



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»

**III Всероссийская научно-техническая  
конференция «Климат-2018: Вопросы  
прогнозирования коррозии, старения и  
биоповреждения материалов»**

Материалы конференции

19-20 июля 2018 г.

Геленджик

Электронное издание

**Москва**

**2018**

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; Д.С. Лаврищев, заместитель начальника отдела; Е.А. Шеин, к.т.н., главный специалист; М.С. Закржевская, инженер 2-й категории.

**Климат-2018: Вопросы прогнозирования коррозии, старения и биоповреждения материалов** : материалы III Всероссийской научно-технической конференции (г. Геленджик, 19-20 июля 2018 г.), [Электронный ресурс] / ФГУП «ВИАМ». – М. : ВИАМ, 2018. – 331 с. : ил. – ISBN 978-5-905217-28-9. – 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.

Представлены доклады ведущих ученых и специалистов: фундаментальные и прикладные исследования в области защиты от коррозии, старения и биоповреждений материалов и конструкций в природных средах; прогнозирование коррозии, старения и биоповреждений материалов при испытаниях в лабораторных и натуральных условиях; методы и результаты исследований коррозионной агрессивности атмосферы в различных климатических регионах; методы, оборудование и приборы для испытаний материалов и сложных технических систем на старение, коррозию, биологическую стойкость; системы защиты материалов и техники от старения, коррозии, биологического воздействия; взаимосвязь между результатами натуральных и ускоренных испытаний материалов и элементов конструкций на старение, коррозию и биостойкость; коррозия, старение и биостойкость объектов инфраструктуры; стандарты и нормативные документы для испытаний материалов и техники в природных средах; подготовка и переподготовка кадров по направлению «Защита от коррозии, старения и биоповреждений материалов».

УДК 66.018.8

ББК 30.82

ISBN 978-5-905217-28-9

© ФГУП «ВИАМ», 2018

## **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. Каньгин – начальник управления;

В.Г. Дворяшин – заместитель начальника управления;

С.В. Панин – к.т.н., начальник ГЦКИ ВИАМ им. Г.В. Акимова

Д.А. Браилко – начальник сектора;

Д.С. Трушин – ведущий инженер;

Е.А. Пашкова – специалист по выставочной деятельности;

Е.В. Лахтикова – начальник сектора;

И.Ю. Ширяева – главный специалист по маркетингу;

Е.А. Цилин – инженер 2-й категории.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Применение метода радиоактивных индикаторов для изучения механизмов структурных изменений в полимерных материалах .....</b>	<b>7</b>
Аверина А.Е.; Николаев Е.В.	
<b>Эпокси-кремнийорганическая система антикоррозионной защиты бетона .....</b>	<b>22</b>
Аршинов А.А.; Стороженко П.А.; Демченко А.И.; Левенто И.Ю.; Степанова В.Ф.; Соколова С.Е.	
<b>Источник металлической плазмы нового поколения .....</b>	<b>30</b>
Батин Д.П.	
<b>Испытания резин на биологическую стойкость в натуральных и лабораторных условиях .....</b>	<b>43</b>
Бухарев Г.М.; Бобырева Т.В.; Наумов И.С.	
<b>Исследование коррозионной стойкости металлических материалов при испытаниях в морской воде .....</b>	<b>56</b>
Варченко Е.А.; Курс М.Г.	
<b>Определение аэрохимических параметров атмосферы: методы мониторинга и количественный анализ .....</b>	<b>75</b>
Ветрова Е.Ю.; Щекин В.К.; Курс М.Г.	
<b>Новые ячеистые наполнители из ПКМ для звукопоглощающих конструкций авиационных двигателей.....</b>	<b>94</b>
Захаров А.Г.; Шустова Е.Н.	
<b>Возрастающая роль биоповреждений в деградации функциональных свойств материалов радиоэлектронного оборудования.....</b>	<b>108</b>
Карпов В.А.; Журиков Р.Н.; Семенова Т.А.; Ковальчук Ю.Л.; Середа В.Н.	

**Исследование сохраняемости свойств полимерных композиционных материалов в условиях тропического климата ..... 114**

Колпачков Е.Д.

**Коррозионная агрессивность атмосферы и климатическая стойкость металлических материалов в различных регионах РФ ..... 128**

Курс М.Г.; Ветрова Е.Ю.

**Магнетронное нанесение диэлектрических покрытий  $Al_2O_3$  ..... 144**

Лапин М.В.; Матвиенко В.Н.; Батин Д.П.

**Исследование композиционных материалов на основе химически модифицированных наполнителей и эпоксидных смол ..... 152**

Левашов А.С.; Бурый Д.С.; Дробот Т.Б.; Горохов Р.В.; Буков Н.Н.

**Прогнозирование повреждений материалов конструкций, эксплуатирующихся в экстремальных условиях ..... 164**

Лепов В.В.; Григорьев А.В.; Иванов А.М.; Ачикасова В.С.; Иванова А.А.; Балаклеяский Н.С.; Логинов Б.А.; Логинов А.Б.; Лепова К.Я.; Анемподистова Л.Г.

**Проблемные вопросы прогнозирования коррозии, старения и биоповреждения материалов и пути решения ..... 179**

Луценко А.Н.; Лаптев А.Б.

**Анализ влияния длительной эксплуатации самолета на свойства конструкционного материала при обеспечении безопасности эксплуатации самолетов с большими наработками ..... 201**

Нестеренко Б.Г.

**Экспресс-оценка коррозионной агрессивности воздушных сред ..... 216**

Платонов И.А.; Новикова Е.А.; Тупикова Е.Н.

**Влияние близости моря и коррозионно-активных агентов атмосферы на скорость коррозии в различных климатических регионах ..... 227**

Першина Н.А.; Ионин В.А.; Полищук А.И.; Семенец Е.С.; Павлова М.Т.

**Проблемы изучения высокотемпературной сульфидной коррозии при назначении ресурса деталей горячей части турбины..... 239**

Черкашнева Н.Н.; Пузанов А.И.; Мерзляков К.С.

**Развитие методов исследования неоднородного старения полимерных материалов ..... 249**

Старцев О.В.; Лебедев М.П.; Славин А.В.; Ноев И.И.

**Термодесорбционные исследования урановых образцов с защитным антикоррозионным покрытием ..... 264**

Хлабыстина Л.Р.; Батин Д.П.; Кочетов М.В.; Фазылов Р.Р.

**Инновационные подходы к формированию композитов для производства изделий РКТ и конверсии ..... 274**

Шатров В.Б.; Шайдурова Г.И.; Васильев И.Л.; Антипин В.Е.; Зубарев С.А.

**Прогнозирование работоспособности многослойных технических объектов..... 284**

Соколовский М.И.; Шайдурова Г.И.; Модорский В.Я.; Шайдуров А.А.

**Превращения перовскитовых фаз силикат-антимонатов стронция при комнатной температуре ..... 294**

Шелан Ю.Н.; Захарьевич Д.А.; Батин Д.П.

**Методы оценки и способы повышения микробиологической стойкости авиационных материалов ..... 302**

Яковенко Т.В.; Бобырева Т.В.; Горяшник Ю.С.; Мосунова Д.Н.

**Разработка методов приближения диаграмм деформирования полимеров и композитов и математических моделей на основе таких приближений ..... 302**

Семисалов Б.В.; Голушко С.К.; Амелина Е.В.

УДК 54.02:546.06

## **Применение метода радиоактивных индикаторов для изучения механизмов структурных изменений в полимерных материалах**

Аверина А.Е.<sup>1</sup>; Николаев Е.В.<sup>1</sup>

*<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

### ***Аннотация:***

*Методы, которые применяются для изучения изменений структуры полимерных материалов, не дают достаточной информации из-за низкой чувствительности. Существует необходимость привлекать более тонкие и точные методы анализа структурных изменений в полимерах. В данной работе будет рассмотрена возможность применения метода радиоактивных индикаторов для изучения химических превращений полимерных материалов, происходящих под действием различных факторов.*

### ***Ключевые слова:***

*третий, радиоактивные индикаторы, полимерные материалы, организмы-деструкторы, радиохимия, биохимия, материаловедение.*

### **Введение**

В настоящее время в различных областях промышленности свое широкое применение находят полимерные композиционные материалы (ПКМ). Возможность совмещать различные полимерные матрицы с

армирующими наполнителями, дает возможность разработать материал наиболее подходящий под условия эксплуатации. Однако процесс перехода от изготовления силовых элементов конструкций технических изделий из металлов к наиболее легким и коррозионностойким ПКМ осложняется необходимостью учета множества процессов протекающих в материале. Особенно это актуально для многокомпонентных ПКМ, где вклад в изменение конструкционной прочности и функциональных свойств материалов в условиях воздействия климатических факторов вносят не только поверхностные процессы, как на металлах, но и объёмные. Такие как влагонасыщение и пластифицирование, нагрев и проникновение вглубь органических стекол и стеклопластиков ультрафиолетового спектра, вызывающих интенсивное старение матрицы [1, 2]. Кроме того климатическая стойкость и сроки эксплуатации зависят не только от типа полимерной матрицы и распределения армирующего компонента, но и от химического строения и происходящих в нем изменений под действием внешних факторов. В соответствии с ГОСТ 15150-68 климатическое исполнение технического изделия должно соответствовать реальным условиям его эксплуатации, при этом для средств транспорта, особенно воздушных судов и автомобилей предъявляются более жесткие требования: воздушное судно должно отвечать требованиям всеклиматического исполнения, то есть выдерживать воздействие любых климатических условий от Арктики до тропиков в течение назначенного срока эксплуатации [3-5].

На данный момент основными параметрами, по которым оценивается стойкость конструкционных ПКМ к воздействию внешних факторов, является сохраняемость механических характеристик, температуры и интервала стеклования [6, 7]. Определение механических характеристик в процессе старения не показывает изменение свойств полимерной матрицы и химических процессов, протекающих в ней.



Температура и интервал стеклования показывают наличие изменений структуры полимерной матрицы, без возможности определения их природы.

Однако, изучение изменений происходящих в матрице ПКМ с точки зрения химии позволило бы модифицировать химический состав материала и увеличить срок эксплуатации, стойкость к климатическим, механическим и биологическим повреждающим факторам.

Для оценки изменений, происходящих в химическом составе полимерной матрицы и предположить механизмы протекающих реакций, на данный момент активно используются методы инфракрасной спектроскопии с Фурье преобразованием и газовой хромато-масс-спектрометрии. Такие методы не дают достаточной информации из-за низкой чувствительности.

Таким образом, **целью** работы является поиск и апробация более тонких и точных методов и их комбинаций для анализа структурных изменений в полимерах.

### **Метод радиоактивных индикаторов**

Метод радиоактивных индикаторов (**МРИ**) основан на использовании радиоактивных изотопов различных элементов. Изотопы одного и того же элемента различаются только молекулярной массой и практически не влияют на химические и физические свойства соединений, которые их содержат. Использование радиоактивных индикаторов позволяет существенно повысить чувствительность и пределы обнаружения аналитических методик. Простота и доступность измерительной аппаратуры, точность и специфичность обнаружения являются главными преимуществами метода. К недостаткам можно отнести необходимость наличия специального аккредитованного помещения и недоступность некоторых изотопов в свободной продаже. Тем не менее МРИ находит широкое применения в различных областях

биологии, экологии, геологии, медицине, химии, биохимии, фармацевтики и других областях науки. В литературе практически отсутствуют работы посвященные применению радиоактивных индикаторов для исследования полимерных материалов. Таким образом, проведение исследований на стыке научных областей материаловедения и радиохимии позволит получить новые данные и разработать новые методики по изучению химических превращений, происходящих в ПКМ под действием различных факторов.

#### **Выбор изотопа для исследования.**

Большое количество радиоактивных изотопов дает возможность подбора элемента наиболее удобного для решения конкретной задачи.

При выборе изотопа следует руководствоваться следующим:

- по химическим свойствам изотоп должен быть идентичен одному из элементов, входящих в материал, должен равномерно распределяться по поверхности материала и в объеме, не вступая в химические реакции с окружающей средой и материалом;
- тип и энергия излучения должны иметь существенное значение;
- достаточный период полураспада.

Наиболее подходящими изотопами для исследований соединений, содержащих водород, углерод, серу являются тритий ( $^3\text{H}$ ,  $T_{1/2}=12,33$  года), углерод – 14 ( $^{14}\text{C}$ ,  $T_{1/2}= 5,70 \times 10^3$  лет), сера – 35 ( $^{35}\text{S}$ ,  $T_{1/2}=87,51$  суток). Азот, входящий во множество полимерных соединений не имеет долгоживущих изотопов и не может быть использован в качестве индикатора.

Также необходимо учитывать и коммерческую составляющую. Анализ рынка показывает, что изотопа  $^{35}\text{S}$  нет в свободном доступе, только под заказ. Кроме того относительно маленький период полураспада не позволяет сделать заказ изотопа из-за границы и проводить длительные эксперименты. Не менее важным фактором является начальная форма

изотопа и дальнейшие методы введения. Так, например углерод – 14 чаще всего встречается в форме карбоната кальция/бария. Соответственно необходимо обязательное проведение дальнейшего синтеза для введения метки.

Таким образом, тритий обладает рядом преимуществ перед остальными изотопами. Достаточно большой период полураспада, высокая удельная активность, небольшая энергия излучения (не представляет опасности для персонала), коммерческая доступность, удобная форма для введения в различные материалы, в том числе и биологически активные (белки, аминокислоты и другие).

#### **Методы введения тритиевой метки в различные вещества**

Обычно для введения метки используются реакции с использованием газообразного трития: дегалогенирование, гидрирование, изотопный обмен. В общем виде реакции по введению тритиевой метки можно записать следующим образом:



Методы, в которых реакции с тритием проводят в растворителе, в котором растворено немеченое вещество-предшественник, называют жидкофазными методами введения тритиевой метки.

Наиболее часто используемый жидкофазный метод – гетерогенный катализ с тритием в растворителе [8]. В качестве катализатора используют металлы 8, 9 и 10 групп в тритиевой воде или слабокислых растворах (например, водной уксусной кислоте). Известно, что платина и палладий являются наиболее активными, а каталитическая активность никеля немного меньше. Часто наиболее активные катализаторы получают путем *in situ* восстановления оксидов металлов газообразным тритием или галогенидами металлов гидридными реагентами, такими как боргидрид натрия. Обмен в субстратах происходит достаточно медленно при низких температурах, поэтому реакции изотопного обмена проводят при

нагревании 100–180°C в течение длительного времени (от нескольких часов до суток).

Помимо жидкофазных методов введения метки, существуют методы, связанные с использованием меченых реагентов и химическим синтезом. Первый метод введения тритиевой метки: гидрирование кратных углерод-углеродных связей. Для проведения этих реакций использовались платиновые, палладиевые и родиевые катализаторы. В качестве растворителей обычно используются: этанол, диоксан, метанол-вода, бензол, этилацетат и другие.

Другой метод основан на реакциях дегалогенирования. Для каталитического дегалогенирования в атмосфере газообразного трития используются как полярные, так и неполярные растворители [9]. Основной проблемой данного метода является образующийся галогенид трития, которой необходимо нейтрализовать, так как он отравляет катализатор, что ведет к снижению скорости реакции. Дегалогенирование было изучено в широком диапазоне давлений газообразного трития, температур, концентраций галогензамещенных соединений и продолжительности реакции [10].

Кроме методов изложенных выше, существует возможность использования химического синтеза. Первый химический метод – введение метки путем восстановления тритидами металлов, например: алюмотритид лития, боротритид натрия. Альтернативой методам, которые требуют синтеза и тонкого подбора катализатора являются физические методы введения метки.

Изотопный обмен является наиболее предпочтительным методом введения тритиевой метки, так как не требует дополнительного синтеза предшественников.

Реакции изотопного обмена не требуют экстремальных условий, что снижает вероятность разрушения исходного вещества. Для введения

тритиевой метки, наиболее часто используются реакции изотопного обмена, которые протекают с применением тритиевой воды или газообразного трития.

Изотопный обмен с тритиевой водой чаще всего проводят в присутствии органического растворителя, который способствует растворению органического компонента и снижения интенсивности радиолиза. Удельная активность соединений, получаемых этим методом, ограничивается удельной радиоактивностью тритиевой воды. В качестве катализаторов обмена используют нагревание в нейтральной среде, кислоты, щелочи, ионообменные смолы [11], а также металлические катализаторы. Минимальная температура, при которой изотопный обмен проходит с приемлемой скоростью – около 370 К. Часто нагревание заменяют микроволновой или ультразвуковой обработкой, что существенно сокращает длительность реакции [12–15].

Изотопный обмен с газообразным тритием основан на реакции обмена с атомами водорода растворенного соединения в условиях гомогенного или гетерогенного катализа в присутствии металлического катализатора [16]. Главным преимуществом использования этого метода перед реакцией обмена с тритиевой водой является широкий диапазон получаемых удельных радиоактивностей, вплоть до теоретической при замене одного атома водорода тритием. Кроме того, реакция протекает с более широким кругом соединений, чем при использовании тритиевой воды. К недостаткам метода можно отнести то, что в данных условиях могут протекать нежелательные побочные процессы, такие как дегалогенирование, гидрирование и восстановление различных функциональных групп.

Одним из наиболее ранних твердофазных методов введения тритиевой метки является метод Вильцбаха [17], который заключается в том, что сухое вещество помещается в сосуд заполненный тритием на

некоторое время (от нескольких часов до нескольких дней). Оригинальный метод Вильцбаха является неэффективным. Из-за радиационного повреждения мишени образуется большое число радиоактивных примесей. Молярная радиоактивность очищенных продуктов, как правило, не превышает 0,4 ГБк/моль. Кроме этого, возможность применения метода Вильцбаха ограничивается также длительностью экспозиции и необходимостью использования большого количества газообразного трития. Однако существуют модификации метода Вильцбаха, основанные на механизмах протекающих реакций.

Для получения меченных тритием соединений можно использовать инициацию реакции диссоциации трития на атомы с помощью различных физических методов активации. Одним из наиболее удобных способов получения атомарного трития является диссоциация молекул трития на вольфрамовой проволоке. Под действием электрического тока проволока нагревается до высоких температур (1500–2200 К). Такой способ получения атомов трития получил название метода термической активации. [18] Поток атомов трития бомбардирует стенки реакционного сосуда, охлажденного до 77 К. Обычно реакция проводится при низком давлении (меньше 1 Па) и атомы трития достигают мишень практически без потерь энергии. В результате реакции возможна замена атомов протия на тритий. Реакция протекает двухступенчато: отрыв водорода от углеводородной группы с последующей рекомбинацией полученного радикала с другим атомом трития. Под действием трития возможны и другие реакции, такие как декарбоксилирование, дегалогенирование, замещение на тритий гидроксильной, аминогруппы. Таким образом, протекает образование побочных продуктов.

Кроме того, с помощью метода термической активации можно ввести метку в любые сложные соединения, не разрушая структуры. Отдельный плюс данного метода - возможность варьировать множество

параметров. Результат реакции зависит от: температуры вольфрамовой проволоки, давления молекулярного трития в реакционном сосуде, расстояния от вольфрамовой проволоки до мишени, способа приготовления мишени и от времени воздействия атомарного трития на мишень. В последние годы был достигнут значительный прогресс в применении метода для введения трития в сложные смеси молекул с сохранением их физико-химических свойств и равномерным распределением трития по компонентам смесей [19], а также улучшены количественные характеристики удельной радиоактивности меченых соединений [20].

Также метод термической активации трития подходит для применения к сложным биологически активным веществам. При реакции атомарного трития с белками и их комплексами в составе биологических объектов (вирусы, рибосомы, липосомы, клеточные мембраны) можно получить ценную информацию о структурной организации этих объектов с помощью анализа распределения трития по аминокислотным остаткам белков [21–23]. Таким образом, возможно оценить и подробно исследовать влияние на материал не только климатических факторов, но и биологических.

#### **Экспериментальная часть.**

Обобщенные схемы экспериментов можно представить следующим образом.

Прежде всего, необходимо ввести тритиевую метку в материал методом термической активации. Для этого мишень (образец материала, полоску 10\*50\*1 мм) помещают в реакционный сосуд. Далее, сосуд присоединяют к вакуумной установке для работы с газообразным тритием (схема установки с присоединенным реакционным сосудом приведена на рисунке 1). После вакуумирования в систему напускали газообразную протий-тритиевую смесь (содержание трития 66 %) до давления 0,5 Па при

$T = 77 \text{ K}$ , или  $1,3 \text{ Па}$  при  $T = 298 \text{ K}$ . Очистку и дозировку водорода проводят при помощи палладиевого натекаеля. Вольфрамовую нить, расположенную в центре реакционного сосуда (см. рис. 1.), нагревают до  $1800\text{--}2000\text{K}$  электрическим током в течение 10 с. Температуру нити определяли из полученной ранее калибровочной кривой «напряжение – температура нити».

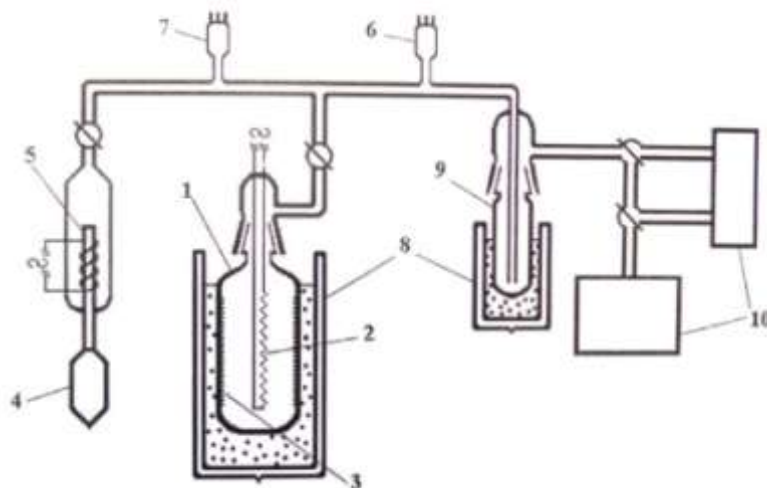


Рис. 1 – Схема установки для введения трития: 1 – реакционный сосуд, 2 – вольфрамовая проволока, 3 – мишень, распределенная по стенкам сосуда, 4 – ампула с тритием, 5 – палладиевый натекаель, 6 – термопарная лампа, 7 – ионизационная лампа, 8 – сосуды с жидким азотом, 9 – ловушка, 10 – насосы [24]

Очистка образцов полимерных материалов от лабильной метки проводится путем высушивания на воздухе в течение суток и последующего выдерживания в воде в течение 2–3 недель с регулярной заменой промывной воды.

Далее с помощью методов автордиографии и жидкостной сцинтилляционной спектрометрии получают картину распределения трития по поверхности материала, выявляют дефекты и шероховатости, и определяют радиоактивность образца. Также, применив адаптированный метод тритиевой планиграфии можно получить распределения метки по фрагментам макромолекулы. Следующим шагом эксперимента является



экспозиция. Энергия бета - распада трития составляет всего 18,59 кэВ, пробег бета-частицы в воздухе 6 мм и период полураспада 12,33 года, эти данные позволяют говорить о безопасности трития для окружающей среды и возможности его применения для долгосрочных исследований.

После экспонирования материала необходимо снова измерить удельную радиоактивность для дальнейших расчетов количественных изменений и применить автордиографию для изучения перераспределения трития. Далее с помощью экстракции, методов ядерно-магнитного резонанса (ЯМР) и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) получают информацию о качественном составе материала после экспозиции.

Таким образом, используя комбинацию различных методов анализа, можно определить по каким именно участкам идет разрушение материала, обнаружить дефекты и предположить вероятные продукты деструкции и механизмы протекающих реакций.

Другим актуальным направлением использования метода радиоактивных индикаторов и комплексного подхода является изучение воздействия различных организмов на материалы. В этом случае схему эксперимента можно представить в нескольких вариантах. Первый: метка вводится в исследуемый материал методом термической активации трития, проводится очистка и контроль исходного состояния образца материала по методике описанной выше. После очистки от лабильной метки материал заражается культурами организмов-деструкторов. Следующим этапом является изучение материала после воздействия организмов. Для этого механически счищают слой культуры, который исследуют методом ЖСС, измеряя радиоактивность. Далее замораживают в жидком азоте, измельчают, растворяют и комбинацией методов ВЭЖХ и ЖСС определяют по каким составляющим и в каком количестве произошло усвоение материала. Параллельно методами автордиографии

анализируют перераспределение метки по материалу после воздействия организмов, методом ЖСС определяют удельную радиоактивность и получают степень деструкции, далее, с помощью экстракции, последующих ВЭЖХ и ЯМР анализируют химический состав образца материала.

Во втором случае выращивают образцы культур организмов-деструкторов в среде содержащей тритиевую метку. Для исследований остановились на двух вариантах носителя: обедненная питательными веществами среда с тритиевой водой и среда с большим содержанием меченых тритием аминокислот. Далее заражают образец материала и исследуют распределение штамма по поверхности и объему образца методом автордиографии. Затем механически удаляют выросший штамм и исследуют его методами ЖСС и ВЭЖХ. Экстрагируют остатки и продукты метаболизма с образца и исследуют с помощью ЯМР и ВЭЖХ.

### **Выводы**

Применение комплексного подхода, включающего метод радиоактивных индикаторов в сочетании с методами аналитической химии, к изучению влияния различных факторов на неметаллические материалы может способствовать пониманию процессов, протекающих в материалах. В частности позволит подробно изучить механизмы воздействия организмов деструкторов на материал.

### Литература

1. Сорокин А.Е., Бейдер Э.Я., Изотова Т.Ф., Николаев Е.В., Шведкова А.К. Исследование свойств углепластика на полифениленсульфидном связующем после ускоренных и натуральных климатических испытаний //Авиационные материалы и технологии. 2016. №3 (42). С. 66–72.

2. Николаев Е.В., Коренькова Т.Г., Шведкова А.К., Валева Е.О. Исследование влияния температурных факторов на процесс старения новых полимерных композиционных материалов для мотогондолы авиационного двигателя //Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2015. №3. Ст. 12.URL: <http://viam-works.ru> (дата обращения: 15.11.2017).

3. Антюфеева Н.В., Алексакин В.М., Павлов М.Р., Столянков Ю.В. Исследование возможности использования углепластиков в условиях арктического климата //Авиационные материалы и технологии. 2016. №4 (45). С. 86–94.

4. Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Скирта А.А., Лаптев Д.А. Метод оценки состояния материалов в процессе климатического старения // Авиакосмическое приборостроение. 2016. №11. С. 20–29.

5. Лаптев А.Б., Барботько С.Л., Николаев Е.В., Скирта А.А. Статистическая обработка результатов климатических испытаний стеклопластиков // Пластические массы. 2016. №3–4. С. 58–64.

6. Николаев Е.В., Барботько С.Л., Андреева Н.П., Павлов М.Р. Комплексное исследование воздействия климатических и эксплуатационных факторов на новое поколение эпоксидного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе. Часть 2 «Обоснование выбора режимов и проведение теплового старения полимерных композиционных материалов на основе эпоксидной матрицы» // Труды ВИАМ. 2016. №1. Ст. 10 ([viam-works.ru](http://viam-works.ru))

7. Павлов М.Р., Николаев Е.В., Андреева Н.П., Барботько С.Л. К вопросу о методике оценки стойкости полимерных материалов к воздействию солнечного излучения (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2016. №7. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 15.11.2017). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-7-11-11.

8. Voges R., Heys J. R., Moenius T. Preparation of compounds labeled with tritium and carbon-14. Wiley. 2009. 682 p.

9. Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Мясоедов Н.Ф. Меченые тритием липофильные соединения. М: Наука. 2003.246 с.
10. Jones J.R., Lockley W.J.S., Lu S.Y., Thompson S.P. Microwave-enhanced aromatic dehalogenation studies: A rapid deuterium-labelling procedure. // *Tetrahedron Lett.* 2001. V. 42. P. 331–332.
11. Hesk D., Calvert M., McNamara P., Allen J., Voges R. Synthesis and Applications of isotopically labelled compounds. // Chichester: John Wiley & Sons, 2004. P. 51–54.
12. Cioffi E.A., Alston K.E., Patel A.M. Potential kinetic control of ultrasonic  $^1\text{H}$ - $^2\text{H}$  isotopic exchange by transition metal doping of Raney-nickel catalysts. // *Tetrahedron Lett.* 2002. V. 43. P. 8985–8987.
13. Cioffi E.A., Bell R.H., Le B. Microwave-assisted C-H bond activation using a commercial microwave oven for rapid deuterium exchange labeling (C-H  $\rightarrow$  C-D) in carbohydrates. // *Tetrahedron Asymmetry.* 2005. V. 16. P. 471–475.
14. Bagley M.C., Alnomysy A., Sharhan H.I. Rapid Protium-Deuterium Exchange of 4-Aminopyridines in Neutral  $\text{D}_2\text{O}$  under Microwave Irradiation. // *Synlett.* 2016. P. 2467–2472.
15. Schou S.C. The effect of adding Crabtree's catalyst to rhodium black in direct hydrogen isotope exchange reactions. // *J. Label. Compd. Radiopharm.* 2009. V. 52. P. 376–381.
16. Wilzbach, K.E. Tritium-Labeling By Exposure of Organic Compounds To Tritium Gas. // *J. Am. Chem. Soc.* 1957. V. 79. P. 1013–1013.
17. Филатов Э. С., Симонов Е. Ф. Физико-химические и ядерно-химические способы получения меченых органических соединений и их идентификация. М.: Энергоатомиздат. 1987.144 с.
18. Badun G. A., Chernysheva M. G., Tyasto Z. A., Kulikova N. A., Kudryavtsev A. V., Perminova I. V. A new technique for tritium labeling of humic substances. // *Radiochim. Acta.* 2010. V. 98. P. 161–166.

19. Badun G.A., Chernysheva M.G., Ksenofontov A.L. Increase in the specific radioactivity of tritium-labeled compounds obtained by tritium thermal activation method. // *Radiochim. Acta*. 2012. V. 100. P. 401–408.

20. Agafonov D., Kolb V., Spirin A. Proteins on ribosome surface: Measurements of protein exposure by hot tritium bombardment technique. // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 1997. V. 94. P. 12892–12897.

21. Shishkov A., Goldanskii V., Baratova L., Fedorova N., Ksenofontov A., Zhirnov O., Galkin A. The in situ spatial arrangement of the influenza A virus matrix protein M1 assessed by tritium bombardment. // *Proc. Natl. Acad. Sci.* 1999. V. 96. P. 7827–7830.

22. Kordukova L., Ksenofontov A., Badun G., Baratova L., Shishkov A. Studing Liposomes by Tritium Bombardment. // *Bioscience Reposts*. 2001. V.21. N.6. P. 711–718.

23. Shishkov A.V., Ksenofontov A.L., Bogacheva E.N., Kordyukova L.V., Badun G.A., Alekseevsky A.V., Tsetlin V.I., Baratova L.A. Studing the spatial organization of membrane proteins by means of tritium stratigraphy. Bacteriorhodopsin in purple membrane. // *Bioelectrochemistry*. 2002. V. 56. P. 147–149.

24. Гедрович А.В., Бадун Г.А. Исследование ориентации пептидов в адсорбционных слоях методом термической активации трития. // *Коллоид. Ж.* 1992. Т. 54. N. 3. С. 24–29.

УДК 54.01

## **Эпокси-кремнийорганическая система антикоррозионной защиты бетона**

Аршинов А.А.<sup>1</sup>; Стороженко П.А.<sup>1</sup>, член-корр. РАН, д.х.н.;  
Демченко А.И.<sup>1</sup>, к.х.н.; Левенто И.Ю.<sup>1</sup>, к.т.н.;  
Степанова В.Ф.<sup>2</sup>, д.т.н.; Соколова С.Е.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> АО «ГНИИХТЭОС»

<sup>2</sup> НИИЖБ им А.А. Гвоздева АО «НИЦ «Строительство»

### ***Аннотация:***

*Создана система антикоррозионной (вторичной) защиты бетона на основе эпоксидно-кремнийорганического лака. Разработан перспективный кремнийорганический модификатор для эпоксидных смол.*

### ***Ключевые слова:***

*система антикоррозионной (вторичной) защиты бетона, кремнийорганический модификатор для эпоксидных смол, водопоглощение, истираемость.*

Интенсивные темпы строительства, ремонта и реконструкции зданий и сооружений различного назначения выдвигают на первый план проблему обеспечения долговечности бетонных и железобетонных конструкций.

В соответствии с требованиями нормативно-технической документацией (НТД) для предотвращения коррозионного разрушения железобетонных конструкций в зависимости от степени агрессивности среды следует применять первичную или вторичную виды защиты или их сочетание. Однако, применяемыми в настоящее время методами первичной защиты, которые выполняются на стадии изготовления бетона,

не всегда удается обеспечить требуемую долговечность железобетонных конструкций. В большинстве средне- и сильноагрессивных сред наиболее эффективными являются методы вторичной защиты бетона. Это поверхностная защита бетона и железобетона, заключающаяся в нанесении систем защитных покрытий, которые ограничивают или исключают воздействие агрессивной среды на конструкции. При правильном выборе средств и методов защиты применительно к тем или иным условиям эксплуатации долговечность конструкций может быть существенно повышена, а межремонтные сроки увеличены в 2–3 раза [1].

В зависимости от вида конструкций и конкретных условий их эксплуатации системы антикоррозионной защиты должны обладать определенным комплексом заданных свойств нормируемых НТД.

На основании многолетнего опыта в НИИЖБ разработаны критерии оценки вторичной защиты по таким важным показателям качества покрытий на бетоне. К ним относятся адгезия, трещиностойкость, водонепроницаемость, водопоглощение, диффузионная проницаемость, морозостойкость и истираемость [2]. Основным эффектом защитного действия покрытия определяют при его оптимальной толщине, путем сопоставления показателей качества бетонов с системой защитного покрытия и контрольного состава (без защиты).

Одна из первых комплексных систем антикоррозионной защиты бетонных конструкций на основе эпокси-каучуковых составов с использованием бутадиен-нитрильных каучуков – ЗАС – была разработана в начале 90-х гг. прошлого века (лаковая основа ЭД-20 и СКН-18-1А). Эти материалы широко использовались для защиты от коррозии железобетонных блоков разделительной полосы МКАД в Москве [3].

Однако материалы системы ЗАС имели существенный недостаток – длительное время сушки на отлип, которое достигало 6 час. при температуре окружающей среды 20°C. В связи с этим была разработана новая система защиты бетона – ЗПСМ. В качестве лаковой основы составов были использованы высокомолекулярная эпоксидная смола и

бутадиен-нитрильный каучук [4, 5]. Это дало возможность сократить время сушки покрытия до 2 часов при 20°C.

Данная система применялась при ремонте порта г. Туапсе, блоков разделительной полосы МКАД и ряда других объектов.

Исследования эксплуатационных свойств материалов ЗАС и ЗПСМ показали, что введение в состав отвердителя функциональных кремнийорганических соединений, значительно повышает показатель морозостойкости с 350 до 500 циклов замораживания и оттаивания при испытаниях по ГОСТ 10060-2012, а также повышает стойкость покрытий в нефтепродуктах и морской воде.

Система защиты бетона на основе материалов ЗПСМ, несмотря на высокие защитные характеристики, обладает существенным недостатком – низким значением сухого остатка (50–60%). При нанесении данных материалов на защищаемую поверхность в процессе сушки испаряются значительные количества растворителя, что оказывает негативное влияние на окружающую среду. Это связано с использованием в качестве лаковых основ материалов растворов высокомолекулярных соединений в органических растворителях.

Целью настоящей работы явилось исследование возможности снижения содержания растворителя в материалах системы защиты бетона (повышение сухого остатка) с сохранением их эксплуатационных характеристик.

Использование модификаторов эпоксидных смол с молекулярной массой более 5000 а.е.м. различной химической природы не может привести к увеличению сухого остатка используемых для системы защиты бетона материалов.

Для исследований были выбраны олигомерные кремнийорганические модификаторы типа продуктов 113-63 и 113-65 (смесь олигофенилэтоксисиланов). Вязкость модификатора не более 15 сСт и его использование значительно уменьшает вязкость лаков. Добавление его в количестве 20% масс. для системы эпоксидная смола ЭД-16 –



отвердитель ТЭТА (триэтилентетраамин) повышает твердость, стойкость к удару и эластичность до 6 мм. (при испытании по ГОСТ 6806-73). Для улучшения эластичности нами был разработан новый модификатор, содержащий в своем составе линейные звенья на основе диорганодихлорсиланов. На данный момент доступными являются диметилдихлорсилан и метилфенилдихлорсилан. При введении в состав модификатора более 10% масс. диметилсилоксановых звеньев совмещение с эпоксидной смолой ЭД-16 не происходит. При использовании метилфенилсилоксановых звеньев независимо от концентрации однородность системы с эпоксидной смолой не нарушается.

Методом гидролитической этерификации смеси фенилтрихлорсилана и метилфенилдихлорсилана получен кремнийорганический модификатор ФМЭС с вязкостью 12 сСт, который без нагревания совмещается с эпоксидной смолой ЭД-16. В результате была получена смола с содержанием модификатора 20% и вязкостью не более 130 сСт, не содержащая растворителей. На основе этой смолы разработаны пропитывающий эпокси-кремнийорганический состав ЭКО-Б-01 ТУ20.30.12-214-00209013-2017 и эпокси-кремнийорганическая эмаль ЭКО-Б-71 ТУ20.30.12-215-00209013-2017. Внешний вид защитной системы приведен на рис.1.



Рис. 1 – Вид бетонных образцов-кубов, перед испытанием на морозостойкость:  
1. С покрытием системы ЭКО; 2. Без покрытия

Сравнительный анализ физико-химических свойств разработанной защитной системы по сравнению с материалами ЗАС и ЗПСМ показал, что при значительном увеличении сухого остатка (продукт ЭКО-Б-71) снижается время сушки, а также повышается твердость и прочность защитной пленки (табл.1).

Испытания системы покрытия на основе разработанных составов ЭКО проводили в лаборатории коррозии и долговечности бетонных и железобетонных конструкций НИИЖБ им. А.А. Гвоздева, с целью определения эффективности ее применения для вторичной защиты бетонных конструкций. Результаты испытаний системы защитного покрытия на основе кремнийорганических составов ЭКО на бетоне по сравнению с бетоном без защиты приведены в таблице 2.

Таблица1

Сравнительные свойства составов ЗАС-3, ЗПСМ и ЭКО-Б-71

Свойства	ЗАС-3	ЗПСМ	ЭКО-Б-71
Сухой остаток, масс. %	70	50	80*
Условная вязкость при температуре по ВЗ-246 диаметром сопла 4 мм ,с	60	80	70
Время высыхания на отлип, при температуре $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ , ч, не более	6	2	1
Эластичность пленки при изгибе, мм, не более	3	1	2
Твердость пленки по маятнику	0,4	0,4	0,5
Прочность на удар, см	40	55	60

\*При нанесении состава ЭКО-Б-71 методом безвоздушного распыления сухой остаток может быть увеличен до 85 % масс.

Таблица 2

Результаты испытаний системы защитного покрытия на основе кремнийорганических составов ЭКО

Наименование показателя, единица измерения	Обозначение НТД на испытание	Результаты испытаний	
		Бетон с системой покрытия ЭКО	Бетон без защиты
Водонепроницаемость, МПа: - прямое давление - обратное давление	ГОСТ 31383-2008	W 16 W 8	W 4 W 4
Водопоглощение, %	ГОСТ 12730.3 – 78	0,2	4,3
Морозостойкость, циклы	ГОСТ 31383-2008	700	200
Прочность сцепления с бетоном (адгезия), МПа	ГОСТ 28574 – 2014	3,3	–
Истираемость, г/см <sup>2</sup>	ГОСТ 13087-81	0,35	0,85
Эффективный коэффициент диффузии CO <sub>2</sub> , см <sup>2</sup> /с	ГОСТ 31383-2008	3,5×10 <sup>-7</sup>	2,13×10 <sup>-4</sup>
Проницаемость хлорид-ионов % от массы цемента	Методика НИИЖБ	хлорид-ионы отсутствуют	≥ 0,45

Результаты, представленные в табл. 2 показывают, что применение системы покрытия ЭКО значительно снижает водонепроницаемость и водопоглощение бетона, увеличивает его морозостойкость, а также улучшает ряд других показателей.

Сравнительные испытания защитных свойств системы ЭКО с материалами ЗАС и ЗПСМ приведены в таблице 3.

Таблица 3

Результаты испытания систем защиты бетона.

Измеряемый показатель (ИП), ед. измерения	ЗАС1+ ЗАС3	Система ЗПСМ-Б-2	Система ЗПСМ-Б-3	Система ЭКО
Толщина системы покрытия, мкм	300	250	250	200
Адгезия покрытия к бетону, МПа	3,0	3,0	3,0	3,0
Водонепроницаемость бетона с покрытием, прямая, МПа	W 14	W 14	W 16	W 16
Водопоглощение бетона с покрытием, % по массе	0,5	0,5	0,3	0,2
Морозостойкость покрытия на бетоне, циклы	350	350	500	700
Истираемость, г/см <sup>2</sup> , не более	0,7	0,7	0,6	0,35

Результаты, представленные в табл.3, свидетельствуют о том, что системы защитного покрытия на основе кремнийорганических составов ЭКО при меньшей толщине покрытия характеризуется меньшей водопроницаемостью, водопоглощением и истираемостью, а также более высокой морозостойкостью.

### **Выводы:**

1. Создана и испытана инновационная система защиты от коррозии и климатического воздействия железобетонных конструкций ЭКО с сухим остатком 85% масс.

2. Испытанная система защитного покрытия ЭКО для бетона обладает высокими эксплуатационными свойствами:

– увеличивает марку бетона по водонепроницаемости при прямом давлении воды не менее чем на 6 ступеней (с W4 до не менее W16);

– повышает морозостойкость бетона с покрытием в 3,5 раза (с 200 до 700 циклов);

– снижает величину водопоглощения в 20 раз (с 4,1 до 0,2 %);

– обеспечивает высокую адгезионную прочность сцепления покрытия с бетоном – не менее 3,3 МПа (отрыв по телу бетона);

– имеет низкую величину истираемости на бетоне – 0,35 г/см<sup>2</sup> и может применяться в конструкциях, работающих в условиях повышенной интенсивности движения.

3. Разработана технология получения нового кремнийорганического модификатора для эпоксидных смол ФМЭС на основе ФТХС и МФДХС.

### **Литература**

1. Железобетон в XXI веке: Состояние и перспективы развития бетона и железобетона в России. /Госстрой России; НИИЖБ. – Москва, Готика, 2001 г.

2. Степанова В.Ф., Соколова С.Е., Полушкин А.Л. Выбор критериев оценки и основных показателей качества антикоррозионных покрытий на бетоне. /Строительные материалы, 2000г., № 10.3. Степанова В.Ф., Соколова С.Е., Полушкин А.Л.

3. Степанова В. Ф., Соколова С.Е. Полушкин А. Л. Эффективные системы покрытий для защиты бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. /Дороги. Инновации в строительстве -№ 44, апрель 2015 г., С.70–73.

4. Зайцев Г.Е., Демченко А.И., Степанова В.Ф., Соколова С.Е., Владимирский В.Н., Кузнецова В.А., Иванов Е.С., Агапов О.А. Новые антикоррозионные составы для защиты бетонных и металлических конструкций. /Коррозия: материалы, защита». – № 9, 2004 г., Москва, С. 44–47.

5. Патент 2374282 SU приоритет 09 ноября 2007 г

УДК 621.793.06

## **Источник металлической плазмы нового поколения**

Батин Д.П.<sup>1</sup>

[dima.batin.76@mail.ru](mailto:dima.batin.76@mail.ru)

<sup>1</sup>*«Российский Федеральный Ядерный Центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е.И. Забабахина»*

### ***Аннотация:***

*Данная работа посвящена разработке конструкции дугового источника металлической плазмы для нанесения защитных антикоррозионных покрытий в вакууме методом конденсации с ионной бомбардировкой на внутренние поверхности деталей тел вращения типа полый цилиндр.*

### ***Ключевые слова:***

*источник металлической плазмы, метод конденсации с ионной бомбардировкой, катод, вакуумная камера.*

### **Введение**

Метод конденсации с ионной бомбардировкой широко известен для нанесения в вакууме металлических, керамических, композитных покрытий на различные изделия. Метод осуществляется путем конденсации на подложку материала из плазменных потоков, генерируемых на катоде-мишени в катодном пятне вакуумной электрической дуги сильноточного низковольтного разряда,

развивающегося в парах материала катода. Метод применяется для получения защитных, износостойких, коррозионностойких покрытий, а также для получения декоративных покрытий.

Метод реализуется в установках типа «Булат-6» и их современных аналогах. Но практически все испарители металла – источники металлической плазмы (ИМП), используемые в этих установках, предназначены для нанесения покрытий на наружные поверхности деталей. Тогда как для некоторых деталей машиностроения необходимо обеспечивать коррозионную защиту внутренних поверхностей. Примером таких деталей могут быть полые цилиндры, конусы и другие протяженные пустотелые тела вращения, как с закрытыми, так и с открытыми вершинами.

Целью данной работы является разработка ИМП нового поколения для нанесения покрытий на внутренние поверхности деталей – пустотелых тел вращения сложной геометрической формы. Задачи, решаемые при разработке нового ИМП, реализуются в повышении стабильности и надёжности работы, упрощении конструкции, повышении ремонтпригодности, сокращении регламентных работ по обслуживанию и снижении себестоимости по отношению к ИМП предыдущего поколения.

В процессе работы производился патентно-информационный поиск по теме исследований, анализ патентных исследований, разработка конструкции и экспериментальные исследования по проверке работоспособности и определению режимов работы разработанного ИМП.

## **1 Общие сведения**

Действие ИМП основано на методе катодного распыления материала катода-мишени катодными пятнами электрической дуги низкого давления [1]. Наибольшее промышленное распространение получили ИМП с интегрально холодным катодом. Физический процесс, используемый для получения металлической плазмы в таких источниках, называется – электрическая дуга низкого давления с холодным катодом [2]. Ток в таких

дугах протекает через одно или много маленьких, быстро и беспорядочно перемещающихся, возникающих и исчезающих пятен на катоде – катодных пятен. Плотность тока в этих пятнах очень велика и приблизительно составляет от  $10^4$  до  $10^7$  А/см<sup>2</sup> [3]. Температура в зоне катодного пятна превышает температуру кипения материала катода, при этом катод остается относительно холодным. В зоне действия катодных пятен происходят интенсивные процессы плавления и испарения материала катода с дальнейшей ионизацией испарившегося материала и формированием высокоскоростного потока плазмы, который распространяется в сторону покрываемой детали.

По способу стабилизации и управления дуговым разрядом различают ИМП с автоуправлением и управлением внешним магнитным полем. В обоих случаях движение катодных пятен вызвано магнитными полями.

В ИМП с управлением внешним магнитным полем, которое создается внешним постоянным магнитом или электромагнитом, объёмный отрицательный заряд формируется на границе катодного пятна в области минимума магнитного поля, а положительный – в области максимума. Отрицательный заряд подавляет эмиссию электронов с поверхности катодного пятна, тогда как положительный, наоборот, её усиливает. В результате этого происходит смещение катодного пятна в направлении максимума тангенциальной составляющей магнитного поля [1].

В ИМП с автоуправлением регуляризация траекторий катодного пятна осуществляется магнитным полем, которое создаётся самим разрядным током, текущим непосредственно по катоду, и катодное пятно стремится к месту подключения токового потенциала. Так, если катод имеет форму диска с токоподводом в центре, то катодное пятно, возбуждённое в любой точке поверхности катода, будет стремиться к центру диска, то есть к токоподводу [4].



## 2 Разработка конструкции ИМП нового поколения

### 2.1 Конструкция ИМП с управлением внешним магнитным полем

В настоящее время на серийных предприятиях Госкорпорации «Росатом» для нанесения защитных антикоррозионных покрытий на внутренние поверхности пустотелых тел вращения, как открытых, так и закрытых с одной стороны, используется ИМП, защищенный патентом РФ №2280709 [5], представленный на рисунке 1. По способу стабилизации этот источник относится к ИМП с управлением внешним магнитным полем.

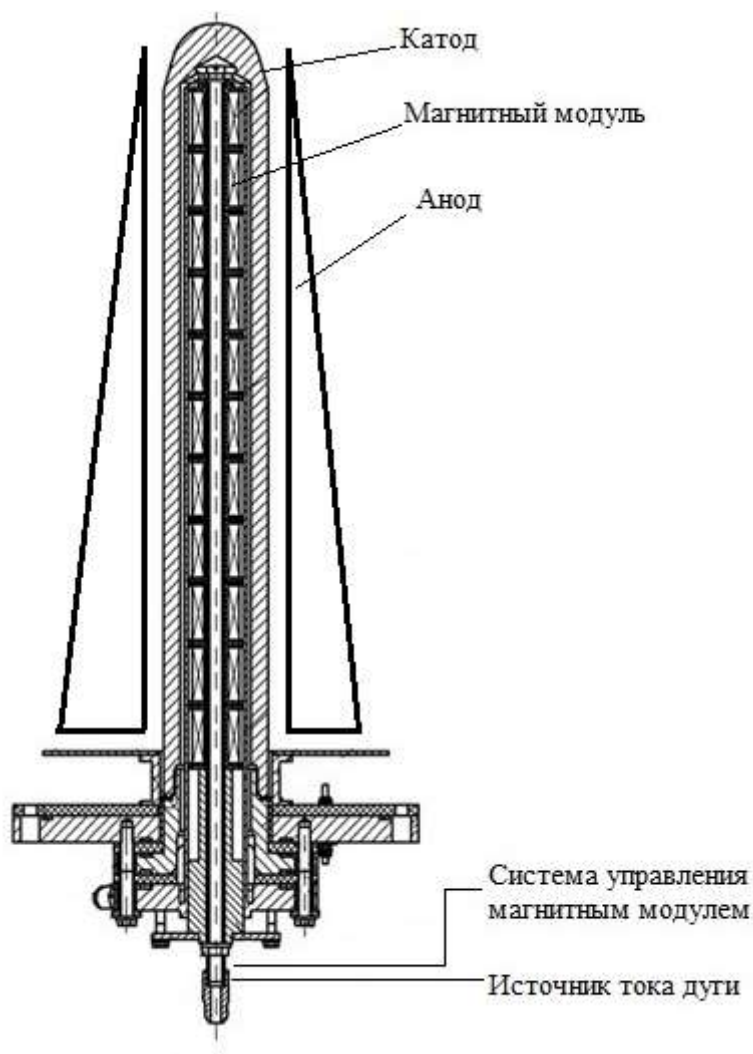


Рис. 1 – Конструкция ИМП, патент РФ №2280709

Данный ИМП предназначен для работы в составе установок нанесения покрытий. ИМП содержит охлаждаемый катод из испаряемого материала, анод в виде вертикальных пластин, расположенных по окружности вдоль катода, и источник питания дугового разряда, соединённый токоподводами с анодом и катодом.

Катод выполнен в форме пустотелого цилиндра со сферической вершиной. В полости катода размещён магнитный модуль, состоящий из секций соленоидов, который подключен к системе управления. Магнитный модуль предназначен для создания внешнего магнитного поля на поверхности катода. Система управления магнитным модулем обеспечивает необходимое значение тока в соленоидах в определённый момент времени, создавая, таким образом, необходимую конфигурацию силовых линий магнитного поля для управления и стабилизации катодных пятен. Перемещение катодных пятен электрической дуги низкого давления в этом ИМП обеспечивается магнитными полями с арочной конфигурацией силовых линий внешнего магнитного поля и правилом «острого угла», согласно которому катодные пятна смещаются в направлении острого угла, образованного силовыми линиями внешнего магнитного поля с поверхностью катода [1, 4]. Система управления магнитным модулем состоит из программируемого устройства, блока обратной связи, регулируемого многоканального источника тока, источника тока дуги и источника постоянного тока.

Несмотря на то, что данный ИМП обеспечивает достаточно высокое качество наносимого покрытия, его конструкция имеет ряд недостатков:

- сложная и дорогостоящая система управления магнитного модуля;
- возникновение сбоев в работе системы управления магнитного модуля может приводить к отклонению движения катодных пятен от

заданного алгоритма, что неизбежно приводит к ухудшению качества наносимого покрытия (неравномерность покрытия по толщине);

- специфика конструкции, в которой внутренняя полость катода является рубашкой охлаждения, не позволяет создать катод составным из нескольких частей, что повышает металлоёмкость изготовления катода;

- с этой же спецификой связан низкий коэффициент использования материала катода. Для нанесения покрытий используется не более 10% материала от заготовки;

- сложность изготовления катода, связанная с высокими требованиями к качеству литья заготовок для катода;

- невозможность применения катодов из ферромагнитных сплавов;

- сложность конструкции ИМП и большая масса (около 70 кг) затрудняют регламентное обслуживание и ремонтные работы с источником.

## **2.2 Конструкция ИМП нового поколения**

Целью разработки конструкции нового ИМП является повышение стабильности и надёжности работы, упрощение конструкции, повышение ремонтпригодности, сокращение регламентных работ по обслуживанию и снижение себестоимости ИМП по отношению к ИМП предыдущего поколения.

Для достижения поставленных целей была предложена принципиально новая конструкция источника плазмы (рисунок 2) с использованием принципа автостабилизации катодного пятна электрической дуги низкого давления. Регуляризация траектории движения катодных пятен осуществляется магнитным полем, которое создается разрядным током, протекающим по катоду.

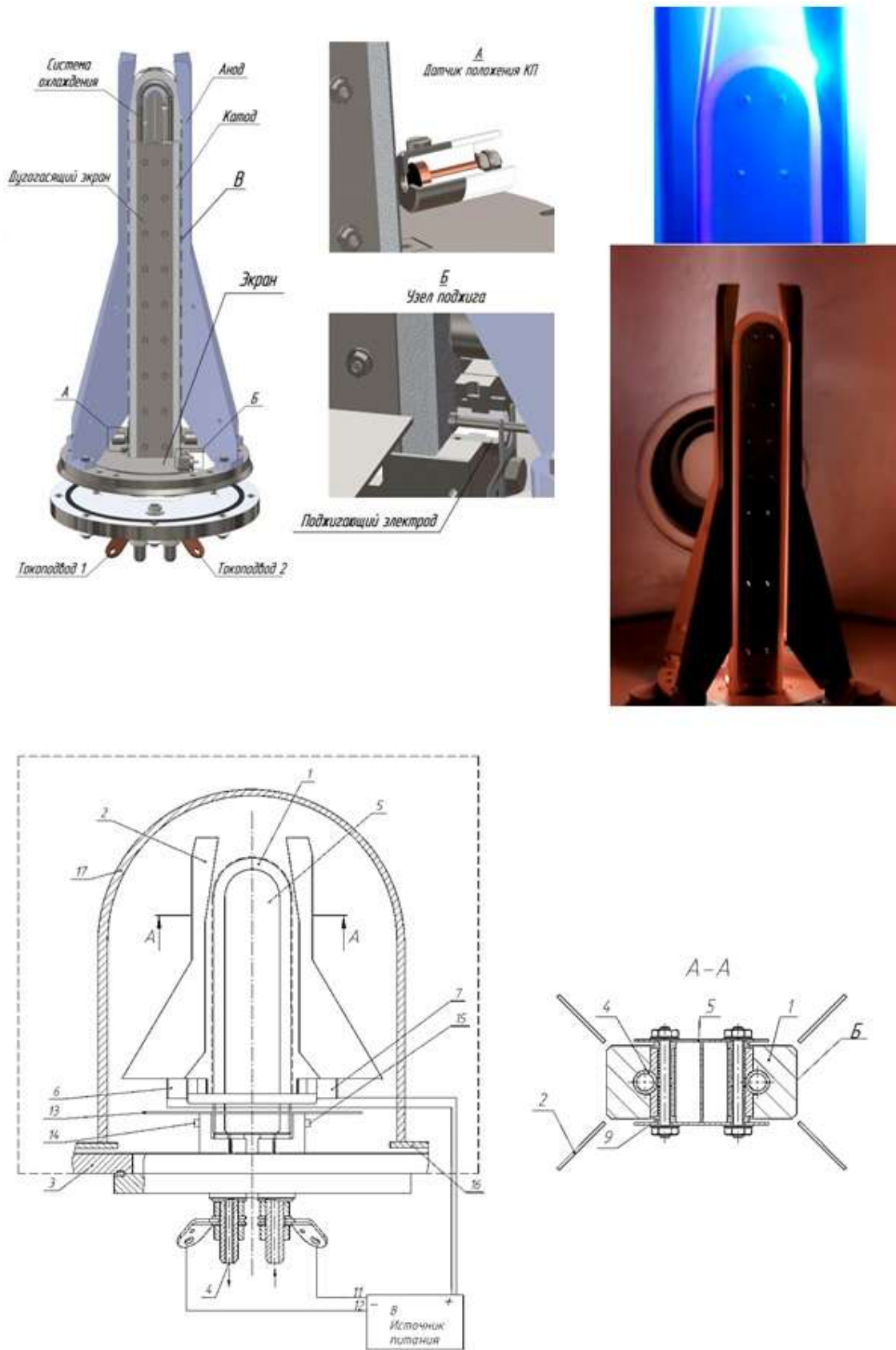


Рис. 2 – Конструкция ИМП нового поколения

Конструкция нового ИМП (рисунок 2) представляет собой охлаждаемый катод (1), выполненный из испаряемого материала, и анод (2) в виде вертикальных пластин, закреплённых на кольцеобразном основании, которые устанавливаются в вакуумную камеру (3). Катод имеет перевернутую U-образную форму. Катод можно изготавливать из нескольких частей в виде параллелепипедов, соединённых в верхней части аркой. Охлаждение катода осуществляется посредством канала охлаждения, который представляет собой трубку (4). Трубка (4) своей формой повторяет внутреннюю поверхность катода и на концах имеет штуцеры для подключения воды. Одновременно штуцеры используются для крепления клемм (11, 12) токоподводов катодного потенциала от источника питания (8). Пластины анода расположены напротив рабочей (испаряемой) поверхности катода, но не перекрывают её. Для более стабильного горения дуги низкого давления площадь анода можно увеличивать путём добавления вертикальных пластин.

Для исключения пребывания катодных пятен вне рабочей зоны (испаряемой поверхности) катода установлены дугогасящие экраны (5). Зазор между экранами (5) и катодом (1), необходимый для гашения электрической дуги, обеспечивается изоляторами (9). Датчики ионного тока (6, 7) определяют крайние положения катодного пятна на катоде и подключены к источнику питания (8). В нижней части катода расположено экранирующее кольцо (13), под которым установлены поджигающие электроды (14 и 15), расположенные на противоположных концах катода и предназначенные для инициирования дугового разряда.

Экранирующее кольцо исключает существование катодных пятен ниже датчиков ионного тока. В конструкции ИМП предусмотрено два поджигающих электрода для обеспечения стабильной работы при отказе одного из них. Покрываемая деталь (17) фиксируется в вакуумной камере на поворотном устройстве (16).

В качестве источника питания может быть использован инвертор электропитания дуговых испарителей типа ELA-250/40С производства компании «ЭСТОЭЛ» г. Зеленоград.

### **2.3 Принцип работы ИМП нового поколения**

ИМП устанавливается в вакуумную камеру установки для нанесения покрытий. Подключается к инвертору электропитания дуговых испарителей согласно схеме устройства.

В вакуумной камере с установленным ИМП (рисунок 2) на поворотном устройстве закрепляется обрабатываемая деталь. Вакуумная камера откачивается, и в ней создается рабочее давление инертного газа. С помощью источника электропитания между катодом и анодом создаётся электрическое поле, причем катодный потенциал подаётся на клемму, противоположную поджигающему электроду. При подаче от источника питания импульса на поджигающий электрод инициируется электрическая дуга низкого давления, и возникшие катодные пятна, согласно принципу автостабилизации, начинают перемещаться по траектории В (рисунок 2) в сторону подключения катодного потенциала, то есть в сторону противоположной клеммы. Когда катодные пятна достигают датчика ионного тока, он подает сигнал инвертору электропитания переключить катодный потенциал на другую, противоположную, клемму. Катодные пятна перемещаются по рабочей поверхности катода, но теперь уже в обратную сторону. И вновь, достигнув датчика ионного тока, инвертор электропитания переключает катодный потенциал, после чего цикл повторяется, пока не будет завершен процесс нанесения покрытия. Кроме того, инвертор электропитания планарных дуговых испарителей позволяет задавать дискретное переключение катодных потенциалов по времени без использования датчиков ионного тока и, тем самым, удерживать катодные пятна в заданной области рабочей поверхности катода.

### **3 Подтверждение работоспособности ИМП нового поколения**

После монтажа в вакуумную камеру установки для нанесения покрытий «Булат-6» ИМП подключался к инвертору электропитания дугового испарителя ELA-250/40С согласно схеме, приведённой в руководстве пользователя [6]. Причем, катодный потенциал К1 подключался к клемме расположенной с противоположной стороны от поджигающего электрода. Катодный потенциал К2 подключался со стороны поджигающего электрода. Анод был закреплен в вакуумной камере, а анодный потенциал подавался на вакуумную камеру.

Материал катода – медь. Ток электрической дуги установлен 220 А.

Вакуумная камера откачивалась до давления  $1,33 \times 10^{-3}$  Па ( $1 \times 10^{-5}$  мм рт.ст), и напускался инертный газ - аргон до давления  $1,33 \cdot 10^{-2}$  Па ( $1 \times 10^{-4}$  мм рт.ст.). После достижения рабочего давления поджигающим электродом инициировалась электрическая дуга низкого давления. Возникшие катодные пятна перемещались по рабочей поверхности катода до экранирующего кольца, затем двигались в обратном направлении, также по рабочей поверхности катода. Время перемещения катодных пятен от одного токоподвода до другого составило 1,8 секунды, таким образом, полный цикл прохождения по рабочей поверхности катода составил 3,6 секунды. Контроль за поведением катодных пятен осуществлялся визуально через смотровое окно вакуумной камеры, время переключения катодных потенциалов фиксировалось инвертором электропитания.

Таким образом, проведённые испытания подтвердили работоспособность ИМП.

Также были проведены испытания ИМП на работоспособность при различных значениях рабочего давления в вакуумной камере и силы тока электрической дуги низкого давления.



Испытания на изменение рабочего давления в вакуумной камере (инертный газ – аргон) при установленном токе электрической дуги 220 А показали устойчивое горение электрической дуги низкого давления в диапазоне от 1,06 Па ( $8 \times 10^{-3}$  мм рт.ст.) до  $6,65 \times 10^{-3}$  Па ( $5 \times 10^{-5}$  мм рт.ст.). Причем изменение скорости передвижения катодных пятен от изменения рабочего давления не выявлено, изменялась лишь интенсивность свечения катодных пятен при увеличении глубины откачки. Устойчивая инициация дугового разряда осуществлялась при давлениях от 1,06 Па ( $8 \times 10^{-3}$  мм рт.ст.) до  $6,65 \times 10^{-2}$  Па ( $5 \times 10^{-4}$  мм рт.ст.).

Испытания на изменение силы тока электрической дуги проводились в среде аргона давлением  $1,33 \times 10^{-2}$  Па ( $1 \times 10^{-4}$  мм рт.ст.) и показали устойчивую работоспособность ИМП в диапазоне токов от 150 А до 250 А. Причем уменьшение силы тока ниже значений 180 А приводило к замедлению движения катодных пятен и, соответственно, к увеличению полного цикла прохождения катодными пятнами рабочей поверхности катода до 5 секунд. Увеличение силы тока свыше 230 А приводило к делению катодного пятна на два групповых пятна, и стабильная работа источника нарушалась. Эффект деления катодного пятна на несколько групповых пятен говорит о слишком большой силе тока в дуговом разряде, что подтверждается литературными данными, например [7]. Значительных изменений в скорости движения катодных пятен в диапазоне от 180 А до 230 А не отмечено.

### **Заключение**

В результате проведенной работы создан ИМП нового поколения, который способен наносить покрытия на внутренние поверхности пустотелых тел вращения, как открытых, так и закрытых с одной стороны.

Конструкция ИМП нового поколения имеет следующие преимущества по сравнению с ИМП предыдущего поколения:



– применение принципа автостабилизации для управления дуговым разрядом низкого давления позволило исключить магнитный модуль из конструкции, а соответственно, и дорогостоящую систему управления магнитным модулем, что значительно сократило себестоимость конструкции;

– исключение из конструкции магнитного модуля и системы управления магнитным модулем позволяет избегать сбоев в работе, тем самым, повышается стабильность и надежность работы, а соответственно, и качество наносимого покрытия;

– упрощение конструкции позволило сократить массу ИМП до 20 кг (масса предыдущего источника 70 кг), что значительно упростило регламентные работы с ИМП и снизило металлоёмкость изделия. Ранее для профилактического обслуживания ИМП требовалось одна рабочая смена и не менее двух операторов. С новым ИМП для профилактического обслуживания достаточно двух часов и одного оператора;

– катод может быть изготовлен из нескольких частей, что снижает затраты на его изготовление;

– катод может изготавливаться из любых металлов, в том числе и ферромагнитных, что для ИМП предыдущего поколения было невозможно;

– повышен коэффициент использования материала катода до 60% от заготовки против 10% в ИМП предыдущего поколения.

Проведённые с ИМП нового поколения испытания подтвердили его работоспособность и позволили определить наиболее оптимальные условия работы: рабочее давление инертного газа в вакуумной камере от 1,06 Па ( $8 \times 10^{-3}$  мм рт.ст.) до  $6,65 \times 10^{-3}$  Па ( $5 \times 10^{-5}$  мм рт.ст.), сила тока дугового разряда низкого давления от 180 А до 230 А.

На конструкцию ИМП получен патент РФ № 2601725.

## Литература

1. Саксаганский Г.Л. Электрофизические вакуумные насосы / Г.Л. Саксаганский – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 280 с.
2. Грановский В.Л. Электрический ток в газе / В.Л. Грановский – М.: Наука, 1971. – 543с.
3. Райзер Ю.П. Физика газового разряда / Ю.П. Райзер – М.: Наука, 1987. – 592с.
4. Аксенов И.И. Формирование потоков металлической плазмы. Обзор. – М.: ЦНИИАтоминформ, 1984. – 83с.
5. Патент РФ №2280709 Установка для нанесения покрытий / Науменко М.Ю., Грудаков В.Н. Приоритет 09.02.2004. Зарегистрировано 27.07.2006. – 14с.
6. Инвертор электропитания дугового испарителя ELA-250/40С. Руководство пользователя. Паспорт. Москва, Зеленоград, 2016. –19 с.
7. С.Л. Пожаров, А.М. Миркаримов, И.В. Солдатов. Структура группового катодного пятна на поверхности горячекатаных сталей // Журнал технической физики. – 1998. – т.68, №11. – С. 57–62.

УДК 620.1:663.18

## **Испытания резин на биологическую стойкость в натуральных и лабораторных условиях**

Бухарев Г.М.<sup>1</sup>; Бобырева Т.В.<sup>1</sup>; Наумов И.С.<sup>1</sup>, к.т.н.

[admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

### ***Аннотация:***

*Представлены результаты физико-механических испытаний резин после 6 месяцев экспозиции в натуральных условиях по ГОСТ 9.053 в нескольких климатических зонах и после лабораторных испытаний на стойкость к циклическим колебаниям температуры и влаги с имитацией тропического цикла и к двум штаммам плесневого гриба *Aspergillus niger*, выделенных с микологических площадок в Кавказском заповеднике и в тропической оранжерее ГБС РАН.*

### ***Ключевые слова:***

*биоповреждения, микробиологическая стойкость, резины, тропический цикл, микромицеты.*

Комплексная оценка стойкости эластомерных материалов, в частности резин, к климатическому старению и микробиологическому повреждению является чрезвычайно важной практической задачей. От ее решения напрямую зависит эффективная и безопасная эксплуатация

техники, что особенно важно для авиации, с ее очень высокими требованиями по безопасности [1–13].

Существующие методики оценки стойкости резин к климатическому старению и микробиологической стойкости не учитывают тот факт, что при реальной эксплуатации техники и климатические и микробиологические факторы всегда воздействуют совместно на материалы и изделия. Все работы по определению стойкости резин к климатическому старению делятся строго на две группы: либо климатические испытания в натуральных условиях на климатических площадках по ГОСТ 9.906-83 [11], либо лабораторные испытания по ГОСТ 9.707-81 [12].

Испытания на микробиологическую стойкость проводятся в натуральных условиях по ГОСТ 9.053-75 [13], в лабораторных условиях по ГОСТ 9.049-91 [14]. При этом требования и для натуральных, и для лабораторных условий отличаются для климатических и микробиологических испытаний.

В данной работе представлена попытка комплексного подхода к испытанию резин, с разработкой подходов выявления вклада микробиологической деструкции резин в общие процессы их климатического повреждения.

Для оценки изменения свойств резин на биологическую стойкость в натуральных и лабораторных условиях были использованы образцы резин на основе силоксановых каучуков ВР 42 и ИРП-1338НТА, и образцы резин на основе бутадиеннитрильных каучуков 203Б, 3826.

Для оценки изменения свойств в результате натуральных испытаний образцы испытывавшихся резин экспонировались в теплом влажном климате Тисо-Самшитовой рощи Кавказского заповедника, г.Сочи (далее: КГПБЗ); в умеренном климате на Звенигородской коррозионной станции ИФХЭ РАН (далее: ЗКС ИФХЭ РАН); в умеренном климате с морской атмосферой на Кислогубской ПЭС АО «ВНИИГ им. Б.Е. Веденеева» на трех различных по своим условиям площадках: на площадке по ГОСТ

9.053 (далее: ПЭС по ГОСТ 9.053), на эпилиторальной площадке (далее: ПЭС на эпилиторальном стенде) и литоральной площадке (далее: ПЭС на литоральном стенде).

По результатам 6 месяцев экспозиции образцы резин были оценены по ГОСТ 9.048 на микробиологическую пораженность, смотри таблицу 1. В результате проведенных исследований установлено, что образцы резин, выставившиеся на ЗКС ИФХЭ РАН, ПЭС по ГОСТ 9.053, далее ПЭС на эпилиторальном стенде имеют балл пораженности по ГОСТ 9.048 равным 0 баллов. Образцы, экспонировавшиеся в теплом влажном климате в КГПБЗ имеют видимое микробиологическое поражение, в виде паутинистого налета, и имеют балл пораженности по ГОСТ 9.048 равным 1 баллу, таблица 1. Особо следует выделить образцы, экспонировавшиеся на ПЭС на литоральном стенде. При оценке образцов по ГОСТ 9.048 их пораженность составляет 4 балла и характеризуются интенсивным покрытием всей поверхности образца, как различными микроорганизмами, так и различными макрогидробионтами.

Таблица 1

Оценка пораженности образцов резин, экспонирующихся в натуральных условиях на 5 микологических площадках, баллы

№ п/п	Материалы	ЗКС ИФХЭ РАН	ПЭС на литоральном стенде	ПЭС на эпилиторальном стенде	ПЭС по ГОСТ 9.053	КГПБЗ
1	Резина ВР 42	0	4	0	0	1
2	Резина ИРП-1338НТА	0	4	0	0	1
3	Резина 203Б	0	4	0	0	1
4	Резина 3826	0	4	0	0	1

В качестве контрольных испытаний на климатическое воздействие были проведены лабораторные испытания. Для этого был выбран

тропический режим в испытательной камере, позволяющей создать следующий циклический режим испытаний:

1 этап	$t = 50 \pm 5^\circ\text{C}$	$\varphi = 98 \pm 2\%$	$\tau — 8 \text{ ч}$
2 этап	$t = 20 \pm 5^\circ\text{C}$	$\varphi = 98 \pm 2\%$	$\tau — 12 \text{ ч}$
3 этап	$t = 20 \pm 5^\circ\text{C}$	$\varphi = 50 \pm 10\%$	$\tau — 4 \text{ ч}$

Общая продолжительность трёх этапов одного цикла – 24 часа. Образцы резин подвергались старению в течение 1 мес.

Для оценки вклада микробиологической деструкции часть образцов после климатического старения вместе с образцами без климатического старения были подвергнуты микробиологическому заражению по методике ASTM G21-15 в модификации. Модификация состояла в том, что питательная среда была приготовлена согласно ГОСТ 9.049-91, с добавлением 3%<sub>вес</sub> агар-агара, с последующим заражением твердой питательной среды спорами двух штаммов активного биодеструктора *Aspergillus niger*, выделенных ранее с материалов, экспонировавшихся в тропической оранжерее ГБС РАН (штамм «ГБС») и с материалов, экспонировавшихся в Тисо-Самшитовой роще Кавказского заповедника (штамм «Сочи»). Инкубация зараженных образцов материалов проводилась в течение 21 суток, при температуре 28°C и относительной влажности 90%.

После натурной экспозиции и инкубации образцов в лабораторных условиях для образцов резин были определены их физико-механические характеристики.

Результаты исследования характеристик материалов после экспозиции в течение 6 месяцев на натуральных площадках, после инкубации в лабораторных условиях и исходные значения интактных образцов приведены в таблицах 2–5.

При натуральных испытаниях (таблица 2) резины ВР-42 значения условной прочности при растяжении сохранилась на уровне исходных значений, вне зависимости от климатической зоны.

Относительное удлинение при разрыве для резины ВР-42 сохраняется на уровне исходных значений во всех климатических зонах, за исключением теплого влажного климата (КГПБЗ), где наблюдается снижение относительного удлинения на 26,3% от исходного значения, что возможно связано со значительным влиянием солнечной радиации и климатическим старением в данной климатической зоне.

При оценке вклада микробиологического поражения для резины ВР-42 воздействие только микроорганизмов приводит к падению условной прочности на 15,5% и 14,1% относительно исходных значений. При совместном климатическом и микробиологическом воздействии происходит синергическое падение пластичности на 33,3% и 29,2% для штамма «Сочи» и «ГБС» соответственно. Таким образом, образование и рост микроорганизмов приводит к снижению сохраняемости свойств и необходимо проводить мероприятия по удалению и предотвращению роста микроорганизмов на поверхности материалов.

Изучение сохраняемости свойств резины ВР 42 при натуральных и лабораторных испытаниях

Резина ВР 42	Исходное значение	Натурные испытания					Лабораторные испытания				
		ЗКС ИФХЭ РАН	ПЭС по ГОСТ 9.053	ПЭС, литораль	ПЭС, эпилитораль	КГПБЗ	Тропический цикл	Воздействие <i>A.niger</i> , штамм «Сочи»	Тропический цикл + воздействие <i>A.niger</i> , штамм «Сочи»	Воздействие <i>A.niger</i> , штамм «ГБС»	Тропический цикл + воздействие <i>A.niger</i> , штамм «ГБС»
Условная прочность образцов резины при растяжении, Мпа	7,1	7,3	7,3	7,3	6,9	6,6	6,8	6	6,6	6,1	6,6
<i>Изменение условной прочности образцов относительно исходных значений, %</i>		2,7%	2,7%	2,7%	-2,9%	-7,0%	-4,2%	-15,5%	-7,0%	-14,1%	-7,0%
Относительное удлинение образцов резины при разрыве, %	240	230	240	230	220	190	190	200	160	200	170
<i>Изменение относительного удлинения образцов резины при разрыве, %</i>		-4,3%	0,0%	-4,3%	-9,1%	-20,8%	-20,8%	-16,7%	-20,8%	-16,7%	-29,2%



Изучение сохраняемости свойств резины ИРП-1338НТА при натуральных и лабораторных испытаниях

Резина ИРП-1338НТА	Исходное значение	Натурные испытания					Лабораторные испытания				
		ЗКС ИФХЭ РАН	ПЭС по ГОСТ 9.053	ПЭС, литораль	ПЭС, эпилитораль	КГПБЗ	Тропический цикл	Воздействие <i>A.niger</i> , штамм «Сочи»	Тропический цикл + воздействие <i>A.niger</i> , штамм «Сочи»	Воздействие <i>A.niger</i> , штамм «ГБС»	Тропический цикл + воздействие <i>A.niger</i> , штамм «ГБС»
Условная прочность образцов резины при растяжении, Мпа	9,5	9,8	9,8	9,5	9,5	9,5	9,6	9,3	9,5	9,7	9,3
<i>Изменение условной прочности образцов относительно исходных значений, %</i>		3,1%	3,1%	0,0%	0,0%	0,0%	1,1%	-2,1%	0,0%	2,1%	-2,1%
Относительное удлинение образцов резины при разрыве, %	440	440	430	410	390	410	430	420	400	430	420
<i>Изменение относительного удлинения образцов резины при разрыве, %</i>		0,0%	-2,3%	-7,3%	-12,8%	-7,3%	-2,3%	-4,5%	-9,1%	-2,3%	-4,5%

Изучение сохраняемости свойств резины 203Б при натуральных и лабораторных испытаниях

Резина 203Б	Исходное значение	Натурные испытания					Лабораторные испытания				
		ЗКС ИФХЭ РАН	ПЭС по ГОСТ 9.053	ПЭС, литораль	ПЭС, эпителилитораль	КГПБЗ	Тропический цикл	Воздействие <i>A.niger</i> , штамм «Сочи»	Тропический цикл + воздействие <i>A.niger</i> , штамм «Сочи»	Воздействие <i>A.niger</i> , штамм «ГБС»	Тропический цикл + воздействие <i>A.niger</i> , штамм «ГБС»
Условная прочность образцов резины при растяжении, Мпа	18,2	18,4	18,7	18,9	16,3	18,7	16,8	17,7	16,9	18,3	17,4
<i>Изменение условной прочности образцов относительно исходных значений, %</i>		1,10%	2,70%	3,70%	-11,70%	2,70%	-7,70%	-2,70%	-7,10%	0,50%	-4,40%
Относительное удлинение образцов резины при разрыве, %	530	550	560	550	460	520	440	540	430	540	420
<i>Изменение относительного удлинения образцов резины при разрыве, %</i>		3,60%	5,40%	3,60%	-15,20%	-1,90%	-17,00%	1,90%	-18,90%	1,90%	-20,80%

Изучение сохраняемости свойств резины 3826 при натуральных и лабораторных испытаниях

Резина 3826	Исходное значение	Натурные испытания					Лабораторные испытания				
		ЗКС ИФХЭ РАН	ПЭС по ГОСТ 9.053	ПЭС, литораль	ПЭС, эпилитораль	КГПБЗ	Тропический цикл	Воздействие <i>A.niger</i> , штамм «Сочи»	Тропический цикл + воздействие <i>A.niger</i> , штамм «Сочи»	Воздействие <i>A.niger</i> , штамм «ГБС»	Тропический цикл + воздействие <i>A.niger</i> , штамм «ГБС»
Условная прочность образцов резины при растяжении, Мпа	14,7	14,6	14,5	14,4	13,2	14,6	14,4	13,9	14,2	13,6	14,7
<i>Изменение условной прочности образцов относительно исходных значений, %</i>		-0,70%	-1,40%	-2,10%	-11,40%	-0,70%	-2,00%	-5,40%	-3,40%	-7,50%	0,00%
Относительное удлинение образцов резины при разрыве, %	320	330	310	310	280	310	310	320	300	310	300
<i>Изменение относительного удлинения образцов резины при разрыве, %</i>		3,00%	-3,20%	-3,20%	-14,30%	-3,20%	-3,10%	0,00%	-6,30%	-3,10%	-6,30%

Для резины ИРП-1338НТА при натуральных испытаниях и лабораторных ускоренных климатических испытаниях (таблица 3) условная прочность при растяжении сохранилась на уровне исходных значений, вне зависимости от климатической зоны.

