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

(ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ)



Технологическая платформа «Новые полимерные композиционные
материалы и технологии»

Технологическая платформа «Материалы и технологии металлургии»

**IV Всероссийская
научно-техническая конференция
«Климат-2019: Современные подходы к оценке
воздействия внешних факторов на материалы и
сложные технические системы»**

Материалы конференции

16-17 мая 2019 г.

Электронное издание

Геленджик

2019

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; М.Г. Курс, к.т.н., начальник лаборатории; Е.А. Шеин, к.т.н., главный специалист; М.С. Закржевская, инженер 2-й категории.

Климат-2019: Современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы : материалы IV Всероссийской научно-технической конференции (г. Геленджик, 16-17 мая. 2019 г.), [Электронный ресурс] / ФГУП «ВИАМ». – М. : ВИАМ, 2019. – 200 с. : ил. – ISBN 978-5-905217-44-9. – 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.

Основные тематические направления конференции:

- фундаментальные и прикладные исследования в области защиты от коррозии, старения и биоповреждений материалов и конструкций в природных средах;
- 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 биоповреждения;
- прогнозирование климатической стойкости материалов;
- 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 978-5-905217-44-9

© ФГУП «ВИАМ», 2019

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;

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

М.Г. Курс - к.т.н., начальник лаборатории;

И.Ю. Ширяева – начальник сектора;

Е.А. Пашкова – специалист по выставочной деятельности;

Е.А. Цилин – инженер 2-й категории.

А.В. Бабин – ведущий инженер;

СОДЕРЖАНИЕ

Влияние метеорологических параметров различных зон тропического климата на стойкость материалов в условиях натуральных климатических испытаний 7

Андреева Н.П.; Павлов М.Р.; Валева Е.О. Дасковский М.И.;
Zenaida Usagawa; Yasser Morera Gómez

К актуальности проблемы продвижения алюминиевой брони в арктические широты. Арктика и алюминиевая броня 18

Арцруни А.А.; Купрюнин Д.Г.; Зажилов А.А.

Опыт проведения климатических испытаний элементов конструкций при приложении механических напряжений эксплуатационного уровня на силовом полу ГЦКИ ВИАМ им. Г.В. Акимова 28

Гладких А.В.

Проблемы и пути стабилизации эксплуатационных характеристик литых протекторных материалов 45

Кечин В.А.; Люблинский Е.Я.; Киреев А.В.

Изучение влагопереноса в арамидном уретанэпоксидном органопластике 62

Кобилев А.С.; Далинкевич А.А.; Анискович В.А.; Разин А.Ф.

Климатическая стойкость металлополимерных композиционных материалов класса СИАЛ: разработка методических подходов и ключевые факторы 71

Антипов В.В.; Курс М.Г.; Гирш Р.И.; Серебренникова Н.Ю.

Инструментальные методы исследования коррозионной стойкости алюминиевых сплавов в средах, моделирующих морские условия... 87

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

К вопросу о натуральных морских испытаниях материалов в прибрежных зонах Баренцева и Балтийского морей 96

Майорова М.А.; Царовцева И.М.; Нурмагомедов М.М.; Бухарев Г.М.;
Шипилов А.В.

**Плазменное электролитическое оксидирование, как метод защиты
металлических материалов от коррозии..... 110**

Марков М.А.; Красиков А.В.; Геращенко Д.А.; Быкова А.Д.

**Моделирование воздействия коррозионно-активной среды на
сульфидно-оксидную коррозию жаропрочных авиационных сплавов
..... 120**

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

**Энергоэффективные строительные материалы на основе отходов
промышленного производства повышенной биологической и
климатической стойкости 135**

Родин А.И.; Якунин В.В.; Тувин М.Н.

**Механизмы разрушения структурно и кристаллографически
текстурованных титановых заготовок на воздухе и в морской воде
..... 147**

Скотникова М.А.; Иванова Г.В.; Стрельникова А.А.

**Исследование водостойкости конструкционного углепластика ВКУ-49
..... 161**

Старцев В.О.; Николаев Е.В.

**Получение микрокапсул, содержащих тебуконазол, для повышения
биостойкости пенополиуретанов 174**

Терехов И.В.; Хаитметова Д.У.; Шленский В.А.; Лонский С.Л.

**Оптико-электронный измеритель интегральных и микроструктурных
характеристик атмосферных осадков..... 187**

Кальчихин В.В.; Кобзев А.А.; Тихомиров А.А.

**Опыт подбора биоцидных добавок для модификаций пенополиуританов
..... 201**

Яковенко Т.В.; Бухарев Г.М.; Бобырева Т.В.; Пыхтин А.А.; Танцырев А.П.;
Опарина Л.А.; Паршина Л.Н.

**Деструкция полиэфиров микроорганизмами – обрастателями в водных
средах 212**

Лаптев А.Б.; Турова Т.П.; Соколова Д.Ш.

Биобрастание и биокоррозия стали в морской воде 217

Коган А.М.; Лаптев А.Б.; Мовенко Д.А.

Защитные металлические покрытия на актинидах 223

Поздняев Д.Е.; Безруков С.Г.; Горелов А.М.; Горячев Э.Ю.; Казаковская Т.В.

**Биодеструкция термопластов на основе полиэфиров в водных средах
различной минерализации 227**

Куршев Е.В.; Николаев Е.В.; Голубев А.В.; Лаптев А.Б.

**Формирование сообществ макрообрастания на пластинах в зоне
смешения речных и морских вод в зимний период 233**

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

УДК 541.64: 678.8

**Влияние метеорологических параметров различных зон
тропического климата на стойкость материалов в условиях
натурных климатических испытаний**

Андреева Н.П.¹, к.х.н.; Павлов М.Р.¹, к.х.н.; Валева Е.О.¹, к.т.н.;
Дасковский М.И., к.т.н.; Zenaida Usagawa²; Yasser Morera Gómez³

admin@viam.ru; andreevanp@mail.ru

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

²*Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos (CEAC). (Grupo de modelación de procesos ambientales, División de Gestión Ambiental)*

³*Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos (CEAC). (Department Studies of Environmental Pollution)*

Аннотация:

Оценка метеопараметров (температура воздуха, влажность, осадки, энергетическая экспозиция солнечного излучения, скорость ветра и другие) при проведении климатических испытаний в естественных условиях осуществляется в соответствии с нормативной документацией на проведение климатических испытаний. В данной работе проведен анализ влияния метеопараметров в пределах одной климатической зоны, а именно тропической, на результаты испытаний материалов и изменения их свойств.

Ключевые слова:

метеорологические параметры, климатические факторы, старение материалов, тропический климат, углепластик, лакокрасочное покрытие.

Введение

Стабильность свойств материалов при воздействии климатических факторов в процессе эксплуатации зависит от величины и интенсивности воздействующих факторов. При проведении климатических испытаний материалов и конструкций в естественных условиях необходимо в течение всего срока экспозиции проводить регистрацию и анализ воздействующих климатических факторов, приводящих к изменению свойств материалов, для последующего анализа и определения основных причин деградации объектов испытаний и определения механизма их старения [1-3].

К основным метеопараметрам, регистрируемым в период экспозиции на климатических станциях, относятся:

- максимальная, минимальная и средняя температура воздуха;
- максимальная, минимальная и средняя относительная влажность воздуха;
- интенсивность солнечного излучения;
- продолжительность солнечного сияния;
- количество, продолжительность осадков и их агрегатное состояние;
- направление и скорость ветра.

Это минимальный набор метеопараметров необходимый для анализа нестационарных условий экспозиции, при оценке которых климатическая станция/площадка может функционировать и выдавать корректные результаты по стойкости материалов, конструкционно-подобных элементов или изделий в соответствующих климатических зонах.

Кроме того, для проведения исследований и сопоставления результатов важно оценивать продолжительность увлажнения поверхности экспонируемых образцов материалов. Для климатических станций и площадок, расположенных на территории с повышенной коррозионной агрессивностью, важным является оценка количества коррозионных агентов – хлоридов, сернистого газа, озона, оксидов азота и т.д. Также в условиях

холодного и умеренного климатов важно оценивать количество и диапазон перепадов температуры с переходом через ноль, так как для большинства материалов среднесуточные и сезонные переходы температуры воздуха с плюса на минус вызывают в материале напряжения, которые могут приводить к растрескиванию, снижению прочностных, адгезионных и другие физико-механических свойств, снижению функциональных свойств и, как следствие, уменьшению срока службы материала.

Объекты и методы исследования

Климатические испытания в естественных условиях проводили на четырех испытательных станциях в условиях тропического влажного климата: Флорида (Америка), Дам Бай (Вьетнам), Кон Зо (Вьетнам), Хоа Лак (Вьетнам). Испытания образцов различных неметаллических материалов в свободном состоянии при воздействии естественных климатических факторов были проведены на открытой площадке в соответствии с требованиями международных стандартов ASTM G7/G7M - 11, ISO 877, ISO 2810, что также не противоречит стандартам РФ – ГОСТ 9.708 и ГОСТ 6992, устанавливающих методы испытаний на старение в атмосферных условиях на пластмассы и лакокрасочные покрытия, соответственно.

В соответствии с ГОСТ 9.906 проведена оценка метеопараметров на климатических станциях тропической зоны и их сравнение.

В данной работе был проведен анализ влияния различных условий тропического климата на сохранение физико-механических свойств полимерных композиционных материалов: углепластика марки ВКУ-39 и свойств лакокрасочного покрытия фторуретановой эмали марки ВЭ-69.

В таблице 1 представлены типы климатов в соответствии с ГОСТ 24482, а также в соответствии с классификацией Алисова Б.П., основанной на физических процессах в атмосфере, распределении по земному шару воздушных масс и их циркуляции [4].

Типы климатов тропической зоны климатических станций.

№ п/п	Климатическая станция	Тип климата	
		ГОСТ 24482	Классификация Алисова Б.П.
1	Флорида	Тропический влажный	Тропический пояс, пассатный климат с восточными ветрами
2	Кон Зо	Тропический влажный	Субэкваториальный пояс, тропический муссонный климат
3	Дам Бай	Тропический влажный	Субэкваториальный пояс, субэкваториальный климат
4	Хоа Лак	Тропический влажный	Субэкваториальный пояс, муссонный климат

Оценку прочности ПКМ при изгибе проводили в соответствии с ГОСТ 25.604, прочности при сжатии – ASTM D6641, ГОСТ 25.602, прочности при межслоевом сдвиге – ASTM D2344, EN 2563. Содержание влаги в материале оценивали по ГОСТ 11736-. Изменения защитных и декоративных свойств ЛКП происходивших в результате старения покрытия в естественных условиях тропического климата проводили по ГОСТ 9.407, оценку блеска – ГОСТ 31975, оценку значений цветовых характеристик – ГОСТ Р 52490.

Результаты испытаний

Как видно из таблицы 1, в соответствии с ГОСТ 24482 все рассмотренные климатические станции расположены в одной климатической зоне тропического влажного климата. Классификация Алисова Б.П. дает возможность оценить особенности месторасположения площадок и объяснить особенности старения образцов в ходе испытаний в зависимости от совокупности природных явлений на соответствующей климатической испытательной станции.

Климатическая станция во Флориде, расположенная на юге города Майями, на побережье Атлантического океана, находится в зоне тропического влажного климата с высокими температурами средняя температура в летний период +30°C (максимум +34°C), в зимний период

средняя температура около $+20^{\circ}\text{C}$ (минимум $+14^{\circ}\text{C}$), большим количеством осадков 1300–1400 мм в год и избыточным увлажнением при высокой солнечной радиации. Именно синергетическое воздействие УФ-излучения, влаги и тепла делает Майами идеальным местом для испытания материалов на климатическую стойкость на открытом воздухе. Климат данной станции очень эффективен для определения изменения декоративных свойств материалов (цвет, блеск, меление), а также оценки стойкости материалов к растрескиванию, отслаиванию, образованию пузырей и т.д. в условиях повышенной температуры и высокой влажности при высокой солнечной радиации. Схожие климатические параметры наблюдаются в Республике Куба, где с декабря 2018г. введена в эксплуатацию совместная Российско-Кубинская станция климатических испытаний материалов и элементов конструкций в тропическом климате Карибского бассейна.

Климатические станции Кон Зо, Дам Бай и Хоа Лак находятся также в зоне тропического влажного климата в соответствии с ГОСТ 24482. По классификации Алисова данные климатические площадки располагаются в зоне субэкваториального пояса, где летом преобладает экваториальный, а зимой тропический воздух. И действительно, в летний период максимальная температура воздуха в Хоа Лак, в период экспозиции достигала $+41^{\circ}\text{C}$, в Кон Зо – до $+37^{\circ}\text{C}$, в Дам Бай $+35^{\circ}\text{C}$. В зимние месяцы года в Хоа Лак температура воздуха за период экспозиции снижалась до $+5^{\circ}\text{C}$; в Кон Зо – до $+18^{\circ}\text{C}$, а в Дам Бае – до $+22^{\circ}\text{C}$. Таким образом отличительными особенностями климатической станции Хоа Лак являются наибольшие сезонные перепады температур, наименьшие сезонные перепады температур – в Дам Бай.

Как видно на рис. 1 количество осадков в Кон Зо и Хоа Лак примерно в 2 раза выше чем в Дам Бай. Важно при этом отметить, что осадки на климатической станции Кон Зо отличаются характерной сезонностью: больше половины от общего количества осадков выпадает в сентябре-

октябре, а в марте-апреле практически отсутствуют. В тоже время в Хоа Лак осадки продолжительные, обильные, иногда морозящие, часто наблюдается облачность при высокой температуре воздуха.

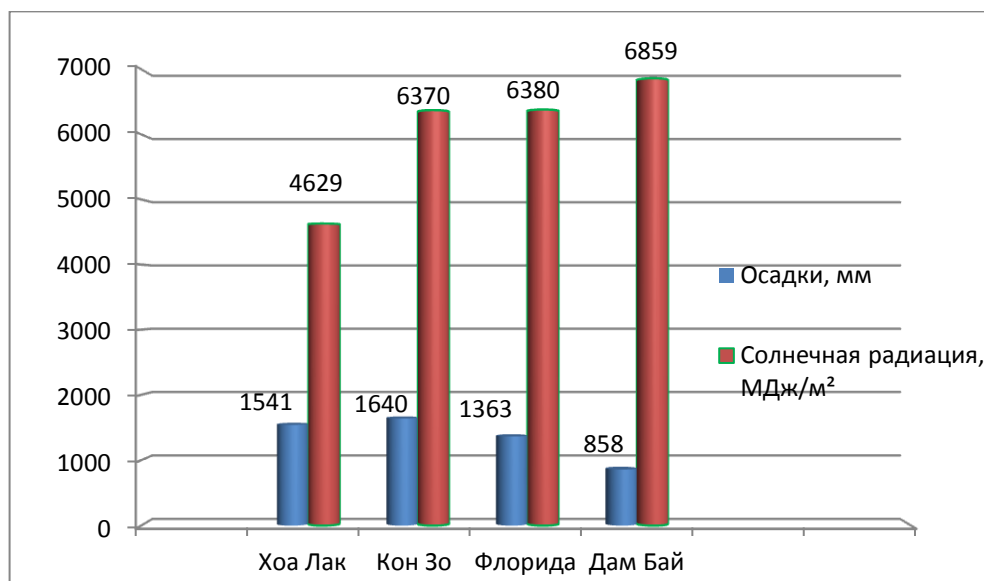


Рис. 1 – Суммарное количество солнечной радиации и количества выпавших осадков за 12 месяцев

Таким образом, основным признаком сезонных изменений на рассмотренных климатических станциях является количество солнечной радиации за год, сезонные перепады температур, а также количество и режим осадков, не только их годовое количество, а продолжительность сухих и влажных периодов.

