фреттингостойкое покрытие на основе Ni–B // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2015. №1. Ст.02 URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения 15.04.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-1-2-2.

10. Азаровский Е.Н., Мубояджян С.А. Исследование коррозионной стойкости поверхности компрессорных сталей, модифицированных в

титановой плазме вакуумно-дугового разряда // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2017. №3. Ст.08 URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения 15.04.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-3-8-8.

11. Шестаков И.И., Вознесенская Н.М., Тонышева О.А. Влияние высокотемпературной термомеханической обработки на структуру и свойства высокопрочной коррозионностойкой стали марки 17Х13Н4К6САМ3ч // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2016. №6. Ст.02 URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения 15.04.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-6-2-2.

12. Летов А.Ф., Карачевцев Ф.Н., Загвоздкина Т.Н. Разработка комплекса методик измерений химического состава сплавов на никелевой основе // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2018. №8. Ст.09 URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения 16.04.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-89-97.

13. Александров Д.А., Артеменко Н.И. Износостойкие покрытия для защиты деталей трения современных ГТД // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2016. №10. Ст.06 URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения 16.04.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-10-6-6.

14. Крылов С.А., Маркова Е.С., Щербаков А.И., Якушева Н.А. Металлургические особенности выплавки высокопрочной мартенситостареющей стали ВКС-180-ИД//Авиационные материалы и технологии. 2015. №4. С. 14-20. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-14-20.

15. Куксенова Л.И., Герасимов С.А., Алексеева М.С., Громов В.И. Влияние вакуумной химико-термической обработки на износостойкость сталей ВКС-7 и ВКС-10 //Авиационные материалы и технологии, 2018. №1. С. 3-8. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-1-3-8.

16. Фарафонов Д.П., Мигунов В.П., Сараев А.А., Лещев Н.Е. Истираемость и эрозионная стойкость уплотнительных материалов проточной части ГТД // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2018.

№8. Ст.07 URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения 16.04.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-8-70-80.

17. Цупак Т.Е. Высокопроизводительные процессы электроосаждения никеля и сплава никель-фосфор из электролитов, содержащих карбоновые кислоты. Дис. д.т.н. / Т.Е.Цупак; РХТУ.- М.:РХТУ им.Д.И, Менделеева, 2008, 313 с.

18. Семенычев В.В., Смирнова Т.Б. Оценка коррозионной стойкости защитных и функциональных покрытий с помощью измерителя скорости коррозии // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2016. №6. Ст.12 URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения 16.04.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-6-12-12.

19. Кайдриков Р.А., Виноградов С.С., Журавлёв Б.Л. Электрохимические методы оценки коррозионной стойкости многослойных гальванических покрытий. Монография. Казань. КГТУ, 2010, 140 с.

20. Асланян И.Р., Шустер Л.Ш. Изнашивание электролитических NiP покрытий при трении скольжения // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2015. №3. Ст.08 URL: http://www.viam-works.ru (дата обращения 16.04.2020). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-3-8-8.

УДК 621.78

# Защита воздушных судов от коррозии с использованием обработки пульсирующими дозвуковыми газовыми потоками

Иванов Д.А.[1], к.т.н.; Колосков А.А.[1]

ivanov.denis.71@mail.ru, koloskov16@gmail.com

*Санкт-Петербургский государственныйуниверситет гражданской авиации*

***Аннотация:***

*В данной работе представлены результаты исследования влияния обработки пульсирующим дозвуковым газовым потоком на коррозионную стойкость конструкционных металлических материалов, используемых при проведении восстановительного ремонта элементов конструкции воздушных судов.*

***Ключевые слова:***

*Конструкционные металлические материалы, коррозионная стойкость, термическая обработка, газовый поток, ремонт*

**Введение**

На сегодняшний день значительная доля элементов конструкции воздушных судов и авиадвигателей изготавливаются из металлических материалов, которые могут подвергаться электрохимической коррозии. Очаги коррозии не всегда могут быть своевременно выявлены при техническом обслуживании воздушных судов, так как зачастую располагаются в труднодоступных для оперативного (безразборного) контроля местах.

В результате возникновения и развития электрохимической коррозии происходит снижение прочности за счёт уменьшения площади сеченияэлементов конструкции, а образовавшиеся концентраторы напряжений снижают устойчивость к усталостному разрушению, а также повышают риск поломки в результате ударной нагрузки.

Повышение устойчивости к электрохимической коррозии в настоящее время реализуется прежде всего за счёт использования различных защитных покрытий. Недостатками такого способа противостояния коррозии является резкое снижение коррозионной стойкости при нарушении покрытия. Также покрытие мешает использованию многих методов диагностирования технического состояния.

Актуальной является задача разработки методов повышения коррозионной стойкости элементов конструкции воздушного судна по всему их объёму без дополнительного легирования, не только удорожающего материал изделия, но и, зачастую, делающего его менее технологичным, которые могут быть использованы в ходе восстановительного как авиационной, так и аэродромной техники.

Механическая обработка традиционно применяется в машиностроении для повышения сопротивляемости изделий электрохимической коррозии. Так, полировка, сглаживающая выступы на поверхности металлической детали уменьшает разность потенциалов, а также препятствует удержанию во

впадинах потенциального электролита в виде влаги или загрязнения. Создание на поверхности изделия сжимающих напряжений при обкатке роликом или алмазным выглаживанием оправкой создаёт сжимающие остаточные напряжения в его поверхностных слоях, способствующие как повышению устойчивости к образованию и развитию усталостных трещин, так и коррозионной стойкости. Все эти методы достаточно дорогостоящи, малопроизводительны и обеспечивают лишь поверхностный рост коррозионной стойкости, что для материалов, склонных, к примеру, к межкристаллитной коррозии, недостаточно.

Были проведены исследования воздействия нестационарного дозвукового воздушного потока (газоимпульсной обработки [1-6]), на устойчивость к коррозии, в том числе на большую глубину, различных металлических материалов, используемых в подвергаемой восстановительному ремонту авиационной и аэродромной технике. Дополнительной задачей исследования было установление и оценка возможного негативного влияния эксплуатационного воздействия воздушных течений на коррозионное состояние элементов конструкции воздушного судна, моделировавшегося при газоимпульсной обработке.

Так, для проверки устойчивости к электрохимической коррозии изделий из улучшаемой стали 40 в результате воздействия нестационарным дозвуковым воздушным потоком реализовывалось два вида обработки на высокопрочное (значение предела прочности более 1600 МПа) состояние: традиционным для подобных сталей способом - закалкой с последующим низким отпуском в течение полутора часов и экспериментальным способом, в ходе которого низкий отпуск заменялся газоимпульсной обработкой продолжительностью менее 20 минут. После чего образцы были помещены в раствор соляной кислоты на 3 недели. При этом сравнительное изменение массы периодически фиксировалось.

Снижение массы образцов, подвергавшихся воздействию нестационарного дозвукового воздушного потоказа 3 недели составило 7,14%, в то время как у традиционно обработанных образцов оно достигло значения 10,03%.

Снижение массы образцов на единицу площади за 3 неделибыло вычислено с помощью формулы

$$\Delta m = (m_0 - m_1)/s \quad (1),$$

где:

$m_0$ - масса до испытания, кг

$m_1$- масса после испытания, кг

S - площадь поверхности, $м^2$

$\Delta m$ =1,078 $кг/м^2$ в случае закалки с обдувом и 1,495 $кг/м^2$ при закалке с низким отпуском.

Скорость коррозии $V_к$составила 0,0539 $кг/м^2 \cdot сут.$ в случае газоимпульсной обработки и 0,0748 $кг/м^2 \cdot сут.$ в случае закалки с последующим низким отпуском.

Сравнительные результаты обработки пульсирующим воздушным потоком на коррозионную стойкость стали 40 приведены на рисунке 1.

Более высокая коррозионная стойкость после газоимпульсной обработки объясняется полным снятием растягивающих остаточных напряжений, которое не может быть полностью реализовано при низком отпуске. Также повышенная коррозионная стойкость в сравнении со стандартным термоупрочнением связана с менее интенсивным образованием вторичных карбидов, имеющих электродный потенциал, отличный от мартенситной фазы.

В результате обработки по экспериментальному режиму твёрдость стали на 2 единицы Роквелла превышает твёрдость традиционно терсообработанной, что способствует повышению износостойкости. При этом стойкость к ударным нагрузкам не снижается благодаря полному

снятию растягивающих напряжений, которое не в состоянии обеспечить низкий отпуск.

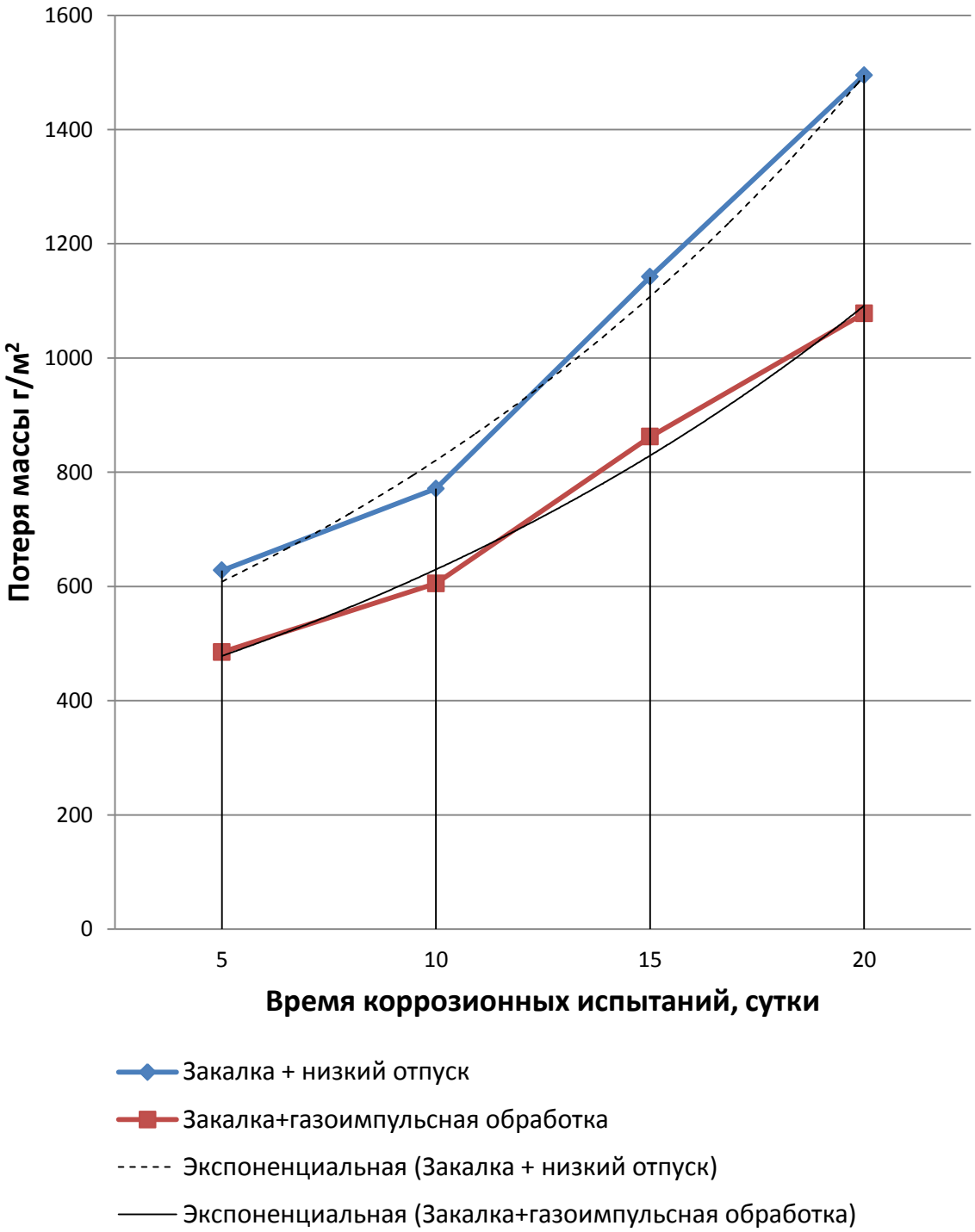



Рисунок 1 - Сравнительные результаты влияния обработки пульсирующим воздушным потоком на коррозионную стойкость стали 40

Также исследовалось влияние обработки пульсирующим воздушным потоком на устойчивость к электрохимическрй коррозии легированной улучшаемой стали 40Х по аналогичной методике.

По итогам испытаний уменьшение массы образцов за 3 недели не превышало 2,8 % в случае использования обработки пульсирующим воздушным потоком и достигало 3,5 % в в случае отсутствия таковой.

Сравнительные результаты влияния обработки пульсирующим воздушным потоком на коррозионную стойкость стали 40Х представлена в виде графиков рис. 2.

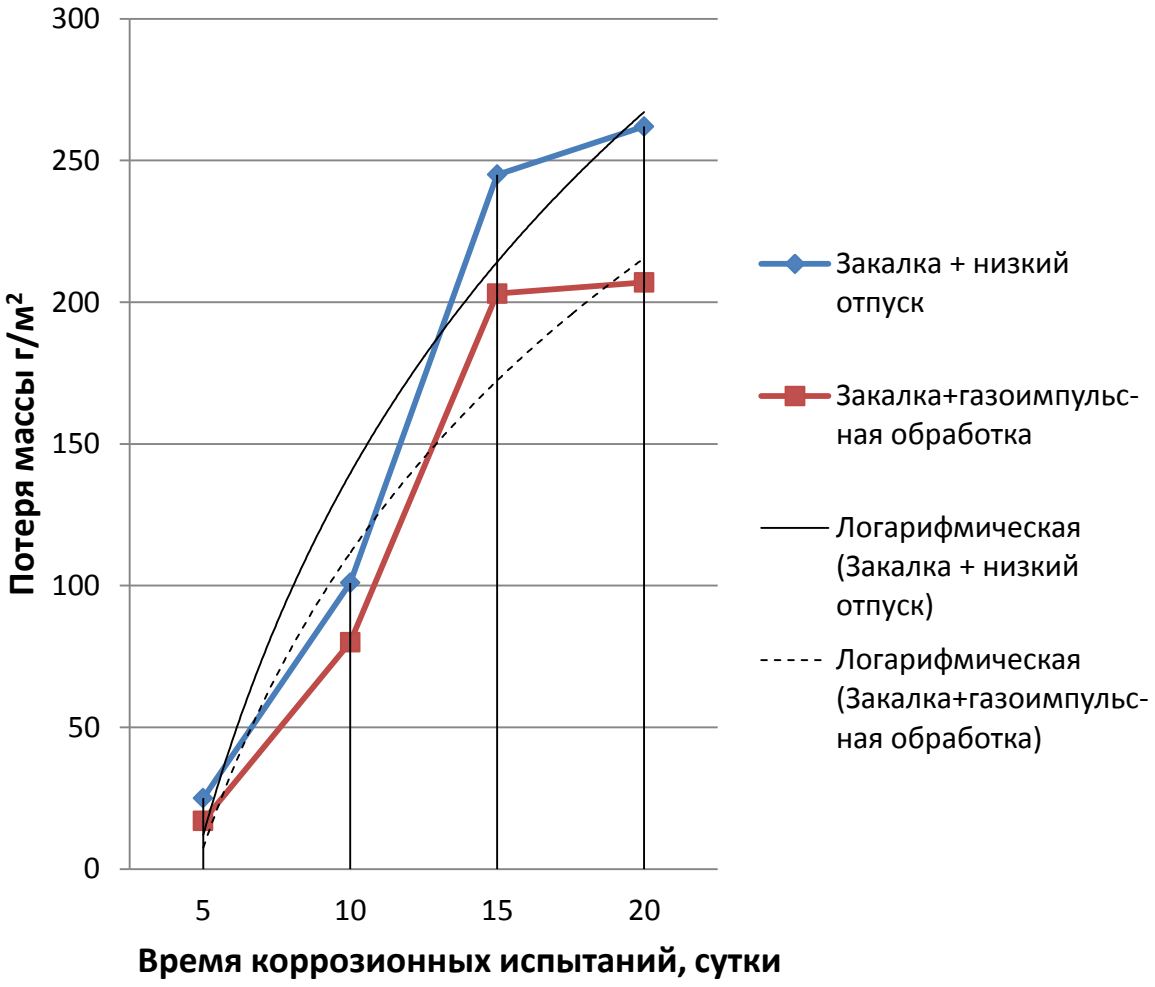



Рисунок 2 - Сравнительные результаты влияния обработки пульсирующим воздушным потоком на коррозионную стойкость стали 40Х

Для стали 40Х как и в предыдущем случае наблюдался рост твёрдости в сравнении со стандартной термообработкой без снижения вязкости.

Далее были проведены исследования влияния обработки пульсирующим воздушным потоком на коррозионную стойкость стали 12ХН которую в авиационной и аэродромной технике используют для зубчатых колес, пальцев и других ответственных деталей, работающих в условиях динамических воздействий и циклических нагружений.

Данная сталь была подвергнута газоимпульсной обработке продолжительностью до 15 минут.

Исследования влияния обработки пульсирующим воздушным потоком на коррозионную стойкость как и в предыдущих случаях реализовывались с использованием раствора соляной кислоты, в которой образцы, как подвергнутые газоимпульсной обработке, так и необработанные, находились в течение 2 недель с периодическим замером массы.

Результаты испытаний показали, что снижение массы в случае использования газоимпульсной обработки почти на четверть выше, чем без такового (таблица 1, рис. 3).

При этом в целом для сталей объёмный характер воздействия обработки пульсирующим воздушным потоком на коррозионную стойкость проявляется в том, что чем глубже проникает коррозия, тем выше сравнительная коррозионная стойкость подвергнутых газоимпульсной обработке стальных изделий.

Вместе с тем продолжительное (более 20 минут) воздействие дозвуковых воздушных потоков может негативно сказываться на коррозионной стойкости, что необходимо учитывать при прогнозировании технического состояния элементов конструкции воздушного судна.

Таблица 1. Сравнительные результаты влияния обработки пульсирующим воздушным потоком на массу образцов из стали 12ХН, подвергавшихся воздействию агрессивной среды

| Обработка | Потеря массы, гр. | | |
|---|---|---|---|
| | 0 | 7 сут. | 15 сут. |
| Состояние поставки | 31,03 | 30,86 | 30,16 |
| Газоимпульсная обработка 12 мин. | 30,9 | 30,77 | 30,24 |

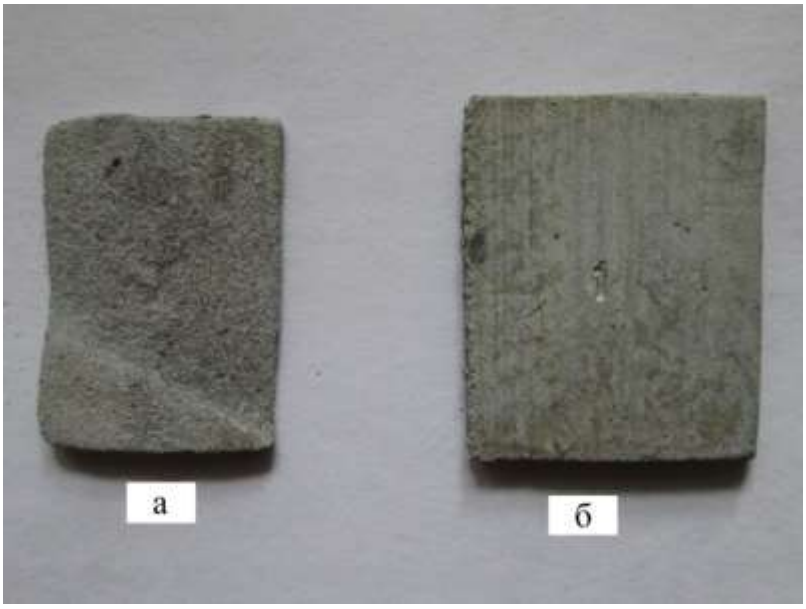
а – без обработки; б – обработка пульсирующим воздушным потоком

Рисунок 3 - Сравнительные результаты влияния обработки пульсирующим воздушным потоком на коррозионную стойкость стали 12ХН

Алюминиевые сплавы широко применяются в конструкции воздушных судов и оценка влияния воздействия нестационарных воздушных потоков на их коррозионную стойкость является важной проблемой применительно к эксплуатации, техническому обслуживанию и ремонту авиационной техники.

Было исследовано влияние обработки пульсирующим воздушным потоком на коррозионную стойкость деформируемого алюминиевого сплава АМг6. Продолжительность обработки составляла менее 20 минут, обработка была односторонней и воздушныйпоток направлен на плоскость образца, представлявшего собой пластину.

Исследования осуществлялись при помощи раствора соляной кислоты, при этом вместо четырёхпроцентного раствора, использовавшегося при коррозионных испытаниях стали, применялся в десять раз более концентрированный раствор.




а - без обработки, б - обработка пульсирующим воздушным потоком

Рисунок 4 - Сравнительные результаты влияния обработки пульсирующим воздушным потоком на коррозионную стойкость алюминиевого сплава АМг6

В результате снижение массы за пять суток испытаний было значительным: образец, подвергнутый газоимпульсной обработке потерял почти 13 % от своей первоначальной массы, при этом потеря массы образца, не подвергавшегося газоимпульсной обработке, превысила 60% (рис. 4).

Также исследовалось влияние газоимпульсной обработки на стойкость покрытий, в частности хромовых, на поверхности тонкостенных трубок, характерных для подвергаемой восстановительному ремонту авиационной техники.

Хромированная латунная трубка после обработки пульсирующим воздушным потоком была подвергнута коррозионным испытаниям в растворе соляной кислоты.

Сравнительные результаты влияния обработки пульсирующим воздушным потоком продолжительностью до 20 минут на стойкость хромового покрытия к раствору HCl, представленные на рисунке 5 свидетельствуют о положительном результате подобной обработки.

а - без обработки, б - обработки пульсирующим воздушным потоком

Рисунок 5 - Сравнительные результаты влияния обработки пульсирующим воздушным потоком на стойкость хромового покрытия к раствору HCl

**Выводы**

В результате исследования получен технический результат, который позволит повысить коррозионную стойкость ремонтируемых деталей авиационной и аэродромной техники из конструкционных сталей и цветных сплавов на значительную глубину, а также стойкость металлических покрытий, используемых в подвергаемых восстановительному ремонту элементах конструкции воздушных судов.

**Список литературы**

1. Иванов Д.А. Повышение конструктивной прочности материалов за счёт воздействия пульсирующих дозвуковых низкочастотных газовых потоков. Монография. – СПб.: Изд-во СПбГУСЭ, 2008. – 123 с.

2. Булычев А.В., Иванов Д.А. Воздействие газоимпульсной обработки на структуру, свойства и напряженное состояние металлических изделий // Технология металлов. – 2013. – №11. – С. 30-33.

3. Иванов Д.А., Засухин О.Н. Использование пульсирующего дозвукового газового потока для повышения эксплуатационных свойств металлических изделий // Технология металлов. – 2015. – № 1. – С. 34-38.

4. Иванов Д.А., Засухин О.Н. Повышение коррозионной стойкости конструкционных сталей газоимпульсной обработкой // Технология металлов. – 2015. – №10. – С. 27-31.

5. Иванов Д.А., Засухин О.Н. Газоимпульсная обработка закалённых сталей // Технология металлов. – 2017. – №6. – С. 17-22.

6. Иванов Д.А., Засухин О.Н. Повышение конструктивной прочности машиностроительных материалов в результате сочетания термической и газоимпульсной обработки // Двигателестроение. – 2012. – №3. – С. 12-15.

УДК 539.25; 539.42; 620.193.23

# Повреждения узлов транспортных и энергетических систем в экстремальных условиях Арктики и Субарктики

Лепов В.В., д.т.н.; Григорьев А.В., к.т.н.; Павлов Н.В.; Ачикасова В.С.; Петров Н.А.; Захаров В.Е.; Дьячковский И.И.

lepov@iptpn.ysn.ru, greegor1212@mail.ru, pnv@iptpn.ysn.ru, achikas@iptpn.ysn.ru, n.a.petrov@iptpn.ysn.ru, vasss@mail.ru e5dii@mail.ru

*Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН, ФИЦ ЯНЦ СО РАН, Россия; 677980, Якутск, ул. Октябрьская, д. 1*

***Аннотация:***

*Представлены данные о повреждениях транспортных и энергетических систем, расположенных на территории Республики Саха (Якутия). Дан анализ причин отказов, включая обусловленные климатическими особенностями арктических и субарктических территорий, расположенных в криолитозоне, показаны пути повышения безопасности эксплуатации сложных технических систем.*

***Ключевые слова:***

*накопление повреждений, разрушение, микроструктура, ресурс, низкие температуры*

**Введение**

Моделирование процессов разрушения стальных конструкций, эксплуатирующихся в условиях низких климатических температур, с целью прогнозирования их поведения, оценки и продления ресурса, требует знания микромеханизмов накопления повреждений на различных структурных уровнях [1]. Анализ неоднородности упрочнения стали на поверхности локомотивных колес на микроуровне, например, позволил не только идентифицировать процесс усталостно-ударного разрушения, но и установить его характер, чтобы понять закономерности процесса, построить модель и разработать меры по снижению износа [2]. Проведение таких исследований на нано- и микромасштабе становится возможным только с помощью детального электронно-микроскопического анализа структуры и состава, и механических испытаний [3].

Исследования механизмов накопления повреждений и процессов разрушения в условиях воздействия низких температур и водорода, в частности, в сварных соединениях трубопроводов и других элементов транспортных и энергетических систем, позволяют получить исходные данные для построения соответствующих многоуровневых моделей. В частности, алгоритм и модель оценки влияния водорода и низкотемпературного вязко-хрупкого перехода на процессы накопления повреждений в конструкционных сталях и сплавах построена на основе теории хаоса и логистических зависимостей [4,5].