При оценке относительного удлинения, его значения остается на уровне исходных значений в различных климатических зонах, за исключением умеренного климата с морской атмосферой (ПЭС, эпилитораль), где наблюдается снижение на 12,8%, от исходного значения. Данное падение свойств связано не столько с влиянием микробиологического фактора, сколько с попаданием солнечного света и пониженной влажностью, по причине ветровой нагрузки.

При оценке вклада микробиологического поражения резина ИРП-1338 сохраняет все свои свойства на уровне исходных значений, таким образом, материал является стойким к указанным факторам.

Для резины 203Б условная прочность при растяжении и значения относительного удлинения сохранились на уровне исходных значений (таблица 4) для всех климатических зон, за исключением умеренного климата с морской атмосферой (ПЭС, эпилитораль), где наблюдается снижение условной прочности на 11,7%, и относительное удлинения на 15,2% от исходных значений.

При совместном климатическом и микробиологическом воздействии происходит синергическое падение пластичности на 18,9% и 20,8% для штамма «Сочи» и «ГБС» соответственно, при это при контрольном климатическом старении прочность падает на 17,0%. Таким образом, образование и рост микроорганизмов приводит к снижению сохраняемости свойств и необходимо проводить мероприятия по удалению и предотвращению роста микроорганизмов на поверхности материалов.

Для резины 3826 условная прочность при растяжении и значения относительного удлинения сохранились (таблица 5) на уровне исходных

значений для всех климатических зон, за исключением умеренного климата с морской атмосферой (ПЭС, эпилитораль), где наблюдается снижение условной прочности на 11,4 %, и относительное удлинения на 14,3 % от исходных значений.

При совместном климатическом и микробиологическом воздействии происходит синергическое падение пластичности на 18,9% и 20,8% для штамма «Сочи» и «ГБС» соответственно, при это при контрольном климатическом старении прочность падает на 17,0%. Таким образом, образование и рост микроорганизмов приводит к снижению сохраняемости свойств и необходимо проводить мероприятия по удалению и предотвращению роста микроорганизмов на поверхности материалов

Таким образом, для резины ВР 42 и 203Б показан активный вклад микробиологического фактора в общее повреждение материала, при этом климатическое и микробиологическое воздействие обладают в данном случае синергическим эффектом.

Для стойкой к внешним воздействующим факторам резины ИРП-1338НТА синергический эффект обнаруживается при воздействии штаммов «Сочи», но при экспонировании в условиях эпилиторали оказало существенное большее большее воздействие на материал. Аналогично вела себя резина 3826.

Так же по результатам проведенной работы четко показаны штаммовые различия для *Aspergillus niger* при оценке микробиологического воздействия на резины.

#### Литература

1. Каблов Е.Н., Полякова А.В., Васильева А.А., Горяшник Ю.С., Кириллов В.Н. Микробиологические испытания авиационных материалов // Авиационная промышленность. Вып.1, М.: ОАО «Национальный институт авиационных технологий», 2011. С. 35–40.

2. Полякова А. В., Кривушина А. А., Горяшник Ю. С., Бухарев Г. М. Испытания на микробиологическую стойкость в натуральных условиях различных климатических зон // Труды ВИАМ. 2016. №4. С.12 URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 18.06.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-4-12-12.

3. Семенов С.А., Гумаргалиева К.З., Заиков Г.Е. Биоповреждения материалов и изделий техники //Горение, деструкция и стабилизация полимеров. 2008. №2. С. 73–99.

4. Кириллов В. Н., Старцев О. В., Ефимов В. А. Климатическая стойкость и повреждаемость полимерных композиционных материалов, проблемы и пути решения // Авиационные материалы и технологии. 2012. №5. С. 412–423.

5. Кряжев Д.В. Анализ методов оценки биостойкости промышленных материалов (критерии, подходы) / Д.В. Кряжев, В.Ф. Смирнов, О.Н. Смирнова и др. // Вестник Нижегородского ун-та им. Н.И. Лобачевского. - 2013. - №2 (1). - С. 118–124.

6. Родионова, М.С. О методах испытания изделий на грибостойкость / М.С. Родионова, Л.В. Березниковская, А.В. Веприцкая // Микология и фитопатология. - 1990. - Т. 24. - №1. - С. 87–88.

7. Смирнов, В.Ф. Некоторые проблемы, возникающие при разработке стандартных методов испытаний материалов на грибостойкость / В.Ф. Смирнов // Экологические проблемы биodeградации промышленных, строительных материалов и отходов производства: сб. науч. работ. - Пенза, 1998. - С. 58–59.

8. Анисимов А.А., Смирнов В.Ф., Фельдман М.С.К вопросу о методике определения биостойкости полимерных материалов, используемых в радиотехнике, электронике и химической промышленности //В сб.: Методы определения биостойкости материалов. М., 1979. С. 82–100.

9. Осипова В.Л. Дезинфекция. Учебное пособие для медицинских училищ и колледжей. М.: Геотар-Медиа. 2009. 136 с.

10. Полякова А. В., Васильева А. А., Горяшник Ю. С., Линник М. А. Биозащита авиационных материалов // Российский Химический Журнал. Том LIV, М.: НУ «Редакция Российского химического журнала» и ООО «Российское химическое общество им. Д. И. Менделеева», 2010. С. 117–12

11. ГОСТ 9.906-83 «Единая система защиты от коррозии и старения. Станции климатические испытательные. Общие требования».

12. ГОСТ 9.707-81 «Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные. Методы ускоренных испытаний на климатическое старение».

13. ГОСТ 9.053-75 «Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы неметаллические и изделия с их применением. Метод испытаний на микробиологическую стойкость в природных условиях в атмосфере».

14. ГОСТ 9.049-91 «Единая система защиты от коррозии и старения. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов».

УДК 620.1

## **Исследование коррозионной стойкости металлических материалов при испытаниях в морской воде**

Варченко Е.А.<sup>1</sup>; Курс М.Г.<sup>1</sup>, к.т.н.

[Varchenkoea@viam.ru](mailto:Varchenkoea@viam.ru)

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

### ***Аннотация:***

*В работе проведена оценка степени коррозионных и биологических повреждений образцов металлических материалов, их соединений и конструктивно-подобных образцов, потерь механических свойств, а также металлографические исследования после 6-ти и 12-ти месяцев натурных испытаний в морской среде. Представлены результаты исследования склонности к целевой коррозии алюминиевых сплавов АМгб, Д16Т и нержавеющей стали 08Х17 при испытаниях в естественной морской воде Черного моря. Определены физико-химические показатели морской воды, определенные, в том числе, методом капиллярного электрофореза.*

### ***Ключевые слова:***

*натурные морские испытания, алюминиевые сплавы, нержавеющие стали, биообрастание, коррозия.*



## **Введение**

Проведение климатических испытаний материалов, оценка сохраняемости их свойств для обеспечения безопасной эксплуатации воздушных судов и, в частности, определения эффективности систем защиты изделий от коррозии относится к приоритетным стратегическим направлениям развития материалов и технологий [1, 2].

На сегодняшний день решение вопросов защиты материалов и конструкций от коррозионного разрушения является приоритетной задачей, что также обуславливает необходимость разработки новых коррозионностойких материалов и средств их защиты [3–6]. Химические, физические и биологические загрязнения природной среды приводят к заметной интенсификации коррозионных процессов.

Коррозионная и биологическая стойкость материалов – одни из важнейших аспектов проблемы надежности и долговечности металлоконструкций, эксплуатирующихся в морской воде. В свою очередь, одним из наиболее распространенных видов электрохимической коррозии металла является щелевая коррозия.

Для инициирования процесса щелевой коррозии достаточно небольшого зазора между изделием и другим предметом. В роли этого второго предмета обычно выступает другая металлическая конструкция, либо изолирующий материал: уплотнитель или резиновая прокладка и пр. Решающим фактором начала развития щелевой коррозии является геометрия зазора. Зазор должен быть достаточно большим для проникновения химически агрессивной жидкости, но не настолько большим, чтобы материал мог вымываться из зазора течением или конвекцией жидкости.

Особенно чувствительны к щелевой коррозии некоторые металлы, пассивное состояние которых обусловлено доступом окислителей, обеспечивающих сохранение их в пассивном состоянии. К ним относятся в

первую очередь нержавеющие стали и алюминиевые сплавы, являясь при этом важнейшими конструкционными материалами. Однако значительное количество работ по исследованию щелевой коррозии металлических материалов основаны на результатах лабораторных исследований в хлорид-содержащих растворах и в солевом тумане [7]. В настоящей же работе приведены результаты исследований коррозионной и биологической стойкости металлических материалов, в том числе к щелевой коррозии, в естественной морской воде.

Биологическое обрастание конструкций в море также создает условие для возникновения щелей, в которых развивается интенсивная коррозия.

Связь коррозии с обрастанием наглядно проявляется в их соответствии распределения зон коррозии и обрастаний на сваях (Рисунок 1), не оставляя никаких сомнений о ее причинах [8].

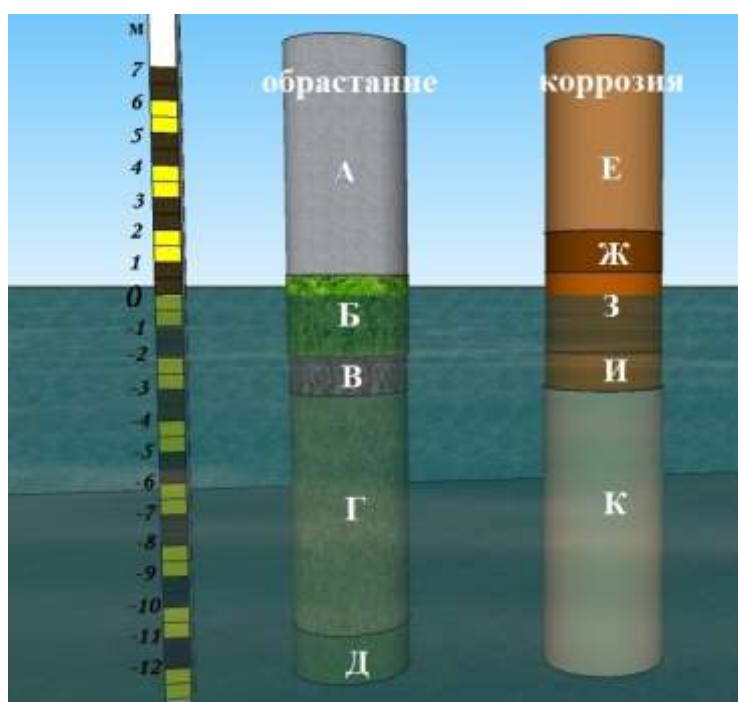


Рис. 1 – Схема распределения обрастания и коррозии на металлических сваях. А – обрастание отсутствует; Б – зона водорослей, В – зона моллюсков митилястеров, Г – зона гидроидов с небольшими сростками митилястеров, Д – крупные сростки митилястеров; Е – сильная «слоистая коррозия»; Ж – очень сильная «бугристая коррозия»; З – заметная «бугристая коррозия», И – крупные пятна коррозии, К – небольшие пятна коррозии под сростками митилястеров

Согласно литературных данных [9–10], биологическое обрастание способствует возрастанию скорости коррозии в 10–20 раз. Обрастание негативно влияет на скорость и механизм протекания коррозии нержавеющей сталей, алюминиевых и медных сплавов. Объясняется это тем, что эти материалы пассивируются в присутствии кислорода и склонны к локальным видам коррозии при снижении доступа кислорода и нарушении пассивной пленки продуктами жизнедеятельности обрастателей. Многолетние исследования процессов микро- и макрообрастания сталей, медных сплавов в морской воде показали [11–17], что значительно более активно коррозионные процессы протекают в натурной морской воде по сравнению с искусственной морской водой, что связано с активностью роста микроорганизмов в биопленке, образующейся в первые часы экспозиции в естественной морской воде.

### **1. Нормативная документация на испытания биологической и коррозионной стойкости материалов в морской воде**

Важными этапами мониторинга является не только анализ видового состава, количественных характеристик и пространственного распределения обрастателей, выявление сезонной динамики численности видов, построение математических моделей функционирования сообщества и др., но также исследования влияния обрастателей на структуру и свойства материалов. Это хорошо понимают и учитывают за рубежом, где испытания на коррозионную стойкость и стойкость к биологическому обрастанию материалов, изделий и сложных технических систем в морской воде являются неотъемлемой частью проведения климатических испытаний.

Так в стандартах ASTM G52 [18], ISO 11306 [19], ISO 20340 [20], ISO 2812-2 [21] в той или степени устанавливаются требования к проведению натуральных испытаний металлов и систем ЛКП в различных слоях морской воды, регламентируются сроки проведения испытаний, отдельное

внимание уделяется выбору материалов для стенда для проведения морских испытаний.

Основным документом РФ, устанавливающим требования к проведению натуральных климатических испытаний металлических материалов (в том числе морских), является ГОСТ 9.909-86 [22] (его зарубежный аналог – ISO 8565:2011 [23]). Однако, данный стандарт не регламентирует ни требований к стенду для натуральных морских испытаний, ни требований к установке образцов и контролю обрастателей. Стандарт устанавливает требования к проведению испытаний на атмосферную коррозию, на коррозию под напряжением, на контактную коррозию, а также на щелевую коррозию в атмосфере и морской воде. Сущность метода испытаний на щелевую коррозию в атмосфере заключается в экспонировании образцов в условиях, при которых возможно исследование воздействия климатических факторов на протекание коррозионных процессов в щелях и зазорах между одинаковыми металлами и между металлом и неметаллом. Метод испытаний на щелевую коррозию в морской воде заключается в экспонировании образцов в условиях, при которых возможно исследование воздействия морской воды на протекание коррозионных процессов в щелях и зазорах между одинаковыми металлами или между металлом и неметаллом. Аналогичный метод представлен и в ASTM G 0078-01 «Руководство по проведению испытаний на щелевую коррозию нержавеющей сталей на основе железа и никеля в морской воде и других хлоридсодержащих водных средах» [24].

По требованиям американского стандарта ASTM G 0048-03 «Методы испытаний для определения сопротивления точечной и щелевой коррозии нержавеющей сталей и сплавов с использованием раствора хлорида железа» [25] испытания на стойкость против щелевой коррозии проводят в растворе хлорида железа ( $\text{FeCl}_3$ ) с применением сборки, в которой щель создается креплением образца с фторопластовым цилиндром. Авторы

работы [26] сделали вывод, что по испытаниям в растворе  $\text{FeCl}_3$  можно ориентировочно судить о щелевой коррозии аустенитных сталей в морской воде, однако полного соответствия натурным данным нет [7].

## **2. Материалы и методы исследования**

Проведено исследование степени коррозионных и микробиологических повреждений образцов металлических материалов, их соединений и конструктивно-подобных образцов, потерь механических свойств, а также металлографические исследования после 6-ти и 12-ти месяцев натурных испытаний в морской среде. Кроме того, исследована коррозионная и биологическая стойкость металлических материалов и их соединений после натурных испытаний в морской среде (при испытаниях на щелевую коррозию) на образцах соединений (пакета) по ГОСТ 9.909, тип 3.

Испытания образцов проводили при постоянном полном погружении в морскую воду в полипропиленовых емкостях, расположенных под проветриваемым навесом атмосферно-испытательного полигона ГЦКИ. Для испытаний применялась морская вода, предварительно очищенная от механических примесей путем фильтрации через трехслойный марлевый фильтр. Смена морской воды в резервуарах для испытаний с погружением в морскую воду производилась с периодичностью один раз в неделю. Забор морской воды из акватории осуществляется при силе ветра не более 5 м/с во избежание попадания морского ила.

Для контроля коррозионной агрессивности морской воды в акватории измеряли следующие параметры: температуру воды, ее соленость, плотность, водородный показатель (pH), а также проводили определение концентрации ионов. Измерение температуры, солености и плотности воды проводили по ГОСТ 9.906, измерение водородного показателя (pH) воды проводили согласно РД 52.10.735 непосредственно вблизи места экспозиции образцов.

В Таблице 1 приведены средние сезонные значения температуры, плотности, рН и солености морской воды за период проведения испытаний (Черное море, Геленджикская бухта).

Таблица 1  
Сезонные значения температуры, плотности, рН и солености морской воды в акватории Геленджикской бухты

Параметры морской воды	Лето	Осень	Зима	Весна
Температура, °С	24,4	18,7	7,8	12,7
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1010,5	1011,7	1012,7	1012,3
рН	7,9	7,9	7,9	7,9
Соленость, ‰	18,4	17,7	17,0	16,9

Ионный состав морской воды определяли методом капиллярного электрофореза. Средние значения концентрации катионов за период проведения испытаний приведены в Таблице 2.

Таблица 2  
Концентрация катионов в морской воде

Катионы	Концентрация катионов, мг/л
Натрий	5106,8
Магний	597,3
Кальций	194,6
Калий	150,1

### 3. Результаты испытаний и обсуждение

В результате оценки изменения внешнего вида поверхности образцов алюминиевых сплавов Д16Т, В95очТ2, АМг6, 1441Т1, 1561Бм (без защитных покрытий) после испытаний при полном погружении в морскую среду отмечается наличие коррозионных поражений Ø 1–5 мм на 45–90% поверхности; на образцах нержавеющей стали 18Х18Н10Т и 08Х17 – 35–55% коррозионных поражений поверхности.

На конструктивно-подобных образцах болтовых соединений «АМг6 + ОТ4» в зоне пластин из сплава АМг6 (зона захватов) изменений



внешнего вида поверхности образцов – сколов, трещин, отслоений, вспучиваний покрытия, а также коррозионных повреждений не наблюдается. В зоне накладки из сплава ОТ4 (центральная часть образца) – отслаивание верхнего слоя покрытия  $\varnothing 1,0\text{--}1,5$  мм на 10% поверхности; с обратной стороны отслаивание верхнего слоя покрытия  $\varnothing 1,0\text{--}2,5$  мм до грунта на 20% поверхности, коррозионные поражения отсутствуют (Рисунок 2).



Рис. 2 – КПО «АМг6+ОТ4» после 1 года испытаний в морской воде

Оценка сохраняемости свойств КПО «АМг6 + ОТ4» показала снижение временного сопротивления при растяжении после 1 года испытаний в морской воде на 5%.

При оценке скорости коррозии образцов металлических материалов установлено, что для сплавов АМг6, В95очТ2 и стали 08Х17 скорость коррозии снижается по сравнению с 3мя месяцами испытаний; для сплавов 1441Т1, Д16 и стали 12Х18Н10Т – увеличивается (Рисунок 3).

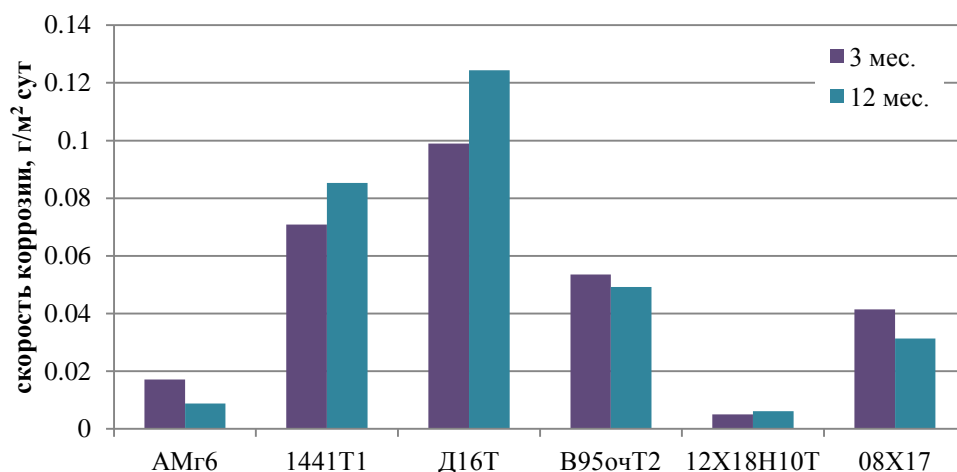


Рис 3 – Скорость коррозии образцов алюминиевых и нержавеющей сталей после 3 и 12 мес. испытаний в морской воде

Проведена оценка сохраняемости свойств для образцов алюминиевых сплавов и нержавеющей сталей после 1 года испытаний в морской воде, – на рисунке 4 представлены результаты оценки потерь механических свойств при испытаниях на осевое растяжение при 20°C. Наибольшие потери временного сопротивления и относительного удлинения получены на образцах сплавов Д16Т и 1441Т1, для остальных сплавов потери  $\sigma_b$  не превышают 10%.

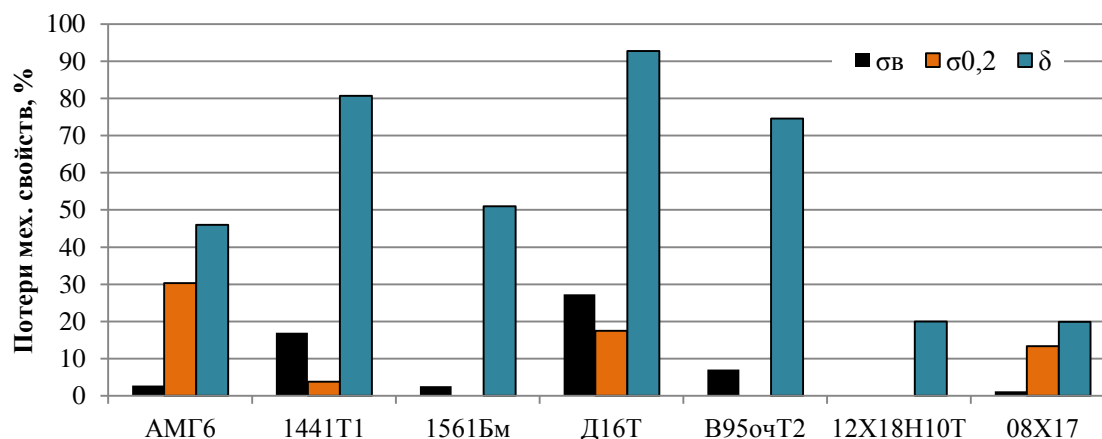


Рис. 4 – Потери механических свойств образцов металлических материалов после 1 года испытаний в морской воде

При проведении исследования степени микробиологических повреждений образцов, на которых имеются коррозионные поражения,



выявлено, что в толще продуктов коррозии отмечается развитие биообразстателей (преимущественно фитобентосные организмы *p.Cystoseira*). Закрепления биообразстателей на металлической поверхности не отмечается; солевой налет вместе с биообразстателями легко удаляется с поверхности образца (Рисунок 5).

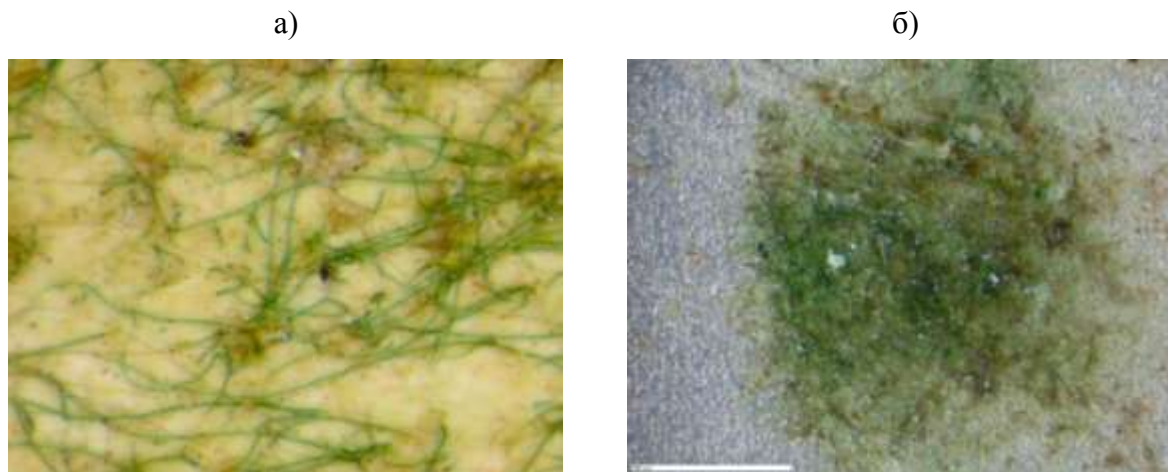


Рис. 5 – Обрастание образцов фитобентосными организмами *p.Cystoseira*: а – сплава АМг6 без покрытия,  $\times 1,25$ , б – сплава АМг6 с защитным покрытием, эм. АС-1115,  $\times 2$

Наличие обрастателей на металлической поверхности показывает возможность проведения испытаний в емкостях, расположенных в условиях открытой атмосферы, взамен испытаний при погружении в морскую воду естественных акваторий. Такой подход может применяться при отсутствии возможности проведения испытания в естественных морских акваториях.

При проведении испытаний на щелевую коррозию после 12-ти месяцев испытаний в морской воде проведена оценка изменения внешнего вида образцов сплава АМг6 и стали 08Х17, а также металлографический анализ.

В результате оценки внешнего вида поверхности образцов установлено наличие коррозионных поражений на образцах сплава АМг6 на 100% поверхности в зоне сопряжения поверхностей пластин и до 40% коррозионных поражений с диаметром коррозионных очагов 3–5 мм в

зоне, свободной от сопряжения. На образцах сплава Д16Т на внутренней стороне пакеты, в зоне сопряжения образцов отмечаются коррозионные поражения на 100% поверхности, на внутренней стороне свободной от сопряжения поверхности - коррозионные поражения диаметром 3–5 мм на 60% поверхности. На образцах стали 08Х17 коррозионные поражения в зоне сопряжения на 40% поверхности, Ø до 1 мм; в зоне, свободной от сопряжения – единичные коррозионные поражения, Ø < 0,5 мм. 95–100% внешней поверхности образцов соединений алюминиевых сплавов АМгб, Д16Т и соединений нержавеющей стали 08Х17 покрыто солевыми осадками, в толще которых отмечается развитие биообрастателей (преимущественно фитобентосные организмы р. Cystoseira). Закрепления биообрастателей на металлической поверхности не отмечается; солевой налет вместе с биообрастателями легко удаляется с поверхности образца.

По результатам металлографических исследований установлено отсутствие межкристаллитной коррозии для сплавов АМгб и 08Х17, как в зоне сопряжения поверхностей пластин, так и в зонах, свободных от сопряжения. Для сплава АМгб установлено увеличение глубины местной коррозии после 1 года испытаний по сравнению с 6 месяцами экспозиции с 0,068 мм до 0,1 мм в зоне сопряжения поверхностей; и с 0,02 мм до 0,05 мм – в зоне, свободной от сопряжения. Таким образом, величина ускорения коррозии сплава АМгб при наличии щели после 1 года экспозиции составило величину 2 (Рисунок 6). Указанный на рисунке 6 коэффициент ускорения ( $K_{\text{уск}}$ ) рассчитан как соотношение глубины местной коррозии в зоне 1 и в зоне 2.

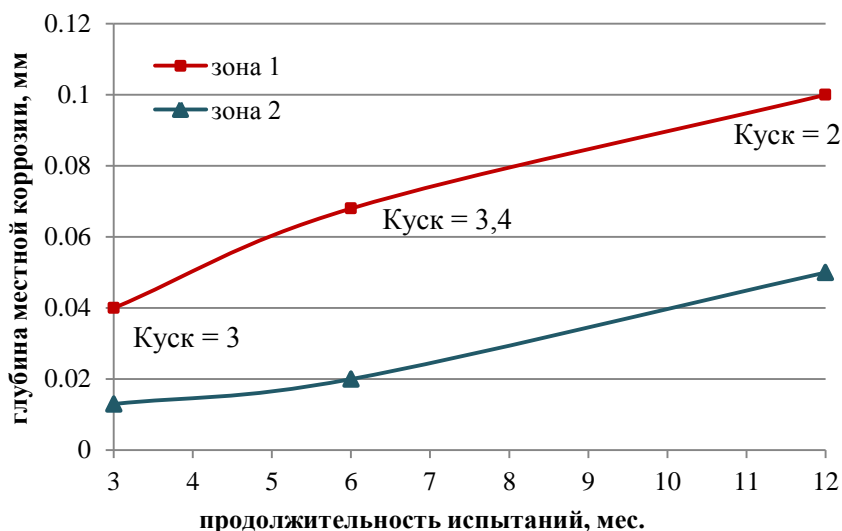


Рис. 6 – Глубина местной коррозии сплава АМгб после 3, 6 и 12 месяцев испытаний в морской воде: зона 1 – зона сопряжения, зона 2 – зона, свободная от сопряжения

Анализ сравнительных данных по коррозионной стойкости алюминиевых сплавов АМгб, Д16Т и стали 08Х17 при испытаниях на открытой площадке и при постоянном полном погружении в морскую воду показывает значительное увеличение потерь массы и потерь механических свойств материалов при испытаниях в морской воде (Рисунок 7, 8). Несмотря на минимальные коррозионные повреждения образцов сплава АМгб, для которого после 1 года испытаний в морской воде потери массы не превышают  $4,0 \text{ г/м}^2$ , данный материал характеризуется значительным снижением предела текучести, что проявляется даже при наличии минимальных коррозионных повреждений поверхности, являющихся концентраторами разрушения при механических испытаниях.

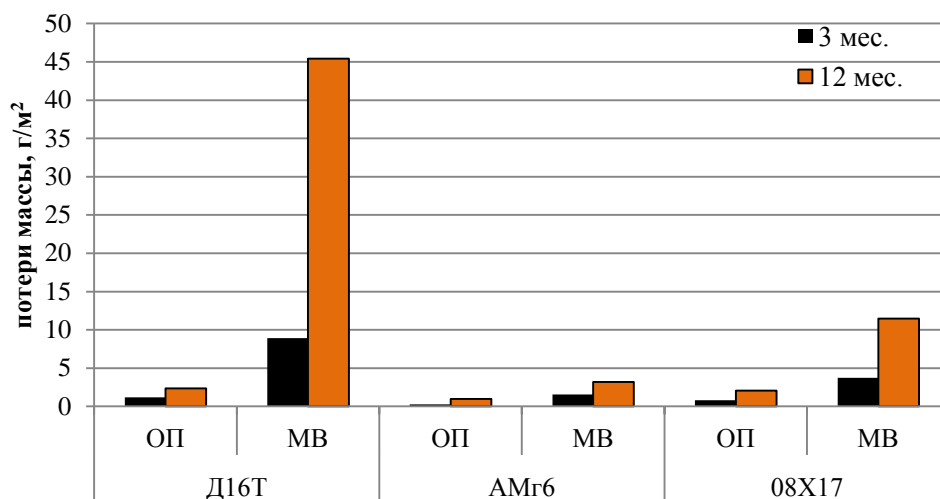


Рис. 7 – Потери массы образцов алюминиевых сплавов АМг6, Д16Т и стали 08Х17 после 3 и 12 месяцев испытаний в морской воде и на открытой площадке

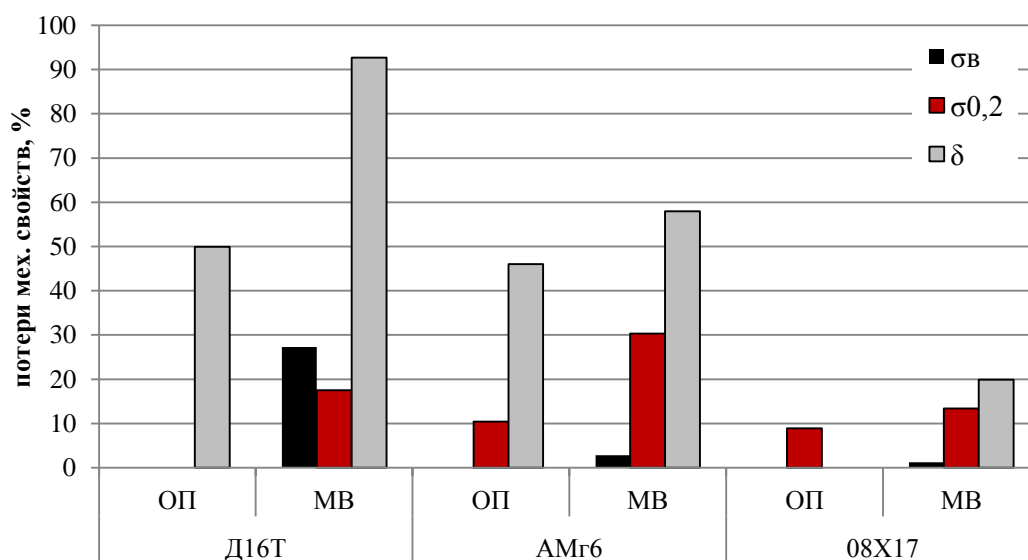


Рис. 8 – Потери механических свойств образцов алюминиевых сплавов АМг6, Д16Т и стали 08Х17 после 12 месяцев испытаний в морской воде и на открытой площадке

Для сплава Д16 установлено увеличение глубины межкристаллитной коррозии после 1 года испытаний по сравнению с 3 месяцами экспозиции с 0,5 мм до сквозной коррозии в зоне сопряжения поверхностей; и с 0,06 мм до 0,22 мм – в зоне, свободной от сопряжения (Рисунок 10). Для стали 08Х17 после 1 года испытаний выявлено наличие местной коррозии глубиной 0,4 мм в зоне сопряжения пластин (Рисунок 11).



Рис. 9 – Местная коррозия сплава АМг6 глубиной 0,05 мм в зоне, свободной от сопряжения



Рис. 10 – Межкристаллитная коррозия сплава Д16Т (сквозная) в зоне сопряжения поверхностей



Рис. 11 – Местная коррозия стали 08X17 глубиной 0,4 мм в зоне сопряжения поверхностей

Внешний вид образцов и стадии развития щелевой коррозии сплавов АМг6, Д16Т и стали 08X17 после 3, 6 и 12 месяцев испытаний в морской воде представлены в Таблице 3.

Таблица 3

Стадии развития щелевой коррозии при испытаниях в морской воде

После 3 месяцев испытаний		После 6 месяцев испытаний		После 1 года испытаний	
AMg6					
D16T					
08X17					



Фактически при испытаниях стали 08X17 в течение 3, 6 и 12 месяцев можно выделить три стадии процесса развития щелевой коррозии, когда пассивная коррозия после 3 месяцев экспозиции сменяется активным ростом коррозионных поражений к 1 году испытаний, что подтверждается описанием трехстадийного процесса развития щелевой коррозии нержавеющей сталей, описанном в [7], при котором на первой стадии поверхность в зоне щели находится в состоянии пассивной коррозии с кислородной деполяризацией; на второй стадии при истощении запаса кислорода накапливаются продукты растворения ионы железа, меди, никеля, гидролиз которых вызывает подкисление раствора; на третьей стадии при снижении уровня рН пассивная пленка разрушается и коррозия становится активной.

### **Выводы**

1. Испытания в морской воде алюминиевых сплавов и нержавеющей сталей вызывают значительное повышение скорости коррозии и потерь механических свойств по сравнению с испытаниями на открытой площадке в естественных атмосферных условиях.

2. При испытаниях в морской воде степень коррозионного разрушения также значительно возрастает при наличии щелей и зазоров, – ускорение коррозионного разрушения при наличии щели для сплава АМг6 составило величину 2 после 1 года экспозиции. Для стали 08X17 установлен трехстадийный процесс развития щелевой коррозии с резким ускорением процесса коррозионного разрушения на третьей стадии.

3. При и испытаниях в акватории Геленджикской бухты установлено преимущественное обрастание образцов металлических материалов фитобентосными организмами *p.Cystoseira*, степень обрастания которыми после 1 года экспозиции достигает 100%.

## Литература

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. Луценко А.Н., Курс М.Г., Лаптев А.Б. Обоснование сроков натуральных климатических испытаний металлических материалов в атмосфере черноморского побережья. Аналитический обзор// Вопросы материаловедения. 2016. № 3(87). С. 126–137.
3. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии. 2016. №2 (14). С. 16–21.
4. Каблов Е.Н. Материалы и технологии ВИАМ для «Авиадвигателя» // Пермские авиационные двигатели: информ. бюл. 2014. №S. С. 43–47.
5. Каблов Е.Н., Никифоров А.А., Демин С.А., Чесноков Д.В., Виноградов С.С. Перспективные покрытия для защиты от коррозии углеродистых сталей // Сталь. 2016. №6. С. 70–81.
6. Каблов Е.Н., Щетанов Б.В., Гращенков Д.В., Шавнев А.А., Няфкин А.Н. Металломатричные композиционные материалы на основе Al–SiC // Авиационные материалы и технологии. 2012. № S. С. 373–380.
7. Белоус В.Я., Гурвич Л.Я., Ерофеева В.Л., Лащевский В.Б., Речменская А.Г., Усанкова Л.А., Шубадеева Л.И. Щелевая коррозия нержавеющей сталей в атмосфере//Защита металлов. 1995. Т. 31. № 2. С. 184–190.
8. Панченко Ю.М., Стрекалов П.В., Никулина Т.В. Влияние удержанных продуктов коррозии на торможение коррозионного процесса. Ч. I. Первые два года // Коррозия: материалы, защита. 2013. № 2. С. 9–18.



9. Михеев А. И. Влияние обрастания и низких температур на безопасную эксплуатацию судов // Водный транспорт, 2013. Вып. 3. С. 56–61.

10. Шкабара Н.А. Эколого-технологическое изучение покрытия барьерного типа для защиты от коррозии и морского обрастания нефтегазопроводов, плавучих средств и портовых сооружений (на примере Геленджикской бухты): автореф. Дисс. ... канд. тех. наук 03.02.08/ Краснодар. 2015. 113 с.

11. Heitz, E., Flemming, H.C. and Sand, W. Microbially Influenced Corrosion of Materials, SpringerVerlag, Berlin Heidelberg (1996).

12. Dazhang Yang, Jianhua Liu, Xiaoxue E, Linlin Jiang Experimental study of composition and influence factors on fouling of stainless steel and copper in seawater// Annals of Nuclear Energy, Volume 94, August 2016, Pages 767–772.

13. Khalid Al-Muhanna, Khaled Habib Marine bio-fouling of different alloys exposed to continuous flowing fresh seawater by electrochemical impedance spectroscopy// Journal of Saudi Chemical Society 2016, V.20, Issue 4, P. 391–396.

14. F. Mansfeld., B. Little Microbiologically influenced corrosion of copper-based materials exposed to natural seawater // Electrochimica Acta 1992, V.37, Issue 12, P. 2291–2297.

15. Корякова М.Д., Филоненко Н.Ю., Каплин Ю.М. Исследование коррозии высоколегированных сталей в морской воде под баянусами // Защита металлов, 1995. Т. 31. № 2. С. 219-221.

16. Каплин Ю.М., Корякова М.Д., Никитин В.М., Супонина А.П. Механизм коррозии стали под основанием баянуса // Защита металлов, 1998. Т. 34. № 1. С. 89–93.

17. Корякова М.Д., Никитин В.М., Спешнева Н.В. Роль бактериальной пленки под бляшками в коррозии высоколегированной стали в морской воде // Защита металлов. 1998. Т. 34, № 2. С. 208–211.

18. ASTM G52 Standard Practice for Exposing and Evaluating Metals and Alloys in Surface Seawater. США: ASTM, 20016, 4с.

19. ISO 11306 Corrosion of metals and alloys - Guidelines for exposing and evaluating metals and alloys in surface sea water. – Швейцария, Женева: ISO, 1998, 4 с.

20. ISO 20340 Paints and varnishes - Performance requirements for protective paint systems for offshore and related structures. – Швейцария, Женева: ISO, 2003, 5 с.

21. ISO 2812-2 Paints and varnishes - Determination of resistance to liquids - Part 2: Water immersion method. - Швейцария, Женева: ISO, 2007, 4 с.

22. ГОСТ 9.909-86. ЕСЗКС. Металлы, сплавы, покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы испытаний на климатических испытательных станциях. - Москва: Изд-во стандартов, 1986, 20 с.

23. ISO 8565:2011 Metals and alloys - Atmospheric corrosion testing - General requirements. - Швейцария, Женева: ISO, 2011, 11 с.

24. ASTM G0078-01 Руководство по проведению испытаний на целевую коррозию нержавеющей сталей на основе железа и никеля в морской воде и других хлоридсодержащих водных средах. США: ASTM, 2001, 7 с.

25. ASTM G0048-03 Методы испытаний для определения сопротивления точечной и щелевой коррозии нержавеющей сталей и сплавов с использованием раствора хлорида железа. США: ASTM, 2003, 11 с.

26. Garner A. Crevice Corrosion of stainless steels in seawater: correlation of field data with laboratory ferric chloride tests // Corrosion. 1981. Vol. 37. No. 3. P. 178–184.

УДК 620.193.21

## **Определение аэрохимических параметров атмосферы: методы мониторинга и количественный анализ**

Ветрова Е.Ю.<sup>1</sup>; Щекин В.К.<sup>1</sup>; Курс М.Г.<sup>1</sup>, к.т.н.

[vetrova.gcki@mail.ru](mailto:vetrova.gcki@mail.ru)

*<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

### **Аннотация:**

В работе представлены методы мониторинга и анализа аэрохимических параметров атмосферы – скорости осаждения из атмосферы хлорид-ионов и диоксида серы – и результаты измерений в течение года на восьми станциях сети центров климатических испытаний.

### **Ключевые слова:**

аэрохимические параметры, влажная свеча, сухое полотно, сульфатная пластина/чашка/цилиндр, турбидиметрический анализ.

### **Введение**

Загрязнение воздуха коррозионно-активными агентами – одна из характеристик коррозионной агрессивности атмосферы. Параметры загрязнения воздуха устанавливают по содержаниям двуокиси серы и хлоридов, превышающим фоновые (кроме условий химических, металлургических и др. производств).

Методы определения аэрохимических параметров регламентированы ГОСТ 9.039-74 «Коррозионная агрессивность атмосферы», ISO 9225 «Измерение окружающих параметров, влияющих на коррозионность атмосфер». В 2017 году ВИАМ разработаны СТО "Измерение параметров окружающей среды, влияющих на коррозионную активность атмосферы" и "Определение количества диоксида серы (SO<sub>2</sub>) в атмосфере для оценки коррозионной активности", к которому в 2018 г. выпущено изменение №1 в части регламентации методики исследования количества сульфатов турбидиметрическим методом.

В данных документах определение загрязнения двуокисью серы и хлоридами является обязательным для оценки коррозионности атмосферы.

Мониторинг загрязненности атмосферы можно разделить на несколько этапов:

1. Отбор проб
  - 1.1. приготовление пробоотборника
  - 1.2. экспозиция пробоотборника
2. Приготовление раствора для проведения анализа
3. Анализ раствора
  - 3.1. химический анализ (гравиметрия, титриметрия)
  - 3.2. физико-химический анализ (фотометрия, электрохимический, хроматографический анализ)
  - 3.3. физически-спектральный анализ (люминесцентный и др.)

*Гравиметрический анализ* основан на определении массы вещества, выделяемого в чистом виде или в виде соединения известного состава.

*Титриметрический (объёмный) анализ* основан на точном измерении реактива, затраченного на реакцию с определенным компонентом. Реактив берут в виде раствора определенной концентрации.

*Физико-химический анализ* основан на измерении поглощения, пропускания, рассеивания света определяемым раствором.

*Электрохимические методы анализа* - электрогравиметрический анализ, кондуктометрия, потенциометрия и полярография.

*Хроматографический анализ* основан на использовании явления избирательной адсорбции раствора вещества и ионов различными веществами или адсорбентами.

Выбирая метод анализа, учитывают цель анализа и задачи, которые следует решить, оценивают достоинства и недостатки доступных методов анализа. При выборе метода анализа учитывают также ожидаемое содержание обнаруживаемого или определяемого компонента, чувствительность метода, точность, экспрессность.

В настоящей работе было проведено исследование аэрохимических параметров атмосферы следующих климатических станций:

1. Геленджикский центр климатических испытаний – морская атмосфера умеренно-теплого климата с мягкой зимой;
2. Московский центр климатических испытаний – промышленная атмосфера умеренного климата;
3. Кавказский государственный природный биосферный заповедник им. Х.Г. Шапошникова, г. Сочи – условно-чистая атмосфера субтропического влажного климата;
4. Морская коррозионная станция института химии ДВО РАН, о. Русский, бухта Рында – морская атмосфера умеренно-влажного муссонного климата;
5. Якутская станция института физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова Сибирского отделения РАН, г. Якутск – промышленная атмосфера очень холодного климата;

6. Звенигородская коррозионная станция института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Звенигород – условно-чистая атмосфера умеренного климата;

7. Северная коррозионная станция института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, пос. Дальние Зеленцы Мурманской области – морская атмосфера умеренно-холодного климата;

8. Дальневосточная коррозионная станция института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, пригород г. Владивостока – морская атмосфера умеренно-влажного климата;

На всех вышеперечисленных станциях в течение 1 года с мая 2017 г. проводился ежеквартальный мониторинг аэрохимических параметров атмосферы при экспозиции влажных свечей, сульфатных чашек и сульфатных пластин.

## **1. Определение скорости осаждения хлоридов**

### **1.1 Метод «влажной свечи»**

Данный метод отбора проб регламентирован ГОСТ 9.039, ASTM G140, ISO 9225.

Сущность метода состоит в экспонировании влажной тканевой поверхности, на которую осаждаются из атмосферы ионы хлора.

Влажную свечу экспонируют на стенде под центральной частью навеса (рисунок 1).



Рис. 1 – Экспозиция пробоотборников под навесом ГЦКИ для определения количества хлоридов и диоксида серы в атмосфере

Стенд со свечой устанавливают таким образом, чтобы к нему был обеспечен свободный доступ воздуха со всех сторон, было исключено прямое влияние атмосферных осадков, и чтобы он не был заслонен от моря или другого источника хлоридов.

Свечу выставляют параллельно по три штуки ежемесячно. В зонах с повышенной засоленностью допускается экспозиция в течение 10 суток. Количество осажденных хлоридов определяют химическим анализом, по результатам которого рассчитывают скорость осаждения хлоридов, выраженную в миллиграммах на квадратный метр в сутки [мг/(м<sup>2</sup>·сут)].

Скорость осаждения хлоридов  $S$ , мг/(м<sup>2</sup>·сут) определяют по формуле (1):

$$S = \frac{m_1 - m_0}{At} \quad 1)$$

где  $m_1$  – общая масса хлорид-ионов в растворе пробы, мг;

$m_0$  – общая масса хлорид-ионов в растворе, приготовленном из неэкспонированного пробоотборника тех же размеров (контрольного образца), мг;

$A$  – площадь экспонированной поверхности, м<sup>2</sup>;

$t$  – продолжительность экспозиции, сут.

### **1.2 Метод «сухого полотна»**

Данный метод отбора проб регламентирован ГОСТ 9.039, ISO 9225.

Сущность метода состоит в экспонировании сухого хлопчатобумажного/бязевого/марлевого полотна, на поверхность которого осаждаются из атмосферы ионы хлора.

Сухое полотно экспонируют на стенде под навесом под углом, соответствующим углу расположения образцов.

Стенд с полотном устанавливают таким образом, чтобы к нему был обеспечен свободный доступ воздуха со всех сторон, было исключено прямое влияние атмосферных осадков, и чтобы он не был заслонен от моря или другого источника хлоридов (см. рисунок 1).

Полотно выставляют параллельно по три штуки ежемесячно. В зонах с повышенной засоленностью допускается экспозиция в течение 10 суток. Количество осажденных хлоридов определяют химическим анализом. По результатам этого анализа по формуле (1) рассчитывают скорость осаждения хлоридов, которую выражают в миллиграммах на квадратный метр в сутки [мг/(м<sup>2</sup>·сут)].

### **2. Определение скорости осаждения диоксида серы**

Отбор проб для определения количества диоксида серы (SO<sub>2</sub>) в атмосфере согласно ISO 9225 можно проводить несколькими методами: методом "сульфатных пластин", "сульфатных чашек" и "сульфатных цилиндров". После экспозиции содержимое сульфатной пластины, чашки/цилиндра растворяют и в растворе определяют концентрацию сульфат-иона. Для этого согласно СТО 1-595-591-519-2017 используют



метод химического анализа. В ASTM G91-2011 предложено применение также и турбидиметрического метода анализа.

В целом, уровень атмосферной двуокиси серы варьируется сезонно в течение года, так что требуется проводить как минимум четыре 30-дневные экспозиции в течение года с примерно равными интервалами.

Далее названные методы рассмотрены более подробно.

### **2.1 Метод «сульфатной пластины»**

Данный метод отбора проб регламентирован ГОСТ 9.039, ISO 9225.

Сущность метода "сульфатной пластины" состоит в том, что оксиды серы ( $SO_x$ ) и другие соединения серы кислотного характера накапливаются на щелочной поверхности пористых фильтровальных пластин, пропитанных раствором карбоната натрия или карбоната калия ( $Na_2CO_3$  или  $K_2CO_3$ ). Оксиды серы вступают в реакцию с образованием сульфатов, концентрацию которых в дальнейшем определяют гравиметрическим методом, либо с применением другой действующей методики.

Сульфатная пластина – плоский образец размером  $150 \times 100 \times 3$  мм из бумажной массы, бумаги для хроматографии или картона марки КФ по ГОСТ 12290-80.

Пластину подвешивают вертикально таким образом, чтобы ее поверхность была параллельна преобладающему направлению ветра. Стенд с пластинами устанавливают таким образом, чтобы к нему был обеспечен свободный доступ воздуха со всех сторон, было исключено прямое влияние атмосферных осадков (см. рисунок 1).

Сульфатные пластины устанавливают параллельно по три штуки ежемесячно. В случае, если вблизи места экспозиции отсутствуют источники промышленных загрязнений, для обнаружения измеримого количества  $SO_2$  экспозиция пробоотборников может быть увеличена с 30 до 60–90 дней.

Количество осажденного диоксида серы определяют химическим анализом. По результатам этого анализа по формуле (1) рассчитывают

скорость осаждения диоксида серы ( $\text{SO}_2$ ). Результаты выражают в миллиграммах на квадратный метр в сутки [ $\text{мг}/(\text{м}^2 \text{сут})$ ].

## 2.2 Метод «сульфатной чашки»

Данный метод отбора проб регламентирован ASTM G91, ISO 9225.

В РФ ранее этот метод не применяли.

Сущность метода состоит в том, что атмосферный диоксид серы ( $\text{SO}_2$ ) вступает в реакцию с диоксидом свинца ( $\text{PbO}_2$ ) с образованием сульфата свинца ( $\text{PbSO}_4$ ), который впоследствии подвергают анализу для определения содержания в атмосфере диоксида серы. Метод сульфатной чашки обеспечивает простой метод определения уровня  $\text{SO}_{22}$  в атмосфере с получением взвешенного среднего результата.

Сульфатная чашка – чашка Петри с реактивом на основе диоксида свинца (рисунок 2).



Рис. 2 – Сульфатные чашки

В ISO 9225 рекомендован следующий метод для подготовки сульфатных чашек:

1. Фильтровальную бумагу приклеивают на дно полистирольных чашек Петри диаметром 50 мм или 60 мм шероховатой стороной вверх при помощи ацетона. Чашки ополаскивают дистиллированной водой. Наполняют чашки снова водой и оставляют на 1 час. Сливают воду из

чашек и наполняют от одной четверти до половины объема дистиллированной водой.

2. Смешивают 3,5 г трагакантовой камеди и 900 мл дистиллированной воды на низкой скорости в течение 2 часов. Берут 350 мл подготовленной смеси, добавляют 3,5 г размягченной фильтровальной бумаги и смешивают на умеренной скорости до равномерной консистенции. Доливают 400 мл раствора камеди и смешивают на умеренной скорости 1 мин. Добавляют 112 г диоксида свинца и смешивают в течение 2 минут на высокой скорости, затем продолжают перемешивать на низкой скорости.

3. Осторожно пипеткой под слой воды помещают 10 мл смеси в каждую чашку диаметром 50 мм или 15 мл смеси в каждую чашку диаметром 60 мм. Убеждаются, что смесь распространилась равномерно к краю каждой чашки.

4. Чашки осторожно помещают в сушильный шкаф и выдерживают 20 часов при температуре от 40°C до 50°C.

Извлекают чашки из сушильного шкафа, дают остыть и упаковывают их под плотно закрывающиеся крышки. Пробоотборники готовы к использованию. С момента подготовки чашек до экспозиции не должно пройти более 120 дней. Сохраняют три чашки из каждой партии в качестве контрольных образцов.

Сульфатную чашку располагают в перевернутом положении таким образом, чтобы смесь из диоксида свинца была обращена вниз. Чашку необходимо располагать горизонтально и при этом не защищать от воздушных потоков и ветрового воздействия. Для надежного удержания чашки в перевернутом положении используют крепления. Конструкция крепления должна обеспечить горизонтальное положение чашки и включать в себя удерживающий зажим или другое приспособление для удерживания чашки в случае сильных ветров (рисунок 3).



Рис. 3 – Экспозиция сульфатной чашки для определения количества диоксида серы в атмосфере

При определении количества диоксида серы на атмосферных испытательных площадках должны быть использованы минимум три чашки для каждого периода отбора проб. Рекомендованный период отбора проб –  $(30 \pm 2)$  дня [11].

Количество осажденного диоксида серы определяют химическим анализом. По результатам этого анализа по формуле (1) рассчитывают скорость осаждения диоксида серы ( $SO_2$ ). Результаты выражают в миллиграммах на квадратный метр в сутки [ $mg/(m^2 \text{сут})$ ].

### **3.2 Метод «сульфатного цилиндра»**

Данный метод отбора проб регламентирован ASTM G91, ISO 9225.

Метод сульфатного цилиндра подобен методу сульфатной чашки, дает сопоставимые результаты с методом сульфатной чашки, однако данный метод более чувствителен к низким уровням  $SO_2$ .

Сульфатный цилиндр – керамический цилиндр диаметром 31,8 мм и длиной 150 мм, используется в качестве формы для удержания ткани для сбора. Также может быть использована 1-дюймовая пластиковая труба с наружным диаметром 33,4 мм и длиной 150 мм. В случае пластиковой

трубы, диаметр может быть обработан до 31,8 мм или покрытие тканью увеличено до 105 мм в длину. Поверхность трубы может быть при необходимости выполнена шероховатой, чтобы улучшить адгезию к тканевому покрытию.

Для цилиндров используется крепление, аналогичное креплению для свечей, предназначенных для сбора ионов хлора. Каждый цилиндр должен быть надежно установлен в вертикальном положении с помощью зажима или другого устройства, надежно удерживающего его против ветра или других механических воздействий. Цилиндры экспонируют под навесом, сохраняющим их от дождя и солнечного света в хорошо вентилируемом месте (рисунок 4).



Рис. 4 – Экспозиция сульфатного цилиндра под навесом МЦКИ для определения количества диоксида серы в атмосфере

При определении количества диоксида серы на атмосферных испытательных площадках должны быть использованы минимум два цилиндра для каждого периода отбора проб [13]. Рекомендованный период отбора проб –  $(30 \pm 2)$  дня [12].

Количество осажденного диоксида серы определяют химическим анализом. По результатам этого анализа по формуле (1) рассчитывают

скорость осаждения диоксида серы ( $\text{SO}_2$ ). Результаты выражают в миллиграммах на квадратный метр в сутки [ $\text{мг}/(\text{м}^2 \text{сут})$ ].

#### **4. Турбидиметрический метод анализа скорости осаждения $\text{SO}_2$**

Турбидиметрическим методом рекомендовано анализировать подготовленные пробы на содержание сульфата в ASTM G91-2011 и в ISO 9225:2012.

Для отработки турбидиметрического метода для исследования по определению количества диоксида серы ( $\text{SO}_2$ ) в атмосфере в качестве пробоотборников использовали сульфатные чашки по ISO 9225. Сульфатные чашки были выставлены в натуральных условиях ГЦКИ в течение месяца. Для проведения турбидиметрического анализа использовали спектрофотометр СПЕКС ССП-310. Исследования по определению количества диоксида серы в атмосфере турбидиметрическим методом проводили по следующей схеме: 1) пробоподготовка образца; 2) приготовление раствора осаждения; 3) приготовление градуировочных растворов; 4) проведение анализа.

1. Пробоподготовку образца для определения количество сульфата проводят путем растворения осадка сульфата свинца с помощью  $20 \text{ см}^3$  водного раствора карбоната натрия в концентрации 50 г/л в течение 3 часов в стеклянном стакане на  $50 \text{ см}^3$ . Полученную смесь отфильтровывают через фильтр «белая лента» с помощью воронки Бюхнера, колбы Бунзена и водоструйного насоса. Осадок на фильтре промывают не менее 3 раз дистиллированной водой. Далее фильтрат переносят в мерную колбу на 500 мл и доводят дистиллированной водой до метки.

2. При проведении анализа были отработаны процессы приготовления раствора осаждения из хлорида бария, борной кислоты, глицерина и соляной кислоты. Первично использовали раствор осаждения, приготовленный следующим методом: в коническую колбу  $200 \text{ см}^3$  вносят



50 см<sup>3</sup> 5%-го раствора хлорида бария, добавляют 150 см<sup>3</sup> этиленгликоля и 150 см<sup>3</sup> этилового спирта, затем добавляют раствор соляной кислоты 1:1 до показателя pH=2.8±0.2 и выдерживают в течение суток в темном месте. Однако данный раствор осаждения при измерениях оптической плотности градуировочных растворов не позволил выявить зависимость абсорбционности от величины концентрации сульфат-иона.

Поэтому раствор осаждения готовили по другой методике: 60 г хлорида бария и 30 г борной кислоты растворяют при нагревании в 500–600 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. После охлаждения переносят в мерную колбу на 1000 см<sup>3</sup> добавляют 200 см<sup>3</sup> глицерина и 50 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты и доводят дистиллированной водой до метки. Раствор отстаивают 2–3 дня и декантируют с осадка для дальнейшего использования. Раствор позволяет стабилизировать взвесь сульфата бария во всем объеме пробы и градуировочных растворах. При измерении оптической плотности градуировочных растворов четко прослеживается зависимость от концентрации сульфат-ионов.

3. Для приготовления градуировочных растворов используют ГСО сульфат-иона массовой концентрации 1 мг/см<sup>3</sup> ГОСТ 7253-96. Приготавливают рабочий раствор сульфат иона с концентрацией 50,0 мкг/см<sup>3</sup>. В шесть мерных колб вместимостью 50 см<sup>3</sup> помещают по 20 см<sup>3</sup> осадительного раствора и в пять из них приливают по каплям рабочий раствор 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 см<sup>3</sup>, что соответствует концентрациям 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 мкг/см<sup>3</sup>. Все колбы доводят до метки дистиллированной водой. Оптическую плотность приготовленных растворов измеряют через равное количество времени (5–10 мин после приготовления).

Результаты оптической плотности пробы и градуировочных растворов при стабилизации взвеси сульфата оказались удовлетворительными (рисунок 5, таблица 1). Зависимость

абсорбционности от величины концентрации спрямляется с высоким коэффициентом корреляции  $r=0.999957$ .

4. Измерения проводят на длине волны 650 нм в кювете с поглощающим слоем 30 мм. Для проведения анализа в мерную колбу на  $200 \text{ см}^3$  добавляют  $80 \text{ см}^3$  раствора осаждения и выливают по каплям аликвоту 50 мл фильтрата, затем доводят дистиллированной водой до метки. Оптическую плотность приготовленного раствора измеряют через то же количество времени, что и градуировочные растворы (5-10 мин после приготовления). Результаты измерения градуировочных растворов и исследуемого образца представлены на рисунке 5 и в таблицах 1 (градуировочные растворы) и 2 (исследуемые образцы).

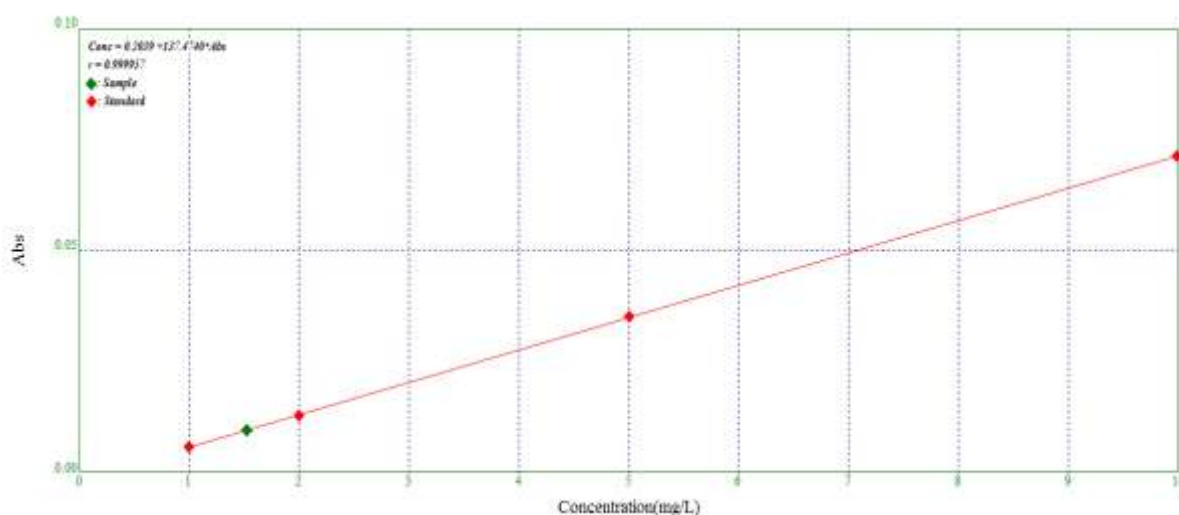


Рис. 5 – Градуировочный график для определения концентрации сульфат-иона в растворе. Зеленым помечен результат измерения концентрации сульфат-иона в исследуемом растворе

Таблица 1

Результаты измерения абсорбционности градуировочных растворов сульфат-иона

Номер стандарта	650.0 nm	650.0 nm	650.0 nm	Abs(eff) Абсорбционность	mg/L
St 1	0,0059	0,0060	0,0060	0,0060	1,0000
St 2	0,0126	0,0127	0,0127	0,0127	2,0000
St 3	0,0350	0,0352	0,0351	0,0351	5,0000
St 4	0,0711	0,0712	0,0712	0,0712	10,0000



Таблица 2

Результаты измерения абсорбционности исследуемых образцов

Номер образца	650.0 nm	650.0 nm	650.0 nm	Abs(eff) Абсорбционность	mg/L
1	0,0095	0,0096	0,0095	0,0096	1,5237
2	0,0098	0,0097	0,0097	0,0097	1,5432
3	0,0094	0,0095	0,0095	0,0095	1,5114

## 5 Результаты мониторинга аэрохимических параметров атмосферы в различных климатических зонах

В мае 2017 года на всех климатических станциях сети были установлены на экспозицию влажные свечи, сульфатные чашки и сульфатные пластины для годового мониторинга аэрохимических параметров. Все пробоотборники были проанализированы. Результаты анализа представлены в таблице 3.

Таблица 3

Скорость осаждения хлоридов и диоксида серы за период с мая 2017 г. по апрель 2018 г.

Станция	Хлориды, мг/(м <sup>2</sup> ·сут) "влажная свеча"	Диоксид серы, мг/(м <sup>2</sup> ·сут)	
		"сульфатная чашка"	"сульфатная пластина"
ГЦКИ, Геленджик	40,3	21,29	3,32
МЦКИ, Москва	2,4	5,69	1,78
ИФТПС, Якутск	2,2	7,26	0,80
КГПБЗ, Сочи	1,1	0,58	0,31
ИХ ДВО РАН, Владивосток	3,2	1,98	2,23
ИФХЭ РАН, Владивосток	27,6	63,05	4,96
ИФХЭ РАН, Звенигород	6,0	2,05	0,67
ИФХЭ РАН, Дальние Зеленцы	39,6	30,01	6,38

Количество диоксида серы, определенного методом "сульфатного цилиндра", после экспозиции в осенний период 2017 г. в МЦКИ составило 1,85 мг/(м<sup>2</sup>·сут).

Для различных климатических зон характерны различные показатели загрязненности воздуха. Так, в приморской атмосфере ГЦКИ доминируют хлориды, в промышленной атмосфере МЦКИ – сульфаты, в сельской атмосфере Звенигорода – низкое содержание обоих параметров, для

приморской атмосферы станции в Дальних Зеленцах характерно высокое содержание хлоридов, а для станции во Владивостоке – высокое содержание обоих параметров.

Для полученных значений содержания диоксида серы в атмосфере с использованием пробоотборников в виде сульфатных пластин и сульфатных чашек проведен расчет функций доза-ответ по ISO 9223, результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4

Расчет ФДО по результатам определения количества диоксида серы в атмосфере методами "сульфатной чашки" и "сульфатной пластины"

Станция	Метод измерения	Расчет ФДО							
		А5м		Ц-0		М1		Ст3	
ГЦКИ, Геленджик	Сульф. чашка	1,26	С3	12,93	С3	11,38	С3	372,68	С3
	Сульф. пластина	0,91	С3	9,54	С3	9,68	С3	240,34	С3
МЦКИ, Москва	Сульф. чашка	0,28	С2	4,87	С2	5,04	С3	104,28	С2
	Сульф. пластина	0,15	С2	3,19	С2	4,25	С2	65,71	С2
ИХ ДВО, Владивосток	Сульф. чашка	0,08	С2	1,18	С2	1,05	С2	29,92	С2
	Сульф. пластина	0,09	С2	1,21	С2	1,06	С2	31,03	С2
ИФТПС, Якутск	Сульф. чашка	0,21	С2	2,31	С2	1,18	С2	18,06	С2
	Сульф. пластина	0,05	С2	0,98	С2	1,01	С2	11,43	С2
КГПБЗ, Сочи	Сульф. чашка	0,09	С2	2,31	С2	4,43	С2	56,00	С2
	Сульф. пластина	0,08	С2	1,84	С2	4,01	С2	43,03	С2
ИФХЭ, Звенигород	Сульф. чашка	0,23	С2	4,63	С2	6,11	С3	85,08	С2
	Сульф. пластина	0,16	С2	3,21	С2	5,36	С3	65,22	С2
ИФХЭ, Дальние Зеленцы	Сульф. чашка	1,09	С3	12,98	С3	8,57	С3	223,56	С3
	Сульф. пластина	0,51	С2	7,62	С3	7,24	С3	163,80	С2
ИФХЭ, Владивосток	Сульф. чашка	1,27	С3	11,15	С3	6,48	С3	294,91	С3
	Сульф. пластина	0,38	С2	5,16	С3	4,80	С2	128,11	С2

Таким образом, для определения коррозионной агрессивности атмосферы возможно применение обоих методов оценки количества диоксида серы в атмосфере – и сульфатной чашки, и сульфатной пластины – ввиду отсутствия влияния разбросов получаемых значений при оценке обоими методами.

По результатам проведенных исследований установлено, что наиболее целесообразно применение метода сульфатной пластины, обладающего рядом преимуществ по сравнению с методом сульфатной чашки:

- меньшая трудоемкость подготовки пробоотборников;
- меньшая трудоемкость анализа количества адсорбированного диоксида серы;
- меньшие разбросы получаемых значений.

### **Выводы**

1. Результаты анализа количества диоксида серы, определенного методами сульфатной чашки и сульфатной пластины показали, что наибольшие различия получаемых значений получены за летний период, что, вероятно, связано с термической нестабильностью связующего, используемого для подготовки смеси на основе диоксида свинца.

2. Для анализа сульфат-ионов из растворов, полученных из пробоотборников (сульфатные чашки/цилиндры/пластины) наряду с методом химического анализа можно применять и турбидиметрический метод. Апробация данного метода позволила выявить такие преимущества его использования, как высокая сходимость результатов и небольшая трудоемкость проведения исследований по сравнению с гравиметрическим методом, требующим нагрева раствора после фильтрации, охлаждения, отстаивания пробы в течение 12 часов, прокаливание тиглей до постоянной массы до и после помещения в них отфильтрованного осадка.

3. Для определения коррозионной агрессивности атмосферы по ISO 9223 возможно применение обоих методов оценки содержания в атмосфере диоксида серы – и сульфатной чашки, и сульфатной пластины.

## Литература

27. 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.

28. ГОСТ 26883-86. Внешние воздействующие факторы. Термины и определения.

29. ГОСТ 15150-69. Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для различных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды.

30. ГОСТ 16350-80 Климат СССР. Районирование и статистические параметры климатических факторов для технических целей.

31. ГОСТ 9.039-74 ЕСЗКС. Коррозионная агрессивность атмосферы.

32. 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. 6–1.8

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

34. ГОСТ 9.905-82. ЕСЗКС. Методы коррозионных испытаний. Общие требования.

35. 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.

36. ISO 9223:2012 Corrosion of metals and alloys - Corrosivity of atmospheres - Classification, determination and estimation.

37. ISO 9225:2012 Corrosion of metals and alloys - Corrosivity of atmospheres - Measurement of environmental parameters affecting corrosivity of atmospheres.

38. ASTM G91-2011 Standard Practice for Monitoring Atmospheric SO<sub>2</sub> Deposition Rate for Atmospheric Corrosivity Evaluation.

УДК 620.16

## **Новые ячеистые наполнители из ПКМ для звукопоглощающих конструкций авиационных двигателей**

Захаров А.Г.<sup>1</sup>; Шустова Е.Н.<sup>2</sup>

[a-zakharov@pzmash.perm.ru](mailto:a-zakharov@pzmash.perm.ru)

<sup>1</sup> АО «Пермский завод «Машиностроитель»», Пермь

<sup>2</sup>Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь

### ***Аннотация:***

*Рассмотрены новые ячеистые звукопоглощающие конструкции из полимерных композиционных материалов. Приведены результаты механических испытаний полунатурных образцов. Результаты испытаний сопоставлены с результатами испытаний образцов сотового наполнителя.*

### ***Ключевые слова:***

*ячеистый наполнитель, полимерные композиционные материалы, звукопоглощающая конструкция, прочностные свойства.*

В связи с изменяющимися требованиями к самолётам: увеличение полезной нагрузки, увеличение дальности перелёта, снижение веса и шумности изменяются требования и к авиационным многослойным звукопоглощающим конструкциям.

В многослойной конструкции пространство между двумя тонкими прочными обшивками (несущими слоями) заполнено значительно более

легким материалом. Такая многослойная панель способна выдерживать более значительные изгибающие нагрузки, чем две несущие обшивки без заполнителя, соединенные вместе. Кроме того, эта многослойная конструкция остается легкой, так как заполнитель имеет небольшую плотность. Многослойная конструкция обладает большей жесткостью на изгиб и прочностью, чем лист обшивки соответствующий ему по весу. Важным достоинством многослойных конструкций является способность поглощать шум, за счёт наличия перфорации замкнутых полостей (резонаторов Гельмгольца) или использования шумопоглощающего материала. [1]

Широкое применение многослойных звукопоглощающих конструкций в деталях авиационных двигателей, обеспечивающих требуемые запасы прочности и эксплуатационного ресурса [9–11] ставит задачу разработки новых типов заполнителей.

В качестве заполнителей многослойных конструкций из композиционных материалов широко используются пористые (вспененные), сотовые (шестигранные), трубчатые и складчатые заполнители. Каждый вид обладает рядом своих достоинств и недостатков [2–6]. Применение того или иного заполнителя обусловлено индивидуальными характеристиками каждого из них. Поэтому проблема создания нового заполнителя для многослойных конструкций, имеющего комбинацию высоких прочностных свойств, низкий вес, технологичность, высокие шумопоглощающие свойства и т. д. является актуальной.

На АО «Пермский завод «Машиностроитель» разработаны новые звукопоглощающие конструкции (ЗПК) из полимерных композиционных материалов (ПКМ).

ЗПК с ячеистым заполнителем из эластичного материала, показанный на рис.1, представляет собой многослойную конструкцию, имеющую внутренний заполнитель 2, выполненный из эластичного

материала, например, хорошо деформируемой трикотажной ткани, с выдавленными в нём углублениями (ячейками), имеющими форму усечённых пирамид определённого размера и объёма. Снаружи к заполнителю 2 крепятся листовые оболочки 1 и 3, образуя жёсткую многослойную конструкцию, при этом одна из оболочек имеет перфорацию.

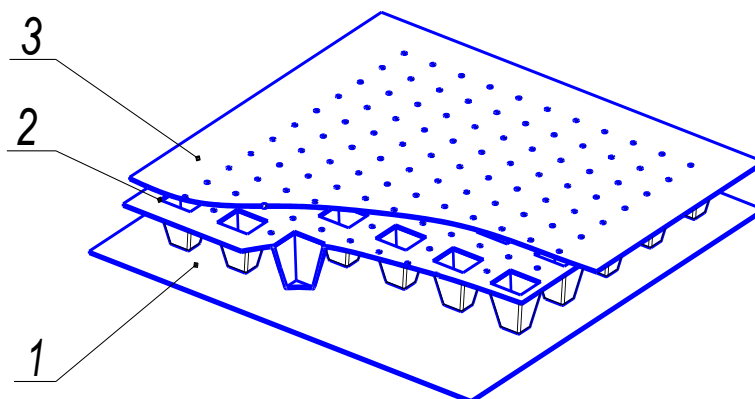


Рис. 1 – ЗПК с ячеистым заполнителем из эластичного материала

Для проведения исследований механических свойств ячеистого заполнителя из эластичного материала были изготовлены образцы с различными геометрическими параметрами из ткани капроновой эластичной ТКТЭ, артикул 56383, ТУ 17-04-08/2-458–94, пропитанной связующим ЭНФБ-2М. Испытания проводились на поперечное сжатие – характерный вид испытаний для заполнителей различного типа. Полученные зависимости перемещения от нагрузки испытанных образцов заполнителя показаны на рис. 2, пределы прочности при сжатии приведены в табл. 1.



Характеристики образцов заполнителей из ткани ТКТЭ,  
арт. 56383, ТУ 17-04-08/2-458-94

№ п/п	Высота, мм	Толщина ткани, мм	Площадь среднего сечения элементарной ячейки, мм <sup>2</sup>	Предел прочности при сжатии, МПа
1	10	0,25	66	0,63
2	10			0,68
3	18		60	0,65
4	18			0,65
5	10		70	0,76
6	10			0,67

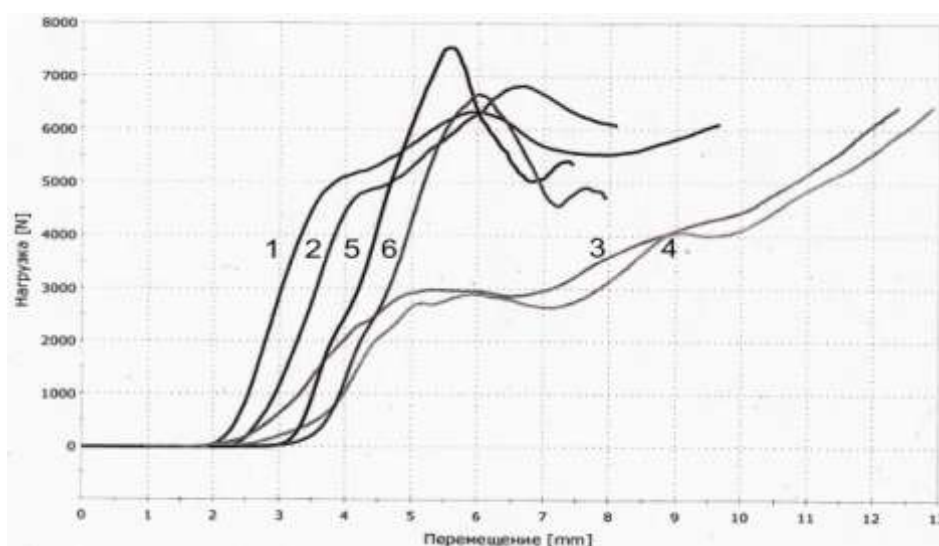


Рис. 2 – Зависимости перемещения от нагрузки при поперечном сжатии ячеистого заполнителя (ТКТЭ и ЭНФБ-2М), цифры у кривых соответствуют номеру образца

Как видно из графика (рис. 2), высоким значением прочности обладают образцы заполнителя из эластичного материала, имеющие большую площадь среднего сечения элементарной ячейки.

Следует отметить, что заполнитель на рис. 1 имеет ограничение по температуре эксплуатации (не более 90°C) и невысокие значения предела прочности при сжатии. Это обусловлено необходимостью использовать для его изготовления полимерные трикотажные ткани со способностью к высокой вытяжке и невысокой температурной стойкостью. Поэтому, заполнитель может применяться в деталях и узлах не испытывающих высокие нагрузки и температуру.