При оценке климатических площадок с точки зрения метеорологических параметров необходимым является оценка загрязненности и агрессивности атмосферы. Так в непосредственной близости от климатической испытательной станции Кон Зо расположен крупный промышленный центр – г. Хошимин. В связи с этим наблюдается повышенная концентрация в воздухе SO_2 – около $1,2 \text{ мг/м}^3$, при скорости осаждения более $110 \text{ мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сутки})$. На испытательной станции Дам Бай, расположенной в прибрежной зоне залива Ня Чанг, среднегодовая скорость осаждения хлоридов для данного района составляет $5,75 \text{ мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{сутки})$ при этом концентрация в воздухе SO_2 не превышает фоновых значений.

Среднегодовая скорость осаждения хлоридов для станции Хоа Лак составляет 0,15 мг/(м²·сутки). Содержание оксида серы SO₂ также, как и на станции Кон Зо, превышает значение ПДК примерно в 3,5 раза. Скорость осаждения SO₂, составляет более 110 мг/(м²·сутки). Вблизи станции Хоа Лак также находится крупный сельскохозяйственный район, что увеличивает агрессивность атмосферы в данном районе [5, 6].

В связи с отмеченными метеорологическими различиями и особенностями климатических испытательных станций наблюдаются различия в характере и скорости разрушения материалов при испытаниях в естественных атмосферных условиях.

Для сравнения результатов были выбраны данные по оценке изменения свойств образцов полимерного композиционного материала углепластика ВКУ-39 и лакокрасочного покрытия фторуретановой эмали ВЭ-69 за первые 12 месяцев экспозиции.

На рис. 2 и 3 представлены результаты испытаний по изменению предела прочности образцов полимерного композиционного материала при сжатии и изгибе, соответственно.

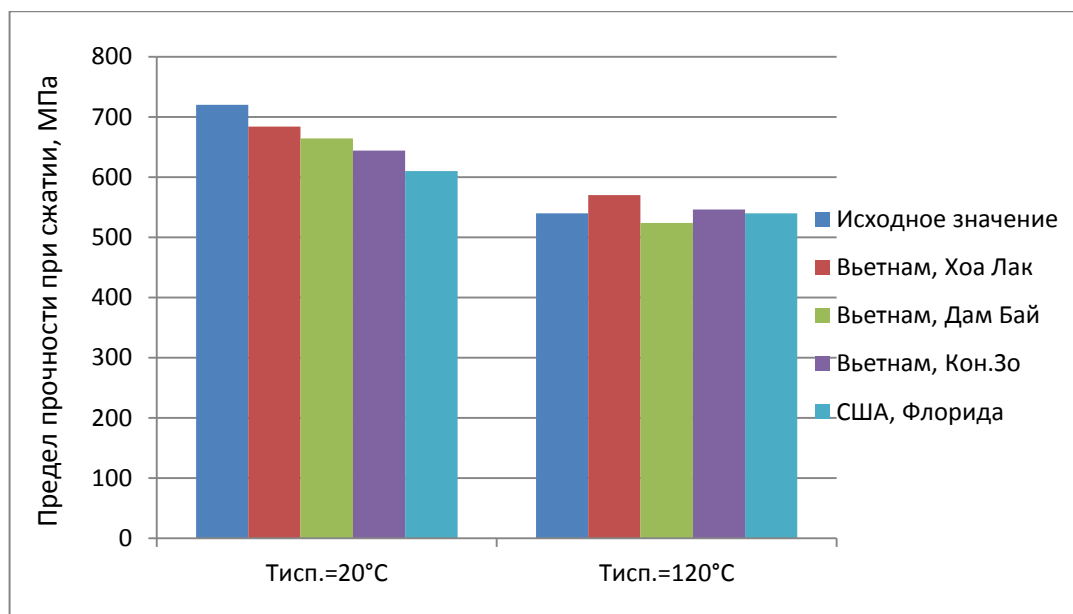


Рис. 2 – Сохранение прочности образцов углепластика ВКУ-39 при сжатии при температуре испытаний 20°C и 120°C после экспозиции в естественных условиях тропического влажного климата Америки и Вьетнама

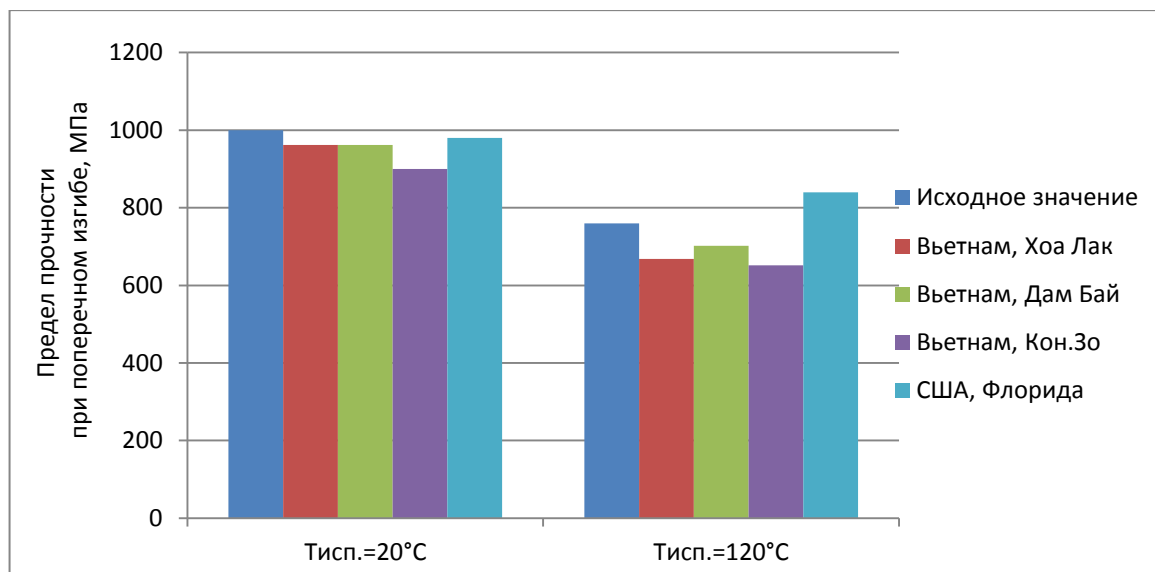


Рис. 3 – Сохранение прочности образцов углепластика ВКУ-39 при поперечном изгибе при температуре испытаний 20°C и 120°C после экспозиции в естественных условиях тропического влажного климата Америки и Вьетнама

По результатам испытаний замечено, что предел прочности при сжатии (рисунок 1) наиболее чувствительная характеристика для образцов испытываемого углепластика ВКУ-39 при комплексном воздействии климатических факторов в процессе проведения натурной экспозиции. На рисунке 1 видно, что наибольшее сохранение предела прочности образцов углепластика ВКУ-39 при сжатии (при $T_{исп.}=20^{\circ}C$) наблюдается при экспозиции на станции Хоа Лак, которая характеризуется наименьшим количеством солнечной радиации за год, и более низкими средней температурой и влажностью воздуха из рассмотренных климатических станций.

Максимальное изменение предела прочности при сжатии углепластика ВКУ-39 при $T_{исп.}=20^{\circ}C$ зафиксировано при экспозиции на станциях во Флориде и Кон Зо, которые отличаются совокупностью таких климатических факторов как высокое воздействие солнечной радиации при высоком и практически постоянном увлажнении образцов. То есть можно предположить, что на начальных стадиях климатического старения такого типа материалов особое влияние оказывают климатические факторы,

которые непосредственно влияют на поверхностные слои материала, такие как солнечное излучение и выпадающие осадки [7].

Оценка стойкости образцов покрытия фторполиуретановой эмали ВЭ-69 в условиях тропического влажного климата Америки и Вьетнама показала, что начало деструкции верхнего слоя покрытия эмали отмечается в первый год экспозиции образцов в условиях тропического влажного климата. В то время как в условиях умеренного климата заметные изменения блеска и цвета наблюдаются несколько позже [8, 9]. Как видно на рисунке 4, наибольшее падение блеска происходит в условиях экспозиции на станции Дам Бай, где величина солнечной радиации наибольшая из рассматриваемых районов экспозиции. Изменение цветовых характеристик на всех станциях незначительное (неразличимое глазу) $\Delta E < 2$. Из них наибольшее изменение при приборной оценке наблюдается для образцов, экспонировавшихся на станции в Хоа Лак, что скорее всего связано с наибольшей загрязненностью атмосферы из рассмотренных климатических станций.

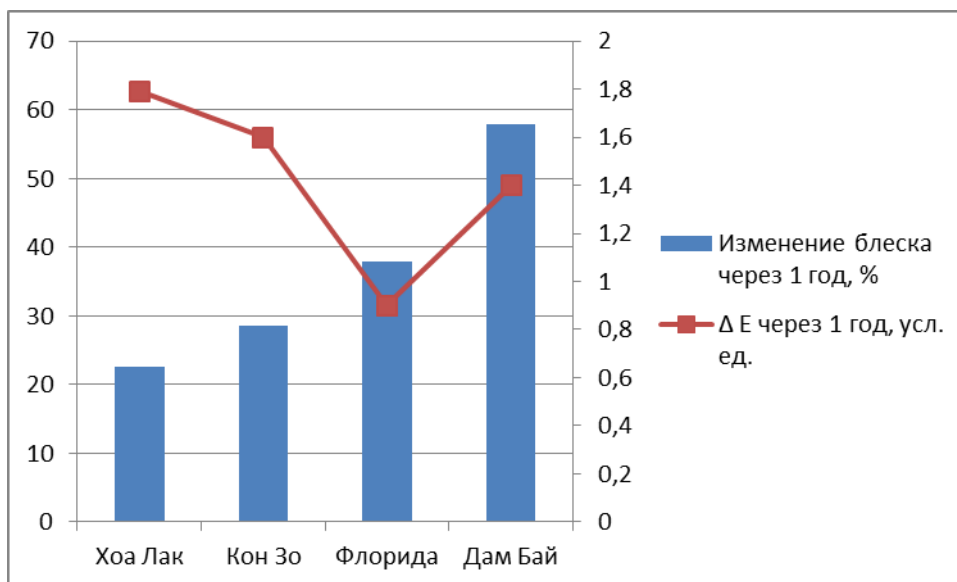


Рис. 4 – Изменение декоративных свойств образцов покрытия эмали ВЭ-69 (блеск и цвет) через 1 год экспозиции в условиях тропического влажного климата Америки и Вьетнама

Сохраняемость защитных свойств покрытия эмали ВЭ-69 в первый год испытаний отмечается на всех климатических станциях.

Обсуждение результатов и выводы

Полученные результаты испытаний показали, что недостаточно общих данных по метеопараметрам соответствующей зоны климата, важно знать значения показателей непосредственно в зоне экспозиции, необходимо также знание максимально возможной информации о расположении станции, её загрязненности в период экспозиции, отдаление от водоемов, продолжительность и частота осадков и др. Как видно из приведенных выше данных, испытания в одних и тех же условиях по-разному влияют на скорость деструкции материалов различного типа. Необходимо отметить, что высокая солнечная радиация при повышенной влажности увеличивает скорость старения практически всех полимерных материалов, тем самым предварительная оценка стойкости разрабатываемых материалов к воздействию солнечного излучения в лабораторных условиях [9] позволяет делать предварительные выводы о стойкости материала в условиях открытой атмосферы и дает возможность проводить корректировку рецептуры материала на начальном этапе его разработки с целью повышения сохраняемости свойств в процессе эксплуатации и хранения. Оценка стойкости материалов в условиях воздействия агрессивных сред позволит дать предварительную оценку стойкости материалов в условиях приморской и промышленной атмосферы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-53-34006\18.

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. С. 3–33.

2. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения – основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России // Интеллект и технологии, 2016. № 2 (14). С. 16–21.

3. Лакокрасочные покрытия / В кн. История авиационного материаловедения. ВИАМ – 80 лет: годы и люди /Под общ. ред. Е.Н. Каблова. М.: ВИАМ. 2012. С. 319–329.

4. Андреева Н.П., Павлов М.Р., Николаев Е. В., Славин А.В. Влияния климатических факторов тропического и умеренного климатов на свойства лакокрасочных покрытий на уретановой основе // Лакокрасочные материалы и их применение». 2018. №4. С. 24–28.

5. Нгует Ву Хоанг Фьонг. Оценка экологической ситуации крупных городов в социалистической республике Вьетнам // Диссертация кандидата биологических наук. Москва. 2015.

6. Ву Динь Вуй. Атмосферная коррозия металлов в тропиках. М.: Наука, 1994. 240с.

7. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Панин С.В. Влагоперенос в углепластике с деструктированной поверхностью // Доклады Академии наук. Физическая химия. 2015. Т 461. №4. С.1–4.

8. Андреева Н.П., Скирта А.А., Николаев Е.В. Исследование сохраняемости свойств лакокрасочных покрытий авиационного назначения при воздействии климатических факторов в атмосферных условиях. Материалы конференции «Всероссийская научно-техническая конференция «Многофункциональные лакокрасочные покрытия» М. 2018. С.29–38.

9. 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>. DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-7-11-11.

УДК 623.438.3: 669.715

**К актуальности проблемы продвижения
алюминиевой брони в арктические широты.**

Арктика и алюминиевая броня

Арцруни А.А.¹; Купрюнин Д.Г.¹;

Зажиллов А.А.¹

mail@niistali.ru

¹АО «НИИ стали», г. Москва.

Аннотация:

В докладе представляются основные характеристики алюминиевых деформируемых сплавов, в том числе броневых, в сопоставлении с традиционными стальными и титановыми деформируемыми сплавами. Основной акцент делается на отсутствии явления охрупчивания при низких (криогенных) температурах буквально всей линейки известных алюминиевых сплавов.

Ключевые слова:

охрупчивание при низких температурах, конструктивная жесткость, бронестойкость, коррозионная стойкость, свариваемость.

В настоящее время глобальная ресурсно-стратегическая ситуация мирового развития складывается в пользу постоянного роста значимости арктического региона России. Здесь имеются ввиду значительные возможности как уже разведанных, так и вновь открываемых ресурсов как шельфовой, так и морской добычи углеводородного газового и нефтяного сырья, наличие полезных ископаемых и больших природных ресурсов, а также возможности их упрощенной транспортировки по СевМорПути. Названная ситуация усугубляется также климатическими изменениями и, в частности, мировым потеплением и соответствующей активизацией роли упомянутого СевМорПути как важнейшего коммуникационного торгового канала в схеме Европа-Север-Дальний Восток.

В упомянутых обстоятельствах арктические территории России нуждаются как в четкой граничной нотификации, так и в обеспечении их нормального обустройства и функционирования и, конечно, в их военной защите. И здесь, при всей кажущейся парадоксальности, среди всех известных броневых материалов и прежде всего бронесталей особого внимания заслуживает относительный новичок бронетехники – алюминиевая броня. Для начала обозначим реальные области возможного применения алюминиевой брони. Это наземные военно-транспортные машины и судовые корпусные и надпалубные бронеконструкции [1].