Анализ статистики аварий в энергетике показывает, что примерно в 10-20% от общего количества отказов приходится на долю оборудования электрических станций. Из них наиболее часто выходит из строя электротехническое оборудование, на втором месте по частоте отказов – повреждение котлоагрегатов, далее идут отказы по причине выхода из строя турбоагрегатов. Выходы из строя генераторов и самих турбин турбоагрегатов

происходят ежегодно. Распределение отказов оборудования электрических станций показаны на рис. 1.

Количественный рост нарушений на воздушных линиях свидетельствует о продолжающемся ухудшении технического состояния и уровня эксплуатации воздушных линий и основной причиной является - несоблюдение сроков, невыполнение в требуемых объёмах технического обслуживания.

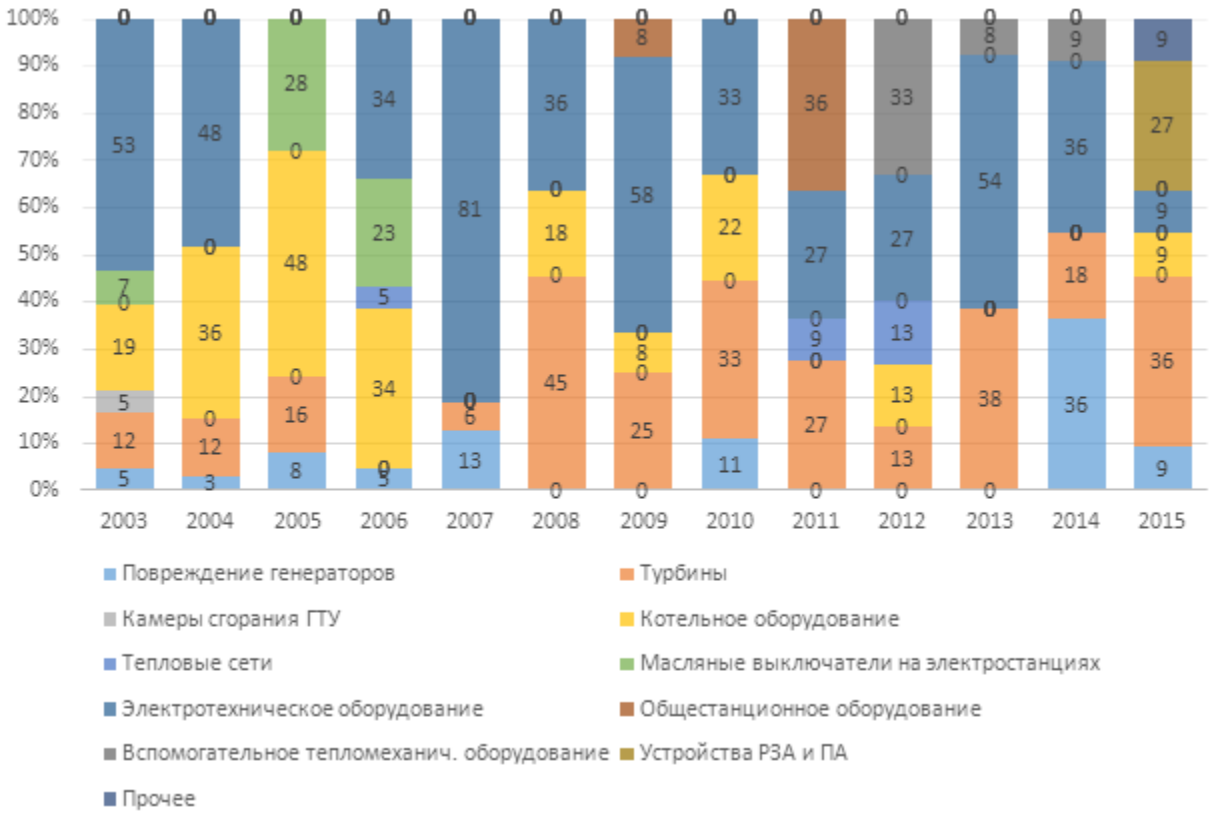



Рисунок 1 - Доля числа аварий из-за отказа оборудования электрических станций за период 2003-2015 гг.

Из анализа аварийных ситуаций выявлено, что наиболее часто в системе электроснабжения отказы происходят из-за несоблюдения сроков и невыполнения в требуемых объёмах технического обслуживания оборудования. Далее идут отказы из-за воздействия посторонних лиц и организаций (расстрел изоляторов, сбитые опоры, повреждение сетей электропередачи во время ремонтных работ). Третьим фактором являются

инциденты из-за воздействия стихийных явлений, в основном это отказы без повреждений оборудования.

В данной работе поставлена цель исследовать повреждения и сравнить механизмы разрушения элементов транспортных и энергетических систем, эксплуатирующихся в условиях низких температур, выявить возможность моделирования процесса накопления повреждений и оценки ресурса таких систем, выработать рекомендации по снижению вероятности аварий и продлению работоспособности сложных технических систем в регионах Арктики и Субарктики.

**Используемые методики, материалы и оборудование**

Анализ разрушения трубы поддува котельной, эксплуатирующейся в арктическом районе Республики Саха (Якутия), проведен методами оптической и растровой электронной микроскопии, с применением портативного растрового микроскопа Hitachi TM-3030 (Япония), в режиме низкого вакуума с напряжением 15 kB, а также для элементного анализа области вблизи дефекта использован встроенный энергодисперсионный микроанализатор Bruker XFlash MIN SVE. Химический состав металла трубы определен с помощью спектрометра Foundry-master UVR (табл. 1).

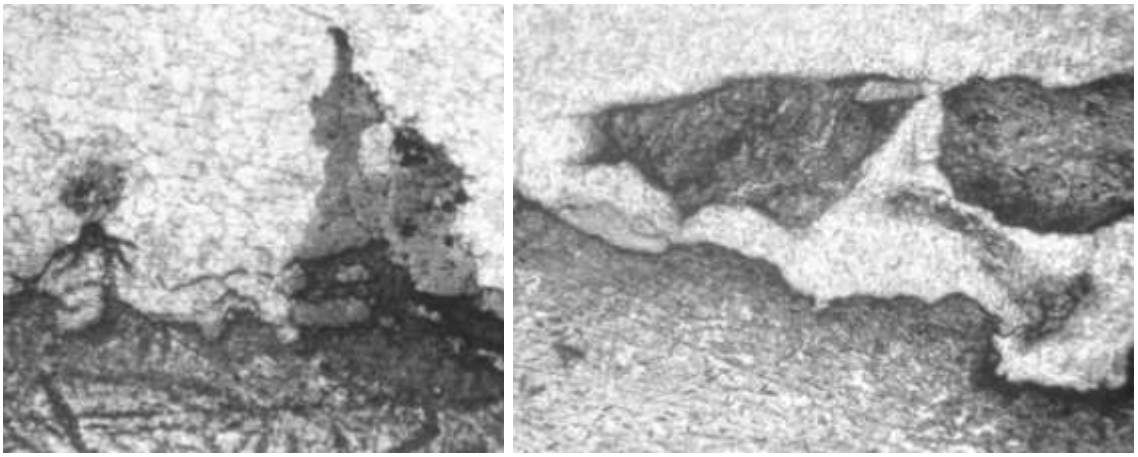
Таблица 1. Химический состав стали трубы поддува

| № | Содержание химических элементов, % | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | Si | Mn | Cr | Ni | P | S | Cu | Fe |
| № 1 | 0.09 | 0.25 | 0.40 | 0.02 | 0.02 | - | - | 0.03 | ост |
| № 2 | 0.08 | 0.25 | 0.40 | 0.02 | 0.02 | - | - | 0.03 | ост |

Сравнение данных химического анализа материала двух образцов данной трубы с составом по ГОСТ 380-2005 показало, что марка исследованных образцов соответствует марки стали Ст1сп.

Микроструктура поперечного и продольного среза образцов из трубы поддува котельной исследована с помощью оптического микроскопа Neofot-32 (см. рис.2). Подтверждается гипотеза о точечной коррозии (pitting

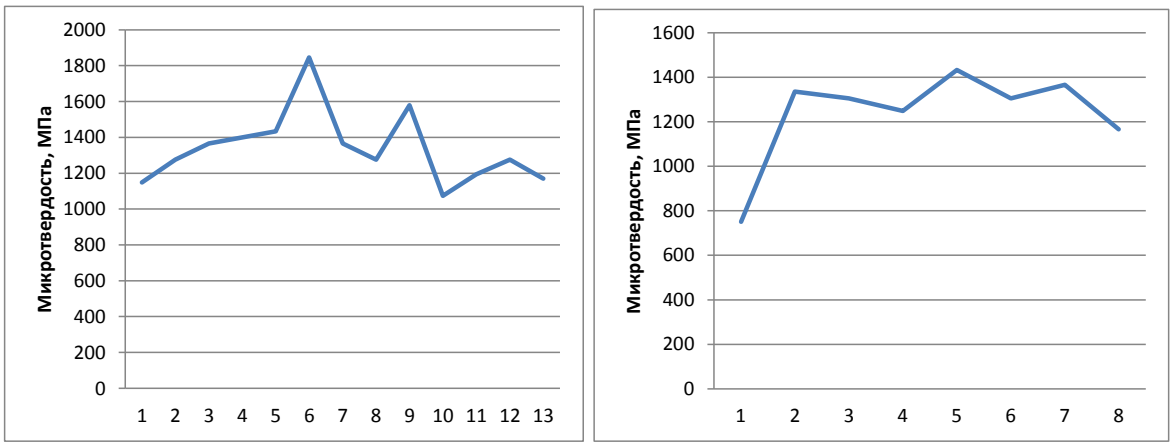
corrosion), имеющей место при постоянном или периодическом контакте поверхности металла с водой или агрессивными углеводородами [6-8].



а б

Рисунок 2 - Микроструктура корродированной зоны а) продольного и б) поперечного сечения участка трубы поддува

На стандартном твердомере ПМТ-3 путём вдавливания алмазной пирамидки на стандартных образцах измерена микротвердость в продольном и поперечном направлении участка трубы поддува котельной. На подвергшихся коррозии участках внутри трубы твердость опускалась до 800 МПа и ниже (см. рис.2). Это указывает на коррозионную природу повреждений.




а б

Рисунок 3 - Распределение микротвердости участка трубы в а) продольном и б) поперечном направлении (изнутри наружу)

Проведен микроструктурный анализ изломов образцов из стали локомотивного колеса, испытанных на ударный изгиб. Большая часть исследованных поверхностей образцов - от концентратора до среза - представляет собой хрупкий излом (рис.4).

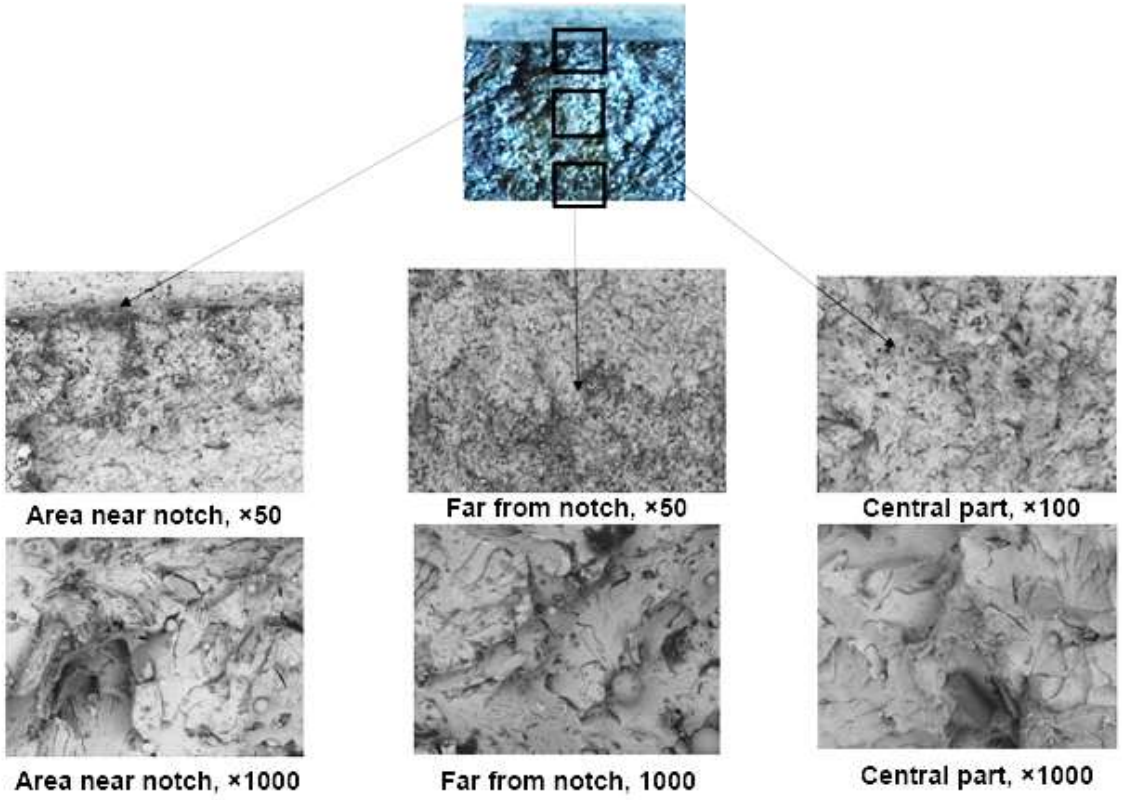



Рисунок 4 - Изломы ударных образцов из материала бандажа колеса, испытанных при – 60 °С

Практически на всех образцах вблизи зоны надреза наблюдается радиальный очаг разрушения, характерный для низких температур. У большинства образцов наблюдается скольное, транскристаллитное разрушение, многочисленные ступени и ручьистые узоры, расщепление на фасетках и множество вторичных микротрещин в теле зерна.

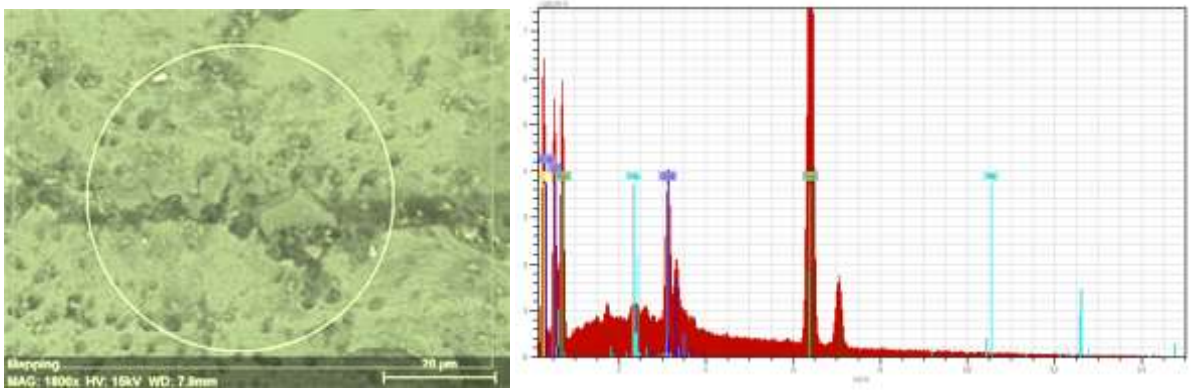
**Экспериментальные исследования**

Хотя выявлено преобладание хрупкого разрушения, в большинстве исследуемых образцов наблюдается смешанный излом, в котором наряду со сколами обнаруживается ямочная и мелкопористая структура в виде гребней

или стенок скола, а также межзеренное порообразование, характерное для стадии ускоренного развития усталостной трещины.

Микроструктурный анализ изломов образцов из материала локомотивного колеса показал, что сталь термоупрочнена, и в исходном состоянии достаточно пластична. Однако под действием переменных тепловых нагрузок и циклического механического нагружения в условиях низких климатических температур структура деградирует, в ней накапливаются повреждения, что проявляется пористой и трещиноватой структурой изломов. В большинстве случаев волосяные трещины образуются на границах раздела глобулярная частица/матрица, которые являются источниками внутренних полей напряжений, в стали, подвергнутой объемной закалке.

На рис.5 представлен результат количественного элементного анализа поврежденной зоны трубы поддува котельной на внутренней поверхности поперечного сечения трубы. Обнаружение значительного содержания кадмия и свинца свидетельствует о конденсации влаги из загрязненного воздуха внутри трубы. Согласно характеристикам котельной, температура воды на входе в котел должна составлять не менее 50 °C, а допустимая температура уходящих газов - 180-200 °C. Однако эти условия могут не соблюдаться, учитывая низкие наружные температуры.



а б

а) карта распределения и б) спектр характеристического рентгеновского излучения
Рисунок 5 - Элементный состав участка поперечного сечения трубы вблизи корродированной зоны:

Конденсация влаги на трубе происходит при достижении точки росы, которая определяется температурой и относительной влажностью воздуха. Для влажности 100% точка росы совпадает с фактической температурой воздуха, однако чем она ниже, тем при более низкой температуре будет происходить конденсация влаги. Для того, чтобы избежать коррозии поверхности, рекомендуют ограничивать температуру уходящих газов снизу, хотя это увеличивает потери теплоты и снижает эффективность котельного агрегата, поскольку в тепловом балансе котельного агрегата наибольшей является потеря теплоты с уходящими газами, составляющая 4–8%. При росте температуры уходящих газов на 12-16° потери повышаются на 1%. Однако увеличивается вероятность конденсации влаги на внутренней поверхности воздуховода.

**Модель оценки влияния низких температур и коррозии на разрушение**

Проведен анализ механизма накопления повреждений в элементах конструкций, подверженных совместному воздействию водородного охрупчивания, как одного из механизмов коррозии. Сложность протекающих процессов затрудняет прямой численный расчет, однако возможен анализ активационного воздействия водорода, которое оказывается сходным с воздействием низких температур при вязко-хрупком переходе.

Повышающая твердость стали термообработка бандажа локомотивного колеса приводит к существенному снижению ударной вязкости уже при температуре –30-40 °С, и резко снижает ресурс колёсных пар в условиях Севера и Арктики. Для сварных соединений проблема усугубляется – в металле сварного шва ударная вязкость оказывается ниже, чем в основном металле, а в зоне термического влияния – выше, что приводит к раннему образованию трещин и коррозионному растрескиванию под действием водорода.

На рис.6 представлена зависимость от температуры ударной вязкости углеродистой высокопрочной стали бандажа локомотивного колеса после эксплуатации [9]. Значение ударной вязкости в этом случае падает почти в три раза уже при температуре окружающей среды –40 °С.

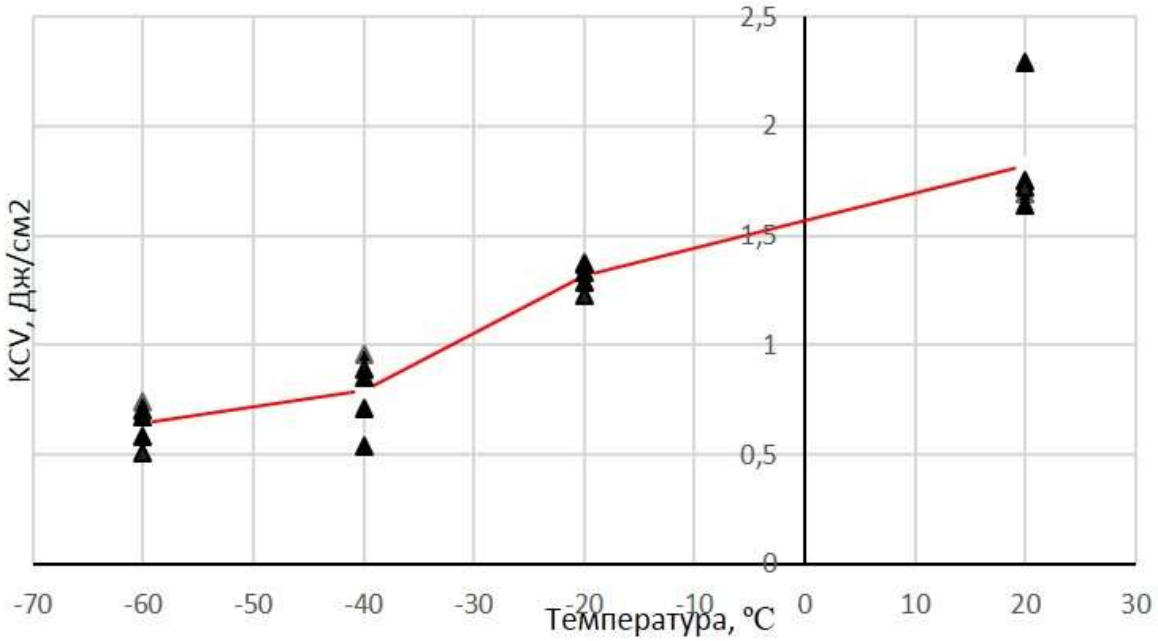



Рисунок 6 - Зависимость ударной вязкости стали локомотивного колеса от температуры испытаний [5]

Для учета охрупчивающего влияния водорода на материал предлагалось использовать скалярный параметр поврежденности Ψ со следующим кинетическим уравнением:

$$d\Psi/dt = f(C, T, \sigma)\psi(1 - \psi), \quad (1)$$

где f (C,T,Ψ) – функция, учитывающая влияние определяющих параметров (в данном случае концентрации водорода, температуры и гидростатического напряжения) на процесс накопления повреждений.

Известно точное решение этого уравнения (1) при постоянной величине $f(C,T,\sigma)$ (например, при стандартном испытании образца на ударную вязкость):

$$\psi = \frac{1}{1+\psi_0(e^{f(T,C,\sigma)\cdot t} - 1)}. \quad (2)$$

Форма функции $f(C,T,\sigma)$ может быть установлена на основе активационной зависимости (закона долговечности)**:**

$$\tau = \tau_0 \exp(U_0 - \gamma\sigma/kT) \quad (3)$$

где $\tau$ – долговечность при заданном напряжении растяжения σ; $\tau_{0□}$ – период тепловых колебаний, примерно равный $10^{-13}$ – $10^{-14}$ с для классических твердых тел и $10^{-13}$ с для твердых полимеров; $U_0$ – энергия активации самопроизвольного разрыва молекулярных связей или полимерных цепей при $\sigma$ = 0; $\gamma$ – структурно-чувствительный коэффициент Журкова; $k$ – постоянная Больцмана; $T$ – температура. Энергия активации $U_0$ в (3) будет зависеть от содержания растворенного в решетке водорода. Однако в этом случае предпочтительным будет численное решение уравнения (1), поскольку аналитическая форма точного решения приобретает достаточно сложный вид.

Водород формирует собственную подсистему в решетке металла с собственными частотами колебаний вне фононного спектра кристалла. Тогда фононно-дислокационная теория вязко-хрупкого перехода в ОЦК-металлах может быть расширена и на явление водородного охрупчивания. Энергия активации микропластического сдвига будет снижаться за счет взаимодействия с решеточным водородом, тогда с учетом (3), получим:

$$f(C,T,\sigma) = \exp(<U_0(C,T)> - \gamma\sigma/kT), \quad (4)$$

где $<U_0(C,T)>$ – усредненная энергия активации пластического сдвига, которая, вообще говоря, должна учитывать вклад ионизированного водорода, растворенного в кристаллической решетке, с одной стороны, а с другой, падение сопротивления сдвига с температурой, обусловленное механизмом вязко-хрупкого перехода.

Численный анализ модели (1)-(4) для стали локомотивного колеса с пределом прочности $\sigma_b$=1050 МПа и энергией активации при комнатной температуре в отсутствии растворенного водорода $U_0$=4.2 эВ приводит к следующим результатам (см. рис. 7):

- высокий темп накопления повреждений происходит при умеренных и высоких уровнях напряжений; понижение температуры вызывает ускоренный рост повреждений, так же как и снижение энергии активации пластического сдвига (при повышенном содержании ионов водорода в металле) (рис.7, а);

- понижение энергии активации пластического сдвига (за счет содержания ионов водорода в решетке металла) значительно ускоряет процесс накопления повреждений при низких температурах эксплуатации и небольших уровнях напряжений (рис.7, б).

В уравнениях (3), (4) использовано значение структурно-чувствительного параметра $\gamma=2\cdot10^4$ эВ·МПа и постоянной Больцмана $k=8.617\cdot10^{-5}$ эВ·К$^{-1}$. Зависимость (4) учитывает активационную природу разрушения, и в совокупности с (1) и (3) может быть использована в численных моделях связанной диффузии-упругопластичности и накопления повреждений для оценки надежности и ресурса элементов конструкций северного исполнения, а также их сварных соединений.