Вышеуказанные недостатки устраняет конструкция гофрированного заполнителя, показанная на рис. 3. Заполнитель представляет собой сборную конструкцию, где в гофрированный профиль 2, имеющий поперечные пазы, выполненные под углом  $90^\circ$  к формообразующей линии гофрированного профиля 2, жёстко крепится ответный гофрированный профиль 1. С внутренней стороны конструкции к гофрированному профилю 2 жёстко крепится листовая оболочка 3 имеющая перфорацию. В данной конструкции ответный гофрированный профиль 1 выполняет функции внутреннего заполнителя и наружной силовой оболочки конструкции, что уменьшает трудоёмкость изготовления многослойной конструкции, а также её вес.[7]

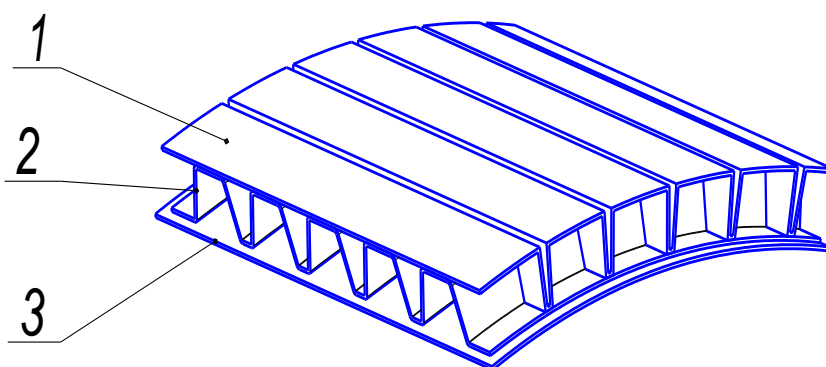


Рис. 3 – ЗПК с ячеистым заполнителем из гофрированной ткани.

Новый заполнитель может изготавливаться из известных и широко используемых в авиационных двигателях полимерных композиционных материалов, например, стеклопластика ВПС-34, и эксплуатироваться при высоких температурах. Заполнитель обладает более высокой прочностью при поперечном сжатии.

Ниже приведены результаты механических испытаний на универсальной испытательной машине типа ЦД-20 различных конструктивных вариантов образцов ЗПК из стеклопластика ВПС-34. Размеры образцов (100×100) мм [8].

Таблица 2

Результаты механических испытаний различных конструктивных вариантов образцов ЗПК из стеклопластика ВПС-34

№ п/п	Наименование образца ЗПК	Высота	Разрушающая нагрузка при сжатии, кг/см <sup>2</sup>
1	Складчатая однослойная	-	0,5
2	Сотовая однослойная	10	34,5
3	С трапецидальным каналом однослойная перфорированная	10,5	5,88
4	С трапецидальным каналом, двухслойная перфорированная	20,5	7,1
5	Гофрированная ячеистая однослойная перфорированная	11	13,85
6	Гофрированная ячеистая двухслойная перфорированная	21,8	12,4
7	Трубчатая двухслойная	21,3	28,1

Как видно из таблицы 2 наибольшим значением разрушающей нагрузки при сжатии обладают однослойные сотовые ЗПК, за ними следуют трубчатые ЗПК (81% от прочности сотовых ЗПК) и гофрированные ячеистые (40% от прочности сотовых ЗПК).

К недостаткам ЗПК с гофрированным ячеистым наполнителем следует отнести низкую прочность на сжатие вследствие наклона граней наполнителя, ограниченную гибкость, ограниченную площадь клеевого соединения между наполнителями, наличие сквозных каналов, снижающих шумопоглощающие свойства.

Недостатки гофрированного ячеистого наполнителя на рис. 1 и рис. 3 устраняет складчатый наполнитель, представленный на рис. 4.



Рис. 4 – Модельный образец складчатой ЗПК, изготовленный методом 3D печати из ABS пластика

Существуют различные виды складчатых заполнителей из ПКМ. [13÷15] Для сравнительного определения уровня механических характеристик нового складчатого заполнителя были проведены эксперименты на сжатие образцов складчатого и сотового заполнителей ЗПК, изготовленных методом 3D печати из ABS пластика. Общий вид образцов представлен на рисунке 5, а-б. Размеры образцов представлены в таблице 3.

Таблица 3

Размеры модельных образцов складчатого и сотового заполнителей ЗПК

Тип заполнителя	Длина, мм	Ширина, мм	Высота, мм
складчатый заполнитель	68	60	11
сотовый заполнитель	58	60	10

Нагружение образцов проводилось на испытательной машине Zwick Z100 Pro Line. В процессе испытаний регистрировалось усилие нагружения и перемещение захватов испытательной машины.

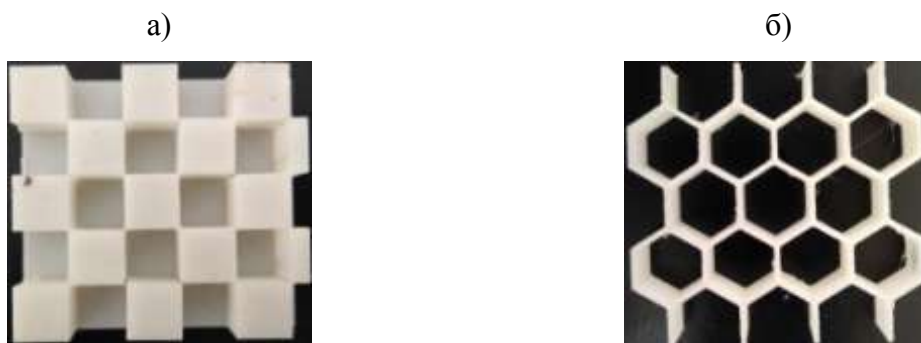


Рис. 5 – Общий вид образцов для испытаний на сжатие: а – складчатый наполнитель ЗПК; б – сотовый наполнитель ЗПК

Испытания на сжатие проводятся при помощи специальной оснастки, закрепляемой в захватах испытательной машины. На рисунке 6 изображены образцы складчатого и сотового наполнителя до и после испытаний в устройстве для проведения испытаний на сжатие.



Рис. 6 – Образцы наполнителей до испытаний. а – образец складчатого наполнителя в оснастке для сжатия до проведения испытания, б – образец складчатого наполнителя в оснастке для сжатия после проведения испытания

По результатам проведенных механических испытаний образцов на сжатие построены диаграммы деформирования в осях усилие в кН – перемещение в мм (рис. 7) и в осях напряжение в МПа – деформация в % (рис. 8).

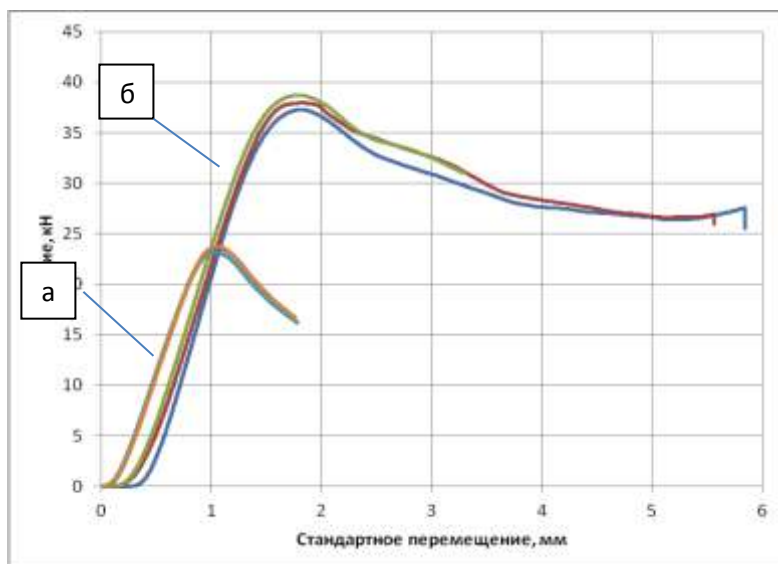


Рис. 7 – Диаграмма деформирования при сжатии образцов складчатого заполнителя в осях усилие (кН) – перемещение (мм), а – сотовый заполнитель, б – складчатый заполнитель

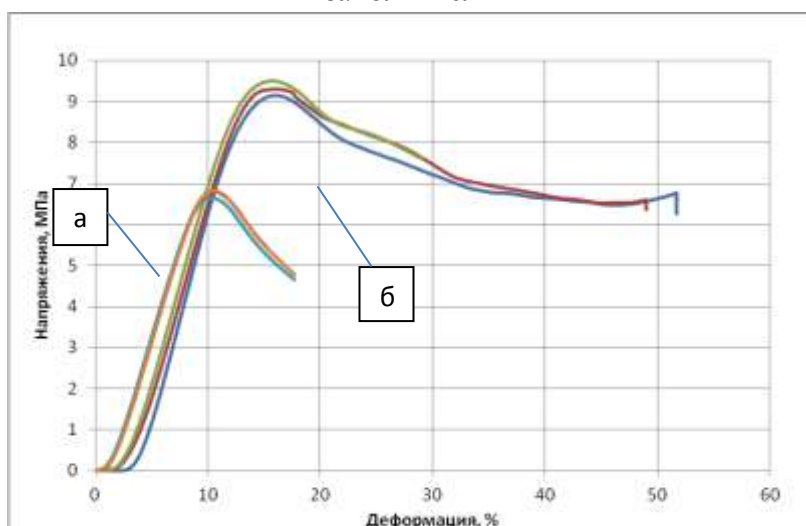


Рис. 8 – Диаграмма деформирования при сжатии в осях напряжение в МПа – деформация в % а – сотовый заполнитель, б – складчатый заполнитель

Для анализа несущей способности заполнителей использовались эффективные значения прочности на сжатие, учитывающие связь геометрических размеров образцов с разрушающей нагрузкой [12]. Напряжения при этом вычислялись как отношение действующей нагрузки на площадь поперечного сечения образца. Полученные значения напряжений использовались при вычислении эффективных механических характеристик заполнителя.

Деформации определялись по перемещениям траверсы испытательной машины.

### Анализ результатов

По результатам проведенных механических испытаний определены эффективные упругие модули при сжатии ( $E_c$ ), максимальные нагрузки при испытании ( $F_{max}$ ) и эффективные пределы прочности при сжатии ( $\sigma_{M^c}$ ) для каждого образца. В таблице 4 приведены эффективные механические характеристики и геометрические параметры образцов.

Таблица 4

Эффективные механические характеристики и геометрические параметры модельных образцов складчатого и сотового заполнителя ЗПК

Тип образца	$E_c$ , ГПа	$F_{max}$ , кН	$\sigma_{M^c}$ , МПа	$S_0$ , мм <sup>2</sup>	Несущая площадь поперечного сечения $S_0$ , мм <sup>2</sup>	Коэффициент использования материала
складчатый заполнитель	0,096	37,98	9,26	4080	686	0,168
сотовый заполнитель	0,092	23,53	6,84	3480	441	0,127

Для более детального анализа влияния геометрии ячеек на эффективные—механические характеристики заполнителя введен коэффициент использования материала. Данный коэффициент определялся как отношение несущей площади поперечного сечения к площади поперечного сечения образца. Несущая площадь поперечного сечения при этом определялась как суммарная площадь поперечного сечения всех вертикальных стенок ячеек, воспринимающих нагрузку. Механические характеристики материала заполнителей ЗПК вычислялись как отношение эффективных механических характеристик к коэффициенту использования материала. В таблице 5 приведены механические характеристики материала складчатого и сотового заполнителей ЗПК.

Таблица 5

## Механические характеристики материала заполнителей ЗПК

Тип образца	$E^*_c$ , ГПа	$\sigma^*_M^c$ , МПа
складчатый наполнитель	0,57	55,1
сотовый наполнитель	0,72	53,8

Анализ полученных результатов испытаний образцов показывает, что геометрическая форма ячеек значительно влияет на несущую способность наполнителя ЗПК. Меньшая жесткость модельных образцов складчатого наполнителя обусловлена минимальной площадью контакта боковых ребер ячеек. Плоские грани, образующие вертикальные стенки соприкасающихся ячеек складчатого наполнителя не соединяются между собой, а соприкасаются только ребрами. При этом возможно возникновение адгезионной связи между соседними ребрами, в случае изготовления складчатого наполнителя из препрега с последующим отверждением, однако прочность такого соединения будет невелика вследствие малой площади контакта соприкасающихся ребер соседних ячеек. Таким образом, исследуемый складчатый наполнитель не работает как единая цельная конструкция.

Эффективная жесткость и эффективная прочность модельных образцов складчатого наполнителя выше на 4,35% и 35,38% соответственно по сравнению с образцами сотового наполнителя. Высокие эффективные механические характеристики складчатого наполнителя ЗПК обусловлены более плотной компоновкой ячеек. Коэффициент использования материала в структуре складчатого наполнителя на 32,28% больше, чем в структуре сотового наполнителя.



## Выводы

Предложены новые варианты заполнителей многослойных конструкций, обладающих более высокой технологичностью, низким весом, высокими прочностными и акустическими характеристиками.

Проведено сравнение модельных образцов нового складчатого заполнителя с существующими заполнителями ЗПК. По результатам механических испытаний определены эффективные пределы прочности и модули упругости исследуемых заполнителей. Показана зависимость механических характеристик заполнителя ЗПК от геометрической формы ячеек.

Учитывая технологичность изготовления и уровень механических характеристик можно рекомендовать использование складчатого заполнителя при изготовлении элементов авиационных конструкций взамен традиционных сотовых.

## Литература

1. Захаров А.Г. Ячеистый заполнитель для многослойных конструкций в узлах авиационных двигателей // Авиационная промышленность, №3, 2013, С. 29–31.
2. Панин В.Ф., Гладков Ю.А. Конструкции с заполнителем: Справочник. – М.: Машиностроитель, 1991. – 272 с.
3. Штамм К., Витте Г. Многослойные конструкции / пер. с нем. Т.Н. Орешкиной; под ред. С.С. Кармилова. – М.: Стройиздат, 1983. – 300 с.
4. Гиммельфарб А.Л. Основы конструирования в самолетостроении: учеб. пособие для высш. авиац. учеб. заведений / под ред. А.В. Кожинной. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Машиностроение, 1980. – 367 с.
5. Справочник по композиционным материалам: в 2 кн. Кн. 2. Справочное издание / под ред. Дж. Любина; пер. с англ. А.Б. Геллера, Г.Э.

Кесслера, А.М. Кнебельмана, под ред. Б.Э. Геллера. – М.: Машиностроение, 1988. – 584 с.

6. Иванов А.А., Кашин С.М., Семенов В.И. Новое поколение сотовых заполнителей для авиационно-космической техники. – М.: Энергоатомиздат, 2000. – 436 с

7. Захаров А.Г. Технология изготовления ячеистых звукопоглощающих конструкций из полимерных композиционных материалов. Сборник научных статей "Механика и процессы управления" (Миасс.: РАН, 2011) - С. 38–43.

8. Аношкин А.Н., Захаров А.Г., Шустова Е.Н. Ячеистые наполнители звукопоглощающего контура авиационного двигателя// Научно-технический вестник Поволжья, №3, 2011, С. 25–29.

9. Аношкин А.Н., Ташкинов А.А., Грицевич А.М. Прогнозирование несущей способности композитных фланцев корпусных деталей авиадвигателей // Механика композит. материалов. - 1997 - Т. 33, № 3 -С. 360–369.

10. Рубцов С.М., Аношкин А.Н., Ташкинов А.А., Шавшуков В.Е. Эксплуатационный ресурс стеклопластикового кожуха сопла авиационного газотурбинного двигателя// Конструкции из композиционных материалов. 2007-№3, С. 81–89

11. Аношкин А.Н., Рудаков М.В., Страумит И.С., Шустова Е.Н. Расчет НДС и оценка прочности композитного фланца стеклопластикового кожуха авиационного газотурбинного двигателя // Вестник УГАТУ. – Уфа, 2011. Том 15(41) –С. 67–75

12. A.N. Anoshkin, V.Y. Zuiko, A.V. Tchugaynova and E.N. Shustova Experimental-Theoretical Research of Mechanical Properties of Perforated Composite Sandwich Panels Solid State Phenomena Vol. 243 (2016) pp 1-10 Submitted: 2015-07-08 © (2016) Trans Tech Publications, Switzerland Accepted: 2015-07-24 doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.243.1

13. Патент – 107215 РФ, МПК E04C2/36 B32B3/12. Складчатый наполнитель многослойной панели/ В.И. Халиулин, Н.И. Хисамова. № 2011107466/03, Заяв. 25.02.2011; Оpubл. 10.08.2011.

14. Патент – 107214 РФ, МПК E04C2/36. Складчатый наполнитель многослойной панели/ В.И. Халиулин, Н.И. Хисамова; Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Казанский государственный технический университет им. А.Н. Туполева (КГТУ-КАИ) № 2011107467/03, Заяв. 25.02.2011; Оpubл. 10.08.2011.

15. Патент – 2307739 РФ, МПК B32B 3/30 B64C 3/26 B29L 16/00. Наполнитель повышенной жёсткости и способ моделирования расположения элементов жёсткости наполнителя/ В.И. Халиулин, А.В. Никитин, К.А. Алексеев, Н.И. Акишев; № 2005112786/12, Заяв. 19.04.2005; Оpubл. 10.10.2007 Бюл. 28.

УДК 623.4

**Возрастающая роль биоповреждений в деградации функциональных свойств материалов радиоэлектронного оборудования**

Карпов В.А.<sup>1</sup>; Журиков Р.Н.<sup>2</sup>; Семенова Т.А.<sup>1</sup>;

Ковальчук Ю.Л.<sup>1</sup>; Середа В.Н.<sup>3</sup>

[wtc-karpov@rambler.ru](mailto:wtc-karpov@rambler.ru)

<sup>1</sup>*ФГБУН Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН, г. Москва*

<sup>2</sup>*Филиал ФГБУ «46 ЦНИИ» Минобороны России, г. Москва.*

<sup>3</sup>*Российско-вьетнамский тропический научно-исследовательский и технологический центр, г. Ханой*

***Аннотация:***

*После экспозиции в тропическом и умеренном климате из поврежденных участков материалов и изделий радиоэлектронного оборудования выделено 32 штамма микодеструкторов, деструктивная активность которых в 1,5–2 раза выше стандартных тест-культур микромицетов. 10 штаммов микромицетов-деструкторов депонированы во Всероссийской коллекции микроорганизмов.*

***Ключевые слова:***

*микромицеты-деструкторы, биоповреждения, радиоэлектронное оборудование.*

Надёжность работы электронной техники, как и многих других высокотехнологичных изделий, в значительной степени определяется их стойкостью к воздействию внешней среды [1]. В связи с этим, проблема оценки влияния внешней среды на радиоэлектронное оборудование (РЭО) и материалы, из которых оно изготовлено, остается актуальной. Возрастает число отказов РЭО, прошедших стандартные исследования на стойкость к биоповреждениям, и получивших добро на эксплуатацию. Особенно остро встал вопрос в связи с появлением и широким использованием в ходе научно-технического прогресса большого количества новых материалов, что стимулировало образование новых форм микроорганизмов, в первую очередь плесневых грибов, приспособленных к обитанию на новых, ранее не существовавших в природе субстратах. Таким образом, наблюдается постоянное обновление биоразрушителей, сопровождающееся появлением новых форм, всё более активных и устойчивых к существовавшим методам предупреждения биоповреждений.

Радиоэлектронные изделия высокочувствительны к процессам жизнедеятельности микроорганизмов. Разнородные по составу материалы и технологии изготовления деталей РЭО обладают различной микробиологической стойкостью. Развивающиеся на каком-либо нестойком участке микроорганизмы способны приводить к повреждениям и достаточно стойкие к их воздействию детали, снижению рабочих параметров и даже отказам в работе изделий. Биоповреждения РЭО отмечаются во всех климатических зонах, но наибольшее количество биоповреждений на материалах и деталях РЭО наблюдается в районах с тропическим климатом.

Однако эти процессы не находят отражения в нормативной документации, хотя в настоящее время существует довольно обширная нормативно-техническая база в данной области [2–5]. Наблюдаемое несоответствие зачастую приводит к недооценке роли микроорганизмов-

биоразрушителей, главным образом плесневых грибов, и, как следствие, к занижению требований к защите изделий РЭО от биоповреждений.

Объектом наших исследований являлись микроорганизмы-деструкторы, вызывающие биоповреждения конструкционных материалов, узлов и деталей РЭО. Цель работы – определение наиболее агрессивных микроорганизмов, способных разрушать конструкционные материалы и изделия РЭО, и изучение особенностей их воздействия для выработки рекомендаций по защите РЭО от биоповреждений. Методология проведения работы базировалась на стандартных и разрабатываемых в настоящей работе методах в области микробиологических исследований, а также методах оценки деградации функциональных свойств конструкционных материалов.

Наиболее агрессивными биодеструкторами среди микроорганизмов являются микроскопические грибы (микромикеты). Основными характеристиками микромикетов, обладающих деструктивной активностью по отношению к конструкционным материалам РЭО являются: высокая активность метаболизма и выделение в окружающую среду кислот, ферментов и других метаболитов; большая генетическая и биохимическая изменчивость (быстро адаптируются к среде обитания и новым материалам); способность расти на твердых поверхностях за счет атмосферного увлажнения; наличие внутривидовых штаммов, обладающих повышенной деструктивной активностью; значительная скорость роста и размножения. Возникновение новых штаммов может быть индуцировано экстремальными экологическими условиями, УФ-излучением, а также биоцидами, используемыми для защиты материалов.

Согласно данным литературы и нашим исследованиям, наиболее часто из поврежденных объектов выделяются грибы из родов *Aspergillus*, *Penicillium*, *Trichoderma*, *Cladosporium*, *Alternaria*, *Mucor*, *Scopulariopsis*. В биоповреждающем действии, как правило, участвуют не один, а несколько

видов грибов одновременно, что может приводить к возникновению качественно нового повреждающего агента [6, 7]. Состав микоценозов в первую очередь определяется химической природой объекта. При наличии сходного субстрата в экосистемах состав сообщества микодеструкторов может меняться в зависимости от температуры и влажности.

В рамках выполнения поставленной задачи нами были размещены на 18 месяцев различные элементы и материалы РЭО на трёх климатических станциях во Вьетнаме и одной в Подмосковье с целью проследить влияние климатических условий на ход биодеструкции РЭО и видовой состав грибов-деструкторов (эксперимент продолжается). На данном этапе с поверхности поврежденных участков РЭО нами выделено и идентифицировано 32 вида микроскопических грибов. Видовой состав микромицетов, выделенных с поверхности РЭО, экспонированных в России и Вьетнаме, значительно различался. В зоне умеренного климата доминировали представители родов *Penicillium*, *Trichoderma*, *Cladosporium*, *Pseudogymnoascus*. Виды рода *Aspergillus* отмечались единично. На образцах, проходивших испытания в СРВ, доминировали виды родов *Aspergillus*, *Cladosporium*, *Curvularia* и ряд других. Наибольший интерес вызывают представители родов *Aspergillus* и *Cladosporium*, среди которых находится наибольшее число очень активных микодеструкторов различных материалов. В тропическом климате численность и видовое разнообразие аспергиллов велико, тогда как в условиях умеренного климата они отмечаются редко. В наших исследованиях из биоповреждений РЭО были выделены виды, ранее не отмеченные как деструкторы, например *Aspergillus foetidus*. Этот вид исследуется нами как новый потенциальный биодеструктор. Род *Cladosporium* в умеренной и тропической зонах был представлен разными видами.

С выделенными микромицетами были проведены серии экспериментов по изучению их деструкционной активности по отношению к различным материалам (ЛКМ, герметики, резины, полимеры). По итогам экспериментов проведена ревизия и расширен список микроорганизмов-деструкторов конструкционных материалов радиоэлектронного оборудования. Список пополнен новыми агрессивными штаммами, выделенными из поврежденных участков РЭО. Установлено, что в условиях повышенной влажности и температуры микроорганизмы-деструкторы проявляют большую агрессивность по отношению к конструкционным материалам. Разработаны проекты методик определения степени агрессивности микроорганизмов-деструкторов по степени активности (эмиссия диоксида углерода, мультисубстратное тестирование, выделение вторичных метаболитов), а также по степени поражения материала. Показано, что свежесделанные из биоповреждений микромицеты обладают значительно более высокой деструкционной активностью, чем те же виды из аккредитованных коллекций микроорганизмов, используемых при тестировании изделий на грибостойкость по ГОСТу. 10 штаммов микромицетов-деструкторов депонированы во Всероссийской коллекции микроорганизмов

Таким образом, стандартные тесты могут давать неверные результаты биостойкости материалов и изделий. Считаем необходимым разработку дополнений к процедуре определения биостойкости. Особенно это важно для изделий, эксплуатируемых в условиях повышенной влажности и температуры.

## Литература

1. Семенов С.А., Гумаргалиева К.З., Заиков Г.Е. Характеристики процессов и особенности повреждения материалов техники



микроорганизмами в условиях эксплуатации// Вестник МИТХТ. 2008. Т.3. № 2. С. 1–21.

2. 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, 2013. № 2(1). С. 118–124.

3. Родионова М.С., Березниковская Л.В., Веприцкая А.В. О методах испытания изделий на грибостойкость // Микология и фитопатология. 1990. Т. 24. Вып. 1. С. 87–88.

4. Смирнов В.Ф. Некоторые проблемы, возникающие при разработке стандартных методов испытаний материалов на грибостойкость // В сб.: Экологические проблемы биодegradации промышленных, строительных материалов и отходов производства. Пенза, 1998. С. 58–59.

5. Смирнов В.Ф., Семичева А.С., Смирнова О.Н., Перцева А.Д. К вопросу оценки грибостойкости материалов в некоторых отечественных стандартных методах испытаний // Микология и фитопатология. 2000. Т.34. № 6. С.50–55.

6. Коваль Э.З., Сидоренко Л.П. Микодеструкторы промышленных материалов. Киев: Наукова думка, 1989. 192 с.

7. Ерофеев В.Т., Мышкин А.В., Каблов Е.Н., Старцев О.В., Смирнов В.Ф., Смирнова О.Н. Видовой состав микофлоры, выделенной с полимерных композитов на основе полиэфиракрилатной смолы в условиях влажного морского климата. Региональная архитектура и строительство. 2014. №2. С. 22–29.

УДК 54.02:546.06

## **Исследование сохраняемости свойств полимерных композиционных материалов в условиях тропического климата**

Колпачков Е.Д.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

### ***Аннотация:***

*Приведены результаты проведения натурных испытаний полимерных композиционных материалов в условиях тропического влажного климата Флориды и тропического сухого Аризоны.*

### ***Ключевые слова:***

*полимерные композиционные материалы.*

### **Введение**

Применение современных конструкционных материалов в авиастроении не только снижает массу конструкции планера, но и увеличивает ресурс, живучесть конструкции, снижая затраты на производство и эксплуатацию самолета.

Безопасная эксплуатация техники предъявляет жесткие требования к надежности материалов, используемых в узлах и конструкциях изделий. Известно, что наиболее существенное влияние на свойства конструкционных материалов оказывают процессы старения при

совместном воздействии факторов окружающей среды: температуры, влажности, солнечной радиации.

Наиболее достоверную картину о влиянии климатических факторов на сохраняемость свойств материалов дают климатические испытания материалов в натуральных условиях.

С целью изучения сохраняемости свойств конструкционные материалы авиационного назначения, ФГУП «ВИАМ» проводил натурные климатические испытания в условиях тропического влажного климата Флориды и тропического сухого Аризоны.

### **Материалы и методы**

Объектами исследования в данной работе выступали конструкционные полимерные композиционные материалы, а именно: углепластики, стеклопластики и органопластики разработанные ФГУП «ВИАМ».

При испытании образцов на воздействие климатических факторов в свободном состоянии, соблюдались требования ASTM G7/G7M – 11.

Образцы, выставленные на экспозицию, были ориентированы на юг под углом наклона к линии горизонта, равным  $45^\circ$  (рис. 1).



Рис. 1 – Вид установленных образцов

Продолжительность проведения натуральных климатических испытаний составила 1 и 3 года.

После окончания натурной экспозиции, определялись следующие показатели:

- Прочность при растяжении ГОСТ 25.601
- Прочность при изгибе ГОСТ 25.604-82
- Прочность при сжатию ASTM D6641, ГОСТ 25.602
- Прочность при межслоевом сдвиге ASTM D2344, EN 2563
- Содержание влаги в материале ГОСТ 11736-78;
- Интервал и температура стеклования ASTM E 228-85

## Результаты и обсуждения

### Анализ основных климатических факторов

В процессе проведения климатических испытаний, были собраны и проанализированы метеопараметры на климатических испытательных площадках, что дает возможность в дальнейшем при анализе изменения характеристик образцов, найти зависимость между воздействующими климатическими факторами и изменениями свойств образцов.

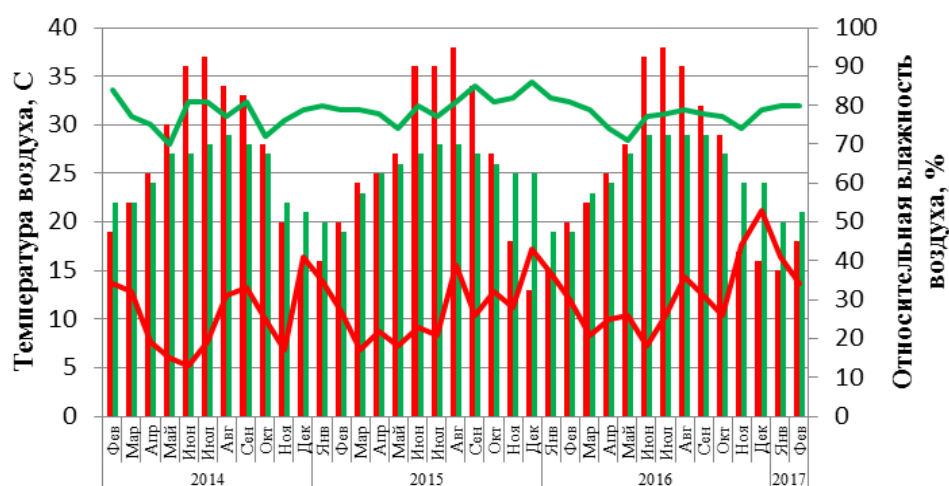


Рис. 2 – Показатели температуры и влажности воздуха в течение 3 лет экспозиции в Аризоне и Флориде

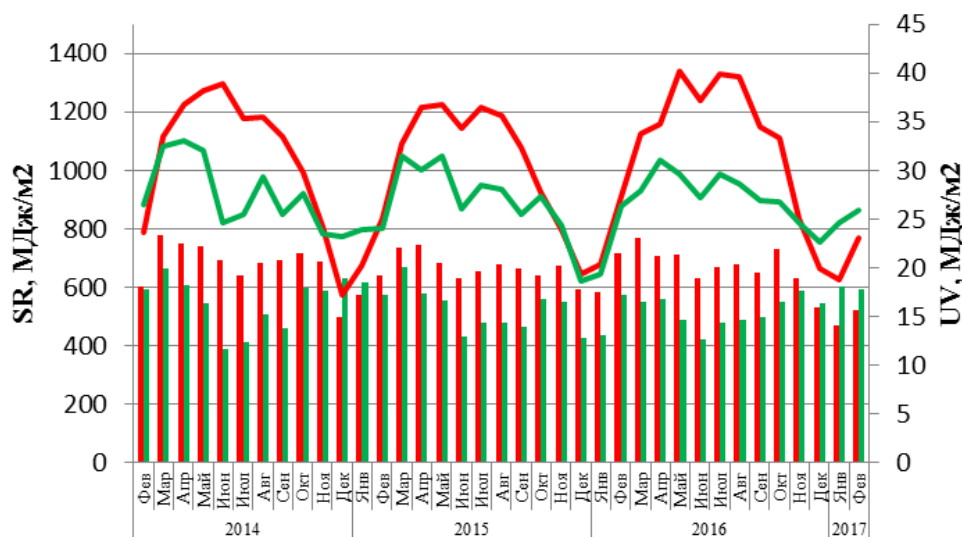


Рис. 3 – Показатели солнечного излучения в течение 3 лет экспозиции в Аризоне и Флориде



Рис. 4 – Показатели количества осадков в течение 3 лет экспозиции в Аризоне и Флориде

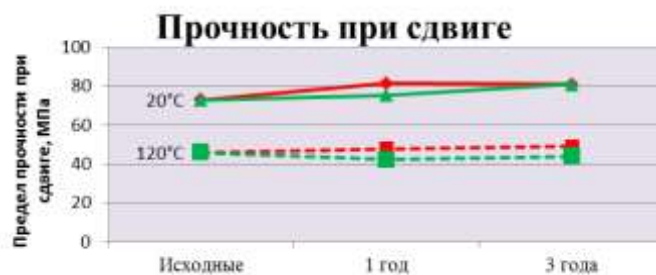
Наибольшая доза солнечного излучения может быть получена в Аризоне (рис. 3), в то время как во Флориде наблюдается наибольшая продолжительность периода с высокой температурой и влажностью (рис. 2). Исходя из анализа данных за три года видно, что изменение метеопараметров имеет сезонный характер, а анализ усредненных параметров показывает, что наибольшая средняя температура и солнечная радиация имеет место в Аризоне, а наибольшая влажность воздуха в совокупности количеством выпадающих осадков, наблюдается во Флориде.

а)

### Исследование сохраняемости свойств материалов



б)



в)

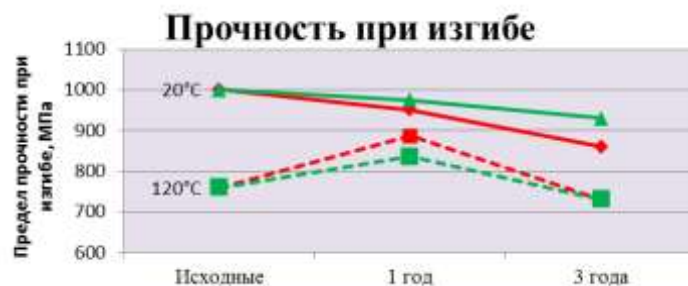


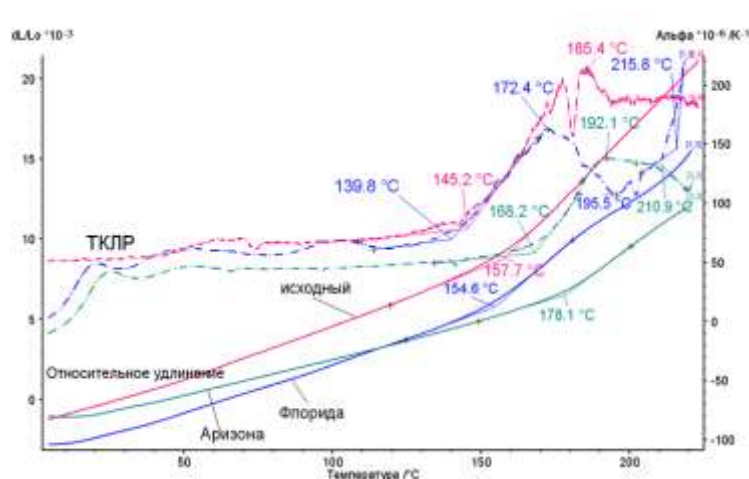
Рис. 5 – Зависимость изменения комплекса физико-механических параметров углелластика ВКУ-39 от времени экспозиции, при температурах испытаний 20°C и 120°C: а) прочность при сжатии б) прочность при сдвиге в) прочность при изгибе

При температуре испытаний 20°C наблюдается снижение прочности при сжатии в условиях Флориды на 14% от исходного значения, в условиях Аризоны снижение на 19%, а при температуре испытаний 120°C снижение на 11% и 15% соответственно (рис. 5 а). Снижение показателей

комплекса физико-механических свойств, образцов экспонируемых во Флориде, предположительно связано с более высоким количеством выпавших осадков, что в свою очередь привело к более высокому пластифицирующему эффекту, а падение свойств в Аризоне, связано с наиболее высокой среднегодовой температурой воздуха и наиболее высокой дозой солнечного излучения. Показатели прочности при сдвиге и изгибе при температуре испытаний 20°C и 120°C остаются на уровне исходных значений, за исключением прочности при изгибе для образцов, экспонируемых в Аризоне в течение 3 лет, для которых снижение составило 14% (рис. 5 б, в).

Температура стеклования углепластика ВКУ-39 в условиях Флориды снижается на 14,6°C, а в условиях Аризоны на 24,6°C, а также интервал стеклования расширяется и смещается в сторону более низких температур (рис. 6 а, б). Наибольшее снижение температуры стеклования в условиях Аризоны объясняется, более интенсивными деструктирующими процессами, протекающими на поверхности образцов, вследствие воздействия более высокой среднегодовой температурой воздуха и более высокой дозой солнечной радиации. Содержание влаги по методу Фишера в условиях Флориды после трех лет экспозиции составило 0,52%, в условиях Аризоны 0,47%. Результаты определения влаги по методу Фишера и газовой хромато-масс-спектрометрии близки.

а)



б)

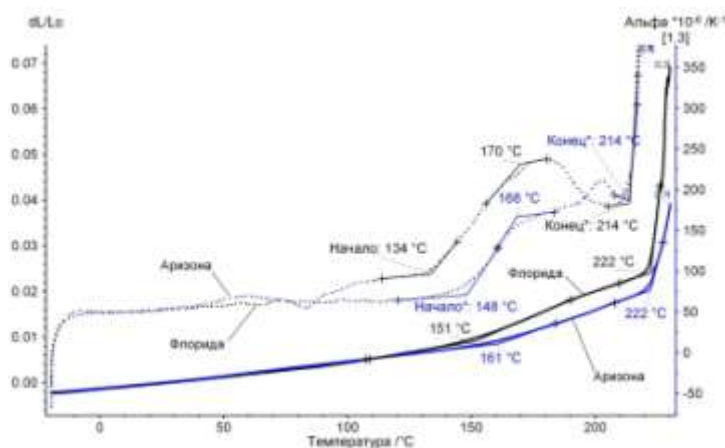


Рис. 6 – Зависимость изменения температуры стеклования в зависимости от продолжительности экспозиции во Флориде и Аризоне для углепластика ВКУ-39:  
а) после 1 года б) после 3 лет

Таблица 1

Содержание влаги в образцах углепластика ВКУ-39, определенное методом газовой хромато-масс-спектрометрии.

Регион экспозиции	Содержание влаги в соответствии с экстрагентом
Флорида	0,48% и 0,54%, в диоксане и ДМФ;
Аризона	0,70% и 0,73%, в диоксане и ДМФ;

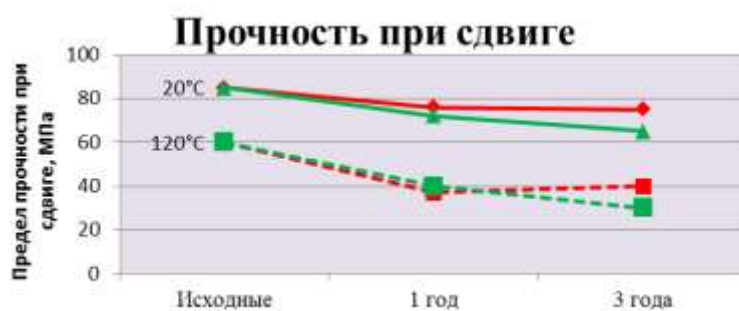


В связи с эрозией и дальнейшим уносом связующего с поверхности образцов химические изменения методом ИК-Фурье определить не удалось.

а)



б)



в)

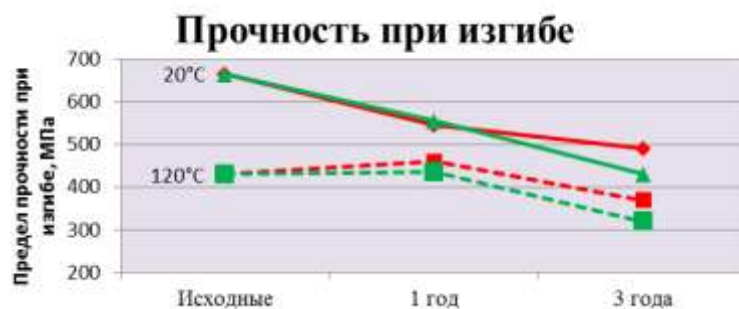
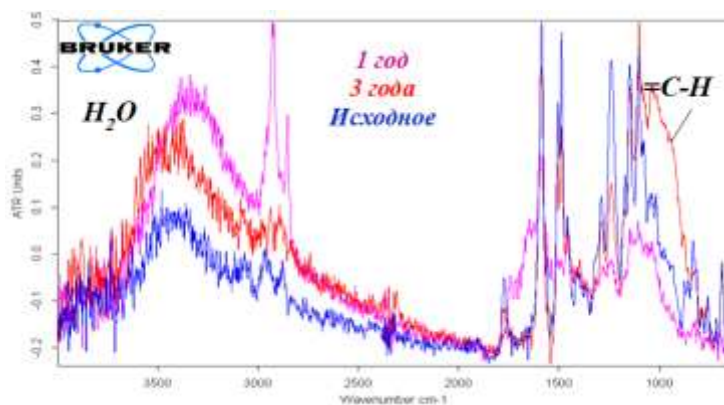


Рис. 7 – Зависимость изменения комплекса физико-механических параметров стеклопластика ВПС-48/7781 от времени экспозиции, при температурах испытаний 20°C и 120°C: а) прочность при сжатии б) прочность при сдвиге в) прочность при изгибе

В условиях Флориды, после трех лет экспозиции прочность при сжатии при 20°C, снижается на 32% от исходного значения, а в условиях Аризоны на 29%. При температуре испытаний 120°C прочность при сжатии снижается на 37% и 28% соответственно (рис. 7 а). Прочность при сдвиге при температуре испытаний 20°C снижается в условиях Флориды на 24%, в условиях Аризоны на 12%. При температуре испытаний 120°C, показатели снижаются на 50% и 33% соответственно (рис. 7 б). Испытания на прочность при изгибе при 20°C показали снижение на 35% во Флориде и на 26% в Аризоне. При температуре испытаний 120°C, обнаружено снижение свойств на 26% и 14% соответственно (рис. 7 в). Снижение комплекса физико-механических свойств объясняется, насыщением влаги и протеканием пластификации связующего, термодеструкцией связующего, протекающей под действием температуры воздуха и также нагревом поверхности образцов от действия солнечного излучения.

Стоит отметить, что исходя из численных показателей, стеклопластик более подвержен разрушающему действию климатических факторов, это связано с тем, что в его структуре более интенсивно протекают процессы разрушения межфазного слоя. Это связано с тем, что состав и морфология стекловолокон, активно адсорбирует молекулы воды, тем самым ослабляя взаимодействие на границе волокно-матрица, что в свою очередь повышает интенсивность снижения комплекса физико-механических свойств.

а)



б)

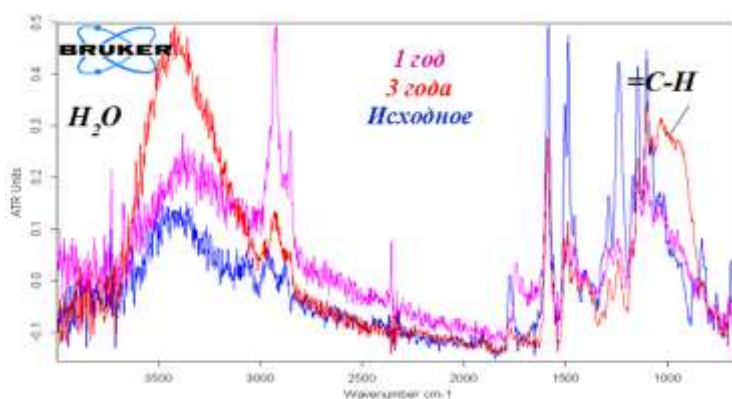
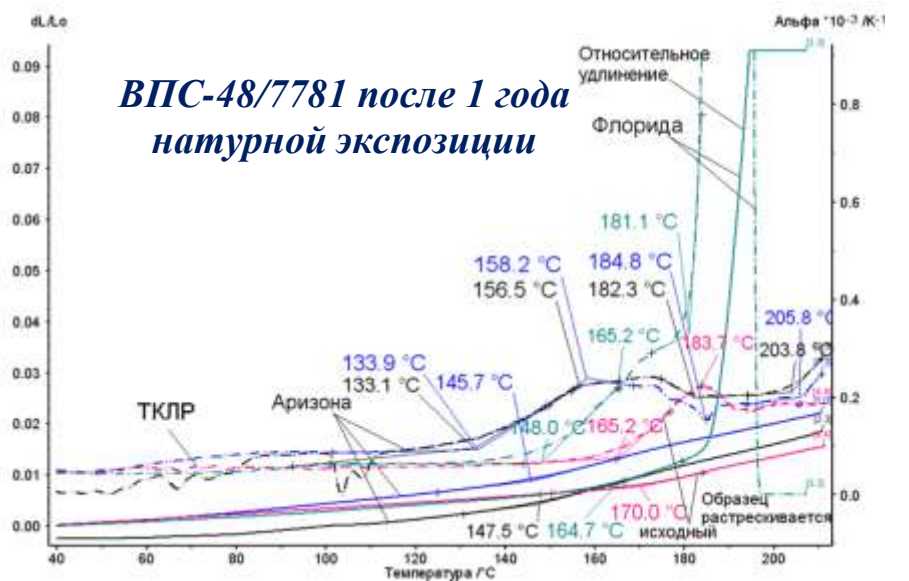


Рис. 8 – ИК-спектры образцов стеклопластика ВПС-48/7781:  
а) Аризона; б) Флорида

Методом ИК – спектроскопии Фурье выявлена дополнительная сшивка, с образованием дополнительных двойных связей  $-C=C-$  (рис. 8 а, б). При анализе влагонасыщения по методу Фишера было обнаружено, что после трех лет экспозиции в условиях Флориды образец содержал 0,50% влаги, в условиях Аризоны 0,32%. Данные полученные по методу Фишера, совпадают с данными, полученными при газовой хромато-масс-спектрометрии.

а)



б)

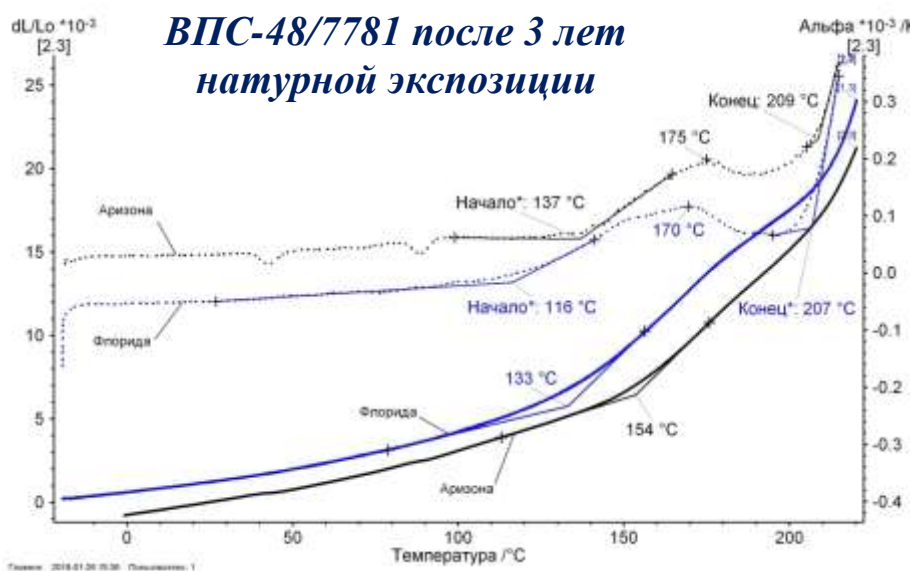
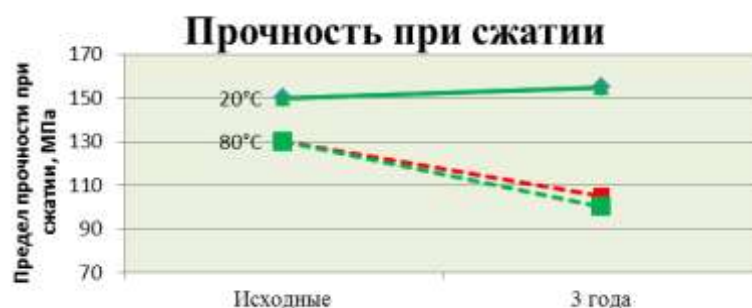


Рис. 9 – Зависимость изменения температуры стеклования в зависимости от продолжительности экспозиции во Флориде и Аризоне для стеклопластика ВПС-48/7781: а) после 1 года б) после 3 лет

Для стеклопластика ВПС-48/7781 интервал стеклования расширяется и смещается в зону более низких температур. После года экспозиции, температуры стеклования для образцов экспонируемых во Флориде и Аризоне составили 164°C и 145°C, после 3 лет экспозиции 133°C и 154°C соответственно, при исходном 170°C (рис. 9 а, б). Снижение температур

также объясняется влагонасыщением образцов, а также протеканием термодеструкции.

а)



б)



в)



Рис. 10 – Зависимость изменения комплекса физико-механических параметров органопластика ВКО-19л от времени экспозиции, при температурах испытаний 20°C и 120°C: а) прочность при сжатии б) прочность при изгибе в) прочность при растяжении

После трехлетнего экспонирования образцов органопластика предел прочности при растяжении при температуре испытаний 20°C снижается на

13% в условиях Флориды и на остается на уровне исходных значений в условиях Аризоны (рис. 10 в). При температуре испытаний 80°C показатели снижаются на 23% и 19% в условиях Флориды и Аризоны соответственно (рис. 10 а). Прочность при изгибе при 20°C в условиях Флориды снижается на 24% и в условиях Аризоны на 18%, а при температуре испытаний 80°C показатели снизились на 36% в условиях Флориды и на 26% в условиях Аризоны (рис. 10 б). Интервал стеклования сужается и смещается в зону более высоких температур. После трех лет экспозиции температура стеклования составляет 157°C для условий Флориды, а для Аризоны составляет 161°C.

### **Выводы**

В результате проведения работы была изучена сохраняемость свойств конструкционных ПКМ в условиях тропического сухого (Аризона) и тропического влажного (Флорида) климата:

- было зафиксировано, что максимальное падение свойств для стеклопластика ВПС48/7781 составило 50% от исходного значения, для углепластика ВКУ-39 – 15% от исходного значения, для ВКО-19Л – 36% от исходного значения;
- было обнаружено, что температура стеклования для всех материалов перешла в область более низких температур и падение составило от 10 до 50°C;
- по результатам исследования поверхности образцов методом ИК-спектроскопии, было обнаружено, что в поверхностном слое полимерной матрицы образцов, экспонируемых в течении 3 лет, в результате воздействия солнечного излучения, образовались дополнительные двойные связи;
- была обнаружена, зависимость между параметрами климата и снижением свойств материалов:

- для стеклопластика максимальное снижение прочностных свойств зафиксировано, для образцов, экспонируемых в Флориде, это объясняется тем, что стекловолокно более подвержено негативному влиянию влаги и поэтому влажный тропический климат Флориды, характеризующийся высоким среднегодовым количеством осадков, является более агрессивным для данного вида материалов;

- для углепластика максимальное снижение прочностных характеристик было зафиксировано у образцов, экспонируемых в Аризоне, это связано с тем, что данный материал обладает черной поверхностью и под действием видимой и инфракрасной составляющей солнечного излучения происходит локальный перегрев поверхности, тем самым, ускоряя процессы теплового старения.



УДК 620.193.21

## **Коррозионная агрессивность атмосферы и климатическая стойкость металлических материалов в различных регионах РФ**

Курс М.Г.<sup>1</sup>, к.т.н.; Ветрова Е.Ю.<sup>1</sup>

[KursMG@viam.ru](mailto:KursMG@viam.ru)

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

### ***Аннотация:***

*В работе представлены результаты исследования коррозионной агрессивности атмосферы различных климатических зон на территории РФ по ISO 9223 с использованием метеорологических и аэрохимических параметров атмосферы, функций доза-ответ и оценки потерь массы образцов стандартных материалов.*

### ***Ключевые слова:***

*коррозия, коррозионная агрессивность атмосферы, натурные испытания.*

### **Введение**

Атмосферные условия эксплуатации характеризуются большим разнообразием климатических параметров, которые в своей совокупности способствуют разрушению металлов и сплавов (температура, продолжительность увлажнения поверхности, направление ветра, осадки и др.). Важное значение также имеют продолжительность и интенсивность воздействия каждого фактора. В связи с этим выделяют различные



климатические районы (умеренный, холодный, тропический и др.). Кроме того, влияние оказывает содержание в атмосфере коррозионно-активных компонентов природного и техногенного характера: соли, органические вещества, содержащиеся в осадках и влаге, выхлопы химически активных газов и др. Наиболее сильное коррозионное влияние на конструкции изделий оказывает морская атмосфера, в которой оседающие на поверхность металлических деталей хлориды являются мощным стимулирующим фактором коррозии [1].

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 и ГОСТ 16350. ГОСТ 15150-69 [2] устанавливает требования к изделиям в части ВВФ в зависимости от климатического исполнения изделия – общее или всеклиматическое, а также их подкатегории (УХЛ, ХЛ, У, М, Т, ТМ, ТВ, ТС). ГОСТ 16350-80 устанавливает климатическое районирование территории СССР и статистические параметры климатических факторов, которые должны использоваться при установлении технических требований, выборе режимов испытаний, правил эксплуатации, хранения, транспортирования всех видов машин, приборов и других технических изделий, предназначенных для эксплуатации в одном из климатических районов [3].

Важно изучение как количественных изменений, проходящих в материале в ходе климатических испытаний (изменение механических характеристик, глубина и скорость коррозии, изменение декоративных свойств, образование и развитие внутренних дефектов и т.д.), так и количественная оценка воздействия климатических факторов на экспонируемый образец материала (доза полученной солнечной радиации, продолжительность увлажнения его поверхности, температура образца и т.д.). Известно, что сочетание различных параметров атмосферы может оказывать различное воздействие на материал по сравнению с суммой влияния отдельных факторов [4].

Содержащаяся в атмосфере вода активно участвует в переносе масс минеральных солей. Ветер поднимает в воздух частицы почвы, срывает пену с морских волн, уносит мельчайшие капельки соленой воды. Помимо этого, соли могут попадать в воздух и в молекулярно-дисперсном виде, благодаря так называемому физическому испарению их с поверхности моря. Таким образом, дождевая влага, находясь в облаке, уже содержит некоторое количество солей. В ходе мощных циркуляционных процессов, осуществляющихся в облачных массах, вода и частицы солей, почвы, пыли, взаимодействуя, образуют растворы разнообразнейшего состава, обуславливающие атмосферную коррозию. Поэтому рассмотрение атмосферных осадков как коррозионного фактора приобретает особую актуальность [5].

На характер коррозионных процессов также может оказывать влияние размер капель воды электролита, образующихся на поверхности образцов при выпадении осадков, росы, выносе аэрозолей морской воды или принудительном нанесении солевых растворов, – как показано в [6], где в ходе эксперимента был обнаружен различный состав продуктов коррозии цинка под каплями различного размера, что объясняется различием в диффузии кислорода, рН и анодно-катодными реакциями.

По результатам многолетних исследований Института физической химии и электрохимии РАН было установлено, что скорость разрушения металлов наименьшая в холодном климате, – в Антарктиде и в районе Оймякона. Самыми агрессивными оказались морская и тропическая атмосферы, а также атмосфера регионов с повышенным содержанием в воздухе оксидов серы [7].

На территориях приморских районов с неразвитой промышленной инфраструктурой влажный воздух содержит в основном один мощный стимулятор – морские соли, представленные большей частью хлоридами и в меньшей – карбонатами, сульфатами. Хлориды, оседающие на поверхность металлов, например  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ , гигроскопичны. Абсорбируя присутствующие в воздухе молекулы воды, они облегчают

формирование пленки электролита на металле при пониженной относительной влажности воздуха и стимулируют развитие электрохимического процесса атмосферной коррозии, участвуя в нем непосредственно либо косвенно [8, 9]. В результате проведения исследований выявлено, что на скорость коррозии оказывает большое влияние содержание хлоридов, а также возможная толщина образующегося слоя электролита и длительность его пребывания на поверхности металла.

Для районов преимущественно континентального же расположения, находящихся на достаточном удалении от моря, и в непосредственной близости источников промышленного загрязнения, наиболее коррозионно-активным элементом является повышенное содержание диоксида серы  $SO_2$ , которое также может оказывать негативное в коррозионном отношении влияние на материалы [9–11].

Оценка возможности применения материалов в составе изделия, предназначенного для эксплуатации в том или ином климатическом регионе, основывается, прежде всего, на сведениях о коррозионной агрессивности атмосферы данного региона. На сегодняшний день оценка коррозионной агрессивности атмосферы регламентируется ГОСТ 9.039 и ISO 9223 [12, 13]. В отличие от металлических материалов, при испытаниях которых, в соответствии со стандартами ГОСТ 9.039, ISO 9223 устанавливаются факторы и значения параметров коррозионной агрессивности атмосферы и методы их определения, для неметаллов отсутствуют стандарты, регламентирующие агрессивность атмосферы с точки зрения старения неметаллических материалов. Это делает невозможным проведение стандартизованной градации и определение типов атмосферы по степени агрессивности для различных классов неметаллических материалов.

В Таблице 1 приведено сравнение ГОСТ 9.039 и ISO 9223.

Таблица 1

## Сравнение ГОСТ 9.039 и ISO 9223 по основным критериям

	ГОСТ 9.039	ISO 9223
Ключевые факторы коррозионной агрессивности атмосферы	температурно-влажностной комплекс, загрязнение двуокисью серы и хлоридами	
Пороговые значения для расчета продолжительности увлажнения	$t \geq -1^{\circ}\text{C}$ и $f \geq 70\%$	$t > 0^{\circ}\text{C}$ и $f > 80\%$
Количество степеней коррозионной агрессивности атмосферы	5	6
Градация оценки увлажнения	отличие в количестве уровней и предельных значениях	
Градация загрязнения атмосферы двуокисью серы и хлоридами	отличие в предельных значениях	
<i>Образцы для отбора проб на определение количества выпадения хлоридов</i>		
метод	сухого полотна и (или) влажной свечи	
расположение	идентично	
размер	32×22 см	24×12 см
рекомендуемый период экспозиции	1 месяц (в зонах с повышенной засоленностью допускается 10 суток)	1 месяц
<i>Образцы для отбора проб на определение количества выпадения двуокиси серы</i>		
Геометрия	Сульфатные пластины	Сульфатные пластины/ сульфатные чашки/ сульфатные цилиндры
Рекомендуемый период экспозиции	30 суток	Сульф. чашки – 30±2 дня; Сульф. пластины – 30±2 дня, но допускается 60 или 90 дней

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 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.

В настоящей работе исследования коррозионной агрессивности атмосферы проводились при испытаниях на следующих климатических станциях:

1. Геленджикский центр климатических испытаний ВИАМ (ГЦКИ) – морская атмосфера умеренно-теплого климата с мягкой зимой;

2. Московский центр климатических испытаний ВИАМ (МЦКИ) – промышленная атмосфера умеренного климата;

3. Кавказский государственный природный биосферный заповедник им. Х.Г. Шапошникова, г. Сочи (КГПБЗ) – условно-чистая атмосфера субтропического влажного климата;

4. Морская коррозионная станция института химии ДВО РАН, о. Русский, бухта Рында (ИХ ДВО РАН) – морская атмосфера умеренно-влажного муссонного климата;

5. Якутская станция института физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова Сибирского отделения РАН, г. Якутск (ИФТПС СО РАН) – промышленная атмосфера очень холодного климата;

6. Звенигородская коррозионная станция института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), г. Звенигород – условно-чистая атмосфера умеренного климата;

7. Северная коррозионная станция ИФХЭ РАН, пос. Дальние Зеленцы Мурманской области – морская атмосфера умеренно-холодного климата;

8. Дальневосточная коррозионная станция ИФХЭ РАН, пригород г. Владивостока – морская атмосфера умеренно-влажного климата.

## **2. Оценка коррозионной агрессивности атмосферы по метеорологическим и аэрохимическим параметрам атмосферы**

Наиболее агрессивным аэрохимическим параметром атмосферы, оказывающим значительное влияние на ускорение протекания коррозионных процессов, является воздействие хлорид-ионов. Вместе с тем важным условием протекания коррозионных процессов является наличие на поверхности металлов адсорбционной или фазовой пленки влаги. Согласно ГОСТ 9.039 наличие таких пленок на металлах возможно в период, когда относительная влажность воздуха выше 70% при температуре  $\geq -1^{\circ}\text{C}$ . В то же время, по ISO 9223 в расчетах коррозионной агрессивности атмосферы используется показатель продолжительности увлажнения в период, когда относительная влажность воздуха выше 80% при температуре  $\geq 0^{\circ}\text{C}$ , различие показателей которого по сравнению с предыдущим периодом могут достигать ~30%.

Скорость ветра в континентальных регионах может косвенно влиять на коррозию металлов, ускоряя процесс высыхания адсорбционно-фазовой пленки влаги. В приморских районах скорость ветров морских направлений, кроме того, существенно влияет на вынос с поверхности моря аэрозолей. Вынос хлоридов особенно увеличивается при скорости ветров морских направлений  $\geq 6-7$  м/с.

Так расположение станций берегового типа оказывает существенное влияние на коррозионную агрессивность их атмосферы, ярким примером чего являются станции ИФХЭ и ИХ ДВО, расположенные во Владивостоке. Расположение станции ИФХЭ во Владивостоке обуславливает гораздо большую продолжительность воздействия ветров, приносящих аэрозоли морской воды, являющиеся мощным стимулирующим коррозию фактором – по данным Таблицы 2 количество

дней со скоростью ветра более 10 м/с на этой станции ~ в 2 раза больше, чем на станции ИХ ДВО, что, соответственно, и вызывает столь существенное отличие в скорости осаждения хлорид-ионов (Рисунок 1).

Таким образом, расположение станции в том или ином климатическом регионе не позволяет дать даже примерную оценку его коррозионной агрессивности, несмотря на то, что в ГОСТ 15150 и ГОСТ 16350 достаточно подробно приведены параметры представительных и экстремальных пунктов.

На Рисунке 1 представлены сравнительные значения параметров атмосферы, используемые для установления коррозионной агрессивности по ISO 9223, – среднегодовые значения продолжительности увлажнения поверхности при относительной влажности воздуха выше 80% при температуре  $\geq 0^{\circ}\text{C}$ , а также содержание хлорид-ионов и диоксида серы (для станций КГПБЗ и ИФТПС данные значения получены не были). Для сравнения приведены данные по продолжительности увлажнения поверхности при RH выше 70% при температуре  $\geq -1^{\circ}\text{C}$ , – как видно из рисунка, в ряде случаев данный диапазон значительно превышает значения продолжительности увлажнения поверхности при RH выше 80% при температуре  $\geq 0^{\circ}\text{C}$ , что с учетом высокой вероятности влияния данного диапазона на коррозионную стойкость материалов, должно быть учтено при внесении изменений в ISO 9223.

Таблица 2

## Метеорологические параметры климатических станций

Станция	Температура воздуха, °С			Относительная влажность воздуха, %			Осадки			Ветер				Энергетическая экспозиция солнечной радиации
	t <sub>ср.</sub>	t <sub>max</sub>	t <sub>min</sub>	f <sub>ср.</sub>	f <sub>max</sub>	f <sub>min</sub>	количество, мм	продолжительность, час.	количество дней	преобладающее направление	V <sub>ср.</sub> , м/с	V <sub>max</sub> , м/с	кол-во дней с V <sub>max</sub> ≥ 10 м/с	Суммарная, МДж/м <sup>2</sup>
ГЦКИ, Геленджик	15,6	36,6	-4,5	72	99	23	686,6	339	108	ССЗ	3,1	36,2	177	4956
ИФХЭ РАН, Дальние Зеленцы	1,2	23,0	-21,4	80	98	23	388,3	556	131	ЮЗ	6,3	30,0	237	2539
ИФХЭ РАН, Владивосток	5,6	36,6	-23,3	65	99	9	695,6	162	84	Конт.	3,2	23,0	213	2754
МЦКИ, Москва	6,6	32,0	-19,5	71	99	15	582,8	445	153	СВ, ЮЗ	1,7	10,3	1	4039
ИХ ДВО РАН, Владивосток	5,0	34,5	-25,3	42	95	20	1696,5	404,3	119	ЮВ, СЗ	5,9	25,0	131	1471
ИФХЭ РАН, Звенигород	4,8	31,0	-27,6	79	99	18	811,7	764	141	ЮВ, З	2,7	7,0	0	1141
КГПБЗ, Сочи	9,8	37,8	-14,9	71	99	15	2013,6	-	170	З	0,6	-	4	ПСС=1518 час.
ИФТПС, Якутск	-8,1	35,0	-47,3	66	97	14	223,9	-	-	-	-	-	-	3378



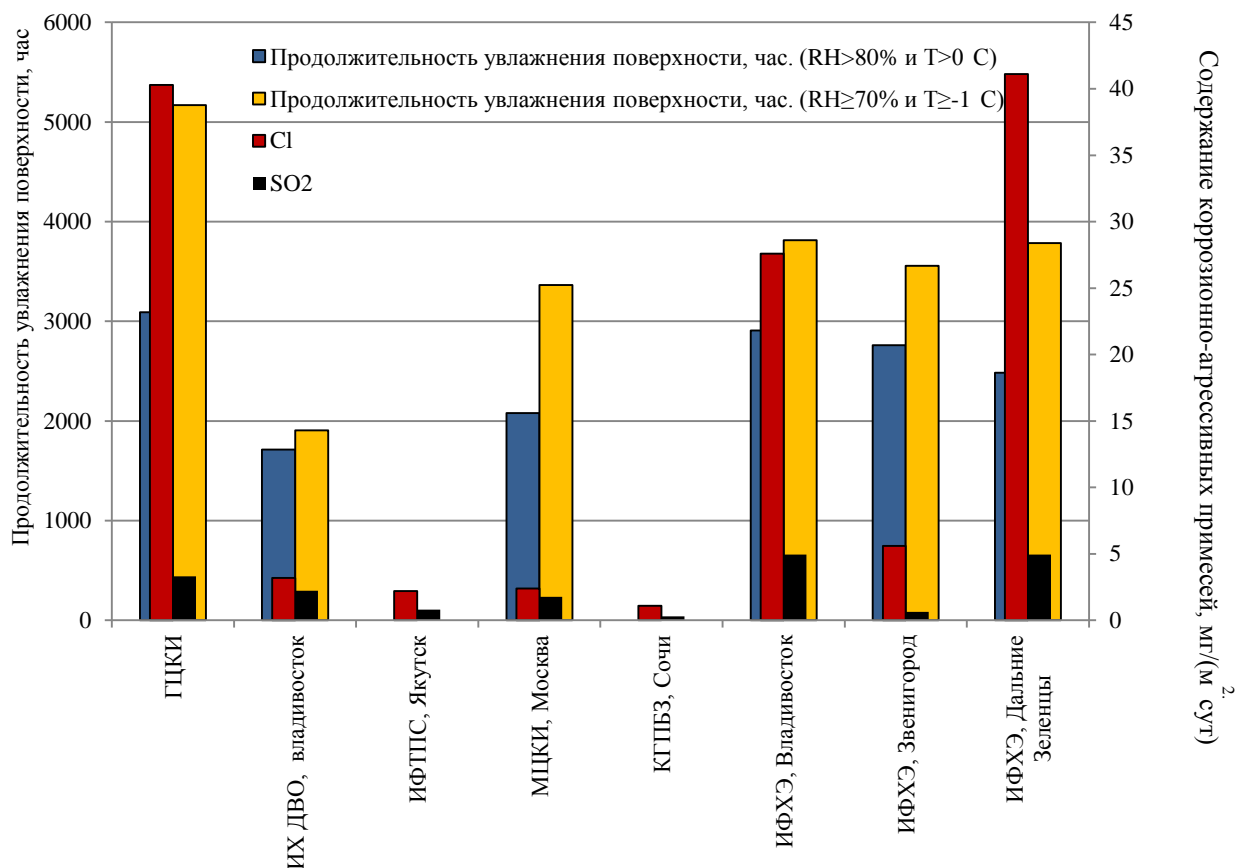


Рис. 1 – Продолжительность увлажнения и содержание коррозионно-активных примесей в атмосфере климатических станций

Таким образом, по содержанию в атмосфере коррозионно-активных примесей и продолжительности увлажнения станции можно разделить на следующие группы по степени величины значений параметров:

- высокие – ГЦКИ, ИФХЭ (Владивосток и Дальние Зеленцы);
- средние – ИФХЭ (Звенигород), МЦКИ, ИХ ДВО;
- низкие – КТПБЗ, ИФТПС.

### 3. Оценка коррозионной агрессивности по потере массы образцов стандартных материалов

На Рисунке 2 представлены результаты оценки скорости коррозии образцов стандартных материалов после 1 года экспозиции в различных климатических зонах.

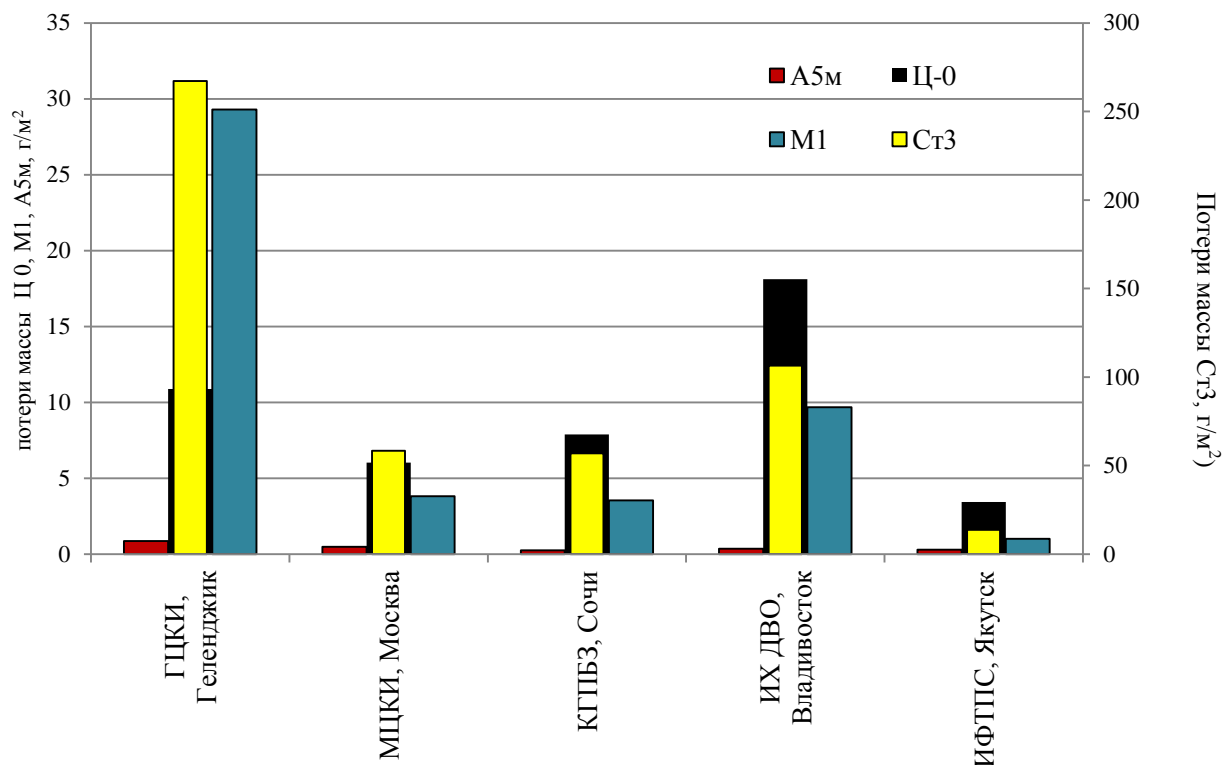


Рис. 2 – скорость коррозии образцов стандартных материалов после 1 года экспозиции в различных климатических зонах

Как видно из Рисунка 2, несмотря на достаточно низкие значения коррозионно-активных примесей в атмосфере на станции КГПБЗ в г. Сочи по сравнению с МЦКИ, коррозионные массопотери образцов при испытаниях на этих станциях практически равны, что, вероятно, связано с большей продолжительностью увлажнения поверхности, – количество осадков на станции в КГПБЗ в 4 раза больше, чем в МЦКИ.

#### 4. Оценка коррозионной агрессивности с использованием функций доза-ответ

Использование функций доза-ответ является достаточно удобным, когда необходимо получить оценочную коррозионную агрессивность атмосферы без проведения натуральных испытаний образцов стандартных материалов и определения аэрохимических параметров атмосферы.

Расчет проводится по следующим уравнениям по ISO 9223, приведенным для каждого стандартного материала:

$$r_{\text{корр}} = 1,77 \cdot P_d^{0,52} \cdot \exp(0,020 \cdot RH + f_{St}) + 0,102 \cdot S_d^{0,62} \cdot \exp(0,033 \cdot RH + 0,040 \cdot T) - \text{Ст3}$$

$$f_{St} = 0,150 \cdot (T - 10), \text{ когда } T \leq 10^\circ\text{C}; \text{ в остальных случаях } -0,054 \cdot (T - 10)$$

$$r_{\text{корр}} = 0,012 \cdot P_d^{0,44} \cdot \exp(0,046 \cdot RH + f_{Zn}) + 0,0175 \cdot S_d^{0,57} \cdot \exp(0,008 \cdot RH + 0,085 \cdot T) - \text{Ц0}$$

$$f_{Zn} = 0,038 \cdot (T - 10), \text{ когда } T \leq 10^\circ\text{C}; \text{ в остальных случаях } -0,071 \cdot (T - 10)$$

$$r_{\text{корр}} = 0,005 \cdot P_d^{0,26} \cdot \exp(0,059 \cdot RH + f_{Cu}) + 0,010 \cdot S_d^{0,27} \cdot \exp(0,036 \cdot RH + 0,049 \cdot T) - \text{M1}$$

$$f_{Cu} = 0,126 \cdot (T - 10), \text{ когда } T \leq 10^\circ\text{C}; \text{ в остальных случаях } -0,080 \cdot (T - 10)$$

$$r_{\text{корр}} = 0,004 \cdot P_d^{0,73} \cdot \exp(0,025 \cdot RH + f_{Al}) + 0,0018 \cdot S_d^{0,60} \cdot \exp(0,020 \cdot RH + 0,094 \cdot T) - \text{5м}$$

$$f_{Al} = 0,009 \cdot (T - 10), \text{ когда } T \leq 10^\circ\text{C}; \text{ в остальных случаях } -0,043 \cdot (T - 10),$$

где  $r_{\text{корр}}$  – скорость коррозии металлов после первого года [мкм/год];

$T$  – среднегодовая температура [ $^\circ\text{C}$ ];

$RH$  – среднегодовая относительная влажность [%];

$P_d$  – среднегодовое осадение  $\text{SO}_2$  [мг/( $\text{м}^2 \cdot \text{сут}$ )];

$S_d$  – среднегодовое осадение  $\text{Cl}^-$  [мг/( $\text{м}^2 \cdot \text{сут}$ )].

В Таблице 2 представлены значения коррозионной агрессивности, для образцов стандартных материалов, полученные как расчетным, так и прямым методом измерения.

Как видно из таблицы, применение функций доза-ответ дает результаты, сопоставимые с прямыми измерениями массопотерь образцов стандартных материалов, ввиду достаточно больших диапазонов удельных потерь массы, приведенных в ISO 9223. Тем не менее, данные диапазоны приводят к назначению одного и того же балла коррозионной агрессивности для значений потерь массы, различающихся в 3 и более раз, как видно на примере значений потерь массы стали Ст3 при испытаниях в ИХ ДВО, для которых назначена коррозионная агрессивность С2.

Таблица 2

Результаты определения коррозионной агрессивности атмосферы различных климатических зон с использованием функций доза-ответ

Станция	Метод измерения	Потеря массы (г/м <sup>2</sup> год)							
		А5м		Ц-0		М1		Ст3	
ГЦКИ, Геленджик	Прямой*	0,8711	C3	10,875	C3	29,297	C5	267,23	C3
	Расчет по ФДО	0,91	C3	9,52	C3	9,67	C3	239,54	C3
МЦКИ, Москва	Прямой	0,4817	C2	6,0335	C3	3,8153	C2	58,329	C2
	Расчет по ФДО	0,15	C2	3,19	C2	4,25	C2	65,71	C2
ИХ ДВО, Владивосток	Прямой	0,3546	C2	18,118	C4	9,6733	C3	106,49	C2
	Расчет по ФДО	0,09	C2	1,21	C2	1,06	C2	31,03	C2
ИФТПС, Якутск	Прямой	0,2927	C2	3,436	C2	1,014	C2	13,72	C2
	Расчет по ФДО	0,05	C2	0,98	C2	1,01	C2	11,43	C2
КГПБЗ, Сочи	Прямой	0,2518	C2	7,8897	C3	3,5483	C2	56,928	C2
	Расчет по ФДО	0,08	C2	1,84	C2	4,01	C2	43,03	C2
ИФХЭ, Звенигород	Расчет по ФДО	0,16	C2	3,21	C2	5,36	C3	65,22	C2
ИФХЭ, Дальние Зеленцы	Расчет по ФДО	0,51	C2	7,62	C3	7,24	C3	163,8	C2
ИФХЭ, Владивосток	Расчет по ФДО	0,38	C2	5,16	C3	4,80	C2	128,1	C2

\*прямой метод измерений основан на определении коррозионной агрессивности атмосферы по потерям массы образцов стандартных материалов

Как видно из значений коррозионной агрессивности, приведенных в таблице, возможно получение одних и тех же балльных оценок для станций приморских и континентальных регионов (МЦКИ и ИХ ДВО), т.к. ISO 9223 не разделяет установление коррозионной агрессивности атмосферы с учетом данного фактора. Тем не менее, разделение коррозионной агрессивности для станций приморских и континентальных регионов (в том числе при расчете ФДО) играет ключевую роль, т.к. повышенное содержание в атмосфере хлорид-ионов или высокая продолжительность увлажнения поверхности оказывают различное влияние на степень коррозионного разрушения материала. В таблице 3 приведены результаты оценки глубины и скорости коррозии типовых конструкционных материалов в сравнении со скоростью коррозии образцов стандартных материалов. Так мы можем видеть достаточно существенные различия в коррозионной стойкости материалов

при испытаниях на климатических станциях, для которых по результатам оценки коррозионной агрессивности атмосферы по ISO 9223 была назначена одна и та же категория агрессивности.

Таблица 3

Параметры коррозионного разрушения образцов металлических материалов после 1 года экспозиции в различных климатических зонах.