Здесь, памятуя климатические особенности Заполярья и наличие в качестве типичных длиннопериодных условий температурные значения до минус 50–70 градусов Цельсия, обозначим основную особенность алюминиевой брони – **алюминиевая броня, как и все алюминиевые сплавы, не имеет склонности к охрупчиванию при низких температурах** (см. Приложение №1 к настоящей работе, где представлены характеристики ряда алюминиевых сплавов до температурных значений **минус 196 градусов Цельсия** [2]). Последнее резко контрастирует с известными данными по охрупчиванию достаточно тонкой (до трех раз более тонкой при равном с

алюминием весе) катаной стальной брони, где, начиная с температуры уже в минус 20 градусов Цельсия, известно понятие – полухрупкости, т.е. на 50% потеря такой важнейших характеристики брони как ее бронестойкость и живучесть.

Для большинства материаловедов проблема, решаемая в настоящей работе, представляется достаточно новой. Это находит свое объяснение в двух обстоятельствах: во-первых, в закрытости тематики, и, во-вторых, в недостаточной информированности по эффективности применения алюминиевой брони взамен исторически традиционной стальной брони.

Вообще к броне военной техники как таковой предъявляется множество требований. Одни из основных – это бронестойкость, живучесть, конструктивная применимость (жесткость, свариваемость, коррозионная стойкость и т.д.)

Начнем с конструктивной применимости. Работоспособность любой конструкции в независимости от функционального назначения, наряду с прочностью, определяется также и ее жесткостью. Жесткость – это способность конструкции сопротивляться действию внешних нагрузок с наименьшими деформациями. Особенно большое значение жесткость имеет для машин облегченного класса, со строго регламентируемыми характеристиками массы, к которому относятся машины, рассматриваемые в настоящей работе.

Устойчивость, жесткость на изгиб, как известно из курса сопротивления материалов, определяется зависимостью

$$P = c E b^3 / l^2$$

где: c – коэффициент, определяемый способом приложения нагрузки; E – модуль упругости; b – толщина листа (плиты); l – расстояние между местами заделки листов (плит).

Модуль упругости – величина, характеризующая упругие свойства материалов при малых деформациях. Зачастую, именуется также модулем

продольной или нормальной упругости, модулем Юнга или модулем упругости первого рода. Определяется экспериментально как отношение нормального напряжения σ к относительному удлинению $\varepsilon = \Delta l / l$,

где Δl – абсолютное удлинение, а l – первоначальная длина.

$$E = \sigma / \varepsilon = \sigma / \Delta l / l;$$

Размерность модуля упругости

$$\dim E = L^{-1} M T^{-2}, [E] = 1 \text{ Па}.$$

Аналогичны размерности единицы давления и напряжения.

Представленная зависимость, определяющая жесткость, с исключением, постоянных для каждого конкретного расчета, c и l , может быть упрощена до вида:

$$P = E b^3.$$

Таким образом, жесткость на изгиб (устойчивость) является произведением модуля упругости материала на куб его толщины.

Прежде чем обратиться к сравнительной оценке служебных свойств алюминиевой брони с другими броневыми материалами, рассмотрим общую эффективность использования алюминиевых сплавов в качестве бронекорпусного материала.

Объектом сопоставления примем алюминиевый сплав средней прочности, сталь и титан. Итак, имеем сопоставительный ряд: Алюминий, Сталь [3], Титан.

Основные сопоставляемые характеристики представлены в таблице 1 и на рис. 1.

Таблица 1

Сопоставительный анализ жесткости металлов на изгиб

Металл. (сплав)	Плотность ρ , г/см ³	Модуль упругости E , МПа·10 ⁻⁴	Предел прочности σ_b , МПа	Удельная упругость $E/\rho \cdot 10^{-3}$	Удельная прочность σ_b/ρ	$1/\rho$	Толщина на относит $B_{отн.}$	$E_{отн.}$	Жесткость $P=E \cdot B^3$
Алюминий	2,8	7,4	480	264	179	0,357	2,79	1,0	21,7
Титан	4,5	11,5	900	25,6	200	0,222	1,73	1,64	8,49
Сталь	7,8	21,0	1600	26,9	205	0,128	1,0	3,0	3,0

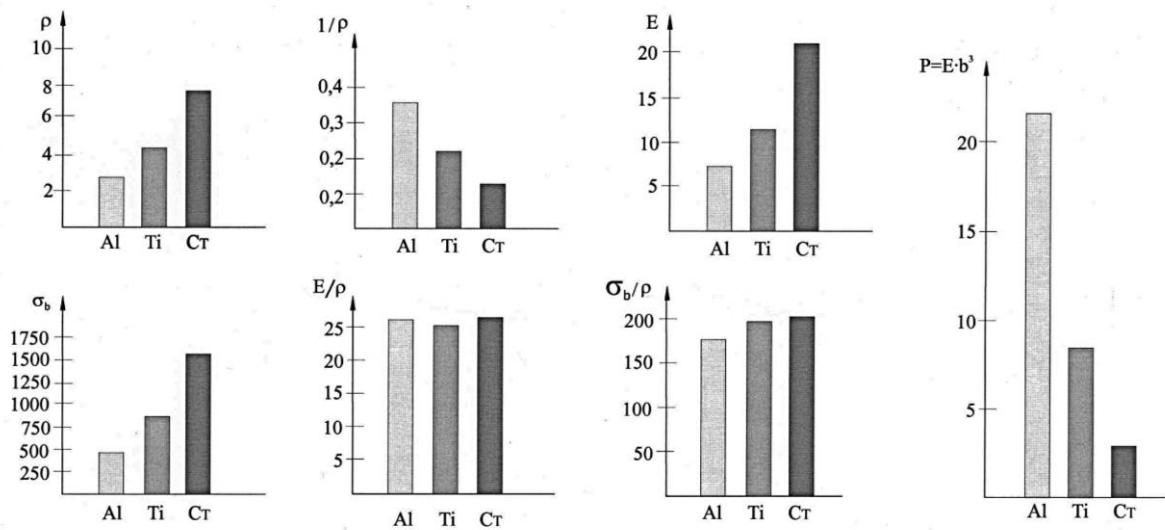


Рис.1– Сравнительные физические параметры алюминия (Al), титана (Ti) и стали (Ст)

Сопоставляются – плотность металлов (объемная масса), их прочность (предел прочности на разрыв), характеристика упругости (модуль упругости) и жесткость при равной массе. По показателям упругости и прочности сталь, в рассматриваемом ряду, является безусловным лидером. Однако, соотнесение представленных характеристик с плотностью каждого из рассматриваемых материалов и приведение их к виду $E/\rho \cdot 10^3$ и σ_b/ρ , к так называемым – удельной упругости и удельной прочности – приводит рассматриваемые материалы к практически равным показателям. При этом, если рассматривать возможные толщины материалов при условии равной массы, то совершенно очевидно следует использовать величину обратную плотности или $1/\rho$.

Мы видим, что в этом случае алюминий будет в 2,8 раза толще стали и в 1,6 раза толще титана. Титан, в свою очередь, только в 1,73 раза толще стали. Таким образом, наибольшая абсолютная толщина отмечается у алюминия. Жесткость, как это мы рассмотрели выше, является произведением модуля упругости материала на куб его толщины. Жесткость алюминия, даже с учетом в три раза меньшего, чем у стали, модуля

упругости, оказывается почти в восемь раз больше жесткости стали и почти в три раза больше жесткости титана. Именно это обстоятельство и предопределило использование алюминиевой брони для изготовления бронекорпусов машин ЛКМ, так как в стальном варианте бронекорпус из-за недостаточной жесткости нуждается в использовании специального каркаса, а в алюминиевом исполнении – не нуждается.

Это, в случае использования алюминия в качестве брони, позволяет характеризовать алюминиевый корпус как «несущий», не требующий специального увеличения жесткости за счет применения каркаса. При этом, только, за счет отказа от каркаса, переход от стального бронирования к алюминиевому, способен обеспечить экономию массы бронекорпуса до 20%.

Однако, представленный выигрыш массы, являясь основным, не является единственным, и алюминиевая броня, в равной со стальной броней массе, способна, уже по броневым свойствам, обеспечить дополнительный выигрыш, достигающий при определенных условиях обстрела значений 10 и более процентов. Так, алюминиевая броня при обстреле бронебойными пулями Б-32 калибра 7,62 мм обеспечивает заметный выигрыш массы при стрельбе в вертикально установленную броню («по нормали») и под большими (более 50°) углами (см рис.2).

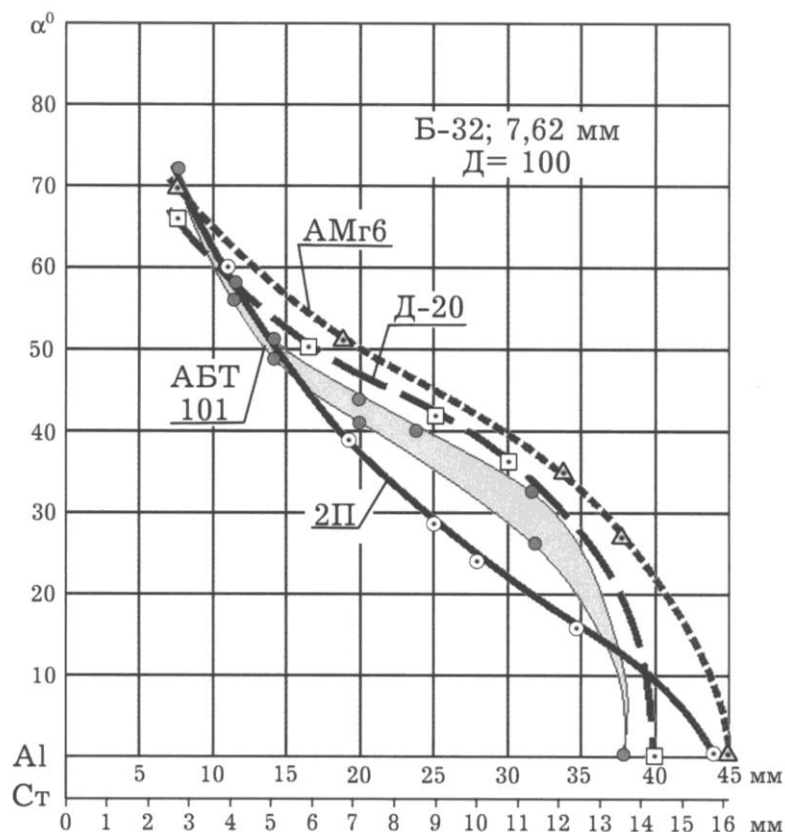


Рис. 2 – Зависимость угла $\alpha_{\text{пкл}}$ от толщины брони из алюминиевых сплавов (Д-20, АМг6, АБТ-101) и броневой стали (2П) при обстреле пульей Б-32 калибра 7,62 мм

Следует отметить, что с ростом калибра средства поражения отмеченный выигрыш возрастает.

Следует также особо отметить высокую эффективность сплавов на алюминиевой основе (композиционирования) в сравнении с эффективностью и потенциалом сплавов на основе железа и титана. Так, эффективность роста прочности в сопоставлении «чистый металл» - «сплавы на его основе» для алюминиевых сплавов способна составить 5–20 крат, в то время как для сплавов железа (сталей) составляет – 10 крат, а для сплавов титана не способна превзойти 8 крат.

Это является объяснением повышенного интереса к алюминиевым сплавам, как к высокоэффективным конструкционным и динамически нагружаемым, в том числе и броневым, материалам.

И, наконец, принимая во внимание высокую коррозионную стойкость, живучесть и свариваемость сплавов алюминия, и главное – отсутствие склонности к охрупчиванию при низких температурах, мы приходим к пониманию **целесообразности использования алюминиевых броневых сплавов в качестве брони в арктических регионах России.**

В качестве научной основы и дальнейших перспектив использования могут быть названы :

Научные основы:

1. Разработаны уникальные по составу (по соотношению Zn к Mg) отечественные броневые сплавы АБТ-101 и АБТ-102 и слоистая броня на их основе.

2. Раскрыта природа шиферности алюминиевого броневых проката и разработаны приемы ее устранения.

Перспективные предложения:

1. Разработка, на основе имеющегося практического опыта применения ВМФ СССР, глубинных подводных аппаратов на основе корпусов из алюминиевой брони с расчетной нагрузкой до 400 атм.

2. Перспектива применения в качестве брони нового нагартуемого нетермоупрочняемого сплава 1565ч, разработанного совместно с ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей» и АО «Аркион».

ПРИЛОЖЕНИЕ №1

**ХАКТЕРИСТИКА ОСНОВНЫХ ТИПИЧНЫХ
АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

Механические свойства прессованных полос из сплавов АК4 (числитель) и ВД17
(знаменатель) при комнатной и отрицательной температурах

Температура испытания, °С	Гладкие образцы				Образцы с надрезом			
	σ_B	S_K	ψ	δ	σ_B	S_K	a_n, B	ψ
	в кг/мм ²		в %		в кг/мм ²		кгМ/см ²	в %
20	43,0	52,3	20,1	9,0	48,0	49,0	-	1,8
	49,1	-	19,5	10,7	63,6	66,6	1,90	4,1
-40	42,5	52,1	19,8	8,7	47,5	48,2	-	1,59
	50,3	63,5	23,0	12,6	67,1	70,5	1,96	4,8
-70	42,2	52,1	19,7	8,7	47,1	48,0	-	1,4
	52,5	64,7	21,7	12,1	68,3	70,3	2,15	3,8
-196	51,0	62,0	18,0	8,6	52,2	53,5	-	1,0
	-	-	-	-	-	-	-	-

Механические свойства полуфабрикатов из алюминиевых деформируемых
сплавов при различных температурах испытания

Температура испытания в °С	E	σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ в %
	в кг/мм ²			
Листы толщиной 3 мм из сплава АМцАМ				
20	7100	12	6	$\delta_{11,3} \sqrt{F}$ 31
-196	-	17,5	-	51,0
Листы из сплава АМг3*				
20	-	23,5 (22,5)	10	δ_5 22
-50	-	22,5 (23)	9,5	25
-74	-	23 –	9,5	29
-100	-	- (24)	-	-
-193	-	42 (39)	17	41,5
-196	-	33 (29)	10	43
В скобках σ_B сварного соединения				

Температура испытания в °С	Е	σ_B	$\sigma_{0,2}$	δ	ψ
	в кГ/мм ²			δ в %	
Штамповки и поковки из сплавов АК6 и АК6-1					
				δ_{10}	ψ
20	-	42	13	40	-
-70	-	45	12	17	-
Поковки из сплава В93					
				δ_5	-
20	-	49	42	7	-
-70	-	50	46		
Прессованные полуфабрикаты из сплава В95					
				δ_5	ψ
20	-	63	-	10	15
-70	-	66	-	8	14
-196	-	80	-	7	9
Прессованные полуфабрикаты из сплава В96					
				δ_{10}	ψ
-70	-	75	73	4	10

Литература

1. Арцруни А.А., Купрюнин Д.Г. Алюминиевая броня для военной техники. Теория, технология, практика. Изд. РадиоСофт. М. 2017.
2. Материалы в машиностроении. Т1. Цветные металлы и сплавы. Изд. Машиностроение. М. 1967.
3. Марочник сталей. Под ред. Я.И. Куландина. ЦНИИТМАШ. М. 1956.