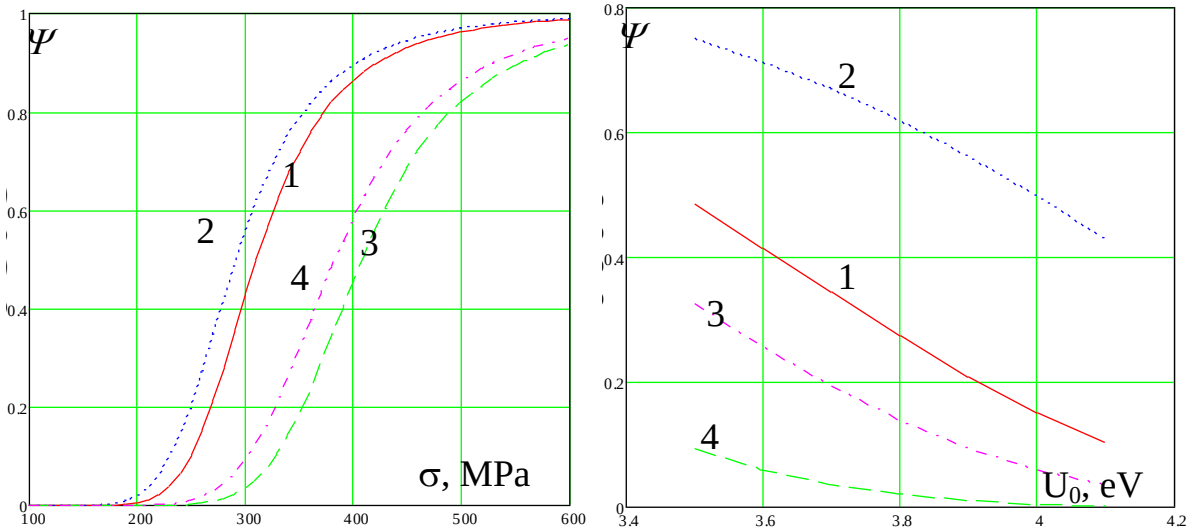



Рисунок 7 - Зависимость поврежденности Ψ: а) от уровня напряжений σ при различных температурах $T$ и энергиях активации $U_0$: 1 – $T$=223 К, $U_0$=4.2 эВ; 2 – $T$=223 К, $U_0$=3.9 эВ; 3 – $T$=293 К, $U_0$=4.2 эВ; 4 – $T$=293 К, $U_0$=3.9 эВ; б) от величины энергии активации $U_0$ при различных температурах и уровнях напряжений σ: 1 – $T$=223 К, σ=250 МПа; 2 – $T$=223 К, σ=300 МПа; 3 – $T$=293 К, σ=250 МПа; 4 – $T$=293 К, σ=300 МПа.

С помощью предложенных соотношений осуществлен количественный анализ явления хладноломкости, путём учёта воздействия низких температур эксплуатации и растворенного водорода на процесс накопления повреждений.

**Заключение**

Таким образом, низкая температура эксплуатации приводит к преобладанию в элементах конструкций хрупкого механизма разрушения. В теле зерна создаются внутренние напряжения, способствующие образованию субмикротрещин и их росту по хрупкому механизму. Коррозия под действием водорода способствует ускоренному разрушению.

Предложена модель оценки влияния низких температур и водорода на процесс накопления повреждений, учитывающая активационный характер хрупкого разрушения. Расчет показал сильную зависимость темпа накопления повреждений от уровня напряжений, содержания водорода и температуры. Особенно опасным представляется сочетание низких температур и высокого содержания водорода в металле, что характерно для сварных соединений конструкций, эксплуатируемых в условий Арктики и Субарктики. Даны рекомендации по использованию полученных соотношений в численных моделях, а также предложены пути повышения хладостойкости сталей и сплавов путём управления характеристиками дислокационной структуры. Так, на основе разработанного подхода возможен количественный расчет энергетического и фононного спектра, а также прогнозирование свойств микрокристаллических и наноструктурных материалов с высоким порогом хладноломкости. В частности, измельчение кристаллической структуры зерен интенсивной пластической деформацией уменьшает длину свободного пробега в решетке, тем самым снижая неупругое рассеяние фононов, ответственное за разрыв связей под действием внешнего растягивающего напряжения.

В качестве рекомендаций по повышению хладостойкости материалов, а также их сварных соединений представляется целесообразным повышение энергии активации пластического сдвига сталей и сплавов, или разрыва молекулярных связей полимеров и композитов. Одной из наиболее перспективных технологий для металлических материалов является интенсивная пластическая деформация с созданием равновесной дисперсной структуры с микронапряжениями сжатия (материалы с субмикро-кристаллической структурой), однако для существенного понижения температурного диапазона вязкохрупкого перехода, особенно для безопасной эксплуатации сварных соединений таких материалов, рекомендуется микролегирование редкоземельными элементами, что обеспечит существенное повышение энергии активации пластического сдвига и сопротивления дислокационно-фононной подсистемы действию растворенного водорода.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 18-48-140015) и Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук (проект III.28.1.1.) с использованием оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ ЯНЦ СО РАН.*

**Список литературы**

1. Valeriy Lepov, Albert Grigoriev, Valentina Achikasova, Kyunna Lepova, Some Aspects of Structural Modeling of Damage Accumulation and Fracture Processes in Metal Structures at Low Temperature // Modelling and Simulation in Engineering, 2016. V.2016. P.6. Doi: 10.1155/2016/7178028

2. Григорьев А.В., Лепов В.В. Оценка надежности металлоконструкций из стали 09Г2С, эксплуатируемых в условиях Севера и

Арктики // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 8. С. 53-58.

3. Бисонг М.С., Лепов В.В., Сивцев П.В., Голиков Н.И., Махарова С.Н. Моделирование повреждений сварных конструкций в экстремальных условиях эксплуатации // Наука и образование, 2017. №3. С.67-71.

4. Valeriy Lepov, Ekaterina Arkhanelskaja, Valentina Achikasova, Kinetics of brittle fracture in metals under the influence of hydrogen // Procedia Structural Integrity, 2019. V.20. P.24-29. Doi: 10.1016/j.prostr.2019.12.110.

5. Лепов В.В., Ачикасова В.С., Архангельская Е.А. Влияние водорода на кинетику хрупкого разрушения в металлах // Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета. 2019. № 3 (40). С. 29-37.

6. Singh P.M., Mahmood J. Stress assisted corrosion of waterwall tubes in recovery boiler tubes: failure analysis // J Fail Anal Prev, 2007. - 7. – P.361-370

7. Perdomo J.J., Spry T.D. An overheat boiler tube failure // J Fail Anal Prev, 2005.- 5.- P.25-28

8. Lee N.H., Kim S., Choe B.H., Yoon K.B., Kwon D.I. Failure analysis of a boiler tube in USC coal power plant // Eng Fail Anal, 2009.- 16.- P.2031-2035

9. Григорьев А.В., Лепов В.В. Оценка ресурса железнодорожной техники, эксплуатируемой в экстремальных условиях Севера // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т.81. № 12. С. 42-48.

УДК 539.3:539.42:519.62

# Анализ особенностей деформирования и начального разрушения композитных ледяных балок

Бузник В.М.[1], д.х.н.; Голушко С.К.[2,3], д.ф.-м.н.; Шапеев В.П.[2,4], д.ф.-м.н.; Амелина Е.В.[2], к.ф.-м.н.; Беляев В.А.[2,4]; Болтаев А.И.[5]; Брындин Л.С.[2]; Горынин А.Г.[2]

bouznik@ngs.ru, s.k.golushko@gmail.com, shapeev.vasily@mail.ru, amelina.evgenia@gmail.com, belyaevasily@mail.ru, boltaev_artem@mail.ru, bryndin-1996@mail.ru, arsgorynin@yandex.ru

[1]*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»), г. Москва*

[2]*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», г. Новосибирск*

[3]*Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр информационных и вычислительных технологий», г. Новосибирск*

[4]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск*

[5]*Общество с ограниченной ответственностью «Исследовательский Комплекс Центра Технологического Обеспечения», г. Новосибирск*

***Аннотация:***

*Работа посвящена математическому и численному моделированию изгиба композитных ледяных балок, лежащих на упругом основании, с учетом нелинейной связи между напряжениями и деформациями, разносопротивляемости и начального разрушения. Рассмотрены различные условия закрепления балок при действии как распределенных, так и сосредоточенных нагрузок. Проведено сравнение полученных результатов с известными аналитическими решениями, натурными экспериментами и трехмерным моделированием.*

***Ключевые слова:***

*ледяные композиционные материалы, математическое и численное моделирование, физическая нелинейность, разносопротивляемость, начальное разрушение*

**Введение**

Арктика является регионом с крупнейшими запасами биологических, минеральных и энергетических ресурсов, однако их использование существенно затруднено из-за географическое положения и суровых климатических условий. Одним из возможных решений промышленного освоения Арктики является использование льда в качестве строительного материала, однако лед является «капризным» и недостаточно изученным материалом. В [13-22] отмечается, что на свойства льда (модуль Юнга, предел прочности и др.) влияют многие факторы: температура, скорость нагружения, наличие примесей, кристаллографические характеристики льда и т.д. Как следствие, литературные данные относительно его механических характеристик сильно разнятся. Внедрение арматуры в ледяные образцы способно повысить несущую способность ледяных композиционных материалов (ЛКМ), однако с математической точки зрения такая задача является значительно более сложной по сравнению с моделированием поведения неармированного льда. При численном решении задач расчета напряженно-деформированного состояния (НДС) конструкций из композиционных материалов все чаще делаются попытки трехмерного конечно-элементного моделирования с использованием пакетов прикладных программ. Затраты машинного времени, требующиеся для проведения комплексных расчетов, делают их при этом не всегда экономически целесообразными. Известные пакеты прикладных программ (ANSYS, COMSOL, ABAQUS и т.д.) оказываются не столь эффективными при расчете многослойных армированных конструкций, поскольку такие задачи требуют еще более ресурсоемких вычислений. Другой подход заключается в разработке математических моделей пониженной размерности, но с учетом особенностей деформирования композиционных материалов и элементов конструкций из них, чему и посвящена настоящая статья, являющаяся продолжением работ [22,1]. Научная новизна исследования заключается в

учете армирования, трещинообразования и моделирования изгиба ледяной армированной балки, лежащей на упругом основании.

**Математическое моделирование**

Будем считать, что справедлива гипотеза Винклера, т.е. что реакция упругого основания на балку пропорциональна прогибу $w$ с некоторым «коэффициентом постели» $k$. В случае, когда в качестве упругого основания выступает вода, коэффициент $k$ равен ее объемному весу: $k = \rho_в g = 9.81 \cdot 10^3 Н / м^2$. При исследовании квазистатического процесса нагружения балки прямоугольного сечения $b \times 2h$ с пролетом $l$ между опорами, где $b$ — ширина, $2h$ — толщина образца, возникает необходимость многократного нахождения решений уравнений равновесия для определения перерезывающей силы $Q(x)$, изгибающего момента $M(x)$ и продольного усилия $N(x)$ при фиксированной нагрузке $P$ с учетом предыстории нагружения и трещинообразования в балке. Для определения деформации срединной поверхности $e(x)$ и ее кривизны $\kappa(x)$ необходимо решить нелинейную систему алгебраических уравнений, предварительно линеаризованную по Ньютону с учетом нелинейной связи между напряжениями и деформациями $\sigma = \sigma(\varepsilon)$. В итоге приходим к решению следующей системы уравнений

$$N(e_{0,}, \kappa_0) + \frac{\partial N(e_{0,}, \kappa_0)}{\partial e}(e - e_0) + \frac{\partial N(e_{0,}, \kappa_0)}{\partial \kappa}(\kappa - \kappa_0) = N(x), \qquad (1)$$

$$M(e_{0,}, \kappa_0) + \frac{\partial M(e_{0,}, \kappa_0)}{\partial e}(e - e_0) + \frac{\partial M(e_{0,}, \kappa_0)}{\partial \kappa}(\kappa - \kappa_0) = M(w, \kappa), \qquad (2)$$

$$\frac{d^2 w}{dx^2} = -\kappa, \qquad (3)$$

где $e_{0,}, \kappa_0$ — начальные приближения. Систему (1)-(3) необходимо в каждом конкретном случае дополнить соответствующими краевыми условиями.

В случае линейной связи между напряжениями и деформациями дифференциальное уравнение изгиба упругой балки постоянного сечения, лежащей на упругом основании под действием распределенной нагрузки $q$ имеет вид

$$EJ_z \frac{d^4 w}{dx^4} + kw = q, \qquad (4)$$

где $E$ — модуль Юнга, $J_z$ — момент инерции площади поперечного сечения балки; для прямоугольного сечения $J_z = bh^3/12$. Решение этого уравнения можно получить в аналитическом виде [24].

Предложенный подход решения задачи изгиба упругой балки без учета разносопротивляемости, армирования и трещинообразования, связанный с решением уравнения (3) с соответствующими краевыми условиями эквивалентен решению краевой задачи для уравнения (4), что может быть использовано для верификации результатов численного моделирования.

Рассмотрим ряд задач изгиба ледяных армированных балок с шарнирно-подвижной и шарнирно-неподвижной опорами, а также ледяных армированных консольных балок, находящихся под действием как распределенных, так и сосредоточенных нагрузок. Будем использовать разработанный авторами hp-вариант метода коллокации и наименьших квадратов (КНК) [1,7-9].

В качестве примера рассмотрим изгиб ледяной консольной балки, лежащей на воде, под действием распределенной нагрузки. Условие равенства сил, действующих на балку, определяется равенством

$$R = \int_0^l (q(s) - kw(s))ds.$$

Уравнение равенства моментов имеет вид

$$\hat{M} + \int_0^l (q(s) - kw(s))sds = 0.$$

Перерезывающая сила будет определяться соотношением

$$Q(x) = R - \int_0^x (q(s) - kw(s))ds = \int_x^l (q(s) - kw(s))ds.$$

Изгибающий момент будет равен

$$M(x) = \hat{M} + Rx - \int_0^x (q(s) - kw(s))(x - s)ds = \int_x^l (q(s) - kw(s))(x - s)ds.$$

В этом случае из уравнений (1)-(2) можно выразить величину изменения кривизны срединной поверхности $\kappa$ в аналитическом виде и подставив ее в уравнение (3), получить следующую краевую задачу для определения прогиба $w$

$$\frac{d^2w}{dx^2} = -\frac{1}{EJ_z}\left[\int_x^l (q(s) - kw(s))(x - s)ds\right],$$

$$w(0) = \frac{dw}{dx}(0) = 0.$$

Для ее решения в методе КНК для вычисления правой части уравнения следует брать значения прогиба с предыдущей итерации, а интегралы вычислять по квадратурным формулам Гаусса.

При наличии армирования, $M(x)$ и $N(x)$ в $i$-м поперечном сечении балки с учетом разносопротивляемости растяжению-сжатию определяются формулами

$$N(x) = b\int_{-h}^{z_n(x)} f_b^- dz + b\int_{z_n(x)}^{z_1} f_b^+ dz + \int_{z_1}^{z_2} (b_b f_b^+ + \mu b_r f_r^+)dz + b\int_{z_2}^{z_{ci}} f_b^+ dz,$$

$$M(x) = b\int_{-h}^{z_n(x)} f_b^- z dz + b\int_{z_n(x)}^{z_1} f_b^+ z dz + \int_{z_1}^{z_2} (b_b f_b^+ + \mu b_r f_r^+)z dz + b\int_{z_2}^{z_{ci}} f_b^+ z dz,$$

где верхний индекс « + » относится к области с положительными деформациями, а «–» — с отрицательными; нижний индекс $b$ относится к связующему, а $r$ к арматуре; $f$ обозначает аппроксимирующую функцию $\sigma - \varepsilon$ диаграммы; $z_1$ и $z_2$ — координаты по оси $z$ слоя с арматурой; $z_{сш}$ — координаты по оси $z$ границы трещины, распространяющейся из зоны растяжения; $\mu$ — коэффициент влияния армирующего слоя; $b_r = \frac{S_r}{S}$, $S$ —

площадь сечения слоя, содержащего арматуру, $S_r$ — площадь сечения арматуры в этом слое, $b_b = b - b_r$. Величины $\kappa(x)$ и $e(x)$ пересчитывались с учетом неразрушенной части сечения.

Образование и распространение трещин в материале в этом случае при увеличении нагрузки учитывались следующим образом.

1) Деформация $e(x)$ и изменение кривизны $\kappa(x)$ срединной поверхности находились с учетом неразрушенной части сечения, определенной на предыдущем шаге по нагрузке, для каждого рассматриваемого сечения.

2) Часть поперечного сечения, для которой $\varepsilon(x,z) = e(x) + z\kappa(x)$ стали превышать критические значения деформаций, считалась разрушенной. Вычислялось положение (координата $z_{сш}$) границы по оси $z$, до которой распространилась трещина.

3) Большое изменение части сечения, которая участвует в процессе сопротивления изгибу, может сильно исказить характеристики НДС балки и значения ее кривизны $\kappa(x)$, поэтому шаги 1-2 повторялись до тех пор, пока площадь вновь разрушенной части сечения не становилась меньше 1% площади всего сечения балки.

**Численное моделирование**

В данной работе реализован комплексный подход проведения численных расчетов, включающий в себя верификацию метода на решении различных задач с известными аналитическими решениями и сравнение полученных результатов с экспериментальными данными и трехмерным моделированием. Для ускорения итерационного процесса использовано комбинированное применение метода КНК с ускорением по Крылову [10].

**Сравнение с аналитическим решением**

В качестве примера приведем результаты численного решения задач изгиба ледяных консольных балок, лежащих на воде, под действием

распределенной и сосредоточенной нагрузок. В расчетах использовались следующие параметры: $l = 1$ м, $b = 0.1$ м, $2h = 0.1$ м, модуль упругости льда $E = 700$ МПа. При этом в первом случае $q(x) = 10000 \sin \frac{\pi x}{l}$ Н/м$^2$, а во втором $P = 2000$ Н. Интегралы вычислялись по квадратурным формулам Гаусса с 10 узлами. В табл. 1 и 2 приведены результаты численных экспериментов, полученных с помощью hp-варианта метода КНК, где $K$ обозначает степень полиномов в представлении приближенного решения, $N$ — размер сетки, $\|E_r\|_\infty$ — относительная погрешность в бесконечной норме, $R$ — порядок сходимости погрешности приближенного решения.

Таблица 1. Результаты численных экспериментов для случая 1 (изгиб консоли распределенной нагрузкой).

| $K = 2$ | | | $K = 4$ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $N$ | $\|E_r\|_\infty$ | $R$ | $N$ | $\|E_r\|_\infty$ | $R$ |
| 10 | $3.25e-3$ | — | 10 | $3.17e-7$ | — |
| 20 | $8.21e-4$ | 2.00 | 20 | $1.97e-8$ | 4.00 |
| 40 | $2.06e-3$ | 1.99 | 40 | $1.23e-9$ | 4.00 |
| 80 | $5.09e-5$ | 2.01 | 80 | $6.08e-11$ | 4.33 |
| $K = 6$ | | | $K = 8$ | | |
| 5 | $9.78e-9$ | — | 5 | $9.65e-12$ | — |
| 10 | $1.53e-10$ | 5.99 | 10 | $7.92e-14$ | 6.92 |
| 20 | $3.37e-12$ | 5.50 | 20 | $1.42e-12$ | — |
| 40 | $3.41e-12$ | — | 40 | — | — |

Таблица 2. Результаты численных экспериментов для случая 2 (изгиб консоли сосредоточенной нагрузкой).

| $K = 2$ | | | $K = 4$ | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $N$ | $\|E_r\|_\infty$ | $R$ | $N$ | $\|E_r\|_\infty$ | $R$ |
| 10 | $2.04e-3$ | — | 10 | $2.25e-8$ | — |
| 20 | $5.20e-4$ | 1.97 | 20 | $1.40e-9$ | 4.00 |
| 40 | $1.31e-4$ | 1.98 | 40 | $8.28e-11$ | 4.07 |
| 80 | $3.31e-5$ | 1.98 | 80 | $1.96e-11$ | 2.07 |
| $K = 6$ | | | $K = 8$ | | |
| 4 | $1.05e-9$ | — | 4 | $8.67e-14$ | — |
| 8 | $1.63e-11$ | 6.00 | 8 | $1.70e-14$ | 2.35 |
| 16 | $2.10e-13$ | 6.27 | 16 | — | — |
| 32 | $9.34e-13$ | — | 32 | — | — |

Из табл. 1 и 2 следует, что полученные решения сходятся с повышенной точностью, а порядок сходимости $R$ в hp-методе КНК равен $O(\tilde{h}^{K-p+2})$ для четных $K$, где $p$ — порядок уравнения, $\tilde{h}$ — шаг сетки. Полученные результаты хорошо коррелируют с результатами работ [29,30], посвященных решению уравнений с частными производными методом КНК.

**Сравнение с натурными экспериментами.**

В ФГУП «ВИАМ» были изготовлены ледяные образцы из дистиллированной воды, армированные нитями «Русар-С». Для определения механических свойств «чистого» льда и влияния армирования на увеличение несущей способности ледяных композиционных материалов (ЛКМ) были проведены механические испытания на трехточечный изгиб ледяных балок и ЛКМ [17,18] и испытания на растяжение арамидных нитей «Русар-С» (см. рис. 1). С целью устранения наиболее важных артефактов измерений результаты механических испытаний были подвергнуты обработке в соответствии с методикой, описанной в работе [1]. Далее с помощью метода наименьших квадратов была получена усредненная кривая напряжение-деформация арматуры со следующим законом деформирования $f_r^+ = 1.05\cdot 10^5 \varepsilon - 7.62\cdot 10^5 \varepsilon^2 + 5.95\cdot 10^5 \varepsilon^3$. Закон деформирования «чистого» льда определялся с помощью решения обратной задачи [22].

На рис. 2 приведен пример результатов сравнения численного моделирования начального разрушения с экспериментальными данными. В расчетах были использованы следующие параметры и законы деформирования льда: $l = 125$ мм, $2h = 20.6$ мм, $b = 50.3$ мм, $z_1 = 4.95$ мм, $z_2 = 5.05$ мм, $f_b^+ = 2.0\cdot 10^2 \varepsilon - 2.0\cdot 10^4 \varepsilon^2 + 2.3\cdot 10^7 \varepsilon^3$. Армирующие нити «Русар-С» были уложены в два слоя по 25 нитей вдоль ледяной балки. Второй слой армирования располагался на расстоянии 15 мм от нижнего края балки.

В табл. 3 приведены основные характеристики и результаты численного моделирования для различных образцов, где $L$ — длина образцов, $\|E_1\|_2$ — погрешность до появления первой трещины, $\|E_2\|_2$ — погрешность после появления первой трещины, $\|E_r\|_2$ погрешность на всем участке в норме $L_2$.

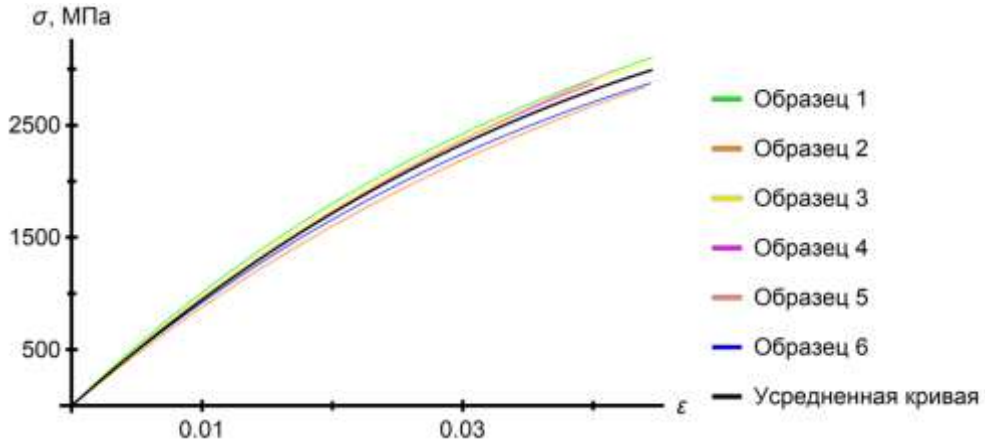



Рисунок 1 - $\sigma - \varepsilon$ диаграммы растяжения нитей «Русар-С» и усредненная кривая

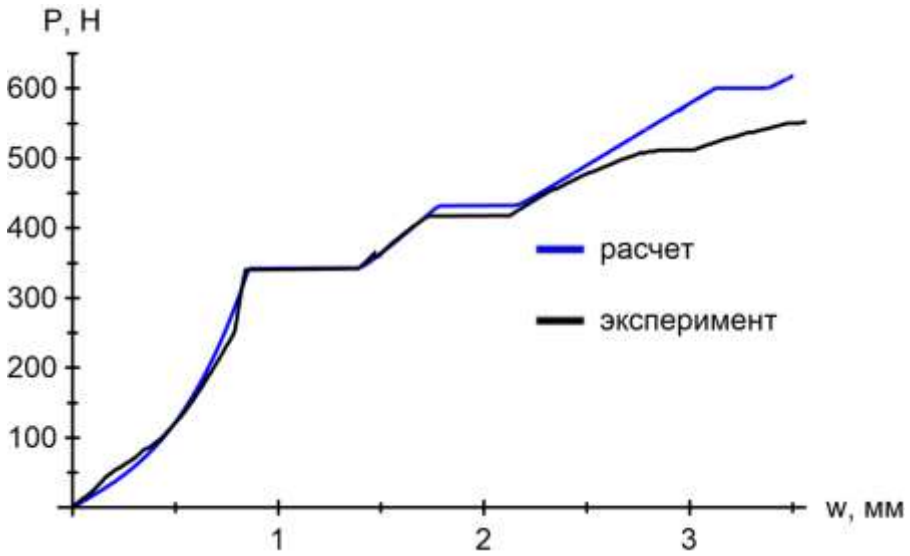



Рисунок 2 - Сравнение результатов численного моделирования с экспериментом

Таблица 3. Результаты численного моделирования для разных образцов

| Маркировка образца ($2h \times b \times L$ ($мм^3$)) | $a_1$ (МПа) | $a_2$ (МПа) | $a_3$ (МПа) | $\mu$ | $\|E_r\|_2$ | $\|E_1\|_2$ | $\|E_2\|_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| «Русар 1» ($22 \times 50.3 \times 145$) | $5.0e+1$ | 0 | $1.5e+6$ | 0.33 | 0.196 | $4.2e-2$ | 0.198 |
| «Русар 2» ($20.9 \times 50.3 \times 145$) | $1.2e+3$ | 0 | $8.2e+6$ | 0.34 | 0.16 | $3.5e-2$ | 0.167 |
| «Русар 3» ($20.6 \times 50.3 \times 145$) | $2.0e+2$ | $-2.0e+4$ | $2.3e+7$ | 0.37 | 0.246 | $5.6e-2$ | 0.25 |
| Среднее | $1.23e+2$ | $-6.6e+3$ | $1.1e+7$ | 0.34 | 0.198 | $4.4e-2$ | 0.21 |
| Стандартное отклонение | $7.5e+1$ | $1.2e+4$ | $1.1e+7$ | | | | |
| Коэффициент вариации | $6.1e+1$ | $-1.7e+0$ | $1.0e+0$ | | | | |

Результаты расчетов показывают удовлетворительное согласование с натурными экспериментами, как это видно из рис. 2 и табл. 3. Кроме того, из сопоставления результатов механических испытаний на трехточечный изгиб было установлено, что деформирование армированных и неармированных ледяных образцов, соответствующее начальному этапу разрушения (т.е. до появления первой трещины), практически не отличается. Таким образом, можно предположить, что арамидные нити «Русар-С» изначально не были в преднапряженном состоянии и лишь при дальнейшем росте нагрузки их наличие стало обеспечивать повышение несущей способности материала.