Станция	V <sub>корр</sub> , г/м <sup>2</sup> сут							Глубина МКК, мм		Глубина питтинговой коррозии, мм	
	A5m	Ст3	M1	Д16Т	В95	12Х18Н10Т	08Х17	Д16Т	В95	Д16Т	В95
ГЦКИ	0,0027	0,82	0,0899	0,0064	0,01	0,0023	0,0057	0,4	0	0,148	0,098
ИХ ДВО	0,0011	0,32	0,0293	0,0014	0,001	0,0006	0,0008	0,08	0	0,033	0,022
МЦКИ	0,0016	0,19	0,0125	0,0018	0,004	0,0016	0,0035	0,11	0	0	0,023
КГПБЗ	0,0008	0,17	0,0107	0,0004	0	0,0014	0,0023	0,13	0	0,027	0,036
ИФТПС	0,0009	0,04	0,0031	0	0	0,0006	0,0023	0	0	0	0,02

## Выводы

1. По результатам определения коррозионной агрессивности атмосферы различных климатических зон на территории РФ по метеорологических и аэрохимических параметрам атмосферы, с использованием функций доза-ответ и по результатам оценки скорости коррозии стандартных материалов, установлена следующая градация климатических станций по коррозионной агрессивности атмосферы:

– наибольшей коррозионной агрессивностью атмосферы характеризуются станции ИФХЭ (Дальние Зеленцы) и ИФХЭ (Владивосток), ГЦКИ (Геленджик);

– средней коррозионной агрессивностью атмосферы характеризуются станции МЦКИ (Москва) и ИХ ДВО (Владивосток);

– наименьшей коррозионной агрессивностью характеризуются станции КГПБЗ (Сочи), ИФТПС (Якутск) и ИФХЭ (Звенигород).

2. Необходима разработка/актуализация действующих ГОСТ по оценке коррозионной агрессивности атмосферы, удовлетворяющих требованиям зарубежных стандартов, в частности:

- Разделение градаций коррозионной агрессивности приморских и континентальных регионов, в том числе при расчете с использованием ФДО;
- Установление подкатегорий коррозионной агрессивности для более информативного категорирования различных климатических районов;
- Пересмотр выбора принимаемых для расчетов пороговых уровней продолжительности увлажнения поверхности с учетом влияния данных условий на протекание коррозионных процессов.

3. Разрабатываемые стандарты на установление коррозионной агрессивности атмосферы должны быть применимы к стандартам, устанавливающим климатическое исполнение изделий и районирование для технических целей, которые, в свою очередь также должны быть актуализированы с точки зрения обновления представленных статистических данных.

#### Литература

1. Каримова С.А., Жиликов В.П., Михайлов А.А., Чесноков Д.В., Игонин Т.Н., Карпов В.А. Натурно-ускоренные испытания алюминиевых сплавов в условиях воздействия морской атмосферы // Коррозия: материалы, защита. 2012. № 10. С. 1–3.

2. ГОСТ 15150-69. Машины, приборы и другие технические изделия. Исполнения для различных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды.

3. ГОСТ 16350-80 Климат СССР. Районирование и статистические параметры климатических факторов для технических целей.

4. F. Corvo, T. Perez, Y. Martin, J. Reyes, L.R. Dzib, J. Gonzalez-Sanchez, A. Castaneda Time of wetness in tropical climate: Considerations on the estimation of TOW according to ISO 9223 standard// Corrosion Science 50 (2008) 206–219.
5. Гладырева С. Н., Сухарева А.А., Тугушева М. С. Атмосферные осадки как коррозионный фактор. Sciencetime. 2014. № 6 (6). С. 41–44.
6. N.S. Azmat , K.D. Ralston, B.C. Muddle, I.S. Cole Corrosion of Zn under fine size aerosols and droplets using inkjet printer deposition and optical profilometry quantification //Corrosion Science 53 (2011). 3534–3541.
7. Т. Зими́на. Коррозионная карта мира // Наука и жизнь. 2005. № 8. [www.nkj.ru](http://www.nkj.ru)
8. Жирнов А.Д., Стрекалов П.В., Каримова С.А., Жиликов В.П., Тарараева Т.И., Мищенко Е.Н. Сезонная динамика процесса коррозии металлов на береговой зоне Черного моря // Коррозия: материалы, защита. 2007. № 8. С. 23–29
9. F. Corvo, N. Betancourt, A. Mendoza The influence of airborne salinity on the atmospheric corrosion of steel// Corros. Sci. Vol. 37. No. 12. pp. 1889-1901. 1995.
10. A. Fernández-García<sup>1</sup>, R. Díaz-Franco, L. Martinez, J. Wette. Study of the effect of acid atmospheres in solar reflectors durability under accelerated aging conditions// Energy Procedia. 49 (2014). P.1682–1691.
11. S. Syed Influence of the environment on atmospheric corrosion of aluminium//Corrosion Engineering, Science and Technology 2010 VOL 45, NO 4. P.282–287.
12. ГОСТ 9.039-74 ЕСЗКС. Коррозионная агрессивность атмосферы
13. ISO 9223. Corrosion of metals and alloys - Corrosivity of atmospheres - Classification, determination and estimation.

УДК 621.793.18

## Магнетронное нанесение диэлектрических покрытий $Al_2O_3$

Лапин М.В.<sup>1</sup>; Матвиенко В.Н.<sup>1</sup>;

Батин Д.П.<sup>1</sup>

[maxim.v.lapin@gmail.com](mailto:maxim.v.lapin@gmail.com)

<sup>1</sup>«Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е.И. Забабахина»

### **Аннотация:**

*В работе рассмотрены особенности метода нанесения однородных по толщине диэлектрических покрытий  $Al_2O_3$  с помощью магнетронной распылительной системы из двух независимых планарных магнетронов с дисковой мишенью, питающихся источниками постоянного тока.*

### **Ключевые слова:**

*планарный магнетрон с дисковой мишенью, диэлектрические покрытия, метод физического осаждения в вакууме,  $Al_2O_3$ .*

### **Введение**

Метод катодного распыления мишени в плазме магнетронного разряда хорошо зарекомендовал себя при нанесении различного вида защитных и функциональных покрытий. Одним из преимуществ магнетронного напыления является возможность сохранения в покрытии близкого к стехиометрическому состава распыляемой мишени. Кроме того, энергия осаждающихся частиц при магнетронном напылении может быть



значительно выше, чем при других методах физического осаждения в вакууме (резистивные испарители и электронно-лучевые испарители), что положительно сказывается на адгезионной прочности покрытия. В случае необходимости получать сложные соединения (оксидные, нитридные и т.п.) применяют реактивное магнетронное распыления, отличающееся тем, что в состав плазмообразующего газа вводят реакционный. Радикалы реакционного газа взаимодействуют с атомами покрытия и образуют соответствующее химическое соединение. В данной работе в качестве диэлектрического покрытия был выбран амфотерный оксид алюминия  $Al_2O_3$ . Широкое применение плёнок оксида алюминия в различных областях обусловлено такими их свойствами как, химическая инертность в множестве агрессивных коррозионных сред, твёрдость, износостойкость, малый коэффициент трения и прозрачность [1]. Метод получения тонких (порядка 500–1000 нм) плёнок оксида алюминия с использованием реактивного магнетронного напыления известен и хорошо описан в литературе [2, 3]. Однако с ростом толщины пленки мишень-катод отравляется кислородом, пленка начинает терять прозрачность, нарушается стехиометрическое соотношение и снижается прозрачность и плотность пленки. В данной работе представлены результаты изучения свойств однослойных плёнок  $Al_2O_3$  толщиной до 15,23 мкм, полученных методом магнетронного распыления Al мишени и последующим осаждением на подложку в атмосфере реакционного газа ( $O_2$ ).

### **Оборудование и методика экспериментов**

В качестве подложек использовались медные пластины размером 30x40 мм, отполированные до шероховатости порядка Ra 0,63. Подложки были промыты в ультразвуковой ванне, отожжены при температуре 400°C в вакууме в течении 1 часа, после чего поверхность подложек обрабатывалась ионами аргона с энергией до 500 эВ и наносилось покрытие. Напыление

проводили на экспериментально-технологической установке, показанной на рисунке 1.

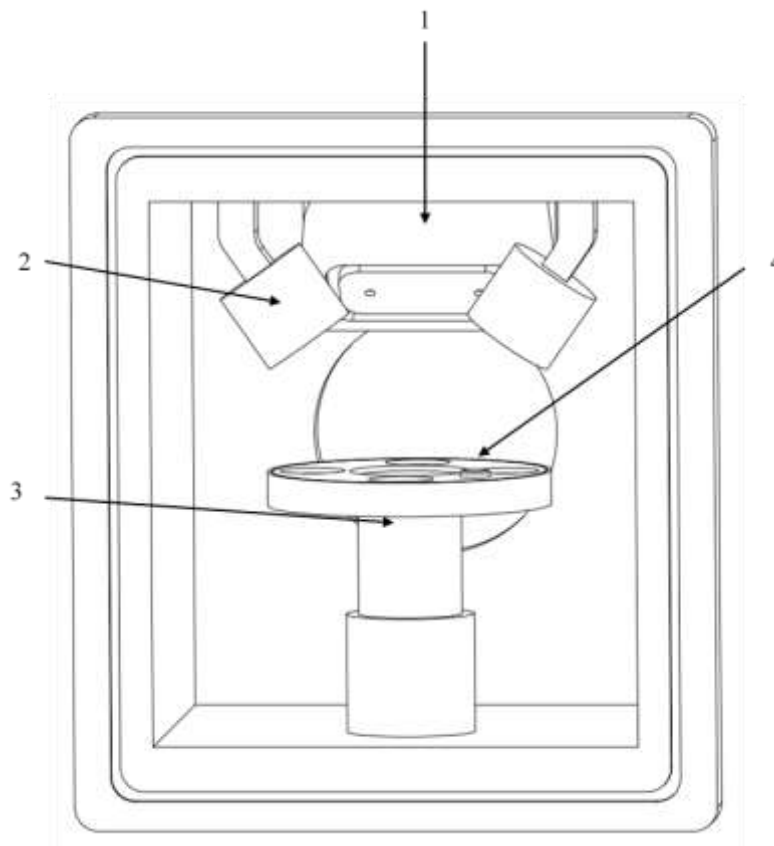


Рис. 1 – Упрощенный вид рабочей камеры установки: 1 – система ионного травления подложек; 2 – магнетронная распылительная система; 3 – система перемещения и вращения подложек; 4 – кварцевый толщиномер.

Вакуумная камера выполнена из нержавеющей стали и оборудована системой перемещения и вращения подложек, системой ионного травления, кварцевым толщиномером и магнетронной распылительной системой. Система откачки представляет из себя турбомолекулярный и спиральный вакуумный насосы, соединенные с камерой через шиберный затвор. Для напуска рабочих газов используется трехканальная система, позволяющая по одному из каналов подавать плазмообразующий газ (Ar), по второму и третьему каналу реакционный газ, либо его смесь с инертным газом на каждый магнетрон. Магнетронная распылительная система состоит из двух независимых планарных магнетронов, работающих на постоянном токе. В качестве распыляемой мишени используется Al ГОСТ 11069-2001 чистотой

99,995%, диаметр распыляемой мишени составляет 70 мм. Максимальная мощность магнетронов 3 кВт. Система перемещения и вращения подложек позволяет задавать расстояние между мишенью и подложкой от 100 до 280 мм, и вращать подложки со скоростью до 20 об/мин.

Для определения толщины покрытия помимо кварцевого толщиномера использовались измерения на образцах свидетелях при помощи калотестера в соответствии со стандартом ISO 26423 [4]. Принцип работы калотестера заключается в следующем: на шарик наносится абразивная суспензия, образец закрепляется в держателе, шарик посредством штока приводится во вращение в контакте с поверхностью образца. По мере истирания на поверхности образца образуется углубление. На основании измерений параметров углубления рассчитывается толщина покрытия.

Для определения химического состава покрытия и оценки пористости поверхности использовался растровый электронный микроскоп с приставкой рентгеновского микроанализа. Для рентгеноструктурных исследований применялся монокристалльный дифрактометр с источником  $\text{MoK}_\alpha$  излучения. Кроме того, пористость оценивалась по ГОСТ 9.302 [5] методом наложения фильтровальной бумаги.

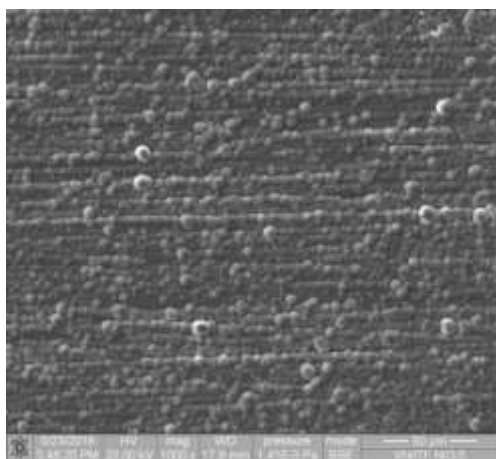
### **Экспериментальная часть**

Процесс магнетронного напыления является многопараметрическим, поэтому для выявления влияния того или иного фактора все остальные параметры оставались неизменными. Проведен ряд экспериментов для выявления оптимальных, с точки зрения скорости напыления и равномерности покрытия, параметров. В результате получены следующие параметры: расстояние от мишеней до подложек 225 мм, оба планарных магнетрона размещены таким образом, чтобы зона с наибольшей плотностью осаждаемых частиц образовывала пятно диаметром 200 мм, вращение подложек в фокусном пятне магнетронов со скоростью 2 об/мин. Мощность магнетронов одинакова и составляла 1 кВт в каждом из экспериментов при напряжении разряда 457 В. Камера предварительно откачивалась до давления  $3 \times 10^{-3}$  Па. В качестве плазмообразующего газа использовался аргон, расход

газа для каждого магнетрона составлял 120 SCCM. Плазма зажигалась на реакционной смеси и мишень распылялась при закрытой заслонке в течении 60 с, затем проводилось напыление покрытия. В качестве реакционных применяли смеси аргона с 7, 10 и 13% кислорода. Мишени изготавливались из Al и контактировали с охлаждающей мембраной магнетрона через тонкую графитовую прокладку для улучшения охлаждения. Известен метод, при котором для получения оксидных пленок используют мишени из керамики субстехиометрического состава в среде реакционного газа [6], но в нашем случае реализовать его не удалось т.к. подобные мишени обладают очень низкой проводимостью не позволяя ВАХ магнетронного разряда выйти в оптимальную область. Образцы с пленками, полученными при различных соотношениях аргон/кислород в реакционных смесях были разделены на 3 группы. Первая группа была отправлена на рентгеноструктурные исследования и исследования методом растровой электронной микроскопии. По результатам рентгеноструктурных исследования выявлено, что структура покрытий зависит от состава реакционной смеси. Методом растровой электронной микроскопии исследовался участок 5×5 мм на каждом образце на предмет пор в покрытии. Также с помощью приставки для рентгеновского микроанализа проводилось исследование состава покрытия. По результатам исследований на образцах покрытие сплошное и имеет практически одинаковый химический состав в рамках каждого процесса напыления. Усредненные по каждому напылению данные рентгеновского микроанализа и характерные изображения образцов с покрытием представлены на рисунке 2.

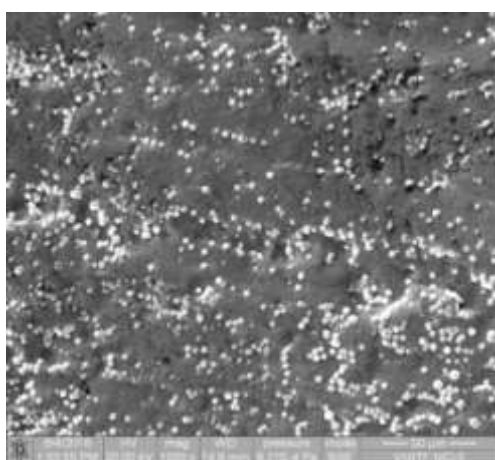
Вторая группа исследовалась на калотестере для определения толщины и равномерности покрытия. Результаты исследований свидетельствуют о неравномерности порядка 2–3% от толщины покрытия.

а)



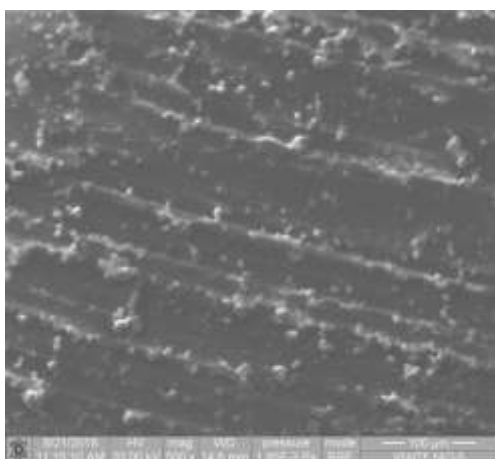
Состав	% об.	% масс.
Al	57.34	44.36
O	42.66	55.64

б)



Состав	% об.	% масс.
Al	54.35	41.41
O	45.65	58.59

в)



Состав	% об.	% масс.
Al	48.71	35.47
O	51.29	64.53

Рис. 2 – Характерные изображения покрытия и усредненные данные рентгеновского микроанализа для реакционных смесей Ag/O составом а) 93/7, б) 90/10, в) 87/13 соответственно

С третьей группой были проведены исследования пористости по ГОСТ 9.302. На образец накладывалась фильтровальная бумага, пропитанная раствором железосинеродистого калия и хлористого натрия, разглаживалась по поверхности образца и выдерживалась в течении 5 минут. Затем бумагу

промывали и обрабатывали раствором железосинеродистого калия, повторно промывали водой и сушили на стекле. Применения метода наложения фильтровальной бумаги показывает, что сквозных пор в покрытии до медного слоя не наблюдается. Данные по толщине покрытий, скорости напыления, составу реакционного газа и структуре покрытия приведены в таблице 1.

Таблица 1

## Обобщенные данные по результатам исследований

Номер	Состав реакционной смеси Ag/O, %	Скорость напыления, мкм/ч	Структура покрытия	Средняя толщина покрытия, мкм
1	93/7	1,5-2	Квазиаморфная	7
2	90/10	1,5-2	Квазиаморфная	10,9
3	87/13	1,5-2	Квазиаморфная	15,2

### Заключение

Проведены исследования пленок  $Al_2O_3$  полученных распылением Al мишеней в среде реакционной смеси аргона и кислорода с помощью системы из двух независимых планарных магнетронов, работающих на постоянном токе. По результатам исследования выявлено, что пленки сплошные, равномерные, имеют квазиаморфную структуру. Реакционная смесь, имеющая в своем составе 13% кислорода, обеспечивает наиболее близкий к  $Al_2O_3$  состав покрытия при удовлетворительной скорости напыления. Данный метод может быть рекомендован при изготовлении покрытий  $Al_2O_3$  толщиной до 20 мкм.

### Литература

8. S.M Arnold, B.E.Cole. Ion Beam Sputter Deposition of Low Loss  $Al_2O_3$  Films for Integrated Optics / ThinSolid Films, 1988, v.165, p. 1–9.
9. W.D.Westwood. Physics of thin films. Advances in research and development. Contemporary preparation techniques /Ed. M. H. Francombe, J.L.Vossen. San Diego. USA: Academic Press, 1989. P.1.

10. M.K. Olsson, K. Macák, U. Helmersson, B. Hjörvarsson. High rate reactive dc-magnetron sputter deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films / J. Vac. Sci. Technol. A16 (2), 1998. p. 639.

11. BS EN ISO 26423:2016. Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics). Determination of coating thickness by crater-grinding method / Confirm date: 01.11.2014; London: The British Standards Institution, 2016.

12. ГОСТ 9.302-88. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля. - Взамен ГОСТ 9.302-79; Введ. 01.01.1990. Москва: Государственный комитет СССР по стандартам, 2018. 14 с.

13. K. Sarakinos, J. Alami, M. Wuttig /J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. V.40. P. 2108.

УДК 667.6

## **Исследование композиционных материалов на основе химически модифицированных наполнителей и эпоксидных смол**

Левашов А.С.<sup>1</sup>; Бурый Д.С.<sup>1</sup>; Дробот Т.Б.<sup>1</sup>;

Горохов Р.В.<sup>1</sup>, к.х.н.; Буков Н.Н.<sup>1</sup>, д.х.н.

[aslevashov@mail.ru](mailto:aslevashov@mail.ru), [buryy.ds@gmail.com](mailto:buryy.ds@gmail.com), [tatiana\\_kasat@mail.ru](mailto:tatiana_kasat@mail.ru), [rvr77@mail.ru](mailto:rvr77@mail.ru), [nbukov@mail.ru](mailto:nbukov@mail.ru)

<sup>1</sup>ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»

### ***Аннотация:***

*В настоящее время большое внимание уделяется различным способам модификации наполненных органо-неорганических композиционных материалов с целью улучшения их свойств. Одним из таких способов является создание химической связи между полимерной матрицей и наполнителем. Этим обусловлен интерес к модифицированным минеральным наполнителям.*

*В данной статье представлены результаты исследования композиционных материалов на основе химически модифицированных силикагелей с эпоксидной матрицей, а также приведены данные по влагопоглощению композиционных материалов, наполненных химически модифицированным силикагелем.*

### ***Ключевые слова:***

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



Разработка новых материалов, прогнозирование их свойств и улучшение эксплуатационных характеристик существующих покрытий является актуальной задачей современности. При этом особое место занимают материалы на основе эпоксидных смол благодаря сочетанию механических свойств, химической стабильности, коррозионной и износостойкости, а также адгезии к большинству металлов и сплавов [1, 2].

Химическая модификация полимерных композиционных материалов (ПКМ) позволяет улучшать их эксплуатационные характеристики, при этом модификации могут подвергаться как наполнители, так и эпоксидные связующие [3].

Огромный вклад в свойства композиционных материалов вносит образование дополнительных связей между полимерной матрицей и неорганическим наполнителем [4]. Известно, что поверхность минеральных наполнителей покрыта реакционноспособными группами [5].

Диоксид кремния является одной из самых изученных форм силикатных наполнителей, используемой в качестве модельных образцов при изучении различных характеристик. Кристаллические формы диоксида кремния в основном состоят из одинаковых структурных элементов –  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ , которые расположены в трехмерной структуре упорядоченным образом [6]. Аморфный кремнезем может иметь безводные формы с микропористым анизотропным строением, или с микропористым изотропным, которые могут содержать воду. Аморфный кремнезем, в состоянии, когда физически сорбированная вода удалена, имеет плотность  $1,9 \text{ г/см}^3$ ,  $4,6\text{--}4,8 \text{ ммоль ОН-групп на } 1 \text{ нм}^2$ . Наиболее распространенным типом аморфного пористого кремнезема является силикагель. Структуру силикагеля составляют беспорядочно расположенные тетраэдры, ОН-группы, соединенные с атомами кремния, находящиеся на разных расстояниях друг от друга, что весьма затрудняет изучение структуры аморфного  $\text{SiO}_2$ . Тем не менее, установлено, что на поверхности кремнезема

имеются силанольные и силоксановые группы. При этом на поверхности кремнезема может находиться пять видов групп: силанольная (связанная) вода – свободные отдельно стоящие ОН-группы; физически связанная вода (молекулы воды, имеющие водородные связи с силанольными группами); дегидратированные оксиды (силоксановые группы); близнецовые (гименальные) группы ОН, связанные с одним атомом кремния; реакционно способные вициальные группы ОН (соседние близкорасположенные группы ОН связанные между собой водородной связью) [7]. Известно, что при повышении температуры прогрева кремнезема силанольные группы способны конденсироваться, образуя при этом силоксановые группы, а вода при этом удаляется в виде пара.

Поскольку поверхность силикагеля геометрически и энергетически неоднородна, не удастся добиться равномерного распределения на его поверхности привитых молекул. Этот факт стоит учитывать при модификации, поскольку изменение химической природы поверхности в результате термической дегидратации, дегидратации или вследствие замещения гидроксидов на различные атомы или органические радикалы вызывает резкое изменение свойств материалов [8].

Эффект упрочнения композитов в присутствии наполнителя во многом определяется структурой граничного слоя и прочностью адгезионного взаимодействия частиц наполнителя с полимером. Слой полимера около поверхности раздела фаз отличается по своим свойствам и структуре от основной массы полимера. Адсорбционное взаимодействие проявляется в радиально-сферической ориентации структурных единиц полимерной матрицы у поверхности наполнителя. Сущность химической модификации заключается в обработке поверхностей наполнителей веществами, способными к химическому взаимодействию с реакционноспособными группами, расположенными на поверхности, т.е. использование

аппретирующих композиций, основное предназначение которых заключается в обеспечении прочной связи в системе наполнитель – матрица [9].

Наиболее широко применяемыми и разнообразными модификаторами являются алкоксиорганосиланы. Благодаря наличию алкоксигрупп они могут эффективно взаимодействовать с любыми поверхностями наполнителей, содержащих гидроксильные группы. Возможность варьирования структуры органического радикала, позволяет им химически связываться как с ненасыщенными неполярными полимерными системами, так и с полярными функциональными группами (эпоксидными, изоцианатными, амино-группами, и т.д.).

Свойства модифицированных силикагелей с функциональными группами определяется как размерами радикалов, так и его химическими свойствами [10]. Из литературных данных известны модификации поверхности силикагеля  $\gamma$  – аминопропилдиэтоксиметилсиланом [11],  $\gamma$ -изоцианатопропилтриэтоксисилан-амином [12]. Также в работе Okusa H. [13] представлены результаты модификации поверхности микрослюды трифторметилсилильной, меркаптосилильной, аминосилильной, диметиламиносилильной, изоцианатной, карбамидной, 4,5-дигидроимидазолосилильной группами.

Анализ литературных данных показал, что на свойства полимерных материалов также влияет структура полимерной матрицы. Вэй-Ган Джи и другими [14] была описана методика модификации эпоксидной смолы E-44 3-глицидоксипропилтриметоксисиланом, тетраэтоксисиланом, винилтриэтоксисиланом, и додецил-триметоксисиланом. Проведение испытаний по изучению коррозионных свойств эпоксидных покрытий, модифицированных силанами, проводили с помощью метода Machu-test. При этом вид модифицирующей добавки оказал значительное влияние на характеристики покрытий. Сильное отслоение наблюдалось после тестирования системы на основе чистого эпоксидного покрытия, нанесенного

на металл. Полимерное покрытие почти полностью отделилось от металлического покрытия, что свидетельствует о снижении сцепления между покрытием и металлической подложкой в ходе испытаний. Отслоение наблюдается и для покрытий, модифицированных додецилтриметоксисиланом (DTM) и винилтриэтоксисиланом (VETS), но область расслаивания в данном случае меньше, чем у покрытия на основе чистой эпоксидной смолы. Для покрытий, модифицированных 3-глицидоксипропилтриметоксисиланом (GPTMS) и тетраэтоксисиланом (TEOS), расслаивание не обнаружено. Эти результаты показывают, что адгезия и коррозионная стойкость эпоксидных покрытий улучшились после химической модификации силаном, в частности для случаев GPTMS и TEOS. Повышенная адгезия, как полагают, связана с образованием межфазного слоя Si-O-Me.

При изучении механизма действия химически пришитых к поверхности минеральных наполнителей молекул аппретов на прочностные свойства композитов и их возможное химическое взаимодействие со связующим, важную роль играет концентрация привитых к поверхности наполнителя молекул модификатора.

Наличие привитых молекул возможно определить по данным ИК-спектроскопии с поверхности с помощью насадки полного внутреннего отражения. В работе [15] приведены ИК-спектры стандартного и модифицированного силиката. Показано, что данный метод позволяет легко идентифицировать группы, расположенные на поверхности твердых тел. Видно, что в спектры обычного и силанированного материала заметно различаются. Появление полосы поглощения в области  $1590\text{ см}^{-1}$  свидетельствует о наличии химически связанной  $\text{NH}_2$  группы, а отсутствие полос поглощения в области  $1620\text{ см}^{-1}$  говорит об отсутствии свободного амина в исследуемом образце [16].

В тоже время следует отметить, что данный метод дает только качественную оценку и не позволяет определить концентрацию и плотность пришивки молекул модификатора.

Из результатов работы [17] видно, что количество аминопропильных фрагментов на поверхности частиц, модифицированных 3-аминопропилтриэтоксисиланом, определено после проведения элементного CHN-анализа, а также сканирования образцов при помощи электронного микроскопа, со встроенным элемент-анализатором. Также количественную оценку позволяет получить термогравиметрический анализ. В работе [18] представлены результаты исследования модифицированных глин. Потеря массы в интервале температур (250–350)°С отвечает за отрыв аминопропильного фрагмента.

Нами была разработана методика определения концентрации привитых аминогрупп, основанная на реакции ацетилирования [19]. При этом важную роль играет концентрация хлорной кислоты, используемой в качестве катализатора (таблица 1).

Таблица 1

Влияние концентрации хлорной кислоты на степень ацетилирования  
0,5 М раствором ангидрида

Масса навески, (г)	Концентрация HClO <sub>4</sub> , (моль/л)	Введено амино- групп, (ммоль/г)	Найдено амино- групп, (ммоль/г)
0,2	0,000	1,40 ± 0,03	1,02 ± 0,03
0,2	0,010	1,40 ± 0,03	1,36 ± 0,03
0,2	0,025	1,40 ± 0,03	1,42 ± 0,03
0,2	0,075	1,40 ± 0,03	1,42 ± 0,03

Предложенный нами способ позволяет проводить быстрое экспрессное определение привитых аминогрупп на поверхности модифицированных алюмосиликатных наполнителей. Показано, что при использовании низких

концентраций ацетилирующего раствора количественно процесс ацетилирования протекает в смешанном растворителе дихлорэтан – пиридин. Изучена зависимость влияния концентрации хлорной кислоты на степень ацетилирования, показано, что в предложенной методике возможно снижение концентрации хлорной кислоты до 0,025 моль/л. Это способствует снижению протекания побочных реакций, таких как взаимодействие хлорной кислоты с аминогруппами или основными оксидами, входящими в состав наполнителей, что повышает точность определения.

В работах ряда авторов показано положительное влияние химической модификации на свойства полимерных материалов. В частности в работе [20] показано, что введение силанизированного наполнителя позволило снизить влагопоглощение системы с 6 до 2,5%. Следует отметить результаты работы [21], которые показали, что использование аминопропилированного силикагеля значительно увеличивает прочность адгезионного связывания системы наполнитель-полимер, что видно по характеристике модуля сдвига модифицированного композита по сравнению со стандартным образцом. Использование в качестве наполнителя волокон, предварительно обработанных 3-аминопропилтриэтоксисиланом, позволяет увеличить срок службы эпоксидных композитов до 15 лет без видимых признаков деградации полимерного материала [22].

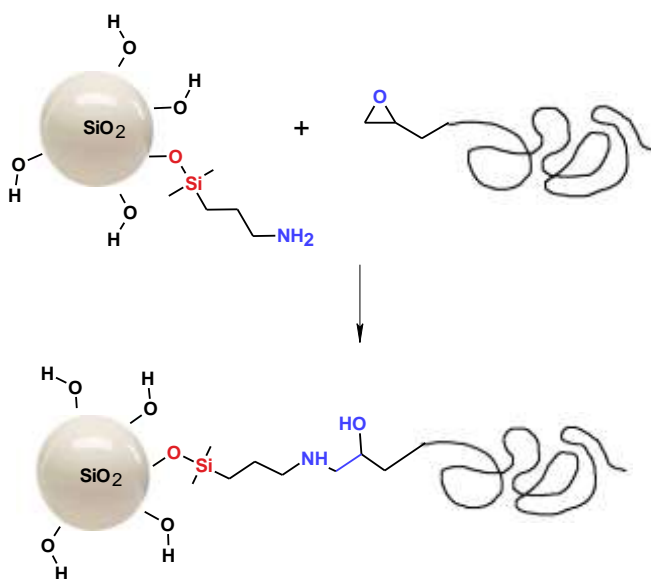
В то же время, при всей обширности исследований, посвященных модификации наполнителей и созданию композиционных материалов на их основе, очень мало внимания уделяется количественному описанию процессов, происходящих на границе полимер-наполнитель.

Нами было проведено исследование по определению кинетики взаимодействия модифицированных силикагелей, содержащих химически пришитые аминогруппы, с эпоксидными смолами. Для исследования были синтезированы образцы силикагелей, модифицированных

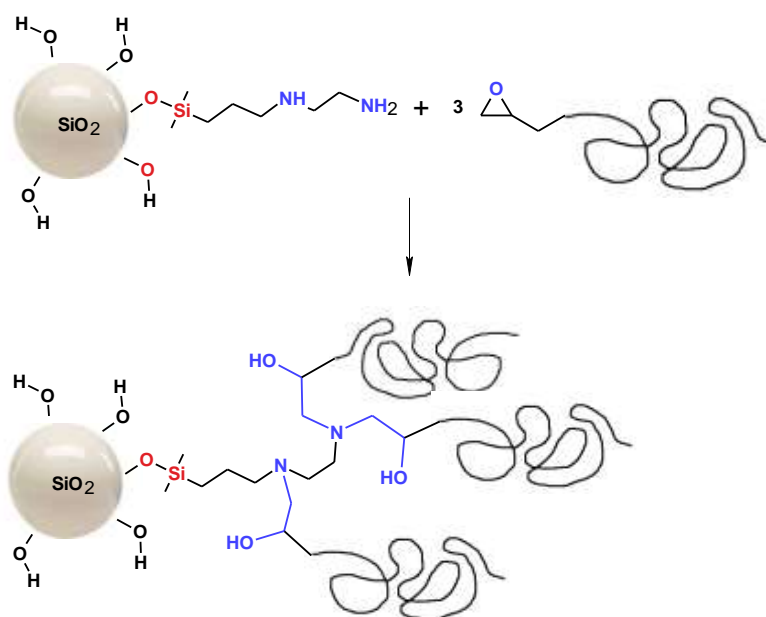
$\gamma$ -аминопропилтриметоксисиланом (I), бис(триметоксисилилпропил)амином (II), N-( $\beta$ -аминоэтил)- $\gamma$ -аминопропилметилдиметоксисиланом (III).

Взаимодействие между модифицированными силикагелями и эпоксидной смолой проводили при температуре 60°C, после чего образцы промывали в аппарате Сокслета и просушивали на воздухе.

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



При этом максимально возможная сшивка должна достигаться при взаимодействии смолы с силикагелем, модифицированным аминоэтиламинопропилтриметоксисиланом:



Данные по кинетике представлены на рис. 1. Наши исследования показали, что, несмотря на возможность сшивки привитого фрагмента с несколькими молекулами эпоксидной смолы, на практике не достигается даже сшивки одной молекулы смолы с молекулой модификатора.

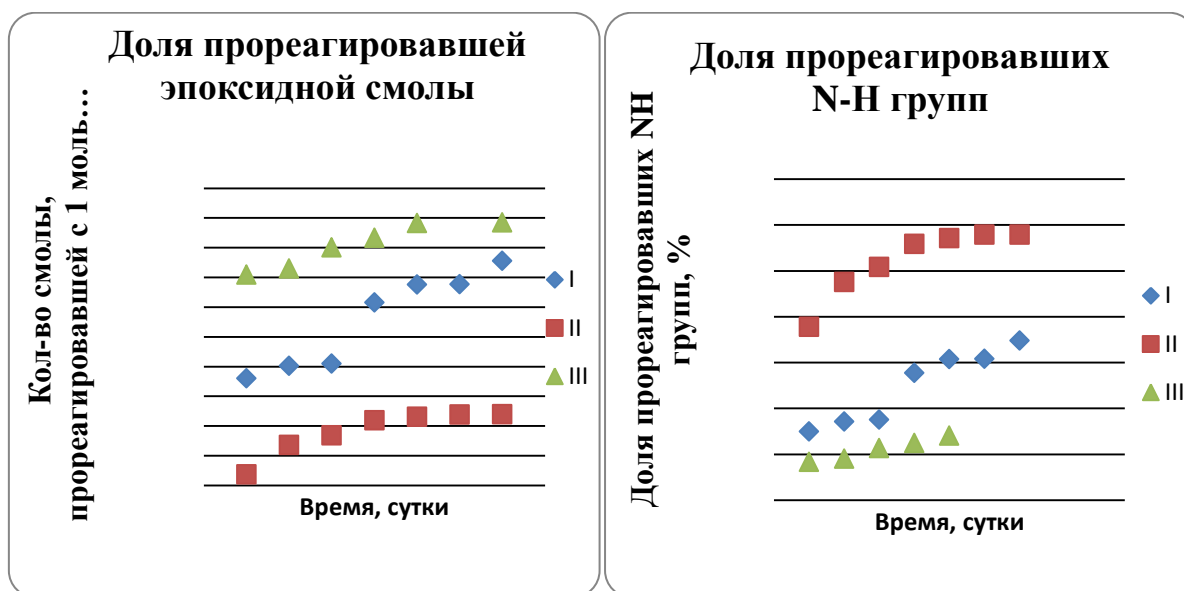


Рис. 1 – а) Зависимость доли прореагировавшей эпоксидной смолы от времени.

б) Зависимость доли прореагировавших N-H групп от времени.

I – аминопропилтриэтоксисилан, II - бис(триметоксисилилпропил)амин,

III – аминоэтиламинопропилтриметоксисилан.



При этом, в случае использования модификаторов, содержащих несколько N-H фрагментов, несмотря на общее увеличение количества сшивок, остается значительное количество не прореагировавших аминогрупп, что может приводить к ухудшению свойств. Оставшиеся аминогруппы могут служить активными центрами для диффузии влаги.

Это подтверждается данными по влагопоглощению исследуемых композиционных материалов, которое представлено на рисунке 2.

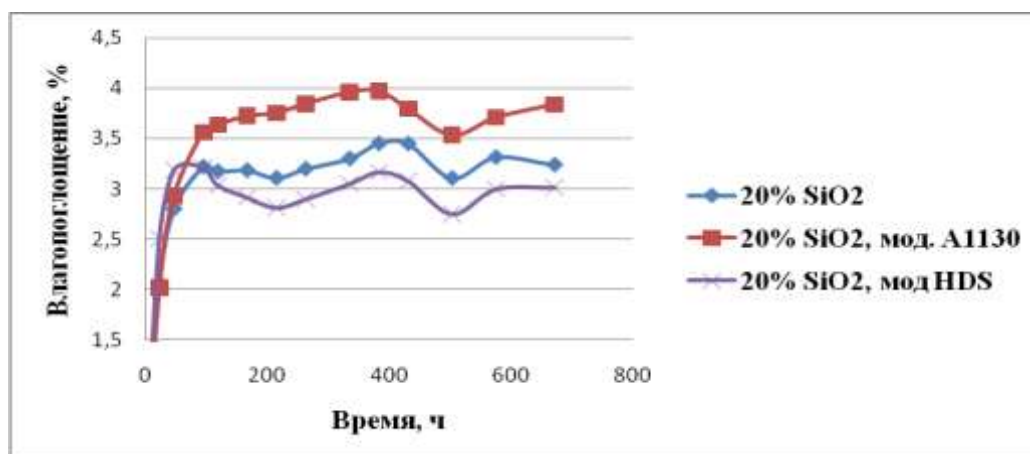


Рис. 2 – Зависимость влагопоглощения композиционных материалов на основе модифицированного и не модифицированного силикагеля

Таким образом, необходимо тщательно подбирать условия использования модификаторов для получения оптимальных физико-химических характеристик.

### Литература

1. Huttunen-Saarivirta E., Vaganov G.V., Yudin V.E. Progress in Organic Coatings. 2013. № 76. P. 757.
2. Malysheva G.V., Akhmetova E.S., Marycheva A.N. Glass Physics and Chemistry. 2014. V.40. № 5. P. 243–248.
3. Jianglong H., Chianwei Z. and et. Applied surface science, 2008, P. 2316–2321
4. Yanjun X., Callum A.S. Hill and et. Composites: Part A. 2010. P.806–819.

5. Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю. Сердан А.А., Нестеренко П.Н. Химия привитых поверхностных соединений — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. — 592 с.
6. Вялых Д.В., Федосеенко С.И. Исследование микрофотографии поверхностей SiO<sub>2</sub> и Si межфазной границы SiO<sub>2</sub>/Si в структурах SIMOX методом сканирующей туннельной микроскопии // Физика и техника полупроводников. – 1999.- Т.33. – №6. – С. 708–711.
7. Snyder L.R., Ward J.W. The study of structure amorphous silica // Chromatography. – 1966. – Vol. 70. - №4. – P. 361–369.
8. Lygin V.I., Chertihina O.I. The structure and properties of the dehydroxylated silica surface: quantum-chemical studies // Colloids and Surfaces. – 1992. – № 63. – P. 93–95.
9. Иващенко Е.А. Химическая технология. – 2008. – Т.9. - №1. – С. 16–21.
10. Киселев, А. В., Яшин Я. И. Газовая хроматография – М. Дзержинский филиал ОКБА, 1966 – 131 с.
11. Vrancken, K.C., Possemiers K., Voort P. Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp. – 1995. – Vol. 98. – № 3. – P. 235–241.
12. Vogel, B.M. Langmuir. – 2008. – Vol. 254. – P. 1789–1796.
13. Okusa, H., Kurihara K., Kunitake T. Langmuir. – 1994. – Vol. 10. – № 6. – P. 3577–3581.
14. Ji, W.-G. Surf. Coatings Technol. – 2007. Vol. 201. – № 8. – P. 4789–4795.
15. Siwicska-Stefacska K. Applied Surface Science. - 2008. - Vol. 254. - № 11. - P. 3591–3600.
16. Kanan S.M. Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids. - 2002. - №12. - P. 6623–6627.
17. Han H.-K. ACS applied materials & interfaces. - 2011. - Vol. 3. - № 7. - P. 2564–2572.

18. Yuan P. *Journal of Physical Chemistry C*. - 2008. - Vol. 112. - № 40.- P. 15742–15751.

19. Левашов А.С., Новиков Д.О., Касаткина Т.Б., Горохов Р.В., Буков Н.Н. // *Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология*. Т. 57. № 4. 2014. С. 71–74.

20. Ji W.-G. *Corrosion Science*. - 2006. - Vol. 48. - № 11. - P. 3731–3739.

21. Ahmada Z. *International Journal of Adhesion & Adhesives* – Vol. 30. – 2010. – P. 448–455.

22. Xie Y. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. - 2010. - Vol. 41. - № 7. - P. 806–819.

УДК 539.3; 539.42

**Прогнозирование повреждений материалов конструкций, эксплуатирующихся в экстремальных условиях**

Лепов В.В.<sup>1</sup>, д.т.н.; Григорьев А.В.<sup>1</sup>, к.т.н.; Иванов А.М.<sup>1</sup>, к.т.н.;  
Ачикасова В.С.<sup>1</sup>; Иванова А.А.<sup>1</sup>; Балаклеяский Н.С.<sup>2</sup>;  
Логинов Б.А.<sup>2</sup>; Логинов А.Б.<sup>3</sup>; Лепова К.Я.<sup>4</sup>; Анемподистова Л.Г.<sup>4</sup>

[lepov@iptpn.yasn.ru](mailto:lepov@iptpn.yasn.ru), [im53@mail.ru](mailto:im53@mail.ru), [greegor1212@mail.ru](mailto:greegor1212@mail.ru), [achikasova@iptpn.yasn.ru](mailto:achikasova@iptpn.yasn.ru), [anastiv@iptpn.yasn.ru](mailto:anastiv@iptpn.yasn.ru),  
[balakleyskiy@gmail.com](mailto:balakleyskiy@gmail.com), [b-loginov@mail.ru](mailto:b-loginov@mail.ru), [lep\\_kya@mail.ru](mailto:lep_kya@mail.ru), [lg.anempodistova@gmail.com](mailto:lg.anempodistova@gmail.com)

<sup>1</sup>ИФТПС СО РАН, г. Якутск

<sup>2</sup>МИЭТ (ТУ), г. Зеленоград, Моск. обл.

<sup>3</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

<sup>4</sup>ФТИ СВФУ, г. Якутск

**Аннотация:**

*В статье на основе микроструктурных исследований с помощью средств электронной (сканирующей туннельной и растровой) микроскопии анализируются механизмы возникновения и закономерности накопления повреждений в высокопрочной стали, подвергаемой действию ударных нагрузок в экстремальных условиях окружающей среды. Для описания неоднородностей на микроуровне применена концепция статистического фрактала, позволяющая количественно идентифицировать происходящие изменения. Для оценки ресурса локомотивных колёс используется теория накопления повреждений Качанова-Работнова, при этом произведен учет изменения механизма деформации материала при низких климатических температурах. Показана возможность учета различных неблагоприятных факторов случайной природы путём привлечения немарковского подхода и байесовой интерпретации вероятности.*

**Ключевые слова:**

*механизм разрушения, накопление повреждений, электронная микроскопия, ресурс, локомотивное колесо, микроструктура.*

Процессы накопления структурных повреждений в материалах определяют выработку элементами конструкций ресурса, а для покрытий они становятся причиной потери антикоррозионной защиты и других эксплуатационных свойств.

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 [1–3]. Анализ неоднородности упрочнения стали на поверхности локомотивных колес на микроуровне, например, позволяет не только идентифицировать процесс усталостно-ударного разрушения, но и установить его характер, чтобы понять закономерности процесса и разработать меры по предотвращению или снижению износа [4, 5]. Проведение таких исследований на нано- и микромасштабе становится возможным только с помощью детальных электронно-микроскопических исследований и количественных методов анализа изображений [6, 7]. Исследователей также продолжают привлекать большим потенциалом применения в условиях холодного климата, благодаря своим высоким механическим характеристикам и хладостойкости, стали и сплавы, упрочнённые комбинированным воздействием интенсивной пластической деформации [8, 9]. Микроструктурные исследования поверхностей деформации таких материалов позволили авторам вплотную подойти к оценке влияния границ зерен на процесс структурной деградации в условиях низких температур [10], а также исследовать возможные проявления вязко-хрупкого перехода в ОЦК-сталях [11].

## Методика исследований и материалы

Согласно регламенту, бандаж локомотивного колеса изготавливается из термообработанной углеродистой низколегированной колесной стали марки 2 с ферритно-перлитной структурой. Были проведены механические испытания образцов, вырезанных из выведенного из эксплуатации на участке Алдан-Томмот Амуро-Якутской магистрали бандажа колеса [12]. Выявлено, что механические свойства стали несколько повышаются с понижением температуры (в частности, предел текучести с 690 до 755 МПа, прочности с 1037 до 1067 МПа при изменении температуры от комнатной до  $-40^{\circ}\text{C}$ ), а ударная вязкость, характеризующая способность материала противостоять динамическим ударным нагрузкам, существенно падает (с 1,82 при комнатной температуре до 0,73 и 0,62 Дж/см<sup>2</sup> при  $-50$  и  $-60^{\circ}\text{C}$  соответственно). Для выяснения механизмов роста трещин и выбора закономерностей накопления повреждений выполнены микроструктурные исследования образца с трещиной, вырезанного из обода колеса, на сканирующем электронном микроскопе (SEM) Hitachi TM-3030 (режим низкого вакуума, ускоряющее напряжение 15 kV), с применением методики элементного EDX-анализа с помощью встроенной системы энергодисперсионного анализа Bruker XFlash MIN SVE.

Также для оценки влияния длительной эксплуатации в условиях холодного климата на структуру и механизм разрушения трубной стали с целью возможного её дальнейшего использования, методами электронной микроскопии исследованы образцы из стали СтЗсп в исходном состоянии (из аварийного запаса), и после 30 лет эксплуатации в составе газопровода, после обработки интенсивной пластической деформацией. Поверхность гладких образцов после испытаний на растяжение исследована методом сканирующей зондовой микроскопии CMM-2000 (завод Протон, г. Зеленоград). Ввиду наличия тонких неэлектропроводных пленок окислов на поверхности образцов выбран метод атомно-силовой микроскопии (ASM), с применением зондов - кантилеверов из нитрида кремния фирмы Bruker (США) с радиусом закругления зонда 2 нм, при этом максимальная

разрешающая способность достигала 2 нм в плоскости XY и около 1 нм по направлению Z [10].

В статье также показаны возможности применения полученных данных о микроструктуре материала для расчетной оценки ресурса бандажа локомотивного колеса и моделирования стохастического процесса роста трещины согласно разработанной модели.

### **Результаты микроструктурных исследований**

На рис.1 показаны полученные методом электронной растровой микроскопии изображения поверхности образцов, вырезанных из бандажа колеса вблизи образовавшейся в результате ударного воздействия и наклепа волосяной трещины. Поверхности образцов предварительно очищены перекисью водорода, т.к. были покрыты грязью, местами окислены. Исследования были выполнены при различных увеличениях, которые подтверждают предполагаемый механизм ударно-контактного выкрашивания. В частности, на рис. 1, ж представлено изображение поверхности трещины с наклепанным слоем материала, который имеет рыхлстую усталостную структуру.

При увеличениях  $\times 40$  и  $\times 100$  исследуемой области образца осмотр дает следующую картину: поверхность сплошь покрыта трещинами в виде задиров, скалывания, наблюдаются множество ям в форме овала, раковин, многие трещины уходят в глубь тела образца. Наблюдается внедрение посторонних мелких частиц внешней среды. При дальнейших увеличениях от  $\times 500$  до  $\times 1800$  видно, что характер повреждения структуры поверхности представляет собой вытянутые, растянутые в определенном направлении расщепления с гребнями различной формы (выщербины), что, видимо, обусловлено процессом трения поверхности материала. Расщепления сопровождаются с образованием множества микропор и их раскрытием. Наличие на поверхности излома расслоений и гребенчатого рельефа характеризует, что данная структура подвержена усталостному разрушению [13]. Происходит послойное повреждение материала, усугубленное процессом скалывания, т.е. образованием хрупких трещин.



Известно, что зоны долома усталостного разрушения характеризуются наличием фасеток скола с речным узором, сколами с гребешками, обусловленными вырывами металла в местах выхода двойниковых прослоек на плоскости скола. Наличие механизма хрупкого разрушения объясняется влиянием циклического деформирования. На исследуемом образце обода колеса наблюдаются образования, характерные для хрупкого разрушения при низких температурах.

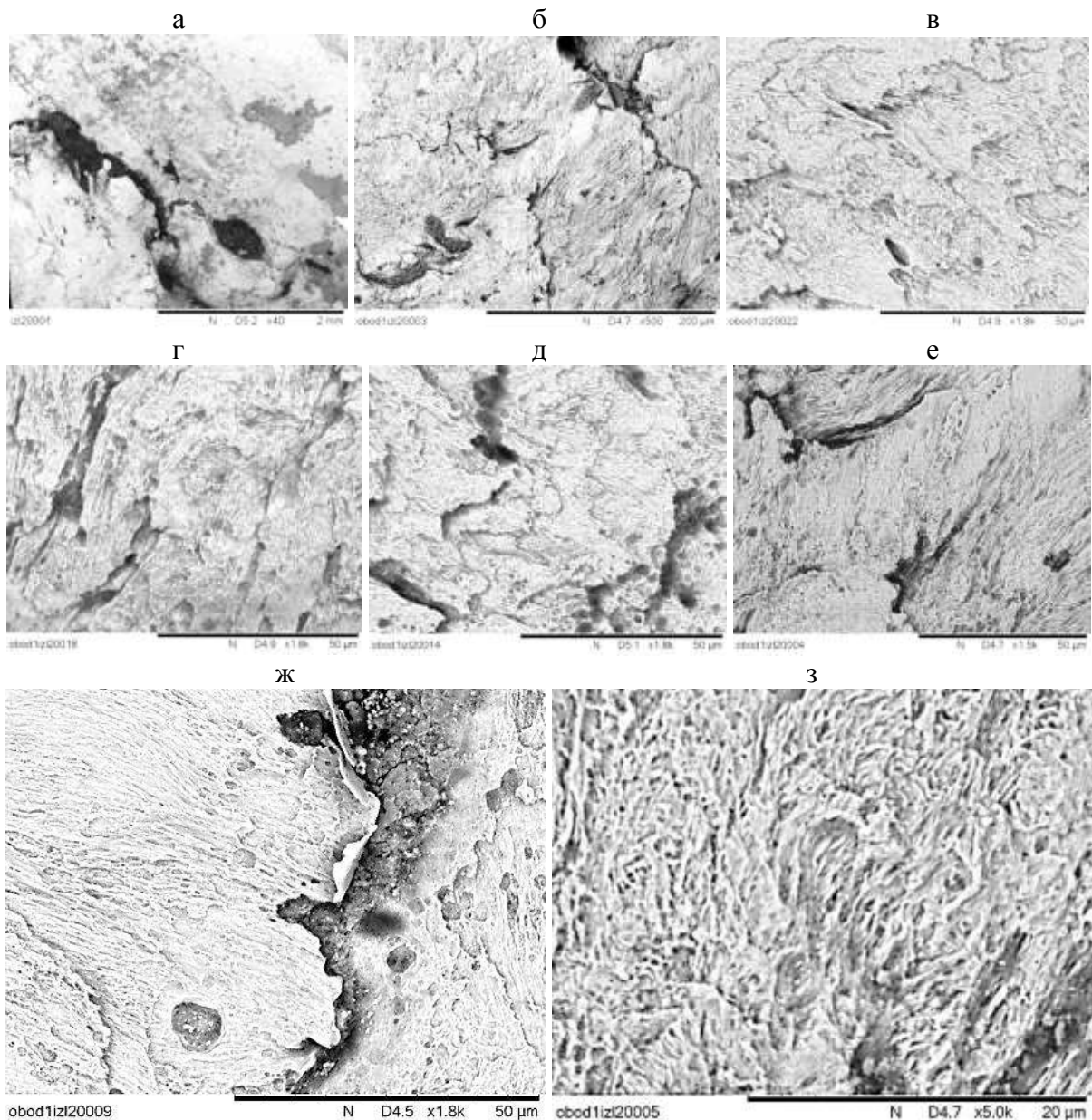


Рис. 1 – Изображения поверхности бандажа локомотивного колеса в вершине трещины, полученные методом электронной сканирующей микроскопии с различным увеличением: а – общий вид трещины,  $\times 40$ ; б – участок в вершине трещины,  $\times 500$ ; в – участок наклепанной стали сбоку от трещины,  $\times 1800$ ; г, д, е – участки непосредственно в вершине трещины,  $\times 1800$ ; ж – трещина,  $\times 1800$ ; з – участок отслоения,  $\times 5000$



Результаты элементного анализа представлены на рис. 2. Очевидно, вокруг трещины происходит сегрегация химических элементов и примесей. Трещина образуется на цепочке неметаллических включений ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). В значительных количествах присутствует хром, как легирующий элемент стали. Значительное количество кислорода на границах областей свидетельствует о поверхностном окислении.

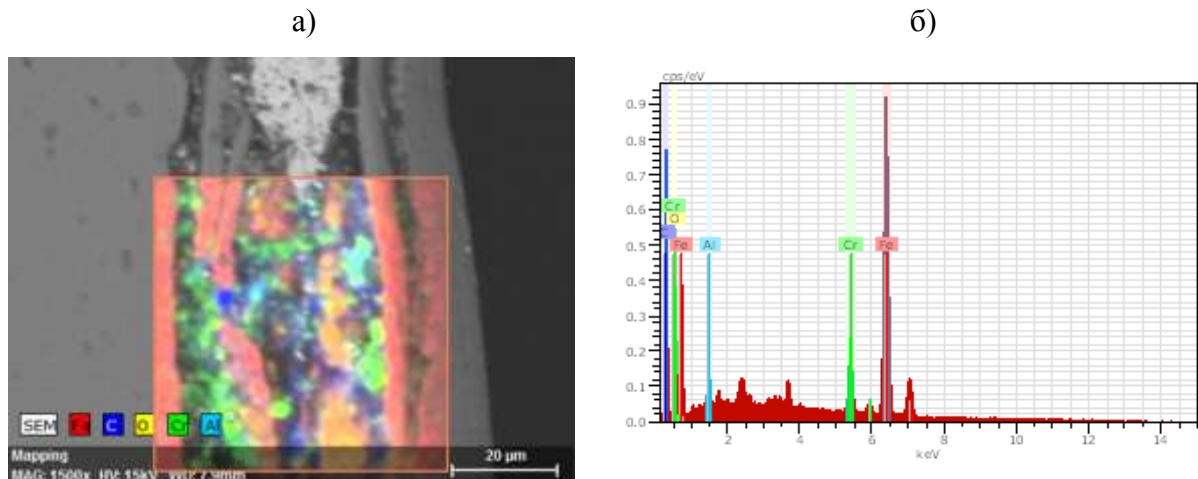


Рис. 2 – Результаты элементного анализа боковой поверхности трещины на бандаже локомотивного колеса: а – распределение элементов по площади участка,  $\times 1500$ ; б – диаграмма количественного соотношения химических элементов

Таким образом, колесо, подверженное воздействию температурных и механических напряжений, возникающих при торможениях и усиленных динамических нагрузках, испытывает деформации и на внешней стороне поверхности качения, и на внутренней, от соприкосновения с тормозными башмаками в момент уменьшения скорости поезда. Из-за возникновения температурных перегрузок на рабочей поверхности возможно возникновение множественных мелких термических трещин. Дальнейшая эксплуатация приводит к усилению усталостных процессов и как следствие, к хрупкому разрушению по механизму скалывания (см. рис. 3).

В табл. 1 представлены результаты механических испытаний на растяжение образцов из трубной стали СтЗсп, изготовленных из аварийного запаса (исходное состояние) и после 30 лет эксплуатации в условиях Севера,

прошедших термомеханическую обработку в виде закалки и четырех проходов «теплого» (400°C) равноканального углового прессования по режиму «С» [9].

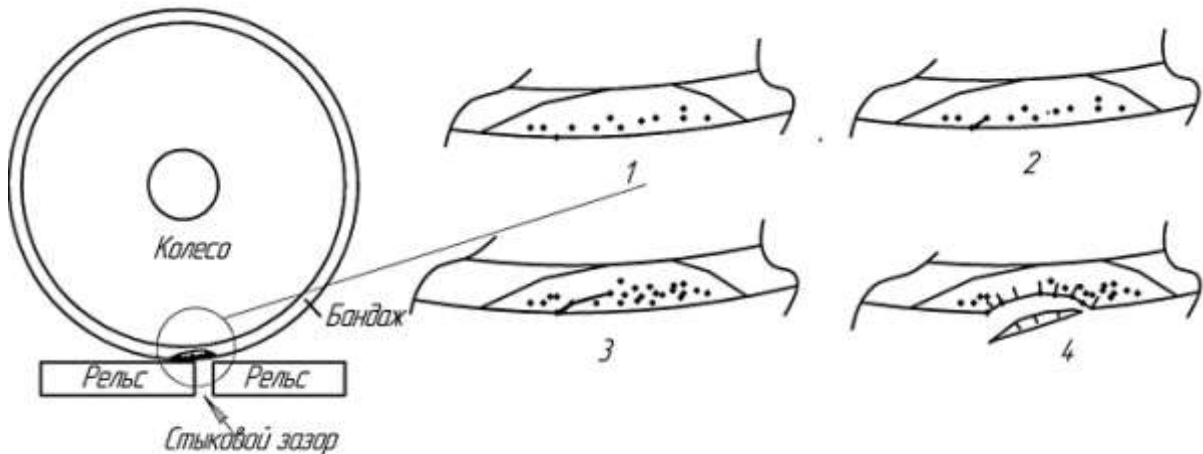


Рис. 3 – Схема зарождения и распространения трещины по механизму ударно-контактного выкрашивания бандажа локомотивного колеса: 1 – образование микродефектов без взаимодействия друг с другом; 2, 3 – зарождение и рост трещины путем слияния микродефектов; 4 – выкрашивание поверхности катания бандажа локомотивного колеса

Таблица 1

Данные механических испытаний на растяжение образцов из трубной стали СтЗсп

Состояние материала	Предел текучести $\sigma_T$ , МПа	Предел прочности $\sigma_B$ , МПа	Относительное удлинение при разрыве $\delta$ , %
Исходное	312,5	455	19,95
Исходное, РКУП	750	772,5	4,09
Эксплуатация 30 лет, РКУП	768,6	791,1	5,62

Согласно данным табл. 1, упрочненная после длительной эксплуатации сталь обладает повышенными механическими характеристиками, включая пластичность, что может быть объяснено, очевидно, только микроструктурными факторами. Данные образцы на растяжение были

соответствующим образом подготовлены и исследованы методом электронной туннельной микроскопии в зонах утяжки, по известной методике [5] (см. рис. 4).

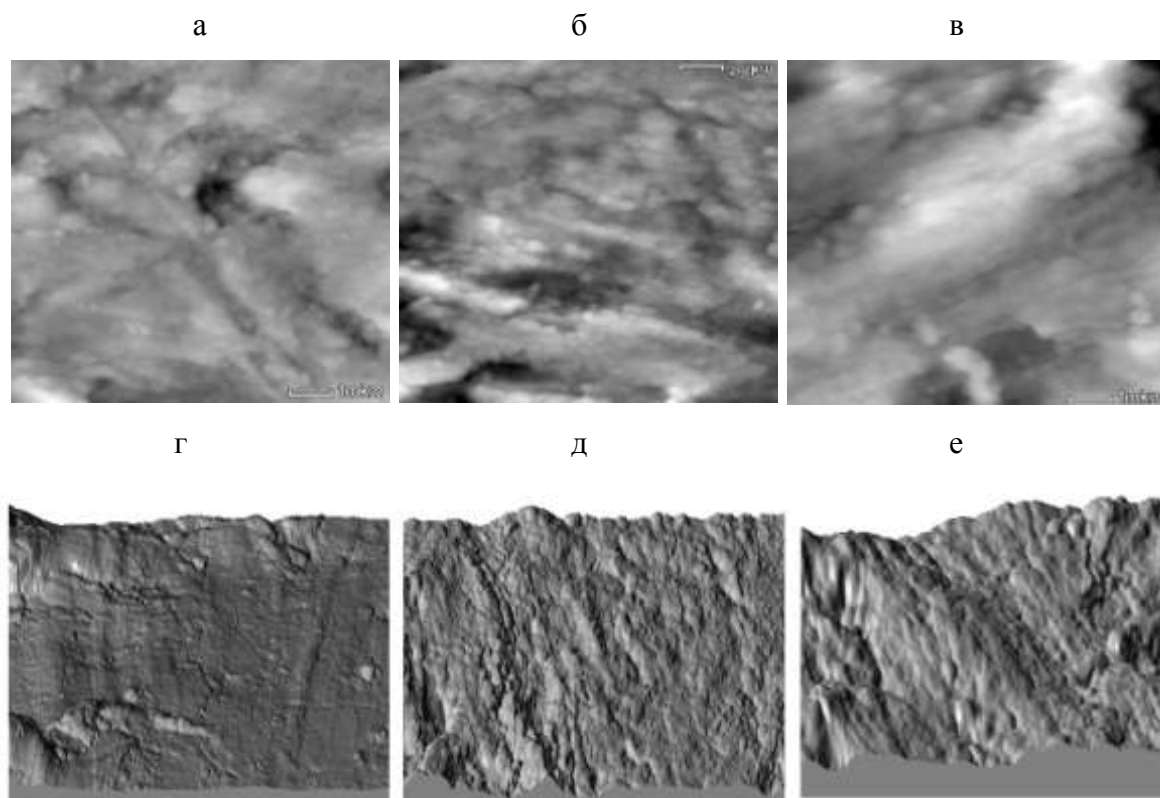


Рис.4 – Двухмерные (а-в) и трехмерные (г-е) образы поверхности утяжки образцов из стали СтЗсп в исходном состоянии (а, г), после РКУП (в, д) и после эксплуатации и РКУП (е)

Представлены изображения поверхностей, полученных на расстоянии около 2 мм от места разрыва. При этом механизм деформации остается вязким, однако для стали, прошедшей РКУП, наблюдается значительное изменение рельефа пластического течения вследствие измельчения зерна, причем в последнем случае можно отметить существенную неоднородность деформации. Более подробную информацию может дать морфологический структурный и количественный фрактальный анализ. На рис. 5 представлены результаты морфологического анализа и расчет фрактальной размерности приведенных на рис. 4 изображений.

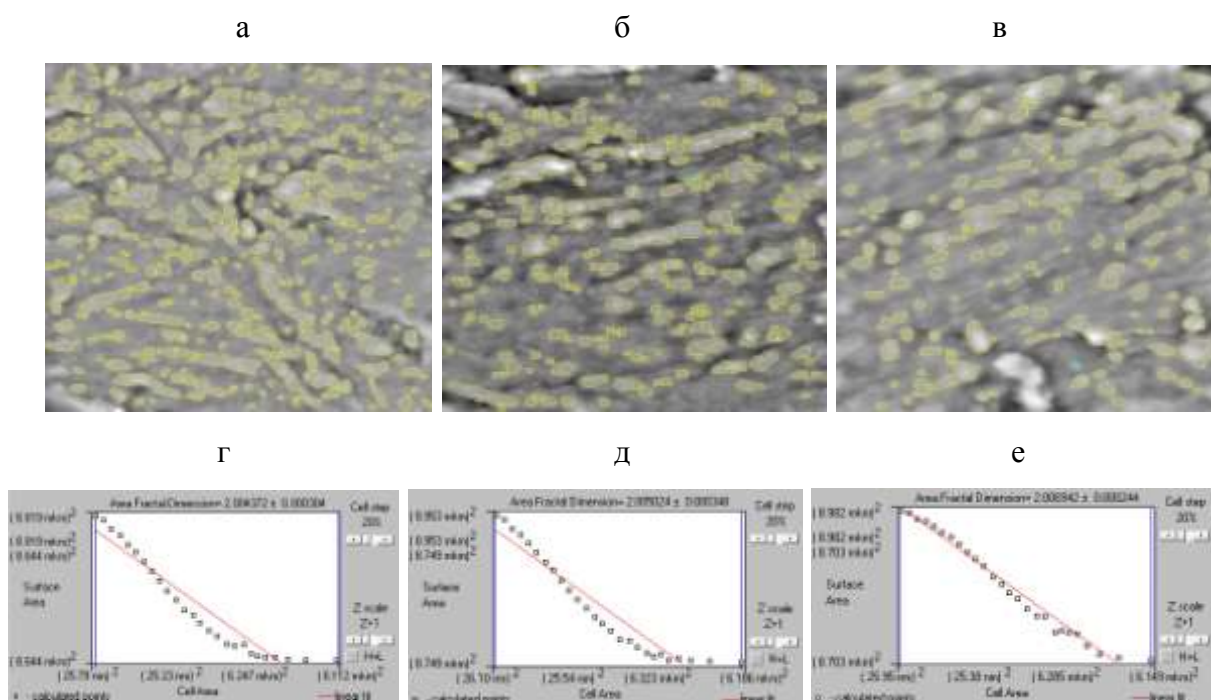


Рис. 5 – Анализ морфологического строения (а-в) и фрактальный анализ (г-е) изображений поверхности утяжки образцов из стали СтЗсп в исходном состоянии (а, г), после РКУП (в, д) и после эксплуатации и РКУП (е)

Согласно рис.5, фрактальная размерность поверхности деформации увеличивается для образцов, прошедших обработку РКУП, и достигает максимума для стали с периодом эксплуатации 30 лет, что может быть объяснено высокой степенью сегрегации примесей материала. Таким образом, более высокая структурная неоднородность материала позволяет получить более высокие результаты после соответствующей термомеханической обработки.

Для более тщательного количественного описания неоднородностей на микроуровне предлагается применить концепцию статистического фрактала [6]. Мультифрактальный анализ позволяет выявить характерные особенности процесса разрушения упрочнённой методом РКУП стали. Предварительные результаты показывают, что сталь, находящаяся в эксплуатации, после обработки РКУП приобретает большую однородность на микроуровне, что должно существенно повысить, кроме прочностных свойств, также и хладостойкость материала.

## **Моделирование роста трещин и оценка ресурса**

В качестве приложения результатов микроструктурных исследований могут рассматриваться как различные модели возникновения и роста трещин, так и эмпирические зависимости для оценки срока службы элементов конструкций и сложных систем в целом [3, 14, 15].

Предложенная Б. Бробергом [16] модель распространения трещины в многофазном, гетерогенном материале основана на механизме инициированного напряжениями открытия микротрещин или микропор (в дальнейшем - микродефектов) на случайно распределённых порах, или несплошностях и включениях материала, дальнейшем их росте и коалесценции с основной трещиной или близлежащими микродефектами (см. рис. 6) [15]. Задавая соответствующие параметры материала, такие как предел текучести и коэффициент упрочнения, а также характеристики микротрещин или пор – их размеры и распределение, можно оценить скорость распространения и энергию диссипации основной трещины.

Учитывая, что разрушение представляет собой конечную стадию деформирования материала и определяется историей воздействий на него (силового, коррозионного, радиационного, температурного и др.), а также структурой и физико-механическими характеристиками материала, большое значение приобретают модели немарковского типа, а также дополнительные экспериментальные данные, касающиеся механического поведения материалов на различных структурных уровнях [3].

В статье рассмотрен простейший случай немарковского процесса, – накопление повреждений и разрушение обода железнодорожного колеса. Для оценки температуры колеса и соответствующего изменения ударной вязкости стали в процессе эксплуатации, был применен байесовский подход к оценке вероятности:

$$p(\theta | T) = \frac{p(T | \theta)p(\theta)}{\int_{\theta_0}^{\theta_n} p(T | \theta)p(\theta)d\theta} \quad (1)$$

где  $p(\theta)$  – априорные знания о величине  $\theta$ , а вероятность наблюдения выборки температуры колеса  $T=(T_1, \dots T_n)$  определяется значением  $p(T|\theta)$ .



Рис. 6 – Примеры визуализации роста трещин с различной конфигурацией начальных дефектов, реализованные на Java script

Условие разрушения в общем виде будет выглядеть следующим образом [17]:

$$\Psi = \sum_{i=1}^N \frac{\Delta n}{N_i(T)} + \sum_{j=1}^K \frac{\Delta J_j}{J_C(T)} = 1, \quad (2)$$

где первое слагаемое характеризует процесс накопления многоцикловой усталости по числу актов повреждений  $N(T)$ , а второе – малоцикловой с характеристиками  $J$ -интеграла в вершине образовавшейся трещины  $J_C(T)$ .

Определение величины  $J$ -интеграла в общем случае является достаточно сложной задачей, и в реальных условиях эксплуатации определение его представляется затруднительным. Поэтому использованы полученные ранее расчетные и эмпирические зависимости для других характеристик процесса разрушения. В частности, логистическая



зависимость оценки суммарного накопления повреждений на различных структурных уровнях деформации, а также корреляция между ударной вязкостью  $KCV$  и вязкостью разрушения  $J_{IC}$  при равных значениях температуры испытаний позволяет оценить второе слагаемое в (2).

Так, исходя из известного соотношения для J-интеграла, предполагая равные скорости динамического воздействия на колесо от рельса на различных участках полотна, можно принять  $J_{IC} = \frac{K_{IC}^2}{2G}$ , где  $G = \frac{E}{2(1-\mu^2)}$ , и  $E$  – модуль упругости Юнга, а  $\mu$  – коэффициент Пуассона. Откуда с учетом  $K_I \sim \frac{1}{\sqrt{\sigma}}$  и ассоциированного закона течения:

$$\psi_T = \frac{1}{K} \sum_{j=1}^K \left[ \left( 1 - \frac{KCV_j}{KCV_0} \right)^m \right], \quad (3)$$

где  $KCV_0$ ,  $KCV_j$  – ударная вязкость при комнатной температуре, и в момент  $j$ -го повреждения, соответственно,  $m \sim 0,25-0,3$  – коэффициент, зависящий от материала и вида НДС.

Учитывая (1), (2) и (3), условие разрушения колеса в общем виде будет выглядеть следующим образом:

$$\Psi = \sum_{i=1}^N \frac{\Delta n}{N_i(T)} + \sum_{j=1}^K \left[ \left( 1 - \frac{KCV_j}{KCV_0} \frac{p(T|\theta)p(\theta)}{\int_{\theta_0}^{\theta_j} p(T|\theta)p(\theta)d\theta} \right)^m \right] = 1 \quad (4)$$

Численный расчет накопленной в бандаже локомотивного колеса поврежденности с учётом влияния низких температур на снижение пластичности, согласно (3) и (4) показал, что на участке железной дороги Нерюнгри – Томмот мера поврежденности составила  $\Psi_L=0,851$ , тогда как в вычисленная поврежденность бандажа для климатических условий Московской области составила  $\Psi_L=0,364$ , что более чем в 2 раза ниже, чем

для участка дороги в Якутии. Кроме того, расчет не учитывал более жесткие условия нагружения бандажа на стыках за счет сжатия рельс в условиях отсутствия температурных компенсаторов. Опыт эксплуатации локомотивов на железной дороге в условиях Центральной Якутии показывает снижение срока службы колес в три раза по сравнению с ресурсом в регионах с умеренным климатом, что согласуется с расчетными показателями.

### **Заключение и выводы**

Для выявления механизмов накопления повреждений и разрушения элементов стальных конструкций в экстремальных климатических условиях проведены микроструктурные исследования поверхностей стальных образцов с помощью методов электронной микроскопии. Электронная сканирующая микроскопия (SEM) применена для выявления характера разрушения бандажей локомотивных колес, изготовленных из высокопрочной стали и эксплуатирующихся в условиях Центральной Якутии. Метод сканирующей атомно-силовой микроскопии применен для качественного и количественного сравнительного анализа накопления повреждений при пластической деформации стали, подвергнутой естественному старению и механическому упрочнению. Для описания неоднородностей на микроуровне применена концепция статистического фрактала, позволяющая количественно идентифицировать происходящие изменения. Полученные данные о микроструктуре использованы для стохастического моделирования процессов разрушения. С целью оценки ресурса локомотивных колёс использована теория накопления повреждений и байесовская интерпретация вероятности. Выявлено значительное снижение ресурса колес в условиях холодного климата.

### **Литература**

1. Болотин В.В. Ресурс машин и конструкций. М.: Машиностроение, 1990. - 448 с.



2. Хладостойкость материалов и элементов конструкций: результаты и перспективы / В.П. Ларионов и др. – Новосибирск: Наука, 2005. – 290 с.
3. Лепов В.В., Ачикасова В.С., Иванова А.А., Лепова К.Я. Структурный подход к многомасштабному моделированию эволюционных процессов в материалах с внутренней микроструктурой // Наука и образование, 2015. - №4. – С. 82–87.
4. Горячева И. Г. Механика фрикционного взаимодействия. / И. Г. Горячева – М.: Наука, 2001. – 478 с.
5. Григорьев А.В., Лепов В.В. Всесезонная модель оценки ресурса локомотивного колеса и рельса на основе анализа интенсивности бокового износа // Вестник Иркутского государственного технического университета, 2017. – 8(127). – С.186–192.
6. Ботвина Л.Р. Разрушение: кинетика, механизмы, общие закономерности / Л. Р. Ботвина; отв. ред. И. И. Новиков; Ин-т металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН. – М.: Наука, 2008. – 334 с.
7. Иванова А.А., Лепов В.В., Ачикасова В.С., Иванов А.М. Применение концепции статистического фрактала при анализе поверхностей деформации образцов // Наука и образование, 2016. – 4(84). – С.89–93.
8. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. 398 с.
9. Коваленко Н.Д., Сыромятникова А.С., Лепов В.В., Иванов А.М. Обработка конструкционных сталей комбинированным воздействием экструзией и винтовым прессованием // Известия Самарского научного центра Российской академии наук, 2016. – Т.18. – 1. – С. 234–237.
10. Lepov, V.V., et al. The Mechanism of Nanostructured Steel Fracture at Low Temperatures // Nanotechnologies in Russia, 2008. – 3. – P.734–742.
11. Ачикасова В.С., Лепов В.В. Низкотемпературный вязко-хрупкий переход и внутреннее трение // Наука и образование, 2015. – 1(77). – С.75–77.

12. Григорьев А.В., Лепов В.В. Методика оценки ресурса железнодорожной техники, эксплуатируемой в экстремальных условиях Севера // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2015. – Т.81.- 12. - С.42–48.

13. Фрактография - средство диагностики разрушенных деталей / М.А.Балтер, А.П.Любченко и др.; Под общ.ред. М.А.Балтер. – М.: Машиностроение, 1987. – 160 с.

14. Valeriy Lepov, Albert Grigoriev, Mbelle Samuel Bisong, Kyunna Lepova. Brittle Fracture Modeling for Steel Structures operated in the Extreme // Procedia Structural Integrity, V. 5, 2017, 777-784.

15. 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(1):1-6 January 2016.

16. Broberg K.V. Computer demonstration of crack growth // Int. J. Fracture, 1990. – 42. – P.277–285.

17. Лепов В.В., Григорьев А.В., Мбелле С.Б., Сивцев П.В., Голиков Н.И., Махарова С.Н., Ачикасова В.С., Лепова К.Я. Повреждения и ресурс стальных конструкций, эксплуатирующихся в экстремальных условиях // Геомеханические и геотехнологические проблемы освоения недр Севера: Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал) Mining Informatonal and analytical bulletin (scientific and technical journal). – 2017.- № 11 (специальный выпуск 24). - С. 50–59.

УДК 620.1

## **Проблемные вопросы прогнозирования коррозии, старения и биоповреждения материалов и пути решения**

Луценко А.Н.<sup>1</sup>, к.т.н.; Лаптев А.Б.<sup>1</sup>, д.т.н.

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

### ***Аннотация:***

*Проведен анализ изменения климата в Российской Федерации. Показано, что наибольшее изменение климата происходит в арктическом поясе – увеличение эмиссии углекислого газа и метана, глубокое оттаивание вечной мерзлоты. При изменении климатических условий, улучшении экологической ситуации и широком использовании систем биологической очистки промышленных и бытовых стоков происходит изменение биологических систем. Интенсифицируется селекция микроорганизмов, способных использовать в качестве питательного субстрата такие ранее инертные материалы, как полиэтилен и полипропилен. Изменение климатических условий эксплуатации сложных технических систем и воздействия на них биологических и экологических факторов требует адекватного изменения подходов к созданию, проектированию и эксплуатации соответствующих технических средств. Мероприятия по стандартизации порядка проведения климатической квалификации изделий с учетом влияния вновь формирующихся климатических, экологических и*

*биологических условий позволят значительно сократить экономические потери от коррозии, старения и биоповреждения сложных технических систем<sup>1</sup>.*

**Ключевые слова:**

*климат, коррозия, старение, биоповреждение, сложные технические системы, безопасность эксплуатации, климатические испытания.*

Наиболее важным этапом при создании той или иной техники является определение назначения её климатического исполнения, что определяет, в каком климате и при каком воздействии внешних факторов может работать соответствующий материал или изделие в течение назначенного периода эксплуатации [1-3]. Обоснованное планирование климатического исполнения изделий позволяет не только обеспечить их безопасную эксплуатацию в заданный период времени, но и значительно снизить затраты на ремонт и восстановление после поломок и разрушений элементов сложных технических систем при воздействии различных климатических факторов [4-7].