УДК 620.194.4

**Опыт проведения климатических испытаний элементов конструкций
при приложении механических напряжений эксплуатационного
уровня на силовом полу
ГЦКИ ВИАМ им. Г.В. Акимова**

Гладких А.В.¹

GladkihAV@viam.ru

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

Аннотация:

Коррозионное повреждение поверхности ухудшает выносливость конструкции, а постоянная силовая нагрузка повышает коррозионную активность поверхности элемента конструкции. В реальных условиях добавляется воздействие атмосферных факторов, что предопределяет процессы старения и деградации материалов. Под воздействием климатических факторов могут существенно изменяться прочностные характеристики, что необходимо учитывать при проектировании. Проведение исследований по оценке влияния воздействия атмосферных факторов на выносливость конструкции помогает решить задачу обеспечения надежности и безотказности работы конструктивных элементов планера при эксплуатации.

Ключевые слова:

коррозия, старение, эксплуатационные факторы, натурные климатические испытания, нагрузки эксплуатационного уровня.

Введение

Специфика географического и климатического положения России, низкая плотность наземной транспортной сети на значительной протяженности не только Северных, Дальневосточных и Сибирских районов, но и центра России, обуславливают необходимость широкого использования авиационного транспорта [1].

Одним из важных вопросов в современном авиастроении является вопрос обеспечения надежности и безотказности работы конструктивных элементов планера. Именно этот факт обуславливает необходимость применения новых материалов, а также более глубокого изучения свойств уже используемых конструктивных материалов и конструкций в целом [2].

При реальной эксплуатации на материалы будут действовать совместно как эксплуатационные факторы (циклические нагрузки, температура), так и климатические факторы. В исследованиях [3–5] показано, что весомое влияние на срок эксплуатации материалов в составе конструкции оказывает не механическое воздействие, а коррозионные процессы и старение вызванное воздействием факторов внешней среды (температуры, влажности, солнечной радиации).

Проведение климатических испытаний, оценка сохраняемости механических характеристик материалов для обеспечения безопасной эксплуатации воздушных судов и, в частности, проверка эффективности защиты изделий от старения и коррозии относится к приоритетным стратегическим направлениям развития материалов и технологий [6, 7].

В России есть два испытательных центра по климатическим испытаниям, соответствующих международным стандартам. Один – в Москве, с площадкой на крыше одного из корпусов Всероссийского научно-исследовательского института авиационных материалов (ФГУП «ВИАМ»), где проходят испытания в условиях города с развитой промышленностью и большим количеством автомобилей. Другой – в Геленджике, на берегу моря,

в Центре климатических испытаний ВИАМ им. Г.В. Акимова [8]. По климатическим признакам Геленджикский центр характеризуется повышенной коррозионной агрессивностью атмосферы (9 баллов по ГОСТ 9.039; С3 (средняя) по ISO 9223) и принадлежит к умеренно теплому климату с мягкой зимой (ГОСТ 16350). Среднегодовая температура составляет 14°C, относительная влажность воздуха 73%, количество осадков ~800 мм/год [9]. В ГЦКИ ВИАМ для проведения климатических испытаний конструкций с приложением нагрузок эксплуатационного уровня был построен силовой пол площадью 200 м².

Таким образом, успешно проведенные испытания элементов конструкций в климатическом центре с повышенной коррозионной агрессивностью атмосферы и приложением нагрузок эксплуатационного уровня дают возможность рекомендовать к использованию конструкции во всеклиматических условиях (практически вся территория РФ)[10].

1. Испытательный стенд для усталостных испытаний ЗАО «АЭРОКОН»

Стенд был введен в эксплуатацию в 2007 году и предназначен для циклических испытаний образцов и элементов конструкций из различных материалов в реальном масштабе времени и подвергающихся различным климатическим факторам на открытой площадке.

Стенд (Рисунок 1) позволял проводить испытания на растяжение с усилием до 6000 кгс, максимальная частота испытания – 300 Гц, длина образца до 400 мм.



Рис. 1 – Испытательный стенд для усталостных испытаний

На стенде проводились циклические испытания заклепочных соединений в атмосферных условиях. Испытания, проводимые на стенде, были первым опытом ГЦКИ ВИАМ по проведению механических нагружений совмещенных с воздействием климатических факторов, но не позволяли проводить испытания более сложных элементов конструкций.

2. Испытания крупногабаритных конструкций с использованием специализированных стендов

Натурные климатические испытания, совмещенные с периодическим циклическим нагружением, проводятся по принципу реального воздействия на элемент конструкции, как при эксплуатации готового изделия. Схема приложения нагрузки к образцу рассчитывается исходя из условий реальной эксплуатации, то есть наработка циклов проводится длительно для того чтобы влияние климатических факторов на образец было реальным.

Испытания элементов конструкций является очень сложной задачей в связи с тем, что для каждого элемента необходимо разработать

индивидуальную программу испытаний и сами образцы – элементы конструкций являются дорогостоящими. В связи с невозможностью изготавливать большое количество образцов необходимо тщательно разрабатывать программу испытаний и получать от этих испытаний как можно больше информации.

Так как при нагрузках коррозионные процессы, старение, деградация материалов проходят более интенсивно, а испытания образцов в виде элементов реальных конструкций на атмосферных стендах без учета наложения силового воздействия не позволяет в полной мере судить об их климатической стойкости, то для решения данной проблемы по техническому заданию ФГУП «ВИАМ» фирмы ООО «Мелитэк» (Россия) и «Walter+baiag» (Швейцария) разработали стенды для испытаний крупногабаритных конструкций в условиях климатического воздействия.

Стенды предназначены для испытания крупногабаритных образцов, элементов соединений и конструкций из различных материалов на растяжение, сжатие, кручение, изгиб, циклические и другие испытания с одновременным воздействием параметров атмосферы приморской зоны с теплым умеренным климатом. Системы нагружения стендов включают в себя компьютерное управление и специальное программное обеспечение позволяющее задавать различные параметры испытаний и сохранять получаемые данные проводимых испытаний в цифровом и графическом формате.

2.1. Вертикальный стенд

Вертикальный стенд (эксплуатируется с 2012 года) позволяет проводить испытания в условиях одновременного воздействия на образец климатических факторов при заданных статических или циклических нагрузках (растяжение, сжатие, и изгиб) до 25 тонн (Рисунок 2).



Рис. 2 – Стенд для испытаний крупногабаритных конструкций с образцом экспериментального отсека крыла

Возможности стенда позволяют проводить испытания: для образцов с размерами до 4500×13000×1500 мм; при максимальной нагрузке до ±250 кН; ход поршня составляет 600 мм; диапазон скоростей испытания от 0,001 до 200 мм/мин.

2.1.1. Испытания экспериментального отсека крыла

В соответствии с проведением НИР «Исследование эффективности защиты от коррозии конструктивных образцов, агрегатов, соединений, изготовленных на основе авиационных материалов», выполняемой совместно с ОАО «ОКБ Сухого» на базе ГЦКИ ВИАМ им. Г.В. Акимова 16.08.2012 г.

была проведена постановка крупногабаритной конструкции экспериментального отсека крыла на натурную экспозицию на стенд для испытаний крупногабаритных конструкций фирмы «Walter+baiag».

Проводятся натурные климатические испытания, совмещенные с периодическим циклическим нагружением с максимальной нагрузкой до $P=7,5$ тс, по 60 циклов в неделю. На данный момент за 6 лет испытаний наработано $N=10230$ циклов.

Оценка сопротивлению усталостного разрушения в процессе всего нагружения проводилась по анализу наклона гистерезисных петель и расчету квазиупругих параметров при нагружении и при разгрузке в выбранных циклах. При образовании дефектов в отсеке крыла или при их развитии, будет уменьшаться сечение, воспринимающее нагрузку, и, следовательно, уменьшаться жесткость конструкции.

На данный момент испытаний установлено, что на гистерезисной петле изменений не отмечено. Это значит, что жесткость образца не изменилась, а внутренние дефекты не появились. Неразрушающий контроль монолитных зон и зон с сотовым наполнителем верхней и нижней панелей изготовленных из ПКМ, показал, что после 6 лет испытаний появились новые дефекты, а обнаруженные ранее дефекты увеличились. Данные дефекты (расслоения) являются допустимыми по нормам оценки качества изделия.

Также в процессе испытаний проводится оценка защитных свойств покрытий. Полученные данные осмотров показали сильные и слабые стороны защитных покрытий применённых на конструкции.

2.1.2. Испытания строительной балки

Совместно с МГТУ им. Н.Э. Баумана в 2013 году были проведены механические испытания крупногабаритной конструкции – опытного образца строительной балки. Строительная балка имеет размеры $3000 \times 150 \times 250$ мм. В процессе испытаний строительной балки контролировали момент наступления потери несущей способности, которая определяется

неспособностью выдерживать максимальные эксплуатационные нагрузки без частичного или полного разрушения элементов конструкции. Испытания строительной балки проводили с приложением максимального изгибающего момента 450 кН/м. Строительную балку устанавливали на испытательный стенд в горизонтальном положении таким образом, чтобы были обеспечены условия консольного изгиба. Поэтому с одной стороны строительная балка закреплена на 0,5 м в заделке, а с другой – через специальную оснастку («серьгу») соединена с гидроцилиндром испытательного стенда, который создает вектор тяги, направленный вертикально вверх.

Нагружение проводили в течение 15 мин плавно, до усилий $F_{изг}$: 50, 100, 150 кН и максимального уровня 180 кН, соответствующего максимальному изгибающему моменту 450 кН/м, после чего образец также плавно разгружали. Вторым этапом испытаний строительной балки являлась проверка расчетного предельного состояния строительной балки до усилий $F_{изг}$: 50, 100, 150, 200 кН и максимального усилия 216 кН, соответствующего превышению расчетной нагрузки на 20%. В предельном состоянии разрушения конструкции строительной балки не произошло, визуально наблюдаемого разрушения изделия также не зафиксировано.

2.1.3. Испытания типовой вертикальной колонны

Типовая вертикальная колонна [10, 11] имеет длину 6003 мм и наружный диаметр 1204 мм. Аналогично случаю со строительной балкой, при испытаниях контролировали моментнаступления потери несущей способности конструкции. Вертикальную колонну устанавливали на испытательный стенд в горизонтальном положении. Нагружение проводили с одновременным приложением изгибающего (1500 кН/м) и крутящего моментов (171 кН/м). Для реализации крутящего момента вертикальную колонну соединяли с нагружающим цилиндром испытательной машины через специальную оснастку («серьгу») в крайней точке – относительно вертикальной оси симметрии колонны.

Нагружение проводили до усилий $F_{изг}$: 50, 100, 150, 200 кН и максимального уровня 250 кН, соответствующего максимальному изгибающему моменту 1500 кН/м и крутящему моменту 171 кН/м, после чего образец разгружали. Вторым этапом испытаний вертикальной колонны являлась проверка расчетного предельного состояния до усилий $F_{изг}$: 50, 100, 150, 200 кН и до максимального усилия 250 кН, соответствующего превышению расчетной нагрузки на 10%.

Для исследования влияния климатических факторов на свойства материалов, после проведения испытаний вертикальная колонна была выставлена на климатические испытания. После 2 лет климатических испытаний секции вертикальной колонны было проведено нагружение, соответствующее по повреждаемости ветровым нагрузкам с различным периодом эксплуатации.

При оценке долговечности секции типовой вертикальной колонны с помощью комплексных натурных и механических, в том числе усталостных испытаний, при визуальном осмотре усталостных (трещин, разрывов) и коррозионных повреждений, вызванных как циклическими нагрузками, так и климатическим воздействием прибрежного морского климата выявлено не было, что подтвердило высокое качество полимерного композиционного материала, а также обеспечение заданных при проектировании ресурсных и прочностных характеристик конструкции типовой вертикальной колонны.

2.1.4. Конструктивно-подобный образец верхней сварной гибридной панели крыла

Разработанный во ФГУП «ВИАМ» конструктивно-подобный образец верхней сварной гибридной панели крыла [10, 12] представляет собой двухстрингерную панель длиной 600 мм, изготовленную из прессованной полосы сплава В-1469. Для увеличения жесткости панели применяли усиление гибридными накладками (слои углепластика с разделяющими слоями стеклопластика) полок стрингера и обшивочной части.

Для подтверждения работоспособности конструкции проводили два вида испытаний: при статическом нагружении и циклическом нагружении после экспозиции в натуральных условиях в течение 4 мес. Статическое нагружение панели-прототипа (верхняя панель центроплана самолета Ту-204СМ) до расчетных значений максимальных сжимающих напряжений проводили с целью обеспечения целостности конструктивно-подобного образца с углепластиковыми накладками, поскольку в конструкции присутствуют сдвиговые напряжения, которые потенциально могут привести к отслоению гибридных накладок от основной панели крыла. Циклическое нагружение после экспозиции в натуральных условиях теплого умеренного климата приморской зоны (ГЦКИ ВИАМ) проводили для определения динамики изменения силовых характеристик при наличии контактной коррозии (алюминий-литиевый сплав В-1469 и углепластик) и внешних климатических условий. Нагружение зоны углепластиковых накладок напряжениями, соответствующими предельным напряжениям сжатия, полученным на фрагменте панели крыла при статических испытаниях на сжатие (потеря устойчивости при 441 МПа), проводили при испытаниях на трехточечный изгиб, при котором обшивка панели и гибридные накладки испытывают сжимающие напряжения, а стрингеры с накладками – растягивающие.

Предельная нагрузка при изгибе, соответствующая напряжению потери устойчивости 441 МПа, составила $F_{изг}=143$ кН. В связи с последующими климатическими и циклическими испытаниями конструктивно-подобного образца, он нагружался ступенчато до уровня нагрузок, не превышающих предельные: 0,3; 0,6; 0,8 от $F_{изг}$. После каждого нагружения панель разгружали, проводили анализ экспериментальных данных, а также визуальный осмотр на предмет разрушения или потери устойчивости элементов панели (стрингеров или обшивки). Циклические испытания конструктивно-подобного образца проводили со следующими параметрами

испытания: пилообразный цикл с максимальной нагрузкой 47,8 кН, соответствующей максимальному эквивалентному напряжению в цикле 150 МПа, принятому в панели-прототипе; коэффициент асимметрии $R=0,1$; количество циклов нагружения $N=100$.

Установлено, что при напряжениях, превышающих расчетные значения для панели-прототипа из сплава В95очТ2 (верхняя панель центроплана самолета Ту-204СМ), на конструктивно-подобном образце верхней сварной гибридной панели крыла признаков начала разрушения не обнаружено. Следует отметить, что при испытаниях на изгиб по сечению панели возникает градиент напряжений, что обуславливает появление дополнительных сдвиговых напряжений между обшивкой панели и гибридными накладками. Таким образом, при испытаниях на изгиб гибридные накладки работали по более нагруженному режиму, чем при испытаниях на сжатие.

При визуальном осмотре не выявлено разрушений конструктивно-подобного образца, последующий неразрушающий контроль сварного соединения также подтвердил отсутствие дефектов в зоне сварного шва после испытаний. Проведены металлографические исследования зоны «алюминиевый сплав–гибридная накладка», которые показали отсутствие видимых следов коррозионных поражений.

Оценка силовых характеристик конструктивно-подобного образца сварной гибридной панели крыла с углепластиковыми накладками, включая циклические испытания после экспозиции (4 месяца), подтвердила высокое качество соединения «алюминий–углепластик», отсутствие контактной коррозии и динамики изменения механических свойств.