В процессе проведения численных экспериментов было установлено, что значения $\mu$ имели слабый разброс и варьировались в пределах от 0.33 до 0.37 для различных ЛКМ. При введении коэффициента $\mu$ были выдвинуты следующие гипотезы:

1) Слабое предварительное натяжение армирующих нитей привело к тому, что они поздно включились в работу.

2) Возможно возникновение проскальзывания нитей на границе со льдом, что привело к уменьшению напряжений в нитях.

**Сравнение с трехмерным моделированием.** Проведем трехмерное моделирование изгиба ЛКМ и сравним результаты с результатами, полученными в рамках разработанной математической модели.

В табл. 4 приведены результаты численного моделирования четырехточечного изгиба балки с шарнирно-подвижной и шарнирно-неподвижной опорами, где 1D — результаты, полученные в рамках разработанной математической модели, а 3D — результаты, полученные при трехмерном моделировании с использованием конечно-элементного пакета COMSOL Multiphysics® 4.3, модуль Structural Mechanics. Для ледяной матрицы использовались пространственные тетраэдрические элементы, а для арматуры — балочные элементы. Сцепление между элементами матрицы и арматуры полагалось абсолютно жестким. Лед и арматура были заданы как линейно-упругие материалы. Расчеты проводились вплоть до начала разрушения, использовалась равномерная сетка, включающая в себя 4445 элементов.

Рассматривалась ледяная армированная балка размером $1000\times100\times100$ мм. В расчетах использовались значения модулей упругости $E=700$ МПа для льда и $E=200$ ГПа для арматуры. Расстояние от нижнего и верхнего торцов балки до центра слоя с арматурой составляло $10$ мм. В каждом слое арматура состояла из трех равномерно распределенных элементов. Нагрузка прикладывалась на расстоянии $300$ мм от краев балки вплоть до $10$ кН.

Таблица 4. Результаты численных экспериментов для армированных ледяных образцов

| Кол-во слоев арматуры (снизу/сверху/диаметр) | $w$ (1D) в центре | $w$ (3D) в центре | Относительная погрешность |
|---|---|---|---|
| 0/0/0 мм | 33.94 | 34.48 | $1.56e-2$ |
| 1/0/1мм | 30.28 | 30.87 | $1.91e-2$ |
| 1/0/6мм | 14.34 | 15.22 | $5.78e-2$ |
| 1/0/15мм | 10.81 | 11.88 | $9.00e-2$ |
| 0/1/1мм | 30.28 | 30.87 | $1.91e-2$ |
| 0/1/6 мм | 14.34 | 15.22 | $5.78e-2$ |
| 0/1/15мм | 10.80 | 11.88 | $9.00e-2$ |
| 1/1/1мм | 26.98 | 27.59 | $2.21e-2$ |
| 1/1/6 мм | 3.29 | 4.25 | $2.25e-1$ |
| 1/1/15мм | 0.57 | 1.57 | $6.36e-1$ |

Из результатов табл. 4 следует, что с увеличением количества армирующих слоев результаты, полученные в рамках подходов 1D и 3D, начинают отличаться, что обусловлено увеличением роли сдвиговых деформаций. Тем не менее, во многих случаях результаты моделирования отличаются не более чем на 10 %.

**Заключение**

Разработана математическая модель нелинейного деформирования разносопротивляющихся ледяных композитных балок с учетом трещинообразования. В модель введен параметр, учитывающий степень включения арматуры в процесс сопротивления изгибу. Найдены его оптимальные значения для удовлетворительного согласования с экспериментальными данными, полученными в ФГУП «ВИАМ». Показано, что в случае льда, армированного нитями «Русар-С»**,** начальный этап деформирования практически полностью определяется свойством связующего. Для численной реализации математической модели разработан hp-вариант метода КНК, верифицированный на решении ряда задач с известными аналитическими решениями. Проведено численное моделирование изгиба ЛКМ и сравнение полученных результатов с результатами трехмерного конечно-элементного моделирования.

*Работа поддержана Российским научным фондом (проект № 18-13-00392).*

**Список литературы**

13. Hawkes I., Mellor M. Deformation and Fracture of Ice Under Uniaxial Stress // Journal of Glaciology. 1972. Vol. 11, Issue 61. P. 103–131.

14. Petrovic J.J. Review Mechanical properties of ice and snow // Journal of Materials Science. 2003. Vol. 38, Issue 1. P. 1–6.

15. Якименко О.В., Сиротюк В.В. Армирование ледовых переправ // Криосфера Земли. 2014. Т. 18, № 1. С. 88–91.

16. Васильев Н.К., Карулина М.М., Марченко А.В., Сахаров А.Н., Чистяков П.В. Испытания консолей армированного морского льда // Известия ВНИИГ им. Б.Е. Веденеева. 2015. Т. 277, № 1. С. 46–55.

17. Бузник В.М., Ландик Д.Н., Ерасов В.С., Нужный Г.А., Черепанин Р.Н., Новиков М.М., Гончарова Г.Ю., Разомасов Н.Д., Разомасова Т.С., Устюгова Т.Г. Физико-математические свойства композиционных материалов на основе ледяной матрицы // Материаловедение. 2017. Т. 239, № 2. С. 33–40.

18. Черепанин Р.Н., Нужный Г.А., Разомасов Н.А., Гончарова Г.Ю., Бузник В.М. Физико-математические свойства ледяных композиционных материалов, армированных волокнами Русар-С // Материаловедение. 2017. Т. 244, № 7. С. 38–44.

19. Kozin V.M., Zemlyak V.L., Vasilyev A.S., Ipatov K.I. Experimental and numerical research of the stressed-deformed state of ice beams reinforced by surface reinforcement // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2018. Vol. 193. P. 012031-1–012031-8.

20. Ren D., Park J., Hwang S., Jeong S., Kim H. Failure simulation of ice beam using a fully Lagrangian particle method // International Journal of Naval Architecture and Ocean Engineering. 2019. Vol. 11, Issue 2. P. 639–647.

21. Karulina A., Marchenko A., Karulin E, Sodhi D, Sakharov A., Chistyakov P. Full-scale flexural strength of sea ice and freshwater ice in Spitsbergen Fjords and North-West Barents Sea // Applied Ocean Research. 2019. Vol. 90. P. 1–15.

22. Buznik V.M., Golushko S.K., Amelina E.V., Belyaev V.A., Bryndin L.S., Gorynin A.G., Shapeev V.P. Determining the law of ice deformation // Journal of Physics: Conference Series. 2019. Vol. 1239. P. 012010-1–012010-6.

23. Амелина Е.В., Голушко С.К. Ерасов В.С., Идимешев С.В., Немировский Ю.В., Семисалов Б.В., Юрченко А.В., Яковлев Н.О. О нелинейном деформировании углепластиков: эксперимент, модель, расчёт // Вычислительные технологии. 2015. Т. 20, №5. С. 27–52.

24. Крылов А.Н. О расчете балок, лежащих на упругом основании. Л.: Издательство АН СССР, 1931. 154 с.

25. Shapeev V.P., Belyaev V.A., Golushko S.K., Idimeshev S.V. New Possibilities and Applications of the Least Squares Collocation Method // EPJ Web of Conferences. 2018. Vol.173. P. 01012-1–01012-8.

26. Голушко С.К., Идимешев С.В., Шапеев В.П. Метод коллокаций и наименьших невязок в приложении к задачам механики изотропных пластин // Вычислительные технологии. 2013. Т.18, № 6. С. 31-43.

27. Голушко С.К., Идимешев С.В., Шапеев В.П. Разработка и применение метода коллокаций и наименьших невязок к решению задач механики анизотропных слоистых пластин // Вычислительные технологии. 2014. Т.19, № 5. С. 24-36.

28. Saad Y. Numerical Methods for Large Eigenvalue Problems // Manchester: Manchester University Press. 1992. P. 346.

29. Исаев В.И., Шапеев В.П. Варианты метода коллокаций и наименьших квадратов повышенной точности для численного решения уравнений Навье-Стокса // Журнал вычислительной математики и математической физики. 2010. Т.50, № 10. С. 1758-1770.

30. Беляев В.А. Решение уравнения Пуассона с особенностями методом коллокации и наименьших квадратов // Сибирский журнал вычислительной математики. 2020. Т.23. № 3. С. 249-263.

УДК 658.286:551.578.46(571.56)

# Реализация ключевых преимуществ Дальневосточного региона на примере Испытательного полигона СВФУ в ТОР «Якутия»

Филиппов Д.В., к.э.н.; Ноев И.И., к.т.н.,

fil_dv@mail.ru, noev56@mail.ru

*Северо-Восточный федерального университет имени М.К. Аммосова*

***Аннотация:***

*Статья посвящена реализации инвестиционного проекта по созданию испытательного полигона Северо-Восточного федерального университета на территории опережающего социально-экономического развития «Якутия», отличающегося использованием естественных климатических и географических особенностей региона в научно-исследовательских, производственных и коммерческих целях. Проекты в области использования уникальных природно-климатических условий предполагают создание научно-испытательных полигонов, исследовательских центров, развитие и продвижение услуг центров коллективного пользования, имеющих испытательное оборудование и позволяющих проводить экспериментальную доработку и испытания опытно-промышленных образцов современной техники, оборудования материалов и технологий в естественных экстремальных условиях. Обозначена уникальность и важность полигона как универсального испытательного центра для тестирования и натурных испытаний различных материалов, машин и оборудования. Представленные в статье материалы являются результатом большой предварительной исследовательской работы, позволившей выявить конкурентные преимущества, рассчитать технико-экономические параметры и, как итог, принять решение о реализации проекта.*

***Ключевые слова:***

*испытательный полигон СВФУ, технические испытания, климат, холод, экстремально низкие температуры, ТОР «Якутия»*

**Введение**

С 2012 года на базе существующего автодрома Автодорожного факультета Северо-Восточного федерального университета имени М.К. Аммосова (далее – СВФУ) по Хатынг-Юряхскому шоссе проводятся сезонные испытания автомобильных шин. Учитывая современные климатические тренды и пожелания клиентов полигона, СВФУ приступил к реализации проекта по созданию нового испытательного центра в зоне вечной мерзлоты с арктическим климатом и длительным периодом низких температур. Создание испытательного полигона автомобильных шин на территории опережающего социально-экономического развития (далее – ТОР) «Якутия» [1, 2] предполагает возведение научно-производственной площадки для проведения технических испытаний и научно-исследовательской, инновационной, технической и методической деятельности, прежде всего, в области повышения надежности транспортных средств, оборудования, изделий и материалов в условиях арктической эксплуатации.

**Актуальность, научная значимость**

Северные городские агломерации всегда выступают опорными центрами достаточно обширной территории, а их ядра играют роль центрального места. Такие агломерации являются местами концентрации производственных и инфраструктурных мощностей региона, в них концентрируются объекты науки, образования, здравоохранения, культуры, финансовых учреждений и других организаций социальной сферы. Данные агломерации тесно связаны, пусть и немногочисленными транспортными магистралями, с другими городами и сельскими поселениями территории их сферы влияния с целью удовлетворения разнообразных потребностей населения [3]. Неслучайно, по мнению академика А.И. Татаркина, «крупнейшие города являются лидерами инвестиционных, инновационных,

социальных процессов, точками экономического роста, и от стратегии их развития во многом зависят темпы прироста экономики всей страны» [4].

***Постановка задачи***

Соответственно главной целью проекта является реализация ключевых преимуществ региона и его социально-экономическое развитие за счет использования природного и человеческого потенциала территории, уникальных климатических условий путем строительства и операционной деятельности испытательного полигона.

**Теоретическая часть**

В республике большинство городов и поселков характеризуются узкой промышленной специализацией. В советское время возникли небольшие городские агломерации, например: Мирнинская, образовавшаяся в районе добычи алмазов; Нерюнгринская, сложившаяся в районе добычи каменного угля и строительство железной дороги; Тиксинская, обслуживающие нужды порта.

Якутск исторически складывался, развивался и рос, прочно опираясь на окружающую его территорию. В советские годы взаимосвязанность развития Якутска и пригородной зоны чрезвычайно усилилась и усложнилась, приобрела иные масштабы. Это выразилось в формировании крупнейшей на северо-востоке страны Якутской городской агломерации, насчитывающей 4 городских поселений и 14 сельских населенных пунктов (в перспективе она будет насчитывать более 20-25 населенных пунктов, включая правобережную часть ее ареала после ввода в эксплуатацию моста).

По данным Территориального органа Федеральной службы государственной статистики по Республике Саха (Якутия), численность постоянного населения Республики Саха (Якутия) составила 964330 тысяч человек, в том числе проживающих в городских поселениях 632857 человек, в сельской местности 331473 человек [5]. На сегодняшний день на долю города Якутска приходится 311760 населения, в связи с чем наблюдается

самая высокая плотность населения – 89,05 чел. на 1 кв. км, при общем показателе плотности населения по республике – 0,31 чел. В динамике численности населения наблюдается устойчивая тенденция к его росту, так за период с 1990 по 2016 гг. оно увеличилось на 67%. Формирование населения происходит за счет естественного и миграционного приростов.

Климат города Якутска – резко-континентальный, выражающийся в больших колебаниях температуры воздуха как внутри года, так и в течение суток. Зимой рассматриваемая территория находится под преимущественным влиянием сибирского антициклона, обуславливающим повсюду устойчивую морозную погоду. Летом территория находится в основном в области низкого давления. Лето – короткое, жаркое.

Город Якутск находится в зоне распространения вечномерзлых грунтов. По строительно-климатическому районированию территория города относится к зоне IA и характеризуется как ограниченно благоприятная для строительства зданий и сооружений. Вечная мерзлота обычно залегает неглубоко от поверхности. Глубина поверхностного «деятельного» (т.е. оттаивающего летом) слоя неодинакова и зависит как от характера рельефа местности, так и от характера растительности и состава грунтов. Средняя годовая температура воздуха по м.ст. Якутск составляет минус 10,2°С. Наиболее холодным месяцем в году является январь со среднемесячной температурой воздуха минус 42,1°С. Средняя месячная температура июля, самого теплого месяца, составляет плюс 18,9°С. Средняя годовая, из абсолютных минимумов температура воздуха, составляет минус 25,9°С. Абсолютный минимум температуры воздуха равен минус 64,4°С, а абсолютный максимум – плюс 38,3°С. Снежный покров на территории Центральной Якутии держится в течение 7 месяцев. Первое появление снежного покрова отмечается в сентябре. Первый снег оттаивает на месте. Устойчивый снежный покров образуется в конце октября – начале ноября. Вследствие низких температур зимы и высоких летних годовые амплитуды в

Центральной Якутии достигают рекордных значений, как нигде в мире. Средние амплитуды воздуха в Якутске равны 62°С, а абсолютные 100°С и больше. Таким образом, климат г. Якутска является благоприятным условием для специфичных отраслей, требующих проведения различных работ в зимний период времени.

В настоящее время испытания зимних автомобильных шин в мире проводятся на полигонах, расположенных в Новой Зеландии, Финляндии, Швеции, Канаде, США (Аляске), Норвегии и т.д.

Таблица 1. Сравнительный анализ климата северных территорий за 2010-2016 годы

| Показатель | г. Якутск, РФ | Ванака, Новая Зеландия | Ивало, Финляндия | Швеция | Канада | Аляска, США | Норвегия |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Средняя годовая температура, °С | -10,2 | +10,3 | -0,9 | -2,2 | -4,6 | -2,9 | -1,3 |
| Средняя минимальная температура, °С | -44,0 | -12,0 | -19,0 | -20,0 | -30,0 | -33,0 | -17,0 |
| Средняя максимальная температура, °С | +30,0 | +25,0 | +22,0 | +24,0 | +25,0 | +25,0 | +20,0 |
| Макс. количество выпавшего снега в квартал в 2016 году в среднем по территории, см | 7,4 | 3,3 | 17,5 | 24,2 | 18,5 | 8,0 | 13,1 |

Согласно данным, представленным в таблице 1, в городе Якутске наблюдается наименьшая средняя годовая температура (-10,2°С) и средняя минимальная температура (в период 2010-2016 гг. -44°С). В отличие от г. Якутска климат в рассматриваемых странах не отличается резкими перепадами температуры, средняя годовая температура от -4,6°С до +10,3°С.

В 2016 году максимальное количество снега, выпавшего в течение квартала в г. Якутске, составило 7,4 см. Наибольшее количество снежных осадков отмечается в Швеции, Финляндии, Канаде и Аляске.

Кроме того, еще одной из особенностей климата г. Якутска является наличие вечномерзлых грунтов.

Рисунок 1 - Распределение вечной мерзлоты на территориях северных стран

Из рисунка 1 следует, что наибольшая площадь многолетней криолитозоны приходится на Россию (60-65% от площади страны), в том числе на территорию Дальнего Востока, в частности, Республику Саха (Якутия).

Одной из ключевых экологических проблем Земли на сегодня являются процессы глобального потепления. Глобальное потепление – повышение средней температуры климатической системы Земли. Средняя приповерхностная температура воздуха за период 1906-2005 годов выросла на 0,74±0,18 °С. Темпы потепления в течение второй половины этого периода примерно вдвое выше, чем за период в целом.

Отмечается ускорение деградации вечной мерзлоты. С начала 1970-х годов температура многолетнемёрзлых грунтов в Западной Сибири повысилась на 1,0 °С, в центральной Якутии – на 1-1,5°С. В то же время по сравнению с другими странами данный показатель не так высок, как, например, на севере Аляски, где с середины 1980-х годов температура верхнего слоя мёрзлых пород увеличилась на 3°С.

Несмотря на тенденции глобального потепления, максимальная годовая температура в г. Якутске снизилась от +29°С в 2010 году до +22°С в 2016 году (рис. 2). Во всех остальных рассматриваемых странах данный показатель напротив повысился за период 2010-2016 гг. Наибольшее увеличение наблюдается в Ванаке (Новая Зеландия) – от +20°С до +25°С.

Относительно минимальной годовой температуры в г. Якутске, Ванаке и Ивало отмечается ее стабильный уровень и среднее значение за 2010-2016 годы -40,3°С, -5,4°С и -16°С соответственно. В Канаде минимальная годовая температура снизилась от -18°С в 2010 году до -28°С в 2016 году (рис. 2).

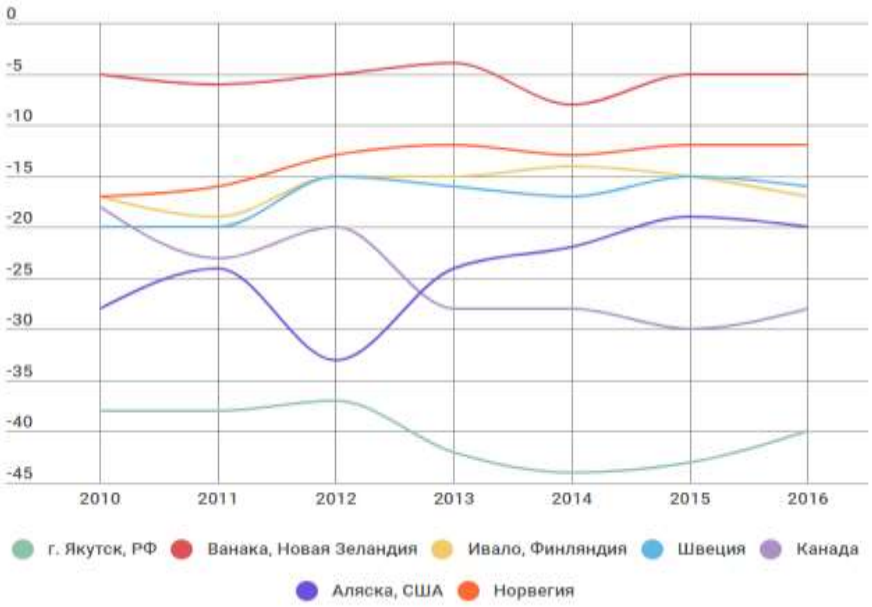



Рисунок 2 - Динамика минимальных годовых температур за 2010-2016 годы, °С

Таблица 2. Длительность сезона для тестирования автомобильных шин и среднемесячные температуры по итогам 2016 года, °**С**

| Полигон | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | IX | X | XI | XII |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| г. Якутск, РФ | -36 | -36 | -15 | -1 | +9 | +18 | +19 | +15 | +9 | -6 | -24 | -32 |
| Ванака, Новая Зеландия | +16 | +19 | +14 | +11 | +6 | +4 | +2 | +3 | +8 | +10 | +11 | +14 |
| Ивало, Финляндия | -16 | -7 | -4 | +1 | +10 | +13 | +17 | +13 | +9 | +3 | -5 | -6 |
| Швеция | -15 | -9 | -4 | 0 | +9 | +11 | +15 | +11 | +9 | +1 | -8 | -7 |
| Канада | -19 | -23 | -14 | -7 | +9 | +16 | +19 | +16 | +8 | -1 | -5 | -19 |
| Аляска, США | -13 | -11 | -9 | +5 | +14 | +19 | +19 | +17 | +9 | -1 | -13 | -18 |
| Норвегия | -11 | -6 | -2 | +3 | +10 | +10 | +15 | +12 | +10 | +3 | -3 | -2 |

Таблица 3. Информация о потенциальных клиентах испытательного полигона – производителях зимних автомобильных шин

| Производитель | Штаб-квартира | Интерес в испытательном полигоне г. Якутска | |
|---|---|---|---|
| | | Удобное расположение | Особый климат |
| Bridgestone | Токио, Япония | + | + |
| Michelin | Клермон-Ферран, Франция | - | + |
| Continental | Ганновер, Германия | - | + |
| Hankook Tire | Сеул, Южная Корея | + | + |
| Nokian | Нокиа, Финляндия | - | + |
| Toyo | Осака, Япония | + | + |
| Yokohama | Токио, Япония | + | + |
| Dunlop | Акрон, Огайо США | - | + |

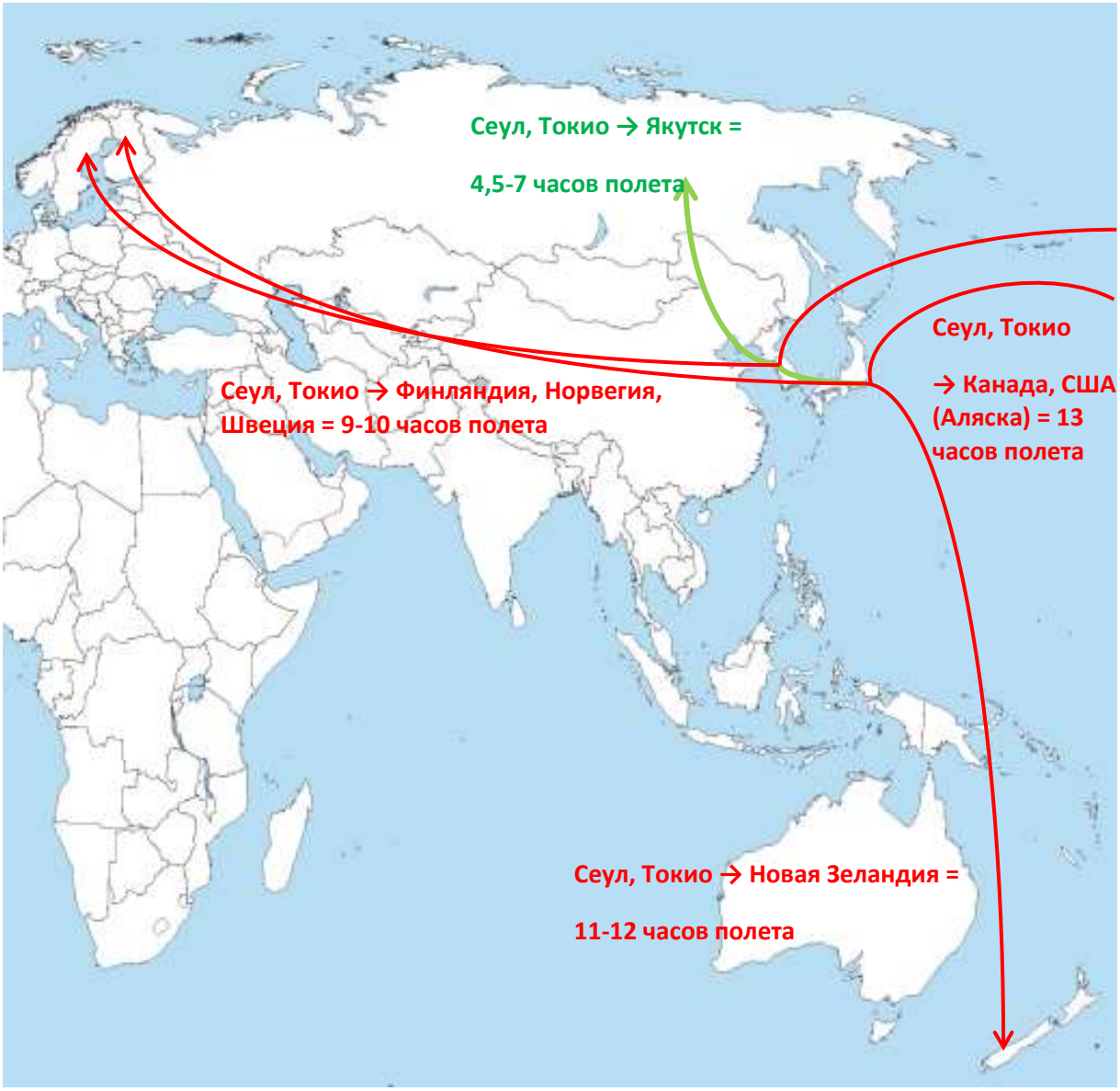



Рисунок 3 - Преимущества расположения испытательного полигона в г. Якутске для японских и корейских производителей шин

Помимо климатических к преимуществам якутского полигона безусловно можно отнести выгодное географическое положение и логистику, что важно для азиатских производителей шин; привлекательный инвестклимат в виде выгодного курса национальной валюты и преференций ТОР, дающих возможность вести гибкую ценовую клиентскую политику и снижать операционные издержки.