Более того, в настоящее время оценка стойкости к климатическим факторам предписывается Авиационными правилами АП 25 (Таблица 1).

---

<sup>1</sup> Работа выполнена в рамках реализации стратегического направления 18. Климатические испытания для обеспечения безопасности и защиты от коррозии, старения и биоповреждений материалов, конструкций и сложных технических систем в природных средах («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»)

Таблица 1

Пункт Авиационных правил	Доказательная документация
<p>25.603. Материалы</p> <p>Пригодность и долговечность материалов, используемых для изготовления деталей, поломка которых может отрицательно повлиять на безопасность, должны:</p> <p>(а) Определяться по опыту или путем испытаний.</p> <p>(б) Соответствовать утвержденным техническим условиям (ТУ отраслей промышленности, военным ТУ или техническим стандартам), гарантирующим прочность и другие свойства, принятые в расчетных данных; и</p> <p>(с) Оцениваться с учетом влияния окружающих условий, ожидаемых в эксплуатации, таких, как температура и влажность.</p>	<p>Паспорт</p> <p>Технические условия</p> <p>Спецификация на материалы</p>
<p>25.605. Технология производства</p> <p>Применяемая технология производства должна обеспечивать постоянство необходимого качества изготовления конструкции. Если производственные процессы (такие, как склеивание, точечная сварка, термообработка) требуют строгого контроля для достижения цели, то эти процессы должны выполняться в соответствии с утвержденными технологическими условиями. Каждый новый технологический процесс изготовления самолета должен быть обоснован исследованиями, определяемыми специальной программой испытаний.</p>	<p>Технологическая инструкция</p>
<p>25.609. Защита элементов конструкции</p> <p>Каждый элемент конструкции должен быть: соответствующим образом защищен от снижения или потери прочности в процессе эксплуатации по любой причине, включая: атмосферные воздействия, коррозию и истирание, а также обеспечен достаточными средствами вентиляции и дренажирования, если это необходимо для защиты.</p>	<p>Заключение по защите, полученное после анализа спецификации</p>
<p>25.613. Прочностные характеристики материалов и их расчетные значения</p> <p>(а) Прочностные характеристики материалов должны определяться на основании достаточного количества испытаний с тем, чтобы расчетные значения можно было устанавливать на основе статистики.</p> <p>(б) Расчетные значения характеристик материала следует выбирать таким образом, чтобы уменьшить вероятность разрушений конструкции из-за непостоянства свойств материалов.</p>	<p>Справочник расчетных значений или дополнительные данные РВС</p>
<p><b>ПОЖАРНАЯ ЗАЩИТА</b></p> <p>25.853. Внутренняя отделка кабин</p> <p>25.855. Грузовые и багажные отсеки</p> <p>25.856. Термо/акустические изоляционные материалы</p>	<p>Заключение по пожарной безопасности материалов</p>

### Объективные аспекты

Существенное снижение к 1990 г. загрязненности атмосферы городов и промышленных регионов Российской Федерации привело к уменьшению территорий с более интенсивной коррозией и изменению распределения территорий по интервалам коррозионных потерь: коррозия в течение одного

года приводит к потере поверхностных слоев стали 20 в пределах 10–50 г/м<sup>2</sup> на 59% территории РФ и в пределах 250–400 г/м<sup>2</sup> – всего на 1% [8].

В связи со снижением загрязненности атмосферы и введением температурной поправки на глобальное потепление стало заметным уменьшение территорий с коррозией, превышающей 100 г/м<sup>2</sup>, при этом интервал скорости коррозии 250–400 г/м<sup>2</sup> отсутствует. Площади с коррозионными потерями в пределах 10–30 г/м<sup>2</sup> уменьшились, что повлекло за собой рост территорий с коррозией в интервалах 30–50 и 50–100 г/м<sup>2</sup>. В 2007 г. всю территорию РФ по коррозионной стойкости стали относить к категории С 2 в соответствии с международным стандартом ISO 9223, тем не менее, глобальная трансформация климата может привести к изменению *pH* поверхностных вод и увеличению коррозионной активности воды и атмосферы в целом [9].

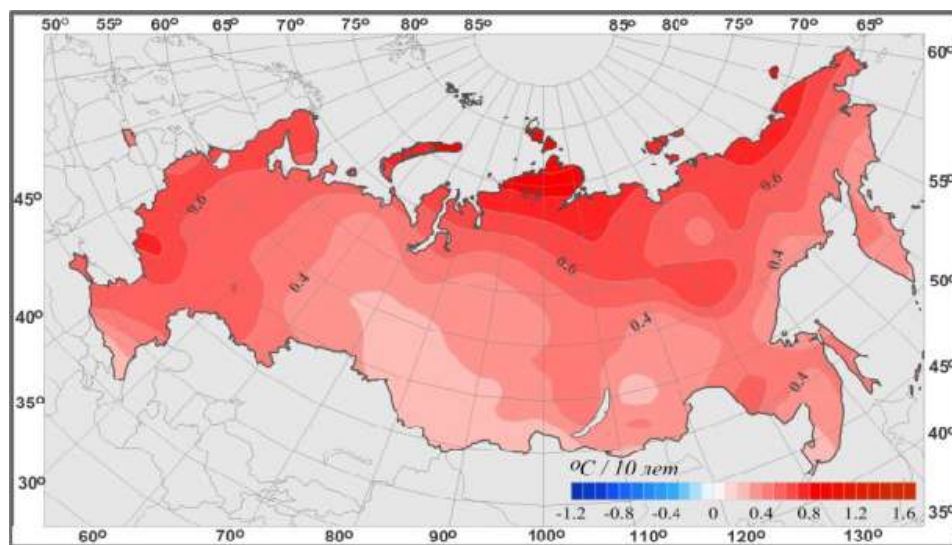


Рис. 1 – Коэффициент линейного тренда среднегодовых и среднесезонных значений температуры приземного воздуха на территории РФ за период 1976–2015 гг.

Как видно из рисунка 1 [10], изменение климата на территории РФ касается, в основном, Арктических областей.

На современном этапе развития техники и промышленного производства необходимо учитывать эколого-биологические аспекты их воздействия на сложные технические системы:

– постепенное изменение климата является не общим и равномерным, а локальным, затрагивающим отдельные районы РФ;

– процесс потепления, вызванный вариациями толщины озонового слоя, таянием мерзлоты и изменением биоценоза, особенно интенсивно происходит вдоль арктического побережья РФ;

– одновременно происходящие процессы потепления, снижения экологического пресса промышленности и использование биологических систем для очистки воды и почвы от загрязнений различного характера приводят к изменению сложившихся веками биоценозов, развитию агрессивной по отношению к искусственным полимерным материалам микрофлоры;

– рост числа опасных природных явлений (наводнений, землетрясений, засух и пр.), усиление скорости ветров в некоторых регионах РФ обуславливают необходимость изменения норм проектирования промышленных объектов, зданий, сооружений и транспортной инфраструктуры;

Для учета изменений климата и, соответственно, значений климатических факторов недостаточно проведение испытаний материалов и конструкций в расчете на современные условия, необходимо строить модели для прогнозирования конструкционной прочности и ресурса конструкций в случае реализации любого сценария развития событий и изменения климатических факторов.

В первой половине 20 века:

- агрессивность природных сред была существенно ниже;
- доминировали разрушения из-за обычной электрохимической коррозии.

В 21 веке агрессивность природных сред будет увеличиваться за счет:

- возрастания агрессивности внешней среды из-за промышленных выбросов и загрязнений;
- старения неметаллических материалов и защитных покрытий;
- увеличения объемов эксплуатируемой техники и инфраструктуры;
- усиление фактора биоповреждений (микробиологически инициируемой коррозии).



Увеличение выбросов в атмосферу углекислого газа, метана, сероводорода, закиси азота приводит к существенному повышению коррозионной агрессивности окружающей среды. На современном этапе развития промышленности и технологий на первый план должен выйти мониторинг агрессивности атмосферы с учетом промышленных выбросов и анализ потерь от разрушения, простоя, потери работоспособности сложных технических систем и инфраструктуры на территории Российской Федерации, в том числе в Арктике, является задачей государственного уровня. На примере основного налогоплательщика РФ – ПАО «Газпром» можно судить об основных причинах аварий на трубопроводах (см. рис. 1).

**Причины аварий на трубопроводах  
ПАО "Газпром"**

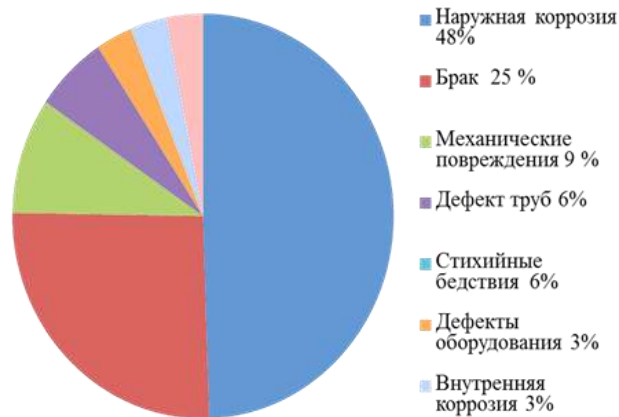


Рис. 1 – Потери от коррозии, старения и биоповреждения на примере ПАО «Газпром» [11]

В условиях реальной эксплуатации СТС, изделий и, в том числе, воздушных судов, материалы, из которых изготовлены детали агрегаты и узлы изделий подвержены воздействию климатических факторов [12-14]:

- Температуры
- Влажности,
- Атмосферного давления,
- Осадков (дождь, град, снег),
- Солнечной радиации,



- Воздействию абразивных частиц,
- Ветра и т.д.

Эксплуатационных нагрузок:

- Растягивающих и сжимающих напряжений,
- Вибрации,
- Трению,
- Изменению внешнего давления,
- Деформации,
- Ударам и пр.

В случае воздействия на неметаллические материалы данное воздействие выражается в старении, деструкции и разрушении полимерных материалов. При этом наибольшее влияние климат оказывает на эластомерные соединения, имеющие наибольшую подвижность полимерных цепей в теле полимера, минимальное количество сшивающих отдельные полимерные молекулы друг с другом, что обеспечивает подвижность молекул в составе полимерного материала и эластичность. Такие эластомерные материалы, как резины и герметики в зависимости от химического состава значительно различаются по степени изменения свойств в климатических условиях. Эластомерные материалы по степени деструкции под воздействием климатических факторов можно разложить в ряд натуральные каучуки – искусственные каучуки – кремнийорганические эластомеры – фторорганические эластомеры. То есть наибольшую склонность к климатическому старению проявляют наиболее реакционноспособные гидрофильные полимеры, наименьшую склонность – менее реакционно-способные [8–10].

Для оценки несущей способности самолёта, его долговечности, ресурса и живучести необходимо определение существенно большего числа прочностных характеристик материала. Вопрос нахождения расчётных значений прочностных характеристик конструкционных материалов

рассматривается в Рекомендательном циркуляре «Применение конструкционных металлических материалов и определение их расчётных характеристик», в котором рассматривается весь набор расчётных характеристик, включая и учёт воздействия внешней среды [15].

Обоснование ресурса воздушного судна опирается на оценку усталостной долговечности материала, которая представляется в виде кривой усталости. Кривая усталости – аппроксимирующая кривая совокупности точек в координатах « $\sigma$ -N», где  $\sigma$  – действующее напряжение, как правило, максимальное напряжение цикла, а N – количество циклов до разрушения гладких или конструктивно подобных образцов (полоса с отверстием, цилиндрический образец с кольцевой выточкой, образец-проушина и т.д.). Кривые усталости  $N-F(\sigma, \alpha_\sigma, R, f)$  строятся при варьируемых –  $\alpha_\sigma$ , R и f, где  $\alpha_\sigma$  – теоретический коэффициент концентрации напряжений; R – коэффициент асимметрии цикла нагружения; f – частота нагружения.

Оценка безопасной повреждаемости воздушного судна опирается на характеристики механики разрушения, которая открыла возможность определения прочности и усталостной долговечности твёрдого тела с трещиной. В РЦ АП25-613 представлены следующие характеристики трещиностойкости:  $K_C$ ,  $K_{IC}$  – коэффициенты интенсивности напряжения при плоском напряжённом состоянии и при плоской деформации соответственно; скорость роста трещины усталости или кинетическая диаграмма разрушения  $dl/dN - f (\Delta K)$ ; пороговое значение размаха  $K_{th}$  – ниже которого трещина не развивается.

В настоящее время климатическое исполнение изделий назначается в соответствии с ГОСТ 15150-69, в котором указаны типы климатических исполнений без привязки к климатическим зонам, климатическое районирование регламентируется несколькими ГОСТ 16350; ГОСТ 25870; ГОСТ 24482 районирование по стойкости металлов к коррозии – ГОСТ 9.039-74 ЕСЗКС «Коррозионная агрессивность атмосферы». Перечисленные

стандарты содержат каждый свои варианты классификации климатических зон, они отличаются количеством, размерами и расположением, что не позволяет конкретизировать и формализовать процесс испытаний по определению климатического исполнения в натуральных условиях.

В настоящее время разработано большое количество материалов, покрытий, изделий и сложных технических систем, а также средств защиты от коррозии, старения и биоповреждения, на которые выпущено соответствующее количество нормативной документации (ГОСТ 9.102-91; ГОСТ 9.050-75; ГОСТ 9.401-89 ЕСЗКС и еще более 30 стандартов). Всё это должно иметь свой, строго определенный срок службы, превышение которого приводит к поломкам, авариям и катастрофам, а занижение срока службы сверх назначенного – к увеличению стоимости изделия и, соответственно, к его неконкурентоспособности.

Для обеспечения безопасной эксплуатации, снижения затрат на ремонт, восстановление и ликвидацию последствий аварий и катастроф на объектах транспортной инфраструктуры, зданиях, сооружениях, промышленных установках и средствах транспорта, требуется стандартизация процедуры определения климатического исполнения изделий. [16, 17]

### **Оценка ресурса материала в изделии по изменению его критических служебных характеристик (КСХ)**

Большая часть механических и технологических отказов проявляется постепенно в изменении одного или нескольких выходных служебных характеристик. Контролируя изменение КСХ, можно по мере приближения их значений к предельно допустимым прогнозировать момент наступления предельного состояния.

Большинство контролируемых прочностных характеристик материалов являются стационарными и монотонными. Некоторые из них несут информацию об интенсивности деградации элемента конструкции или изделия целиком; в таких случаях при анализе параметров наблюдается их

дрейф, т.е. постепенное смещение среднего значения. Если этот дрейф не устраняется в процессе эксплуатации и определены предельно допустимые уровни параметров, то такие параметры могут быть использованы для прогнозирования ресурса оборудования.

Поэтому прогнозированию должен предшествовать анализ случайных процессов, определяющих параметры технического состояния материала в изделии.

Суть рекомендуемого метода заключается в использовании наблюдений за изменением параметров до момента контроля для оценки скорости деградации и ее возможных отклонений в последующий период эксплуатации оборудования до его предельного состояния.

Оценку ресурса осуществляют путем статистической обработки значений измеренных параметров технического состояния (КСХ) и вычисления значений показателей по формулам диффузионного распределения. Статистическую обработку значений КСХ осуществляют по результатам их записи за весь период эксплуатации оборудования или (при отсутствии таких записей) специально организуемых наблюдений.

В расчетные формулы входит предельно допустимая величина КСХ, значение которой рекомендуется определять по критериям отказов и предельных состояний оборудования, а также установленным в технологическом регламенте предельно допустимым уровням технологических параметров.

### **Порядок подготовки данных**

При наличии результатов испытаний параметров за период осуществляют их статистическую обработку.

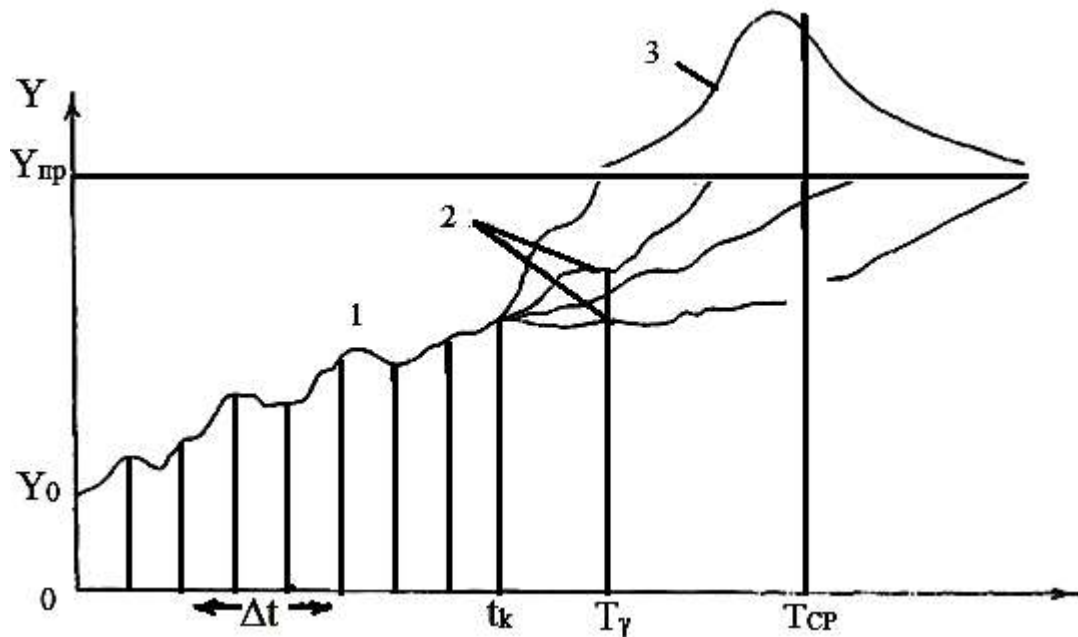


Рис. 2 – Схема прогнозирования остаточного ресурса оборудования после момента контроля  $t_k$

Кривые на рисунке 2: 1 – изменения контролируемого параметра  $Y$  до момента контроля; 2 – возможных реализаций процесса деградации; 3 – плотности распределения остаточного ресурса.  $(T_{ср}-t_k)$  средний (ожидаемый) остаточный ресурс;  $(T_\gamma-t_k)$  – гарантированный (гамма-процентный) остаточный ресурс;  $\Delta t$  – периодичность контроля или интервал разбиения записи параметра.

Пример построения прогноза сохраняемости КСХ

- Выбрана КСХ для ПКМ – прочность на изгиб;
- Получены коэффициенты ускорения климатических факторов при лабораторных и ускоренных испытаниях;
- Проведены циклические испытания «полет-стоянка» и определены КСХ образцов после каждого вида испытаний;
- На основании проведенных экспериментов строится зависимость КСХ от времени и условий эксплуатации «полет – стоянка» (Рис. 3)

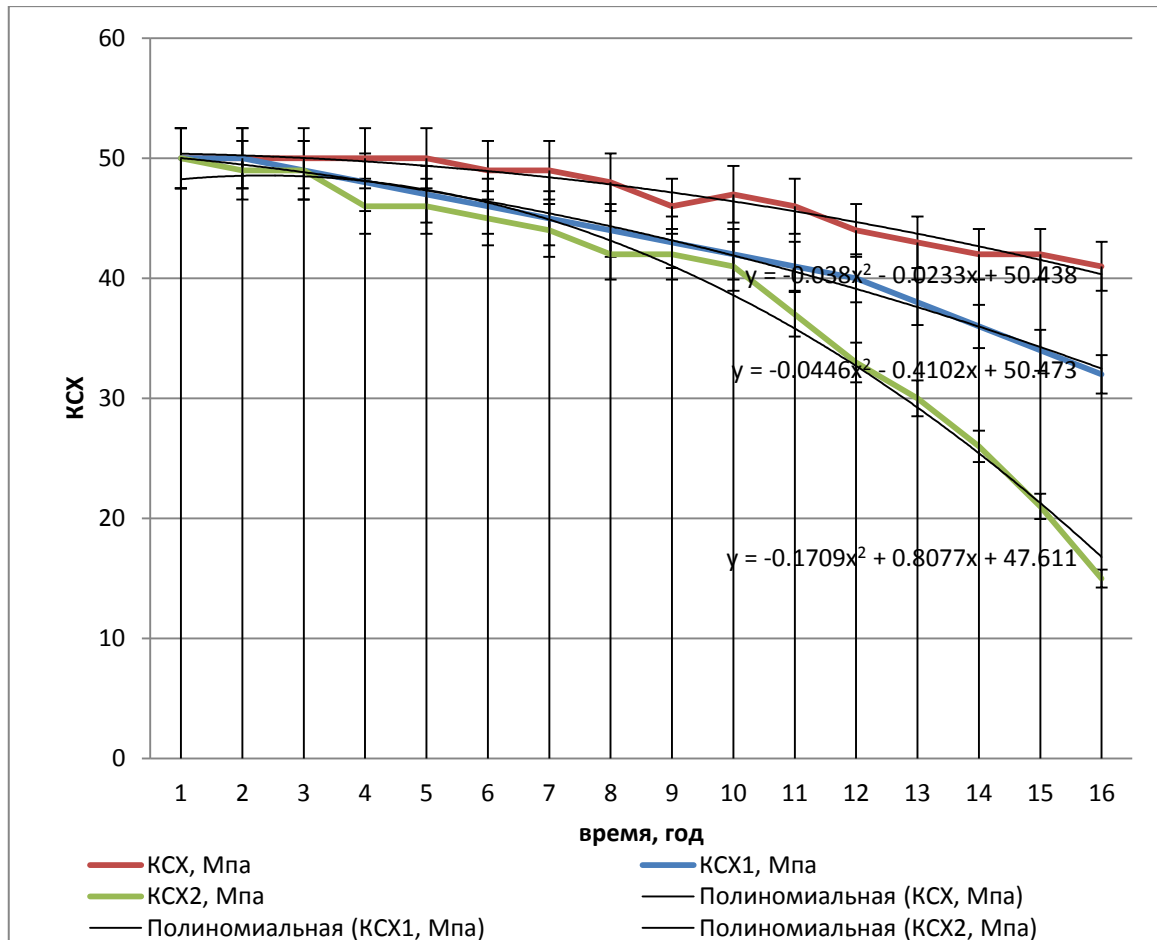


Рис. 3 – Зависимость КСХ от времени и условий эксплуатации «полет – стоянка» для одного климата (КСХ, КСХ1 и КСХ2 – значения при различной периодичности и длительности времени «полет» и «стоянка»)

- для определения сохраняемости КСХ в другом климате и при другом варианте циклов «полет – стоянка» в уравнения на рис. 13 подставляется вместо  $X$  интегральная функция  $\Omega$ , включающая в себя интегралы климатических и эксплуатационных факторов за весь период испытаний

$$Y = -0,0446 X^2 - 0,4102X + 50,473 =$$

$$h(t) = -0,0446 \Omega^2 - 0,4102\Omega + 50,473$$

Где  $\Omega = \int_{i=0}^N f T, f W, f R \dots dt$

$\Omega$  представляет собой регрессионное уравнение вида

$\Omega = A + B\Omega_T t + C\Omega_W t + D\Omega_R t \dots$  Где  $A, B, C, D$  – коэффициенты уравнения регрессии

$\Omega_T; \Omega_W; \Omega_R$  – интегральные функции, соответственно, изменения температуры, влажности и солнечной радиации за период испытаний.

Коэффициенты уравнения регрессии А, В, С, D вычисляются методом наименьших квадратов и корректируются после съёмов образцов с натуральных испытаний.

Разработана модель изменения предела прочности при изгибе углепластика КМУ-4т-2м на основании результатов пятилетней его экспозиции в климатических условиях различных площадок на территории Российской Федерации.

Анализ данных за трехгодичную экспозицию образцов в различных климатических зонах был проведен с помощью модели регрессионного анализа [18, 19] на основании наиболее информативных признаков. Предсказываемая (зависимая) величина  $y$  определялась на основании экспериментальных данных:

$$y = \overline{\frac{\sigma_N}{\sigma}} \quad (1)$$

где  $\sigma$  – предел прочности при изгибе, МПа

$\sigma_N$  – предел прочности при изгибе после климатических испытаний в течение  $N$  лет.

Отбор признаков был осуществлен вручную на основании корреляционного анализа данных: отобран признак  $X_1$  – температура воздуха, признаки характеризующие влажность и солнечная радиация были отброшены из рассмотрения из-за высокой корреляции с признаком  $X_4$  – количество осадков, признак скорости ветра был отброшен из-за низкой корреляции с изменением предела прочности  $y$ . Параметры регрессионной модели были автоматически рассчитаны с помощью метода наименьших квадратов [19].

В результате расчетов было получено уравнение сохраняемости предела прочности при изгибе углепластика КМУ-4т-2м в течение одного года при воздействии климатических факторов 20 часов и эксплуатационных факторов – 4 часов.

$$y = 0,963 + 0,011 \cdot X_1 + 0,029 \cdot X_4 \quad (2)$$

С использованием этой регрессионной модели было выведено прогнозируемое значение предела прочности в зависимости от времени и климатических условий. Так, если исходный предел прочности образца равен 670 МПа, то после N лет эксплуатации в условиях, описанных признаками X1 и X4, изменение предела прочности получим преобразовав формулу (1) в вид

$$\sigma_N = y^N \sigma. \quad (3)$$

Значение температуры воздуха за период экспозиции стеклопластика ВПС-48/7781 выше, чем среднестатистических значений по ГОСТ 16350-80 для всех мест экспозиции образцов: Москва на 3,6°C, Геленджик – на 1,5°C, Сочи – на 0,6°C и Якутск – на 4,8°C. Значение относительной влажности воздуха выше по прямым измерениям по сравнению среднестатистическими значениями для Москвы – на 1,4%, Геленджика – на 1,9%, Сочи – на 4,3% и Якутска – ниже на 3,5%. Количество суммарной солнечной радиации, полученное по прямым измерениям, выше среднестатистических значений по всем местам экспозиции: для Москвы на 43 %, Геленджика – на 7%, Сочи – на 4%, Якутска – на 15%. Количество осадков в Якутске больше на 115 мм по сравнению со среднестатистическими значениями, для Москвы – на 92 мм., Геленджика – на 38 мм, для Сочи наоборот – ниже на 959 мм.



Вычисление (2) с подстановкой реальных данных температуры и количества осадков на климатических площадках по выражению

$$y = 0,963 + 0,011 \cdot (X1 + \Delta X1) + 0,029 \cdot (X4 + \Delta X4) \quad (4)$$

позволяет построить зависимость изменения предела прочности во времени.

Если учесть изменение температуры в соответствии с графиками на рис. 6 и (4) зависимость (3) приобретет вид

$$\sigma_N = y^N \sigma.$$

Результаты прогнозных расчетов с использованием средних климатических показателей по ГОСТ 16350, реальных климатических характеристик и характеристик с учетом постоянного изменения климата приведены на рисунках 4 и 5.

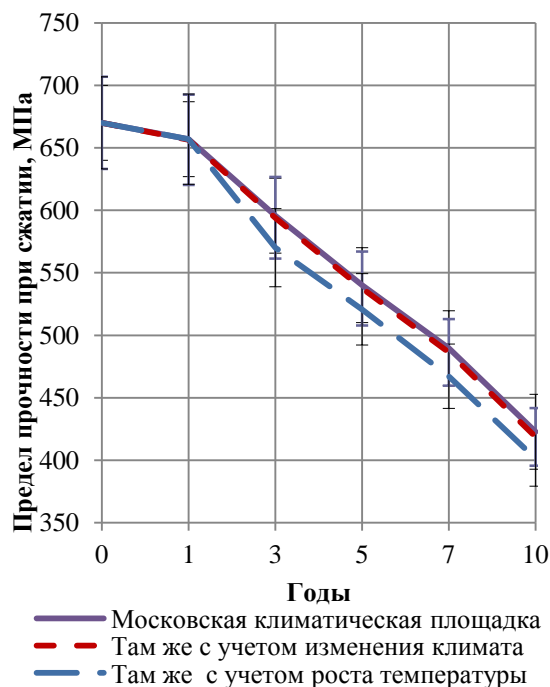


Рис. 4 – Изменение предела прочности при изгибе углепластика КМУ-4т-2м при старении в умеренно-холодном климате

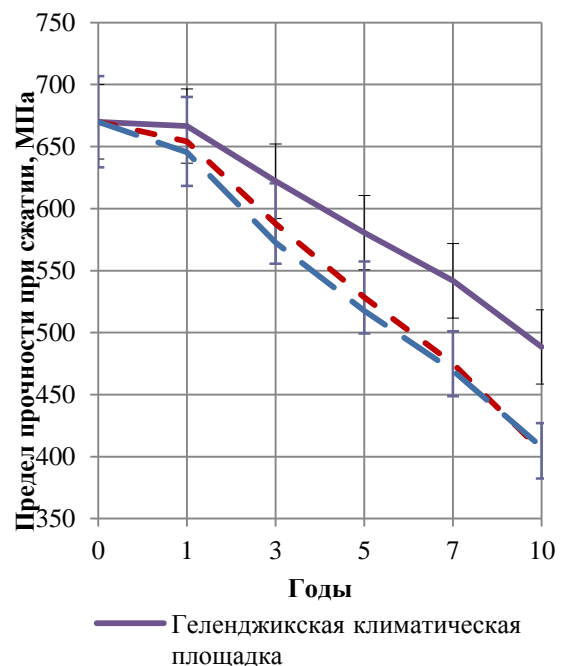


Рис. 5 – Изменение предела прочности при изгибе углепластика КМУ-4т-2м при старении в умеренно-теплом морском климате

Из рисунков 4 и 5 видно, что изменение климатических факторов (температуры и количества осадков) оказывает значительное воздействие на прочностные характеристики материала в процессе длительной эксплуатации. Без учета влияния климата и его изменения прочностные расчеты конструкций и сложных технических систем могут привести к непоправимым ошибкам.

Определение возможности эксплуатации изделий из полимерных материалов позволяет не только обеспечить безопасную эксплуатацию в заданный период времени, но и значительно снизить затраты на ремонт и восстановление после поломок и разрушений изделий и сложных технических систем (СТС) при воздействии климатических факторов. [18-20].

В условиях реальной эксплуатации СТС, изделий и, в том числе, воздушных судов, материалы, из которых изготовлены детали агрегаты и узлы изделий подвержены воздействию климатических факторов [21, 22]:

В случае эксплуатации изделий из неметаллических материалов, данное воздействие выражается в старении, деструкции и разрушении полимерных материалов. При этом наибольшее влияние климат оказывает на эластомерные соединения, имеющие наибольшую подвижность полимерных цепей в теле полимера, минимальное количество сшивающих отдельные полимерные молекулы друг с другом, что обеспечивает подвижность молекул в составе полимерного материала и эластичность. Такие эластомерные материалы, как резины и герметики в зависимости от химического состава значительно различаются по степени изменения свойств в климатических условиях. Эластомерные материалы по степени деструкции под воздействием климатических факторов можно разложить в ряд натуральные каучуки - искусственные каучуки - кремнийорганические эластомеры – фторорганические эластомеры. То есть наибольшую склонность к климатическому старению проявляют наиболее

реакционноспособные гидрофильные полимеры, наименьшую склонность – менее реакционно-способные [23].

Без изучения теоретических основ старения полимерных материалов и создания математических моделей изменения свойств при воздействии климатических и эксплуатационных факторов невозможно прогнозировать поведение материала в конструкции на длительный срок.

**Повышение стойкости материалов к внешним факторам достигается использованием следующих новых материалов и технологий:**

- Гибридные материалы для крыла на основе алюминий-литиевых сплавов;
- Моделирование гибридных материалов;
- Разработка «Интеллектуальных материалов» в области авиатехники;
- Мониторинг состояния материалов в конструкции, оценка остаточного ресурса (на примере арочного моста с использованием в качестве надземных частей опор арочных элементов из углепластика и профилированного настила из стеклопластика, оборудованного системой оптоволоконных датчиков нагрузки).
- Применение алюминиевых деформируемых сплавов в изделиях авиационной техники;
- Применение прецизионных методов (Оптической и рентгеновской микроскопии) для определения причин разрушения и предотвращения последующих разрушений деталей.
- Проведение натурных испытаний образцов материалов, соединений, конструктивно-подобных образцов и элементов конструкций, для полного и максимально приближенного к реальным условиям эксплуатации результата.
- Получение расчетных значений характеристик прочности материалов с учетом влияния коррозии, старения и биоповреждения;

## **Основные пути решения задач обеспечения безопасности эксплуатации авиационной техники**

1. Развитие фундаментальных исследований в области защиты от коррозии, старения и биоповреждения, проводимые ведущими научно-исследовательскими организациями совместно с институтами РАН для реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года»

2. Целенаправленная реализация результатов фундаментальных исследований, в частности:

– развитие систем мониторинга состояния отдельных узлов и агрегатов техники с целью оценки предельных ресурсов и построения прогнозных моделей надежного функционирования элементов и конструкций;

– решение задачи определения зависимости между кинетикой накопления повреждений и разрушением конструкционных материалов;

– создание бортовых систем мониторинга, в том числе, с применением в них волоконно-оптических датчиков;

– исследования, экспериментальное и теоретическое моделирование, изучение процессов формирования и изменения структуры, механизмов деформации, зарождения трещин и разрушения под воздействием различных факторов (температура, нагрузка, излучение и др.) на всех масштабных уровнях вплоть до атомного;

– развитие методов автоматизированного неразрушающего контроля и вероятностей оценки достоверности его результатов, в том числе методов применения электромагнитных и акустических полей, для исследования структуры и процессов, протекающих в материалах при их производстве и эксплуатации;

– проведение исследований по усилению систем антикоррозионных покрытий изделий и защиты элементов упаковки от биологических факторов

воздействия (плесень, грибки, термиты) с проведением климатических испытаний для условий тропического климата;

– оценка коррозионной агрессивности морской атмосферы с учетом сезонности и состава атмосферы, разработка математических моделей процессов коррозии, старения и биоповреждений, а также методов защиты материалов и элементов конструкций при их хранении и эксплуатации;

– разработка и создание микропроцессорного средства контроля (датчики коррозии), обеспечивающего определение параметров влажности и температуры, обработку полученной информации, ее индикацию и запоминание, а также соответствующего программного обеспечения;

– дальнейшее развитие методологии прогнозирования стойкости материалов, узлов и изделий к коррозии и старению, а также средств их противокоррозионной защиты на базе ускоренных, натурно-ускоренных и натуральных климатических испытаний. Исследования путей повышения сходимости прогноза и выдерживания гарантийных сроков службы сложных технических систем.

### Литература

1. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 8. С. 7–17.

2. 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.

3. Лаптев А.Б., Перов Н.С., Бухарев Г.М., Кривушина А.А. Основные организмы биодеструкторы конструкционных материалов в водных средах. В сборнике: Роль фундаментальных исследований при реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их

переработки на период до 2030 года». Сборник докладов III Всероссийской научно-технической конференции. ФГУП «ВИАМ». 2016. С. 19.

4. Ахияров Р.Ж., Бугай Д.Е., Лаптев А.Б. Проблемы подготовки оборотных и сточных вод предприятий нефтедобычи // Нефтепромысловое дело. 2008. № 9. С. 61–65.

5. Лаптев А.Б., Луценко А.Н., Курс М.Г., Бухарев Г.М. Опыт исследований биокоррозии металлов. Практика противокоррозионной защиты. 2016. № 2 (80). С. 36–57.

6. FWHA-RD-01-156, U.S. Department of Transportation, Federal Highway Administration (2002). NACE Corrosion 2010 Wrap-Up report, 19 p. <http://www.nace.org>. (Дата обращения 05.04.2016).

7. Лаптев А.Б., Навалихин Г.П. Повышение безопасности эксплуатации промысловых нефтепроводов // Нефтепромысловое дело. 2006. № 1. С. 48–52.

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

9. Ахияров Р.Ж., Матвеев Ю.Г., Лаптев А.Б., Бугай Д.Е. Ресурсосберегающие технологии предотвращения биозаражения пластовых вод предприятий нефтедобычи // Нефтегазовое дело. 2011. Т. 5. С. 232-242. <http://ogbus.ru/article/resursosberegayushhie-texnologii-predotvrashheniya-biozarazheniya-plastovykh-vod-predpriyatij-neftedobychi> (дата обращения: 05.04.2016).

10. Белан М., Торп А. Погода: какие перспективы? // Бюллетень ВМО. Журнал Всемирной метеорологической организации. 2015. Т. 64 (1). С. 11–13.

11. Отчет ООО «Газпром переработка» Анализ и прогноз затрат на диагностику и устранение дефектов трубопроводов, 2008, с. 13.

12. Weitsman Y. Moisture in composites: sorption and damage // Fatigue Composite Materials. Vol.4. 1990. P. 385–429.

13. Springer G.S., Shen C.H. Moisture absorption and desorption of composite materials. // Environmental Effects on Composites Materials. Technomic Pub. Co., 1981. Vol. 1. P. 15–33.

14. Didierjean S., Michel L., Barrau J.J., Paroissien E. Predicting the behaviour of graphite/epoxy laminates under hydrothermal loads // Proceedings of Euromech 453 Conference Internal Stresses in Polymer Composite Processing and Service Life (Saint-Etienne, December 1–3, 2003). <http://www.bris.ac.uk/composites/media/comptest2004/proceedings/abstracts.pdf> (дата обращения: 12.06.2018).

15. Применение конструкционных металлических материалов и определение их расчетных характеристик: рекомендательный циркуляр №РЦ-АП25-613: утв. Решением Президиума Авиарегистра МАК 22.11.2002; М.: Авиаиздат, 2008 г. 21 с.

16. Кравцов В.В., Блинов И.Г., Старочкин А.В., Лаптев А.Б., Черкасов Н.М., Гладких И.Ф., Зекунов А.М., Шеломенцев В.В. Коррозия и защита наружной поверхности стальных трубопроводов в природных средах. учебное пособие / Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Уфимский государственный нефтяной технический университет. Уфа, 2017.

17. Гриневич А.В., Ерасов В.С., Луценко А.Н., Лаптев А.Б., Кутырев А.Е., Скрипачёв С.Ю. Проблемные задачи определения расчётных прочностных характеристик авиационных конструкционных материалов. В сборнике: IX Всероссийская конференция по испытаниям и исследованиям свойств материалов "ТестМат" посвящена 110-летию со дня рождения профессора, д.т.н. Николая Митрофановича Склярова: материалы конференции. ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ. 2017. С. 16.

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

19. Лаптев А.Б., Барботько С.Л., Николаев Е.В., Скирта А.А. Статистическая обработка результатов климатических испытаний стеклопластиков // Пластические массы. 2016. № 3-4. С. 58–64.

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

21. Кротов А.С. Диагностика процессов сорбции и диффузии влаги в полимерных композиционных материалах // Дисс. к.ф-м.н, Барнаул, 2002, 117 с.

22. Arici A.A. Effect of Hygrothermal Ageing on Polyetherimide Composites // J. of Reinf. Plast.and Compos., 2007, v. 26, №18, p. 1937-1942.

23. Кулезнев В.Н., Ушакова О.Б. Структура и механические свойства полимеров. (Конспект курса лекций. Часть 3). М.: МИТХТ, 2006. С 2–31.



УДК 629.735.33.015.4

**Анализ влияния длительной эксплуатации самолета на свойства конструкционного материала при обеспечении безопасности эксплуатации самолетов с большими наработками**

Нестеренко Б.Г.<sup>1</sup>, д.т.н.

Nesterenko B.G.

[nesterenkobg@nrczh.ru](mailto:nesterenkobg@nrczh.ru)

<sup>1</sup>ФГБУ «Национальный Исследовательский Центр «Институт им. Н.Е. Жуковского», Москва

***Аннотация:***

*В статье изложены основные подходы к обеспечению безопасности эксплуатации конструкций стареющих самолетов с большими наработками, с учетом влияния коррозии и деградации свойств конструкционного материала. Приведены статистические данные о распределении видов дефектов в конструкциях самолетов; результаты статистической обработки длительности роста глубины коррозии в обшивке крыла и фюзеляжа широкофюзеляжного пассажирского самолета Ил-86. Рассмотрены оценки деградации на основе экспериментальных данных по длительности роста усталостных трещин в образцах обшивок крыла и фюзеляжа старых самолетов, а также на основе данных натурных испытаниях самолета и эксплуатации.*

***Ключевые слова:***

*стареющий парк самолетов, коррозия планера, деградация свойств материала, периодичность осмотра, длительность роста трещин, сопротивление усталости.*

## Введение

Значительная часть парка гражданской авиации России в настоящее время включает типы пассажирских самолетов, начало эксплуатации которых приходится на 60-ые годы прошлого столетия. За это время большинство из этих самолетов достигло заданных проектных ресурсов и сроков службы, и даже существенно их превзошло. Безопасная эксплуатация планера самолета в течение его установленного ресурса основана на выполнении нормативных требований к усталостной прочности и допустимости повреждений конструкции.

На текущий момент самолеты отечественного производства составляют порядка 24% от российского парка эксплуатируемых гражданских самолетов, из них чуть более четверти (порядка 6.5% от всего российского парка) являются относительно новыми, а остальные следует отнести к стареющим самолетам. В мировой практике стареющими самолетами считаются те, чей срок службы превысил проектный срок службы, который часто составляет 20 лет. Срок службы российских стареющих самолетов более, чем в полтора раза превышает проектные значения (Рисунок 1) [2, 3, 5, 12].

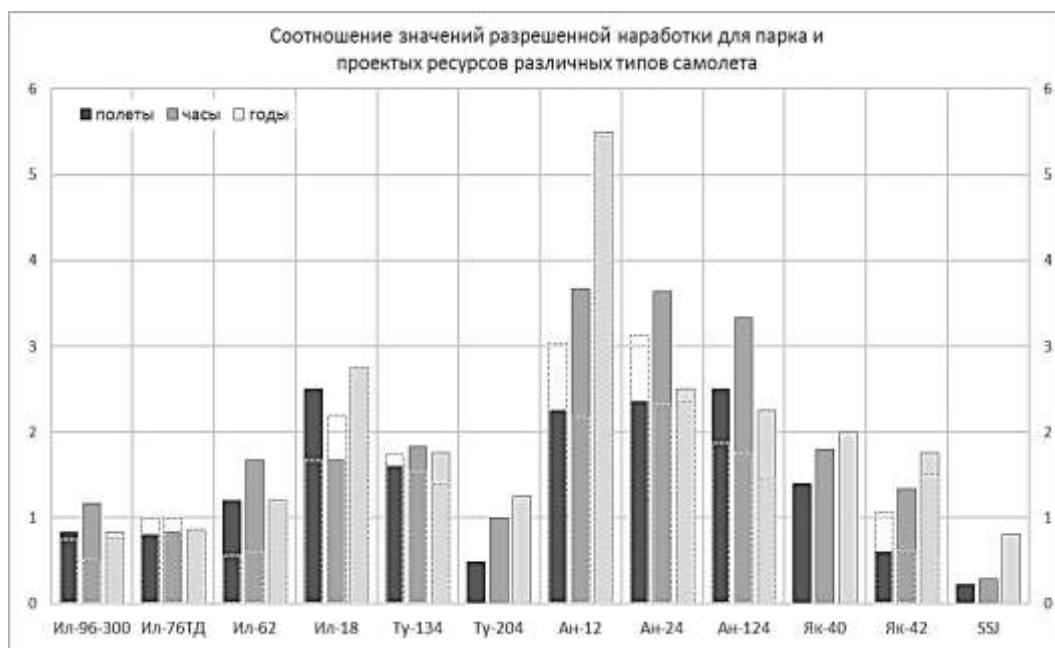


Рис. 1 – Сравнение наработки парка самолетов России с проектными значениями ресурса. Пунктиром указаны значения индивидуально разрешенной наработки

Одна из особенностей обеспечения безопасности эксплуатации «старых» самолетов состоит в том, что в соответствии с современными требованиями их конструкции эксплуатируются сверх проектных ресурсов. Старые типы самолетов проектировались по принципу «безопасного ресурса», т.е. на основе принципов усталостной прочности конструкций, при этом принципы эксплуатационной живучести не рассматривались. Поэтому при обеспечении безопасной эксплуатации этих самолетов авиационные специалисты основываются на «заложенных по факту» в той или иной степени характеристиках живучести конструкции конкретного типа самолета. При индивидуальном продлении ресурсов на большой срок эксплуатации необходимо учитывать возможные изменения свойств материалов конструкции. Эти изменения, как правило, связаны с коррозионными повреждениями на микроуровне и цикличностью нагружения силовой конструкции.

В 1976 году отечественные Нормы прочности (Единые нормы летной годности) были дополнены требованиями эксплуатационной живучести конструкций (требования допустимости повреждения и безопасности разрушения). В связи с этим для самолетов Ан-24, Ту-134А, Ту-154Б, Ил-62, Як-40 были проведены дополнительные натурные испытания на живучесть, при которых исследовались скорости развития усталостных трещин и остаточная прочность конструкции планера при наличии трещин и повреждений. Были проведены сравнительные испытания на живучесть конструкции самолетов этих типов: без налета и с достаточно большой наработкой или сроком службы в эксплуатации. При этом на усталость и живучесть было испытано значительное количество (3–5 экземпляров) конструкций крыла и фюзеляжей каждого типа самолетов. На основе результатов этих экспериментальных исследований были разработаны регламенты контроля конструкции, в которых установлена периодичность осмотров планера, конструктивных элементов и применимые методы контроля.

Разработанные регламенты контроля затем уточнялись с помощью стандартизированных статистических методов на основе результатов осмотров конструкций в эксплуатации на наличие дефектов. В ряде случаев статистический анализ обнаруженных усталостных трещин и коррозионных дефектов в конструкции самолетов эксплуатируемого парка позволяет уточнять начало регламентных осмотров и их периодичность.

Основными проблемами конструкций стареющих самолетов являются:

- коррозия;
- многоочаговые усталостные повреждения;
- деградация свойств прочности материалов.

Таким образом, две из указанных основных проблем непосредственно связаны с коррозионной стойкостью конструкционного материала и способам защиты от коррозии и учету деградации свойств, что следует рассматривать как старение материала при длительном воздействии переменных нагрузок на конструкцию.

### **Коррозия**

Коррозионные повреждения конструкции длительно эксплуатируемых самолетов являются наиболее частым типом повреждений. Как правило, в анализе конструкционной целостности самолета и его пригодности для эксплуатации рассматривается несколько основных типов коррозии: по механизму процесса образования – химическая (environmental), гальваническая и коррозия под напряжением; по распространению – локальная, (как правило, точечная, pitting), подповерхностная и межкристаллитная (intergranular). Межкристаллитная коррозия, проявляющаяся на уровне зерна сплава, считается основной причиной деградации свойств конструкционных металлических материалов, которую можно выявить только при длительных сроках эксплуатации самолетов.

Следует отметить, что мероприятия по устранению коррозионных повреждений являются одними из основных видов экономических затрат для

поддержания летной годности конструкций стареющих самолетов. Это подтверждается статистическими данными о распределении видов дефектов в конструкции планера самолета, например, Ил-86 (Рисунок 2).

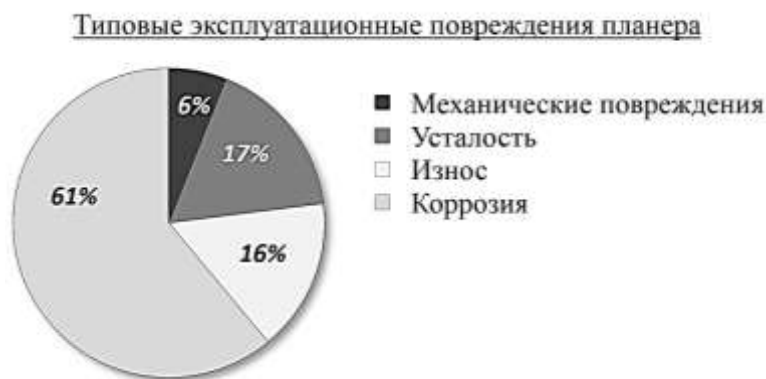


Рис. 2 – Эксплуатационные повреждения планера самолета типа Ил-86

В работах ФГУП «ГосНИИ ГА» установлено, что на фюзеляже доля коррозионных повреждений в зависимости от типа воздушного судна составляет 35–92%. Наибольшее число коррозионных поражений зафиксировано в подпольном пространстве фюзеляжа. Доля коррозионных повреждений элементов конструкции крыла составляет 1÷51% от общего количество дефектов. Во ФГУП «ЦАГИ» была проведена статистическая обработка и анализ коррозионных повреждений обшивки крыла (Рис. 3) и обшивки фюзеляжа (Рис. 4) широкофюзеляжного пассажирского самолета Ил-86. С учетом этих данных уточнялись регламенты контроля планера самолета Ил-86 по обнаружению коррозионных повреждений.

Со стороны российского регулятора (авиационных властей) каких-либо конкретных нормативных требований или методик по контролю и предотвращению коррозии в конструкции гражданских самолетов не существует. Разработка программ контроля и предупреждения коррозии, в том числе определение частоты и методов осмотров конструкции, установление сроков службы основных силовых элементов планера

отечественных самолетов транспортной категории по условиям коррозионной прочности осуществляется отечественными разработчиками самолетов самостоятельно. Каждое конструкторское бюро разрабатывает свои методические рекомендации по обнаружению и устранению коррозионных повреждений в элементах конструкций самолетов [4, 6, 7, 8], основываясь на собственной и зарубежной практике.

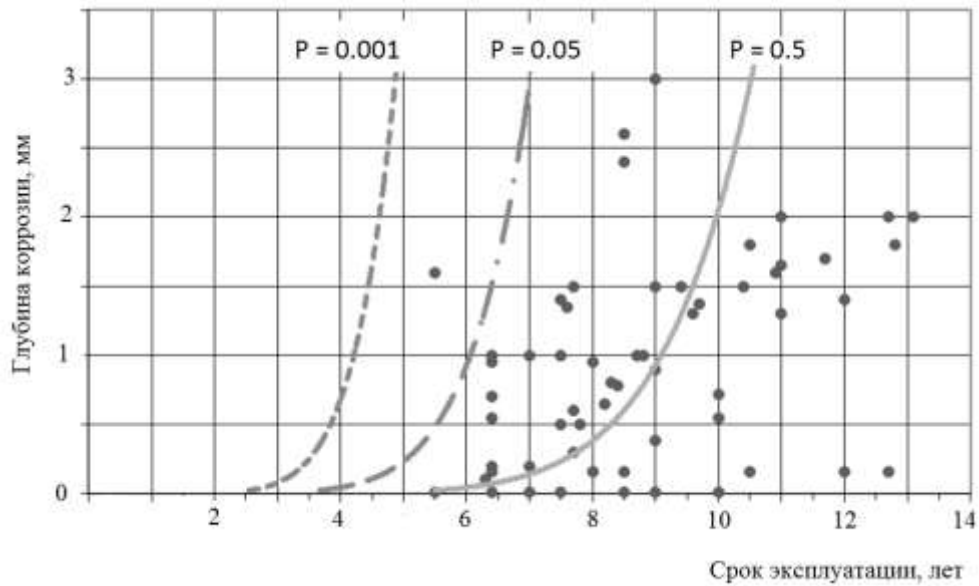


Рис. 3 – Рост расслаивающей коррозии в панелях нижней поверхности крыла самолета Ил-86 из алюминиевого сплава в условиях эксплуатации

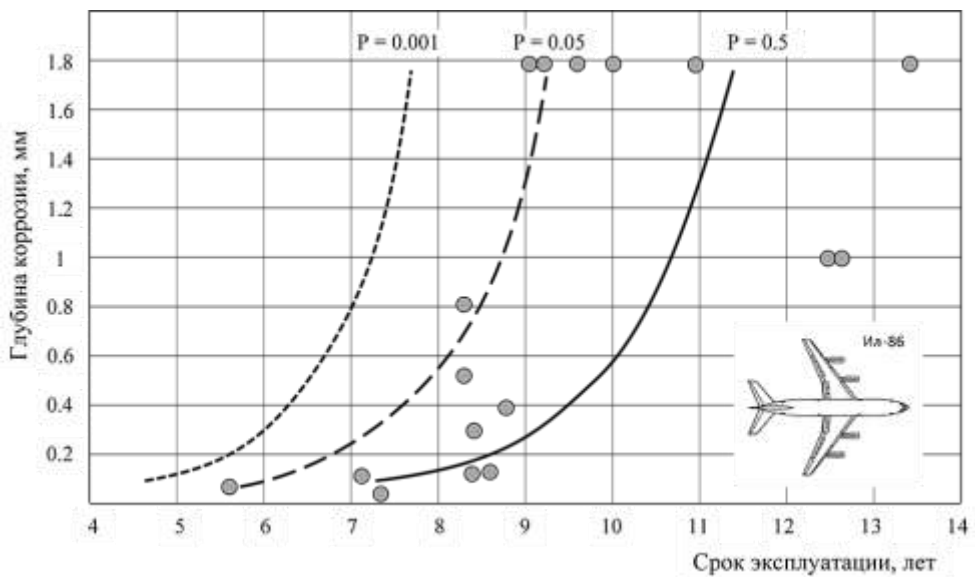


Рис. 4 – Рост глубины коррозии в обшивке фюзеляжа самолета Ил-86 в условиях эксплуатации

В настоящее время практически все зарубежные разработчики транспортных самолетов в качестве методики формирования «Программы контроля и предупреждения коррозии» используют методику, основные положения которой изложены в документе «Operator/Manufacturer Scheduled Maintenance Development», сформулированной Группой по руководству обслуживанием (Maintenance Steering Group-3) ассоциации «Airlines For America», A4A (ранее «Ассоциацией воздушного транспорта», АТА).

При формировании программы по обслуживанию и контролю коррозионных повреждений разработчик самолета также опирается на опыт эксплуатации самолетов схожего типа. Например, средние значения времени до возникновения и длительности роста возможных коррозионных повреждений устанавливаются на основе обобщения и анализа данных из эксплуатации.

При установлении периодичности контроля применяются рейтинговые коэффициенты, учитывающие условия окружающей среды, виды возможной коррозии, склонность применяемых конструкционных материалов к коррозии, применяемые антикоррозионные покрытия.

При установлении допустимых наработок самолета, в отечественной практике тщательные осмотры по обнаружению коррозии рекомендуется проводить не реже, чем:

- 2 года для внешних поверхностей конструкций;
- 4 года для внутренних элементов конструкций в местах возможного накопления влаги;
- 8 лет для обязательных осмотров внутренних элементов.

Допустимые глубины зачистки коррозии (без выполнения ремонтов) устанавливаются величиной 0.1 мм для обшивочных материалов и 0.5–2.0 мм для различных других силовых элементов.



Остаточная прочность конструкций с коррозионными повреждениями в ряде случаев может быть определена расчетом, в котором коррозионные повреждения заменяются эквивалентной усталостной трещиной.

### **Деградация свойств материалов**

При обеспечении безопасности эксплуатации стареющих самолетов стоит учитывать возможное изменение характеристик усталости и трещиностойкости конструкций в процессе длительной эксплуатации [5, 6, 9]. В литературе имеется ряд публикаций по экспериментальному исследованию деградации (ухудшения) характеристик материалов авиационных конструкций из алюминиевых сплавов, в которых содержатся противоречивые выводы. Одни авторы делают заключение, что есть деградация свойств алюминиевых материалов, другие отрицают ее.

Противоречивый характер таких выводов обусловлен сложностью проведения корректного эксперимента по определению деградации. Такие противоречивые выводы следуют из сравнения проведенных за рубежом экспериментальных исследований прочности, усталости, скорости роста трещин материалов 2024-T3, 7075-T6, 7178-T6 самолетов фирмы Boeing KC-135, Boeing 707-320C; прессованного материала 7178-T6 центроплана крыла транспортного самолета Lockheed C-130B; листов фюзеляжа пассажирского самолета A300B из сплава 2024-T3. Отмеченные зарубежные эксперименты проводились на узких образцах.

Проведенные в ЦАГИ исследования показали, что для определения изменения характеристик усталости целесообразно испытывать полномасштабные новые конструкции и конструкции после длительной эксплуатации. Исследования характеристик трещиностойкости целесообразно проводить на широких образцах, вырезанных из новых листов со склада и из обшивки конструкций самолетов, находившихся в эксплуатации. На рис. 5 представлено уменьшение сопротивления усталости конструкций планера различных типов стареющих самолетов России. Было



проведено сравнение усталостной долговечности самолетов после наработки в эксплуатации с долговечностью некоторых основных силовых элементов планера, полученной при испытаниях новых самолетов. Испытания на усталость проводились по одной и той же программе нагружения. Долговечность элементов конструкции длительно эксплуатируемых самолетов равна сумме наработки в эксплуатации и полетных циклов при усталостных испытаниях самолета в лаборатории.

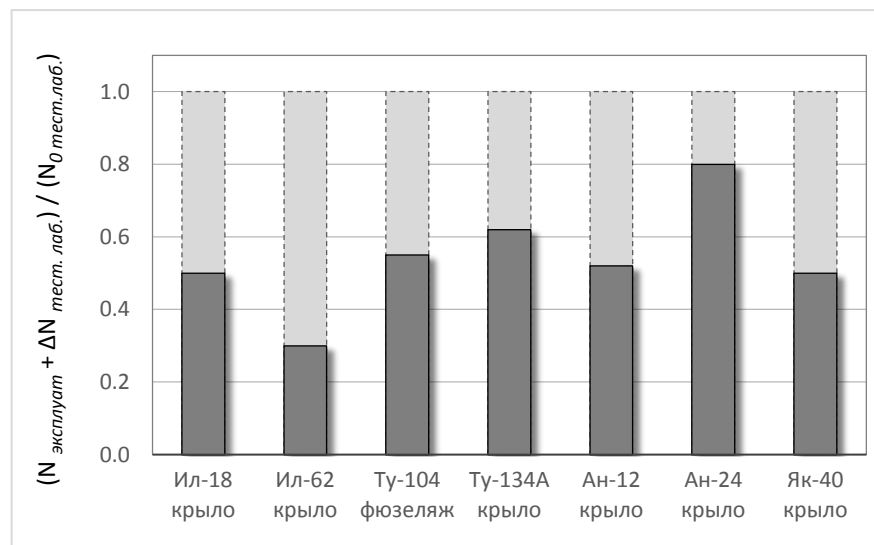


Рис. 5 – Относительное уменьшение сопротивления усталости длительно эксплуатируемых самолетов России по результатам испытаний самолетов с наработками в эксплуатации

Как следует из рисунка 5, сопротивление усталости конструкций может уменьшиться до 50%. Следует отметить, что такое уменьшение долговечности может быть вызвано влиянием трех факторов:

- деградации материала в зоне концентрации напряжений;
- коррозионного повреждения материала;
- различием программ нагружения конструкций при испытаниях самолетов на усталость и в эксплуатации.

Проведенные испытания на прочность стандартных образцов, вырезанных из обшивки крыла и фюзеляжа, показали, что значения предела прочности  $\sigma_B$  и предела текучести  $\sigma_{0,2}$  увеличиваются примерно на 10% в

конструкциях длительно эксплуатируемых самолетов по сравнению с новыми конструкциями.

Подтвердить факт проявления деградации свойств трещиностойкости конструкционного материала можно путем термообработки материала – отжига при температуре 400°C. При наличии деградации эксплуатировавшегося материала термообработка (отжиг) вызовет уменьшение скорости роста усталостных трещин, т.е. «улучшение» характеристик трещиностойкости.

На рисунках 6–10 представлено ухудшение характеристик вязкости разрушения и скорости роста трещин материалов длительно эксплуатируемых самолетов. Исследования характеристик трещиностойкости проведены в ЦАГИ на образцах шириной  $W = 500 \div 1200$  мм. Вследствие деградации проявляется уменьшение статической трещиностойкости примерно на 30% и увеличение скорости роста трещин до трех раз. Следует отметить, что представленные на рисунках 6–9 алюминиевые сплавы Д16АТ и В96Т1 примененные в стареющих самолетах, имеют повышенное процентное содержание примесей железа и кремния до 0,5%. В современных усовершенствованных алюминиевых сплавах 1163Т и В95очТ2 [11] процентное содержание этих примесей менее 0,15%. Поэтому деградация может проявляться по-разному в старых материалах с повышенным процентным содержанием кремния и железа и в новых усовершенствованных материалах.

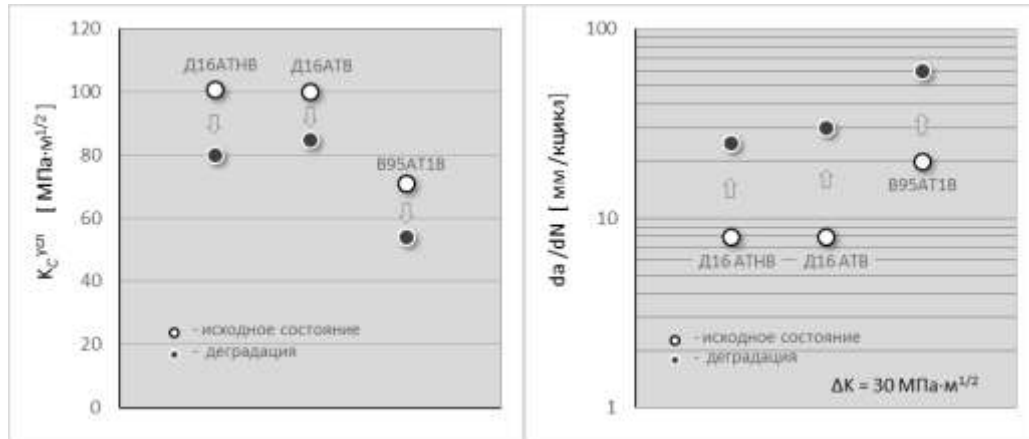


Рис. 6 – Дegradация трещиностойкости алюминиевых сплавов с повышенным содержанием кремния и железа

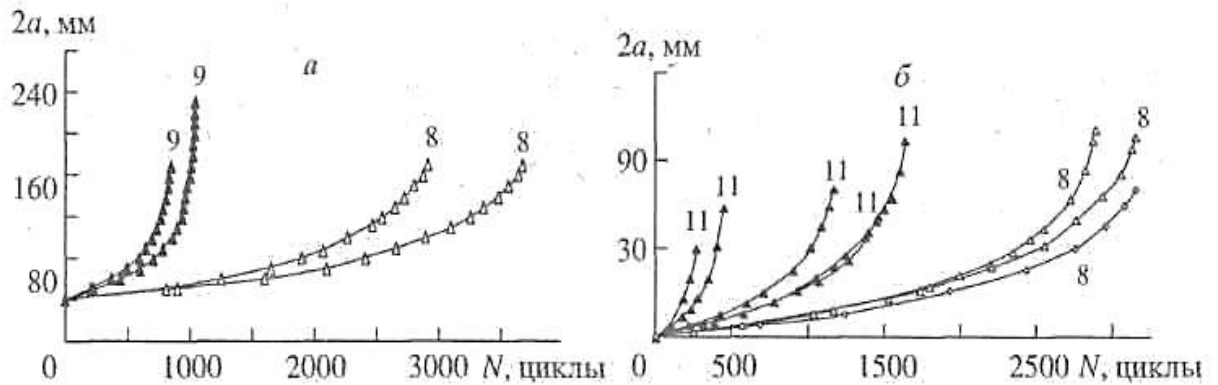


Рис. 7 – Сравнение длительности роста трещин в образцах обшивки крыла Ил-18 из сплава Д16АТВ в состоянии поставки (8) и после длительной эксплуатации (9, 11)

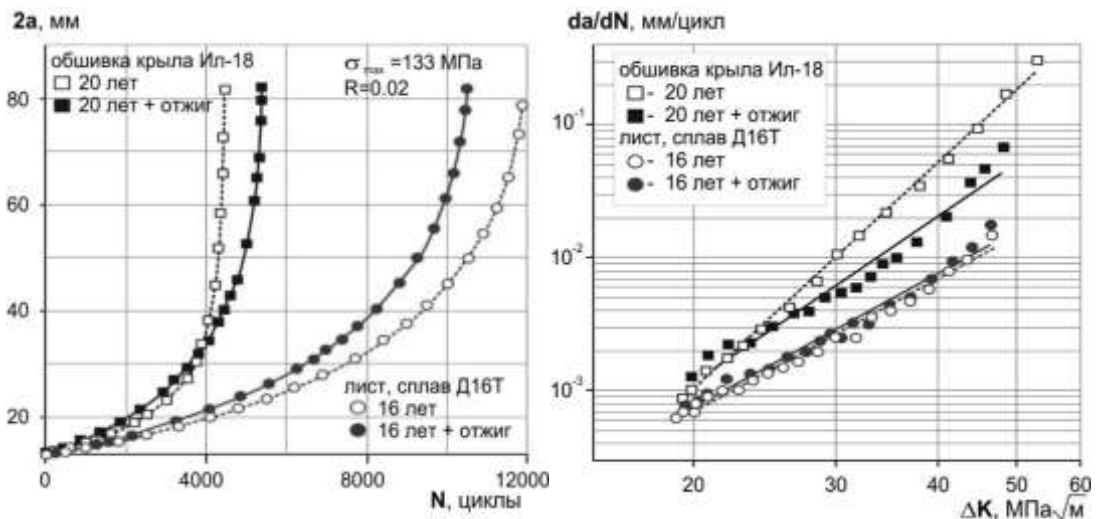


Рис. 8 – Сравнение трещиностойкости сплава Д16АТВ нового и после длительной эксплуатации (обшивка крыла самолета Ил-18); влияние отжига на трещиностойкость материала

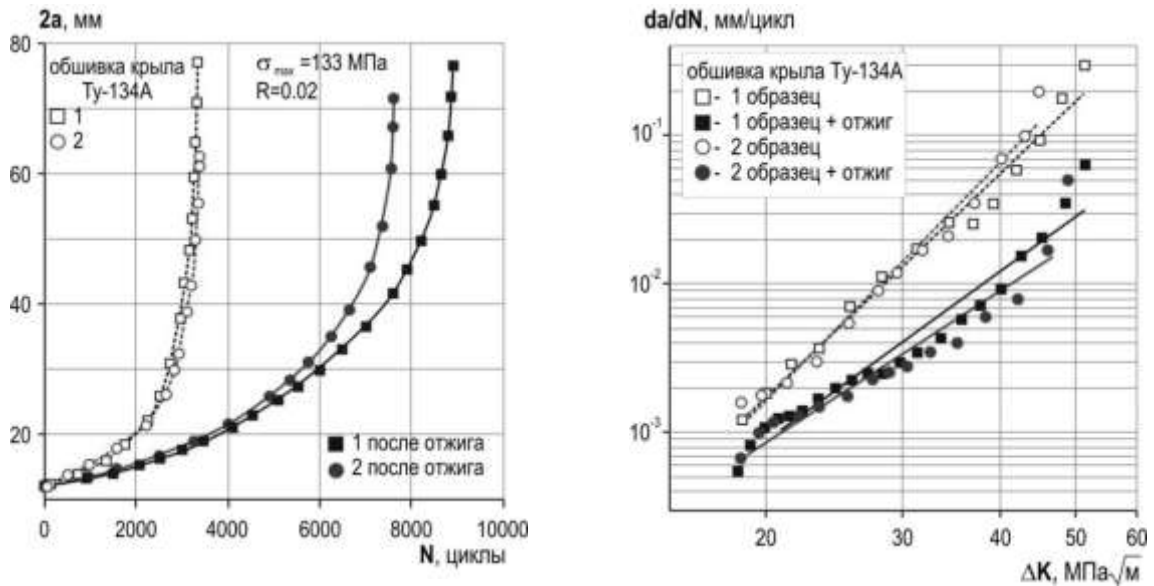


Рис. 9 – Влияние отжига на трещиностойкость материала обшивки крыла самолета Ту-154А (сплав Д16АТ) на основе сравнение экспериментальных данных трещиностойкости

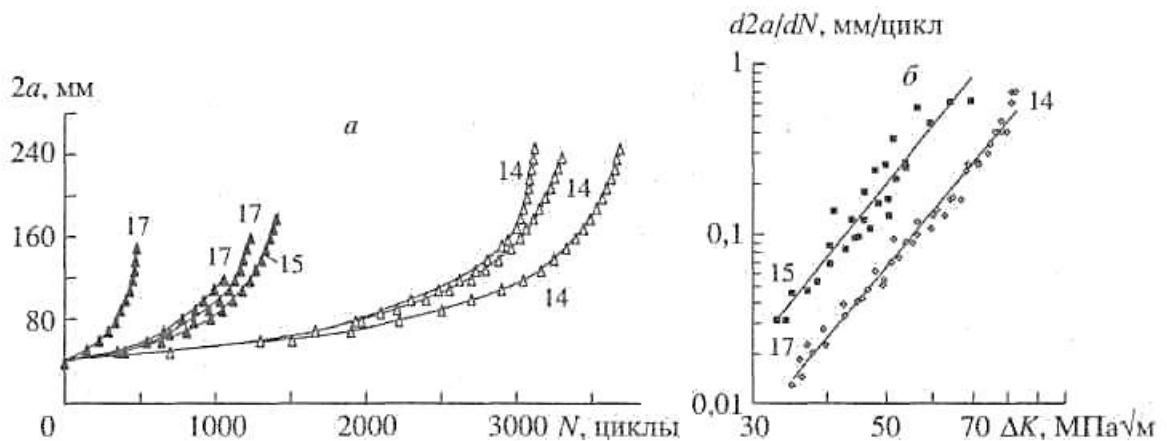


Рис. 10 – Сравнение трещиностойкости в образцах обшивки крыла Ан-12 из сплава Д16АТНВ в состоянии поставки (14) и после длительной эксплуатации (15, 17)

Материал для исследования был взят с самолетов Ил-18, один из которых находился в эксплуатации порядка 16 лет и налетал примерно 14000 полетов, а второй был в эксплуатации около 40 лет и налетал примерно 5325 полетов. Образцы материала обшивки крыла для этого самолета находились в лаборатории ЦАГИ дополнительно порядка 20 лет. Образцы из сплава Д16АТВ толщиной 4 мм изготовлены также в конце 70 годов и находились в ЦАГИ на хранении в лаборатории.

Аналогичные эксперименты проведены на образцах толщиной 3.4 мм из материала крыла самолета Ту-134А после длительной эксплуатации, сплав Д16АТ и обшивки крыла самолета Ан-12 из сплава Д16АТНВ в состоянии поставки и после длительной эксплуатации.

Изложенные результаты исследований деградаций свойств усталости и трещиностойкости учитываются при корректировке регламентов технического обслуживания стареющих самолетов.

### **Заключение**

Основными причинами повреждения конструкции стареющих гражданских самолетов являются коррозия и обширные усталостные повреждения, которые рассматриваются как наиболее опасный вид повреждения. Разработанные в ФГУП «ЦАГИ» совместно с ФГУП «ГосНИИ ГА», ФГУП «ВИАМ» и разработчиками авиационной техники методы обеспечения безопасной эксплуатации стареющих самолетов на текущий момент соответствуют общепринятой мировой практике.

На основе результатов множественных экспериментальных исследований деградации характеристик прочности, усталости и трещиностойкости конструкций длительно эксплуатируемых самолетов отмечается ухудшение свойств конструкции, при этом сопротивление усталости натуральных конструкций некоторых самолетов уменьшается до 50%.

В рассмотренных алюминиевых сплавах, содержащих повышенное процентное содержание примесей кремния и железа, проявляется уменьшение статической трещиностойкости до 30%, а также увеличение скорости роста трещин до трех раз. Приведенные в статье результаты исследований рекомендуется использовать при уточнении регламентов технического обслуживания длительно эксплуатируемых самолетов России.

## Литература

- [1] Рекомендательный циркуляр «Оценка допустимости повреждений и усталостной прочности конструкции РЦ-АП 25.571-1А», ЦАГИ, г. Жуковский, 2015.
- [2] А.Ф. Селихов, В.Г. Лейбов, Г.И. Нестеренко, В.Л. Райхер «Методология и опыт обеспечения безопасности конструкции стареющих самолетов», // Труды ЦАГИ, Выпуск 2631, 1998, С. 21–29.
- [3] В.С. Дубинский, Г.И. Нестеренко, В.Л. Райхер, Ю.А. Стучалкин «Поддержание летной годности конструкций аттестованных самолетов по условиям ресурса»//Труды ЦАГИ, Выпуск 2631, 1998, с. 73.
- [4] Г.И. Нестеренко, В.С. Дубинский, В.Я. Сеник «Требования по обеспечению безопасности эксплуатации конструкций транспортных самолетов», // Проблемы машиностроения и надежности машин, №1, 2012, С. 102–111.
- [5] Б.Г. Нестеренко, Г.И. Нестеренко «Обеспечение ресурса стареющих транспортных самолетов», // Авиасоюз, №1, 2014, С. 40–43.
- [6] Б.Г. Нестеренко, Г.И. Нестеренко «Ресурс конструкций пассажирских и транспортных самолетов» //Международная энциклопедия CALS-технологий, Авиационно-космическое машиностроение. ОАО «Научно-исследовательский центр автоматизированных систем конструирования, 2015, С. 129–146.
- [7] В.Ю. Васильев, В.С. Шапкин, Е.С. Метелкин, А.В. Дуб «Коррозия и старение воздушных судов при длительной эксплуатации», // Москва, 2007, 222 с.
- [8] В.Е. Стрижиус «Нормативные требования, теория и практика разработки программ контроля и предупреждения коррозии конструкции транспортных самолетов», // Научный вестник МГТУ ГА, №119, 2007, С. 134–140.
- [9] В.Н. Басов, Г.И. Нестеренко, Б.Г. Нестеренко, В.Г. Петрусенко «Влияние длительной эксплуатации самолетов на прочностные характеристики

материалов», // Научный вестник МГТУ ГА, № 141, 2009, С. 138–148.

[10] Бутушин С.В., Никонов В.В., Фейгенбаум Ю.М., Шапкин В.С. Обеспечение летной годности воздушных судов гражданской авиации по условиям прочности. //Москва, 2013 г., 768 с.

[11] Басов В.Н., Нестеренко Б.Г., Нестеренко Г.И., Петрусенко В.Г. Обобщение экспериментальных исследований характеристик прочности, скорости роста трещин и вязкости разрушения в материалах конструкции длительно эксплуатируемых отечественных и зарубежных самолетов. //Отчет ЦАГИ № 5642, 2006, 24 с.

УДК 543

## **Экспресс-оценка коррозионной агрессивности воздушных сред**

Платонов И.А.<sup>1</sup>, д.т.н.; Новикова Е.А.<sup>1</sup>, к.х.н.; Тупикова Е.Н.<sup>1</sup>, к.х.н.

<sup>1</sup>*Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева, г. Самара*

### ***Аннотация:***

*В работе представлены результаты исследований, проведенных с целью разработки методики определения коррозионно-агрессивных ионов в воздушных средах методов капиллярного электрофореза.*

### ***Ключевые слова:***

*коррозия, коррозионная агрессивность атмосферы, коррозионно-агрессивные ионы, капиллярный электрофорез.*

### **Введение**

Создание новых материалов всегда сопровождается исследованием их свойств и поведения в условиях, соответствующих их дальнейшей эксплуатации. Скачок в развитие нанотехнологий и увеличивающиеся с каждым годом масштабы создания и использования наноматериалов вызывают острую необходимость в совершенствовании методов испытаний.

Среди металлических материалов одним из ключевых испытаний являются испытания на коррозию, которая наносит значительный ущерб мировой экономике. По известным данным ежегодные мировые потери от коррозии оцениваются величиной USD 1,8 триллиона. Косвенные потери от коррозии оцениваются сложно, но они, как минимум, в два раза больше. Сложно переоценить необходимость проведения исследования



коррозионных процессов, одной из задач которых является установление закономерностей влияния состава коррозионно-агрессивной среды на процессы коррозии исследуемого образца и моделирования кинетики коррозионных процессов. Геленджикский центр климатических испытаний имени Г. В. Акимова (ГЦКИ ВИАМ), размещенный на берегу Геленджикской бухты, относится к климатическим испытательным станциям берегового типа с повышенной коррозионной агрессивностью атмосферы и занимается проведением натурных испытаний в атмосфере приморских районов. Однако, существующие методики оценки коррозионной агрессивности приморской атмосферы не отличаются удобством исполнения и требуемой в современных условиях точностью и экспрессностью.

Характер коррозии и скорости коррозии являются следствием образующейся коррозионной системы, которая включает в себя металлические материалы, атмосферную среду, технические параметры и условия эксплуатации. Коррозионная способность и ее категория является технической характеристикой, которая служит основой для выбора материалов и защитных мер в реальной атмосферной среде (атмосферных условиях) при условии соблюдения требований, разработанных для конкретного применения, особенно в тех случаях, когда это касается срока службы. Данные о коррозионной активности атмосферы имеют важное значение для разработки и уточнения способов оптимальной защиты от коррозии для выпускаемой продукции.

Коррозионная агрессивность среды, т.е. о способность среды вызывать коррозию в данной коррозионной системе (металле, сплаве и т.п.), определяется физико-химическими свойствами компонентов системы, их составом и количественным соотношением, а также наличием растворенных газов (сероводорода, углекислого газа, диоксида серы, кислорода). Согласно ГОСТ 9.039-74. «Единая система защиты от коррозии и старения. Коррозионная агрессивность атмосферы» коррозионную агрессивность

атмосферы характеризуют увлажнение поверхности материалов и загрязнение воздуха коррозионно-активными агентами [1]. В настоящее время разрабатывается новый ГОСТ «Коррозия металлов и сплавов. Коррозионная активность атмосферы. Классификация, определение и оценка» на основании Международного стандарта ISO 9223:2012 Corrosion of metals and alloys. Corrosivity of atmospheres. Classification, determination and estimation [2].

Коррозионную агрессивность атмосферы можно оценить двумя путями:

- определить влажность, качественный и количественных состав среды аналитическими методами, т.е. наличие и количество коррозионно-агрессивных соединений;
- оценить характеристики коррозии металла или сплава, в частности скорость коррозии, в исследуемой среде.

Целью данной работы является разработка методики определения коррозионно-агрессивных ионов в атмосфере методом капиллярного электрофореза для совершенствования процедуры коррозионных испытаний и исследований коррозионных процессов материалов.