2.1.5. Испытание панелей из углепластика с интегрированными оптоволоконными сенсорами

В 2015 году в ГЦКИ ВИАМ на стенде для испытаний крупногабаритных конструкций фирмы «Walter&bai ag» при статическом

трехточечном изгибе были проведены испытания крупногабаритных панелей из углепластика с интегрированными оптоволоконными сенсорами. Длина панелей 2000 мм и ширина 400 мм.

Панели изготовлены из углепластика на основе эпоксидного расплавного связующего ВСЭ-22 и среднемодульного углеродного жгута типа Т800 24К. Технология изготовления вакуумное формование из препрега. Проектирование было проведено ОАО «Туполев» в 2014 году. Прототипом данных панелей является верхняя панель №3 центроплана самолета-прототипа Ту-204СМ. В данные панели интегрированы распределенные сенсоры для контроля за техническим состоянием конструкции под воздействием внешнего температурного и силового воздействия. С помощью регистрирующего модуля проведена проверка работоспособности оптоволоконных сенсоров в составе панелей после формования.

В процессе испытаний получены значения несущей способности панелей (максимальная нагрузка 25,5 кН при перемещении 47 мм) и спектральных характеристик оптоволоконных сенсоров для оценки напряженно-деформированного состояния конструкции.

2.2. Горизонтальный стенд

Горизонтальный стенд (эксплуатируется с 2015 года), позволяет реализовать испытания в условиях одновременного воздействия на образец климатических факторов и нагружения: статические или циклические (растяжение, сжатие, кручение и изгиб) до 100 тонн, а также кручение при максимальном моменте до 4000 Нм (Рисунок 3).



Рис. 3 – Горизонтальный стенд для испытаний крупногабаритных конструкций с образцом лопасти вертолета

Возможности стенда позволяют проводить испытания: для образцов с размерами до $15000 \times 4500 \times 800$ мм; при максимальной нагрузке до ± 1000 кН; максимальном моменте при кручении до 4000 Нм; углом $\pm 90^0$; ход поршня составляет ± 600 мм; диапазон скоростей испытания от 0,001 до 300 мм/мин.

2.2.3. Испытания лопасти винта вертолета «Беркут» (совместно с ООО «ВМ-Геликоптеры»)

Лопасть винта вертолета «Беркут» изготавливалась в УНТЦ ВИАМ (Ульяновском научно-технологическом центре ВИАМ). Лонжерон и обшивка лопасти изготовлены из стеклопластиковой ткани Т1014 на основе связующего ЭДТ69н; наполнитель – пенопласт; в носке вклеен (клей – ВК-9) груз из свинцовой дроби на эпоксидном связующем. Вес лопасти – 9 кг; длина – 3 м; ширина – 175 мм; геометрическая крутка лопасти – 10^0 .

Для оценки влияния воздействия факторов внешней среды и механических напряжений на свойства лопасти испытания проводили в условиях одновременного воздействия климатических факторов и механических нагрузок на горизонтальном стенде на силовом полу ГЦКИ ВИАМ.

Программа испытаний лопасти предусматривала проведение нагружения в 2 этапа и определения остаточных свойств. При проведении

испытаний проводилась установка лопасти на горизонтальный стенд с использованием переходных приспособлений. Перед проведением нагружения проводился визуальный осмотр на предмет наличия дефектов.

Испытания лопасти вертолета на кручение проводились по мягкому циклу, крутящий момент 166,7 Н/м с частотой 1 цикл в 2 минуты по синусоидальной форме цикла. Испытания проводились в течение 1 года с ежеквартальным нагружением лопасти на 500 циклов. Общее количество циклов нагружения составило – 2000.

Циклические механические испытания на растяжение элемента лопасти. После завершения 1 этапа испытаний из середины лопасти был вырезан элемент длиной 70 см (30 см – испытательная зона, по 20 см – зоны захватов). Испытания проводились при циклическом нагружении элемента лопасти на растяжение при нагрузке 39,91 кН с частотой 1 цикл в 2 минуты по синусоидальной форме цикла. Общее количество циклов нагружения составило – 2000.

По окончании циклических испытаний определялось изменение механических свойств, произошедших в результате воздействия климатических факторов и механических нагружений. Остаточная прочность лопасти после ряда нагружений составила 70 кН (расчетная центробежная сила составляла порядка 4,5 тонн). Это показывает, что данная конструкция имеет хорошую климатическую стойкость и сопротивляемость циклическим нагрузкам.

2.2.4. Испытания крупногабаритных алюминиевых листов на СРТУ

Образец из обшивочного листа из сплава В-1481РТ1В: вес – 14 кг; длина – 3000 мм; ширина – 1250 мм; номинальная толщина – 1,5 мм. Основные физико-механические характеристики сплава В-1481РТ1В: K_C^y – 131МПа·м^{1/2} (В=400 мм); предел текучести $\sigma_{0,2}$ – 490МПа; предел прочности σ_B – 520МПа; относительное удлинение – 12,2%.

Выращивание начальной усталостной трещины проводилось при растягивающей нагрузке равной $P = 58,8$ кН, коэффициенте асимметрии $R=0,05$, $f = 0,03$ Гц по синусоидальной форме цикла. Выполнено $N=11050$ циклов нагружения.

Испытание образца на СРТУ проводится, при начальной максимальной нагрузке цикла $P_{\max} = 179$ кН, $R=0,05$, $f = 0,03$ Гц по синусоидальной форме цикла. Выполнено $N=13787$ циклов нагружения.

После завершения испытаний на СРТУ будут проведены испытания на статическую трещиностойкость с определением K_c^y . Длина трещины усталости на образце должна быть не более $0,5B = 625 \pm 1$ мм.

По окончании испытаний будут определены изменение механических свойств, произошедших в результате воздействия климатических факторов и механических нагружений.

Заключение

На примере комплексных испытаний показано, что стенды и силовой пол ГЦКИ ВИАМ им. Г.В. Акимова обладают уникальными возможностями для одновременного проведения механических и натурных климатических испытаний крупногабаритных конструкций. При этом возможности испытательного стендов, расположенных на силовом полу ГЦКИ ВИАМ им. Г.В. Акимова могут быть существенно расширены за счет дополнительных приспособлений и оснастки, которые могут быть специально разработаны для решения задач, поставленных при проектировании новых изделий.

Испытания конструкций проведенные при одновременном воздействии механических и климатических факторов эксплуатационного уровня позволяют лучше оценивать ресурс конструкции и правильность выбора ее защиты от воздействия климатических факторов.

Литература

1. Колганов И.М. Технологичность авиационных конструкций, пути повышения. Часть 1: Учебное пособие / И.М. Колганов, П.В. Дубровский, А.Н. Архипов – Ульяновск: УЛГТУ, 2003. 148 с., ил.
2. Каблов Е.Н. ВИАМ. Направление главного удара // Наука и жизнь. 2012 №6 С. 14-18
3. Старцев О.В., Вапиров Ю.М., Деев И.С. и др. Влияние длительного атмосферного старения на свойства и структуру углепластика // Механика композитных материалов. 1986. №4. С. 637–642.
4. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Системный анализ влияния климата на механические свойства полимерных композиционных материалов по данным отечественных и зарубежных источников (обзор) //Авиационные материалы и технологии. 2018. №2. С. 47–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
5. Вапиров Ю.М., Кривонос В.В., Старцев О.В. Интерпретация аномального изменения свойств углепластика КМУ-1у при старении в разных климатических зонах // Механика композитных материалов. 1994. №2. С. 266–273.
6. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. П. Релаксация исходной структурной неравновесности и градиент свойств по толщине // Деформация и разрушение материалов. 2010. №12. С. 40–46.
7. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Обзор зарубежного опыта исследований коррозии и средств защиты от коррозии // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 2. С. 76–87. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-76-87
8. Каблов Е.Н. Коррозия или жизнь // Наука и жизнь. 2012 №11 С. 16-21
9. Атлас метеопараметров ГЦКИ ВИАМ им. Г. В. Акимова, сост.: Конкина В.Н., Панин С.В., Буйнова З.И. и др., 2015г.

10. Луценко А.Н., Славин А.В., Ерасов В.С., Хвацкий К.К. Прочностные испытания и исследования авиационных материалов// Авиационные материалы и технологии. 2017. № 8. С. 527–546. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-8-527-546

11. Ерасов В.С., Яковлев Н.О., Гладких А.В., Гончаров А.А., Скиба О.В., Боярских А.В., Подживотов Н.Ю. Испытания крупногабаритных конструкций из полимерных композиционных материалов на силовом полу ГЦКИ «ВИАМ» им. Г.В. Акимова // Композитный мир. 2014. №1. С. 72–78. eLIBRARY ID: 21612825

12. Автаев В.В., Котова Е.А., Гладких А.В., Бойчук А.С. Оснастка для испытаний на изгиб конструктивно-подобных образцов сварных гибридных панелей крыла // Труды ВИАМ. 2018. № 9(69). С. 83–91. DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-9-83-91.

УДК 669.715

Проблемы и пути стабилизации эксплуатационных характеристик литых протекторных материалов

Кечин В.А.¹; Люблинский Е.Я.²; Киреев А.В.¹

kechin@vlsu.ru, elyublinski@gmail.ru

¹Владимирский государственный университет, Россия

²COR/SCI, LLC, USA

Аннотация:

Показаны причины разброса электрохимических характеристик магния и сплавов на его основе. Установлено, что при содержании кислорода (в пересчете на MgO) выше 0,01% и водорода выше 15 см³/100 г. в магниевых расплавах происходит падение коэффициента полезного использования (КПИ) сплавов на 10%. Отмечено влияние гетерогенной структуры на электрохимические характеристики магниевых сплавов.

Ключевые слова:

магний, составы, примеси, структура, электрохимические свойства.

Введение

Коррозия металлов приводит к колоссальным потерям, как природных ресурсов, так и материальных средств. Ежегодные потери металлов от коррозии составляют около 30% их годового производства, из них около 10% теряется безвозвратно [1–8].

Для защиты от электрохимической коррозии металлических сооружений и конструкций широкое применение получила система катодной защиты с использованием литых протекторов. По данным различных стран применение протекторной защиты повышает технико-экономические показатели морских судов, подземных трубопроводов и других металлических сооружений и конструкций, увеличивает срок службы и межремонтные периоды их эксплуатации; позволяет уменьшить толщину и массу металлоконструкций, уменьшает трудоемкость и стоимость работ, связанных с обеспечением средств защиты от коррозии. Значимость протекторной защиты еще более возрастает с ростом тоннажности судов и длительности междокового периода их эксплуатации, а также с увеличением сети магистральных нефтегазопроводов.

Эффективность практического использования протекторных материалов для защиты металлических сооружений от морской и почвенной коррозии зависит от специфических свойств и характеристик сплавов, наличия и состояния лакокрасочных покрытий и изоляционных материалов, температуры, состава и свойств коррозионной среды, и определяется следующими критериями:

- стабильность во времени при широких режимах анодной поляризации отрицательного потенциала протекторных сплавов;
- высокая и стабильная фактическая токоотдача, обеспечивающая минимально возможные непроизводительные потери сплавов и наибольший срок службы протекторов;

– минимальная склонность сплавов к саморастворению и возможность их эффективного использования в сочетании с лакокрасочными и изоляционными покрытиями;

– оптимальные формы и типоразмеры протекторов, обеспечивающие оптимальную величину тока, зону защитного действия и заданный срок службы протекторной защиты.

Важнейшими показателями, определяющими эффективность и практическую применимость металлов в качестве основ протекторных материалов служат их стационарный (φ_c) и рабочий (φ_p) потенциалы. Причем, если значения стационарных потенциалов приближенно говорят о возможности использования металла в качестве основы протекторного материала, то значения рабочих потенциалов дают окончательный ответ на этот вопрос. Согласно основным критериям, специфическими показателями и требованиям к протекторным материалам с учетом условий эксплуатации, в качестве основы протекторных сплавов нашли применение алюминий, магний и цинк. Основные физико-химические свойства и электрохимические характеристики металлов-основ протекторных материалов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства и усредненные характеристики металлов-основ протекторных сплавов

Показатели		Al	Mg	Zn
Атомная масса		27,0	24,3	65,4
Плотность, г/см ³		2,70	1,74	7,10
Температура плавления, °С		650	658,8	419,5
Стационарный потенциал в морской воде, - φ_c , v		0,56	1,40	0,82
Токоотдача, Q, А·ч/кг	Теоретическая	2980	2200	820
	Фактическая	2500	1100	800
КПД, %		84	50	97

Известно (табл. 1), что магний имеет наиболее отрицательный стационарный потенциал по сравнению с алюминием и цинком, что указывает на его предпочтительность для применения в качестве основы

протекторных сплавов в средах с низкой электропроводностью коррозионной среды, например в почве и некоторых морях. Однако, сравнение значений теоретической и фактической токоотдачи, определяющих коэффициент полезного использования материала протекторов, свидетельствуют о наиболее низких значениях КПИ для магния, чем для других металлов-основ протекторных сплавов.

Приведенная информация свидетельствует об актуальности работ, связанных с повышением и стабилизацией КПИ магниевых сплавов в направлении поиска новых композиций сплавов с пониженным содержанием катодных примесных элементов, газов и неметаллических включений, а также путем совершенствования технологии плавки и литья, обеспечивающей однородную структуру металла.

Составы магниевых сплавов

Общеизвестно, что в качестве основных легирующих компонентов в магниевых сплавах используют алюминий и цинк [9–13].

Опыт применения магниевых протекторов для защиты металлоконструкций от электрохимической коррозии показывает, что в условиях эксплуатации сплавы системы Mg-Al-Zn-Mn, имея близкие значения рабочих потенциалов, существенно отличаются по значениям их КПИ (табл. 2).

Таблица 2

Химический состав (%) и усредненные электрохимические характеристики магниевых протекторных сплавов

Страна	Легирующие элементы			Примеси, не более			КПИ, %	- φ _p , мВ
	Al	Zn	Mn	Fe	Cu	Ni		
Россия	5,0-7,0	2,0-8,0	0,15-0,50	0,003	0,004	0,001	60	1250
	7,5-9,0	2,0-3,0	0,15-0,50	0,03	0,10	0,01	40	1300
Англия	5,3-6,7	2,5-3,5	0,15	0,003	0,05	0,003	50	1300
	5,3-6,7	2,5-3,5	0,15	0,003	0,02	0,002	50	1300
Япония	5,3-6,7	2,5-3,5	0,15-0,60	0,003	0,02	0,001	55	1300
	5,3-6,7	2,5-3,5	0,15-0,60	0,03	0,05	0,003	45	1300
США	5,3-6,7	2,5-3,5	0,15	0,03	0,02	0,002	50	1300
Германия	5,8-6,2	2,8-3,2	0,3	0,003	0,006	Следы	55	1250

Следует отметить, что магниевые сплавы имеют значительный разброс значений КПИ (45÷60%) в условиях эксплуатации. Вследствие этого, срок службы и экономическая эффективность протекторной защиты от коррозии металлоконструкций с использованием магниевых сплавов непредсказуемы. По этой причине для обеспечения надежной эксплуатации объектов техники необходимым условием является периодическая диагностика эффективности системы защиты и своевременное восстановление протекторов. Очевидно, что повышение и стабилизация КПИ магниевых сплавов является важной технической и экономической задачей.