**Практическая значимость, предложения и результаты внедрений**

На сегодняшнем этапе испытательный полигон представляет собой комплекс автомобильных трасс, включающих прямые и криволинейные замкнутые треки длиной от 80 до 1800 метров при ширине полосы от 5 до 30 метров с ледовым и снеговым покрытием в зимнее время. Основная деятельность по проведению технических испытаний машин, автомобильных покрышек и оборудования развертывается на площадке «Полигон». Натурные испытания дорожных материалов, узлов и оборудования машин планируются на территории производственно-сервисной площадки «Капитоновка».

В соответствии с утвержденными планами перспективы развития полигона связаны с техническими испытаниями и научной деятельностью в следующих направлениях:

1. Комплексные наземные испытания самолетов-амфибий Ла-8, экранопланов Арктика-1, включающие: научно-исследовательские работы, опытно-конструкторские разработки; экспериментальные исследования; заводские доводочные и приемочные испытания, опытно-промышленная эксплуатация.

2. Натурные испытания силовых установок, компонентов и оборудования на существующие летательные аппараты, включая Ан-2.

3. Стендовые испытания резинотехнических изделий и дорожных покрытий с осуществлением мониторинга и режимных наблюдений.

4. Испытания устойчивости и прочности конструктивных слоев покрытий аэродрома с подбором составов.

**Выводы (заключение)**

Выявленными преимуществами испытательного полигона автомобильных шин в ТОР «Якутия» Республики Саха (Якутия) перед конкурентами являются:

1. Длительность сезона для проведения испытаний.

2. Благоприятные климатические условия: низкие температуры, круглогодичная вечная мерзлота, качественный натуральный снег.

3. Транспортная доступность полигона для азиатских производителей и, как следствие, снижение их затрат на испытания.

Таким образом, ключевые преимущества якутского полигона обуславливают растущий интерес к деятельности существующего полигона автомобильных шин со стороны производителей машин, техники и материалов, что становится естественным и гармоничным продолжением для создания условий по дальнейшему развитию полигона и формированию уникального универсального испытательного центра мирового уровня в Арктической части Дальнего Востока России.

**Список литературы**

1. Федеральный закон Российской Федерации от 29.12.2014 №473-ФЗ «О территориях опережающего социально-экономического развития в Российской Федерации».

2. Постановление Правительства Российской Федерации от 21.08.2015 №877 «О создании территории опережающего социально-экономического развития «Индустриальный парк «Кангалассы».

3. Шмидт, А.В. Городские агломерации в региональном развитии: теоретические, методические и прикладные аспекты / А.В. Шмидт, В.С. Антонюк, А. Франчини // Экономика региона. 2016. Т. 12, вып. 3. С. 776–789.

4. Татаркин, А.И. Развитие экономического пространства регионов России на основе кластерных принципов // Экономические и социальные перемены: факты, тенденции, прогноз. Вологда, 2012. Вып. 3 (21). С. 5–12.

5. Интернет портал Территориального органа Федеральной службы государственной статистики по Республике Саха (Якутия): официальный сайт. Режим доступа: http://sakha.gks.ru/wps/wcm/connect/rosstat_ts/sakha/ru/statistics/population/.

УДК 691.175:678.01(571.56)

# Результаты исследования физико-механических свойств и структуры полиэтиленовых электропроводящих материалов после климатического старения в условиях республики Саха (Якутия)

Петухова Е.С., к.т.н.; Федоров А.Л., к.т.н.

evgspar@rambler.ru, gelvirb@mail.ru

*Институт проблем нефти и газа СО РАН обособленное подразделение ФИЦ «Якутский научный центр СО РАН», г. Якутск, Россия*

***Аннотация:***

*В статье изложены результаты длительных климатических испытаний полиэтиленовых электропроводящих материалов, предназначенных для производства тары для транспортировки различных горюче-смазочных материалов. Показана эффективность применения стабилизирующих добавок марок СО3 и СО4 для сохранения свойств материалов и изделий в течение более длительного срока.*

***Ключевые слова:***

*полиэтиленовый электропроводящий материал, длительные климатические испытания, стабилизаторы*

**Введение**

Слаборазвитая инфраструктура, низкая плотность населения, сложные климатические условия, а также ряд других факторов обусловили необходимость разработки новой системы снабжения топливом населения отдаленных районов Республики Саха (Якутия) (РС(Я)). Так, из более, чем 700 сельских поселений в Якутии, сетью автозаправочных станций (АЗС) охвачены только около 80 сел, и треть из них - районные центры. Проблему попытались решить за счет монтажа небольших контейнерных АЗС, но даже такие заправки оказались убыточными в селах, где проживает по нескольку сотен человек. В контейнеры вмещается 30 кубометров горюче-смазочных материалов (ГСМ) трех видов. Этого количества хватает примерно на месяц. А период полного бездорожья на якутском севере может достигать четырех месяцев. Поэтому люди завозили и завозят топливо впрок бочками, миллионы которых ржавеют в тундре еще с советских времен. В 2014 г. акционерным обществом «Саханефтегазсбыт» была предложена схема поставок моторных топлив, фасованных в специальную мелкоштучную многооборотную полимерную канистру. Такой подход позволил как практически полностью решить проблемы снабжения населения северных районов топливом, так и снизить экологический вред, наносимый хрупкой экосистеме Арктики непрерывно скапливающейся тарой, вывозить которую, а тем более перерабатывать представляется совершенно невозможным ввиду чрезвычайной дороговизны любых грузовых перевозок.

Как известно, территория РС(Я) характеризуется чрезвычайно суровыми и разнообразными климатическими условиями. Перепад температур в течение года составляет более 100ºС, суточные перепады весной и осенью могут превышать 30 ºС, а уровень солнечной радиации в некоторые периоды может превосходить уровень данного показателя, характерный для некоторых южных районов Российской Федерации [1]. В связи с этим для оценки сроков службы пластиковой тары, которая кроме

воздействия различных климатических факторов, подвергается также контакту с ГСМ, необходимым было проведения климатических испытаний материалов из которых изготавливается данная тара.

**Объекты и методы исследования**

Для производства тары для транспортировки ГСМ необходимым условием является наличие у полимерного материала постоянных электропроводных свойств (показатель объемного удельного электрического сопротивления, согласно [2], не должен превышать $10^6$ Ом*см). В настоящее время АО «Саханефтегасбыт» использует смесь полиэтилена (ПЭ) эктсрузионно-выдувного назначения марки PL5200 (Lotte Chemical, Корея) и полиэтиленового электропроводящего компаунда марки PRE-ELEC PE1296 (PREMIX, Финляндия) в соотношении 50/50 мас.%. С учетом сложившейся экономической ситуацией, данные исследования проводились с учетом в перспективе частичного импортозамещения сырья – ПЭ марки PL5200 предложено заменить на ПЭ отечественного производства марки 273-83 (ПАО «Казаньоргсинтез»).

Для обеспечения стойкости к климатическим условиям РС(Я) в состав композитов вводили стабилизирующие добавки марок СО3, СО4 и Стафен (Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск). Данные стабилизаторы нетоксичны, полифункциональны, не окрашивают полимерные изделия, оказывают положительный эффект на физико-механические свойства полимерных материалов. В состав композитов стабилизаторы вводили в количестве 0,3-0,5 мас.%.

Образцы изготавливали методом экструзии на лабораторном пластикордере Brabender PL2200 (Германия) при температуре 180ºС и скорости вращения шнека 10-15 об/мин. Предварительное смешение всех ингредиентов производилось методом горячего смешения в смесительной камере пластикордера при температуре 180ºС и скорости вращения валков 30 об/мин.

План климатических испытаний был составлен с учетом требований ГОСТ 9.708-83. Испытания проводились в течение 2х лет с этапами выемки после 1, 3, 6, 9, 12, 18 и 24 мес. экспонирования. Испытывались контрольные образцы (хранились в затемненном помещении при комнатной температуре), образцы, экспонировавшиеся под открытым небом (испытательный полигон Института проблем нефти и газа СО РАН обособленного подразделение ФИЦ «Якутский научный центр СО РАН») , а также образцы после выдержки в среде бензина АИ92. Для оценки свойств материалов после каждого этапа выемки проводились исследования физико-механических свойств материалов при растяжении (ГОСТ 11262-80, 9550-81), объемного удельного электрического сопротивления (ГОСТ 20214-74), плотности (ГОСТ 15139-69), степени набухания после выдержки в среде бензина (ГОСТ 9.030-74). Электронно-микроскопические исследования низкотемпературных сколов проводили с использованием растрового электронного микроскопа Jeol JSM-7800F (Япония).

**Результаты и обсуждение**

В таблице 1 представлены результаты исследования предела текучести и модуля упругости композитов после 6, 12, 18 и 24 месяцев экспонирования. Одним из наиболее заметных из полученных результатов является общее снижение предела текучести и модуля упругости материалов, экспонирование которых производилось в среде бензина. Снижение модуля упругости может достигать 40% по сравнению с контрольными значениями (Табл. 1). Полученный результат свидетельствует о пластифицирующем воздействии бензина на полимерную матрицу. Установлено, что предел текучести всех исследованных образцов незначительно нарастает к 6 месяцам испытаний и практически не меняет своих значений до 18 месяцев экспонирования, после 24 месяцев наблюдается тенденция к снижению исследуемого показателя, что можно принять как первичный признак протекания процессов деструкции макромолекулярных цепей, возникновения

внутренних напряжений и микродефектов [3, 4]. Следует отметить, что, несмотря на то, что в ходе испытаний наблюдается изменение исследуемых характеристик в достаточно широком диапазоне, полученный результат не противоречит требованиям ТУ 2297–001–52500864–2012 «Канистры полимерные для дизельного топлива и бензина», которым руководствуется АО «Саханефтегазсбыт» при выпуске полимерной тары.

Таблица 1. Результаты исследования предела текучести и модуля упругости полиэтиленовых электропроводящих композитов, содержащих стабилизирующие добавки, после 6, 12, 18 и 24 месяцев экспонирования

| **Условия экспонирования** | **Срок экспонирования** | $\sigma_т$, МПа | E, МПа | $\sigma_т$, МПа | E, МПа |
|---|---|---|---|---|---|
| | | **273-83/PE1296** | | **273-83/PE1296+ 0,5 мас.%CO3** | |
| Контроль | 0 м | 23,3 | 1222,0 | 23,1 | 1241,7 |
| | 6 м | 26,7 | 1400,8 | 25,9 | 1359,9 |
| | 12 м | 25,2 | 1150,0 | 25,9 | 1199,8 |
| | 18 м | 27,6 | 1469,6 | 27,1 | 1404,9 |
| | 24 м | 24,5 | 1367,0 | 24,1 | 1238,9 |
| Полигон | 6 м | 26,0 | 1384,7 | 25,6 | 1329,5 |
| | 12 м | 26,1 | 1139,4 | 24,1 | 1106,7 |
| | 18 м | 26,8 | 1397,6 | 25,9 | 1307,9 |
| | 24 м | 25,0 | 1362,8 | 24,5 | 1281,9 |
| Бензин | 6 м | 23,4 | 1199,9 | 24,0 | 1227,0 |
| | 12 м | 23,0 | 922,2 | 22,3 | 881,8 |
| | 18 м | 23,1 | 1008,6 | 22,2 | 997,5 |
| | 24 м | 22,7 | 1129,8 | 21,9 | 1064,8 |
| | | **273-83/PE1296+ 0,3 мас.%CO4** | | **273-83/PE1296+ 0,5 мас.%Стафен** | |
| Контроль | 0 м | 23,6 | 1257,5 | 23,2 | 1270,7 |
| | 6 м | 25,3 | 1316,5 | 26,0 | 1359,5 |
| | 12 м | 25,1 | 1165,9 | 23,7 | 1126,7 |
| | 18 м | 26,8 | 1365,2 | 26,8 | 1351,6 |
| | 24 м | 24,3 | 1264,7 | 25,7 | 1323,3 |
| Полигон | 6 м | 26,2 | 1384,7 | 27,7 | 1483,7 |
| | 12 м | 24,5 | 1113,4 | 25,5 | 1216,9 |
| | 18 м | 26,8 | 1347,4 | 27,4 | 1409,2 |
| | 24 м | 24,8 | 1269,7 | 24,8 | 1316,3 |
| Бензин | 6 м | 23,7 | 1177,1 | 24,2 | 1226,1 |
| | 12 м | 22,5 | 894,2 | 22,1 | 899,7 |
| | 18 м | 22,2 | 978,2 | 24,1 | 1119,7 |
| | 24 м | 22,1 | 1122,1 | 21,9 | 1145,2 |

Примечание: $\sigma_т$ – предел текучести; E – модуль упругости.

Преждевременное разрушение материала при физико-механических испытаниях на растяжения, может также свидетельствовать о протекании в полимере процессов деструкции и возникновении в материале дефектных областей [5]. Для стандартных марок полиэтилена трубного и экструзионно-выдувного назначения величина удлинения при разрыве составляет 600% и более. В технической документации на трубные материалы сказано, что в случае если величина удлинения ниже 350%, то такой материал считается непригодным для выпуска труб. В таблице 2 представлены случаи преждевременного разрушения (при деформации при растяжении ниже 350%) исследуемых материалов при испытаниях в условиях растяжения после 18 и 24 месяцев экспонирования (после 12 месяцев экспонирования ни одного случая преждевременного разрушения не выявлено).

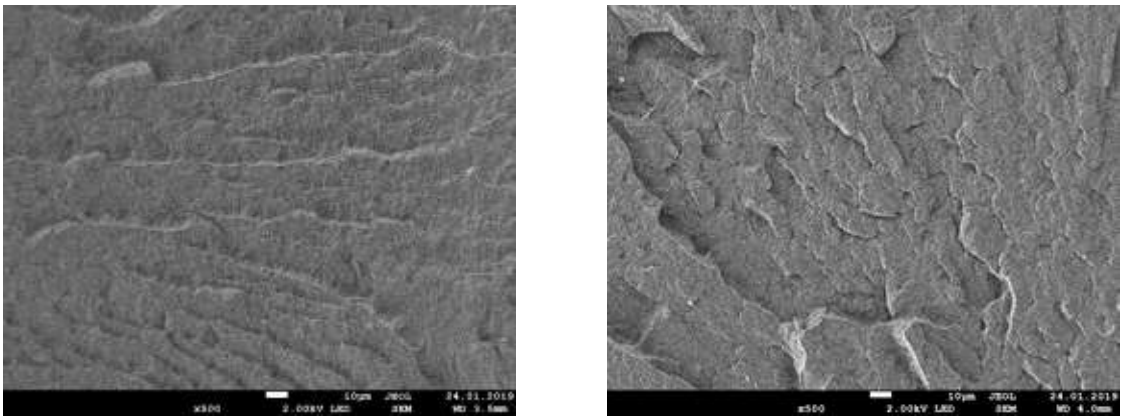
Таблица 2. Случаи преждевременного разрушения материалов после 18 и 24 месяцев экспонирования (преждевременно разрушившиеся/всего испытано)

| Материал | Условия экспонирования | 18 мес | 24 мес |
|---|---|---|---|
| **273-83/PE1296** | Контроль | 1/4 | - |
| | Полигон | 2/4 | 1/4 |
| | Бензин | - | - |
| **273-83/PE1296+ 0,5 мас.% CO3** | Контроль | 1/4 | - |
| | Полигон | - | - |
| | Бензин | - | - |
| **273-83/PE1296+ 0,3 мас.% CO4** | Контроль | - | - |
| | Полигон | - | 1/4 |
| | Бензин | - | - |
| **273-83/PE1296+ 0,5 мас.% Стафен** | Контроль | - | - |
| | Полигон | 2/4 | 1/4 |
| | Бензин | 1/4 | - |

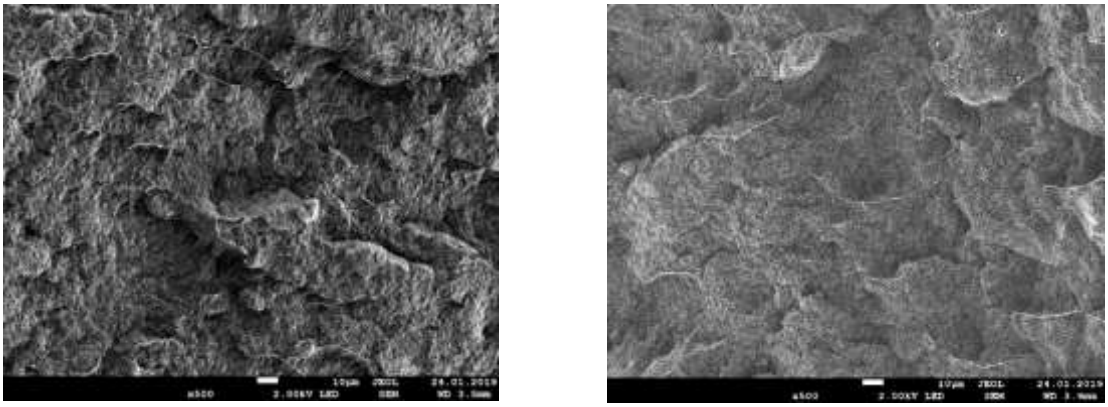
Видно, что наибольшее количество преждевременно разрушившихся образцов характерно для композитов без стабилизаторов и композитов, содержащих стабилизатор Стафен. Наилучшие результаты получены при использовании стабилизаторов марок CO3 и CO4. Следует отметить, что случаев разрушения композитов, содержащих данные стабилизирующие добавки, после выдержки в среде бензина не выявлено. Таким образом с

учетом особенностей эксплуатации изделий применение композитов, содержащих стабилизаторы СО3 и СО4 является предпочтительным.

На рис. 1 представлены результаты электронно-микроскопического исследования образцов, характеризующихся наименьшим и наибольшим количеством преждевременных разрушений при испытаниях на растяжение.



а б



в г

Рисунок 1 - Электронные микрофотографии (х500) после экспонирования в течение 18 месяцев: 273-83/РЕ1296+0,5 мас.% СО3 – а) контроль; б) полигон; 273-83/РЕ1296+0,5 мас.% Стафен – в) контроль; г) полигон

Видно, что контрольный образец композита, характеризующегося наименьшим количеством преждевременных разрушений (композит 273-83/PE1296+0,5 мас.% CO3, Рис. 1, а) имеют сглаженную форму поверхности низкотемпературного скола, а на микрофотографиях после экспонирования на испытательном полигоне отчетливо видно появление признаков хрупкого разрушения (Рис.1, б), свидетельствующего об изменении структуры полимерного материала и наличии некоторого количества микродефектов. Т.е. характер разрушения контрольного образца следует отнести к вязко хрупкому типу, а образца, экспонировавшегося на полигоне ближе к хрупкому типу. Анализ поверхностей низкотемпературного скола образца материала, характеризующегося наибольшим количеством преждевременных разрушений, показал, что структура композитов приобретает рыхлый характер как при хранении в помещении, так и после экспонирования на испытательном полигоне, что свидетельствует о накоплении большого количества микродефектов во всем объеме материала. Полученный результат может указывать на то, что стабилизатор Стафен оказывает негативное химическое воздействие на структуру полиэтилена, вызывая, вероятно протекание процессов сшивки макромолекул [6].

Одной из наиболее важных характеристик материала, предназначенного для изготовления тары для хранения и транспортировки топлив, является наличие постоянных электропроводных свойств для отвода статических зарядов, возникающих при трении топлива о канистру. В таблице 3 представлены результаты исследования объемного удельного электрического сопротивления композитов после 12 и 24 месяцев экспонирования.

Таблица 3 - Результаты исследования объемного удельного электрического сопротивления ($\rho_v$, Ом*см) композитов после 12 и 24 месяцев экспонирования

| **Материал** | Контроль | Полигон | Бензин |
|---|---|---|---|
| | 12 месяцев | | |
| **273-83/PE1296** | 203,1 | 26,4 | 117,3 |
| **273-83/PE1296+0,5 мас.%CO3** | 1741,6 | 1776,0 | 21682,6 |
| **273-83/PE1296+0,3 мас.%CO4** | 2198,8 | 1796,7 | 46064,7 |
| **273-83/PE1296+0,5 мас.%Стафен** | 2078,1 | 1998,8 | 20440,0 |
| | 24 месяца | | |
| **273-83/PE1296** | 101,1 | 21,6 | 120,5 |
| **273-83/PE1296+0,5 мас.%CO3** | 1829,4 | 1693,1 | 25397,0 |
| **273-83/PE1296+0,3 мас.%CO4** | 1873,5 | 2007,5 | 89916,9 |
| **273-83/PE1296+0,5 мас.%Стафен** | 1883,8 | 1757,1 | 46125,5 |

Установлено, что введение стабилизирующих добавок приводит к повышению значений объемного удельного электрического сопротивления материала в 10-75 раз, что вероятно обусловлено образованием пространственно-сшитых структур в результате протекания радикальных цепных химических реакций [7]. Формирующаяся пространственная сетка создает барьеры между токопроводящими углеродными цепочками снижая электропроводность материала в целом. Выдержка в среде бензина также приводит к существенному снижению электропроводности композитов, содержащих стабилизирующие добавки. Причиной такого снижения является набухание материала, которое независимо от состава материала составляет 1-3 мас.%. В сочетании с пространственной сшивкой, набухание приводит к еще большему сокращению количества токопроводящих углеродных цепочек. Несмотря на то, что введение стабилизаторов и взаимодействие с ГСМ приводят к снижению электропроводности, значения объемного удельного электрического сопротивления находятся в заданном для таких материалов диапазоне.

**Заключение**

Проведены длительные климатические исследования полиэтиленовых электропроводящих материалов, предназначенных для выпуска тары для розлива, хранения и транспортировки различных видов ГСМ. Исследования физико-механических характеристик материалов при растяжении показали, что общей чертой исследованных материалов является снижение модуля упругости после выдержки образцов в среде бензина АИ92, что свидетельствует о проникновении бензина в объем композитов и его пластифицирующем воздействием на полиэтилен. Также выявлена тенденция к снижению предела текучести к 24 месяцем экспонирования, что, вероятно, связано с накоплением дефектов в структуре полимера, вызванных воздействием, прежде всего, солнечного излучения. Анализ количества преждевременных разрушений, а также характера низкотемпературного скола после 18 месяцев экспонирования, показал, что структура композитов с наименьшим количеством преждевременных разрушений более однородна, в то время как материалы, характеризующиеся наибольшим количеством преждевременных разрушений, рыхлая и неоднородная. Таким образом, для обеспечения более длительного срока службы полиэтиленовых электропроводящих материалов для топливных канистр эффективным будет применение стабилизирующих добавок СО3 и СО4. Кроме того, изделия следует беречь от попадания прямых солнечных лучей и перегрева, что также является основными правилами техники безопасности при хранении тары с ГСМ.

**Список литературы**

1. Борисов А. И., Гнатюк Г. А. Природно-географические факторы формирования сети автомобильных дорог Республики Саха (Якутия) // Московский экономический журнал. 2018. № 5(3). С. 63-75.

2. Гуль В. Е., Шенфиль Л. З. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Химия, 1984. 240 с.

3. Martínez-Romo A., González-Mota R., Soto-Bernal J. J., Rosales-Candelas I. Investigating the Degradability of HDPE, LDPE, PE-BIO, and PE-OXO Films under UV-B Radiation // Journal of Spectroscopy. 2015. URL: https://doi.org/10.1155/2015/586514 (Дата обращения 19.08.2020).

4. Tidjani A. Comparison of formation of oxidation products during photo-oxidation of linear low density polyethylene under different natural and accelerated weathering conditions // Polymer Degradation and Stability. 2000. Vol. 68 (3). URL: https://doi.org/10.1016/S0141-3910(00)00039-2 (Дата обращения 19.08.2020).

5. Hamzah M., Khenfouch M., Rjeb A., Sayouri S., Houssaini D. S., Darhouri M., Srinivasu V. Surface chemistry changes and microstructure evaluation of low density nanocluster polyethylene under natural weathering: A spectroscopic investigation // Journal of Physics: Conference Series. 2018. Vol. 984. URL: doi:10.1088/1742-6596/984/1/012010 (Дата обращения 19.08.2020).

6. Hashim M., Kawaeed S. Effects of Cross-Linking on the Hydrostatic Pressure Testing for HDPE Pipe Material using Electron Beam Machine / NTC 2011: Nuclear Technical Convention 2011, Malaysia. URL: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/44/122/44122637.pdf?r=1 (Дата обращения 19.08.2020).