### **Экспериментальная часть**

Для проведения пробоотбора и пробоподготовки в данной работе использовался аспирационный метод, или абсорбционное концентрирование, основанное на пропускании определенного объема воздуха через соответствующие жидкие поглотительные среды. В данной работе в качестве жидкой поглотительной среды использовалась деионизированная вода.

Для реализации аспирационного метода отбора пробы использовались поглотители Рыхтера. Пропускание анализируемой газовой среды проводили с использованием 4-х канального электроасpirатора. Количественный анализ проводили с использованием системы капиллярного электрофореза «Капель 105М» [3] при следующих условиях [4]:

Температура, °С	20°С
Длина волны, нм	374
Ввод пробы	30 мбар, 10с
Напряжение, кВ	минус 17
Время анализа, мин	3,5 – 5

Фоновый электролит раствор, содержащий 10 ммоль/дм<sup>3</sup> оксида хрома (VI), 30 ммоль/дм<sup>3</sup> раствора диэтанолamina и 2,0 ммоль/дм<sup>3</sup> гидроксида цетилтриметиламмония.

Для имитации атмосферы приморских районов использовалась система, представленная на рисунке 1.

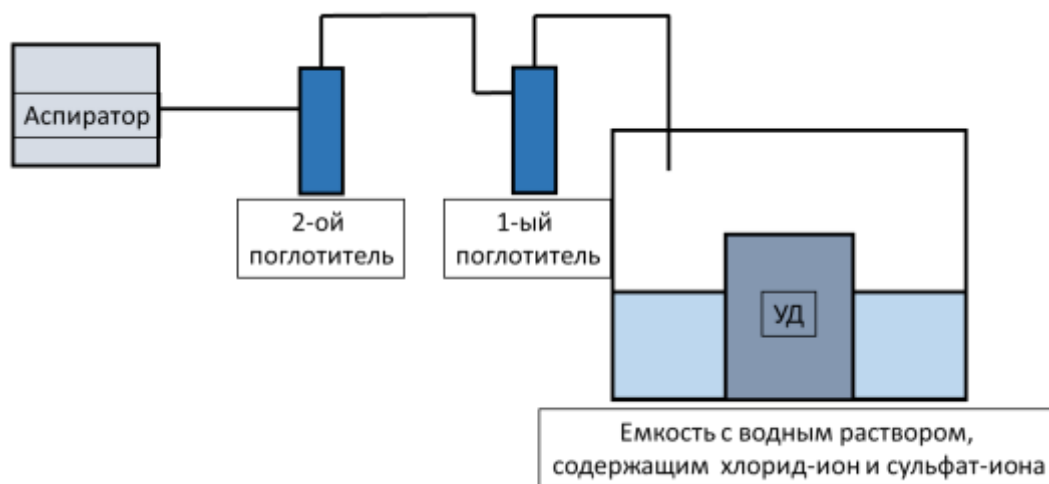


Рис. 1 – Система для имитации приморской атмосферы

Система состоит из следующих элементов:

1 – емкость, в которую помещен раствор хлорида и сульфата натрия, имитирующий морскую воду, и ультразвуковой диспергатор, предназначенный для создания тумана.

2 – поглотители Рыхтера, заполненные деионизированной водой.

3 – электроаспиратор.

Количественный анализ полученных водных растворов проводили методом абсолютной градуировки. Концентрацию компонента в газовой фазе  $C_{ГФ}$ , мг/м<sup>3</sup> рассчитывали по уравнению:

$$C_{ГФ} = C_{ВФ} / K_{конц} \quad (1)$$

где  $C_{ВФ}$  – концентрация компонента в водной фазе, рассчитываемая по уравнению (1), мг/дм<sup>3</sup>.

Коэффициент концентрирования при условии полного извлечения рассчитывается по формуле:

$$K_{конц} = \frac{V_{ГФ} \cdot 1000}{V_{ВФ}} \quad (2)$$

где  $V_{ВФ}$  – объем водной фазы в поглотителе, см<sup>3</sup>;

$V_{ГФ}$  – объем газовой фазы, рассчитываемый по уравнению (7), дм<sup>3</sup>:

$$V_{ГФ} = v \cdot \tau, \quad (3)$$

где  $v$  – скорость пропускания газовой фазы через поглотитель, дм<sup>3</sup>/мин;

$\tau$  – время пропускания газовой фазы через поглотитель, мин.

Оценку аналитических характеристик проводили путем расчета диапазона определяемых концентраций – нижней границы определяемых концентраций  $C_{ГФ}^{min}$ , мг/м<sup>3</sup> и верхней границы определяемых концентраций  $C_{ГФ}^{max}$ , мг/м<sup>3</sup>:

$$C_{ГФ}^{min} = C_{ВФ}^{min} / K_{конц} \quad (4)$$

$$C_{ГФ}^{max} = C_{ВФ}^{max} / K_{конц} \quad (5)$$

где  $C_{ВФ}^{min}$  и  $C_{ВФ}^{max}$  – нижняя и верхняя границы определяемых концентраций аналитов в воде согласно методике [4], дм<sup>3</sup>/мин;

Оценку метрологических характеристик проводили путем расчета относительного среднего квадратического отклонения рассчитывается по уравнению:

$$S_R = \frac{1}{\bar{x}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n \cdot (n - 1)}}, \quad (6)$$

где  $x_i$  – единичное измерение;

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} - \text{среднее значение измеряемой величины};$$

$n$  – число измерений.

### Обсуждение результатов

Целью оптимизации условий пробоотбора и пробоподготовки является определение скорости и времени пропускания воздуха. Это обусловлено тем, что с одной стороны, чем больше пропускаемый объем воздуха, тем больше коэффициент концентрирования и тем больше чувствительность определения. С другой стороны, нежелательными явлениями при увеличении объема пропускаемого воздуха являются увеличение времени пробоотбора и возникновение проскока.

Результаты анализа водных растворов, полученных при пропускании газовой смеси, содержащей хлорид- и сульфат-ионы, представлены в таблицах 1–3.

Таблица 1

Результаты влияния времени пропускания газовой фазы на эффективность улавливания ионов ( $v = 1 \text{ дм}^3/\text{мин}$ ,  $V_{\text{ВФ}} = 10 \text{ см}^3$ )

Время пропускания $t$ , мин	Объем газовой фазы $V_{\text{ГФ}}$ , $\text{дм}^3$	Коэффициент концентрирования $K_{\text{конц}}$	Концентрация хлорида-иона в водной фазе $C_{\text{ВФ}}$ , $\text{мг}/\text{дм}^3$		Концентрация сульфат-иона в водной фазе $C_{\text{ВФ}}$ , $\text{мг}/\text{дм}^3$	
			1-ый поглотитель	2-ой поглотитель	1-ый поглотитель	2-ой поглотитель
5	5	500	0,75	0,65	0,83	0,56
10	10	1000	0,52	0,68	0,44	0,49
20	20	2000	1,5	0,98	1,7	1,3
30	30	3000	2,8	1,5	2,7	1,7

Таблица 2

Результаты влияния скорости пропускания газовой фазы на эффективность улавливания ионов ( $\tau = 10$  мин,  $V_{ВФ} = 10$  см<sup>3</sup>)

Скорость пропускания $\nu$ , дм <sup>3</sup> /мин	Объем газовой фазы $V_{ГФ}$ , дм <sup>3</sup>	Коэффициент концентрирования $K_{конц}$	Концентрация хлорид-иона в водной фазе $C_{ВФ}$ , мг/дм <sup>3</sup>		Концентрация сульфат-иона в водной фазе $C_{ВФ}$ , мг/дм <sup>3</sup>	
			1-ый поглотитель	2-ой поглотитель	1-ый поглотитель	2-ой поглотитель
0,2	2	200	0,47	0,58	0,69	0,68
0,5	5	500	1,0	1,5	0,93	0,96
1	10	1000	0,52	0,68	0,44	0,49
5	50	5000	5,9	2,7	1,6	0,98

Таблица 3

Результаты влияния объема водной фазы на эффективность улавливания ионов ( $\tau = 10$  мин,  $\nu = 1$  дм<sup>3</sup>/мин)

Объем водной фазы $V_{ВФ}$ , см <sup>3</sup>	Объем газовой фазы $V_{ГФ}$ , дм <sup>3</sup>	Коэффициент концентрирования $K_{конц}$	Концентрация хлорид-иона в водной фазе $C_{ВФ}$ , мг/дм <sup>3</sup>		Концентрация сульфат-иона в водной фазе $C_{ВФ}$ , мг/дм <sup>3</sup>	
			1-ый поглотитель	2-ой поглотитель	1-ый поглотитель	2-ой поглотитель
5	2	400	0,93	1,0	0,28	0,29
10	2	200	0,76	0,79	0,21	0,22
5	5	1000	1,2	1,2	0,31	0,41
10	5	500	0,95	1,4	0,27	0,40
5	50	10000	9,1	2,4	1,2	0,50
10	50	5000	6,2	5,9	0,85	0,82

Из представленных выше данных видно, что при данных условиях во всех рассмотренных случаях наблюдается проскок около 50%. Это может объясняться как неполным улавливанием ионов при данных условиях, так и возможным перераспределением ионов в системе поглотителей. Причем при заполнении поглотителей водой объемом 10 см<sup>3</sup> при больших скоростях аспирирования визуально наблюдается переход мелких капель воды из одного поглотителя в другой.

Диапазон определяемых концентраций оценивался исходя из заданного диапазона по ПНД Ф 14.1:2:4.157-99 и коэффициента концентрирования, достигаемого при выбранных условиях пробоподготовки (таблица 4).

Диапазон определяемых концентраций согласно ПНД Ф 14.1:2:4.157-99 для хлорид-иона и сульфат-иона составляет 0,5–200 мг/дм<sup>3</sup>.

Для расчета средней концентрации ионов в газовой фазе брали результаты определения концентрации ионов в двух поглотителях.

Таблица 4

Результаты определения средней концентрации ионов в газовой фазе и относительного СКО результатов измерения

Условия пробоотбора и пробоподготовки			Коэффициент концентрирования $K_{\text{конц}}$	Средняя концентрация иона в газовой фазе $C_{\text{ГФ}}$ , мг/м <sup>3</sup>	Относительное СКО $S_R$ , %
Скорость пропускания $v$ , дм <sup>3</sup> /мин	Время пропускания $\tau$ , мин	Объем воды $V_{\text{ВФ}}$ , см <sup>3</sup>			
Хлорид-ион					
0,2	10	10	200	3,5	51
0,5	4	5	400	7,9	23
0,5	4	10	200	10	23
0,5	10	5	1000	4,6	24
0,5	10	10	500	6,7	24
1	5	10	500	2,8	28
1	10	10	1000	2,5	32
1	20	10	2000	2,2	24
1	30	10	3000	2,5	28
5	5	10	2500	1,2	27
5	10	5	10000	1,5	27
5	10	10	5000	1,6	26
10	5	10	5000	0,63	34
Сульфат-ион					
0,2	10	10	200	5,3	48
0,5	4	5	400	2,8	25
0,5	4	10	200	3,3	25
0,5	10	5	1000	1,2	27
0,5	10	10	500	1,9	27
1	5	10	500	1,8	33
1	10	10	1000	1,5	32
1	20	10	2000	1,3	29
1	30	10	3000	1,5	27
5	5	10	2500	0,93	29
5	10	5	10000	0,24	30
5	10	10	5000	0,86	27
10	5	10	5000	0,52	38

Из данных, представленных в таблице 4, видно, что рассчитанная средняя концентрация ионов в газовой фазе зависит от условий пробоподготовки, при этом наблюдается тенденция к снижению рассчитанной концентрации ионов газовой фазе при увеличении объема пропущенного воздуха. Причем при одинаковой скорости пропускания данные концентрации различаются незначимо по сравнению с СКО. Это может быть объяснено перераспределением ионов в системе поглотителей и связанной с этим потерей определяемых компонентов.

Результаты эксперимента с 3-ми поглотителями, представленные в таблице 5, подтверждают данное предположение.

Таблица 5

Результаты влияния количества поглотителей на эффективность улавливания ионов

Условия пробоотбора и пробоподготовки			Концентрация иона в водной фазе $C_{ВФ}$ , мг/дм <sup>3</sup>		
Скорость пропускания $v$ , дм <sup>3</sup> /мин	Время пропускания $\tau$ , мин	Объем воды $V_{ВФ}$ , см <sup>3</sup>	1-ый поглотитель	2-ой поглотитель	3-ий поглотитель
Хлорид-ион					
0,5	4	10	0,79	0,79	0,60
0,5	10	10	0,95	1,4	0,95
5	10	10	6,2	5,9	3,3
0,5	4	5	0,99	1,5	1,2
0,5	10	5	1,2	1,2	1,2
5	10	5	9,1	2,4	4,0
Сульфат-ион					
0,5	4	10	0,21	0,22	0,23
0,5	10	10	0,27	0,40	0,26
5	10	10	0,85	0,82	0,55
0,5	4	5	0,28	0,29	0,38
0,5	10	5	0,31	0,41	0,48
5	10	5	1,2	0,51	0,72

Стоит отметить, что применение более двух поглотителей нерационально при эксплуатации системы в реальных условиях. Однако полученные результаты можно использовать в дальнейшей работе для получения стандартных газовых смесей, содержащих микропримеси ионов.



Чтобы минимизировать потери определяемых компонентов за счет перераспределения в системе поглотителей рекомендуется уменьшить объем пропускаемого воздуха.

Таким образом, для проведения пробоотбора и пробоподготовки рекомендуются следующие условия:

- скорость пропускания  $v = 0,5 \text{ дм}^3/\text{мин}$ ,
- время пропускания  $\tau = 4 \text{ мин}$ ,
- объем воды  $V_{\text{ВФ}} = 5 \text{ см}^3$ .

Стоит отметить, что вне зависимости от условий пробоотбора и пробоподготовки относительное СКО результатов измерений находилось в пределах 20–30% за некоторыми исключениями, поэтому данный параметр не является ключевым для выбора условий пробоподготовки. Таким образом, при данных условиях пробоотбора и пробоподготовки обеспечиваются следующие характеристики анализа (таблица 6).

Таблица 6

Результаты оценки аналитических и метрологических характеристик методики

Определяемый ион	Диапазон измеряемых концентраций, мг/м <sup>3</sup>		Относительное СКО $S_R$ , %
	Нижняя граница $C_{\text{ГФ}}^{\text{min}}$	Верхняя граница $C_{\text{ГФ}}^{\text{max}}$	
Хлорид-ион	0,00125	0,5	25
Сульфат-ион	0,00125	0,5	25

### Заключение

Для снижения коррозионных потерь необходимы систематические исследования не только материалов, но и среды, где эксплуатируются или предположительно будут эксплуатироваться объекты, так как коррозионная агрессивность среды влияет на коррозионные процессы материалов в зависимости от их качественного и количественного состава. Коррозионная агрессивность среды обусловлена увлажнением поверхности материалов и загрязнением воздуха коррозионно-активными агентами, к которым относят

как летучие органические и неорганические соединения, так и коррозионно-агрессивные ионы, например, хлорид-анион.

В данной работе для определения анионов в газовых средах предложено использование метода капиллярного электрофореза с предварительным абсорбционным концентрированием. На основании проведенного эксперимента установлено, что оптимальными условиями пробоотбора и пробоподготовки являются: скорость пропускания воздуха  $v = 0,5 \text{ дм}^3/\text{мин}$ , время пропускания  $\tau = 4 \text{ мин}$ , объем воды  $V_{\text{ВФ}} = 5 \text{ см}^3$ . При этом диапазон определяемых концентраций для хлорид и сульфат-ионов составляет  $0,00125\text{-}0,5 \text{ мг/м}^3$  при относительном СКО = 25%.

#### Литература

1. ГОСТ 9.039-74. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Коррозионная агрессивность атмосферы [Текст] — Введ. 1976-01-01. — М.: Издательство стандартов, — 1991. — 24 с.
2. ISO 9223. Corrosion of metals and alloys - Corrosivity of atmospheres – Classification, determination and estimation [Text] — 2012-02-01. — 21 с.
3. Комарова, Н.В. Практическое руководство по использованию систем капиллярного электрофореза «Капель» [Текст] / Н.В. Комарова, Я.С. Каменцев. — СПб.: ООО «Веда», — 2006. — 212 с.
4. ПНД Ф 14.1:2:4.157-99. Количественный химический анализ вод. методика выполнения измерений массовых концентраций хлорид-ионов, нитрит-ионов, сульфат-ионов, нитрат-ионов, фторид-ионов и фосфат-ионов в пробах природных, питьевых и очищенных сточных вод с применением системы капиллярного электрофореза "Капель" [Текст] - Введ. 2013-01-01. — М.: Издательство стандартов, 2013. - 12 с.

УДК 551.510.04

## **Влияние близости моря и коррозионно-активных агентов атмосферы на скорость коррозии в различных климатических регионах**

Першина Н.А.<sup>1</sup>; Ионин В.А.<sup>1</sup>, к.г.н.; Полищук А.И.<sup>1</sup>, к.ф.-м.н.;

Семенец Е.С.<sup>1</sup>; Павлова М.Т.<sup>1</sup>

[pernat948@mail.ru](mailto:pernat948@mail.ru), [v\\_ionin1946@mail.ru](mailto:v_ionin1946@mail.ru), [alla-polischuk@yandex.ru](mailto:alla-polischuk@yandex.ru), [elena573s@ya.ru](mailto:elena573s@ya.ru), [ritatih@mail.ru](mailto:ritatih@mail.ru)

<sup>1</sup>Главная геофизическая обсерватория им. А. И. Воейкова, Санкт-Петербург

### ***Аннотация:***

*Обобщены результаты исследований скорости коррозии металлических образцов в различных физико-географических и климатических условиях. Показано изменение скорости коррозии металлов по удаленности от уреза моря и концентрации коррозионно-активных агентов в атмосфере.*

### ***Ключевые слова:***

*скорость коррозии, коррозионно-активные агенты атмосферы, аэрозоли, урез морской воды, интенсивность выпадения хлоридов и сульфатов.*

### **Ведение**

Наиболее достоверные результаты изменения скорости коррозии металлов в атмосфере могут быть получены только при испытаниях в естественных (природных) условиях. В природных условиях на металлы и другие материалы одновременно действует целый ряд факторов (температура и влажность воздуха, атмосферные осадки, загрязнение атмосферы).

Результаты наблюдений влияния влажности и температуры воздуха, химического состава и кислотности атмосферных осадков на Южном берегу Финского залива представлено в работе [1]. Было установлено, что скорость коррозии зависит, прежде всего, от места нахождения металлических изделий и влажности воздуха, наличия и концентрации примесей в атмосфере. Наиболее тесная связь была установлена между скоростью коррозии и содержанием хлоридов, как в атмосферных осадках, так и в атмосферных аэрозолях.

В данной работе обобщены результаты натуральных наблюдений за изменением скорости коррозии металлических образцов в зависимости от влияния внешних факторов среды. Для анализа были использованы экспериментальные данные о химическом составе атмосферных аэрозолей и скорости коррозии металлических образцов, полученные в условиях тропического и субтропического климата - в республике Куба на берегу Карибского моря, в континентальной части Сирии и на побережье Средиземного моря в Ливии и Египте.

### **Исходные данные и постановка эксперимента**

С целью оценки коррозионной активности атмосферы использовались металлические образцы в виде пластин размером 10x10 см и толщиной около 0,1 см. следующих металлов:

- алюминий АМцМН;
- оцинкованное железо Zn;
- медь М1;
- нержавеющая сталь марки 12Х18Н9Т;
- сталь марки Ст3.

Все образцы перед экспозицией были очищены и взвешены. На площадке подготовленные металлические образцы размещались на стендах, ориентированных маркированной поверхностью на юг под углом в 45° на высоте около 2 м над поверхностью земли.

Продолжительность экспозиции образцов, изготовленных из стали Ст3, составляла 1 месяц. По окончании срока экспозиции пластины заменялись на новые. Параллельно такие же образцы, а также образцы, изготовленные из нержавеющей, оцинкованной стали, меди и алюминия, были установлены для экспонирования в атмосфере в течение 1 года.

По окончании экспозиции металлические образцы обрабатывали по ГОСТ Р 9.907-2007 соответствующими ингибированными кислотами, которые растворяли продукты коррозии, не воздействуя на сами образцы [2]. После обработки образцы снова взвешивались. По полученным результатам определялась скорость коррозии по формуле:

$$K = \frac{\Delta m}{St} \quad (1)$$

где:

$K$  – скорость коррозии, г/м<sup>2</sup>мес или г/м<sup>2</sup>•сутки;

$\Delta m$  – коррозионные потери на образце, г;

$S$  – площадь образца (0,1×0,1×2=0,02), м<sup>2</sup>;

$t$  – продолжительность экспонирования образцов, мес. или сутки.

Для исследования содержания коррозионно-активных примесей и пыли в атмосфере производился отбор проб аэрозолей на предварительно взвешенные фильтры марки АФА-ХП-20 при помощи аспирационного устройства с последующим химическим анализом растворов, полученных в результате смыва пылесолевого слоя.

Продолжительность экспозиции планшетов составляла 5 дней. В случае выпадения атмосферных осадков в период экспозиции планшета проба браковалась.

Отбор и химический анализ проб аэрозолей для определения концентраций пыли, хлоридов и сульфатов осуществлялся в соответствии с разработанными Главной геофизической обсерваторией им. А.И. Воейкова «Методическими указаниями» и РД.52.04.186-89 [3,4].

## Полученные результаты

Для оценки влияния близости моря на разном расстоянии от уреза устанавливались стенды с металлическими образцами. На испытательной площадке на побережье Средиземного моря (Египет) образцы металлов экспонировались на 5-ти стендах, расположенных на расстоянии 1, 10, 100, 1000 и 1400 м от уреза воды. На пункте наблюдения у берегов Ливии образцы экспонировались на 4-х стендах на расстоянии 1, 30, 500 и 2000 м.

С удалением от берега моря скорость коррозии образцов стали марки Ст3 быстро снижается: в Ливии – на расстоянии всего 50–100 м, а в Египте – в 1000 м от уреза воды выходит на уровень 30–40 г/м<sup>2</sup>•мес, в то время, как на урзе воды в том и другом случае она равна 260 г/м<sup>2</sup>•мес (рисунок 1).

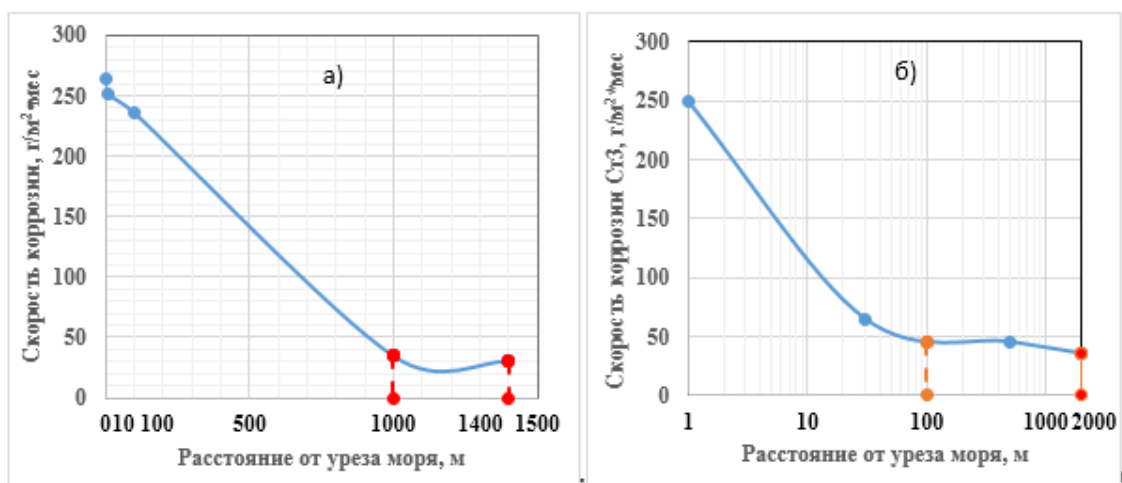


Рис. 1 – Скорость коррозии стали марки Ст3 с удаленностью от уреза моря

Увеличение интенсивности коррозии металлов при приближении к полосе прибоя показывает, что из совокупности факторов, оказывающих влияние на коррозию, определяющим является процесс поступления в атмосферу морских аэрозолей [5, 6]. Кроме того, на скорость коррозии, по-видимому, влияет также и рельеф местности. В Ливии прибрежная зона пологая, равнинная, а в Египте рельеф местности характеризуется волнистым характером земной поверхности с небольшими превышениями до 25–100 м и

сравнительно малой крутизной склонов, что может создавать дополнительные препятствия для контакта поверхности металлических образцов с коррозионно-активными агентами.

На образцы из меди, алюминия и оцинкованного железа, по-видимому, также оказывает влияние не только состояние атмосферы, но и рельеф местности. Так, скорость коррозии металлических образцов из меди и алюминия в прибрежной полосе Египта начинает постепенно снижаться на расстоянии 10 м от уреза воды (рисунок 2). На расстоянии 1400 м коррозионные потери алюминия приближаются к нулю, а оцинкованного железа и меди снижаются до 3 – 4 г/м<sup>2</sup>•мес. Интенсивность коррозии медных образцов в Ливии практически не зависит от расстояния от уреза моря, а скорость коррозии образцов из оцинкованной стали и алюминия на расстоянии 500 м от уреза моря увеличивается в 1,3 – 3 раза соответственно.

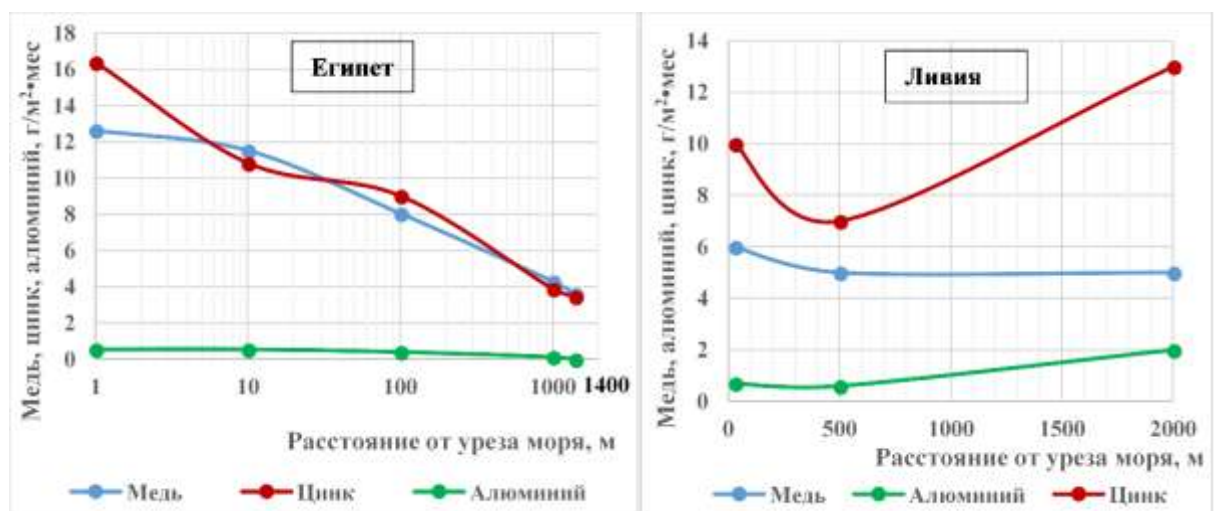


Рис. 2 – Скорость коррозии металлических образцов из меди, оцинкованного железа и алюминия

На испытательной площадке на побережье Атлантического океана в Карибском бассейне (Куба) проводились определения скорости коррозии металлических образцов из стали марки Ст3, меди и алюминия на высотах 5 и 10 м. (таблица 1).

Таблица 1

Скорость коррозии металлических образцов на высотах 5 и 10 м на расстоянии 1132 м от уреза воды, г/м<sup>2</sup>•мес.

Месяц	Ст-3		Медь		Алюминий	
	5 м	10 м	5 м	10 м	5 м	10 м
Апрель	21,8	24,1	2,6	3,0	0,1	0,2
Май	54,1	55,3	6,7	7,6	0,1	0,1
Июнь	52,6	55,0	5,7	6,6	1,0	1,1
Июль	44,8	46,0	7,8	8,5	0,6	0,3
Август	40,7	40,1	10,5	10,0	0,1	0,1
Сентябрь	22,1	23,3	5,6	6,6	0,2	0,2
Октябрь	44,7	45,3	6,3	6,8	0,4	0,1
Ноябрь	114,4	117,3	13,4	13,5	0,4	0,2
Декабрь	95,0	94,4	12,5	14,0	0,3	0,4

Образцы устанавливались на мачте в кассетах под углом 45°, ориентированных верхней поверхностью на юг, на расстоянии 1132 м от уреза воды. Согласно полученным данным интенсивность коррозии стали и меди возросла с высотой приблизительно на 2 и 7% соответственно. Интенсивность коррозии алюминия в среднем, наоборот, снизилась на 18%.

На этой же площадке было проведено сравнение изменения скорости коррозии металлических образцов стали марки Ст3 под навесом и без навеса на расстоянии 50, 500 и 1132 м от уреза воды. В результате наблюдений было установлено, что применение простейшего укрытия от дождя и осаждающихся морских солевых частиц снижает интенсивность коррозии стали в среднем на 40% (рисунок 3).



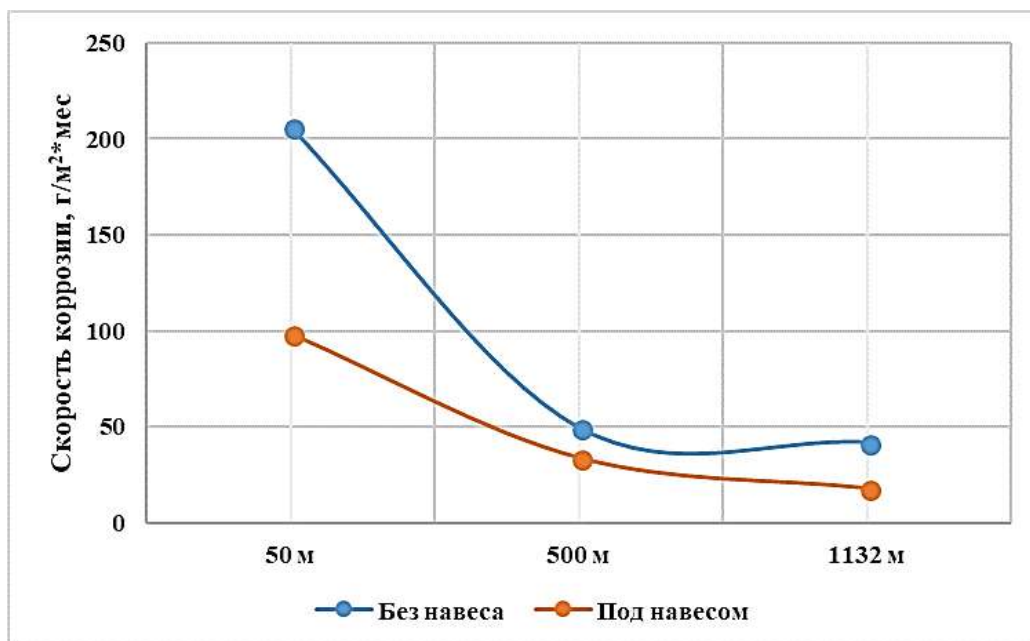


Рис. 3 – Скорость коррозии стали Ст3 без навеса и под навесом (Куба)

Основными коррозионно-активными агентами в атмосфере являются хлориды и сульфаты, естественным источником поступления которых в атмосферу служит морская поверхность, солончаки и солевые озера. В условиях субтропического климата и высокой запыленности атмосферы поступление хлоридов и сульфатов также возможно в результате ветровой эрозии почв.

Для изучения влияния коррозионно-активных примесей в атмосфере на скорость коррозии металлических образцов был проведен отбор проб аэрозолей на побережье Ливии в приземном слое воздуха на высоте 1,5 м и расстоянии 30, 100, 500 и 2000 м от уреза воды. Зависимость изменения скорости коррозии металлических образцов от суммарного содержания хлоридов и сульфатов в воздухе представлена на рисунке 4.

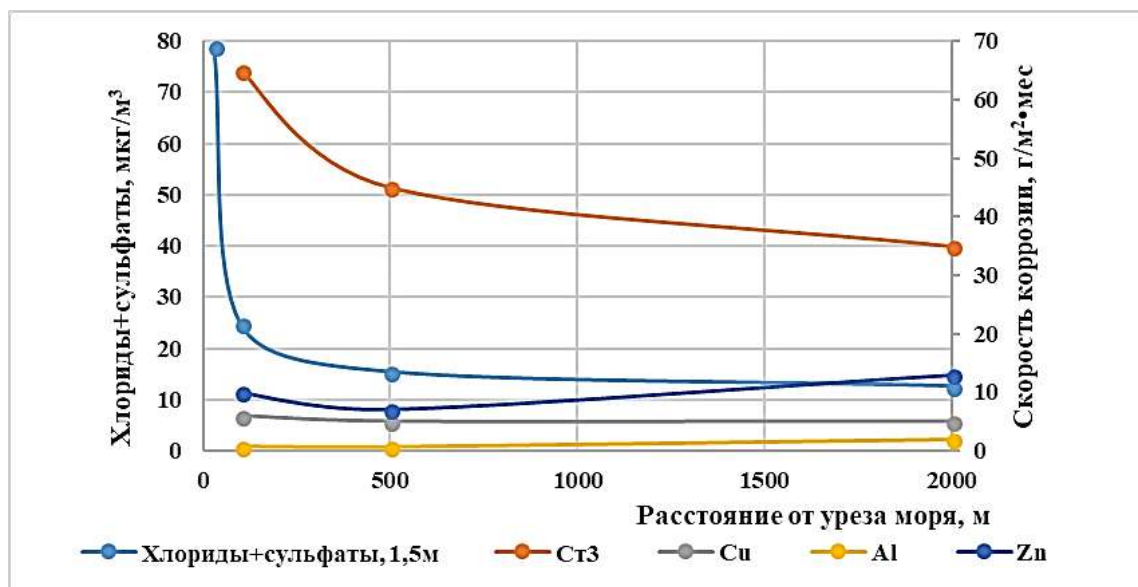


Рис. 4 – Зависимость изменения скорости коррозии металлических образцов от суммарного содержания хлоридов и сульфатов в воздухе

С удалением от моря содержание в воздухе хлоридов и сульфатов уменьшается, причем, их суммарное содержание резко снижается в узкой прибрежной полосе и уже на расстоянии 500 м от берега моря в приземном слое воздуха выходит на постоянный уровень 10–15 мкг/м<sup>3</sup>.

Результаты сравнения содержания хлоридов и сульфатов в воздухе по высоте в континентальной части Сирии и на пункте наблюдений в Ливии, удаленном от на расстоянии 2000 м от уреза морской воды, представлены в таблице 2. Установлено, что преобладающим коррозионно-активным агентом в атмосфере Ливии являются хлориды. Вынос хлоридов со стороны моря и с засоленных почв в прибрежной зоне приводит к сохранению их высокого содержания в воздухе даже при удалении от морского побережья на расстоянии 2000 м на всех высотах.

В отличие от Ливии в атмосфере Сирии преобладают сульфаты, основным источником которых является подстилающая поверхность, по характеру засоления относящаяся к сульфатно-содовому типу.

Таблица 2

Содержания сульфатов, хлоридов в воздухе по высоте, мкг/м<sup>3</sup>

Высота, м	Сульфаты		Хлориды		Пыль	
	мкг/м <sup>3</sup>					
	Ливия	Сирия	Ливия	Сирия	Ливия	Сирия
1,5	4,7	16,5	7,9	3,1	32,0	193,0
5,0	3,3	17,7	7,4	3,0	26,0	194,0
10,0	2,3	14,0	6,6	2,9	18,0	51,0

В обоих регионах отмечается снижение содержания всех компонентов с высотой. При этом существенное снижение концентрации характерно для пыли в Сирии.

Согласно полученным данным содержание хлоридов в атмосфере колеблется в широких пределах от 3,0 до 50,0 мкг/м<sup>3</sup>. Более низкие значения определяются в основном в континентальной зоне. В прибрежной зоне океанов и морей с соленостью 35–38 ‰ содержание хлоридов может превышать 50 мкг/дм<sup>3</sup>.

Содержание сульфатов в аэрозолях в основном колеблется от 3 до 16 мкг/м<sup>3</sup>, источниками которых в атмосфере служат частицы пыли, содержащие сульфатные минералы, а также газы—двуокись серы и сероводород.

По результатам проведенных исследований интенсивность выпадения хлоридов вблизи прибрежной зоны как Средиземного, так и Карибского моря составляет в среднем от 90 до 100 мг/м<sup>2</sup>•сут, сульфатов – не более 20 мг/м<sup>2</sup>•сут, пыли – не более 50 мг/м<sup>2</sup>•сут. С удаленностью от морского побережья интенсивность выпадений хлоридов и сульфатов снижается: хлоридов – до 30 и сульфатов – до 5 мг/м<sup>2</sup>•сут, а выпадение пыли, наоборот, с удалением от побережья растет от 40 до 60 мг/м<sup>2</sup>•сут (рисунок 5, а).

На основании данных, полученных в разных климатических зонах, была экспериментально определена взаимосвязь между суммарной интенсивностью выпадений хлоридов и сульфатов и скоростью коррозии металлических образцов марки Ст3 (рисунок 5, б).

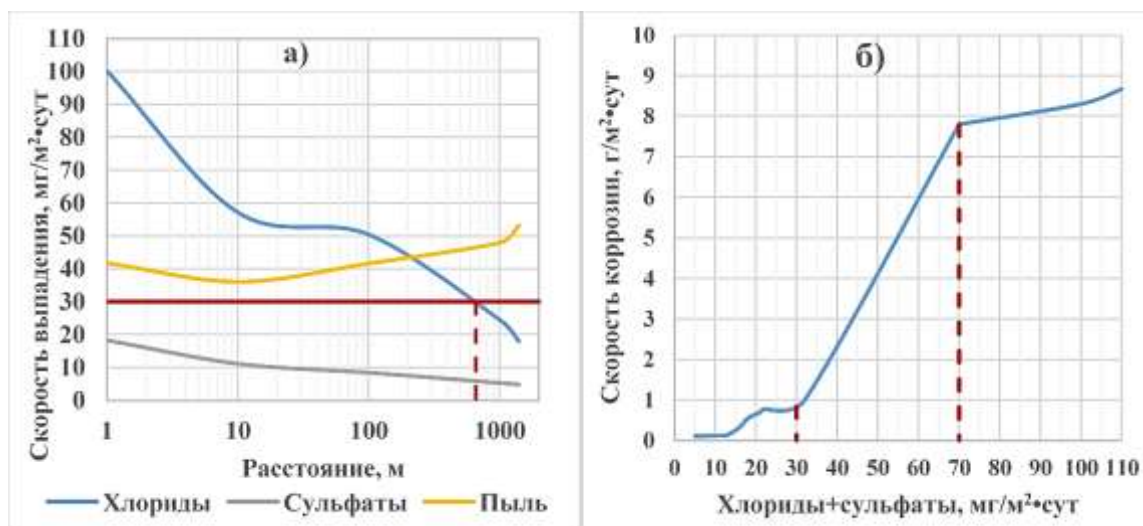


Рис. 5 – а) Интенсивность выпадения хлоридов, сульфатов и пыли по мере удаленности от уреза моря, мг/м<sup>2</sup>·сут. б) Взаимосвязь между скоростью коррозии металлических образцов марки Ст3, г/м<sup>2</sup>·сут и суммарной интенсивностью выпадений хлоридов и сульфатов, мг/м<sup>2</sup>·сут.

В результате натуральных наблюдений в различных условиях было установлено, что интенсивность выпадений сульфатов и хлоридов в сумме свыше 30 мг/м<sup>2</sup>·сут способствует росту скорости коррозии. В интервале от 30 до 70 мг/м<sup>2</sup>·сут скорость коррозии увеличивается практически в 10 раз. Затем происходит снижение скорости коррозии по затухающему закону. Продукты коррозии под действием солнечной инсоляции и дождей подвержены периодическому высыханию, уплотнению, гидратации. В результате продукты превращаются в слой, равномерно распределенный по всей поверхности, которая препятствует контакту с коррозионно-агрессивными агентами [7].

### **Выводы:**

1. На скорость коррозии металлических образцов влияет не только содержание в атмосфере коррозионно-активных агентов, но и рельеф прибрежной полосы. С удалением от берега моря скорость коррозии образцов стали марки Ст3 быстро снижается и выходит на уровень 30–40 г/м<sup>2</sup>•мес на расстоянии всего 100 м от уреза воды в Ливии и 1000 м – в Египте, в то время как на урезе воды она равна 260 г/м<sup>2</sup>•мес.

2. Скорость коррозии металлических образцов из меди, оцинкованной стали и алюминия начинает постепенно снижаться уже на расстоянии 10 м от уреза воды.

3. Скорость коррозии стали марки Ст3 и меди возрастает с высотой приблизительно на 2 и 7 % соответственно. Интенсивность коррозии алюминия наоборот снижается на 18 %.

4. Применение простейшего укрытия от дождя и осаждающихся морских солевых частиц снижает интенсивность коррозии стали в среднем на 40 %.

5. Содержание хлоридов в атмосфере колеблется в широких пределах от 3,0 до 50,0 мкг/м<sup>3</sup>. Более низкие значения определяются в основном в континентальной зоне. В прибрежной зоне океанов и морей с соленостью 35–38 ‰ содержание хлоридов может превышать 50 мкг/дм<sup>3</sup>. Содержание сульфатов в аэрозолях в основном колеблется от 3 до 16 мкг/м<sup>3</sup>.

6. С удаленностью от морского побережья интенсивность выпадений хлоридов и сульфатов снижается: хлоридов – от 100 до 30 и сульфатов – от 20 до 5 мг/м<sup>2</sup>•сут, а выпадение пыли, наоборот, с удалением от побережья растет от 40 до 60 мг/м<sup>2</sup>•сут.

7. Интенсивность выпадений хлоридов и сульфатов в сумме от 30 до 70 г/м<sup>2</sup>•сут способствует резкому росту скорости коррозии. Дальнейшее снижение скорости коррозии возможно связано с образованием более

плотных продуктов коррозии, которые препятствуют контакту коррозионно-агрессивных агентов с поверхностью металла.

#### Литература

1. Першина Н. А., Полищук А. И. Опыт наблюдений за коррозионной активностью атмосферы на южном берегу Финского залива. Труды ГГО, выпуск 584, 2017 г., С. 181–200.

2. ГОСТ Р 9.907-(ИСО 8407:1991). Национальный стандарт Российской Федерации. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы, сплавы, покрытия металлические. Методы удаления продуктов коррозии после коррозионных испытаний.

3. Методические указания по постановке наблюдений за содержанием хлоридов и сульфатов на прибрежных метеостанциях. ГГО им. А.И. Воейкова. Ленинград, 1980, 15 с.

4. Руководство по контролю загрязнения атмосферы. Государственный комитет СССР по гидрометеорологии. Министерство здравоохранения СССР. Москва, 1991, 694 с.

5. Петренчук О.П. Экспериментальные исследования атмосферного аэрозоля. Л. Гидрометеиздат, 1979, 264 с.

6. Ионин В.А. Исследование коррозионно-активных примесей атмосферы в различных физико-географических районах. Диссертация на соискание ученой степени кандидата географических наук. Ленинград, 1989.

7. Берушкитис Г.К., Кларк Г.Б. (1971) Коррозионная устойчивость металлов и металлических покрытий в атмосферных условиях. М. Наука, 160 с.

УДК 629.7.017; 620.193; 620.194

## **Проблемы изучения высокотемпературной сульфидной коррозии при назначении ресурса деталей горячей части турбины**

Черкашнева Н.Н.<sup>1</sup>; Пузанов А.И.<sup>1</sup>, к.т.н.; Мерзляков К.С.<sup>1</sup>

[cherkashneva-nn@avid.ru](mailto:cherkashneva-nn@avid.ru), [puzanov-ai@avid.ru](mailto:puzanov-ai@avid.ru); [merzlyakov-ks@avid.ru](mailto:merzlyakov-ks@avid.ru)

<sup>1</sup>АО «ОДК-Авиадвигатель»

### ***Аннотация:***

В работе рассматриваются вопросы изучения коррозионных свойств сплавов для определения ресурса деталей горячей части турбины с учетом высокотемпературной сульфидной коррозии.

### ***Ключевые слова:***

Высокотемпературная коррозия, развитие микротрещин, предсказание ресурса, математическая модель, эксперимент.

Газотурбинные двигатели постоянно совершенствуются с целью увеличения КПД и сроков межремонтных интервалов, что требует применения новых материалов при всё более возрастающих температурных нагрузках. При этом, высоконагруженные детали двигателя – лопатки и диски горячей части турбины – должны не только иметь высокие механические свойства и стойкость к высоким температурам, но и противостоять агрессивным условиям эксплуатации и обладать стойкостью к окислению и высокотемпературной коррозии.

Высокотемпературная коррозия начинается с образования на поверхности деталей отложений коррозионных солей сульфатов, хлоридов, оксида ванадия (рис. 1). Эти соединения образуют различные эвтектические

смеси с низкой температурой плавления, которые представляют коррозионную опасность для сплавов. При этом различают 2 типа высокотемпературной коррозии. Первый тип протекает при температуре выше точки плавления эвтектической смеси в интервале температур 800–1050°C; второй тип – при температуре ниже точки плавления в интервале 600–750°C.



Рис. 1 – Коррозионные отложения на торцах лопаток

При эксплуатации турбин сульфидная коррозия является главной составляющей высокотемпературной коррозии, при которой основным коррозионно-активным веществом является сульфат натрия. Расплавленные коррозионные соединения наиболее интенсивно растворяют оксидную плёнку на поверхности сплава, которая защищает его от коррозионного разрушения. Далее сера проникает к поверхности металла и начинаются интенсивные коррозионные повреждения. В начале образуются точечные поражения, которые далее растут с образованием микротрещин (рис. 2). Развитие таких микротрещин вглубь материала на значительную глубину приводит к ускоренному разрушению деталей, работающих под действием высоких статических и вибрационных нагрузок.



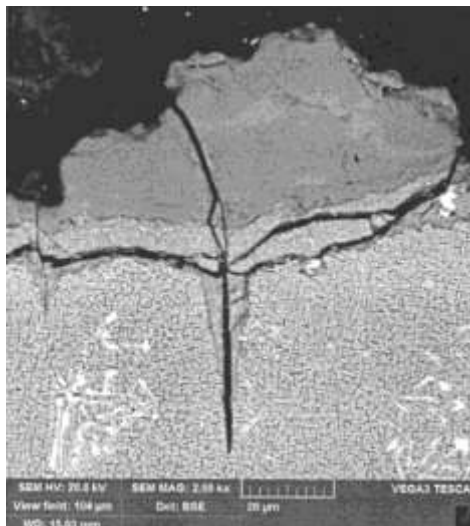


Рис. 2 – Растрескивание окисленного слоя и образование микротрещины

### **Моделирование коррозионного ресурса**

Перед специалистами АО «ОДК-Авиадвигатель» совместно с ФГУП «ВИАМ» была поставлена задача математического моделирования ресурса деталей двигателя, подверженных в процессе эксплуатации высокотемпературной сульфидной коррозии.

Для решения поставленной задачи необходимо последовательно решить следующие основные подзадачи:

1. Факторы коррозионного поражения – условия эксплуатации, приводящие к снижению ресурса деталей за счёт высокотемпературного коррозионного поражения;
2. Моделирование в ускоренном режиме коррозионных поражений – способы моделирования коррозионных поражений при различных условиях эксплуатации;
3. Воспроизводимость результатов моделирования – сопоставление результатов экспериментов как между различными исследователями, так и при повторном проведении в рамках одной лаборатории;
4. Перенос результатов на эксплуатационные – сопоставление результатов между ускоренными испытаниями и реальной эксплуатацией;
5. Математическая модель коррозионного ресурса – модель снижения ресурса деталей двигателя, работающего в коррозионно-активных средах.

## Факторы коррозионного поражения

Обычно сульфидная коррозия не представляет проблему при использовании чистых топлив и при эксплуатации турбин в условиях с низким содержанием солей. Однако она является определяющей при эксплуатации техники в приморских районах, при использовании низкокачественного топлива, при работе морских и промышленных турбин.

В двигатель коррозионно-активные вещества могут попасть как с воздухом, так и с топливом.

**Воздух.** В зависимости от коррозионной активности атмосферы выделяют 4 основных зоны эксплуатации турбин (таблица 1) [1].

Таблица 1

Зоны эксплуатации газотурбинных двигателей

Загородная	Отсутствие коррозионно-активных веществ
Городская	Загрязнения оксидами серы и оксидами азота
Промышленная	Загрязнение диоксидом серы, хлоридами, фосфатами, нитратами, сероводородом, соляной кислотой, хлором
Морская/ Тропическая	Загрязнение хлоридами от морских солей. В холодных регионах применение солей от обледенения создаёт условия схожие с морскими

В первую очередь благоприятные условия для развития сульфидной коррозии возникают при эксплуатации в районах, где в воздухе присутствуют соединения щелочных металлов, например, в виде солей, и соединения серы.

**Топливо.** В газотурбинных установках применяют: дизельное топливо, керосин, природный газ, попутный нефтяной газ, биогаз, шахтный газ, коксовый газ, древесный газ и др. При этом, топливо может быть загрязнено основными коррозионно-активными компонентами – серой, натрием и калием, ванадием. В большинстве случаев низкосортное топливо является основным источником поступления в турбину элементов, приводящих к образованию коррозионных отложений.

### **Моделирование коррозионных поражений**

На скорость коррозии влияет состав сплава, термомеханические условия, содержание примесей, скорость газового потока, эрозия.

Один и тот же сплав может по-разному вести себя при изменении условий протекания процесса коррозии. Многообразие параметров и слабая изученность процессов коррозионных повреждений выдвигают на первый план экспериментальные методы определения стойкости деталей к сульфидной коррозии применительно к условиям эксплуатации.

При этом в качестве обязательного условия при выборе метода моделирования нанесения коррозионных поражений необходимо учитывать возможность получения *нормированных* повреждений.

**Термогравиметрический метод.** В настоящее время одним из основных методов испытаний лопаток турбин на высокотемпературную коррозию является испытание с предварительным нанесением на их поверхность деталей или образцов коррозионной обмазки [2]. Ускоренные испытания различных материалов в условиях нанесения на поверхность солей  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaCl}$  позволяют судить о стойкости сплавов к газовой коррозии аналогично длительным испытаниям. Преимущества данного термогравиметрического метода заключаются в низкой стоимости, точном измерении массы как фактора коррозионного поражения, возможности адаптировать эксперимент под различные условия – состав газа, температуру, состав соли, что позволяет получать унифицированные коррозионные поражения. Однако методика не точно отражает механизм образования коррозионных повреждений по причине отсутствия влияния динамических характеристик газового потока.

**Испытания в двигателях.** Наиболее надёжный способ испытания материалов на высокотемпературную коррозию – это испытания в двигателях. Однако по причине очень высокой стоимости таких испытаний,

их заменяют испытаниями в скоростном газовом потоке на стендовой установке.

**Стендовая установка.** Подобные установки используются в лабораториях National Research Council NRC (Канада), NASA Glenn Research Center (США) (рис. 3) [3], National Aerospace Laboratory NLR (Нидерланды) (рис. 4), Cranfield University (Великобритания), Prprime Institute (Франция), Turbomeca (Safran) (Франция), The University of Akron (США) и др.



Рис. 3 – Установка в NASA

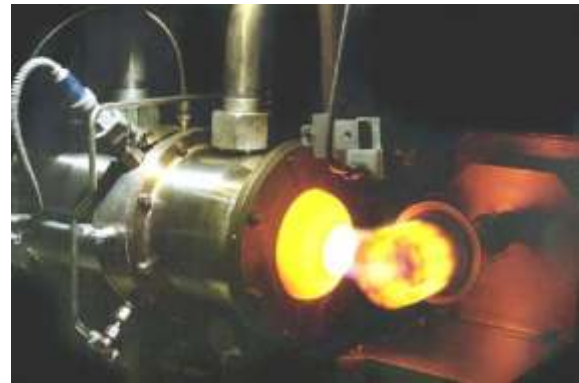


Рис. 4 – Установка в NLR

Проведение экспериментов на стендовой установке позволяет проводить исследования материалов при высоких температурах, высоких скоростях газового потока, циклических температурных перепадах при условиях близких к эксплуатационным. Но и создание и эксплуатация подобных установок также осложняется значительной стоимостью и требованиями к размещению, что ограничивает их распространение среди исследователей.

### **Воспроизводимость результатов моделирования**

Главная проблема, с которой сталкивается исследователь при изучении высокотемпературной коррозии, – это отсутствие любых стандартов на проведение испытаний и обработку результатов. Не существует единой методики проведения лабораторных испытаний и переноса их результатов на эксплуатационные режимы работы.

Если испытания термогравиметрическим методом на различных установках возможно упорядочить и добиться высокой воспроизводимости за счёт точного измерения массы и температуры, то при испытаниях на стендовой установке данная проблема встаёт особенно остро. Разные условия проведения экспериментов на различных установках не позволяют сравнивать между собой получаемые результаты. В мировой практике ни каким образом не стандартизированы ни температура, ни продолжительность, ни цикличность, ни любой другой параметр. Для ускоренного нанесения коррозионных поражений и сокращения продолжительности экспериментов в газовый поток вводят агрессивные вещества. Каждый исследователь сам определяет все параметры эксперимента и по ним ранжирует образцы. Кроме того, даже на одной установке проведение испытаний не стабильное. Поэтому, обычно проводят сравнительные испытания образцов в пределах одного эксперимента.

Попытка привести исследования к общему стандарту была предпринята с разработкой ISO 13123:2011 [4]. Несмотря на то, что данный стандарт применим для испытаний высокотемпературных покрытий в газовом потоке, он является наиболее подходящим для стендовой установки газового потока. Стандарт описывает оборудование, метод и отчетность, но при этом не раскрывает условия проведения эксперимента. Поэтому на текущий момент вопрос условий проведения экспериментов при работе на стендовой установке всё ещё остаётся открытым.

### **Перенос результатов на эксплуатационные**

Ресурс работы авиационных двигателей оценивается несколькими десятками тысяч часов. Поэтому все испытания проводят в ускоренном режиме с высокой интенсификацией коррозионных поражений. При этом возникает следующая задача – найти соотношение между ускоренными испытаниями и эксплуатационными. Наиболее надёжный способ – использовать статистические данные полученные при эксплуатации в

реальных условиях на двигателях. Однако данный способ требует обработки огромного массива информации и не позволяет моделировать новые условия эксплуатации, не применяемые ранее. Поэтому при малом объеме экспериментальных данных и для условий проектируемых двигателей данный подход не применим, но обязательно должен учитываться при последующей эксплуатации турбин и корректировке ресурсной модели.

Другой способ переноса результатов лабораторных ускоренных испытаний на эксплуатационные – это разработка математической модели коррозионного ресурса на основании накопленного массива экспериментальных данных по свойствам сплавов в коррозионно-активной среде [5]. Данный подход позволит предсказать коррозионный ресурс различных деталей двигателя, изготовленных из различных сплавов и работающих при различных условиях.

### **Математическая модель коррозионного ресурса**

Математическая модель коррозионного ресурса, исходя из вышеуказанного, должна учитывать снижение прочностных характеристик деталей турбин, возникающее в результате коррозионных поражений, которые зависят как от геометрических размеров деталей и их динамических условий эксплуатации, так и от условий, влияющих на образование коррозионно-активных соединений.

В соответствии с поставленной задачей предложен общий ход работ (рис. 5).

На данный момент ФГУП «ВИАМ» совместно с ОАО «НПО ЦКТИ» выполняют работы по разработке зависимостей коррозионных повреждений и физико-механических характеристик сплавов от состава коррозионно-активных сред, температуры и времени. Работы выполняются применительно к сплавам ВВ751П и ВЖМ4-ВИ при высокотемпературной коррозии II рода. Результаты работ лягут в основу расчетно-экспериментальной методики оценки коррозионного ресурса материалов основных деталей турбин.



Рис. 5 – Ход работ по коррозионному ресурсу: ← – работы выполняются; ← – работы запланированы; ← - - - - - перспективные работы

В дальнейшем данная методика будет использоваться для проведения исследований по определению коррозионных свойств других сплавов и определения коррозионного ресурса работы различных деталей двигателя.

Результатом работы должна стать математическая модель коррозионного ресурса материалов основных и особо ответственных деталей турбины.

### Выводы и рекомендации

При эксплуатации газовых турбин промышленного и авиационного применения сульфидная коррозия горячих деталей турбины может являться фактором, ограничивающим долговечность газотурбинной установки. Это происходит как по причине эксплуатации в загрязнённой атмосфере, так и по



причине использования низкокачественного топлива с высоким содержанием коррозионно-активных соединений.

Учитывая многофакторность процесса высокотемпературной коррозии, а также её слабую изученность, необходимо последовательное проведение экспериментально-теоретических работ совместно с ведущими научными организациями. Результатом работ должна стать математическая модель коррозионного ресурса основных и особо ответственных деталей турбин авиационного и наземного применения.

#### Литература

1. Daniel C Nadeau. The Development of a Thermal Model to Predict Corrosion Propensity on Internal Features of Turbine Airfoils. Rensselaer Polytechnic Institute, Hartford, Connecticut, 2013.

2. ММ 1.2.083-2008 Методика определения стойкости к сульфидно-оксидной коррозии (СОК) коррозионностойких сталей, сплавов и защитных покрытий при рабочих температурах. ФГУП «ВИАМ», 2008.

3. NASA/TM—2011-216986. Mach 0.3 Burner Rig Facility at the NASA Glenn Materials Research Laboratory.

4. ISO 13123 Metallic and other inorganic coatings — Test method of cyclic heating for thermal-barrier coatings under temperature gradient.

5. Kwai S. Chan, Fellow ASME, Michael P. Enright, Jonathan P. Moody. Development of a Probabilistic Methodology for Predicting Hot Corrosion Fatigue Crack Growth Life of Gas Turbine Engine Disks. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power. February 2014, Vol. 136.



УДК 53.093:67.017

## **Развитие методов исследования неоднородного старения полимерных материалов**

Старцев О.В.<sup>1</sup>, д.т.н.; Лебедев М.П.<sup>2</sup>; Славин А.В.<sup>1</sup>, д.т.н.; Ноев И.И.<sup>3</sup>

[startsevov@gmail.com](mailto:startsevov@gmail.com)

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

<sup>2</sup>*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт Физико-Технических Проблем Севера им. В.П. Ларионова»*

<sup>3</sup>*Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Якутск*

### ***Аннотация:***

*Представлен метод исследования, чувствительный к старению поверхностного слоя под воздействием климатических факторов.*

### ***Ключевые слова:***

*полимерные композиционные материалы, старение.*

### **Введение**

Изделия или конструктивные элементы, созданные из полимерных материалов, обладают хорошими механическими показателями после изготовления, но из-за воздействия агрессивных факторов внешней среды ухудшают свои свойства [1–3].

С течением времени в полимерных материалах под действием температуры, влажности, осадков, солнечного облучения, кислорода, озона, агрессивных сред, биологических факторов, силовых нагрузок происходят

физико-химические и структурные превращения, объединяемые термином «климатическое старение» [1–3]. Установлено [3, 4], что агрессивные климатические факторы оказывают свое отрицательное воздействие, главным образом, на поверхностный слой экспонируемых образцов. В результате экспонирования в открытых климатических условиях возникает устойчивый градиент показателей свойств по толщине образцов [3].

Неоднородность климатического старения полимеров выявлена многими исследователями. Например, в [4] измерена прочность тонких пленок, вырезанных на разной глубине от поверхности образцов, сополимера полипропилена и полиэтилена после УФ-облучения в камере Xenotest 1200 (“Atlas”, США). Показано, что в поверхностном слое толщиной 250–300 мкм накапливаются карбонильные группы. По мере удаления от поверхности концентрация этих групп экспоненциально уменьшается. Пропорционально этому уменьшению возрастает прочность при растяжении в микрослоях полимера. Аналогичные результаты получены для полиэтилена, экспонированного при УФ-облучении в камере и в натуральных условиях умеренного и субтропического климата [5]. В статье [6] обсуждается различия механических свойств эпоксидного полимера, обусловленные различным термоокислением его поверхностных и внутренних слоев. По данным [7] после 3 лет климатического старения эпоксидных покрытий шероховатость поверхностного слоя увеличивается от 2 до 5 мкм из-за деструкции поверхностного слоя эпоксидных покрытий. В работах [8, 9] сообщается о формировании поврежденного поверхностного слоя толщиной порядка 100 мкм в аморфных и кристаллических полимерах в процессе экспонирования образцов в экстремально холодном климате. Изменение механических свойств поликарбоната и АБС-пластика с состаренным поверхностным слоем было подобно аналогичным испытаниям образцов с искусственно нанесенными надрезами [8, 9]. Толщину поверхностного слоя определяли по накоплению продуктов окисления (карбонильных и других

групп) методом инфракрасной спектроскопии [10]. Для пластика на основе поливинилхлорида после 20 лет натуральных испытаний толщина слоя достигла 100 мкм [10].

Таким образом, общей закономерностью климатического старения аморфных и частично-кристаллических полимеров является повреждение поверхностного слоя на глубину 100–200 мкм. При этом внутренние слои этих полимеров сохраняют свои исходные свойства [3, 6–10]. Поэтому особую актуальность приобретает методы исследований, чувствительные к старению поверхностного слоя под воздействием климатических факторов. Такие задачи поставлены перед Геленджикским центром климатических испытаний ВИАМ им. Г.В. Акимова (ГЦКИ ВИАМ) для реализации раздела 18.2 «Развитие методов климатических испытаний и инструментальных методов исследования» Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года [11].

### **Экспериментальная часть**

Для доказательства неоднородности старения использовали эпоксидный полимер на основе эпоксидной диановой смолы ЭД-20 и диэтиленгликоля в соотношении 67:33, отвержденный циклоалифатическим аминным отвердителем при температуре 22°C в течение 5 суток, с последующим доотверждением при температуре 80°C в течение 6 часов [11]. Образцы этого полимера толщиной 4,7 мм экспонировали 12 месяцев на открытом атмосферном стенде в условиях умеренно-теплого климата аналогично [11]. С помощью анализатора DMA 242D (“Netzsch-Gerätebau GmbH”, Германия), измерили динамический модуль упругости  $E'$  и динамический модуль потерь  $E''$  в интервале температур от 25°C до 100±10°C со скоростью нагрева 3°C/мин., частотой вынужденных колебаний 0,5 Гц, и динамической нагрузкой 5 Н при амплитуде колебаний до 200 мкм.

## Результаты исследований и их анализ

На рис. 1 показаны температурные зависимости  $E'$ ,  $dE'/dT$  и  $E''$  высушенных исходных образцов эпоксидного полимера, вырезанных из лицевой, оборотной сторон и центрального слоя. Видно, что расположение слоя не влияет на результаты динамических механических измерений. Температура стеклования  $T_g$ , определенная по минимуму  $dE'/dT$  и максимуму  $E''$  при переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние, для всех вариантов измерений составляет  $58 \pm 0,5^\circ\text{C}$ . Аналогичные результаты получены в [13].

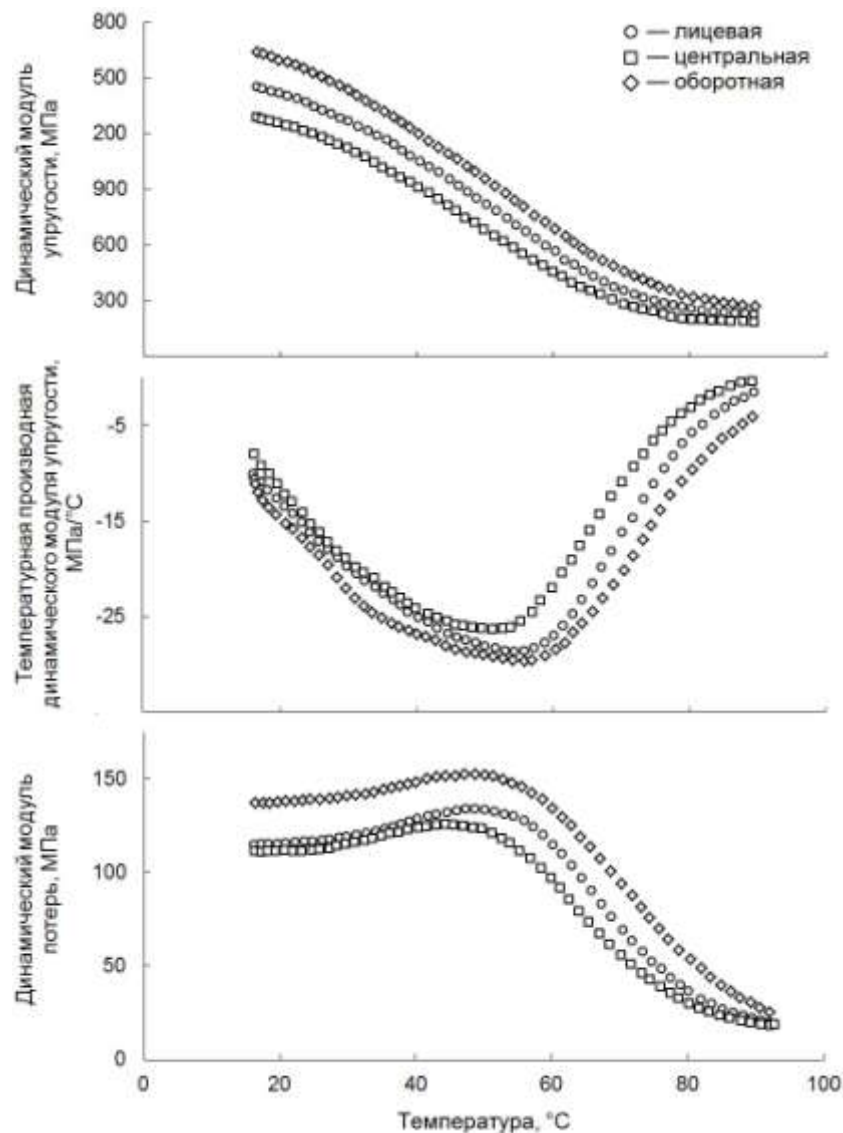


Рис. 1 – Температурные зависимости динамического модуля упругости (вверху), температурной производной динамического модуля упругости (в середине), динамического модуля потерь (внизу) эпоксидного полимера в исходном состоянии

Такие же измерения проведены для высушенных образцов, вырезанных из различных слоев после 12 месяцев климатического воздействия (рис. 2).

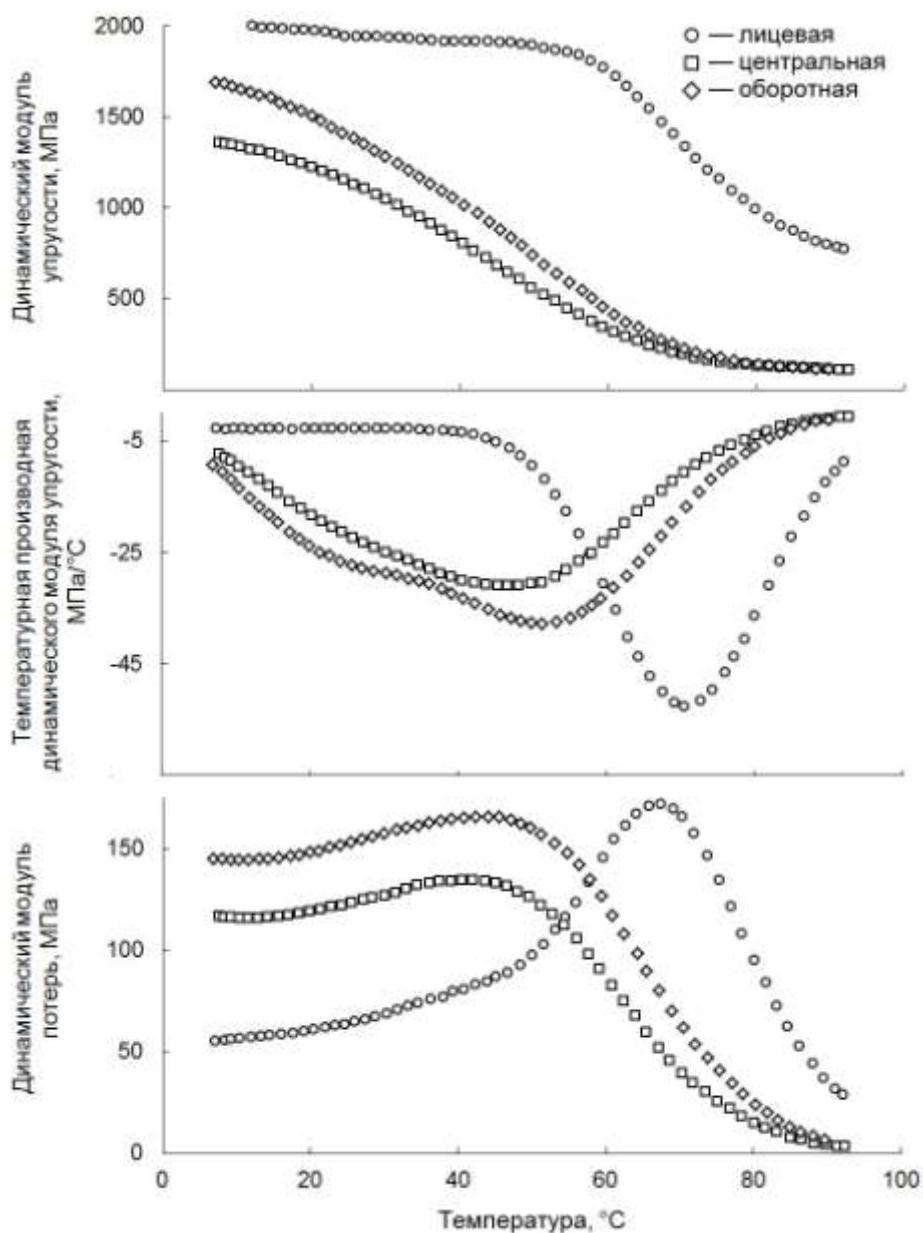


Рис. 2 – Температурные зависимости динамического модуля упругости (вверху), температурной производной динамического модуля упругости (в середине), динамического модуля потерь (внизу) эпоксидного полимера после экспонирования в условиях умеренно-теплого климата в течение 12 месяцев

Во внутреннем слое и на оборотной стороне  $T_g$  оказалась одинаковой и составила 58–60°C, тогда как на лицевой стороне  $T_g$  возросла до 74°C. Методом ИК-спектроскопии было определено, что в поверхностном лицевом слое экспонированных образцов снижается интенсивность полос при

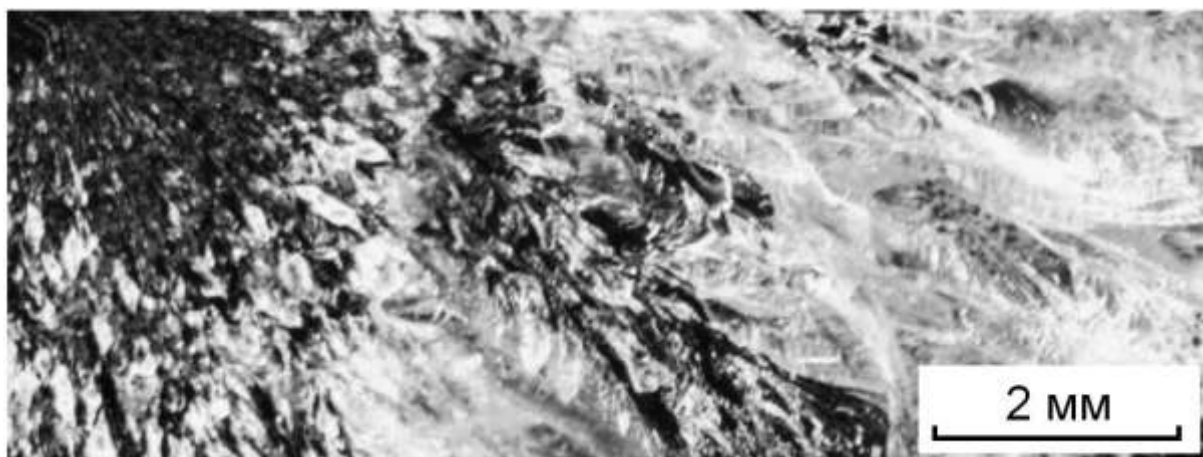
волновых числах 920, 1035, 1249  $\text{см}^{-1}$ . Эффект объясняется раскрытием эпоксидных колец и доотверждением полимера в поверхностном слое под воздействием прямого солнечного облучения. Доотверждение сопровождается накоплением карбонильных групп  $\text{C}=\text{O}$  в этом слое. Это доказано увеличением интенсивности полосы поглощения с волновым числом 1715  $\text{см}^{-1}$ , вызванной колебаниями карбонильных групп в алифатических альдегидах.

Для оценки влияния климатического воздействия на характер разрушения провели фрактографические исследования поверхности разрушения эпоксидных полимеров после механических испытаний на растяжение с помощью лазерного сканирующего микроскопа Olympus LEXT OLS 3100 (“Olympus Corp”) при 20-50-кратном увеличении. Использовали методику, рассмотренную в [12, 13]. Анализ рельефа поверхности разрушения образцов показал, что после климатического старения возрастает относительная площадь гладких участков фрактограмм (рис. 3). Таким образом, деструкция, происходящая в поверхностном слое, изменяет характер разрушения из-за увеличения хрупкости эпоксидного полимера.

Для оценки состояния полимерных материалов после различных периодов климатического воздействия обычно определяют их механические показатели (пределы прочности модули упругости при растяжении, сжатии, изгибе и др.) [1–3, 8–10]. При измерении этих показателей факт неоднородного старения обычно не учитывается. Предполагается, что для нахождения механического показателя материала достаточно учесть общую толщину образца и не обращать внимания на наличие градиента свойств по его толщине.



а)



б)

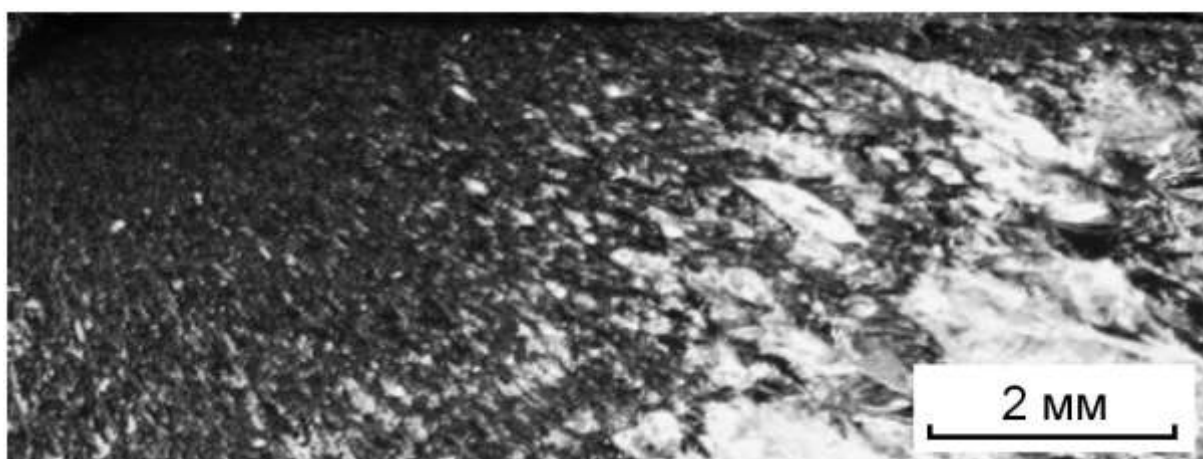


Рис. 3 – Фрактограммы поверхностей разрыва образцов эпоксидного полимера в исходном состоянии (а) и после 12 месяцев экспонирования в умеренно-теплом климате (б)

Эта сложившаяся практика требует принципиального пересмотра.

Рассмотрим следующий характерный пример [3]. Органическое стекло марки Э-2 [14] экспонировалось 5 лет на открытом стенде в условиях теплого влажного климата. Результаты климатического воздействия оценивались по изменению ударной вязкости  $a_k$  по ГОСТ 4647-80 (СТ СЭВ 1491-79) на образцах толщиной 11,2 мм без нанесения надреза. После 5 лет экспонирования показатель  $a_k$  катастрофически уменьшился от 25,5 кДж/м<sup>2</sup> до 3,5 кДж/м<sup>2</sup>.

Часть климатически состаренных образцов была подвергнута механической обработке – удалению поверхностного слоя различной

толщины со стороны, облученной Солнцем. После этого были проведены аналогичные измерения ударной вязкости. Результаты показаны в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость ударной вязкости климатически состаренного органического стекла Э-2 от толщины удаленного поверхностного слоя [3]

Толщина удаленного поверхностного слоя, мкм	0	70	110	140	150	170	300	500
Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	3,5	3,6	3,6	8,7	20,0	23,6	24,2	24,4

Оказалось, что после удаления 170 мкм поверхностного слоя ударная вязкость климатически состаренного органического стекла Э-2 восстанавливается до исходного уровня. Подобное восстановление ударной вязкости после удаления поверхностного состаренного слоя было обнаружено в работе [10]. В пластике на основе поливинилхлорида в исходном состоянии ударная вязкость составила 27 кДж/м<sup>2</sup> и уменьшилась до 11 кДж/м<sup>2</sup> после 20 лет климатического воздействия. Однако удаление поверхностного слоя толщиной 100-200 мкм восстановило этот показатель до величины 23 кДж/м<sup>2</sup>, то есть, практически, до исходного значения.

Подобным образом изменяется предел прочности при растяжении  $\sigma_t$ . В исходном состоянии у органического стекла Э-2  $\sigma_t = 81,0$  МПа; после 5 лет климатического старения этот показатель уменьшается до 37,5 МПа, но приобретает исходную величину после удаления 170 мкм поверхностного слоя.

Эта закономерность справедлива как для аморфных, так и частично кристаллических полимеров (табл. 2) [3].