Исходные характеристики магниевых протекторных сплавов

Ниже представлены результаты исследований основных электрохимических свойств двойных (Рис.1) и тройных (Рис. 2) сплавов на основе магния, легированных алюминием и цинком.

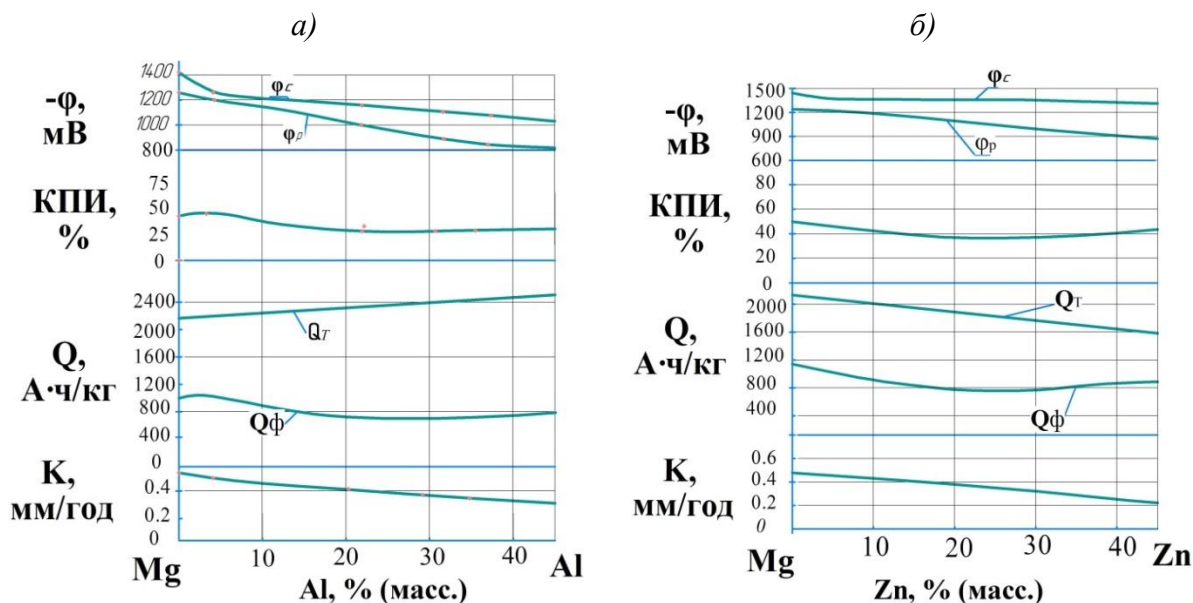


Рис. 1 – Зависимость основных электрохимических свойств магния от содержания алюминия (а) и цинка (б)

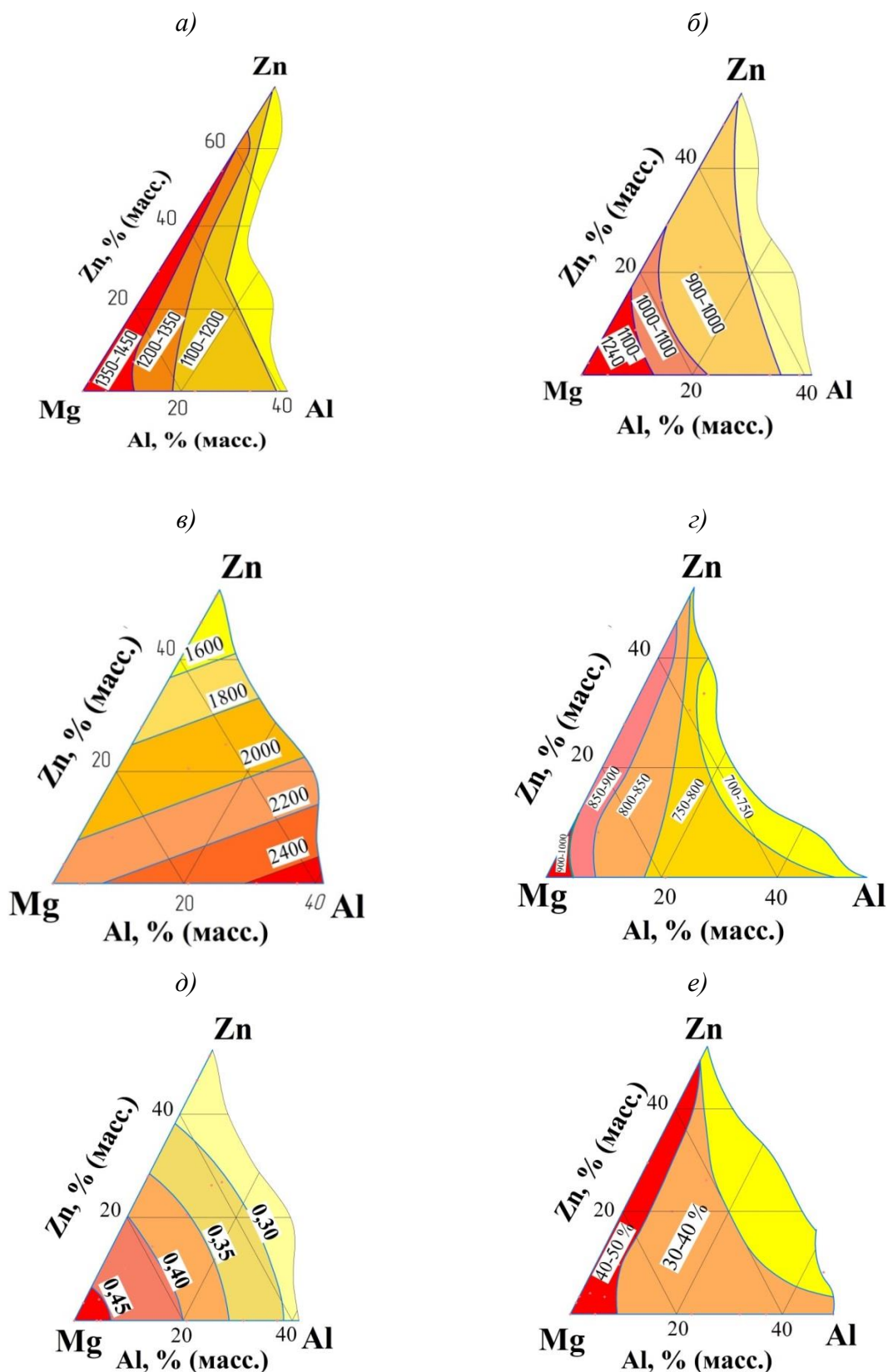


Рис. 2 – Основные электрохимические свойства магниевых сплавов системы Mg-Al-Zn: а – стационарный потенциал, мВ; б - рабочий потенциал, мВ (при поляризации током 5 мА/м²); в – теоретическая токоотдача (Q_T), А·ч/кг; г – фактическая токоотдача (Q_F), А·ч/кг; д – скорость коррозии, мм/год; е – КПИ, %

Представленная на Рис. 3 микроструктура магниевого сплава (Mg + 8%Al + 3%Zn) свидетельствует, что сплав в литом состоянии имеет гетерогенную структуру, состоящую из зерен α -твердого раствора алюминия и цинка в магнии, интерметаллидных фаз (Mg_4Al_3 , $Mg_3Al_2Zn_2$) по границам зерен (рис. 3).

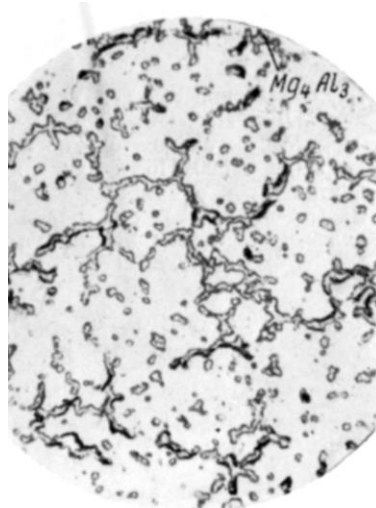


Рис. 3 – Микроструктура ($\times 250$) магниевого сплава в литом состоянии

Следует отметить, что степень гетерогенности структуры может изменяться не только в зависимости от концентрации в сплавах алюминия и цинка, но и от условий литья, оказывающих влияние на структуру литых магниевых протекторов. Этим можно объяснить встречающийся на практике не предсказуемый разброс значений КПИ протекторов (до 15%), изготовленных из одной марки сплава и даже одной плавки [10].

Помимо основных легирующих магниевых элементов (Al, Zn) в состав магниевых протекторных сплавов дополнительно включают элементы для повышения технологических и механических свойств при одновременном улучшении электрохимических характеристик материалов [10, 14, 15].

Ниже представлены результаты выбора легирующих элементов для магния, в основе которого полагали сопоставление склонности элементов к сплавообразованию с магнием, а также сравнительное изучение физических и электрохимических свойств осадков продуктов растворения с учетом

экономической оценки и других характеристик [14]. В порядке уменьшения их растворимости в магнии (%) при формировании структуры α -твердых растворов построен ряд рекомендованных для легирования магния элементов: Cd(100), Pb(41,7), Sn(14,8), Al(12,7), Zn(8,4), Li(5,5), Mn(3,4), Ca(1,0), Ce(0,85), Si(0,12).

Анализ данных о теоретической токоотдаче и электрохимического потенциала элементов позволил оставить в группе легирующих для магниевых сплавов следующие элементы: Al, Zn, Li, Mn, Ca, Ce, Si. Известно, что химическая неоднородность в пределах отдельных зерен литого металла является причиной электрохимической гетерогенности. В связи со склонностью к внутрикристаллической ликвации Ce, Ca, Si и Mn следует рассматривать как вспомогательные легирующие элементы, способные улучшить отдельные характеристики магниевых сплавов. Например, Mn и Si способствуют снижению содержания железа в магниевых сплавах и измельчению зерна металла. Несмотря на ничтожно малую растворимость титана и циркония в магнии, особенно в твердом состоянии, их вводят в состав сплавов для снижения содержания примеси железа и измельчения литой структуры [16, 17]. Сопоставляя результаты выбора легирующих магниевых элементов с использованием различных подходов установлено, что совпадение получено по следующим элементам: Al, Zn, Mn, Si, Ca.

Химическая чистота магниевых сплавов

Применяемые протекторные сплавы, имея достаточно близкие концентрации легирующих компонентов, отличаются содержанием катодных примесей. Содержание металлических примесей, газов и неметаллических включений оказывает существенное влияние на величину фактической токоотдачи магниевых протекторных сплавов и, как следствие, на КПИ литых протекторов. В зависимости от содержания катодных примесей (Fe,

Cu, Ni) наблюдается существенное изменение фактической токоотдачи магния (рис. 4).

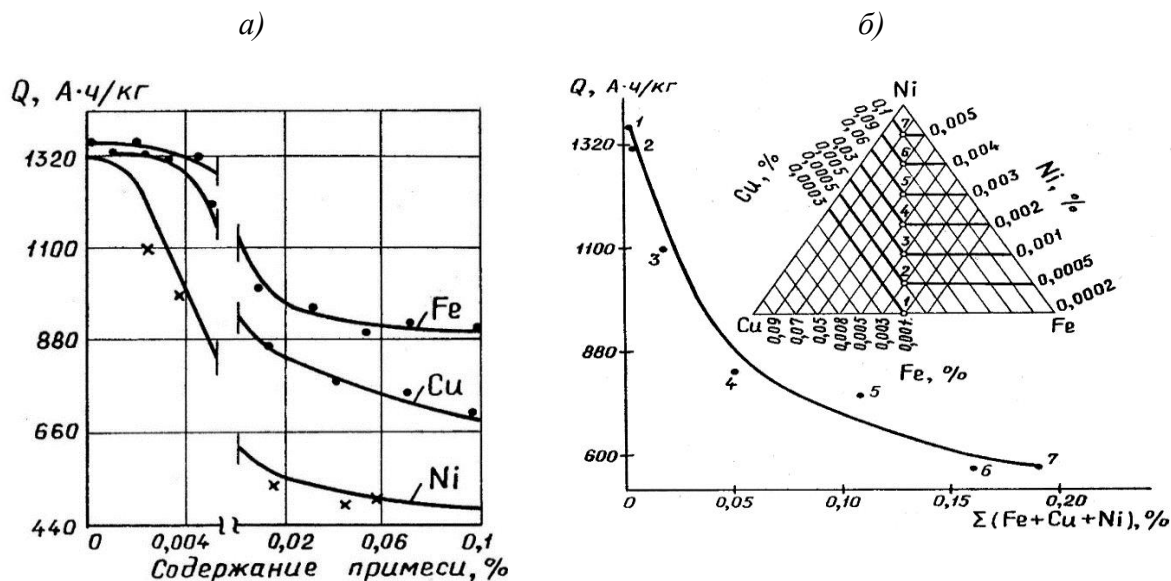


Рис. 4 – Влияние отдельного (а) и суммарного (б) содержания примесей (Ni, Cu, Fe) на величину токоотдачи магния

Приведенные данные свидетельствуют о необходимости ограничения предельно-допустимых концентраций железа, меди и никеля до 0,0035%, 0,005% и 0,001%, соответственно. Превышение содержания указанных металлических примесей приводит к снижению и разбросу КПИ протекторных материалов в пределах 30–40%.

Немаловажным фактором, влияющим на качество магниевых протекторных сплавов, служит их чистота по содержанию газовых и неметаллических включений. По установленным данным повышение содержания в магнии хлор-иона (особенности при электролитическом способе получения магния и приготовления магниевых сплавов с использованием хлористых солей) от 0,004 до 0,25% приводит к снижению фактической токоотдачи на 10% (рис. 5,а). Повышение содержания в магнии водорода (на долю водорода приходится до 90–95% от всех растворенных в металлах газов) с 4,0 до 28 см³/100 г Mg приводит к снижению его токоотдачи с 1340 до 1200 А·г/кг (рис. 5, б).

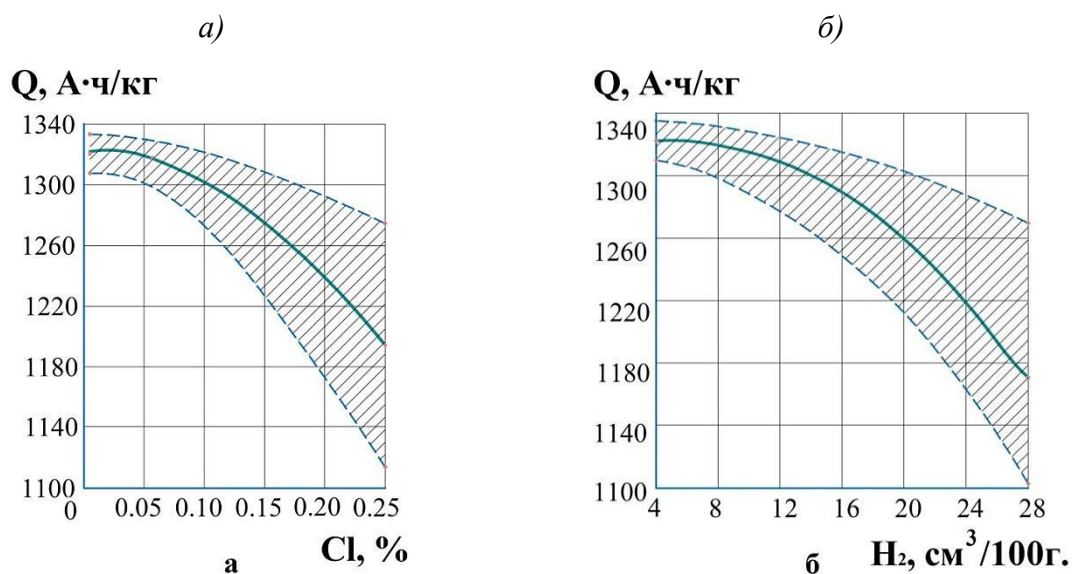


Рис. 5 – Влияние содержания хлорида (а) и водорода (б) на токоотдачу магния

Повышенный разброс значений фактической токоотдачи при содержании в магнии хлор-иона $>0,05\%$ и водорода >15 см³/100г. металла обусловлен неравномерным распределением хлоридов и образованием газовой пористости в литом металле. Снижение токоотдачи с увеличением содержания хлоридов и водорода может быть обусловлено двумя факторами.