7. Abdelhafidi A., Babaghayou I. M., Chabira S.F., Sebaa M. Impact of solar radiation effects on the physicochemical properties of polyethylene (PE) plastic film // Procedia - Social and Behavioral Sciences. 2015. Vol. 195. pp. 2922 – 2929.

УДК 620.193.8

# Испытания материалов на грибостойкость в условиях влажного тропического климата Республики Куба

Бобырева Т.В.; Кривушина А.А., к.б.н.; Дасковский М.И., к.т.н.;
Бухарев Г.М.; Старцев В.О., д.т.н.

admin@viam.ru

*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

***Аннотация:***

*Представлены результаты испытаний авиационных материалов в натурных условиях влажного тропического климата Республики Куба. Приведена характеристика видового состава микромицетов воздуха испытательной площадки, изучена контаминация материалов микроскопическими грибами.*

***Ключевые слова:***

*биоповреждения, микробиологическая стойкость, авиационные материалы, микромицеты*

Биоповреждения микроскопическими грибами или микромицетами самых разных материалов связаны с избытком влажности и высокой температурой воздуха, что характерно для условий влажного тропического климата Республики Куба.

Микромицеты-деструкторы широко распространены в природе на органических остатках в почве, откуда с током воздуха распространяются на изделия и материалы. Для развития микроорганизмов на поверхности материалов важна непосредственная концентрация доступных питательных веществ, таких как органический углерод, азот, фосфор, сера, микроэлементы – магний, кальций, железо и др. В начале процесса колонизации для развития могут быть использованы даже частицы пыли, контаминирующие поверхность материала, а затем и компоненты самого материала, в особенности натурального, или различные загрязнения. Видовое разнообразие микроорганизмов на поверхности материалов определяется как химическим составом субстрата, так и факторами окружающей среды, такими как наличие и характер атмосферных и промышленных загрязнений, микофлора воздуха и почвы данного района [1].

Микромицеты могут развиваться на материалах с различной степенью интенсивности – от единичных проросших спор и незначительно развитого мицелия до сплошного мицелиального мата, покрывающего весь материал. Соответственно и степень повреждения материалов и изделий может колебаться в различных пределах – от незначительных вздутий и изменений внешнего вида до глубоких деформаций. На лакокрасочных покрытиях наиболее часто встречаются пигментные пятна, вздутия и отслоения верхних слоев покрытий. Химические изменения субстрата происходят в основном за счет окислительных и гидролитических реакций, так как в роли агрессивного фактора могут выступать метаболиты грибов – органические кислоты, в том числе и кислоты трикарбонового цикла, перекиси, а также пигменты, которые образуются за счет использования грибами незначительных

органических загрязнений на поверхности материала или за счет утилизации доступного субстрата, контактирующего с пораженным изделием [2, 3].

Каждый микромицет имеет свой температурный оптимум, максимум и минимум. Оптимальная температура для развития микромицетов лежит в интервале 24-30°С [1]. Температура оказывает прямое воздействие на ареалы грибов, психрофильные виды преобладают в северных областях, термофилы – в южных. Таким образом, температура оказывает влияние на качественный состав грибов-биодеструкторов полимерных материалов. Изучение видового разнообразия микроорганизмов на поверхности материалов особенно актуально для совершенствования как биоцидов, так и способов утилизации полимерных отходов.

Грибостойкость материалов изучают в лабораторных и натурных условиях. Лабораторные испытания длятся до трех месяцев, материал находится в условиях, идеальных для развития гриба – температура 28°С и влажность 90%. Натурные испытания, более продолжительны по времени, длятся от одного года, но позволяют изучить грибостойкость материала в условиях, максимально приближенным к эксплуатационным. Целью данной работы явилось изучение грибостойкости материалов в условиях влажного тропического климата Республики Куба.

Для проведения эксперимента была заложена микологическая площадка на территории Центра экологических исследований Сьенфуэгоса, Республика Куба. На микологической площадке согласно ГОСТ 9.053-75 были установлены 2 стенда для испытаний материалов. Площадка характеризуется трехъярусной растительностью, типичной для данного региона, вблизи находится канава, сезонно наполняющаяся водой. Растительность охарактеризована по морфологическим признакам, состоит из 23 семейств, 57 родов и 63 видов. Наиболее часто встречаются представители семейств *Fabaceae, Malvaceae, Poaceae.* Почва микологической площадки характеризуется как файозем, имеет богатый гумусовым веществом темный

поверхностный горизонт. Отдельно проводилось исследование заспоренности воздуха микологической площадки седиментационным методом с использованием агаризованного сусла и агаризованной среды Чапека. Подсчет спор проводился по формуле Омелянского:

$$x = \frac{a \cdot 100 \cdot 5}{S \cdot t} \cdot 100,$$

где $x$ – количество микроорганизмов в 1 м$^3$, $a$ – количество КОЕ на чашке, $S$ – площадь чашки Петри, $t$ – время экспозиции (30 и 60 мин.). Заспоренность воздуха на территории микологической площадки составила 586,8 КОЕ/м$^3$. При анализе заспоренности воздуха было выделено 13 видов микромицетов, среди которых 2 неидентифицируемых стерильных мицелия - темноокрашенные и светлоокрашенные мицелии без пряжек и не образующие конидиального спороношения. В воздухе по показателю встречаемости доминировали *Mycelia sterilia* 1 (19,47%), *Curvularia clavata* (14,85%), *C. lunata* (13,20%). Также были выделены известные грибы–агенты биоповреждений, такие как *Aspergillus flavus* (1,65 %), *Aspergillus niger* (6,27%), виды рода *Cladosporium.*

В стенды были помещены следующие материалы: резиновая смесь на основе кремнийорганических соединений с добавлением антипирена (РКА), на основе силоксанового каучука (РСК), на основе бутил-нитрильного каучука низкой вязкости (РБН), на основе бутил-нитрильного каучука средней вязкости (РБС), тиоколовые герметики вулканизированные солями марганца (ГТМ), с содержанием хроматов (ГТХ), содержащий биоцидную добавку (ГТБ), пониженной вязкости (ГТВ), а также лакокрасочные покрытия – фторполиуретановая эмаль (ФПЭ), эпоксидно-фосфатная эмаль (ЭФЭ), а также сплавы алюминия Д-16АТ и стали Ст-20. Образцы материалов были изготовлены во Всероссийском научно-исследовательском институте авиационных материалов (ВИАМ). Каждый материал представлен в восьми повторностях. Пробы биологического материала были взяты с образцов спустя семь месяцев экспозиции. Выделение грибов проводили

методом отпечатка на агаризованную среду Чапека. Идентификацию проводили по морфолого-культуральным признакам. Распространенность видов микромицетов на материалах оценивали по показателям обилия (доля штаммов данного вида от общего числа изолированных штаммов) [4].

В ходе работы с поверхности материалов было выделено 13 видов грибов, среди которых два неидентифицированных мицелия: *Acremonium* sp., *Aspergillus niger, Cladosporium hillianum, C. perangustum, C. tenuissimum, Fusarium lactis, F. proliferatum, Penicillium coryophilum, P. aurantiogriseum, P. restrictum, Phoma* sp., *Mycelia sterilia* 2, *Mycelia sterilia* 3. На материалах были отмечены единичные проросшие споры микромицетов, обрастание по прошествии семи месяцев оценивалось в один балл, за исключением резины РСК, где был отмечен развитый пигментированный мицелий со спороношением. На герметиках были обнаружены следы жизнедеятельности насекомых, которые в дальнейшем могут стать дополнительным субстратом для развития микроорганизмов.

Особенно часто в качестве биодеструкторов отмечают представителей родов *Aspergillus, Penicillium* и *Cladosporium.* Данные микромицеты в условиях Республики Куба являются деструкторами цветных кинематографических пленок и документов в архивах. *Aspergillus niger* и *Cladosporium hillianum* отмечены как высоко активные деструкторы в архивах Кубы, обладают высокой целлюлозолитической, амилолитической активностью [5, 6, 7].

В результате данной работы показано, что на образцах резин, герметиков и лакокрасочных покрытий по показателю обилия доминировали виды рода *Cladosporium.* Виды *C. hillianum* и *C. tenuissimum* обильно присутствовали на всех материалах, в то время как известные биодеструкторы *Aspergillus niger* и виды рода *Penicillium* были отмечены не на всех образцах и по показателю обилия в гораздо меньшем количестве. Виды *Curvularia clavata* и *C. lunata*, доминировавшие в воздухе

микологической площадки, не были отмечены на поверхности материалов. Экспонирование образцов проходило в сухой сезон, что может объяснять отсутствие видимого роста микроорганизмов на большинстве образцов.

Контаминация поверхности лакокрасочных покрытий ФПЭ и ЭФЭ микромицетами по количеству КОЕ в целом была выше, чем резин и герметиков, и состояла в основном из представителей рода *Cladosporium*, что может объясняться структурой поверхности материала.

Металлы не могут быть использованы микроорганизмами как источник питательных веществ. Однако организмы могут развиваться за счет загрязнений на их поверхности и усиливать коррозию путем выделения метаболитов. На всех образцах отмечен вид *Aspergillus niger* – известный продуцент лимонной кислоты [1, 2].

С поверхности материалов после экспозиции в сухой сезон было выделено 13 штаммов контаминантов. По показателю обилия среди всех микромицетов доминируют виды рода *Cladosporium,* что делает их перспективными для дальнейшего наблюдения преобразований на материалах. При анализе микологической контаминации материалов на всех образцах присутствовал вид *Cladosporium hillianum*, при этом известный деструктор *Aspergillus niger* отсутствовал на ряде материалов (РКА, ГТБ), либо присутствовал в гораздо меньшем количестве. На поверхности металлов также обнаружены микромицеты, что в сочетании со сторонними загрязенениями (следы жизнедеятельности насекомых) может вызывать усиленную деструкцию материала.

Планируется дальнейшее экспонирование образцов с целью всесезонного изучения их стойкости к воздействию микромицетов в натурных условиях, а также исследования непосредственных микромицетов-деструкторов материалов.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-53-34006.*

**Список литературы**

1. Каневская И.Г. Биологическое повреждение промышленных материалов. Л.: Наука. 1984. – 229 с.

2. Allsopp D., Seal K.J., Gaylarde C.C. Introduction to biodeterioration; 2nd ed. – Cambridge: Cambridge University Press. 2004. – 232 p.

3. Васильева А.А., Чекунова Л.Н, Биланенко Е.Н., Качалкин А.В., Полякова А.В. Особенности вида Monascus floridanus P.F.Cennon et E.L.Barnard, выделенного из авиационного топлива // Микробиология, 2012. Т.81. №2. С.266–272.

4. Кураков А.В., Геворкян С.А., Гогинян В.Б., Озерская С.М. Разнообразие и особенности состава микроскопических грибов на синтетических материалах // Прикладная биохимия и микробиология, 2008. Т.44. №2. С.232-235.

5. Vivar I., Borrego S., Ellis G., Moreno D.A., García A.M. Fungal biodeterioration of color cinematographic films of the cultural heritage of Cuba // International Biodeterioration & Biodegradation, 2013. V.84. P.372-380

6. Borrego S., Lavin P., Perdomo I Gomez de Saravia S., Guiamet P., Determination of indoor air quality in archives and biodeterioration of the Documentary Heritage // ISRN Microbiology, 2012. 10P.

7. Molina A., Valdes O., Borrego S., Perez D., Castro M., Diagnostico micologico ambiental en depositos de la Oficina Cubana de la Propiedad Industrial // Nova Acta Cientifica Compostelana (Bioloxia), 2014. V.21. P.107-117.

УДК 579.2.08

# Молекулярный анализ филогенетического состава сообществ коррозионно-активных микроорганизмов в прибрежных зонах Баренцева и Балтийского морей

Брюханов А.Л.[1] , к.б.н.; Царовцева И.М.[2], к.б.н.; Няникова Г.Г.[3], к.б.н.

brjuchanov@mail.ru, tsarovtsevaim@vniig.ru, galanyan@mail.ru

[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова*
[2]*АО «Всероссийский научно-исследовательский институт гидротехники имени Б.Е. Веденеева»*
[3]*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)*

***Аннотация:***

*В работе изучена филогенетическая структура микробных сообществ водной толщи и донных осадков прибрежных зон Баренцева и Балтийского морей, что важно для понимания процессов биокоррозии различных материалов в морском климате арктических и умеренных широт.*

***Ключевые слова:***

*Баренцево море, Балтийское море, литораль, донные осадки, микробная коррозия, сульфатредуцирующие бактерии (СРБ), сероокисляющие бактерии, нитрифицирующие бактерии, Fe-окисляющие бактерии*

**Вводная часть**

Биоповреждениям подвержены практически все материалы, используемые человеком в хозяйственной деятельности. Экономический ущерб от коррозионных процессов в развитых странах исчисляется миллиардами долларов, причём доля биоповреждений может составлять более 50%. Большой интерес в этом плане представляют конструкционные материалы, так как от изменения их физико-механических характеристик зависит надёжность и долговечность возводимых зданий и сооружений. В гидротехническом строительстве используются как традиционные материалы (бетоны, металлические сплавы, дерево), так и новые (полимерные композиты). Немаловажным фактором являются условия, в которых возводятся и эксплуатируются объекты. Чем более агрессивна окружающая среда и более длительно её воздействие, тем заметнее происходят изменения физико-механических свойств материалов, что приводит к быстрому износу конструкций.

Коррозия – это весьма сложный и многофакторный процесс, в котором микроорганизмы играют существенную роль. В настоящее время появляется всё больше данных, указывающих на то, что процессы биокоррозии осуществляются сложными микробными сообществами, в состав которых входят различные физиологические и таксономические группы микроорганизмов [1]. С одной стороны, развитие сообществ микроорганизмов-деструкторов происходит в связи с формированием экологических условий, благоприятствующих развитию бактерий, архей, микромицетов и микроводорослей, с другой – очень важны свойства материала в плане его восприимчивости к обрастаниям и биоповреждениям. По этой причине необходимо выявлять связи между условиями окружающей среды, состоянием материалов и динамикой развития биоповреждений. Особенно эти процессы интересны в морских экосистемах, где скорость биокоррозии может быть крайне высока.

Деструкция материалов представляет собой сложный комплексный физико-химический процесс с участием различных групп микроорганизмов. В микрозонах (трещинах, крупных порах, углублениях, кавернах) поверхностного слоя материала создаются условия, наиболее благоприятные для микроорганизмов (менее резкие колебания температуры, повышенная влажность, накопление необходимых питательных веществ и др.). Концентрация клеток микроорганизмов в таких зонах приводит к физическому воздействию на материал, часто вызывает отслаивание и осыпание фрагментов материала. На поверхности материалов образуются биоплёнки, в которых клетки микроорганизмов погружены в органический полимерный матрикс микробного происхождения. Он выполняет интегрирующую функцию, а также способствует адгезии – прикреплению клеток к субстрату. Биоплёнки способны оказывать существенное влияние на прочность конструкций. Под биоплёнками могут создаваться анаэробные условия, благоприятные для развития коррозионно-активных сульфатредуцирующих бактерий [2].

В соответствии с современными представлениями считается, что биокоррозия может осуществляться тремя способами:

1) за счет непосредственного воздействия продуктов метаболизма микроорганизмов на конструкционные материалы;

2) путем образования органических продуктов, действующих как катализаторы коррозионных реакций;

3) в ходе протекания коррозионных реакций, являющихся отдельным звеном метаболических путей микроорганизмов.

Например, биогенное выщелачивание бетонов, железобетонов и природного камня определяется образованием органических и неорганических кислот микроорганизмами в процессе их жизнедеятельности. В частности, под воздействием азотной кислоты, продуцируемой

нитрифицирующими бактериями, нерастворимый кальцит переходит в растворимую соль нитрата кальция [3].

Весьма значительно участие сульфатредуцирующих бактерий (СРБ) в коррозии металлических сплавов [4]. СРБ развиваются в строго анаэробных условиях и при диссимиляционном восстановлении сульфатов (сульфатном дыхании) образуют сероводород – весьма агрессивное соединение по отношению к металлам, а при окислении воздухом или сероокисляющими (тионовыми) бактериями являющееся исходным субстратом для образования серной кислоты. Катодная теория деполяризации (за счёт образовании на поверхности металла гальванических пар при неравномерном росте биоплёнок) непосредственно при участии СРБ была предложена ещё в 1934 г., и её можно рассматривать, как первую научную попытку интерпретировать коррозию сталей при участии микроорганизмов [1, 5].

В целом, накопленные к настоящему моменту научные данные свидетельствуют о том, что, несмотря на достаточно большое количество работ по микробной коррозии, многие аспекты этой проблемы остаются недостаточно ясными. Особенно это касается филогенетического состава и численности микроорганизмов-деструкторов в сложных микробных сообществах, влияния различных экологических условий и свойств материалов на скорость их биоповреждения, а также методов прогнозирования протекания процессов микробной коррозии различных материалов.

Задачей данного исследования является изучение сообществ микроорганизмов, потенциально способных осуществлять процессы биокоррозии конструкционных материалов, которые применяются в гидротехническом строительстве, в прибрежных экосистемах Баренцева и Балтийского морей.

**Методика исследования**

Для анализа филогенетического состава микробных сообществ в прибрежной зоне Баренцева моря (в районе Кислогубской ПЭС) и Балтийского моря (в районе Ольгинских очистных сооружений и комплекса защитных сооружений/КЗС со стороны Финского залива) были отобраны пробы воды и донных осадков. Воду последовательно фильтровали через стерильные стекловолоконные крупнопористые фильтры GF/C для задерживания частиц размером ≥1,2 мкм (“Whatman”, Великобритания) и нитроцеллюлозные мембранные фильтры с диаметром пор 0,22 мкм (“Millipore”, США) с использованием водоструйного насоса и колбы Бунзена с насадкой Шотта. На фильтрах GF/C концентрируются крупные частицы, которые могут содержать ассоциированные со взвесью клетки микроорганизмов, а на мембранные фильтры оседают мелкие частицы, представленные, главным образом, свободноживущими микроорганизмами. Пробы донных осадков отбирали в стерильные флаконы, заполняемые осадком доверху (без газовой фазы) и герметично закрываемые резиновыми пробками и обжимными алюминиевыми колпачками. Фильтры со сконцентрированной на них биомассой фиксировали в буферном растворе, содержащем 150 мМ NaCl и 100 мМ $Na_2$ЭДТА (pH 8,0).

Для выделения ДНК из отфильтрованных водных проб фильтры тщательно растирали пестиком в жидком азоте до состояния порошка, из которого затем выделяли тотальную ДНК с использованием набора Genomic DNA Purification Kit (“GE Healthcare”, США). Тотальную ДНК из образцов донных осадков выделяли с помощью набора MO BIO’s PowerSoil DNA Isolation Kit (“Qiagen”, Нидерланды). Библиотеки на основе V3-V4 региона гена 16S рРНК готовили в соответствии с ранее описанной методикой [6]. Секвенирование проводили в системе MiSeq (“Illumina”, США) с использованием набора реагентов, обеспечивающего длину прочтения 300 нуклеотидов с каждого конца ампликона. Демультиплексирование и анализ

нуклеотидных последовательностей проводили при помощи программного пакета QIIME. Последовательности группировали в операционные таксономические единицы с порогом сходства 97%, используя референсные базы по 16S рРНК SILVA [7], анализ сходства нуклеотидных последовательностей из GenBank проводили также с помощью программного пакета BLASTN.

**Экспериментальная часть**

***Сульфатредуцирующие бактерии (СРБ).*** В пробах донных илистых осадков, отобранных на литорали Баренцева моря в районе Кислогубской ПЭС, были обнаружены сульфатредуцирующие бактерии, относящиеся к классу *Deltaproteobacteria*, порядку *Desulfobacterales* (13% от всех микроорганизмов в пробе), семействам *Desulfobulbaceae* (57% от всех *Desulfobacterales*) и *Desulfobacteraceae* (43% от всех *Desulfobacterales*). В семействе *Desulfobulbaceae* выявлены последовательности гена 16S рРНК, характерные для представителей следующих родов – *Desulforhopalus* (5% от всех представителей семейства), *Desulfobulbus* (3%) и *Desulfopila* (2%). Остальные СРБ семейства были отнесены к пока некультивируемым и неопределенным группам. В семействе *Desulfobacteraceae* наибольшая численность отмечена для представителей родов *Desulfofrigus* (45% от всех представителей семейства), *Desulfoconvexum* (15%) и *Desulfosarcina* (8%).

Пробы донных осадков, отобранные на судопропускном сооружении С-1 в Финском заливе Балтийского моря, были использованы в качестве посевного материала для получения первичных накопительных культур на среде Видделя для морских форм сульфатредуцирующих бактерий (СРБ). В этих культурах по анализу наличия соответствующих последовательностей гена 16S рРНК были обнаружены СРБ, относящиеся к классу *Deltaproteobacteria* порядку *Desulfovibrionales* семействам *Desulfovibrionaceae* (род *Desulfovibrio* – 19% от всех микроорганизмов в

пробе) и *Desulfomicrobiaceae* (род *Desulfomicrobium* – 6% от всех микроорганизмов в пробе).

В пробах воды, отобранных в районе Кислогубской ПЭС, сульфатредуцирующих бактерий по гену 16S рРНК детектировано практически не было, по всей видимости, по причине высокой концентрации растворенного кислорода в водной толще и отсутствия в этом биотопе аэротолерантных психрофильных СРБ. Гораздо более разнообразным и многочисленным оказалось сообщество свободноживущих СРБ в водных пробах у КЗС со стороны Финского залива – там были обнаружены представители многочисленных родов семейств *Desulfobulbaceae* и *Desulfobacteraceae* порядка *Desulfobacterales* и семейства *Desulfovibrionaceae* порядка *Desulfovibrionales*. В целом, на долю СРБ (включая некультивируемые и неидентифицируемые до рода подгруппы), которые, как известно, являются одними из наиболее активных коррозионных микроорганизмов, в этих водных пробах приходилось свыше 2,5% от всех микроорганизмов.

***Сероокисляющие бактерии.*** В пробах донных илистых осадков, отобранных на литорали Баренцева моря в районе Кислогубской ПЭС, были обнаружены пурпурные серные бактерии в количестве 0,5% от всех бактерий в пробе (класс *Gammaproteobacteria*, порядок *Chromatiales*). Ими оказались представители семейств *Granulosicoccaceae* (род *Granulosicoccus*, 65% от всех *Chromatiales*), *Ectothiorhodospiraceae* (род *Thioalkalispira*, 24% от всех *Chromatiales*) и *Chromatiaceae* (рода *Lamprocystis* и *Thiohalocapsa*, 8% и 3% от всех *Chromatiales*, соответственно).

В пробах воды, отобранных в прибрежной зоне Баренцева моря, по гену 16S рРНК были обнаружены серные бактерии нескольких родов порядка *Thiotrichales* (0,7% от всех бактерий в пробе) класса *Gammaproteobacteria*. Также необходимо отметить наличие бактерий, способных к микролитотрофии с использованием восстановленных

соединений серы или способных окислять соединения серы, не используя их в качестве источника энергии – род *Pseudomonas* (19,5% от всех бактерий в пробе) порядка *Pseudomonadales* класса *Gammaproteobacteria* и род *Alcaligenes* (6% от всех бактерий в пробе) порядка *Burkholderiales* класса *Betaproteobacteria*. Псевдомонады вообще отличаются крайне лабильным метаболизмом и могут участвовать в процессе биокоррозии также в качестве марганец-окисляющих или аммонифицирующих бактерий.

В пробах воды, отобранных в Финском заливе Балтийского моря, наблюдали определённое разнообразие свободноживущих форм сероокисляющих бактерий – помимо представителей рода *Sulfuritalea* (0,02% от всех микроорганизмов в пробе), были детектированы серо-, тиосульфат- и сульфит-окисляющие преимущественно морские бактерии рода *Sulfurimonas* (семейство *Thiovulaceae* порядка *Campylobacterales* класса *Campylobacteria* типа *Epsilonbacteraeota*) в количестве 0,8% от всех микроорганизмов в пробе и сероокисляющие бактерии рода *Acidithiobacillus* (семейство *Acidithiobacillaceae* порядка *Acidithiobacillales* класса *Gammaproteobacteria* типа *Proteobacteria*) в количестве 0,1% от всех микроорганизмов в пробе. Известно, что бактерии рода *Acidithiobacillus* играют существенную роль в биогенной сульфидной коррозии [8].

***Железоокисляющие микроорганизмы.*** В пробах донных илистых осадков, отобранных на литорали Кислой губы Баренцева моря, были детектированы бактерии филума *Actinobacteria* (2% от всех бактерий в пробе), многих представителей которого относят к железоокисляющим бактериям и обнаруживают в различных почвенных и водных биотопах.

Гораздо большее разнообразие железоокисляющих микроорганизмов выявлено в водных пробах, отобранных у КЗС со стороны Финского залива Балтийского моря и профильтрованных через мелкопористый мембранный фильтр – там были детектированы преимущественно ацидофильные железоокисляющие археи рода *Ferroplasma* (семейство *Ferroplasmaceae*

порядка *Thermoplasmatales* класса *Thermoplasmata* типа *Euryarchaeota*) в количестве 3% от всех микроорганизмов, а также железоокисляющие бактерии родов *Acidiferrobacter* (0,6% от всех микроорганизмов) и *Leptospirillum* (0,1%).