Таблица 2

Влияние поверхности состаренного слоя на ударную вязкость термопластов

Материал	Марка	Время старения, годы	$a_k$ , кДж/м <sup>2</sup>		
			Исходное состояние	После старения	
				Без удаления слоя	После удаления слоя
Органическое стекло	СО-120	3	20,5	6,0	19,0
	СО-140	7	19,5	3,9	18,5
	СО-200	1,5	25,0	8,0	18,2
Поликарбонат, наполненный фторопластом	МФ-42	8	108	11,0	104
Стеклонаполненный полиэтилентерефталат	КС-50	3,5	13,0	6,4	10,1

Результаты, представленные в табл. 1, 2 демонстрируют важный результат: поверхностный состаренный слой, составляющий лишь единицы процентов от общей толщины полимерных пластин, кардинально ухудшает их стандартные механические показатели.

С позиции механики разрушения [15] образование тонкого состаренного слоя на поверхности полимерного материала является эквивалентом условного дефекта типа острой трещины, длина которой сопоставима с толщиной состаренного слоя. При наложении механических нагрузок распространение трещины сопровождается пластической или вязкоупругой деформацией в зоне ее вершины. Одним из критериев разрушения при плоской деформации образца является соотношение

$$\sigma_k^2 = \frac{EG_{IC}}{\pi l_0 (1 - \mu^2)} \quad (1)$$

где  $\sigma_k$  — критическое значение напряжения, при котором происходит разрушение,  $E$  — модуль упругости,  $\mu$  — коэффициент Пуассона,  $l_0$  — длина трещины,  $G_{IC}$  — критическая скорость высвобождения энергии.

Показатель  $G_{IC}$  является характеристикой материала и определяет его вязкость разрушения. Можно предположить, что величина этого показателя изменяется от продолжительности воздействия таких факторов, как температура, термоциклы, кислород, относительная влажность воздуха, солнечная радиация, осадки, эрозия, механические нагрузки. Именно эти климатические факторы вызывают старение полимерных материалов [3,6], и их воздействие традиционно исследуется методами динамического и термомеханического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, инфракрасной и ультрафиолетовой спектроскопии, микроскопии, чтобы на основе выявленных микроскопических физико-химических превращений объяснить причины изменения прочностных показателей.

Дополнительный эксперимент подтвердил существенное влияние поврежденного поверхностного слоя. При измерении ударной вязкости  $a_k$  материалов, указанных в табл. 1,2, образцы помещались на опоры маятникового копра, и удар наносился с необлученной стороны. В этом случае при ударе бойка механические растягивающие напряжения в облученном поверхностном слое «раскрывают» микротрещину и резко снижают ударную вязкость. Если удар наносился с противоположной стороны, то напряжения «сжимали» трещину, повышая, тем самым величину  $G_{IC}$ . В этом случае ударная вязкость составила 18,5 кДж/м<sup>2</sup>.

Представленные результаты позволяют утверждать, что традиционная концепция моделирования климатического старения полимерных материалов, основанных на анализе молекулярных физико-химических процессах (гидролиз, окисление, деструкция, пластификация,

кристаллизация, разориентация и т.д.) [15] должна применяться в сочетании с фундаментальными принципами линейной механики разрушения [3, 15].

Традиционный подход к прогнозированию изменений свойств полимерных материалов при эксплуатации [16] предполагает использование эмпирических кинетических уравнений, характеризующих скорости одного или нескольких доминирующих физико-химических процессов. Однако даже при выполнении трудоемких экспериментов, учитывающих значимые факторы воздействия, не удается обеспечить достоверный уровень прогноза механической прочности полимерных материалов. С позиции химической кинетики, степень накопления повреждений в материале измеряется отношением количества разорванных связей к общему числу связей на единицу площади поперечного сечения образца [16]. Но, как было показано в табл. 1, 2, повреждения накапливаются в тонком поверхностном слое, что не учитывается критериями разрушения Бейли, Ильюшина и их аналогами [16]. Поэтому кинетический анализ микроскопических превращений не обеспечивает необходимой достоверности прогнозирования изменения механических показателей полимерных материалов.

Для того чтобы моделировать изменение механических свойств полимерных материалов на основе принципов линейной механики разрушения необходимо накопить информацию о влиянии факторов внешней среды на параметр вязкости разрушения  $G_{IC}$  или его аналоги [15]. Но именно этот показатель или его разновидности [3] в настоящее время недостаточно изучается при климатических испытаниях полимерных материалов.

Не вызывает сомнений, что из-за деструкции поверхностного слоя полимера показатель  $G_{IC}$  не должен рассматриваться как неизменный показатель материала. Аналогично другим деформационно-прочностным характеристикам он будет зависеть от температуры механических испытаний, скорости и способа механического воздействия, влагосодержания, которые влияют на вязкоупругость деформаций в зоне

вершины трещины. В работе [17] для образцов полиметилметакрилата с нанесенными надрезами измерена температурная зависимость показателя вязкости разрушения  $K_{IC}$ , связанного с  $G_{IC}$  соотношением

$$K_{IC}^2 = \frac{EG_{IC}}{1 - \mu^2} \quad (2)$$

Установлено, что вязкость разрушения этого аморфного полимера экстремально возрастает при температурах активной подвижности метильных групп СН<sub>3</sub> и эфирных групп, определяя области хрупкого и квазихрупкого состояний [15].

В последующих работах предстоит подробно исследовать и систематизировать взаимосвязь между показателями вязкости разрушения и молекулярной подвижностью в широком интервале температур, чтобы охватить и количественно охарактеризовать хрупкое, вязкое и хрупко-вязкое разрушение. Предстоит установить, как изменяется структурная релаксация сетчатых полимеров [18]. Изменения характеристик вязкости разрушения необходимо совмещать с анализом глубины и состояния поврежденного поверхностного слоя аналогично [19]. Необходимо выполнить большой объем экспериментальных исследований, чтобы обосновать и стандартизовать оптимальные способы механических испытаний неоднородно состаренных полимеров.

### **Заключение**

Таким образом, перспективной и актуальной задачей климатических испытаний полимерных материалов ближайших лет согласно [7, 19] является углубленное исследование взаимосвязи физико-химических превращений и характеристик вязкости разрушения в широком диапазоне температур в зависимости от скоростей нагружения, схем нагружения, формы и размеров образцов, характера микроповреждений в поверхностном слое, толщины состаренного слоя. Объединение принципов кинетики молекулярных физико-химических превращений и линейной механики разрушения может обеспечить дальнейший прогресс в моделировании и прогнозировании

механических свойств полимерных материалов при эксплуатации в климатических условиях.

#### Литература

1. Филатов И.С. Климатическая устойчивость полимерных материалов. М.: Наука, 1983. 214 с.
2. Старение полимерных материалов и изделий. Под ред. Черского И.Н. 1986. Якутский филиал СО АН СССР. 151 с.
3. Startsev O.V. Peculiarities of ageing of aircraft materials in a warm damp climate // Polymer Yearbook. 1994. P. 91–110.
4. De Bruijn M, H. D., Meijer F. The design and application of a microfoil tensile test apparatus for monitoring the degree of ultraviolet degradation of polymers. Review of Scientific Instruments. 1991. V.62. P. 1620–1623.
5. De Bruijn M. H. D. Degradation profiles of thick high-density polyethylene samples after outdoor and artificial weathering. / In «Polymer durability: degradation, stabilization, and lifetime prediction» ed. by L. Clough, N. C. Billingham, K. T. Gillen. American Chemical Society. 1996. P. 599–620.
6. Pochiraju K.V., Tandon G.P. Schoeppne G.A. Evolution of stress and deformations in high-temperature polymer matrix composites during thermo-oxidative aging. // Mechanics of Time-Dependent Materials. 2008. V.12. P. 45–68.
7. Kotnarowska D. Destruction of epoxy coatings under the influence of climatic factors. // Solid State Phenomena. 2013. V. 199. P. 581–586.
8. Бабенко Ф.И., Лапий Г.П. Исследование атмосферостойкости термопластов в условиях холодного климата. // Пластические массы. 1999. № 8. С. 31–35.
9. Бабенко Ф.И., Герасимов А.А., Родионов А.К., Сухов А.А., Федоров С.П., Федоров Ю.Ю. Оценка эксплуатационных характеристик полимерных материалов и изделий в условиях холодного климата. // Вестник ЯГУ. 2006. Т.3. №.3. С.48–53.

10. Jakubowicz I., Moller K. An FTIR, impact strength and thermal analysis investigation of a PVC window frame naturally aged for 20 years // *Polymer Degradation and Stability*, 1992. V. 36. P. 11–120.

11. 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. С. 3–33.

12. Старцев В.О., Лебедев М.П., Фролов А.С., Низина Т.А. Взаимосвязь деформативности и фрактографических характеристик поверхностей разрушения эпоксидных полимеров. // *Доклады академии наук*. 2017. Т. 467. №1. С. 55–58.

13. Startsev V.O., Lebedev M.P., Khrulev K.A., Molokov M.V., Frolov A.S., Nizina T.A. Effect of outdoor exposure on the moisture diffusion and mechanical properties of epoxy polymers. // *Polymer Testing*. 2018. V.65. P.281–296.

14. Мекалина И.В., Богатов В.А., Тригуб Т.С., Сентюрин Е.Г. Авиационные органические стекла // *Труды ВИАМ*. 2013. №11. Ст. 4.

15. Бартенев Г.М. Прочность и механизм разрушения полимеров. М. Химия, 1984. 280 с.

16. Гойхман Б.Д., Смехунова Т.П. Прогнозирование изменений свойств полимерных материалов при длительном хранении и эксплуатации. // *Успехи химии*. 1980. Т.49. №8. С. 1554–1573.

17. Johnson F.A., Radon J.C. Molecular kinetics and the fracture of PMMA. // *Engineering Fracture Mechanics*. 1972. V.4. P. 555-576.

18. Старцев О.В., Перепечко И.И., Старцева Л.Т., Машинская Г.П. Структурные изменения в пластифицированном сетчатом аморфном полимере. // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. 1983. Т. 25. № 6. С. 457–461.

19. Каблов Е.Н., Старцев О.В. Фундаментальные и прикладные исследования коррозии и старения материалов в климатических условиях (обзор). // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 4 (37). С. 38–52.

УДК 620.19

## **Термодесорбционные исследования урановых образцов с защитным антикоррозионным покрытием**

Хлабыстина Л.Р.<sup>1</sup>; Батин Д.П.<sup>1</sup>; Кочетов М.В.<sup>1</sup>; Фазылов Р.Р.<sup>1</sup>

[lyubov\\_tihomirova@mail.ru](mailto:lyubov_tihomirova@mail.ru)

<sup>1</sup> «Российский Федеральный Ядерный Центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е.И. Забабахина»

### ***Аннотация:***

*Проведено исследование урановых образцов с защитными антикоррозионными покрытиями, сформированными методами электродуговой обработки (ЭДО) и термодиффузной обработки (ТДО), на стойкость к воздействию газообразного водорода. Исследования проводились методом термодесорбционной спектроскопии.*

### ***Ключевые слова:***

*покрытия, дейтерий, сплошность.*

### **Введение**

В данной работе проводилось исследование образцов из урана с защитными покрытиями, сформированными с использованием методов ЭДО и ТДО, на стойкость покрытий к воздействию газообразного водорода. Как правило, наличие водорода приводит к охрупчиванию и снижению прочностных характеристик или даже полному разрушению покрытий [1].



Одной из основных характеристик качества, определяющих защитные свойства антикоррозионных покрытий, является сплошность (отсутствие в пленке покрытия сквозных проходов, проницаемых для коррозионно – активных газов). Для исследования процессов растворения и десорбции изотопов водорода в образцах материалов, определения свойств антикоррозионных покрытий применяется метод термодесорбционной спектроскопии.

### **Исследуемые образцы**

Исследуемые образцы из урана с защитными антикоррозионными покрытиями, сформированными методами ЭДО и ТДО.

Покрытие методом ЭДО формировалось на образцах № 1,2,3, покрытие методом ТДО формировалось на образцах № 4,5,6.

### **Метод исследований**

Метод проверки сплошности включает в себя следующие операции:

1) Образец с покрытием выдерживают заданное время  $t$  в атмосфере дейтерия при температуре  $T$  и давлении газа  $P$ . Дейтерий, при наличии несплошностей в покрытии типа микротрещин, свищей и т.п., относительно свободно проникает через них и растворяется в материале подложки. Параметры  $t$ ,  $P$  и  $T$  выбираются таким образом, чтобы не допустить образования устойчивых соединений подложки с водородом, но при этом растворить дейтерий в количестве  $Q$ , достаточном для последующего анализа.

2) На основании справочных данных проводится расчет максимальной возможной концентрации растворенного дейтерия  $C_0$  для образца без покрытия с активно сорбирующей газ поверхностью площадью  $S$ .

3) Выдержанный в среде дейтерия образец (см. п.1) нагревается в вакууме. В процессе нагрева масс – спектрометрическим методом ведётся измерение потока десорбированного газа (дейтерия)  $Q$ . По отношению  $Q/Q_0$  делается вывод о степени сплошности покрытия: при значении

отношения  $Q/Q_0 = 0$  покрытие сплошное, при  $Q/Q_0 = 1$  покрытие не обладает защитными качествами, при  $0 < Q/Q_0 < 1$  покрытие имеет локальные дефекты сплошности (свищи, царапины, трещины на ребрах и других поверхностях с малым радиусом кривизны и т.п.).

Подготовительные операции и измерения потока десорбции по п.п. 1–3 проводились при следующих термобарических условиях и временных режимах:

– автоклав с образцом вакуумировался до давления  $\sim 10^{-3}$  мм рт.ст. и нагревался до температуры  $320 \pm 5^\circ\text{C}$  (образец №3 нагревался до  $340 \pm 5^\circ\text{C}$ );

– в автоклав с образцом из генератора дейтерия подавался дейтерий до давления  $P = 42 \pm 3$  мм рт.ст. (для образца №2 дейтерий подавался до  $P=100$  мм рт.ст.);

– после выдержки в атмосфере дейтерия в течение 60 минут газ из автоклава осаждался обратно на генератор дейтерия, а сам автоклав погружался в воду для охлаждения (снижение температуры от  $320^\circ\text{C}$  до комнатной происходило за время  $\sim 3$  минуты);

– образец перегружался в другой автоклав, рабочий объем которого был предварительно дегазирован при температуре  $T > 400^\circ\text{C}$  и давлении  $P \sim 10^{-3}$  мм рт.ст. до прекращения газовыделения;

– нагревателем сопротивления с питанием от автоматического регулятора мощности МИНИТЕРМ 300 проводился нагрев образца по заданному режиму (нагрев до  $340^\circ\text{C}$  со скоростью  $8^\circ\text{C}/\text{мин}$  и выдержка при  $340 \pm 5^\circ\text{C}$  в течение 120 минут);

– одновременно с началом нагрева с периодичностью  $\sim 6$  секунд проводилось измерение потока десорбируемых газов с молекулярными массами 3 и 4 а.е.м. (молекулярного дейтерия состава HD и DD);

– на завершающем этапе проводилось измерение линий фона 3 и 4 а.е.м. при нагреве пустого автоклава (несмотря на предварительный отжиг автоклава, для последующих расчётов требовалось учесть фоновые

показания масс – спектрометра, возможность сорбции газов внутренней поверхностью при вскрытии автоклава).

В качестве регистрирующего прибора использовался квадрупольный масс–спектрометр MicroVisionIP, предварительно откалиброванный по известным потокам дейтерия. Схема, применявшейся в исследованиях установки, представлена на рисунке 1.

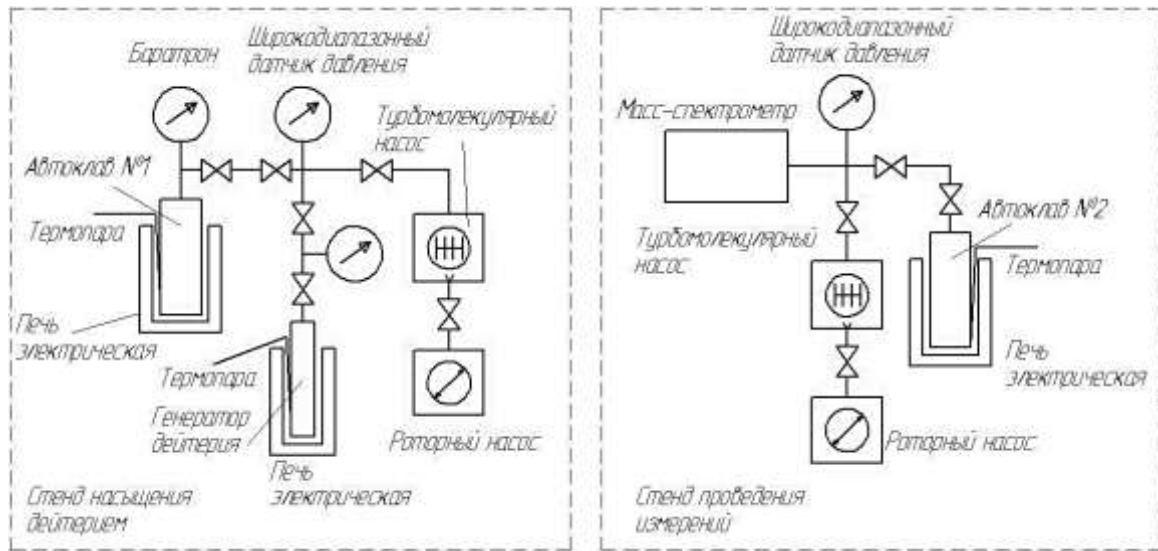


Рис. 1 – Схема экспериментальной установки

Расчет количества дейтерия  $Q_f$ , десорбирующегося в фоновом режиме (пустой автоклав), производился по формуле:

$$Q_f = f_i^4 \cdot \Delta t + \frac{1}{2} \cdot f_i^3 \cdot \Delta t, \quad (1)$$

где  $f_i^3$  и  $f_i^4$  – измеренное через равные промежутки времени значение потока газа с массой 3 и 4 а.е.м при нагреве пустого автоклава (моль/с);  $\Delta t$  – промежуток времени между считываниями показаний МС (с).

Расчет количества дейтерия, десорбированного из образцов,  $Q_{D2}$  проводился путем интегрирования кривых десорбции по времени по формуле:

$$Q_{D2} = J_i^4 \cdot \Delta t + \frac{1}{2} \cdot J_i^3 \cdot \Delta t - Q_f, \quad (2)$$

где  $J_i^3$  и  $J_i^4$  – измеренное через равные промежутки времени значение потока газа с массой 3 и 4 а.е.м при нагреве автоклава с образцом (моль/с);  $\Delta t$  – промежуток времени между считываниями показаний МС (с).

Расчет  $Q_0$  – количества растворенного водорода при предположении, что образец имеет чистую поверхность, проводился по формуле [2]:

$$Q_0 = 1,2^2 \pi C \cdot S \cdot \overline{D \cdot t}, \quad (3)$$

где  $C$  и  $D$  – равновесная концентрация растворенного дейтерия и коэффициент диффузии дейтерия в уране для заданных давления дейтерия и температуры (справочные данные);  $S$  – площадь поверхности образца;  $t$  – время процесса насыщения; коэффициент 0,5 введён, так как равновесная концентрация растворенного дейтерия рассчитывается для одиночных атомов, тогда как газ выделяется в состоянии двухатомных молекул.

Равновесная концентрация растворённого дейтерия согласно [3] для условий  $C < 1\%$ (ат.) и  $T < 668^\circ\text{C}$  рассчитывается по формуле:

$$\lg C \text{ \% ат.} = 0,5 \lg P - 3,37 - 388/T, \quad (4)$$

где  $P$  – давление дейтерия в процессе насыщения, Па,  $T$  – температура образца, К.

Коэффициент диффузии дейтерия в продукте рассчитывался по следующей формуле [3]:

$$D = 2 \cdot 10^{-6} e^{-46300/RT}, \quad (5)$$

где  $R = 8,31$  Дж/моль·К – универсальная газовая постоянная.

Параметр  $k$ , характеризующий степень сплошности покрытий, находился по формуле

$$k = \frac{Q_{D_2}}{Q_0} \quad (6)$$

## Результаты экспериментов

Произведено две серии термодесорбционных экспериментов. Режимы выдержки образцов в среде дейтерия и проведения термодесорбционных измерений в первой серии экспериментов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Режимы выдержки образцов в среде дейтерия и проведения термодесорбционных измерений в первой серии экспериментов

№ образца и тип покрытия	Время выдержки в среде D <sub>2</sub> , мин	Температура выдержки в среде D <sub>2</sub> , °C	Давление D <sub>2</sub> , мм рт.ст.	Температура выдержки при ТДС, °C	Время выдержки при ТДС, мин
1 ЭДО	60	320±5	40,1	340±5	120
2 ЭДО	35	320±5	100,0	340±5	120
3 ЭДО	60	340±5	37,3	340±5	60
4 ТДО	60	320±5	39,4	340±5	60
5 ТДО	60	320±5	41,1	340±5	120
6 ТДО	60	320±5	43,4	340±5	120

Во второй серии экспериментов все образцы выдерживались в среде дейтерия в течение 60 мин при температуре 320±5°C и давлении 40±2 мм рт.ст.; в термодесорбционных исследованиях средняя скорость нагрева – 8,5°C/мин, температура плато – 320±5°C, время выдержки при температуре плато – 120 мин.

Для проверки достижения заданной температуры на образце производились измерения его температуры с помощью введённой через вакуумный ввод термопары при применявшейся в серии экспериментов процедуре нагрева. Результаты измерений представлены на рисунке 2. Кривые роста температур, приведённые на рисунке, показывают, что температура  $T = 340^{\circ}\text{C}$  достигается на образце при используемой в измерениях процедуре нагрева через  $t \approx 60$  мин после начала нагрева.

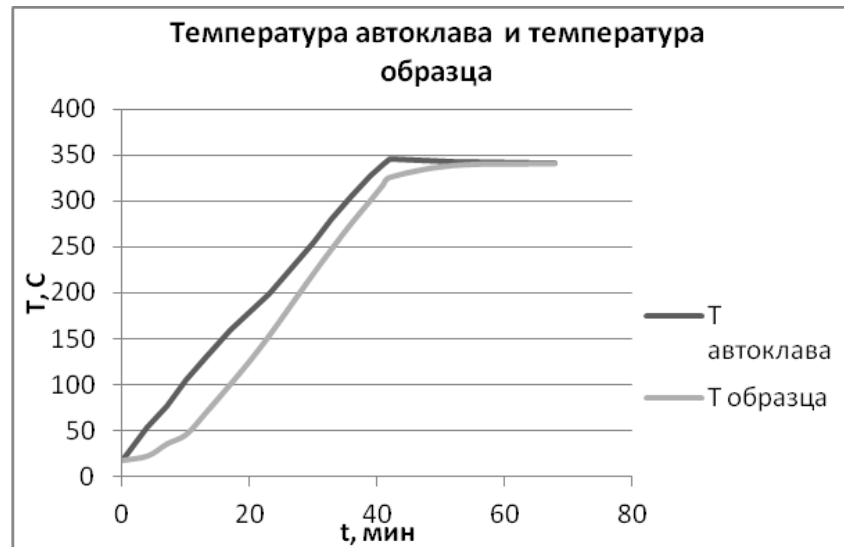
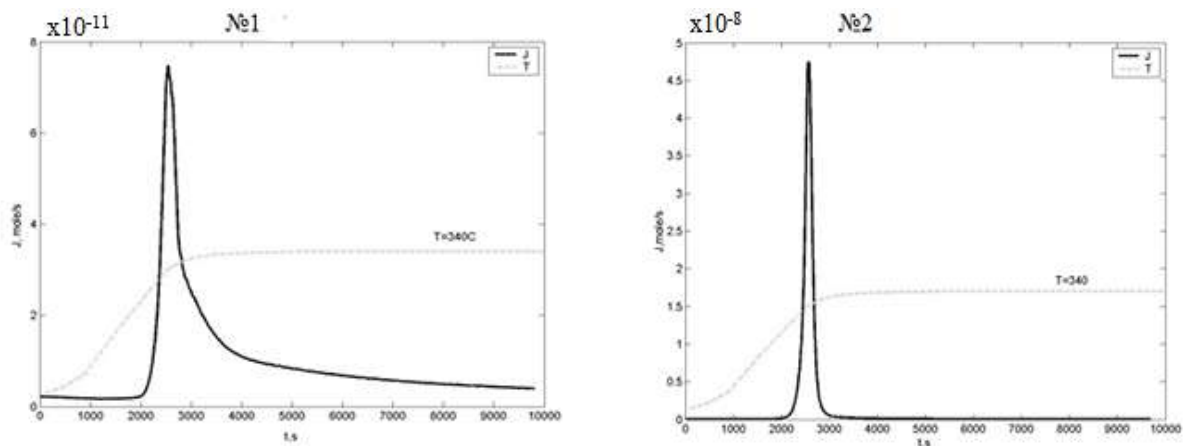


Рис. 2 – Зависимость температуры внешней поверхности автоклава и температуры образца от времени при применявшейся в серии экспериментов процедуре нагрева

Полученные в результате серии экспериментов зависимости термодесорбционных потоков дейтерия из образцов от времени представлены на рисунке 3. На графиках также отображены кривые роста температуры внутренней поверхности автоклава в ходе измерений.

Расчитанные по результатам измерений с использованием формул (1) – (6) параметры сплошности покрытия  $k$  приведены в таблице 2. Согласно полученным результатам, образцы № 1 и 4 обладают высокой сплошностью покрытия, образцы № 5 и 6 – удовлетворительной сплошностью. Покрытия образцов № 2 и 3 не являются водородостойкими.



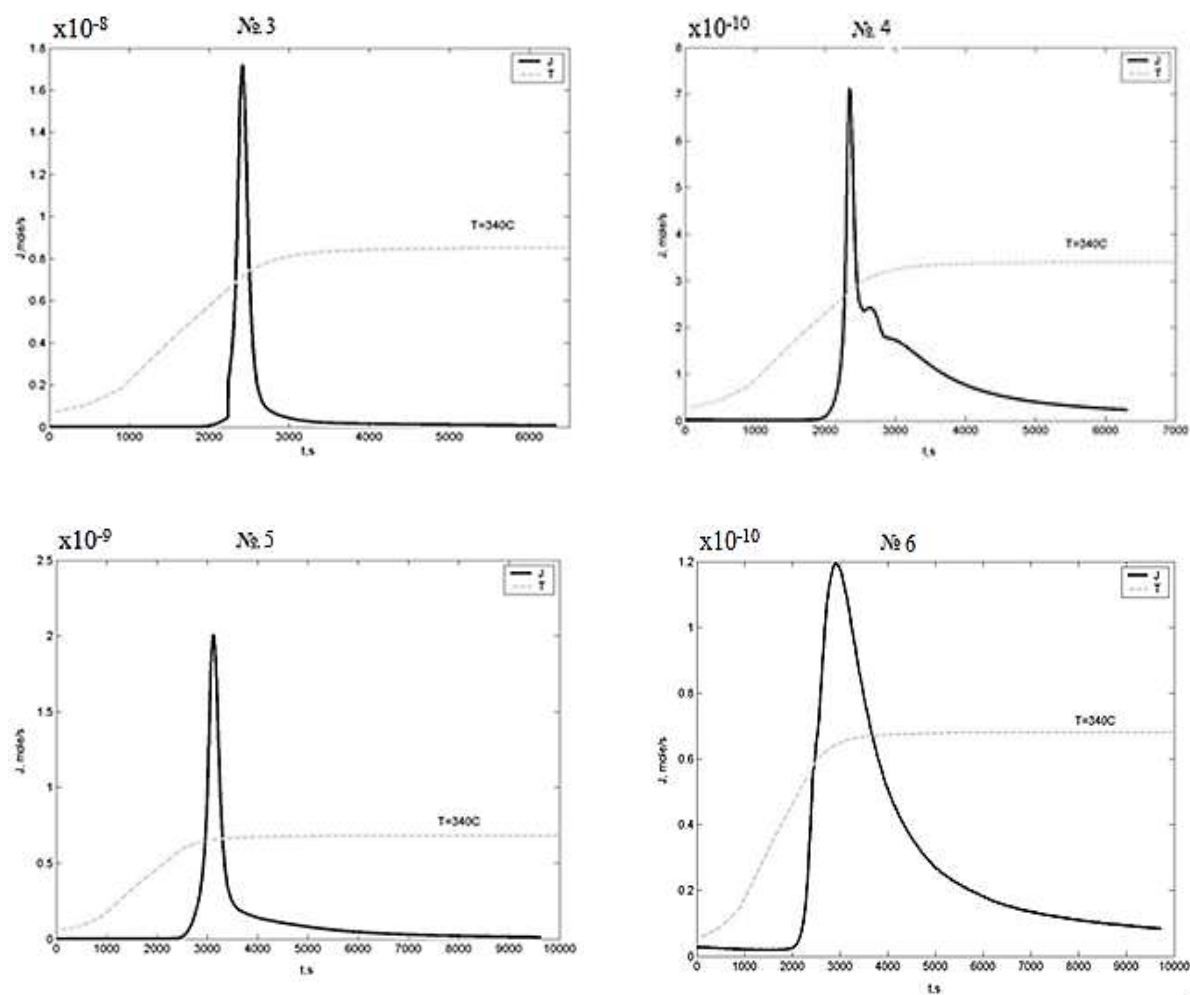


Рис. 3 – Термодесорбционные графики в первой серии экспериментов.

Таблица 2

Параметры сплошности покрытий образцов.

№ образца и тип покрытия	Параметр сплошности покрытия $k$ в первой серии экспериментов	Параметр сплошности покрытия $k$ во второй серии экспериментов
1 ЭДО	0,0075	$2 \cdot 10^{-4}$
2 ЭДО	0,75	1
3 ЭДО	0,28	0,68
4 ТДО	0,039	0,023
5 ТДО	0,084	0,17
6 ТДО	0,020	0,12

Вздутий и растрескивания покрытий на образцах визуально не обнаружено. На внешней поверхности образцов № 2 и 6 появились пятна, вероятно, образовавшиеся вследствие загрязнения поверхности образцов

до проведения термодесорбционных исследований, либо в результате воздействия остаточных газов в полости вакуумируемого автоклава (паров воды, кислорода и т.д.). Масса образцов в процессе проведения экспериментов практически не изменилась, изменения массы находятся в пределах погрешности весов.

### **Заключение**

1. Проведены исследования сплошности методом термодесорбционной спектроскопии антикоррозионных покрытий образцов из урана № 1, 2, 3 с покрытием, сформированным методом ЭДО и № 4, 5, 6 с покрытием, сформированным методом ТДО.

2. В результате проведенной работы получены термодесорбционные спектры газовой выделенности из образцов, рассчитаны параметры сплошности покрытия образцов (отношения количества дейтерия, выделившегося из образца, к расчетному количеству дейтерия в аналогичном по площади поверхности незащищённого образца из урана).

3. Покрытие образца №1, сформированное методом ЭДО, обладает высокой сплошностью с коэффициентом сплошности покрытия  $k=0,0075$ . Это означает, что материал образца поглотил только 0,75% дейтерия от теоретически возможного максимального количества (незащищенный образец из урана – 100%). Однако, образцы 2 и 3 имеют существенные несплошности, что требует дополнительных исследований.

4. Покрытия образцов, сформированные методом ТДО, обладают хорошей сплошностью с коэффициентом сплошности покрытия  $k = 0,020 - 0,084$ . Это означает, что материал образцов поглотил 2,0 – 8,4% дейтерия от теоретически возможного максимального количества (незащищенный образец из урана – 100%).



### Литература

1. Бобылев А.В. Механические и технологические свойства металлов / А.В. Бобылев – М.: Металлургия, 1980. – 208 с.
2. Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах / Б.С. Бокштейн – М.: Металлургия, 1978. – 248 с.
3. Калачев Б.А. Константы взаимодействия металлов с газами / Б.А. Калачев – М.: Металлургия, 1987. – 368 с.

УДК 620.1

## **Инновационные подходы к формированию композитов для производства изделий РКТ и конверсии**

Шатров В.Б.<sup>1</sup>, к.т.н.; Шайдурова Г.И.<sup>1</sup>, д.т.н.; Васильев И.Л.<sup>1</sup>, к.т.н.;  
Антипин В.Е.<sup>1</sup>; Зубарев С.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Публичное акционерное общество научно-производственное объединение  
«Искра», г. Пермь

### ***Аннотация:***

*Показано, что направленная модификация связующих и различных субстратов на органической и неорганической основе позволяет значительно повысить уровень физико-механических характеристик композиционных материалов и обеспечить их конкурентоспособность в области прикладной химии для применения в перспективных проектах новых изделий.*

### ***Ключевые слова:***

*эпоксидные связующие.*

Макрогетерогенные системы из композиционных материалов эффективно используются как в ракетно-космической технике, так и в других отраслях промышленности. Эксплуатационные характеристики этого класса материалов в значительной степени определяются работоспособностью границ раздела между структурными составляющими полимерной матрицы и волокнистого наполнителя.

Для разработки конкурентоспособной продукции изделий требуются новые подходы в развитии материаловедения композитов, широко используемых в различных отраслях промышленности. Улучшение физико-механических характеристик композитов может быть достигнута как за счёт

использования новых (или наномодифицированных) связующих, так и новыми подходами к изменению поверхностной энергии армирующих волокнистых наполнителей, включающих:

- плазмохимическую обработку,
- химическую активацию,
- наноструктурирование,
- воздействие физических и электрофизических полей.

Представляет актуальное значение также разработка эпоксидных связующих повышенной теплостойкости, как с экологически более чистыми отвердителями и катализаторами с латентным механизмом полимеризации, так и с жидкофазными продуктами, что особенно важно для внедрения современного намоточного оборудования с дозаторными устройствами.

Кривые ДСК с катализаторами представлены на рис. 1.

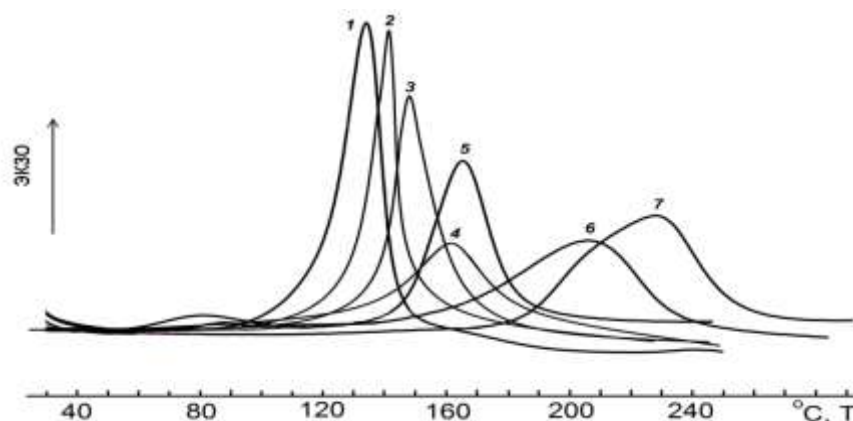


Рис. 1 – Физико-химические экзотермические превращения при полимеризации эпоксидных связующих с катализаторами: 1 – УП-606/2, 2 – 1-(п-бутил)имидазол, 3 – хлорид цинка х2Имидазол, 4 – ТБАХ, 5 – ДМГД, 6 – ацетоацетанат железа , 7 – ацетоацетанат марганца

Таблица 1

Физико-механические свойства эпоксиангидридных полимеров каталитического отверждения

Катализатор	Режим отверждения	Свойства при растяжении				Свойства при сжатии			
		25°C		150°C		25°C		150°C	
		$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %
УП-606/2	120°C–2ч 160°C–4ч	30	10	29	15	135	33	123	46
ТБАХ	120°C–2ч 160°C–4ч	33	9	32	10	140	30	130	27
1-(n-бутил)имидазол	120°C–2ч 160°C–4ч	29	7	32	10	146	25	145	26
[ZnCl <sub>2</sub> ·2Имидазол]	120°C–2ч 160°C–4ч	28	6	31	12	142	31	140	30
ДМГД	160°C–2ч 180°C–6ч	36	10	37	14	144	26	142	28
Железа (III) ацетилацетонат	160°C–2ч 180°C–6ч	<b>35</b>	8	35	14	150	28	<b>142</b>	29
Марганца (III) ацетилацетонат	160°C–2ч 180°C–6ч	<b>34</b>	10	34	12	154	36	<b>152</b>	35

Как видно из результатов исследований предпочтительными катализаторами для использования могут рассматриваться ацетилацетонаты железа и марганца, что связано с более длительной жизнеспособностью после смешения компонентов.

В процессе исследований установлено также, что наиболее приемлемым способом введения нанодобавок является предварительная их механоактивация до состояния коллоидных паст, что предупреждает в дальнейшем агломерацию наноструктур в составе связующего (на сравнении коллоидного наноалюминия и порошкообразного оксида кремния, представленных на рис. 2).

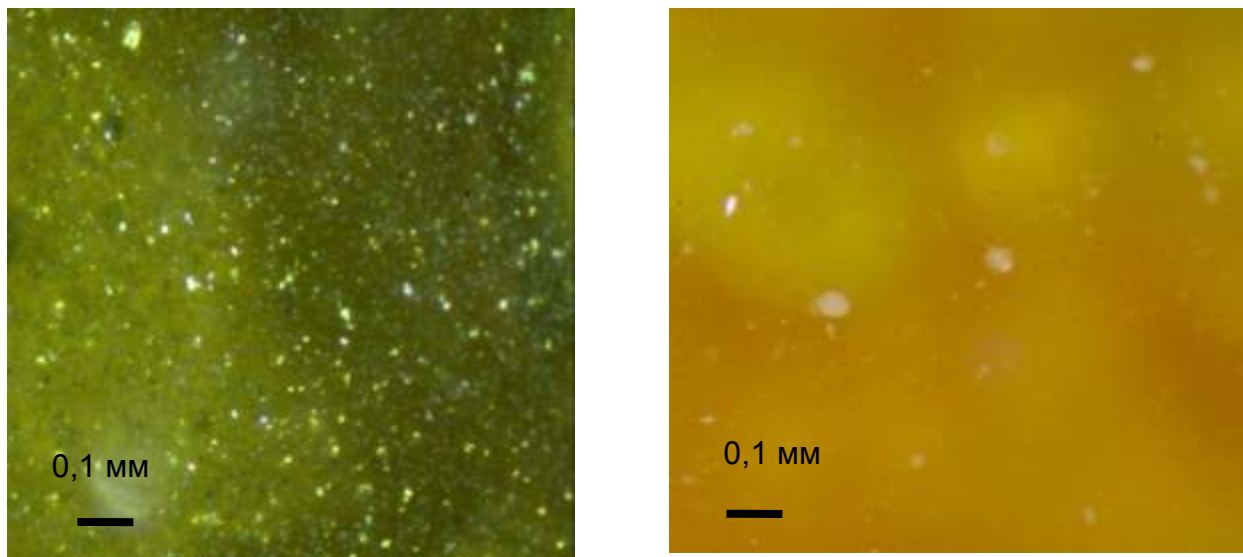


Рис. 2 –Визуализация жидкофазного эпоксидного связующего в присутствии нанодобавок (слева-коллоидная паста, справа- дисперсия диоксида кремния без механоактивации)

Анализ информационных источников показывает, что учёными Франции, Японии, Израиля и др. уделяется большое внимание методам воздействия на физическое состояние поверхности с целью достижения супергидрофобности или гидрофильности, исходя из поставленных технических задач по условиям эксплуатации. Результаты исследований структуры арамидных наполнителей марок «Армос» и «Русар», а также – углеродных волокон марки «Урал» привели к необходимости углублённого изучения возможности поверхностной модификации волокнистых наполнителей с целью изменения энергии Гиббса при смачивании поверхности полимерными матрицами. Модификация поверхности субстратов – это реальное достижение монолитности структуры создаваемых композитов, используя методы активирования, избирательные для конкретного класса наполнителя.

Из множества теоретически изученных и экспериментально опробованных поверхностно-активных веществ было обращено внимание на механизм взаимодействия роданида железа  $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ . Экспериментально установлено, что тиоцианат железа, представляющий собой комплексное соединение, взаимодействует адсорбционно-химически с атомами углерода

на поверхности материала при этом мицеллы организуются таким образом, что их гидрофобные концы направлены внутрь, а гидрофильные – наружу. При этом ингредиенты связующего переносятся вглубь, обволакивая и насыщая структуру волокна с увеличением контакта с полимерным связующим. Анализ структуры модифицированных углекомполитов (метод электронной микроскопии) представлен на рис .3.

Наименование материала  
«Урал» + ЭДТ-10П

Структура углепластиковых образцов

«Урал» + роданид Fe + ЭДТ-10П

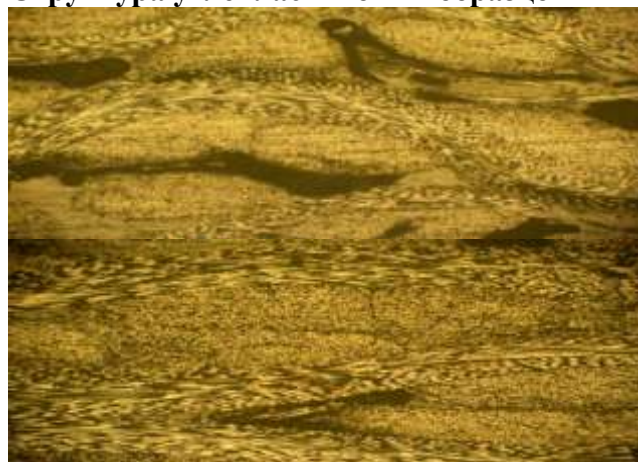


Рис. 3 – Структура углепластиковых образцов

Физико-механические характеристики, достигнутые при изготовлении углепластиков методом вакуумного формования, представлены в таблице 2.

Таблица 2

№	Наименование показателя	Исходная ткань Урал Т-22Р ЭХО-А	Модифицированная ткань	
			Роданид Fe	Cu
1.	Предел прочности при сжатии, $\sigma_{сж}$ , МПа (кгс/см <sup>2</sup> ), размер 10×10×15 мм основа уток	127,1 (1300) 121,0 (1240)	<b>156,7 (2200)</b> 148,6 (1510)	<b>207,9 (2120)</b> 139,2 (1420)
2.	Предел прочности при растяжении, $\sigma_p$ , МПа (кгс/см <sup>2</sup> ), размер 235×25×(3-4) мм основа уток	166 (1700) 53 (550)	<b>259,9 (2651)</b> 101,9 (1040)	219 (2240) 87,2 (890)
3.	Модуль упругости при растяжении, $E_p$ , Гпа (кгс/см <sup>2</sup> ), размер 235×25×(3-4) мм основа уток	11,7(120000) 6,8 (70000)	<b>16,9 (173100)</b> 14,9 (152900)	15,0 (153000) 10,0 (102000)



Следует отметить, что углеродные ткани типа «Урал» позволяют рассматривать и вариант непосредственного осаждения нанотрубок с последующей пропиткой смолами (феноло-формальдегидными или эпоксидными), используя благоприятное влияние нанотехнологии на повышение уровня физико-механических характеристик. Формирование нанообразований (рис. 4) непосредственно на субстрате приводит к максимальной прочности благодаря более совершенной структуре на границе контакта (рис. 5, 6 и 7).

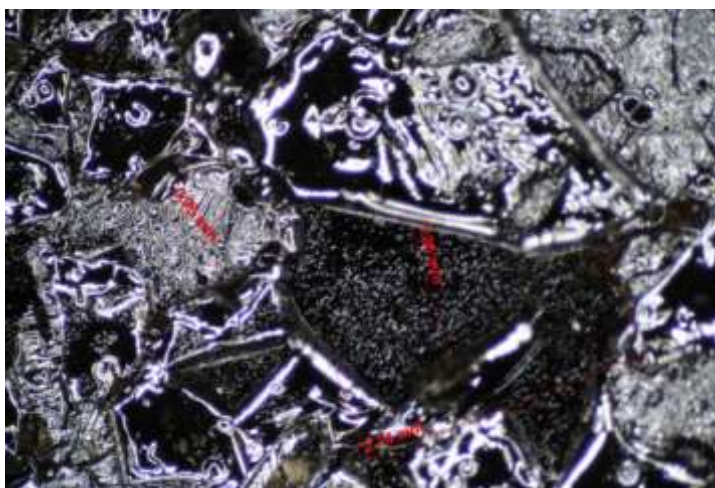


Рис. 4 – Визуализация нанообразований на стекле после деструкции ПВХ



Рис. 5 – Внешний вид ткани «Урал» по основе и утку после термообработки в присутствии ПАВ

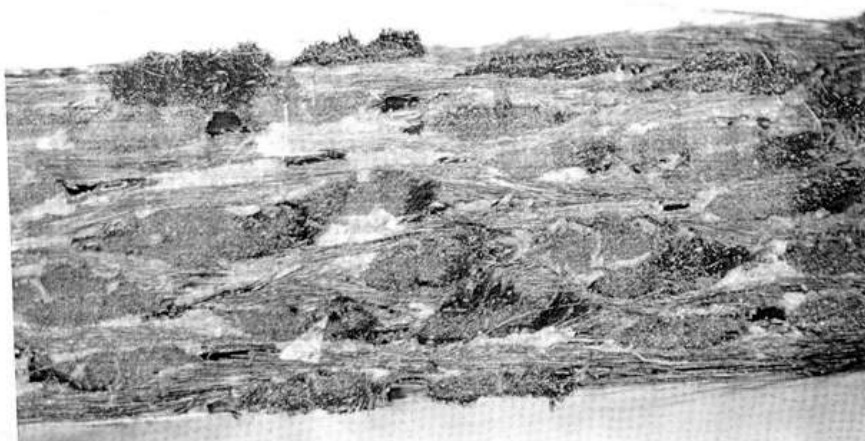


Рис. 6 – Углеродный композит на срезе после прессования по штатной технологии



Рис. 7 – Углеродный композит на срезе после прессования с предварительной модификацией волокнистого наполнителя.

Сравнительные результаты физико-механических характеристик углепластика с разновидностями углеродных наполнителей представлены в таблице 3.



Таблица 3

№ п.п.	Наименование материала	Р, кгс (исходная ткань)		$\sigma$ сжат, кгс/см <sup>2</sup>		$\sigma$ раст, кгс/см <sup>2</sup>		Е раст, кгс/мм <sup>2</sup>		$\sigma$ изгиб, кгс/см <sup>2</sup>	
		основа	уток	основа	уток	основа	уток	основа	уток	основа	уток
1	УРАЛ Т22-Р ЭХО А+ЭДТ-10П	192	56	2578	1288	1910	581	1593	898	2801	1220
2	УРАЛ Т22-Р ЭХО А + Fe(CNS) <sub>3</sub> + ЭДТ-10П	375	73	2750	1400	2651	1040	1731	1544		
3	УТ-900ПМ + ЭДТ-10П	847	617	954	912	4517	2908	7211	5962	2461	1991
4	УТ-900ПМ + Fe(CNS) <sub>3</sub> + ЭДТ-10П	1250	973	1241	1032	4082	3410	6741	6610	2652	2297
5	Porcher+ ЭДТ-10П			2382	2368	2773	2683	5855	4621	3319	3647
6	Porcher+ Fe(CNS) <sub>3</sub> + ЭДТ-10П	358	237	3047	2627	3133	2943	5624	6901	4774	4191

Результаты проведённых исследований продемонстрировали, что направленная модификация связующих и различных субстратов на органической и неорганической основе позволяет значительно повысить уровень физико-механических характеристик композиционных материалов и обеспечить их конкурентоспособность в области прикладной химии для применения в перспективных проектах новых изделий. При этом, для каждого материала и с учётом особенностей технологического формования необходимы оптимальные подходы к выбору способа активирования поверхности и связующих, исходя из расчётов технической и экономической целесообразности.

### Выводы:

1. Комплекс представленных результатов исследований в области получения композитов на примере угле-органопластиков показывает важность значения изменения поверхностной энергии субстратов перед пропиткой.

2. Углепластики с углеродными тканями типа «Урал» позволяют реально рассматривать вариант непосредственного осаждения нано-трубок с последующей пропиткой смолами (феноло-формальдегидными или эпоксидными), используя благоприятное влияние нано-структурирования на повышение уровня физико-механических характеристик.

3. Целесообразно расширение направления работ с нано-осаждением и на других субстратах, индивидуально подходя к выбору способных к сублимации полимеров при относительно невысоких температурах и без выделения вредных химических веществ в окружающую среду.

4. Поиск и исследование предпочтений в области получения более теплостойких и технологичных связующих - принципиально новое направление для перспективного материаловедения композитов

#### Литература

1. Берлин А.А. Перспективные материалы и технологии для ракетно-космической техники /И. А. Ассовский // Космический вызов XXI века. – М. 2007, С. 17–26.

2. Щурик А.Г. Искусственные углеродные материалы // Пермь, Пермский государственный университет. – 2009, 342 с.

3. Шайдурова Г.И. Влияние структурных особенностей арамидных волокон на ФМХ органопластиков / А.Ю. Лузенин, Ю. Г. Лузенин //Материалы XI Всероссийской научно-технической конференции Пермь, - 2008 г, С.43–44.

4. Милёхин Ю.М. Пути совершенствования корпусов ракетных двигателей твёрдого топлива в России и за рубежом / С.А. Гусев, А.К. Яницкий, В.В. Соколов // Журнал «Вопросы оборонной техники». Серия 15, 2015.

5. Димитриенко И.П. К вопросу о подтверждении длительного срока эксплуатации изделий из ПКМ / С.Н. Сычугов // Журнал «Вопросы оборонной техники», серия 15, 1998, -С. 19–23

6. Шайдурова Г.И. Аналитические исследования в области разработки и применения нанокompозитов / С.А. Лобковский , Е.В. Зубова // журнал «Вопросы оборонной техники» , серия 15 , - 2014, - С. 63–66

7. Каблов Е.Н. Авиационное материаловедение в XXI веке. Перспективы и задачи / Е.Н. Каблов // Энциклопедический справочник, 2007 г., №1.

8. Шайдурова Г.И. Перспективы реализации наноструктур при создании композитов с прогнозируемыми свойствами. / Г.И. Шайдурова, В.Б. Шатров, И.Л. Васильев //Сборник тезисов докладов -Международной конференции Техническая химия. От теории к практике, Пермь, 2016г. с. 52.

9. Харрис П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры / П.Харрис, //Техносфера, V/ 2003 г., 336 с.

10. Шайдурова Г.И., Лобковский Д. С. ,Антипин В.Е. Способ получения поверхностно-активного наполнителя. // Патент РФ №2587095 от 10.06. 2016 , Бюллетень № 16(2016).

УДК 620.1

## **Прогнозирование работоспособности многослойных технических объектов**

Соколовский М.И.<sup>2</sup>, член-корр. РАН; Шайдурова Г.И.<sup>2</sup>, д.т.н.;

Модорский В.Я.<sup>1</sup>, д.т.н.; Шайдуров А.А.

<sup>1</sup>*Пермский национальный исследовательский политехнический университет.*

<sup>2</sup>*Публичное акционерное общество Научно-производственное объединение «Искра», г. Пермь*

Эластичные подвижные соединения известны как гибкие шарниры многослойного исполнения и нашли применение в вертолётостроении (подшипники в винтовом креплении), ракетостроении (эластичные опорные шарниры), строительных конструкциях фундаментов (виброопоры) и специальном судостроении (виброакустические амортизаторы).

Базовая конструкция резино-металлического соединения и основные геометрические параметры приведены на рисунке 1 и представляет пакет из опорных колец (поз. 1, 2) и чередующихся стальных колец (поз. 3), разделенных слоями эластомера на основе синтетического каучука с минимальным межмолекулярным трением (поз. 4). Слои вулканизата эластомера с чередующимися стальными и опорными кольцами из титанового сплава должны быть прочно скреплены специальными системами клеем горячей вулканизации для трудно-склеиваемых резин (марки клеёв «Хемосил» немецкого производства или «Пермлок» отечественной разработки и производства), обеспечивающих адгезионную прочность при отрыве и сдвиге на уровне 5,5–7,5 МПа.

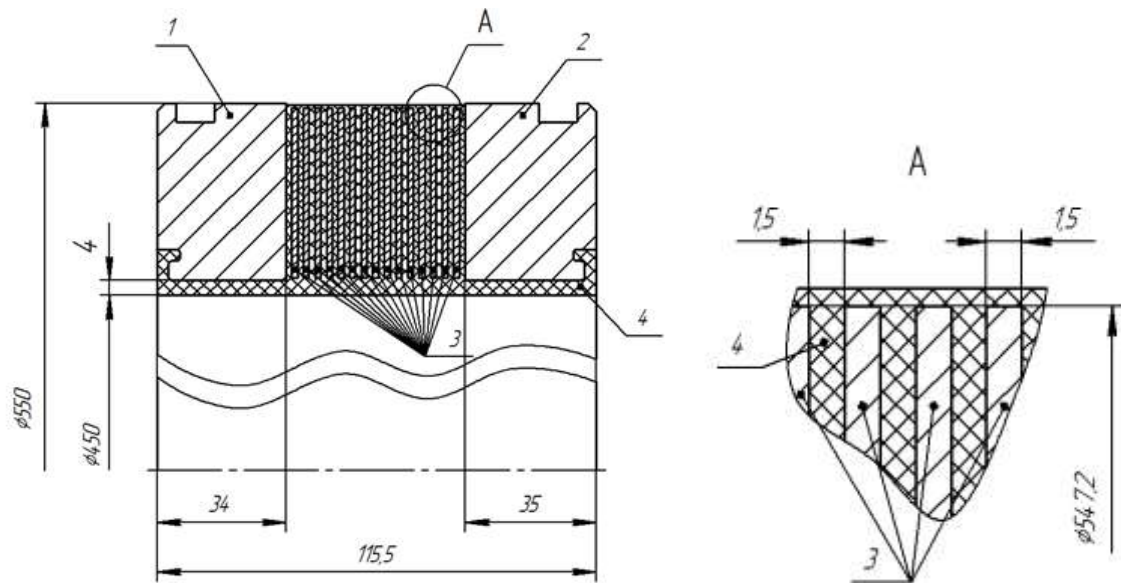


Рис. 1 – Конструктивные особенности эластичного подвижного соединения:  
1, 2 – кольца опорные, 3 – стальные элементы кольцевого типа, 4 – слои эластомера

С точки зрения напряженно-деформированного состояния объект эксплуатируется при сжатии от давления и сдвиге осей опорных колец на 40 мм.

Рассматривая геометрическую модель подвижного соединения (рисунок 2) со смещенными друг относительно друга осями опорных колец, следует отметить, что давление приложено на внутреннюю поверхность изделия и свободный торец А опорного кольца. Свободный торец Б другого опорного кольца закреплен в осевом направлении и в радиальном направлении пакет закреплен по линии Л. На узлы торца А наложена связь перемещений, задающая равенство осевых перемещений этих узлов (торец А при действии давления будет оставаться параллельным торцу Б).

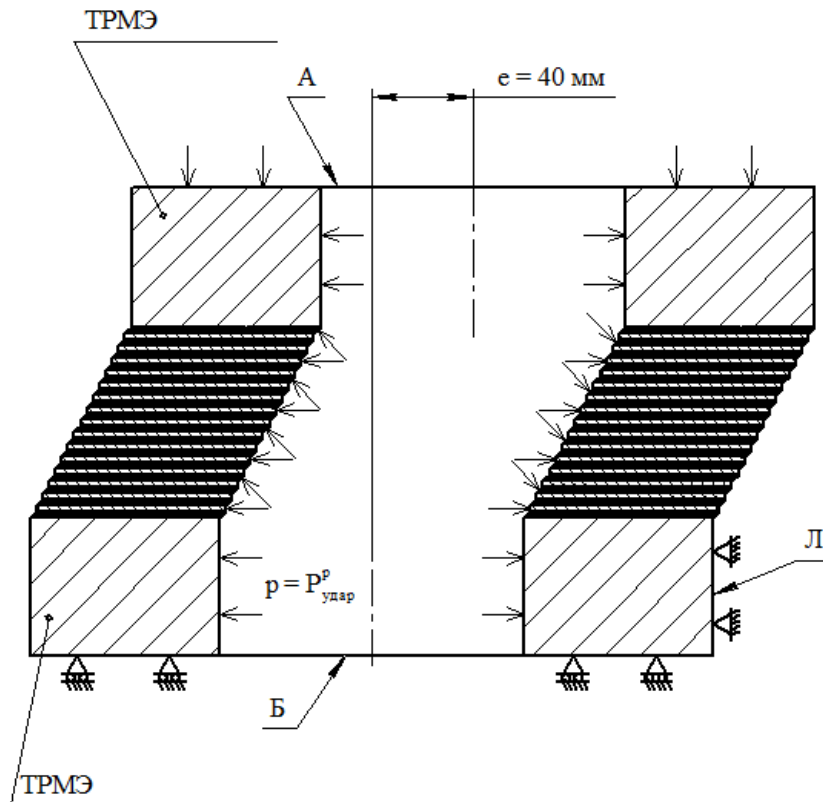


Рис. 2 – Расчетная схема нагружения конечно-элементной модели подвижного соединения

Для определения соотношения механики напряженно-деформируемого состояния изделия уравнение равновесия сплошной среды представлено в виде:

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \sigma + \rho \vec{F} &= 0 \\ \vec{n} \cdot \sigma|_{\Gamma_F} &= \vec{F} \end{aligned} \quad (1)$$

Нелинейные геометрические соотношения, описывающие напряженно-деформированное состояние (НДС) многослойного пакета, определялись следующим образом:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} \left[ \nabla \vec{u} + \nabla \vec{u}^T \right] + \frac{1}{2} \left[ \nabla \vec{u} \cdot \nabla \vec{u}^T + \nabla \vec{u}^T \cdot \nabla \vec{u} \right]$$

Связь упругих напряжений и деформаций описывается обобщенным законом Гука:

$$\begin{cases} y_r = \frac{E}{(1+\mu_r)(1-2\mu_r)}((1-\mu)e_r + \mu e_u + \mu e_z) \\ y_u = \frac{E}{(1+\mu)(1-2\mu)}((1-\mu)e_u + \mu e_r + \mu e_z) \\ y_z = \frac{E}{(1+\mu)(1-2\mu)}((1-\mu)e_z + \mu e_r + \mu e_u) \\ y_{rz} = \frac{E}{2(1+\mu)}e_{rz} \end{cases} \quad (3)$$

В соотношении (3) введены следующие обозначения:

$E$  – модуль упругости,  $\mu$  – коэффициент Пуассона,  $\varepsilon_r, \varepsilon_\theta, \varepsilon_z, \varepsilon_{rz}$  – радиальные, кольцевые, осевые и сдвиговые деформации,  $\sigma_r, \sigma_\theta, \sigma_z, \sigma_{rz}$  – радиальные, кольцевые, осевые и касательные напряжения.

Уравнение равновесия системы конечных элементов в векторной форме имеет вид:

$$[K] \delta = R \quad (4)$$

В соотношении (4) приняты обозначения:

$[K]$  – матрица жесткости конструкции,  $\delta$  – вектор неизвестных,  $R$  – вектор нагрузки.

Матрицы жесткости конечного элемента определялись с использованием следующего соотношения:

$$[k]^e = 2\pi \int_S [B]^T [D] [B] r dS \quad (5)$$

В соотношении (5):  $[B]$  – геометрическая матрица, используемая для связи деформаций и перемещений в конечном элементе, зависящая от типа конечного элемента,  $[D]$  – матрица упругости, зависящая от вида напряженного состояния.

Физико-механические характеристики конструкционных материалов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Детали	Материал	$\sigma_{02}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа
Кольца опорные	Сплав титановый ОТ4, поковка гр. III ОСТ 1 90000-70	580	686
Тарель	Лист БТ - БШ - ПН - 0 - 1,5 ГОСТ19904 - 90 ОК360В4(5) - Ст3сп(пс)ГОСТ16523 - 97	235	350
	Лист БТ - БШ - ПН - 0 - 1,5 ГОСТ19904 - 90 К350В4(5) - II 20 ГОСТ16523 - 97		

Физико-механические и теплофизические (ФМХ и ТФХ) материалов тарелей приведены на диаграмме 3, опорных колец – на диаграмме 4.

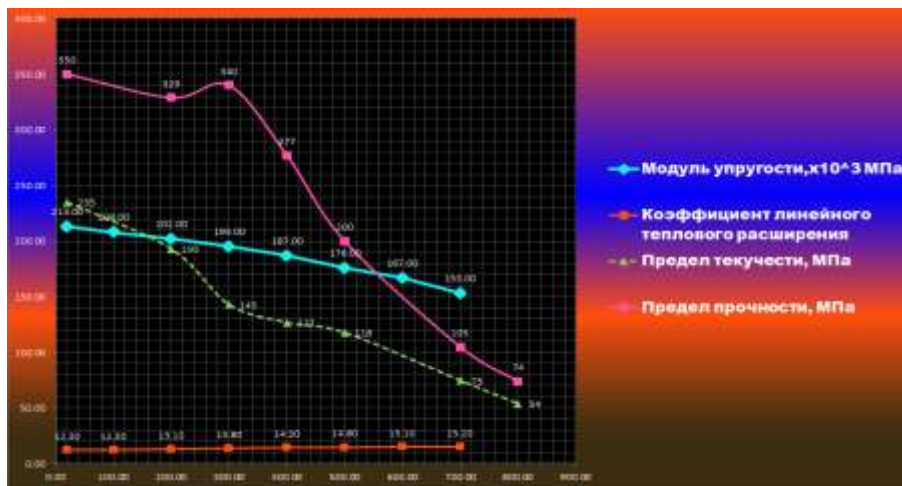


Рис. 3 – Диаграмма ФМХ и ТФХ тарелей от температуры нагрева

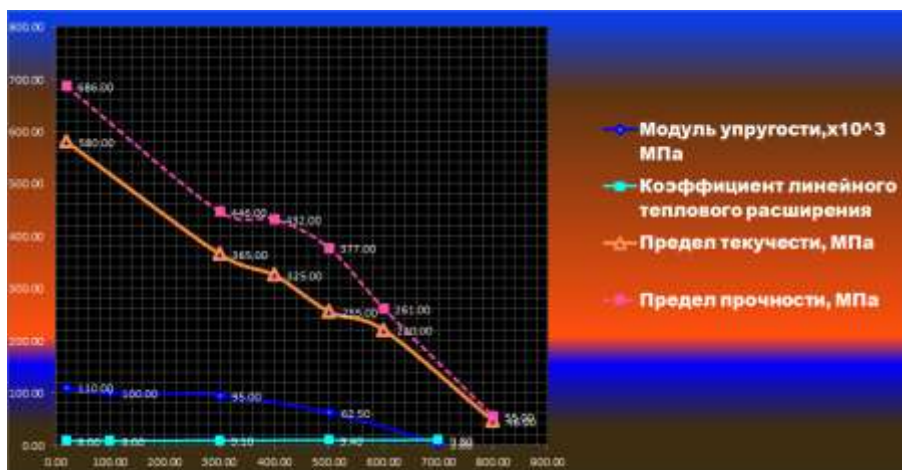


Рис. 4 – Диаграмма ФМХ и ТФХ опорных колец от температуры нагрева



Модуль сдвига резины при температуре плюс 20°C принят равным  $G = 0,23$  МПа.

Прочность клеевых соединений при температуре плюс 20°C составляет:

- при отрыве  $\sigma_B^{от} \geq 2,5$  МПа;
- при сдвиге  $\tau_B^{сдв} \geq 4,4$  МПа.

Модуль упругости резины составляет 6 МПа, коэффициент Пуассона 0,4996.

Результаты численного моделирования по распределению параметров НДС ТРМЭ визуализированы на рисунках 5–11.

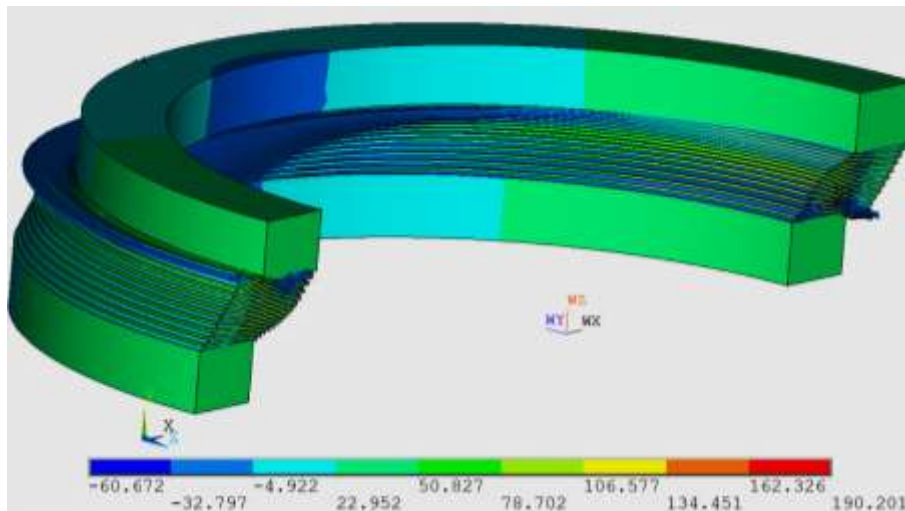


Рис. 5 – Карта кольцевых напряжений  $\sigma_\theta$ , МПа, масштаб деформирования 1:8

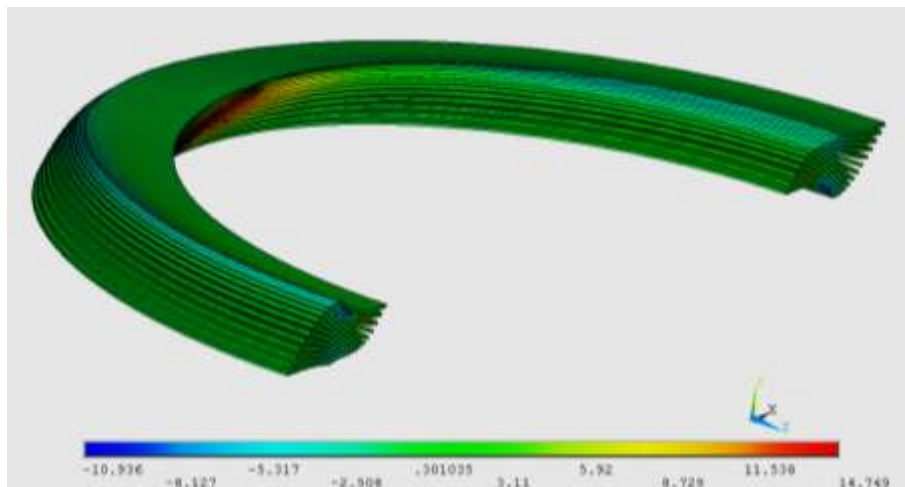


Рис. 6 – Карта касательных (сдвиговых) напряжений  $\sigma_{rz}$ , МПа, масштаб деформирования 1:8

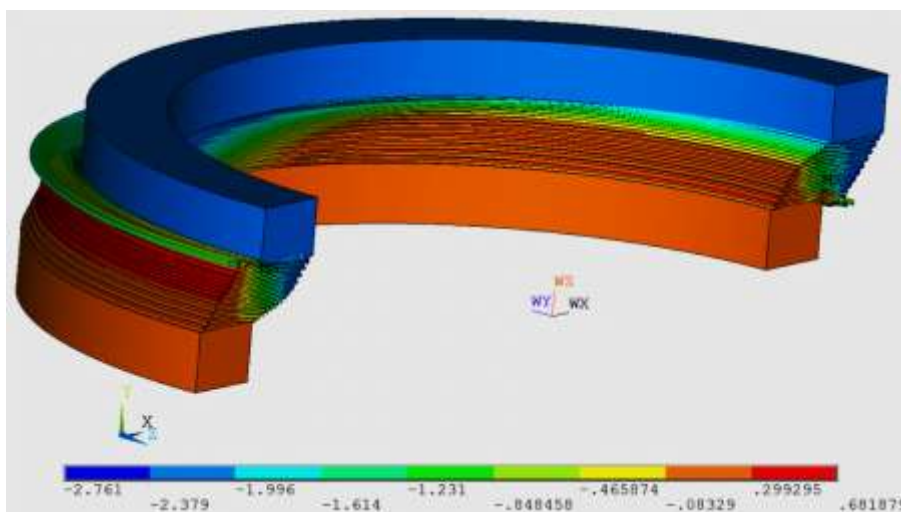


Рис. 7 – Карта осевых перемещений  $u_z$ , мм, масштаб деформирования 1:8

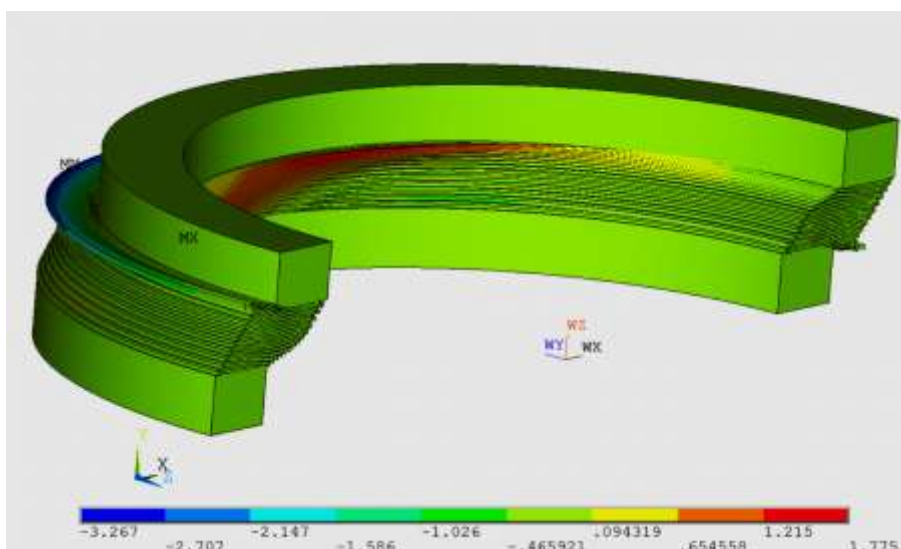


Рис. 8 – Карта кольцевых перемещений  $u_\theta$ , мм, масштаб деформирования 1:8

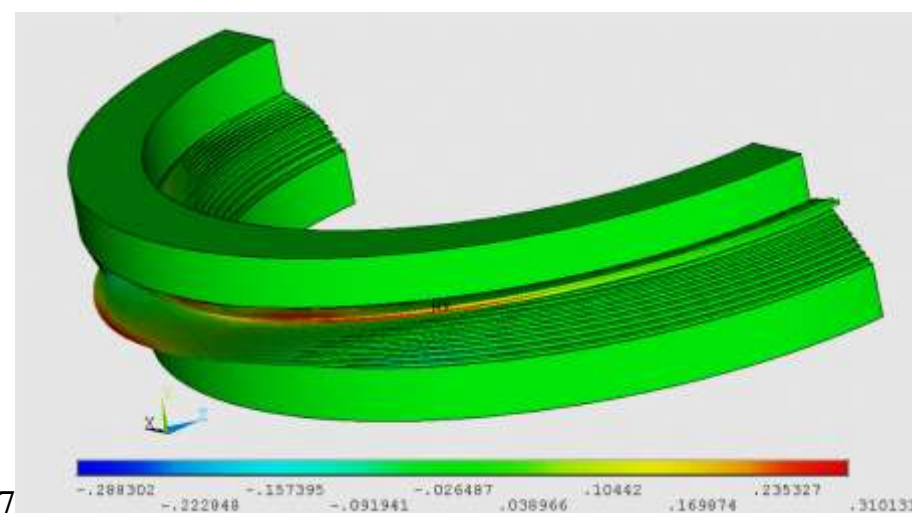


Рис. 9 – Распределение осевых деформаций  $\epsilon_z$ , масштаб деформирования 1:8

Анализ результатов численного моделирования показал, что максимальная интенсивность эквивалентных по Мизесу напряжений реализуется на поверхности 14-й тарели  $\sigma_{eqv\_14}^{\max} = 247.31 \text{ МПа}$ .

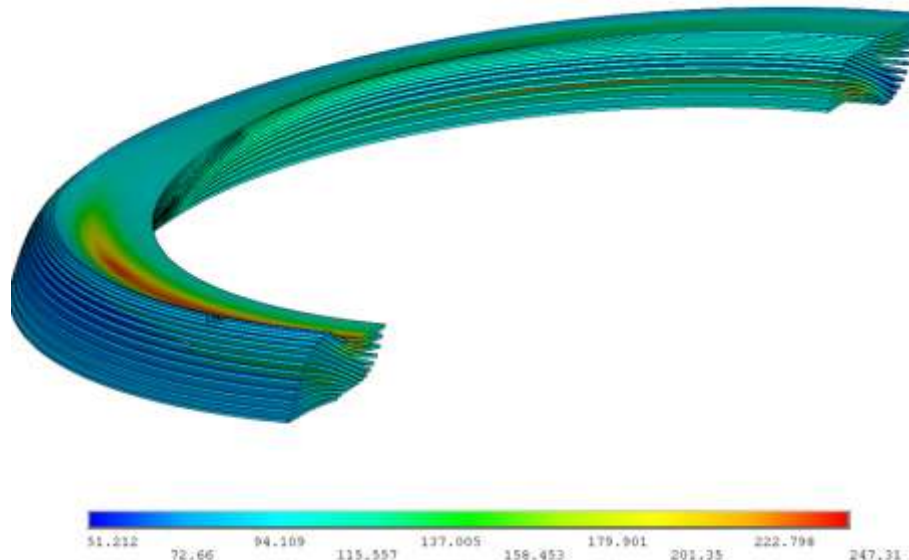


Рис. 10 – Распределение интенсивности эквивалентны напряжений в пакете (м-б 1:11)

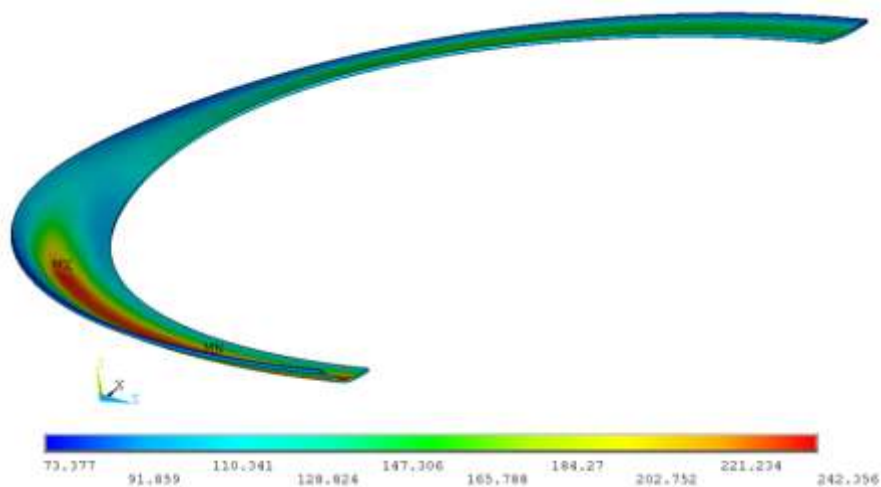


Рис. 11 – Распределение интенсивности эквивалентных напряжений, МПа в 14-й тарели, масштаб деформирования (м-б 1:11)

В связи с особенностями эксплуатации многослойной конструкции подвижных соединений при воздействии потока морской воды под давлением для температурно-временного старения при ускоренных климатических испытаниях использовалось оборудование с применением специальных ванн с обогревом, при пульсации морской воды.

Испытания проводились в соответствии со специально разработанной программой при выполнении следующих этапов работ:

- оценка исходного состояния объекта до испытаний,
- проведение комплекса прочностных и циклических испытаний до УКИ;
- загрузка ванн и проведение УКИ натурального объекта и контрольных образцов для определения ФМХ эквивалентно 30 годам эксплуатации;
- проведение комплекса испытаний (аналогично п. 2) после УКИ с установлением остаточного ресурса.
- препарация и диагностика объектов после испытаний.

Комплекс проведённых испытаний позволил сделать следующие выводы:

1. В результате термоциклирования от минус 40 до плюс 90 Градусов Ц конструкция сохранила свою работоспособность.
2. Продвижение коррозии на стальных тарелях с наружной стороны колец не превысило 3-х мм по длине и 0,06 мм по глубине.
3. Подтвердились максимальные напряжения в зоне 14 тарели, где выявлено максимальное выдавливание размягчённого эластомера, равноценного термопластичному состоянию и не привело к потере герметичности, что очень важно для эксплуатации изделий.
4. Гарантийный срок эксплуатации установлен на 30 лет с остаточным ресурсом при коэффициенте, равном 2,65.

#### Литература

1. Саков Ю.Л. Низкомодульная морозостойкая резиновая смесь для малогабаритного ЭОШ, работоспособная в интервале температур от -50 до +50°С / Г.И. Шайдурова, Н.Н. Казанцева, Л.А. Акопян // Механика и процессы управления. Труды Гос. Ракетного центра им. Макеева. Екатеринбург, 2007 г. С. 37–45.

2. Саков Ю.Л. Высокоэффективные резино-металлические элементы в судостроении / Г.И. Шайдурова, К.И. Ошева, А.В.Кирюхин.// Механика и процессы управления. Труды Государственного ракетного центра им. Макеева, 2007 г., С. 25–28.

3.Кирюхин А.В. Design features of rubber metal kompeucators and nu – merikal simulacion of treir stress-strain statt uponhy – drostatik compression / А.В.Кирюхин, О.А. Мильман, Г.И.Шайдурова А.А.Шайдуров // Engineering Solid Mecanics, 2017 г.

4. Ощепкова М.Ю. Применение клея марки КВС-37 в изготовлении эластичных опорных шарниров/ Г.И. Шайдурова, О.В. Бактиков // Журнал «Клеи, герметики, технологии», М. вып.№11, 2013.

5. Шайдуров А.А. Разработка и подтверждение гуммировочного состава для эластичных подвижных соединений / Г.И. Шайдурова, А.В. Кирюхин // Сборник трудов IV Международной конференции, 2014 г., С. 332–338.

6. Шайдурова Г.И. Патент РФ №2540356 от 10. 02. 2015 г./ Гибкий опорный шарнир// Бюллетень №4, 2015.