Во-первых, оно может происходить в результате повышения активности микропор при образовании участков (очагов), содержащих хлориды, и при наличии микрорыхлот, зависящих от содержания и распределения водорода. Во-вторых, снижение токоотдачи может быть вызвано снижением плотности образцов вследствие наличия как очагов хлоридных включений, так и микрорыхлот.

К нерегламентируемым стандартам на магниевые протекторные примеси следует отнести кислород. Если в магниевых расплавах кислород находится в виде взвешенных оксидных включений, то в твердом магнии в виде самостоятельных фаз. Оксидные включения, изменяя физико-химические, технологические и механические свойства, влияют на изменение электрохимических свойств магния. В реальных условиях производства

магния и магниевых сплавов содержание кислорода в пересчете на оксид магния составляющее 0,001–0,020%, следует ограничивать до 0,01%.

Представленные данные о влиянии химической чистоты магниевых расплавов (по содержанию примесных элементов) на значения КПИ подтверждают необходимость контроля предельно-допустимых содержаний не только регламентируемых (Fe, Cu, Ni), но и нерегламентируемых стандартами вредных примесей (хлор-ион, водород, оксид магния).

Очевидно, что для повышения и стабилизации КПИ следует использовать магниевые протекторные сплавы высокой чистоты с рекомендованными (табл. 3) предельно-допустимыми содержаниями Fe, Cu, Ni, Cl, O, H.

Таблица 3

Содержание вредных примесей (%) в магнии и протекторных сплавах на его основе

Примеси, в исходном магнии		Протекторные сплавы	
		ГОСТ на протекторы (Россия)	Предложения по группе примесей
		Не более	
Fe	0,03-0,05	0,003	0,003
Ni	0,001-0,002	0,001	0,001
Cu	0,002-0,02	0,004	0,005
Cl	0,001-0,5	-	0,005
O*	0,001-0,02	-	0,010
H**	3-25	-	15

Примечание. O* – содержание кислорода в пересчете на оксид магния;

H** – содержание водорода, в см³/100г Mg.

Структура магниевых сплавов

Одной из причин возникновения электрохимической гетерогенности, определяющей КПИ магниевых протекторов, является степень их структурной неоднородности. Ниже представлены результаты исследований структуры и КПИ магниевого протекторного сплава (содержащего 6,7%Al + 2,8%Zn + 0,3%Mn) в литом и термообработанном состояниях. Влияние

термической обработки на структуру магниевых сплавов изучали на образцах отливаемых в металлическую форму. Термическую обработку образцов проводили в муфельной печи. Перед загрузкой в печь магниевые образцы запаивали в ампулы из термостойкого стекла «пирекс», из которых предварительно откачивали воздух до остаточного давления $1 \cdot 10^{-2}$ мм рт.ст. Установлено, что выдержка магниевых образцов при заданных температурах в течение 1–8 часов с последующим охлаждением на воздухе приводит к существенному изменению характера микроструктуры (рис. 6).

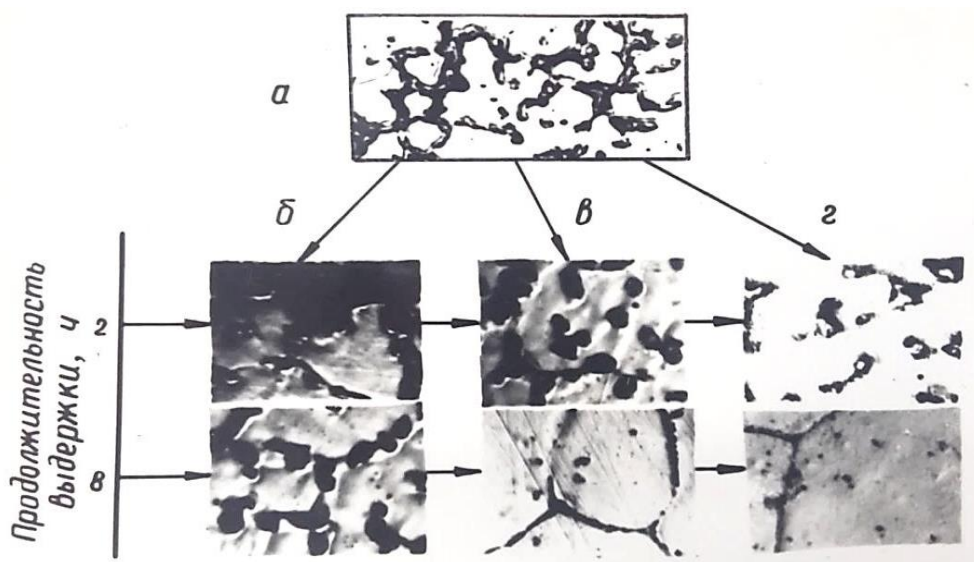


Рис. 6 – Микроструктура ($\times 100$) сплава в зависимости от режима термической обработки. Состояние сплава: литое (а); термообработанное выдержкой в течение 1–8 ч при 150 (б); 300 (в) и 500 (г) °С

Установлено, что гетерогенная структура (на фоне α -твердого раствора имеются выделения фаз Mg_4Al_3 и $Mg_3Al_2Zn_2$), характерная для литого состояния (а), в зависимости от температуры и продолжительности выдержки переходит в почти гомогенную структуру (на фоне пересыщенного α -твердого раствора Al и Zn в магнии видны остатки нерастворившихся фаз). Различия в характере микроструктуры опытного по составу сплава изменяют токоотдачу и КПИ магниевых образцов (рис. 7).

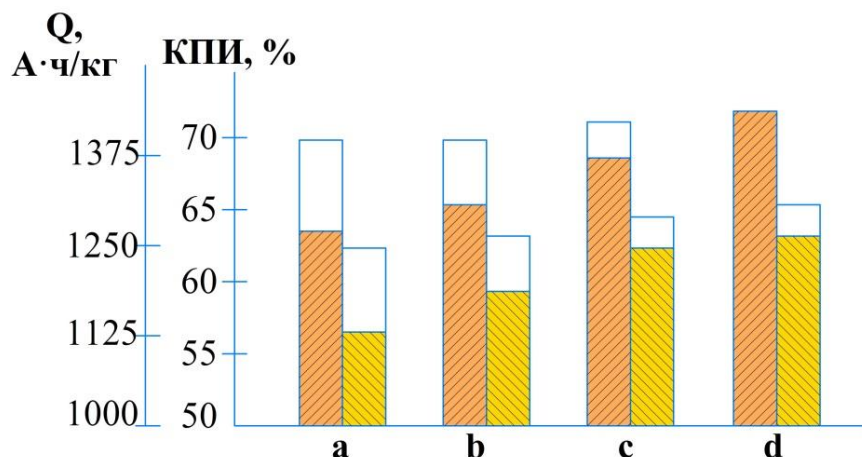





Рис. 7 – Изменение токоотдачи  и КПИ  магниевого сплава в морской воде в зависимости от режима термической обработки ( – величина разброса значений токоотдачи и КПИ).

Состояние сплава: литое (а) и термообработанное в течение 8ч. при 150 (б); 300 (в) и 500 (г) °С

На Рис. 8 представлено влияние термической обработки по стандартным режимам на литую структуру магниевого сплава.

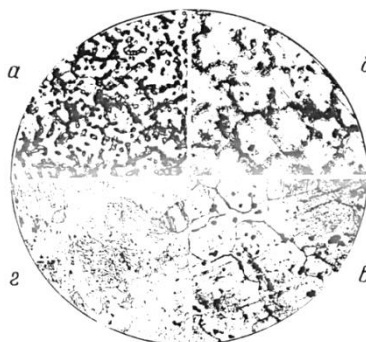


Рис. 8 – Микроструктура ($\times 100$) сплава в зависимости от вида термической обработки.

Состояние сплава: литое (а); термообработанное по режимам: отжиг (б); закалка (в) и старение (г)

Установлено, что если отжиг практически не изменяет характер микроструктуры, то закалка приводит к растворению интерметаллидных фаз (Mg_4Al_3 , $Mg_4Al_3Zn_3$) с образованием гомогенных однофазных структур. Термическая обработка по режиму старения вызывает обратное выделение вторичных фаз, являющихся продуктами распада пересыщенного метастабильного α -твердого раствора.

На рис. 9 представлены данные по КПИ образцов из магниевого сплава опытного состава, обработанных по различным режимам термической обработки.

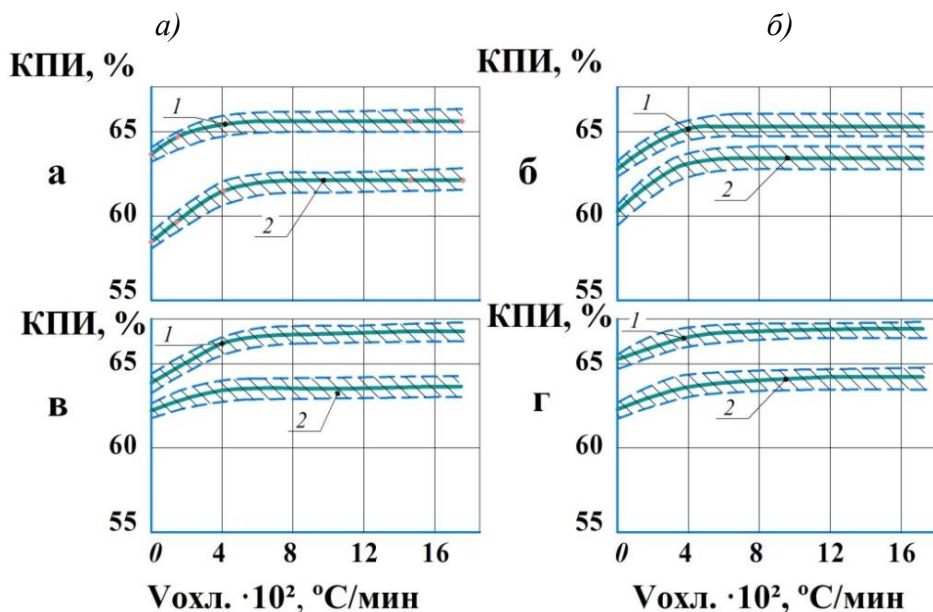


Рис. 9 – Влияние режима термической обработки и скорости охлаждения литых (а) и термообработанных по режимам: отжиг (б), закалка (в) и старение (г) образцов магниевого сплава на КПИ в почве (1) и в морской воде (2)

Следует отметить, что КПИ сплава при испытаниях в почве в среднем на 3–5% выше, чем в морской воде.

В табл. 4 приведены составы и свойства магниевых протекторных сплавов высокой чистоты системы Mg-Al-Zn, дополнительно содержащих Mn, Ti, Zr, и редкоземельные металлы (РЗМ) [10, 15].

Таблица 4

Состав (%) и усредненные свойства магниевых сплавов

Сплав	Al	Zn	Mn	Ti	Zr	РЗМ	Fe, не более	-Фв, мВ	КПИ, %	Q _ф , А·ч/кг
1	5-7	2-4	0,15-0,5	-	-	-	0.004	1220	61	1340
2	5-7	2-4	0,02-0,5	0,001-0,04	-	-	0.003	1220	65	1400
3	4-10	0,5-3,0	0,001-0,05	0,001-0,05	-	-	0.003	1220	65	1400
4	5-10	2-4	0,15-0,5	-	0,005-0,2	-	0.003	1220	62	1380
5	5-10	2-4	0,15-0,5	-	-	0,005-0,2	0.005	1220	62	1380
6	9-10	2-4	0,1-0,5	-	0,005-0,02	-	0.003	1220	64	1390

Различные композиции сплавов на основе системы Mg-Al-Zn в указанных пределах содержания легирующих элементов практически не влияют на изменение потенциалов, КПИ и токоотдачу при поляризации током 5 мА/м^2 . Введение марганца, титана, циркония и РЗМ в качестве микролегирующих присадок обеспечивает снижение содержания примеси железа и способствует измельчению структуры литых протекторных материалов. Установлено, что дополнительное микролегирование способствует не только повышению, но и стабилизации КПИ литых магниевых протекторных сплавов в морской воде. Кроме того, для всех образцов, особенно, при испытании в морской воде, наблюдается увеличение КПИ с повышением скорости охлаждения литых протекторов в процессе их изготовления с 35 до 500°C/мин . Выше этой скорости сплавы имеют малоизменяющийся КПИ.

Заключение

1. Установлены причины возникновения электрохимической гетерогенности, связанной с природой металла, составом и структурой протекторного материала.

2. Показано, что значения КПИ, важнейшей для магниевых протекторных сплавов характеристики, зависят от химического состава и чистоты материала, а также структуры магниевых протекторов.

3. Для исключения разброса и стабилизации значений КПИ магниевых протекторных материалов следует обеспечивать не только контроль предельно-допустимых содержаний катодных примесей (Fe, Cu, Ni), но и контроль содержания в сплавах нерегламентированных стандартами газов (водород) и неметаллических включений (хлор-ион, оксид магния) - примесей.

4. Установлено, что при производстве литых магниевых протекторов необходимы обеспечить условия (режимы плавки, литья и термообработки)

для получения однородной гомогенной структуры металла, обеспечивающей при прочих равных условиях стабильные значения КПИ.

Литература

1. Kechin V.A., Lyublinski E.Y. New Sacrificial Anodic Alloys. NACE International, (2018) Paper C2018-11388.
2. Baeckmann W., Schwenk W., Prinz W. Handbook of cathodic corrosion protection, Gulf Professional Publishing, 1997.
3. Koch G.H., Brongers M.P., Thompson N.G., Virmani Y.P., Payer J.H. Corrosion Costs and Preventative Strategies in the United States; NACE International: Houston, TX, USA, 2002.
4. Roberge P.R. Corrosion Basics: An Introduction, Second Edition, 2006.
5. ASTM B843 - 18e1 Standard Specification for Magnesium Alloy Anodes for Cathodic Protection.
6. Magnesium anodes are cast to meet ASTM AZ63 ASTM B843-07.
7. Jennings C. A comparison of the structure and Consumption Rate for Centrifugally Cast Anodes Compared with Die-Cast Anodes, NACE 2018, Phoenix, USA, Paper C2018-10954.
8. Lyublinski E.Y., Kechin V.A. Formation of basic properties of galvanic anodes during the industrial production, EUROCORR 2017, Prague, Czech Republic, Paper 72701.
9. Kechin V.A., Lyublinski E.Y. New Sacrificial Anodic Alloys, EUROCORR 2016, Montpellier, France, Paper 0-6242.
10. Кечин В.А. Теория и технология литых протекторных материалов. Владимир.2004.- 181с.
11. Morgan J. Cathodic Protection. Second Edition, National Association of Corrosion Engineers, Huston, Texas, 1987–519 p.