***Нитрифицирующие микроорганизмы.*** В пробах донных илистых осадков, отобранных на литорали Баренцева моря в районе Кислогубской ПЭС, были обнаружены нитрифицирующие бактерии, относящиеся к типу *Nitrospirae*, классу *Nitrospira*, порядку *Nitrospirales*, семейству *Nitrospiraceae* (0,4% от всех бактерий в пробе). Эти, преимущественно морские (но обитающие также в активных илах сточных вод, почвах и пресных водоёмах) хемолитотрофные бактерии играют важную роль в цикле азота, участвуя во второй стадии нитрификации – окислении нитрит-аниона до нитрат-аниона. Интересно, что помимо нитрифицирующих бактерий, в донных пробах были выявлены также археи рода *Nitrosopumilus* (Marine Group I, тип *Thaumarchaeota*), составляющие 36% от всех *Archaea* (2% от всех микроорганизмов) в пробе и широко представленные в океанической водной толще и донных осадках; эти одни из самых маленьких по размеру микроорганизмов осуществляют первую стадию нитрификации.

В водных пробах, отобранных у КЗС Финского залива Балтийского моря, были обнаружены нитрозные бактерии семейства *Nitrosomonadaceae* в количестве 0,44% от всех микроорганизмов и нитратные бактерии рода *Nitrotoga* (семейство *Gallionellaceae*) в количестве 0,1% от всех микроорганизмов в пробе. Вероятно, нитрозные бактерии являются в Финском заливе формами, преимущественно ассоциированными с частичками взвеси, тогда как среди нитратных бактерий преобладают свободноживущие микроорганизмы.

**Выводы**

В результате анализа последовательностей гена 16S рРНК был полностью определен сложный филогенетический состав сообществ

микроорганизмов в исследованных водных и донных пробах прибрежных районов Баренцева и Балтийского морей, а также впервые точно идентифицированы все потенциально коррозионно-активные группы микроорганизмов – такие, как сульфатредуцирующие, серо, железо- и марганец-окисляющие, нитрифицирующие и другие.

Необходимо отметить, что в пробах донных осадков у Кислогубской ПЭС (Баренцево море) 13% от всех микроорганизмов составляли сульфатредуцирующие бактерии, являющиеся одними из самых активных в коррозионном плане микроорганизмами (образуют биоплёнки, выделяют едкий сероводород и связывают ионы железа в сульфид, потребляют водород с поверхности металлов и приводят к катодной деполяризации металлоконструкций и т.д.). В водных пробах у Кислогубской ПЭС до 20% от всех микроорганизмов приходится на бактерий рода *Pseudomonas*, характеризующихся весьма лабильным метаболизмом, очень широким распространением в различных экосистемах и способностью к образованию коррозионно-активных биоплёнок на металлических конструкциях.

Проведенные исследования позволили выявить широкий спектр микроорганизмов в пробах воды, отобранных в разных точках экосистемы Финского залива Балтийского моря в районе комплекса защитных сооружений г. Санкт-Петербурга. Среди представителей преобладающей филы *Proteobacteria* наиболее высокую численность также имели бактерии рода *Pseudomonas*. Следует особо выделить обнаружение сульфатредуцирующих, сероокисляющих, нитрифицирующих и железоокисляющих бактерий, которые способны вызывать интенсивную биокоррозию бетонных и металлических конструкций как в аэробных, так и в анаэробных условиях. Их численность варьировала в пробах воды, отобранных в различных точках вблизи комплекса защитных сооружений, что может быть связано с локальными биогеохимическими условиями и техногенными воздействиями на конкретные биотопы.

Постоянное присутствие в водной толще и донных осадках прибрежной зоны Баренцева и Балтийского морей потенциально коррозионно-активных групп микроорганизмов указывает на возможность формирования агрессивных микробных сообществ в виде обрастаний и биоплёнок на различных сооружениях, что требует дополнительной защиты гидротехнических и портовых конструкционных материалов от биокоррозии в неблагоприятных условиях северных морей.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №18-29-05031 мк.*

**Список литературы**

1. Videla H.A., Herrera L.K. Microbiologically influenced corrosion: looking to the future. Int. Microbiol. 2005. V. 8(3). P. 169-180.

2. Procópio L. The role of biofilms in the corrosion of steel in marine environments. World J. Microbiol. Biotechnol. 2019. V. 35(5). Article No. 73.

3. Абашина Т.Н., Вайнштейн М.Б., Хаустов С.А. Бактериальная коррозия бетона и биовыщелачивание отходов горнорудной промышленности: методическое руководство для микробиологических исследований. Тула: изд-во ТулГУ. 2015. 102 с.

4. Païssé S., Ghiglione J.F., Marty F., Abbas B., Gueuné H., Amaya J.M., Muyzer G., Quillet L. Sulfate-reducing bacteria inhabiting natural corrosion deposits from marine steel structures. Appl. Microbiol. Biotechnol. 2013. V. 97(16). P. 7493-7504.

5. Guan F., Zhai X., Duan J., Zhang M., Hou B. Influence of sulfate-reducing bacteria on the corrosion behavior of high strength steel EQ70 under cathodic polarization. PLoS One. 2016. V. 11(9). e0162315.

6. Fadrosh D.W., Ma B., Gajer P., Sengamalay N., Ott S., Brotman R.M., Ravel J. An improved dual-indexing approach for multiplexed 16S rRNA gene

sequencing on the Illumina MiSeq platform. Microbiome. 2014. V. 2(1). Article No. 6.

7. Quast C., Pruesse E., Yilmaz P., Gerken J., Schweer T., Yarza P., Peplies J., Glöckner F.O. The SILVA ribosomal RNA gene database project: improved data processing and web-based tools. Nucleic Acids Res. 2013. V. 41. D590-596.

8. Inaba Y., Xu S., Vardner J.T., West A.C., Banta S. Microbially influenced corrosion of stainless steel by *Acidithiobacillus ferrooxidans* supplemented with pyrite: importance of thiosulfate. Appl. Environ. Microbiol. 2019. V. 85(21). e01381-19.

УДК 574.587+574.586+57.045

# Особенности динамики оседания макрообрастателей на экспериментальные пластины в зоне смешения речных и морских вод

Матишов Г.Г., академик; Булышева Н.И., к.б.н.; Клещенков А.В., к.г.н.

bulysheva@ssc-ras.ru

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук»*

***Аннотация:***

*В работе представлены результаты исследования сезонной динамики оседания организмов макрозообентоса на экспериментальные пластины в зоне смешения речных и морских вод в устье Дона.*

***Ключевые слова:***

*гидрометеорологические условия, макрообрастатели, эстуарии, река Дон*

Обрастания оказывают неблагоприятное влияние на эксплуатацию водного транспорта и гидротехнических сооружений. Практика эксплуатации изделий, конструкций и сооружений в водоемах показывает, что скорость коррозии материалов возрастает в десятки и сотни раз, если в эти процессы включаются организмы-обрастатели [1].

По характеру развития обрастания на территории нашей страны выделяют 4 зоны. Балтийское, Черное, Азовское и Каспийское моря (кроме опресненных мест) отнесли к третьей зоне, которая характеризуется высоким видовым разнообразием, значительными количественными показателями и быстрым развитием обрастаний. Оседание личинок здесь происходит на протяжении почти всего года [2].

Для Азовского моря наиболее подробно сообщества обрастания описаны в работах Е.М. Парталы [3-5]. Автором проводились исследования в прибрежной зоне у с. Сопино, г. Мариуполя и г. Бердянска (юго-западная часть Таганрогского залива и собственно Азовское море). В сообществе морского обрастания в Азовском море Е.М. Парталы отмечены 227 видов, из них: 165 водорослей, 62 беспозвоночных.. Тем не менее, опубликованные данные о закономерностях формирования и структуре сообществ обрастания в эстуарных зонах российского сектора Азовского моря в настоящее время отсутствуют.

Экспериментальное изучение процессов обрастания – наиболее надежный способ получения данных и прогноза их дальнейшего развития. На фоне многочисленных публикаций о закономерностях развития обрастания в прибрежной зоне морей отчетливо виден недостаток информации об особенностях формирования сообществ обрастания в зоне смешения морских и речных вод, поэтому целью исследования было описание сезонной динамики оседания организмов макрозообентоса на материалы в эстуарных экосистемах.

**Материалы и методы**

Наиболее доступным и распространенным методом изучения процессов формирования обрастания и коррозии являются стендовые испытания. 19 декабря 2018 г. в районе стационаров ЮНЦ РАН – БНЭБ «Кагальник» (станция 1, протока Свиное Гирло) и гидрометеопоста «Донской» (станция 2, рукав Старый Дон) – на глубине 2 м были установлены 2 серии экспериментальных пластин площадью 15×15 см, изготовленных из алюминиевых сплавов марок АМг6 и Д16 и углеродистых сталей марок 30ХГСА и Ст3 (рис. 1). В качестве контрольных образцов, не склонных к обрастанию, использовались пластины из органического стекла марки АО-120 (нейтральный материал).

Рисунок 1 – Карта-схема расположения станций

Параметры воздушной и водной среды фиксировались в автоматическом режиме с дискретностью 10 минут. Соленость рассчитывалась кондуктометрическим способом с использованием уравнения состояния морской воды УС-80 [6].

В течение периода наблюдений проводился отбор проб воды для определения ионного состава.

Для оценки сезонной динамики оседания гидробионтов на экспериментальные пластины, погруженные в воду, в период с 19.12.2018 по

04.02.2020 гг. серии пластин ежемесячно снимали и заменяли новыми. Пробы оброста обрабатывали в соответствии со стандартными гидробиологическими методиками [7].

**Гидрохимические условия исследуемой акватории**

Флуктуации ионного состава в пределах участка установки стендов БНЭБ «Кагальник» характеризовались сезонными изменениями, отмеченными ранее [8, 9]. Летом и осенью 2019 года, а также весной и летом 2020 года воды участка относились к сульфатному классу кальциевой группы с преобладанием в ионном составе сульфатов (рис. 2). Однако, в период зимней межени в условиях сгона 25.12.2019 г. воды относились к сульфатному классу натриевой группы. При сравнении 2019 и 2020 гг. можно отметить некоторое увеличение доли сульфатов и хлоридов воде, обусловленное ростом подземного питания в условиях маловодья. Также отмечался рост жесткости воды от 6,4-8,6 мг-экв/л летом 2019 г. до 9,4-13 мг-экв/л зимой 2019 г. (с максимальным значением 25,6 мг-экв/л в декабре 2019 г.) и сохранением уровня 9,5-10,2 мг-экв/л весной-летом 2020 г. Подобным образом происходил сезонный ход минерализации воды с пиком в декабре 2019, составившим 3,9 г/л. Значения водородного показателя изменялись в диапазоне 8,1-8,5.

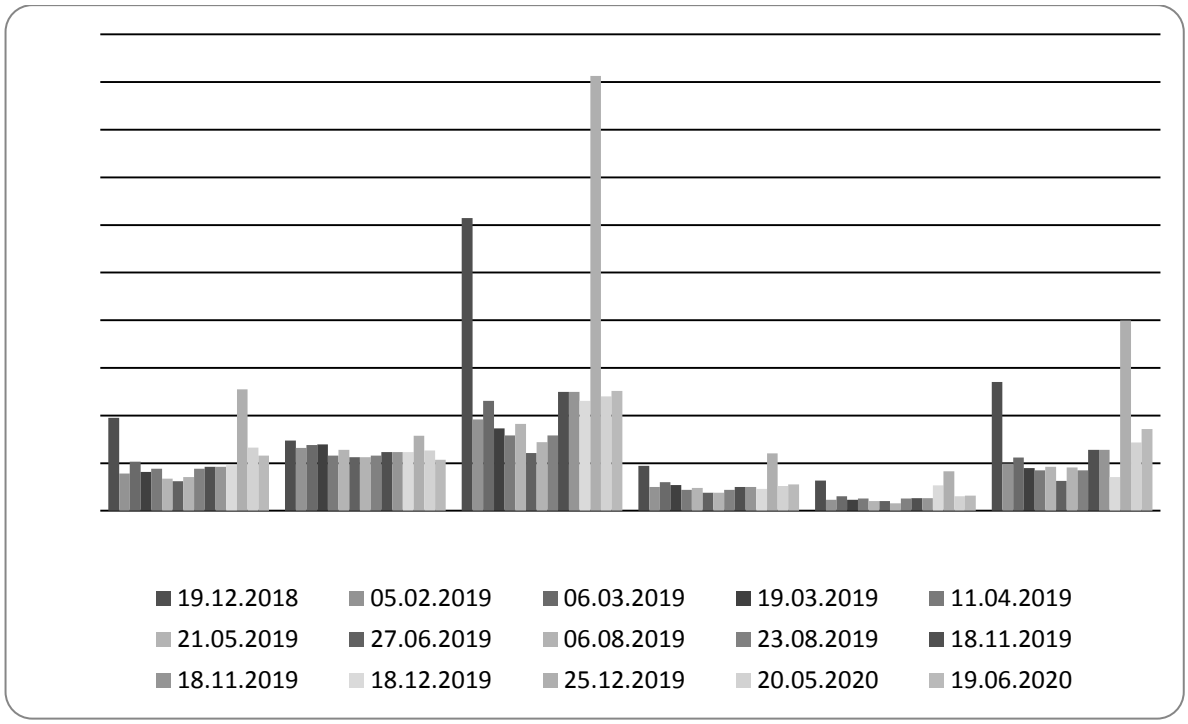



Рисунок 2 – Изменение ионного состава в районе гидрометеопоста Кагальник (Ст. 1)

На участке акватории у хут. Донской в рассматриваемый период фиксировалась вода гидрокарбонатного класса кальциевой группы, за исключением нагона 20 мая 2020 г., когда вода была отнесена к хлоридному классу натриевой группы – то есть представляла собой воду зоны смешения морских и речных вод с минерализацией 1,2 г/л (рис. 3). Во второй половине 2019 г. общая минерализация возрастала от 0,9 г/л – летом до 1 г/л в осенне-зимнюю межень. В связи с сокращением жидкого стока Дона в 2020 г., минерализация на участке х.Донской сохранилась на уровне около 1 г/л даже весной и летом 2020 г. Жесткость изменялась от 6,4 в августе 2019 г. до 8,4 мг-экв/л в декабре 2019 г., в весенне-летний период 2020 г. ее значения опустились до 6 мг-экв/л. Значения водородного показателя изменялись в диапазоне 8,1-8,7.

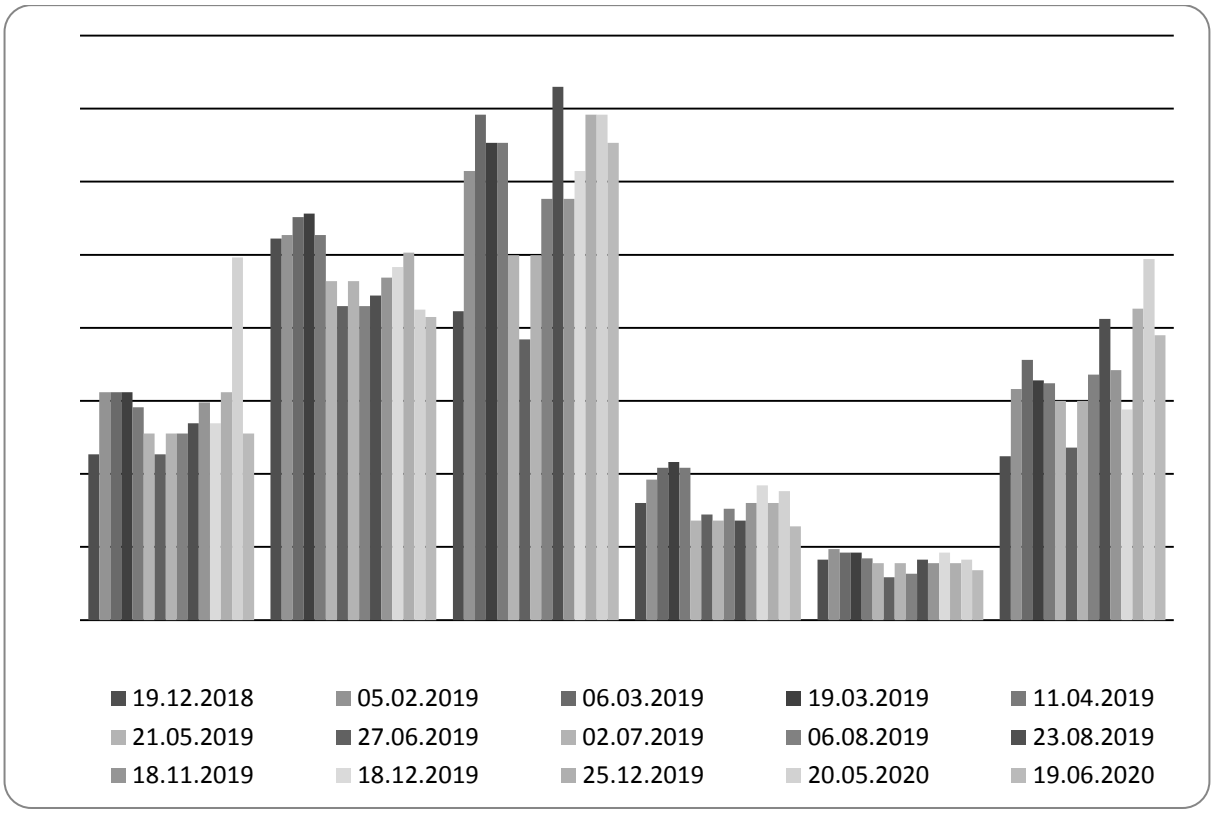



Рисунок 3 – Изменение ионного состава в районе гидрометеопоста Донской (Ст. 2)

В целом, гидрохимические условия дельты Дона определялись взаимодействием речных и морских факторов в формировании гидролого-гидрохимического режима на участках экспозиций. Речные факторы были представлены объемом речного стока, а морские – частотой и амплитудой сгонно-нагонных явлений и связанными с ними интрузиями осолоненных вод при нагонах или падением уровня воды при сгонах. При этом стоит отметить, что знакопеременные колебания уровня в отдельные периоды формировали на рассматриваемых участках высокие скорости течений, что следует рассматривать как один из факторов, влияющих на организмы-обрастатели.

**Сезонная динамика оседания гидробионтов на экспериментальные пластины**

Ход сукцессии крупных таксономических групп на изолированных от донных осадков антропогенных субстратах подчиняется общей

закономерности: в Северном полушарии скорость развития сообществ обрастания максимальна поздней весной, летом и осенью и резко снижается в позднеосенний и зимний периоды [1].

В ходе эксперимента по изучению динамики оседания макрообрастателей отмечено постепенное нарастание численности и биомассы организмов макрозообентоса на образцах в поздневесенний и летний периоды (рис. 4, 5).

В конце апреля – середине мая 2019 г. выявлено некоторое снижение темпов роста численности макробеспозвоночных. В этот период в дельте Дона проходит нерест бычков. Плотность икринок на экспериментальных пластинах колебалась от 17 до 38 штук на 1 см$^2$, организмы макрозообентоса в обросте были единичны.

В следующем месяце наблюдается резкий рост численности макробеспозвоночных на пластинах.

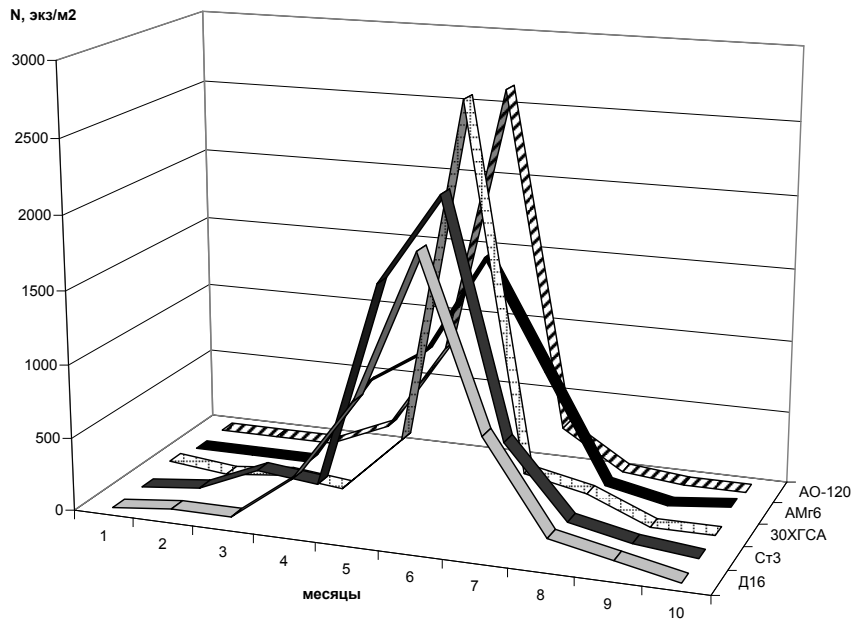



Рисунок 4 – Сезонная динамика оседания основных групп организмов-макрообрастателей на экспериментальные пластины на станции «Кагальник», экз/м$^2$

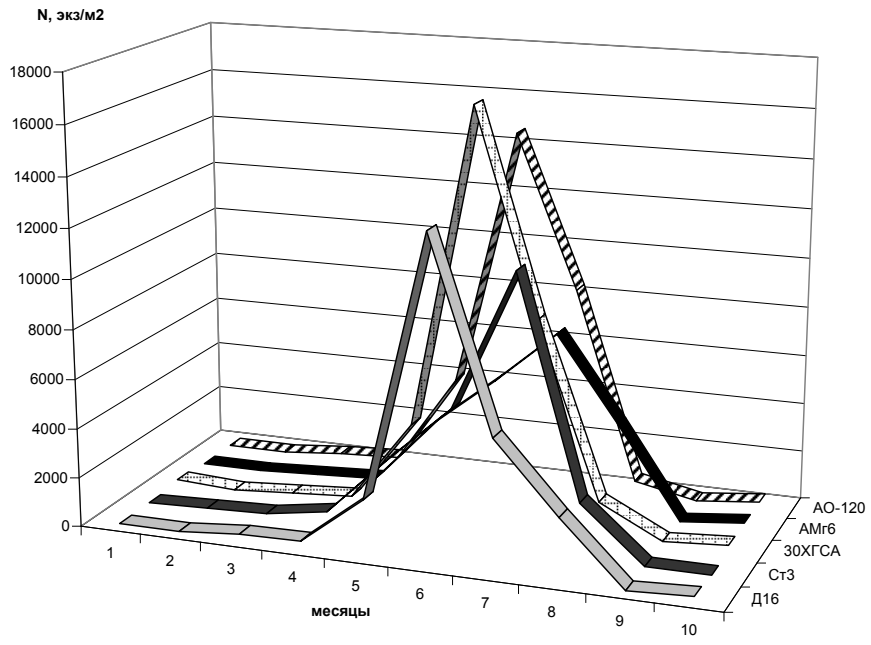



Рисунок 5 – Сезонная динамика оседания основных групп организмов-макрообрастателей на экспериментальные пластины на станции «Донской», экз/м$^2$

В период с 15 по 26 ноября 2019 г. в реке Дон и Таганрогском заливе Азовского моря был зафиксирован экстремальный сгон. Падение уровня реки Дон на некоторых участках превышало 2 м. Температура воздуха в эти дни опускалась до -11$^o$С. Экспериментальные установки оказались в зоне падения уровня воды, частично оголились и подвергались воздействию отрицательных температур, поэтому во время следующего съема на 7 из 10 пластин организмы макрозообентоса не были обнаружены. Вероятно, это связано с тем, что ежемесячная смена пластин была проведена в начале периода сгона, дальнейшее снижение уровня воды и падение температуры привело к промерзанию пластин, и гибели осевших организмов-обрастателей. Последовавшее за сгоном восстановление уровня совпало с сезонным снижением скорости оседания обрастателей.

Следует отметить, что на Станции 1 (Кагальник) численность была в 3-7 раз ниже, чем на аналогичных пластинах на Станции 2 (Донской), что,

вероятно, связано с более неустойчивым гидрологическим режимом, характерным для протоки гирло Свиное [10].

В составе сообществ макрообрастания месячных пластин были отмечены в основном массовые виды макрозообентоса, характерные для данной акватории.

Начиная с последней декады мая по октябрь, как на станции 1, так и на станции 2, наиболее часто отмечавшимися на экспериментальных пластинах были: Bryozoa – 1 (*Fredericella sultana* (Blumenbach 1779)); Hydrozoa – 1 (*Cordylophora caspia* (Pallas, 1771)); Oligochaeta – 1 (*Tubifex tubifex* (O. F. Müller, 1774)); Hirudinea – 2 (*Piscicola geometra* (Linnaeus, 1761), *Caspiobdella caspica* (Selensky, 1915)); Bivalvia – 1 (*Dreissena polymorpha* (Pallas, 1771)); Gastropoda – 2 (*Hydrobia acuta* (Draparnaud, 1805), *Viviparus viviparus* (Linnaeus, 1758)); Amphipoda – 2 (*Pontogammarus (Obesogammarus) crassus* (G.O. Sars, 1894), *Corophium volutator* (Pallas, 1766); Insecta – 1 *Chironomus* cf. *plumosus.*

Начиная с августа по октябрь на образцах доминирующим видом выступает *D. polymorpha,* формирующая друзовые сообщества и сообщества обрастания на Нижнем Дону и Таганрогском заливе. Моллюски этого рода рассматриваются как наиболее опасные организмы-обрастатели в пресных водоемах. Согласно опубликованным данным дрейссениды обитают на глубине до 10-20 м и местами образуют огромные скопления, обрастая камни, сваи и различные гидротехнические сооружения. Плотность в скоплениях может достигать 10000 экз/м$^2$, а биомасса – 7 кг/м$^2$ [11]. Закрепление моллюсков на субстрате с помощью биссусных нитей делает неэффективным применение традиционных покрытий, содержащих токсичные биоциды, так как достаточная для подавления жизненной активности и гибели дрейссены концентрация биоцида содержится только в тонком пристеночном слое воды [11].