УДК 538.911

## **Преращения перовскитовых фаз силикат-антимонатов стронция при комнатной температуре**

Шелан Ю.Н.<sup>1</sup>; Захарьевич Д.А.<sup>2</sup>; Батин Д.П.<sup>1</sup>

[julieta-k@mail.ru](mailto:julieta-k@mail.ru)

<sup>1</sup>*«Российский Федеральный Ядерный Центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики имени академика Е.И. Забабахина»*

<sup>2</sup>*Челябинский государственный университет*

### **Аннотация:**

*В работе представлены результаты исследования системы Sr-Sb-Si-O методами рентгеновской дифракции, растровой электронной микроскопии (РЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Изучен механизм распада перовскитовых фаз при комнатной температуре, включающий быструю поверхностную реакцию с углекислым газом с образованием карбоната стронция, разрушение кристаллов за счет эффекта Ребиндера и полный распад фазы на оксиды сурьмы, кремния и карбонат стронция.*

### **Ключевые слова:**

*перовскиты, антимонаты, силикаты, сегрегация стронция.*

### **Введение**

Кристаллы со структурой перовскита известны разнообразием свойств и широким применением. Их используют для изготовления высокотемпературных электромеханических преобразователей,



электроакустических излучателей и приемников; конденсаторов и пьезоэлементов различных форм и размеров; в лакокрасочной промышленности для получения сверхстойких специальных эмалей и т.п. В структуру перовскита кристаллизуются некоторые оксидные соединения щелочноземельных металлов, перспективные для использования в качестве электродных и электролитных материалов в твердооксидных топливных элементах [1]. Кроме того, эти фазы могут найти применение как материалы для изоляции компонентов радиоактивных отходов (РАО), в частности стронция [2], в процессе переработки отработанного ядерного топлива. Однако в ряде случаев они оказываются неустойчивыми в обычных условиях, эта неустойчивость проявляется как сегрегация щелочноземельного металла (напр., [3]). Несмотря на распространенность и практическую значимость этого явления, механизм сегрегации до сих пор остается дискуссионным.

Авторами была обнаружена область существования перовскитовых фаз в системе Sr-Sb-Si-O [4]. Существование перовскитовых фаз в системе без элементов с незаполненной d-оболочкой представляет интерес для фундаментальных исследований. Однако более тщательные экспериментальные исследования показали, что перовскитовые фазы в этой системе не устойчивы в обычных условиях [4, 5]. Тем не менее, высокая избирательность кремнесурьмяных кислот к поглощению стронция из кислых растворов требует дальнейших исследований условий образования и устойчивости смешанных оксидных фаз в указанной системе. Целью работы является исследование превращений перовскитовых фаз силикат-антимонатов при комнатной температуре.

#### **Методика исследования**

Синтез образцов проводили по методике, использованной в [4]. Исходные реагенты ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ), смешивали в определенных соотношениях, перетирали и подвергали термической обработке в два этапа –

при 673 К в течение 4 часов, при 1173 К в течение 10–30 часов, после чего спрессовали в виде таблетки. Дифрактограммы образцов получали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, в интервале углов  $2\theta$  от  $13^\circ$  до  $80^\circ$ . Уточнение структур проводили с помощью программного комплекса GSAS [6]. Также, были проведены исследования карбонизации и распада методами РЭМ и АСМ. В качестве объекта исследований был выбран образец силикат-антимоната стронция состава  $\text{Sr}_{2,8}\text{Si}_{0,6}\text{Sb}_{0,6}\text{O}_{4,9}$ . Для параллельного контроля реакции с помощью рентгенофазового анализа, была приготовлена вторая таблетка силикат-антимоната стронция аналогичного состава.

### Эксперимент

Поскольку первым наблюдаемым продуктом разложения перовскитовой фазы является карбонат стронция [4], был проведен эксперимент для изучения влияния давления углекислого газа на превращения. Образец помещался в эксикатор объемом 5 л над поверхностью дистиллированной воды или пересыщенного водного раствора  $\text{CO}_2$  ( $C_{\text{уг}} = 300\text{--}400$  г/л, согласно составу пересыщенного водного раствора). Через определенное время образцы вынимались из эксикатора, взвешивались, после чего подвергались рентгенофазовому анализу на дифрактометре ДРОН-3,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение.

При выдержке образца в атмосфере насыщенного водяного пара изменений на рентгенограммах не наблюдается даже после 1 месяца выдержки. При выдержке образца в атмосфере пересыщенного водного раствора  $\text{CO}_2$  уже через 24 часа на дифрактограмме появились хорошо выраженные максимумы  $\text{SrCO}_3$ , максимумы перовскитовой фазы уменьшились и уширились. Аналогичный результат ранее был получен при хранении образца в течение года при нормальных условиях [4]. Дальнейшая выдержка до месяца приводит к исчезновению максимумов перовскитовой фазы и появлению максимумов чистых оксидов сурьмы и кремния  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  и



$\text{SiO}_2$  (квистобалит). Таким образом, даже при комнатной температуре при повышении концентрации углекислого газа происходит карбонизация перовскитовой фазой силикат-антимоната стронция с полным распадом последней.

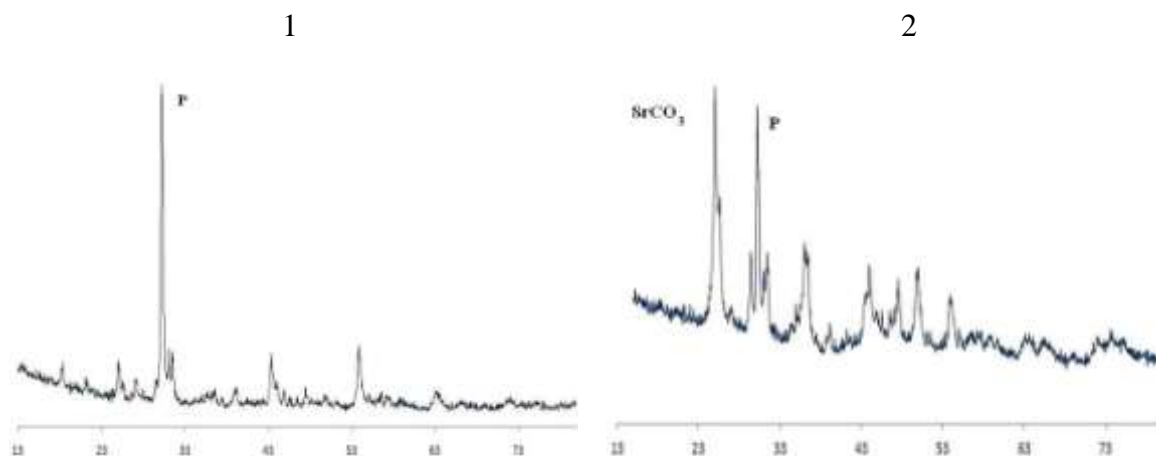


Рис. 1 – Рентгенограмма образца  $\text{Sr}_{2,8}\text{Si}_{0,6}\text{Sb}_{0,6}\text{O}_{4,9}$  (1 - после синтеза, 2 - через месяц выдержке образца в атмосфере пересыщенного водного раствора  $\text{CO}_2$ )

При этом, скорость реакции при парциальном давлении  $\text{CO}_2$  не более 0,15 атм в эксикаторе в несколько сотен раз превышает скорость реакции при давлении в обычной атмосфере (с  $P_{\text{CO}_2} = 4,6 \cdot 10^{-4}$  атм). Такая высокая скорость реакции газа и твердой фазы требует объяснения.

Поскольку первым определяемым продуктом реакции является карбонат стронция, можно предположить, что механизм реакции включает адсорбцию молекул  $\text{CO}_2$  на поверхность кристаллов силикат-антимонатов стронция, образование зародышей новой фазы и их рост. Для объяснения образования именно карбоната стронция при распаде были рассмотрены особенности кристаллического строения этого продукта реакции и его сопоставление со структурой распадающегося перовскита.

Нами было проведено уточнение структуры перовскитовой фазы с использованием программного комплекса GSAS [5], результаты которого представлены в таблице 1. Она принадлежит тетрагональной пространственной группе симметрии  $I4/mcm$ , с параметрами элементарной ячейки  $a = (5.90 \pm 0,01) \text{ \AA}$ ,  $c = (8.30 \pm 0,01) \text{ \AA}$ .

Таблица 1

Результаты уточнения структуры силикат-антимоната стронция состава  $\text{Sr}_2,8\text{Si}_0,6\text{Sb}_0,6\text{O}_{4,9}$  в рамках пространственной группы симметрии  $I4/mcm$ . ( $R=7,19\%$ )

Атом	Позиция	Координаты			Степень заполнения	Температурный множитель, $E^2$
		x	y	z		
Sr	4b	0	0.5	0.25	0.96	0.07
Si	4c	0	0	0	0.36	0.03
Sb	4c	0	0	0	0.47	0.06
Sr	4c	0	0	0	0.16	0.04
O	4a	0	0	0.25	1.00	0.02
O	8h	0.06	0.44	0	0.63	0.09

Карбонат стронция кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами элементарной ячейки  $a = 5.090 \pm 0.002 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.358 \pm 0.002 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.997 \pm 0.004 \text{ \AA}$  [4]. Как видно, параметры  $a$  и  $c$  перовскитовой структуры силикат-антимоната стронция очень близки к параметрам  $c$  и  $b$  карбоната стронция. Более того, рассмотрение мотивов расположения атомов в соответствующих сечениях этих структур (рис. 2) показывает близкое соответствие расположений атомов стронция в плоскостях (100) перовскита и (001) карбоната стронция. В обоих сечениях можно выделить прямоугольники из атомов стронция. Такое близкое соответствие структур объясняет быстрое образование кристаллического карбоната стронция на поверхности кристаллов перовскитовой фазы силикат-антимонатов стронция. При этом сорбция углекислого газа в отсутствие паров воды не приводит к такой быстрой сегрегации, что указывает на необходимость присутствия паров воды, которая, по-видимому, обеспечивает среду для переноса.

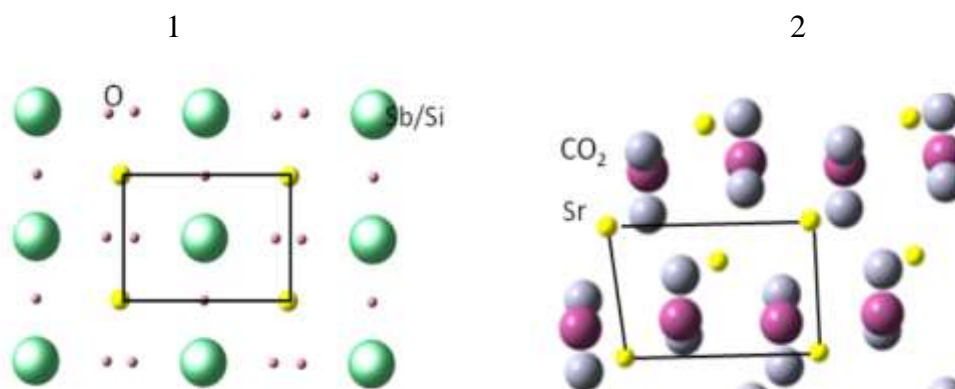


Рис. 2 – Проекция кристаллических структур силикат-антимоната стронция (1) и карбоната стронция (2) на плоскости (100) и (001) соответственно

Для исследования дальнейшего распада перовскитовых фаз образцы спрессованные в таблетки изучались методами АСМ и РЭМ после различных выдержек над насыщенным раствором  $\text{CO}_2$ .

При исследовании на АСМ наблюдаются бороздки, вероятно отражающие неровности поверхности пресс-формы, в которой изготавливалась таблетка для АСМ измерений. В целом рельеф образован выступами высотой около 2 нм и шириной около 10 мкм, а также более мелкими деталями рельефа размерами в несколько мкм. После выдержки первые несколько дней в пересыщенном водном растворе  $\text{CO}_2$  крупные детали рельефа исчезли, он стал более однородным, т.е. произошло изменение шероховатости поверхности спрессованного образца (рис. 3).

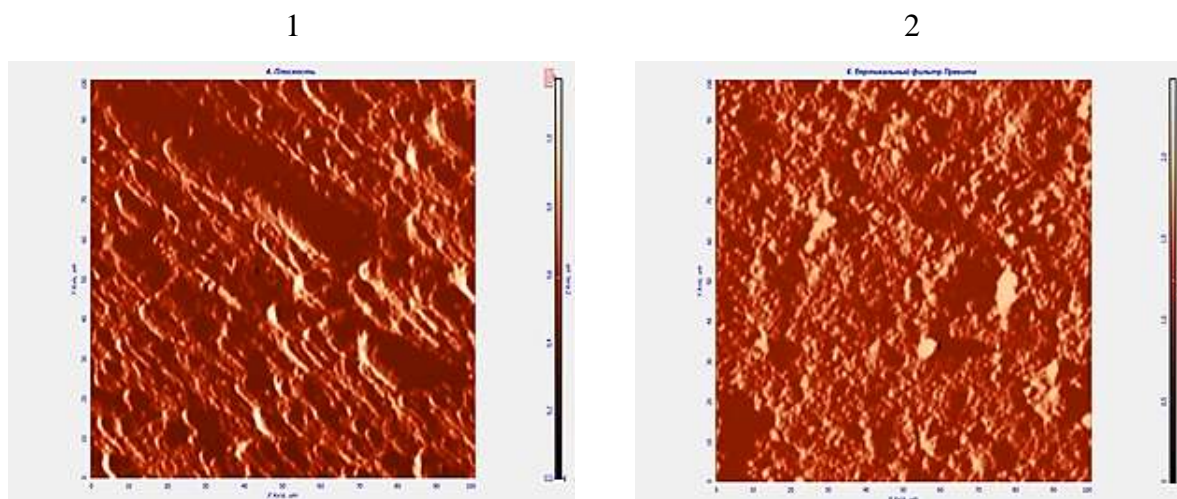


Рис. 3 – Изображение поверхности образца  $\text{Sr}_{2,8}\text{Si}_{0,6}\text{Sb}_{0,6}\text{O}_{4,9}$  полученное методом АСМ (1 – сразу после синтеза, 2 – после выдержки несколько дней в пересыщенном водном растворе  $\text{CO}_2$ )

Методом РЭМ были получены изображения поверхности образца сразу после синтеза, через 16 дней выдержки в эксикаторе. На поверхности с течением времени появляются наросты заполняющие поверхность образца. Предположительно это кристаллизующийся карбонат стронция. Также наблюдается появление большого количества трещин. Растрескивание можно объяснить эффектом Ребиндера вследствие интенсивной сорбции углекислого газа на поверхность кристаллов перовскита. Согласно данным рентгеноструктурного анализа в решетке перовскитовых фаз присутствует высокая концентрация вакансий в кислородной подрешетке, которые, по-

видимому, являются центрами сорбции. Сорбция крупных молекул углекислого газа приводит к появлению раскалывающих напряжений, которые приводят к «раскрытию» трещин. Вновь образованная поверхность раскола быстро сорбирует молекулы  $\text{CO}_2$  которые становятся источниками дополнительных напряжений и новых трещин.

Нагревание образца до температуры синтеза (973–1173 К) приводит к исчезновению максимумов карбоната стронция и появлению максимумов перовскитовой фазы. Вероятно, при комнатной температуре можно стабилизировать структуру перовскита силикат-антимоната стронция, например допированием.

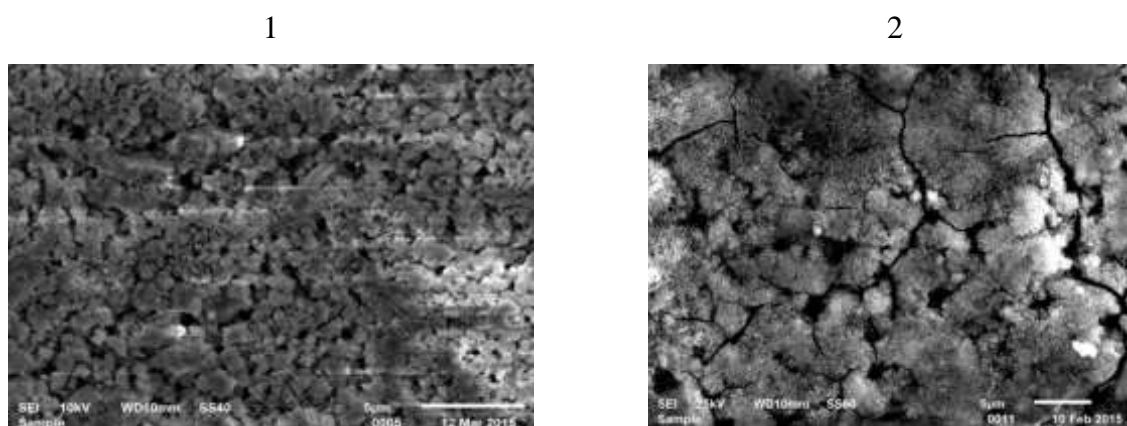


Рис. 4 – Изображение поверхности образца  $\text{Sr}_{2.8}\text{Si}_{10.6}\text{Sb}_{0.6}\text{O}_{4.9}$  полученное методом РЭМ (1 – сразу после синтеза, 2 – после 16 дней выдержки в пересыщенном водном растворе  $\text{CO}_2$ )

### Заключение

Показано, что причиной распада перовскитовых фаз силикат-антимонатов стронция при хранении в обычных условиях является быстрая реакция с углекислым газом с образованием карбоната стронция и оксидов сурьмы и кремния. Высокая скорость этой реакции объясняется на основе рассмотрения структурных мотивов исходного перовскита и карбоната стронция. Близкие значения параметров элементарной ячейки двух структур, а также похожие мотивы расположения стронция в структурах существенно облегчают зародышеобразование карбонатной фазы на поверхности кристаллов перовскита. Быстрая сорбция углекислого газа также объясняет

дальнейший распад материала вследствие действия механизма эффекта Ребиндера.

#### Литература

1. J.B. Goodenough. Oxide-ion electrolytes / J.B. Goodenough // Annu. Rev. Mater. Res. 2003. 33:91–128.
2. Захарьевич Д.А. Изоляция компонентов РАО в антимонатах / Захарьевич Д.А., Курылева Ю.Н. // Вопросы радиационной безопасности. 2015. № 4(77). С. 15–23.
3. Woo Chul Jung. Investigation of surface Sr segregation in model thin film solid oxide fuel cell perovskite electrodes / Woo Chul Jung and Harry L. Tuller // Energy Environ. Sci. 2012. V.5. P. 5370–5378.
4. Захарьевич Д.А. Структура и устойчивость перовскитовых фаз в системе Sr-Sb-Si-O / Захарьевич Д.А., Курылева Ю.Н. // Вестник ЧелГУ. 2011. № 39 (254). Физика. Вып. 12. С. 19–23.
5. Y. N. Kuryleva. Phase Transitions in Perovskite Phases of Strontium Silicoantimonates / Y. N. Kuryleva, O. A. Chalaya, D.A. Zakharyevich. // Materials Science Forum. 2016. Vol. 845, pp. 34–37.
6. Larson A.C. General Structure Analysis System (GSAS) / Larson A.C., Von Dreele R.B. Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748. 1994.
7. De Villiers, J.P.R. Crystal structures of aragonite, strontianite, and witherite / De Villiers, J.P.R. // The American Mineralogist. 1971. V.56. P.758–767.

УДК 620.193.8

## **Методы оценки и способы повышения микробиологической стойкости авиационных материалов**

Яковенко Т.В.<sup>1</sup>; Бобырева Т.В.<sup>1</sup>; Горяшник Ю.С.<sup>1</sup>; Мосунова Д.Н.<sup>1</sup>

[admin@viam.ru](mailto:admin@viam.ru)

*<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

### **Аннотация:**

*Представлены количественные методы оценки степени поражаемости материалов микроорганизмами. Обсуждены особенности дезинфекции, как одного из основных способов повышения микробиологической стойкости материалов. Представлены последние испытания ФГУП «ВИАМ» в области эффективных средств защиты материалов и изделий от микробиологического поражения.*

### **Ключевые слова:**

*методы оценки, биоповреждения, способы защиты, микробиологическая стойкость, дезинфицирующие средства, микромицеты.*

Проблема биоповреждений материалов существует уже очень давно и в настоящее время не теряет своей актуальности.

Согласно определению, принятому на I Международном симпозиуме по биоповреждениям в Саутхемптоне (Англия) в 1968 году, биоповреждения – это любые нежелательные изменения свойств, вызванные



жизнедеятельностью организмов. В роли агентов биоповреждений материалов могут выступать как макро- так и микроорганизмы. Среди микроорганизмов большой вред наносят микроскопические грибы. Источником микроскопических грибов (микробицетов) служит почва, откуда они распространяются с потоками воздуха и оседают на различных объектах. При наличии даже небольшого количества влаги начинают активно расти и развиваться. Благодаря хорошо развитому ферментативному аппарату и особенностям строения микробицеты способны быстро реагировать на изменения внешней среды, хорошо выживают, приспособливаются и интенсивно размножаются в новых, экстремальных условиях в том числе и на материалах как природного, так и искусственного происхождения [1, 2].

В настоящее время трудно найти группу материалов, на которую микроорганизмы не оказывают разрушающего действия. Биоповреждению подвержены бетон, древесина, бумага, пластмассы, резина, герметики, клеи, электроизоляция, нефтепродукты, металлы и их сплавы и т.д. Невосполнимый ущерб наносят микроорганизмы, разрушая сокровища мировой культуры - произведения живописи, прикладного искусства, исторические и архитектурные памятники [1, 3, 4].

Существует две наиболее значимые проблемы в рассматриваемой тематике: первая связана с процедурой проведения оценки микологической стойкости материалов, вторая – защита материалов от биоповреждений.

В связи со всем вышперечисленным была поставлена цель проанализировать существующие методы оценки микробиологической стойкости материалов и способы защиты от биологических повреждений.

Сегодня в мире существует более 200 различных методов испытаний разнообразных промышленных и строительных материалов на биостойкость [5]. Это ASTM G21-15, ASTM G22, ASTM D2574, ASTM D3946, ASTM C 1338, BS EN ISO 846:1997, JIS Z 2911:2010 и др. Наибольшая часть этих стандартов посвящена испытанию устойчивости промышленных материалов



к воздействию микроорганизмов (плесневых грибов и бактерий). Однако эти методы имеют ряд весьма существенных недостатков. Так, при испытании материалов с одинаковым целевым назначением используются различные тест-культуры микроорганизмов. В упомянутых выше стандартах существуют заметные различия в режиме, сроках и условиях испытаний, что усложняет возможность сравнения данных по биостойкости между собой. К тому же в большинстве указанных стандартов отсутствует проверка возможных физико-механических изменений, когда именно они и являются одними из главных эксплуатационных характеристик [6–7].

В нашей стране разработан комплекс стандартов, который определяет систему защиты материалов и изделий от коррозии, старения и биоповреждений – ГОСТ Р 9 «Единая система защиты от коррозии и старения материалов и изделий», который широко используется для испытаний на грибостойкость. Однако существующие ГОСТы не позволяют выявить биоповреждения ряда изделий, которые могут возникать в результате присутствия спор грибов внутри самого изделия. Оценка биостойкости также, как и в зарубежных стандартах основывается на визуальном осмотре, который является субъективным. Это наиболее значимый и существенный недостаток всех ГОСТов по испытанию материалов на грибостойкость, так как именно оценка степени биоповреждений является характеристикой материала по биостойкости. Поэтому одна из важнейшей задач в этой области – применение дополнительных количественных методов оценки степени развития микроорганизмов, для которых будут характерны быстрота, высокая чувствительность и точность [8].

Одной из количественных методик является экспресс-метод биолюминесцентной АТФ-метрии. Он основывается на определении в пробе жизнеспособных спор микромицетов по содержанию в них АТФ. Пользуясь довольно не сложной аппаратурой, по свечению можно определить малые

концентрации АТФ. Под действием фермента люциферазы в присутствии АТФ окисляется люциферин, при этом и возникает билюминесценция, интенсивность которой пропорциональна концентрации АТФ. Соответственно, чем больше живых клеток микроорганизмов, тем выше в пробе содержание АТФ. С одной стороны проведение анализа занимает 1–2 минуты и дает количественную оценку. С другой этот метод не позволяет определить видовую принадлежность агентов биоповреждения.

Также по динамике изменения содержания АТФ в первые 1–7 часов с момента заражения материала определяется устойчивость к поражению микроорганизмами. Сущность метода заключается в том, что если происходит прорастание спор, то через 6 часов наблюдается увеличение АТФ [5].

Для определения степени развития микромицетов на поверхности материала применяют газохроматографический метод, состоящий в определении дыхательной активности грибов по выделению диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ ). Исследуемое вещество, в качестве единственного источника углерода и энергии, инкубируют в буферной минеральной среде, которая инокулируется тест-культурами микроорганизмов. Испытания проводят в закупоренных бутылках со свободным пространством для воздуха, которое обеспечивает запас кислорода для развития аэробных микроорганизмов. Количество  $\text{CO}_2$ , полученное в результате испытаний материала, определяется путем измерения неорганического углерода, образованного в тестовом сосуде сверх того, что было получено в пустых контрольных сосудах. Степень биоповреждения выражается в виде процента от теоретического максимума образования неорганического углерода, исходя из количества исследуемого вещества (в расчете на органический углерод), добавленного первоначально.

Одной из самых важнейших проблем является биостойкость авиационных топлив, которая оценивается по ГОСТ 9.023-74, который

входит в Единую систему защиты от коррозии и старения материалов и изделий [9]. Помимо данного стандарта возможно определение наличия спор микромицетов в топливе используют метод мембранного фильтрования. Сущность метода состоит в том, что определенный объем исследуемой пробы фильтруют через мембранные фильтры. Фильтр помещают в чашку Петри на питательную среду и выдерживают в камере. Чашки инкубируют 14 суток при температуре 28°C и проводят подсчет колоний.

В стандартах наиболее проблемными моментами при оценке биостойкости являются критерии оценки. Весьма перспективным является внедрение экспресс-методов анализа как в плане сокращения сроков испытаний на биостойкость, так и в плане упрощения процедуры их проведения. Стандартные методы испытаний могут быть дополнены оценкой биостойкости изделий и материалов с учетом влияния на их работоспособность различных биозагрязнений (присутствия на конструкционных элементах изделий не только живых, но и мертвых фрагментов микроорганизмов (споры, части мицелия)), а также учетом факторов климатического старения материалов.

Для защиты полимерных материалов применяются различные подходы, как для борьбы с уже возникшими микробиологическими поражениями материалов и изделий, так и для профилактики их возникновения. Однако дезинфекция уменьшает количество микроорганизмов до приемлемого уровня, но полностью может их и не уничтожить [10].

Существуют различные методы дезинфекции [10]:

1. Механический — предусматривает удаление заражённого слоя материала.
2. Физический — обработка лампами, излучающими ультрафиолет, или источниками гамма-излучения, стерилизация.

3. Химический заключается в уничтожении микроорганизмов дезинфицирующими средствами (ДС).

В качестве ДС Обычно используются такие вещества, как формальдегид или гипохлорит натрия, хлоргексидин, ЧАСы, надуксусная кислота и т.д. Химические вещества могут наноситься на поверхность различными способами: распыление; орошение; протирание; погружение объектов дезинфекции в рабочий раствор ДС.

Весьма важен выбор ДС и метода дезинфекции с учетом специфики работы изделия. В этих условиях необходимо учитывать не только антибактериальные свойства ДС, их биологическую активность, но и решать вопрос о защите материалов от коррозии и деструкции. Многие ДС (хлорная известь, гипохлорид натрия, кислоты) обладают выраженной коррозионной активностью в отношении некоторых материалов, часто применяемых в технике, к примеру цинка, и приводят к частичному или полному разрушению цинкового покрытия. При выборе химических ДС нужно учитывать также, чтобы применяемое средство обладало достаточной бактерицидностью и широким спектром действия, не имело стойкого неприятного запаха, не портило предметы, хорошо растворялось в воде, проявляло дезинфицирующее и моющее действие в любой среде, было дешевым и транспортабельным и не накапливалось в организме человека [11].

Во ФГУП «ВИАМ» ежегодно ведутся исследования по выбору наиболее эффективных и экологически безопасных дезинфицирующих средств, которые могут быть рекомендованы к применению в авиационной промышленности и других отраслях [1, 2]. Нами были проведены испытания дезинфицирующих средств отечественного производства. Таких как: «Препарат 1», содержащий действующее вещество алкилдиметилбензиламмоний хлорид (30%), глиоксаль (6%), глутаровый альдегид (0,6%); «Препарат 2», содержащий действующее вещество

полигексаметиленгуанидин (8%), алкилдиметилбензиламмоний хлорид (8%), N,N-бис(3-аминопропил) додециламин (4%), ПАВ; «Препарат 3», содержащий действующее вещество алкилдиметилбензиламмоний хлорид (11%), функциональные добавки, активаторы формулы, ингибитор коррозии. Испытания проводились диско-диффузионным методом. Данный метод основан на способности дезсредств диффундировать из пропитанных ими бумажных дисков в питательную среду, угнетая рост микроорганизмов, посеянных на поверхности среды. Для испытания применялись культуры грибов по ГОСТ 9.049-91: *Aspergillius niger* van Tieghem, *Aspergillius terreus* Thom, *Aspergillius oryzae* (Ahlburg) Cohn, *Penicillium funiculosum* Thom, *Penicillium cyclopium* Westling, *Penicillium chrysogenum* Thom, *Trichoderma viride* Pers ex Fr, *Chaetomium globosum* Kunze, *Paecilomyces variotii* Bainier.

Культуры грибов предварительно выращивали на среде сусло-агар, в пробирках со скошенной средой, в термостатах при температуре +28°C. После этого бактериологической петлей переносили споры в стерильные пробирки, содержащие стерильную воду, пробирки закрывали пробками и встряхивали. Суспензию спор каждого вида гриба отфильтровывали от мицелия, агара и подсчитывали концентрацию спор при помощи камеры Горяева. Полученную суспензию использовали для заражения образцов. Образцы фильтровальной бумаги, пропитывали растворами дезинфицирующих средств разных концентраций. После пропитки, образцы подсушивали и помещали в чашки Петри на среду сусло-агар, предварительно зараженную водной суспензией спор грибов, путем равномерного распределения ее с помощью стерильного шпателя. Чашки Петри с зараженными образцами выдерживали в испытательной камере при температуре 28±2°C и относительной влажности более 90%. Чашки Петри с образцами осматривали на 3, 7, 10 и 14 сутки испытаний. Диаметр зон задержки роста измеряли с помощью штангенциркуля, с точностью до 1 мм.

Таблица 1

## Результаты испытаний эффективности дезинфицирующих средств

№ п/п	Наименование дезсредства	Концентрация дезсредства, %	Осмотр			
			3сут	7сут	10сут	14сут
1	Препарат 1	1	+	+	+	+
		2	И.з	+	+	+
		3	И.з	+	+	+
		4	И.з	И.з	И.з	-
		5	И.з	И.з	И.з	И.з
		6	И.з	И.з	И.з	И.з
		7	И.з	И.з	И.з	И.з
		8	И.з	И.з	И.з	И.з
		9	И.з	И.з	И.з	И.з
		10	И.з	И.з	И.з	И.з
2	Препарат 2	1	+	+	+	+
		2	+	+	+	+
		3	-	+	+	+
		4	-	+	+	+
		5	И.з	-	-	+
		6	И.з	-	-	+
		7	И.з	И.з	-	+
		8	И.з	И.з	И.з	-
		9	И.з	И.з	И.з	-
		10	И.з	И.з	И.з	-
3	Препарат 3	1	-	+	+	+
		2	И.з	+	+	+
		3	И.з	+	+	+
		4	И.з	-	+	+
		5	И.з	-	+	+
		6	И.з	И.з	-	+
		7	И.з	И.з	-	+
		8	И.з	И.з	-	+
		9	И.з	И.з	-	-
		10	И.з	И.з	И.з	-

Примечание: «-» отсутствие роста грибов на поверхности образца;

«+» активный рост грибов на поверхности образца;

«И.з.» – наличие ингибиторной зоны (зона задержки роста)

Наилучший результат показало дезинфицирующее средство «Препарат 1». Оно является эффективным в отношении видов плесневых

грибов по ГОСТ 9.049 – подавляет рост плесневых грибов в концентрации 4% и сохраняет свои дезинфицирующие свойства на протяжении 14 суток. Зона задержки роста на 10 сутки при испытаниях дезсредства «Препарат 1» составила 1,2 см. Наблюдение за испытаниями продолжалось по окончании 14 суток. Было отмечено, что на 28 сутки вокруг бумажного диска, пропитанного средством, интенсифицировалось спороношение, однако при этом рост мицелия на самом диске не наблюдался. Это может говорить о хорошей сохраняемости данного препарата по сравнению с двумя другими.

В испытаниях препарата «Препарат 2» и «Препарат 3» на 14 сутки не наблюдалась ингибиторная зона. Отсутствие роста на диске со средством «Препарат 2» наблюдалось при концентрации препарата 8%, на диске со средством «Препарат 3» отсутствие роста наблюдалось при концентрации 9%. На 28 сутки рост микромицетов был отмечен на всех дисках препаратов. Видимо, «Препарат 2» и «Препарат 3» не сохраняют свои дезинфицирующие свойства на данный промежуток времени.

Итак, наиболее проблемными моментами в методах оценки микробиологической стойкости являются их критерии. Стандартные качественные визуальные методы оценки должны быть дополнены современными, количественными. По возможности следует учитывать не только сам факт наличия роста, но и влияние микроорганизмов на структуру и функции материала и изделий. Весьма перспективным является внедрение экспресс-методов анализа как в плане сокращения сроков испытаний на биостойкость, так и получения быстрых результатов.

Дезинфицирующие средства эффективны для борьбы с проблемой микробиологических повреждений материалов и изделий. Среди испытанных препаратов «Препарат 1», «Препарат 2» и «Препарат 3» наименьшую действующую концентрацию и долгую сохраняемость показал «Препарат 1». Это позволяет нам сделать вывод о целесообразности и эффективности



применения дезинфекции в качестве повышения микробиологической стойкости авиационных материалов.

#### Литература

15. Каблов Е.Н., Полякова А.В., Васильева А.А., Горяшник Ю.С., Кириллов В.Н. Микробиологические испытания авиационных материалов // Авиационная промышленность. Вып.1, М.: ОАО «Национальный институт авиационных технологий», 2011. С. 35–40.

16. Полякова А.В., Кривушина А.А., Горяшник Ю.С., Бухарев Г.М. Испытания на микробиологическую стойкость в натуральных условиях различных климатических зон // Труды ВИАМ. 2016. №4. С.12 URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 18.05.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-4-12-12.

17. Семенов С.А., Гумаргалиева К.З., Заиков Г.Е. Биоповреждения материалов и изделий техники // Горение, деструкция и стабилизация полимеров. 2008. №2. С. 73–99.

18. Кириллов В.Н., Старцев О.В., Ефимов В.А. Климатическая стойкость и повреждаемость полимерных композиционных материалов, проблемы и пути решения // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 412–423.

19. Кряжев Д.В. Анализ методов оценки биостойкости промышленных материалов (критерии, подходы) / Д.В. Кряжев, В.Ф. Смирнов, О.Н. Смирнова и др. // Вестник Нижегородского ун-та им. Н.И. Лобачевского. - 2013. - №2 (1). - С. 118–124.

20. Родионова, М.С. О методах испытания изделий на грибостойкость / М.С. Родионова, Л.В. Березниковская, А.В. Веприцкая // Микология и фитопатология. - 1990. - Т. 24. - №1. - С. 87–88.

21. Смирнов, В.Ф. Некоторые проблемы, возникающие при разработке стандартных методов испытаний материалов на грибостойкость / В.Ф.

Смирнов // Экологические проблемы биодegradации промышленных, строительных материалов и отходов производства: сб. науч. работ. - Пенза, 1998. - С. 58–59.

22. Анисимов А.А., Смирнов В.Ф., Фельдман М.С.К вопросу о методике определения биостойкости полимерных материалов, используемых в радиотехнике, электронике и химической промышленности //В сб.: Методы определения биостойкости материалов. М., 1979. С. 82–100.

23. Кривушина А.А. Микромицеты в авиационном топливе: автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 2012. 24 с.

24. Осипова В.Л. Дезинфекция. Учебное пособие для медицинских училищ и колледжей. М.: Геотар-Медиа. 2009. 136 с.

25. Полякова А. В., Васильева А. А., Горяшник Ю. С., Линник М. А. Биозащита авиационных материалов // Российский Химический Журнал. Том LIV, М.: НУ «Редакция Российского химического журнала» и ООО «Российское химическое общество им. Д. И. Менделеева», 2010. С. 117–120.

УДК 519.651:539.3

**Разработка методов приближения диаграмм деформирования полимеров и композитов и математических моделей на основе таких приближений**

Семисалов Б.В.<sup>1,2</sup>, к.ф.-м.н.; Голушко С.К.<sup>1,2</sup>, д.ф.-м.н.;

Амелина Е.В.<sup>1,2</sup>, к.ф.-м.н.

vibis@ngs.ru, s.k.golushko@gmail.com, amelina.evgenia@gmail.com

<sup>1</sup>*Институт вычислительных технологий СО РАН, Новосибирск*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

***Аннотация:***

Разработаны и реализованы методы приближения нелинейных диаграмм деформирования полимеров и композитов, основанные на методе наименьших квадратов и приближениях без насыщения. Построены модели нелинейно-упругого деформирования разносопротивляющихся изотропной и армированной балок при трехточечном изгибе.

***Ключевые слова:***

полимер, углепластик, нелинейное деформирование, приближение без насыщения, математическая модель.

**Введение**

В настоящее время композитные материалы эффективно используются в конструкциях и сооружениях ответственного назначения: в авиа- и ракетостроении, в космической технике, в гражданском и промышленном строительстве, в тоже время область их применения постоянно расширяется [1]. Следует отметить, что композиционные материалы, в частности, углепластики, используемые в авиакосмической технике [2], работают в

экстремальных условиях, близких к арктическим. Математическое моделирование композитных материалов и конструкций, пригодных для использования в условиях Арктики, является одной из актуальных современных задач. Лед может эффективно использоваться при строительстве ледовых дорог, переправ, взлетно-посадочных полос, дамб, причалов в арктических регионах [3]. В ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ ведутся экспериментальные исследования композитных материалов, в том числе, с использованием ледяных матриц, армированных различными материалами [4, 5]. Возникает необходимость в разработке математических моделей таких материалов, в проведении численных расчетов и анализе деформирования композитных конструкций, в построении комплексов прикладных программ, в которых будут реализованы разработанные математические модели и алгоритмы.

Для изучения особенностей деформирования разработанных в ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ эпоксидной матрицы ВСЭ-1212 и углепластика ВКУ-28 (углеродный жгут Т-800, матрица ВСЭ-1212) в Испытательном центре ФГУП «ВИАМ» проведены испытания образцов на растяжение, сжатие и изгиб, затем группой исполнителей проекта РФФИ 13-01-12032-офи\_м сделана обработка результатов испытаний, предложены математические модели и методы расчёта деформирования указанных образцов [6, 7].

Настоящая работа посвящена построению удобных методов приближения нелинейных диаграмм деформирования образцов ВСЭ-1212 и ВКУ-28 с учётом их разносопротивляемости и применению полученных приближений для построения математических моделей трёхточечного изгиба изотропной балки и армированной балки из углепластика. Под словом «удобный» здесь понимается метод приближения, с одной стороны, обладающий точностью необходимой для учета основных особенностей деформирования, с другой стороны, являющийся достаточно простым для применения в моделях механики твёрдого тела.

После предварительной обработки данных механических испытаний, служащей для исключения нежелательных артефактов измерения, [6, 7], получаются семейства  $\sigma-\varepsilon$ -диаграмм деформирования полимерной матрицы ВСЭ-1212 и углепластика ВКУ-28, заданные в виде пар значений деформаций ( $\varepsilon$ ) и напряжений ( $\sigma$ ) в образце, в фиксированные моменты времени испытания. Пример начального участка таких диаграмм на  $\sigma-\varepsilon$ -плоскости приведён на рис. 1, где хорошо видна нелинейность и разная сопротивляемость растяжению и сжатию. Для использования  $\sigma-\varepsilon$ -диаграмм в математических моделях будем строить их аппроксимации функциями вида  $\sigma = \sigma(\varepsilon)$ .

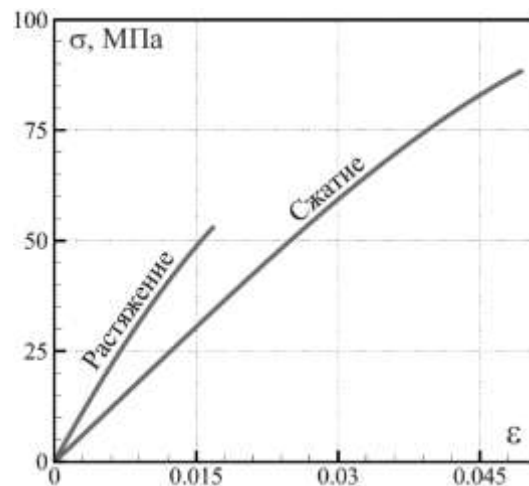


Рис. 1 – Начальный участок  $\sigma-\varepsilon$ -диаграммы растяжения и сжатия ВСЭ-1212

Далее предложены два подхода к приближению экспериментальных данных аналитическими зависимостями. Первый подход заключается в поиске функции заданного вида, наименее отклоняющейся от экспериментальных данных в смысле наименьших квадратов [8]. Второй подход основан на применении методов без насыщения [9, 10], идея которого заключается в выборе из всего набора экспериментальных данных определенного множества точек, использование которых в качестве узлов интерполяции для построения интерполяционных полиномов обеспечивает приближение всей выборки данных с высокой точностью. Разработку этих

подходов проведём на примере диаграмм деформирования полимерных матриц ВСЭ-1212 при испытаниях на сжатие.

### 1 Приближения с помощью метода наименьших квадратов (МНК)

Этот подход нацелен на минимизацию функционала среднеквадратичного отклонения искомой функции  $f(x)$  от имеющегося набора данных испытаний  $\{x_i, \phi(x_i)\} = \{\varepsilon_i, \sigma(\varepsilon_i)\}$ , состоящего из  $N$  измерений ( $i=1, \dots, N$ )

$$\sum_{i=1}^N (f(x_i) - \phi(x_i))^2 \rightarrow \min \quad (1)$$

Метод поиска минимума указанного функционала зависит от представления  $f(x)$ . В случае, когда  $f(x)$  — полиномиальная или кусочно-полиномиальная функция, задача минимизации функционала сводится к решению переопределенной системы линейных алгебраических уравнений (СЛАУ). Поскольку при проведении испытаний на деформирование твердых тел для одного эксперимента может быть получено более 5000 измерений, ( $N > 5000$ ) соответствующая система становится сильно переопределенной и плохо обусловленной. Для решения такой СЛАУ применяется ортогональный метод  $QR$ -разложения ее матрицы — метод отражений Хаусхолдера.

В дополнение к качественному анализу результатов аппроксимации используем числовую характеристику ее точности — величину относительного среднеквадратичного отклонения функции  $f(x)$  от исходных данных  $\phi(x_i)$ .

$$MSE = \|f - \phi\|_2 = \left( \max_{i=1, \dots, N} \phi(x_i) \right)^{-1} \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |f(x_i) - \phi(x_i)|^2}$$

При полиномиальной аппроксимации приближающая функция имеет вид

$$f_K(x) = \sum_{k=1}^K b_k x^k, \quad K = 1, \dots, 5 \quad (2)$$

где  $b_k$  – искомые параметры. Такое представление позволяет строить приближения высокой точности, с которыми удобно работать в аналитическом виде. Так как диаграмма деформирования проходит через начало координат, в полиномиальном представлении отсутствует свободный член. Здесь для сравнения рассмотрим и полиномиальные аппроксимации со свободным членом. На рис. 2 представлены результаты аппроксимации диаграмм деформирования полимерной матрицы (штриховая кривая) с помощью полиномов до пятой степени включительно со свободными членами  $f_K(a)$  и без них  $f_K^*(b)$ .

Аппроксимация полиномами первой степени ( $K=1$ ) с помощью метода наименьших квадратов при использовании данных всей диаграммы деформирования не является удовлетворительной даже в самом грубом смысле. Повышение степени аппроксимирующего полинома улучшает качество приближения. Квадратичная аппроксимация ( $K=2$ ) все еще сильно искажает значения секущего модуля упругости. Использование полиномов третьей и четвертой степени позволяет получить достаточно адекватные результаты, которые мало отличаются по полученным коэффициентам при совпадающих степенях и по среднеквадратичному отклонению от исходных данных.

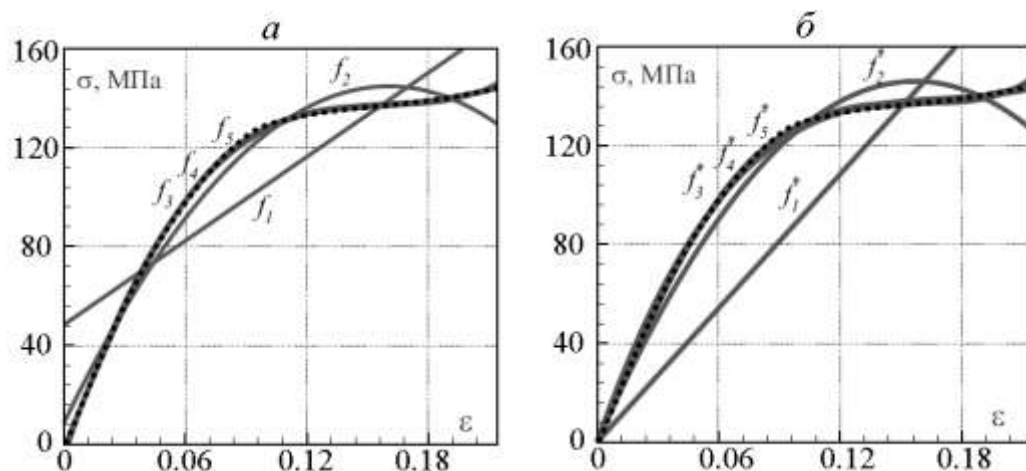


Рис. 2 – Приближения диаграммы сжатия ВСЭ-1212 полиномами  $f_K(a)$  и  $f_K^*(b)$



Полиномы пятой степени аппроксимируют экспериментальные данные с более высокой точностью, однако при этом проявляются нефизичные осцилляции малой амплитуды, которые только усиливаются с дальнейшим увеличением степени аппроксимирующего полинома. В связи с этим аппроксимации полиномами пятого и более высоких порядков в форме (2) использовать не рекомендуется. Отметим, что проблема осцилляций решается с помощью приближений без насыщения на основе полиномов Чебышёва.

Для приближения сложных диаграмм деформирования применима кусочно-полиномиальная аппроксимация. Этот подход позволяет снизить обусловленность СЛАУ, избавиться от осцилляций, не имеющих физического смысла, и, как следствие, получить приближение более высокого качества и точности. Рассмотрим аппроксимацию, состоящую из двух полиномов:

$$F_n(x) = \begin{cases} f_n^1(x), & x \in [x_0, x^*], \\ f_n^2(x), & x \in [x^*, x_1], \end{cases} \quad (3)$$

где  $x^*$  — точка склейки;  $f_n^i(x)$  — полином степени  $n$ . В настоящей работе точка склейки выбирается автоматически, обеспечивая наименьшее значение среднеквадратичного отклонения от исходных данных. При построении аппроксимации обеспечивалась гладкость  $F_n(x)$  в точке склейки. Значения  $MSE$ , а также координата  $x^*$  для разработанных приближений диаграммы деформирования полимерной матрицы приведены в табл. 1.

Часто на практике конкретный вид аппроксимации выбирается исходя из ряда физических соображений и неизвестные параметры могут входить в это представление нелинейно. Тогда задача **Ошибка! Источник ссылки не найден.** может быть решена с применением нелинейного варианта метода наименьших квадратов.

Таблица 1

Погрешность разных способов аппроксимации и среднеквадратичное отклонение  $MSE$  функции  $f(x)$  от исходных данных

$f(x)$	$MSE$	$f(x)$	$MSE$	$f(x)$	$x^*$	$MSE$
$f_1$	1.33e-1	$f_1^*$	2.35e-1	—	—	—
$f_2$	5.28e-2	$f_2^*$	6.57e-2	$F_2$	0.1015	5.49e-3
$f_3$	1.05e-2	$f_3^*$	1.15e-2	$F_3$	0.0851	1.91e-3
$f_4$	8.78e-3	$f_4^*$	1.14e-2	$F_4$	0.0895	4.46e-4
$f_5$	5.12e-3	$f_5^*$	5.52e-3	—	—	—

## 2 Модификация метода наименьших квадратов для учёта нелинейной зависимости от параметров

Рассмотрим модификацию метода наименьших квадратов (мМНК) с применением итерационного метода Ньютона для поиска аппроксимирующих функций с нелинейной зависимостью от набора параметров. Будем приближать диаграмму сжатия ВСЭ-1212  $\{\varepsilon_i, \sigma(\varepsilon_i)\}$  зависимостью вида

$$f(\varepsilon, \alpha, \beta, \gamma) = \alpha\varepsilon + \beta\varepsilon^\gamma, \quad (4)$$

где  $\alpha, \beta, \gamma$  – свободные параметры, которые будут выбираться для обеспечения минимального среднеквадратичного отклонения  $f$  от набора  $\{\varepsilon_i, \sigma(\varepsilon_i)\}, i=1, \dots, N$ :

$$MSE = G(\alpha, \beta, \gamma) = \|\bar{g}(\alpha, \beta, \gamma)\| = \left( \max_{i=1, \dots, N} \sigma(\varepsilon_i) \right)^{-1} \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |f(\varepsilon_i, \alpha, \beta, \gamma) - \sigma(\varepsilon_i)|^2} \rightarrow \min_{\alpha, \beta, \gamma}$$

где  $\bar{g}(\alpha, \beta, \gamma) = (g_1, \dots, g_N)$  – вектор-функция отклонений  $f(\varepsilon_i)$  и  $\sigma(\varepsilon_i)$ .

Пусть  $\vec{P} = (\alpha, \beta, \gamma)$ , для поиска минимального значения  $G(\vec{P})$  используется итерационный процесс метода Ньютона. И пусть  $\vec{P}_n = (\alpha_n, \beta_n, \gamma_n)$  – значения параметров на  $n$ -й итерации, тогда

$$\vec{P}_{n+1} = \vec{P}_n - H^{-1}(\vec{P}_n) \nabla G(\vec{P}_n). \quad (5)$$

Здесь  $H$ ,  $\nabla G$  – матрица Гессе (матрица вторых производных) и вектор градиент функции  $g$ . При корректном выборе начального приближения  $\vec{P}_0$  данный процесс сходится, и порядок сходимости равен двум. Отметим, что имеют место удобные формулы поиска элементов  $H$  и компонент  $\nabla G$ :

$$\nabla G(\vec{P}) = 2J^T(\vec{P})\vec{g}(\vec{P}), \quad H(\vec{P}) = 2J^T(\vec{P})J(\vec{P}) + 2Q(\vec{P}), \quad Q(\vec{P}) = \sum_{i=1}^N g_i(\vec{P})H_i(\vec{P}). \quad (6)$$

Здесь  $J(\vec{P})$  – матрица Якоби вектор-функции  $\vec{g}(\vec{P}) = (g_1, \dots, g_N)$ ,  $H_i(\vec{P})$  – матрица Гессе  $g_i(\vec{P})$ . Для функции (4) имеем

$$J(\vec{P}) = \begin{pmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_1^\gamma & \beta\varepsilon_1^\gamma \ln \varepsilon_1 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \varepsilon_N & \varepsilon_N^\gamma & \beta\varepsilon_N^\gamma \ln \varepsilon_N \end{pmatrix}, \quad H_i = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_i^\gamma \ln \varepsilon_i \\ 0 & \varepsilon_i^\gamma \ln \varepsilon_i & \beta\varepsilon_i^\gamma \ln^2 \varepsilon_i \end{pmatrix} \quad (7)$$

При использовании итерационного процесса (5) в совокупности с формулами (6), (7) были найдены параметры  $\vec{P} = (\alpha, \beta, \gamma)$ , обеспечивающие минимальное  $MSE$ , и восстановлена функция (1) (рис. 3):

$$f(\varepsilon) = \alpha\varepsilon + \beta\varepsilon^\gamma, \quad \alpha = 12035, \quad \beta = -12737, \quad \gamma = 1.0702 \quad (8)$$

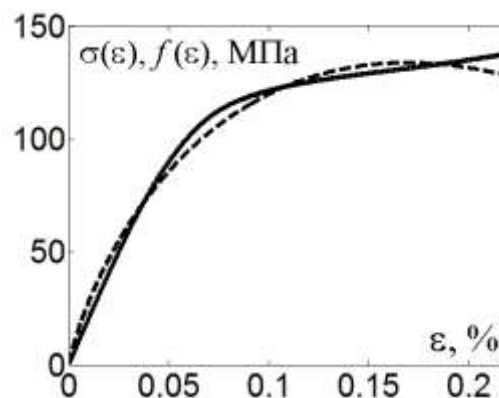


Рис. 3 – Экспериментальная кривая деформирования  $\sigma(\varepsilon)$  (сплошная линия) и её аппроксимация  $f(\varepsilon) = \alpha\varepsilon + \beta\varepsilon^\gamma$  (пунктир)

Заметим, что аппроксимирующая функция имеет достаточно простой вид, удобный для построения математических моделей деформирования углепластиков. Однако точность построенного приближения достаточно низкая:  $MSE=0.03$ . Кроме того, приближение (8) не учитывает особенности

экспериментальных данных: например, (8) не отражает быстрое падение значения производной функции  $\sigma(\varepsilon)$  на отрезке  $[0.05, 0.09]$ .

Для поиска более точных аппроксимаций приблизим обратную зависимость  $\varepsilon = g(\sigma)$  двумя способами:  $\varepsilon = \varphi(\sigma, \alpha, \beta, \gamma) = \alpha\varepsilon + \beta\varepsilon^\gamma$  и  $\varepsilon = \psi(\sigma, \beta, \gamma) = \beta\varepsilon^\gamma$ . Исследования показали, что достаточно точное приближение может быть получено, только при очень малых  $\beta$  (см. табл. 2) и  $\gamma$  больших единицы. В связи с этим задача поиска этих параметров является сложной с вычислительной точки зрения и в некоторых случаях не решается с помощью модификации МНК (мМНК), описанной выше. Для того чтобы решить задачу приближения, был реализован метод полного перебора (ПП) по значениям параметров, лежащих в определённых границах. Результаты приближения приведены на рис. 4.

Таблица 2

 Значения коэффициентов аппроксимаций  $\varphi, \psi$ 

Функция	Метод	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	SME
$\varphi$	мМНК	0.0011	0	0	1.63e-1
$\psi$	мМНК		$4.609 \times 10^{-12}$	4.984	6.09e-2
$\varphi$	ПП	$5.124 \times 10^{-4}$	$6.5536 \times 10^{-25}$	10.94	1.45e-2
$\psi$	ПП		$9.7074 \times 10^{-15}$	6.25	6.77e-2

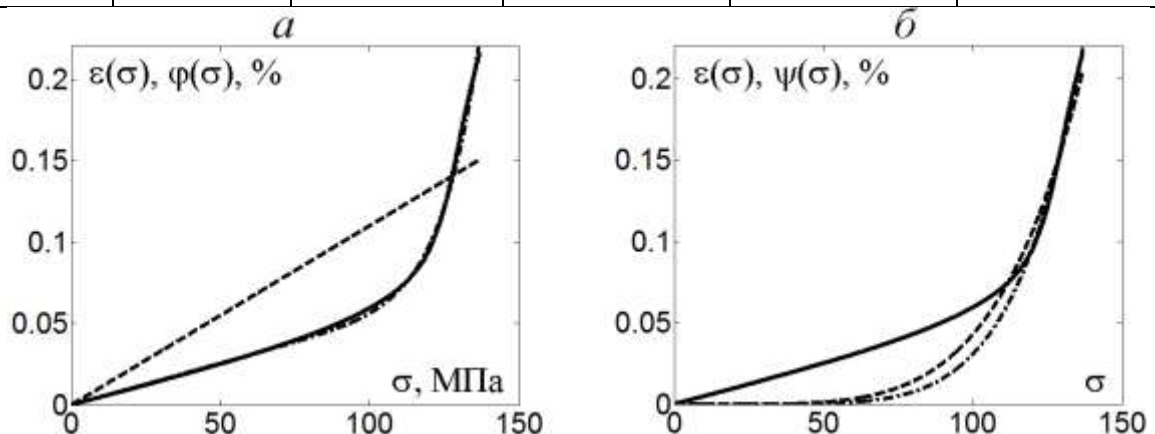


Рис. 4 – Зависимость  $\varepsilon(\sigma)$  (сплошная линия) и её приближения с помощью мМНК (пунктир) и ПП (точка-тире): а – приближение функциями  $\varphi$ ; б – функциями  $\psi$

### 3. Методы приближения без насыщения

Механические свойства рассматриваемого материала на полимерной основе таковы, что диаграммы деформирования обладают высокой степенью гладкости. Используя это свойство, можно минимизировать объём экспериментальной информации, необходимой для построения достаточно точных аппроксимаций. Воспользуемся для этого приближениями без насыщения интерполяционными полиномами с узлами Чебышева, [9,10]:

$$p_{M-1}(t) = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M (-1)^{m-1} \frac{\sigma(t_m) \sqrt{1-t_m^2}}{t-t_m} \cos(M \arccos t), \quad t_m = \cos \frac{(2m-1)\pi}{2M}, \quad m = 1, \dots, M. \quad (9)$$

Здесь  $\sigma(t)$  – приближаемая неизвестная функция,  $t \in [-1,1]$ ,  $t_m$  – узлы интерполяции,  $M$  – их количество ( $M-1$  – степень полинома). Полиномы (9) обладают асимптотикой наилучших полиномиальных приближений при любой гладкости приближаемой функции, [9]:

$$\|\sigma - p_{M-1}\|_{\infty} \leq DC_r M^{-r},$$

где  $r$  – степень гладкости  $\sigma$ ,  $D$  – константа, ограничивающая значения производных  $\sigma$ ,  $C_r$  зависит только от степени гладкости  $\sigma$ . Таким образом, полиномы (9) используют минимальное число узлов для восстановления решения с достаточной точностью.

Чтобы применить такое приближение, преобразуем отрезок  $[-1,1]$  в отрезок значений  $\varepsilon : [0,0.22]$  с помощью линейной замены  $t \rightarrow \tilde{t}$ ,  $t = \frac{2\tilde{t} - 0.22}{0.22}$ , где  $\tilde{t} \in [0,0.22]$ . Отождествим переменные  $\tilde{t}$  и  $\varepsilon$  и рассмотрим приближения кривой  $\sigma(\varepsilon)$  полиномом (9) при  $M$  принимающем значения от 2 до 7 (см. табл. 3).

Таблица 3

Значения деформаций и напряжений  $(\varepsilon_i, \sigma_i)$ , необходимые для построения аппроксимаций (7) при  $M$  от 2 до 7 и  $MSE$

$M$	Узлы интерполяции	$MSE$
2	(0.0317, 61.88); (0.1848, 132.71)	1.46e-01
3	(0.01445, 28.7); (0.1083, 122.7); (0.202, 134.86)	6.32e-02
4	(0.0082, 16.66); (0.0668, 106.45); (0.1497, 128.65); (0.2083, 135.75)	1.47e-02
5	(0.0053, 10.9); (0.0446, 81.75); (0.1083, 122.74); (0.1719, 131.15); (0.2112, 136.17)	1.16e-02
6	(0.0037, 7.37); (0.0317, 61.88); (0.0802, 114.61); (0.1363, 127.07); (0.1848, 132.7); (0.2128, 136.38)	6.35e-03
7	(0.0027, 5.48); (0.0236, 46.57); (0.0613, 101.95); (0.1083, 122.76); (0.1552, 129.26); (0.1929, 133.68); (0.2138, 136.51)	2.60e-03

На рис. 5 представлены приближения экспериментальной зависимости напряжений от деформаций  $\sigma(\varepsilon)$  полиномами с узлами Чебышёва (9), указанными в табл. 3. Для восстановления описанных приближений при сжатии образца ВСЭ-1212 достаточно записывать напряжения  $\sigma_i$  при указанных деформациях  $\varepsilon_i$ . Таким образом, объём экспериментальных данных ограничен  $M$  парами числовых значений.

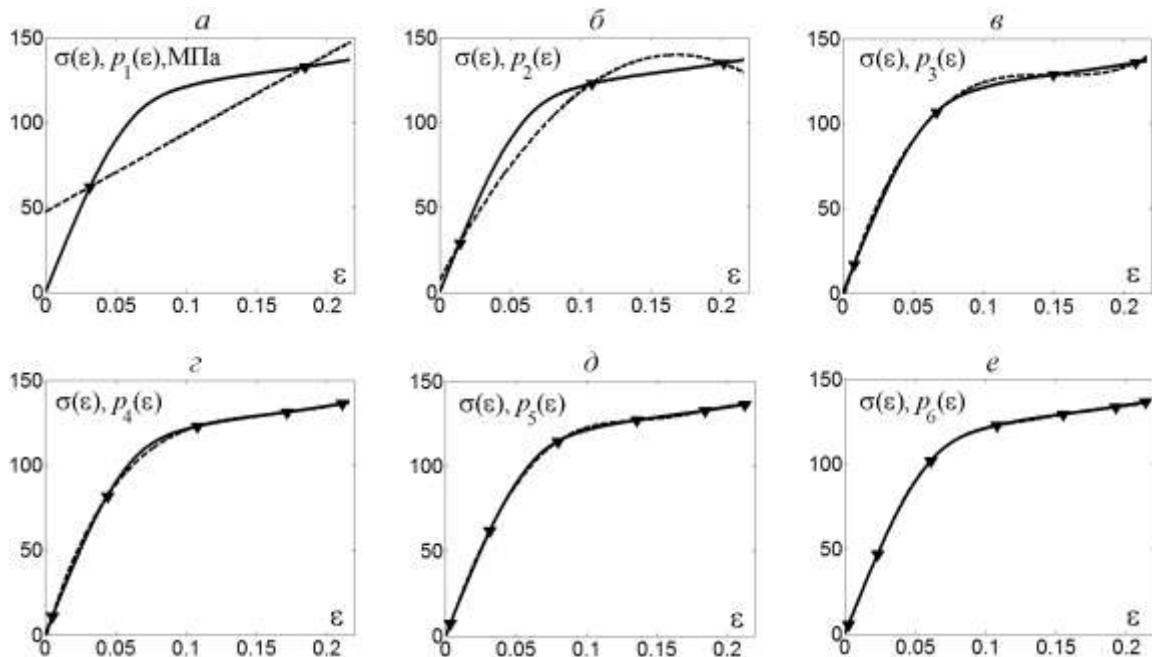


Рис. 5 – Приближение экспериментальных данных  $\sigma(\varepsilon)$  (сплошная линия) полиномами с узлами Чебышева (пунктир) при различном количестве узлов: от двух (а), до семи (е). Значения  $\sigma$  в узлах обозначены треугольниками.

#### **4 Аппроксимация наборов данных**

Рассмотрим вопрос о построении осредненной диаграммы деформирования на основе нескольких наборов экспериментальных данных. Можно выделить три подхода к получению таких диаграмм.

Первый подход заключается в аппроксимации каждой кривой и усреднении полученных характеристик. Такой подход регламентируется, в частности, ГОСТ 4651 и ГОСТ 9550 для определения модуля упругости и других традиционных механических характеристик пластмасс. В нашем случае этот подход может быть эффективен, когда в представление аппроксимирующей функции коэффициенты входят линейно.

Второй подход заключается в поиске такой функции, чтобы погрешность аппроксимации для всего набора экспериментальных данных в целом (на наборе нескольких диаграмм, то есть пучке диаграмм) была минимальной. Это достаточно трудоемкая процедура, поскольку приходится обрабатывать весь набор экспериментальных данных одновременно.

В рамках третьего подхода предлагается получить осредненную кривую деформирования, построенную на основании данных всего пучка кривых, и использовать описанные подходы для аппроксимации этой осредненной кривой.

При этом помимо разработанного мМНК для поиска приближений с нелинейной зависимостью от параметров использованы методы невыпуклой оптимизации, реализованные в пакете прикладных программ OPTCON-A [11].

#### **5 Модель деформирования балки при изгибе, учитывающая разную сопротивляемость при растяжении и сжатии**

С использованием полученных приближений диаграмм растяжения-сжатия построим модель трёхточечного изгиба балки (см. рис. 6). Будем полагать, что скорость деформирования мала и состояние равновесия вполне



удовлетворительно описывается классической теорией изгиба балки. В качестве отсчетной примем срединную поверхность балки.

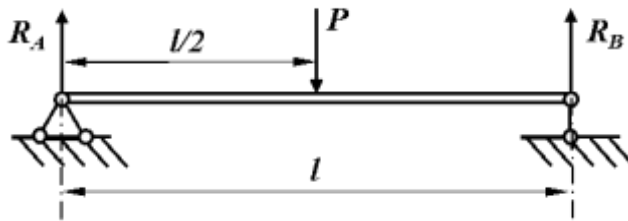


Рис. 6 – Схема модели трехточечного изгиба балки прямоугольного сечения

Напряженно-деформированное состояние балки характеризуется следующими величинами, определенными на отсчетной поверхности:  $Q(x)$  — перерезывающей силой,  $M(x)$  — изгибающим моментом,  $N(x)$  — продольным усилием,  $u(x)$  и  $w(x)$  — продольным перемещением и прогибом. Соответствующие уравнения равновесия имеют вид

$$dN/dx=0, \quad dQ/dx=0, \quad dM/dx=Q, \quad (10)$$

Реакции опор  $R_A, R_B$  определяются соотношением  $R_A = R_B = P/2$ . Изгибающие моменты в точках опоры равны нулю  $M_A = M_B = 0$ . Пусть  $S_1 = [0, l/2)$ ,  $S_2 = [l/2, l]$ , тогда решение системы уравнений (10) можно записать в виде

$$N = 0, \quad Q(x) = \begin{cases} P/2, & x \in S_1, \\ -P/2, & x \in S_2, \end{cases} \quad M(x) = \begin{cases} Px/2, & x \in S_1, \\ -P(x-l)/2, & x \in S_2. \end{cases} \quad (11)$$

Распределение деформаций по толщине балки получим в рамках кинематических гипотез Кирхгофа–Лява, в соответствии с которыми

$$\varepsilon(x, z) = e(x) + zk(z), \quad e(x) = du/dx, \quad k(x) = -d^2w/dx^2, \quad (12)$$

где  $\varepsilon(x, z)$  – деформации в балке;  $e(x)$  – деформации срединной поверхности;  $k(x)$  – изменение кривизны срединной поверхности. В балке возникают деформации сжатия и растяжения, границу раздела которых обозначим  $z_1$ . В области сечения  $-h \leq z < z_1$  деформации будут отрицательными, а в области  $z_1 \leq z \leq h$  – положительными. На границе этих состояний деформации  $\varepsilon$

равны нулю, поэтому сама граница определяется уравнением  $z_1 = -\varepsilon/k$ ,  $z_1 \in [-h, h]$ . Физические соотношения запишем в виде

$$\sigma^\pm(x, z) = f_i^\pm(\varepsilon) \quad (13)$$

где верхний индекс "+" отвечает соотношениям для области с положительными деформациями, "-" – с отрицательными;  $f_i^\pm(\varepsilon)$  – выбранная для расчетов форма аппроксимации диаграммы деформирования (линейная функция, полином или комбинация линейной и степенной функций).

Продольное усилие  $N(x)$  и изгибающий момент  $M(x)$  в сечении стержня определяются равенствами

$$N(x) = b \left( \int_{-h}^{z_1(x)} \sigma^- dz + \int_{z_1(x)}^h \sigma^+ dz \right), \quad M(x) = b \left( \int_{-h}^{z_1(x)} \sigma^- z dz + \int_{z_1(x)}^h \sigma^+ z dz \right) \quad (14)$$

Подставляя в (14) соотношения  $z_1 = -\varepsilon/k$ ,  $z_1 \in [-h, h]$  и (12), (13) и интегрируя по толщине, получим систему уравнений для определения  $k, e$ :

$$N(k, e, x) = 0; \quad M(k, e, x) = Px/2, \text{ при } x \in S_1; \quad M(k, e, x) = -P(x-l)/2, \text{ при } x \in S_2. \quad (15)$$

Система (15) является нелинейной, но при кусочно-линейных физических соотношениях, учитывающих разносопротивляемость в виде

$$\sigma^\pm(x, z) = E^\pm \varepsilon, \quad (16)$$

может быть решена аналитически. В нелинейном случае для решения уравнений (15) использовался метод Ньютона, и тогда линеаризованная система

$$\begin{aligned} N(\varepsilon_0, k_0) + \frac{\partial N}{\partial \varepsilon}(\varepsilon_0, k_0) \cdot (\varepsilon - \varepsilon_0) + \frac{\partial N}{\partial k}(\varepsilon_0, k_0) \cdot (k - k_0) &= 0, \\ M(\varepsilon_0, k_0) + \frac{\partial M}{\partial \varepsilon}(\varepsilon_0, k_0) \cdot (\varepsilon - \varepsilon_0) + \frac{\partial M}{\partial k}(\varepsilon_0, k_0) \cdot (k - k_0) &= M(x), \end{aligned} \quad (17)$$

может быть разрешена относительно величин  $k = F(\varepsilon_0, k_0, M(x))$ ,  $\varepsilon = F(\varepsilon_0, k_0)$ , где  $\varepsilon_0, k_0$  – начальные приближения, а  $M(x)$  определяется из (11).

В качестве начального приближения при малых значениях нагрузки  $P$  использовались решения, полученные для линейных физических

соотношений (16). Так как расчет производится с постепенным увеличением нагрузки  $P$  с относительно небольшим шагом приращения, в случае больших значений  $P$  в качестве начального приближения можно взять результат расчета с предыдущего шага. Определив из (17) изменение кривизны срединной поверхности  $k(x) = k_1(x)$  при  $x \in S_1$  и  $k(x) = k_2(x)$  при  $x \in S_2$ , с использованием (12) запишем краевую задачу для функции прогиба балки:

$$d^2w/dx^2 = -k_1 \text{ при } x \in S_1, \quad d^2w/dx^2 = -k_2 \text{ при } x \in S_2,$$

$$w(0) = w(l), \quad \lim_{x \uparrow l/2} w(x) = \lim_{x \downarrow l/2} w(x), \quad \lim_{x \uparrow l/2} dw/dx = \lim_{x \downarrow l/2} dw/dx,$$

решение которой было найдено с помощью методов интегрирования краевых задач из [10, 12–15].

В заключение рассмотрим моделирование изгиба двух образцов различных материалов с геометрическими размерами  $l \times 2h \times b$ :

- 1) образец 1 — полимерная матрица ВСЭ-1212,  $75 \times 4.78 \times 10.05$  мм;
- 2) образец 2 — углепластик ВКУ-28 (образец вырезан поперек направления армирования),  $90 \times 3.40 \times 9.95$  мм.

На рис. 7 представлены результаты расчетов изгиба балок, полученные при использовании различных подходов к аппроксимации физических соотношений, в сравнении с экспериментальными данными.

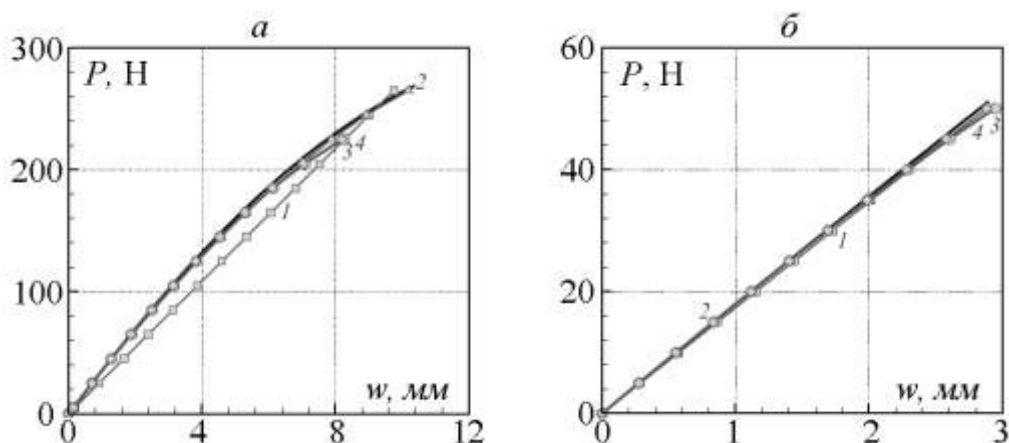


Рис. 7 – Экспериментальные (сплошные кривые) и расчетные зависимости прогиба в центре балки от нагрузки: линейная аппроксимация – кривые 1, квадратичная (полиномом второй степени) – 2, кубическая – 3, линейно-степенная – 4; а, б – соответственно образцы 1,2

Использование линейных законов для растяжения и сжатия не дает адекватного приближения даже на 30% диаграммы. Использование более сложных, чем квадратичный, законов аппроксимации для диаграмм растяжения и сжатия приводит к тому, что сначала возникает существенное отклонение от экспериментальной диаграммы, а в дальнейшем начинает расходиться итерационный процесс метода Ньютона. Этот факт объясняется тем, что при испытаниях на растяжение образцов полимерной матрицы вследствие ее хрупкости диапазон деформаций ограничен 2%, в то время как при расчете изгиба деформации в зоне растяжения достигают 4–5%.

При решении задачи изгиба используется экстраполированная в область больших деформаций диаграмма растяжения. Экстраполяции, полученные на основе полинома третьей степени и линейно-степенной функции, быстро достигают максимума, после чего начинают убывать, что не соответствует физике процесса. Таким образом, наибольшую адекватность в совокупности с приемлемой точностью демонстрируют приближения полиномами второй степени.

### **Заключение**

В ходе проведенного исследования разработаны методы аппроксимации диаграмм деформирования материалов, один из которых основанные на идеях метода наименьших квадратов и приближениях без насыщения; проведен сравнительный анализ эффективности разработанных методов для получения аналитических приближений диаграмм деформирования полимеров и углепластиков; построены математические модели нелинейного деформирования углепластиков и полимерных матриц при изгибе с учетом эффекта разносопротивляемости растяжению и сжатию.

Разработанные методы приближения и математические модели показали свою эффективность при численном решении задач трехточечного изгиба углепластиковых (ВКУ-28) и полимерной (ВСЭ-1212) балок; получено удовлетворительное согласование с

результатами механических испытаний; показана необходимость учета нелинейных свойств полимерных матриц и углепластиков при расчете и проектировании реальных конструкций.

*Исследования поддержаны Российским научным фондом (код проекта 18-13-00392).*

#### Литература

1. Голушко С.К., Немировский Ю.В. Прямые и обратные задачи механики композитных пластин и оболочек вращения. – М.: Физматлит. – 2008.
2. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материаловедения и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 7–17.
3. Бузник В.М., Голушко С.К., Нужный Г.А., Очиров А.О. Математическое моделирование и расчет композитных конструкций с ледяной матрицей, армированных геосеткой // Тез. докл. V Всерос. конф. с межд. участием «Полярная механика». Новосибирск, 9–11 октября 2018. Ин-т гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН / <http://conf.ict.nsc.ru/polar-mech2018>.
4. 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-механические свойства композиционных материалов на основе ледяной матрицы // Материаловедение. 2017. № 2 (239). С. 33–40.
5. Черепанин Р.Н., Нужный Г.А., Разомасов Н.Д., Гончарова Г.Ю., Бузник В.М. Физико-механические свойства ледяных композиционных материалов, армированных волокнами Русар-С // Материаловедение. 2017. № 7 (244). С. 38–44.
6. 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.

7. Амелина Е. В., Голушко С. К., Ерасов В. С., Идимешев С.В., Немировский Ю.В., Семисалов Б.В., Юрченко А.В., Яковлев Н.О. Анализ и обработка экспериментальных данных при деформировании полимеров и углепластиков // Омский научный вестник. 2015. № 3 (143). С. 339–345.

8. Лоусон Ч., Хенсон Р. Численное решение задач метода наименьших квадратов. – М.: Наука. – 1986.

9. Бабенко К.И. Основы численного анализа. – М.; Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». – 2002.

10. Семисалов Б.В. Нелокальный алгоритм поиска решений уравнения Пуассона и его приложения // Журн. выч. мат. и мат. физ. – 2014.–Т 54. №7. – С. 1110–1135.

11. Горнов А.Ю. Вычислительные технологии решения задач оптимального управления. Новосибирск: Наука, 2009.

12. Голушко С.К., Идимешев С.В., Шапеев В.П. Разработка и применение метода коллокаций и наименьших невязок к задачам механики анизотропных слоистых пластин // Вычисл. технологии, 2014. Т. 19, № 5. С. 24–36.

13. Голушко С.К., Идимешев С.В., Семисалов Б.В. Методы решения краевых задач механики композитных пластин и оболочек: Учеб. пособие. – Новосибирск: КТИ ВТ СО РАН. – 2014.

14. Golushko S.K., Idimeshev S.V., Shapeev V.P. Hp-version of collocation and least residuals method in mechanics of laminated composite plates // CEUR Workshop Proceedings. – 2017. – Vol.1839. – P. 299–311.

15. Shapeev V., Belyaev V., Golushko S., Idimeshev S. New possibilities and applications of the least squares collocation method // European Physical Journal. Web. Conf. Vol. 173, 2018. Mathematical Modeling and Computational Physics 2017 (MMCP 2017).

**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



МИНИСТЕРСТВО ЦИФРОВОГО РАЗВИТИЯ, СВЯЗИ И МАССОВЫХ  
КОММУНИКАЦИЙ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ  
В СФЕРЕ СВЯЗИ, ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ  
И МАССОВЫХ КОММУНИКАЦИЙ

ФГУП НТЦ "ИНФОРМРЕГИСТР"

**РЕГИСТРАЦИОННОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО**  
обязательного федерального экземпляра  
электронного издания

№ 55014

Электронное издание на 1 CD-R  
«Климат-2018: Вопросы прогнозирования коррозии,  
старения и биоповреждения материалов:  
III Всероссийская научно-техническая конференция,  
19-20 июля 2018 г., Геленджик: материалы конференции:  
научное электронное издание локального  
распространения. Москва, 2018. ISBN 978-5-905217-28-9»  
(© 2018 ФГУП "ВИАМ").

Номер государственной регистрации обязательного экземпляра  
электронного издания – **0321802605**.

Производитель: **ФГУП "Всероссийский научно-  
исследовательский институт авиационных материалов"**.



И. о. директора ФГУП НТЦ "Информрегистр"

Т.В. Плескачева