Таким образом, к основным факторам воздействия на организмы-макрообрастатели следует отнести химический состав вод в дельте Дона и на взморье с учетом сезонной динамики, размах вертикальных колебаний уровня воды с учетом календарных дней при сгонах и нагонах, взаимодействие водной поверхности с атмосферными потоками. Кроме того освоение поверхности образца зависит и от его архитектоники. Так, для пластин из сплава АМг6 была отмечена наименьшая скорость и интенсивность обрастания как на Станции 1, так и на Станции 2.

Авторы выражают благодарность с.н.с. ЮНЦ РАН А.В. Старцеву за определение видовой принадлежности икры, отмеченной на экспериментальных пластинах.

*Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 18-29-05078 мк.*

1. Звягинцев А.Ю. Морское обрастание в северо-западной части Тихого океана. – Владивосток: Дальнаука, 2005. – 432 с.

2. Герасимов Ю.Л. Санитарная и техническая гидробиология : учебное пособие. – Самара: Издательство «Самарский университет», 2014. – 48 с.

3. Парталы Е.М. Обрастание в Азовском море. – Мариуполь: «Рената» 2007. – 378 с.

4. Парталы Е.М. Обрастание как индикатор изменений в экосистеме Азовского моря // Научные труды SWORLD – Международное научное издание. 2013. Т. 49. – С.33–34.

5. Парталы Е.М. Новые и редкие виды в экосистеме Азовского моря за 55 (1960-2015) лет // Научные труды SWORLD – Международное периодическое научное издание. 2015. Вып. № 2(39). Т.18. – С.13–19.

6. Мамаев О.И. Термохалинный анализ вод Мирового океана. Л.: Гидрометеоиздат, 1987. - 296 с.

7. Руководство по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений. – Л.: Гидрометеоиздат, 1983. – 239 с.

8. Матишов Г.Г., Григоренко К.С. Маловодье и роль грунтовых вод в осолонении авандельты Дона // Доклады Академии наук, 2018, Т. 483, №4. С.442 – 446.

9. Матишов Г.Г., Клещенков А.В., Григоренко К.С., Московец А.Ю., Кириллова Е.Э. Изменение водного баланса в бассейне Нижнего Дона в условиях маловодья // Наука Юга России. 2018. Т. 14. № 3. С. 45-55. DOI: 10.7868/S25000640180306

10. Матишов Г.Г., Булышева Н.И., Клещенков А.В., Глущенко Г.Ю., Варченко Е.В., Гончаров А.А., Гладких А.В. Эстуарии Азовского моря – уникальные полигоны для исследования биокоррозии. Опыт постановки эксперимента // Наука Юга России. 2020. Т. 16, № 2 – С. 63–75.

11. Каблов В.Ф., Костин В.Е., Соколова Н.А. Экологически безопасные противообрастающие покрытия на основе фторопласта // Известия Самарского научного центра Российской академии наук, Т. 12, № 1(8), 2010. – С. 2129-2132.

УДК 620.18; 579.6

# Первичный скрининг бактерий-антагонистов к возбудителям биоповреждений полимерных композитов

Лебедев М.П.[1], член-корреспондент РАН, д.т.н.; Ерофеевская Л.А.[2], к.б.н.; Кычкин А.А.[3]; Сивцев С.И.[2]

m.p.lebedev@prez.ysn.ru, lora-07.65@mail.ru, icen.kychkin@mail.ru, sivtsevsemen@mail.ru

[1]Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр СО РАН», Якутск, Россия

[2]Институт проблем нефти и газа СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ ЯНЦ СО РАН, Якутск, Россия

[3]Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН – обособленное подразделение ФИЦ ЯНЦ СО РАН, Якутск, Россия

***Аннотация:***

*При эксплуатации полимерных композитов в условиях открытой экосистемы неизбежна их контаминация возбудителями биоповреждений. Для профилактики микробной деструкции материалов целесообразно применять биологические методы с применением бактериофагов не патогенных бактерий. В статье приведены результаты исследования антагонистических свойств бактерий в микросимбиоценозе контаминантов полимерных композиционных материалов, длительно подвергавшихся воздействию условий окружающей среды.*

***Ключевые слова:***

*бактерии, биоповреждения, полимерные композиты, антагонизм, деградация, скрининг, материалы*

**Введение**

В настоящее время более 50% общего объема регистрируемых в мире повреждений различных материалов связано с деятельностью микроорганизмов [1]. Все поверхности в естественных и искусственных условиях, за исключением чрезвычайно чистых помещений, повсеместно покрыты микроорганизмами. Эта уникальная характеристика бактериальной ассоциации с поверхностями была очевидна с самого начала существования бактерий и оставалась частью нормальной жизни. В природе не существует материала, который бы не подвергался микробному заражению. Бактерии и вирусы, дрожжи и микромицеты являются самой древней микрофлорой, обитающей на Земле. В процессе эволюции их метаболизм адаптировался к различным условиям окружающей среды (ОС). Они распространены на всех поверхностях как в наземных, так и в водных средах. Процесс, при котором на поверхности образуется сложное сообщество микроорганизмов, называется «микрообрастанием» или образованием биопленки. Материалы, включая металлы, неорганические минералы и органические полимеры чувствительны к образованию микробных биопленок, особенно в условиях повышенной влажности. Последующее повреждение материалов является результатом природных процессов, катализируемых микроорганизмами. Полная деградация природных материалов является важной частью круговорота питательных веществ в экосистеме. Формирование биопленки является предпосылкой для существенной коррозии основных материалов.

Являясь агентами биологических повреждений, микроорганизмы вызывают необратимые изменения в структурных и функциональных свойствах различных материалов, что влияет на снижение процессов эксплуатации изделий. Такое воздействие и принято называть биоповреждением [2].

Биоповреждение полимерных композиционных материалов (ПКМ) затрагивает широкий спектр отраслей. Разлагаемость полимерных

композитов зависит от структуры самих материалов, наличия определенных микробных популяций и условий ОС, которые способствуют росту микробов. Поскольку они являются потенциальным источником углерода и энергии для гетеротрофных микроорганизмов, включая бактерии и грибы, их биологическое разложение влияет на эти отрасли промышленности. Результаты исследований способности ПКМ к биоразложению могут предоставить основную информацию, облегчающую проектирование и анализ материалов в течение всего срока службы.

Не смотря на то, что состав микроорганизмов, способных вызывать биоповреждения полимерных композитов не так разнообразен, как, например, биодеструкторов материалов и веществ природного происхождения, опасность контаминации ими ПКМ очевидна, а поиск способов борьбы с биоповреждениями материалов актуален.

Наиболее часто биоповреждения полимерных композитов связано с воздействием на них микроскопических грибов. Довольно подробно исследованы плесневые грибы родов *Alternaria, Aspergillus, Chaetomium, Cladosporium, Mucor, Fusarium, Penicillium, Rhizopus, Scopulariopsis, Trichoderma* [3]. При благоприятных условиях (температура, влажность, pH) грибной мицелий способен проникать в микротрещины, накапливать там свою биомассу, в результате чего происходит расширение и разветвление трещин. И далее, в процессе жизнедеятельности грибы выделяют продукты метаболизма, воздействие которых на материалы и являются основной причиной биоповреждения и ухудшения их эксплуатационных свойств.

В настоящее время различают три основных процесса биоповреждений, вызываемых микроорганизмами: механический, ассимиляционный и диссимиляционный [4].

При ассимиляционном и механическом процессах сами материалы являются источником питания для микроорганизмов.

При диссимиляционном процессе происходит взаимодействие материалов с продуктами метаболизма микроорганизмов (ферменты, кислоты, соли и др.).

Н.Г. Кац с соавторами охарактеризовали механизм микробиологического повреждения материалов несколькими этапами, основные из которых: перенос микроорганизмов; адсорбция микроорганизмов; образование и рост микробных колоний; влияние веществ метаболизма микроорганизмов на материал; активация коррозионного разрушения металлов и старения полимеров; синергизм повреждений, в результате наложения различных факторов и взаимного стимулирования процессов разрушения материалов, когда функциональные взаимосвязи между микроорганизмами могут существенно влиять на процесс повреждения материала [5; 6].

Для профилактики контаминации материалов биодеструкторами и разрушающего их влияния целесообразно применять биологические методы с направленным действием бактериофагов на различные группы микроорганизмов. Поиск антагонистов биоповреждений ПКМ и синтезируемых ими антибиотиков и других ценных метаболитов является **целью** настоящих исследований.

**Задачи исследований:**

1. Методом автоселекции из фрагментов полимерных композитов выделить потенциальных возбудителей биоповреждений материалов;

2. Провести идентификацию выделенных микроорганизмов;

3. Изучить фунгицидные свойства выделенных штаммов–антагонистов;

4. Провести первичный скрининг бактерий-антагонистов к выделенным возбудителям биоповреждений полимерных композитов;

5. Исследовать возможность применения отобранных штаммов-антагонистов для борьбы с биоповреждением ПКМ в условиях постоянного воздействия абиотических факторов.

**Материалом для исследований** служили образцы ПКМ, длительно подвергавшиеся воздействию условий ОС.

**Методы исследований** включали отбор проб, пробоподготовку и микробиологический анализ подготовленных образцов в соответствии с общепринятыми в микробиологии методиками [7-10].

Определение родовой принадлежности микроорганизмов проводили с использованием технических возможностей сайта EzTaxon-e [11].

Фунгицидную активность полученных бактерий-антагонистов определяли на 5-7 сутки культивирования методом диффузии микробной суспензии в агар одновременно с посевным материалом, состоящим из спор микроскопических грибов-возбудителей биоповреждений.

В работе использован лабораторный поляризованный микроскоп Axiolab Pol, производство фирма "Карл Цейсс" Германия, объектив N-Achromat 5×/0.13 (цветовой код – красный, свободное рабочее расстояние (FOD) – 11,2 мм). Числовая апертура × 1000. Максимальное полезное увеличение микроскопа – 130000 и биологический микроскоп «Biomed-3» с увеличением от 40 до 1000 крат.

Результаты исследований представлены среднестатистическими показателями, полученными из 3-х параллельных высевов на различные по составу твердые питательные среды.

**Экспериментальная часть**

В рамках настоящей работы выполнен отбор и аналитические исследования образцов ПКМ (углепластик, стеклотекстолит, арматура), выставленных на полигоне климатических испытаний (г. Якутск, ул. Автодорожная, 20).

В качестве возможных факторов биозаражения ПКМ исследованы природно-климатические условия городской среды и микробный состав почвы, атмосферного воздуха и снежного покрова непосредственно с территории полигона. Пробы отобраны и исследованы дважды: до

формирования снежного покрова (сентябрь) и после формирования снежного покрова (декабрь).

Результаты исследований физиологических групп микроорганизмов в почвенных образцах свидетельствуют о доминировании в субстрате бактериальных форм, над микроскопическими грибами, что обусловлено условиями ОС. Известно, что грибные формы микроорганизмов предпочитают подкисленные, влажные субстраты. На момент отбора проб исследованные нами почвы характеризовались, как щелочные (pH 8,06-8,12) и слабо-увлажненные (8,5-11,7%). Температура окружающей среды в Якутске, в течение вегетационного сезона (май-сентябрь) в среднем составила плюс 21,6 °С.

В качестве доминантов в почвенном микробоценозе выделены: энтеробактерии рода *Proteus*, неферментирующие бактерии рода *Pseudomonas*; спорообразующие бактерии рода *Bacillus;* актинобактерии рода *Nocardia* и микроскопические грибы родов: *Ulocladium, Penicillium* и патогенные виды *Aspergillus* (*A. niger, A. fumigatus, A. flavus*).

В пейзаже, выделенной микрофлоры из атмосферного воздуха доминировали плесневые грибы родов *Penicillium, Rhizopus* и *Aspergillus*, дрожжи рода *Rhodotorula*. Бактериальная микрофлора представлена пигментообразующими микрококками рода *Kocuria*, спорообразующими бациллами (*Bacillus*), неферментирующими бактериями рода *Chryseobacterium* (*Flavobacterium*).

Из снежного покрова выделены исключительно психрофильные формы актинобактериальной линии рода *Nocardia*.

Из фрагментов готовых изделий и смывов с ПКМ, размещенных на полигоне климатических испытаний, выделены 63 штамма микроорганизмов-контаминантов полимерных композитов. Плесневые грибы доминируют над бактериями. На долю бактерий актинобактериальной линии (род *Streptomyces)* пришлось 11,4%; нокардиоподобные (род *Rhodococcus*,

*Nocardia*) – 1,5%; спорообразующих бактерий рода *Bacillus* – 19,0%; *Micrococcus – 1,5%;* дрожжей родов: *Rhodotorula – 6,3%; Candida – 1,5%;* плесневых грибов родов*: Rhizopus – 4,8%; Fusarium* – 7,9%; *Penicíllium – 4,8%; Alternaria – 1,5%; Trichoderma – 1,5%; Aspergillus – 38,3% (*доминанты: *A. niger 52,3%; A. fumigates 23,8 %).*

Психрофильные (холодоустойчивые) формы представлены плесневыми грибами родов *Aspergillus* и *Penicillium;* дрожжеподобными грибками рода *Candida;* актинобактериями рода *Nocardia.*

Для дальнейшего изучения отселектированы два штамма: *Pseudomonas aeruginosa* и *Bacillus* ***vallismortis***, проявляющие высокую антагонистическую активность в отношении плесневых грибов рода *Aspergillus (A. niger* и *A. fumigates).*

**Краткая характеристика штамма *Pseudomonas aeruginosa***

Культурально-морфологические особенности: грамотрицательные, мелкие, подвижные, не образующие спор палочки, расположенные одиночно и беспорядочными скоплениями.

На питательной среде на основе гидролизата рыбной муки (г/л: панкреатический гидролизат рыбной муки – 24,0; натрий хлорид – 4,0; агар – 12,0±2,0) формирует сероватые, неправильной формы, с неровными краями колонии, диаметром до 3 мм. Консистенция мягкая, легко снимаются с поверхности агара, легко размазываются. Продуцируют в питательеную среду зеленый пигмент.

На среде Сабуро (г/л: пептон - 10,0 мальтоза-40,0; агар – 12,0±2,0; вода очищенная до 1 л.) формирует сероватые неправильной формы, с неровными краями колонии. Продуцируют в питательеную среду зеленый пигмент.

На агаризованной среде Мюнца (Керстен, 1963) с нефтью следующего состава: (масс.%) KNO3 – 0,4; MgSO4 ·7H2O – 0,08; NaCl – 0,1; K2 HPO4 – 0,14; KH2 PO4 –0,06; агар-2,0; нефть – 1,0; вода дистиллированная –

остальное, pH – 7,2, растет в виде серых мелких колоний диаметром 1 мм. Продуцируют в питательеную среду зеленый пигмент.

В мясопептонном бульоне образует муть. Диффунгирует в питательную среду зеленый пигмент. Выделяет специфический приторно-сладкий запах.

Другие исследованные свойства. Отношение к NaCl: растет на среде с 6% NaCl. Отношение к кислороду: факультативные аэробы. Отношение к pH: 5,5 - 9,0, оптимум при pH 6,5 -7,4. Отношение к температуре: растет при +20+42ºС, оптимум: +37ºС. Используемые источники углерода: инозит, сорбит. Не ферментирует глюкозу, малонат натрия, цитрат натрия. Лактоза-отрицательный. Уреаза-положительный. Другие тесты: Индол-отрицателен. Реакция Фогес-Проскауэра отрицательная. Фенилаланиндезоксаминаза отрицательная. Ферментирует бета галактозидазу. Не продуцирует сероводород. Не активен по отношению к орнитину и лизину. Не утилизирует инозит. Оксидаза-отрицателен. Утилизирует нефтяные углеводороды.

Штамм оказывает длительный противогрибковый эффект при совместном культивировании искусственно созданного консорциума микроорганизмов, как в водной среде, так и в почвенном субстрате. При иммобилизации бактерий на поверхности образцов базальто-пластиковой арматуры, оказывает защитный барьер, не позволяя контаминировать ПКМ плесневыми грибами. Это свойство псевдомонады делает её перспективной для биотехнологического применения.

*Генетическая характеристика.* При секвенировании вариабельных участков 16SpРНК получена следующая собранная нуклеотидная последовательность для исследуемого штамма:

TCGAGCGGGTGCAAGGGAGCTTGGTCCTGGGTTACAGCGGCGGA
CGGGTGAGTAATGCCTAGGAATCTGCCTGGTAGTGGGGGATAACGTCC
GGAAACGGGCGCTAATACCGCATACGTCCTGAGGGAGAAAGTGGGGG

ATCTTCGGACCTCACGCTATCAGATGAGCCTAGGTCGGATTAGCTAGTT
GGTGGGGTAAAGGCCTACCAAGGCGACGATCCGTAACTGGTCTGAGAG
GATGATCAGTCACACTGGAACTGAGACACGGTCCAGACTCCTACGGGA
GGCAGCAGTGGGGAATATTGGACAATGGGCGAAAGCCTGATCCAGCCA
TGCCGCGTGTGTGAAGAAGGTCTTCGGATTGTAAAGCACTTTAGGTTGG
GAGGAAGGGCAGTGAGTTAATACCTTGCTGTTTTGACGTTACCAACAG
AATAAGCACCGGCTAACTTCGTGCCAGCAGCCGCGGTAATACGAAGGG
TGCAAGCGTTAATCGGAATTACTGGGCGTAAAGCGCGCGTAGGTGGTT
CAGCAAGTTGGATGTGAAATCCCCGGGCTCAACCTGGGAACTGCATTTT
TAACTACTGAGCTAGAGTACGGTAGAGGGTGGTGGAATTTCGCTGTGT
AGCGGTGAAATGCGTAGATATACGAAGGAACACCAATGGCGAAGGCG
ACCACCTGGACTGATACTGACACTGAGGTGCGAAAGCGTGGGGAGCAA
ACAGGATTAGATACCCTGGTAGTCCACGCCGTAAACGATGTCGACTAG
CTGTTGGGATCCTTGAGCATCTTAGTGGCGC

**Краткая характеристика штамма *Bacillus vallismortis***

Полученный штамм характеризуется следующими признаками: грамположительная палочковидная бактерия. В микроскопических препаратах располагается парами или цепочками. Не образует капсул, образует споры. Факультативный анаэроб.

Полученный штамм формирует желтые колонии округлой формы с неровными краями в мясопептонном агаре (масс. %: ферментативный пептон-1,0; хлорид натрия - 0,5; агар – 1,0; вода мясная-остальное, pH 7,0-7,2). Рельеф колоний меняется через 1-2 дня. Колонии высыхают, становятся шероховатыми.

В среде Сабуро образует крупные колонии желтого цвета, максимальный диаметр которых составляет 0,5 см. Колонии могут сливаться.

В мясопептонном бульоне вызывает диффузное помутнение и пленку.

В минеральной среде Мюнца штамм растет в виде матовых шершавых желтых колоний диаметром 0,3 см.

*Физиологические и биохимические характеристики.* Штамм растет при температуре от +4 до +37°С в аэробных условиях он растет лучше. В анаэробных условиях штамм погибает не сразу, а развивается медленнее. Оптимальный рост при температуре 30°С, pH - от 5,0 до 9,0. Штамм может расти в солевом бульоне с добавлением 2,0-6,0% NaCl.

Штамм является каталаза- и оксидаза положительным. Имеет метаболизм окислительного типа. Биохимическая активность штамма слабая. Плохо усваивает многоатомные спирты.

Глюкоза и сахароза плохо ферментируются штаммом, другие углеводы не ферментируются вообще. Штамм не усваивает лизин, усваивает орнитин. Он не усваивает цитрат натрия и малонат натрия. Гидролизует желатин, разлагает крахмал; индол отрицательный. Реакция Фогеса-Проскауэра отрицательная. Фенилаланин-дезоксаминаза отрицательная. Не ферментирует бета галактозидазу.

*Генетическая характеристика.* При секвенировании вариабельных участков 16SpРНК получена следующая собранная нуклеотидная последовательность для исследуемого штамма:

AGTCGAACGAACTCTTCGGAGTTAGTGGCGGACGGGTGAGTAAC
ACGTGGGAACGTGCCTTTTGGTTCGGAATAACTCAGGGAAACTTGTGCT
AATACCGAATGTGCCCTTCGGGGGAAAGATTTATCGCCATTAGAGCGG
CCCGCGTCTGATTAGCTAGTTGGTGAGGTAAAAGCTCACCAAGGCGAC
GATCAGTAGCTGGTCTGAGAGGATGACCAGCCACACTGGGACTGAGAC
ACGGCCCAGACTCCTACGGGAGGCAGCAGTGGGGAATCTTGCGCAATG
GGCGAAAGCCTGACGCAGCCATGCCGCGTGAATGATGAAGGTCTTAGG
ATTGTAAAATTCTTTCACCGGGGACGATAATGACGGTACCCGGAGAAG
AAGCCCCGGCTAACTTCGTGCCAGCAGCCGCGGTAATACGAAGGGGGC
TAGCGTTGCTCGGAATTACTGGGCGTAAAGGGCGCGTAGGCGGATCGT
TAAGTCAGAGGTGAAATCCCAGGGCTCAACCCTGGAACTGCCTTTGAT
ACTGGCGATCTTGAGTATGAGAGAGGTATGTGGAACTCCGAGTGTAGA

GGTGAAATTCGTAGATATTCGGAAGAACACCAGTGGCGAAGGCGACAT
ACTGGCTCATTACTGACGCTAAGGCGCGAAAGCGTGGGGAGCAAACAG
GATTAGATACCCTGGTAGTCCACGCCGTAAACGATGATTGCTAGTTGTC
GGGCTGCATGCAGTTCAGTGACGCAGCTAACGCATTAAGCAATCCGCC
TGGGGAGTACAGTCGC

Установлено, что штамм *B.* ***vallismortis*** обладает супрессивными качествами по отношению к патогенным плесневым грибам рода *Aspergillus* (исследованы *A. niger, A. fumigatus*). Бактерицидная способность штамма по отношению к изученным плесневым грибам связана с продуцированием биологически активных веществ в процессе метаболизма.

Таким образом, выявлена фунгицидная активность *B.* ***vallismortis***, а сам штамм рассматривается, как перспективный биологический агент для биотехнологического производства.

**Заключение**

Выделены активные штаммы бактерий антагонистов, принадлежащих к родам *Pseudomonas* и *Bacillus*, рекомендованные для биотехнологического применения в целях защиты полимерных композитов от биоповреждения плесневыми грибами при длительной эксплуатации в условиях открытой или замкнутой экосистем.

*Работа выполнена при финансировании проекта РФФИ №18-29-05012 "Разработка научных основ для создания новых композиционных материалов под воздействием абиогенных и биогенных факторов в арктических и субарктических зонах РС(Я)".*

**Список литературы**

1. Дергунова А.В. Биоповреждения конструкций зданий, сооружений и оценка ущерба от биоповреждений [Текст] / А.В. Дергунова, В.Т. Ерофеев, В.Ф. Смирнов // Дефекты зданий и сооружений. Усиление

строительных конструкций: материалы XIV научно-метод. конф. ВИТУ – СПб. – 2010. – С. 175-179.

2. Пехташева Е.Л. Биоповреждения и защита непродовольственных товаров: Учеб. для студ. высш. учеб. заведении / Под ред. А.Н. Неверова. – М.: Мастерство, 2002. – С. 3.

3. Сухревич В.И. Защита от биоповреждений, вызываемых грибами [Текст] / В.И. Сухаревич, И.Л. Кузикова, Н.Г. Медведева // СПб: ЭЛБИ-СПБ. – 2009. – 207 с.;

4. Role of fungi in biodeterioration process of stone in historicbuildings [Text] / M.V/ Grbic, J.B. Vukojevic // Zbornik Matice srpske za prirodne nauke. Proc. Nat. Sci, Matica Sprska Novi Sad. – 2009. - V. 116. – P. 245-251

5. Allsopp D. Introduction to Biodeterioration [Text] / D. Allsopp, S. Seal Kenneth, C. Christine // 2 end edition. Gambridge University Press. – 2004. - P. 237.

6. Кац Н.Г. Химическое сопративление материалов и защита оборудования нефтегазопереработки от коррозии / Н.Г. Кац, В.П. Стриков, С.Н. Парфенова. – М.: Машиностроение, 2011. – 436 с

7. Iverson W.P. Biological corrosion / W.P. Iverson // Adv. Corros. Sci. And Technol. – 1972. – V. 2. – P. 1-42.

8. Градова, Н. Б. Лабораторный практикум по общей микробиологии / Н. Б.Градова, Е. С. Бабусенко, И. Б. Горнова, Н. А. Гусарова. - М.: ДеЛи принт. - 2001. - 131 с.

9. Кряжев Д.В., Смирнов В.Ф., Смирнова О.Н., Захарова Е.А., Аникина Н.А. Анализ методов оценки биостойкости промышленных материалов (критерии, подходы) // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, 2013, № 2 (1), с. 118–124.

10. Варченко Е.А. Особенности оценки биоповреждений и биокоррозии материалов в природных средах // Научный журнал КубГАУ, № 104/10. – 2014 https://cyberleninka.ru/article/v/osobennosti-otsenki-

biopovrezhdeniy-i-biokorrozii-materialov-v-prirodnyh-sredah (дата обращения 22.01.2020 г.).

11. ГОСТ 9.048-89. Единая система защиты от коррозии и старения. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов.

**Системные требования**: Intel от 1,3 ГГц; Windows XP/Vista/7; Adobe Reader; дисковод CD-ROM; 10 Мб; Загл. с экрана.

**Использованное программное обеспечение**: Microsoft Office Word 2010

*Статьи представлены в авторской редакции*

За содержание статей, точность приведенных фактов и цитирование несут ответственность авторы публикаций

**Объем издания**: 10 Мб.

Тираж 100 экз.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ)

Изд-во ФГУП «ВИАМ»

admin@viam.ru