12. Kechin V.A., Lyublinski E.Y., Kireev A.V. and Prusov E.S. Improvement and stabilization of the electrochemical properties of zinc alloys during casting Int. J. Corros. Scale Inhib., 2019, 8, no. 1, 69–83

13. Кечин В.А., Люблинский Е.Я., Киреев А.В. Влияние газосодержания на коррозионные и электрохимические характеристики алюминиевых протекторных сплавов // Коррозия: материалы, защита, Изд.: Наука и техника. – 2016, №2, С. 1–6.

14. Kechin V.A. Selection of elements for preparing magnesium alloys. Shipbuilding Issues, Sankt PETERSBURG, 1986, N 46, p. 71–76.

15. Зеленицкий Т.А., Кечин В.А. Анод-протектор, Патент № 2480537, РФ – 2011.

16. Gurieva I.I., Guchrova M.B. Manufacturing technology and properties of castings and semi-finished products. Handbook, Part 2, 1978 - 296 p.

17. Vyatkin I.P., Kechin V.A., Mushkov S.B. Refining and casting of primary magnesium, M, Metallurgy, 1974 - 191p.

УДК 678.019.391

Изучение влагопереноса в арамидном уретанэпоксидном органопластике

Кобилев А.С.¹; Далинкевич А.А.¹, д.х.н.;
Анискович В.А.¹, д.т.н.; Разин А.Ф.¹, д.т.н.

dalinkevich@yandex.ru

¹АО «Центральный научно-исследовательский институт специального
машиностроения», Московская обл., г. Хотьково

Аннотация:

Представлены сведения о кинетике сорбции воды арамидным органопластиком с эластичной уретанэпоксидной матрицей при влажностном старении. Определены основные кинетические параметры влагопереноса: равновесная концентрация воды в органопластике и коэффициент диффузии в интервале температуры 20–60°C. Изучены упруго-прочностные характеристики материала с различной равновесной концентрацией сорбированной воды

Ключевые слова:

арамидные органопластики, уретанэпоксидное связующее, свойства органопластиков.

Арамидные волокнистые материалы и композиты на их основе являются основными защитными материалами для средств индивидуальной бронезащиты [1].

Наиболее существенное влияние на механические свойства арамидных волокон и композитов оказывает поглощение воды. Пары воды, содержащиеся в атмосферном воздухе, способны диффундировать в арамидные волокна и композиты. Это приводит к частичной пластификации матричного полимера, ослаблению межцепного взаимодействия в волокнах и ослаблению адгезионного взаимодействия по границе волокно-полимерная матрица. Все перечисленные процессы в той или иной мере будут приводить к снижению прочности и жесткости полимерного композиционного материала (ПКМ). При этом скорость и степень изменения механических свойств ПКМ будут определяться в значительной мере кинетикой диффузии и концентрацией воды в материале [2].

Поэтому, цель работы состояла в установлении закономерностей диффузии воды в арамидный уретанэпоксидный органопластик и установлении взаимосвязи количества сорбированной воды с изменением механических характеристик композита, а именно его прочности и модуля упругости при растяжении.

Объектом исследования были выбраны арамидные микропластики, полученные из жгута Русар-С-600 и эластичного уретанэпоксидного связующего СКУ-М методом намотки на оправку.

Влажностное старение органо-микропластиков проводили, помещая их в сосуды с дистиллированной водой и выдерживая при трех температурах (20, 40 и 60°C). Содержание (концентрацию) воды, сорбированной материалом определяли периодическим взвешиванием. По достижении равновесной концентрации микропластики подвергали механическим испытаниям для определения прочности и модуля упругости при растяжении. Экспериментальные результаты по влагопереносу в

органомикропластиках представлены на рисунке 1.

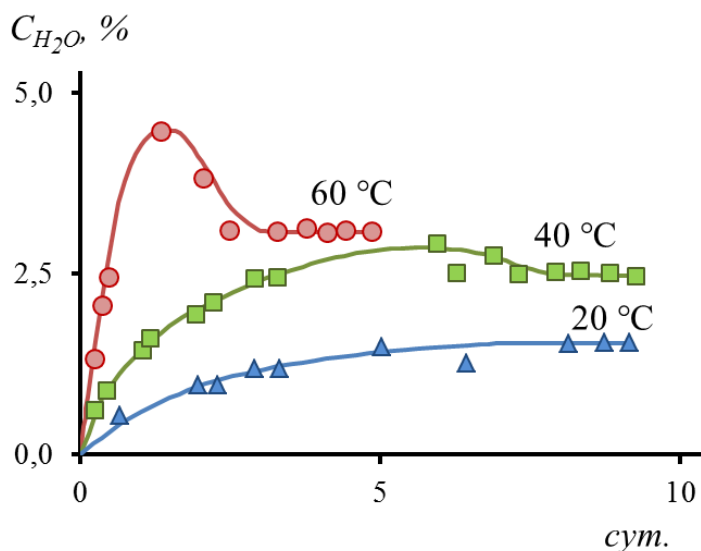


Рис. 1 – Кинетические кривые сорбции воды уретанэпоксидным органомикропластиком при различных температурах

Видно, что на кинетических кривых сорбции воды, полученных при 60 и 40 °C имеются максимумы, что указывает на аномальный характер диффузии воды в материал. При 20 °C кинетическая кривая имеет нормальный (фиковский) вид. Предполагается, что это вызвано химическими реакциями дополимеризации связующего, которые в заметной степени протекают в образцах композита при повышенной температуре одновременно с диффузией воды. Повышение плотности сетки полимера будет приводить к снижению его свободного объема и, соответственно, к снижению количества сорбированной воды. При этом часть воды, сорбированной на предшествующей стадии, «отжимается» в окружающий объем.

Представляя начальные участки сорбционных кривых в координатах $C-t^{0,5}$, как это показано на рисунке 2.

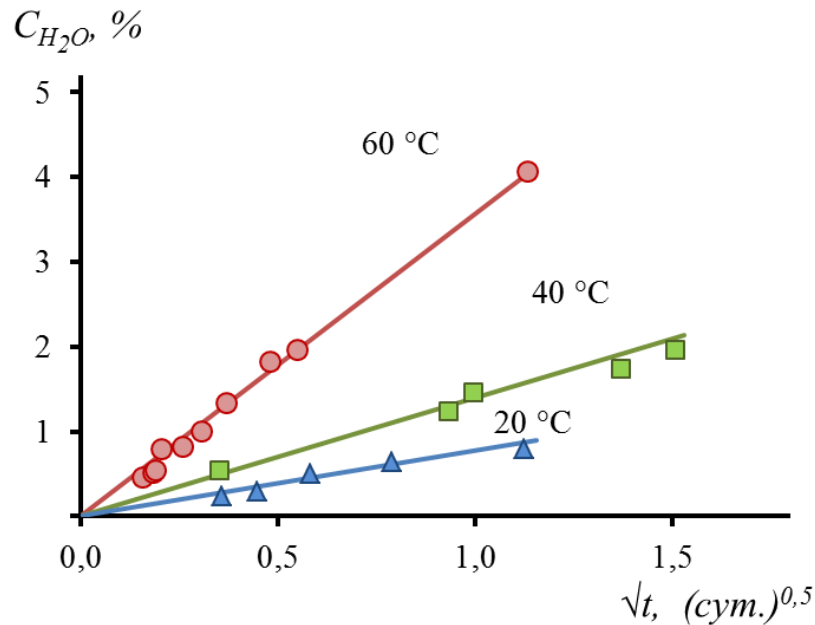


Рис. 2 – Начальные участки сорбционных кривых в диффузионных координатах

по формуле (1) были рассчитаны значения коэффициентов диффузии воды в материал при каждой из температур.

$$\frac{C}{C_p} = 2 \cdot \sqrt{\frac{F_0}{\pi}}; \quad (1)$$

где: C – текущая концентрация влаги в материале, %; C_p – равновесная концентрация влаги в материале, %; $F_0 = \frac{D \cdot t}{L^2}$ – критерий Фурье; D – коэффициент диффузии, $см^2/сут$; t – время, сут; L – 1/2 толщины образца материала, см.

Найденные значения диффузионно-сорбционных параметров представлены в таблице 1. Видно, что с ростом температуры коэффициент диффузии и равновесная концентрация воды в материале увеличиваются.

Значения коэффициентов диффузии, максимальной и равновесной концентрации воды в материале при разных температурах

Температура, °С	$D, 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сут}$	$C_{\text{max}}, \%$	$C_{\infty}, \%$
20	1,76	-	1,45
40	2,35	2,85	2,40
60	6,10	4,45	3,14

На рисунке 3 представлена температурная зависимость коэффициента диффузии в координатах уравнения (2).

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{акт}}}{R \cdot T}\right); \quad (2)$$

где: D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{сут}$; D_0 – предэкспоненциальный множитель; $E_{\text{акт}}$ – энергия активации, кДж/моль ; R – универсальная газовая постоянная, $\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$; T – температура, К .

Видно, что точки несколько отклоняются от ожидаемой прямой линии и, следовательно, такой подход можно рассматривать как приближенный. Тем не менее, из полученных данных можно сделать приближенную оценку энергии активации процесса диффузии которая составила 33,2 кДж/моль .

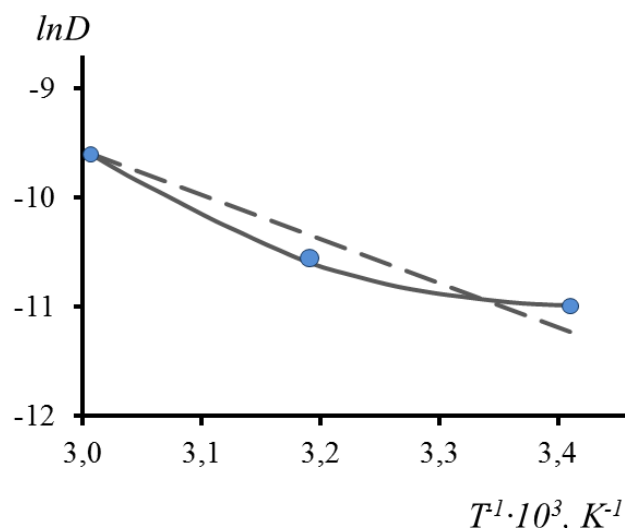


Рис. 3 – Температурная зависимость коэффициента диффузии

На рисунке 4 показаны диаграммы растяжения микропластиков в исходном состоянии (1) и после влажностного старения (2). Как можно

видеть, сорбция воды заметно снижает прочность и модуль упругости органопластика, кривая растяжения состаренного микропластика идет существенно ниже, чем исходного.

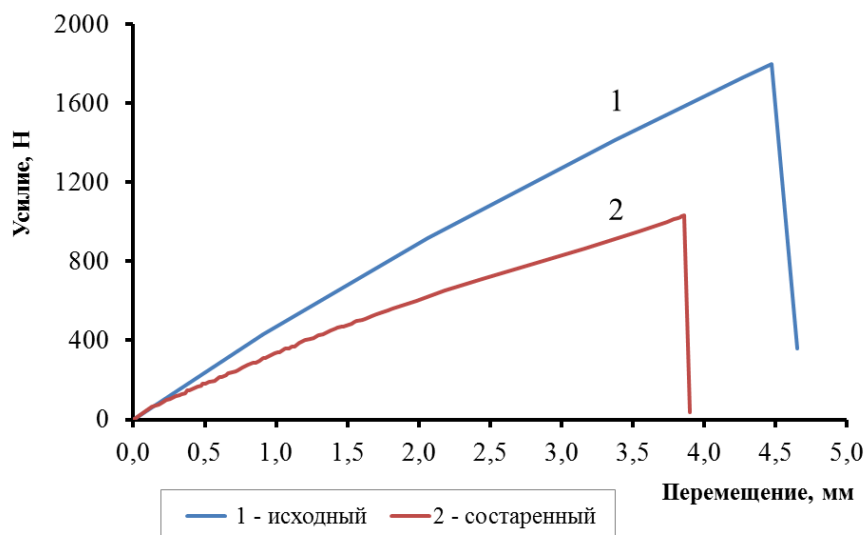


Рис. 4 – Диаграммы растяжения микропластиков в исходном состоянии (1) и после влажностного старения (2)

Исследование модуля упругости и прочности образцов органо-микропластика с различным равновесным содержанием воды (рисунок 5) показало, что снижение этих характеристик происходит линейно с ростом равновесной концентрации сорбированной воды, а снижение прочности происходит более быстро и может быть описано экспоненциальным законом.

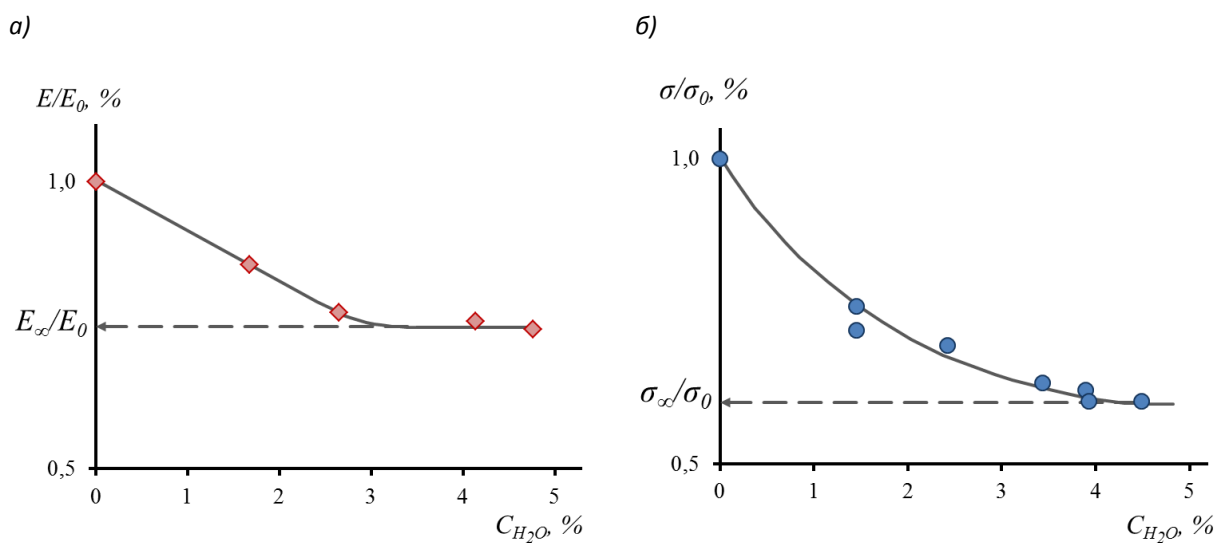


Рис. 5 – Зависимость модуля упругости (а) и прочности (б) органо-микропластика от равновесного влагосодержания

Наблюдаемое заметное снижение механических характеристик в микропластиках показывает, что диффузия воды в композит приводит к ослаблению армирующего наполнителя. Поэтому представляло интерес сравнить последствия влажностного старения армирующих волокон как находящихся в композите, так и в их свободном состоянии, то есть без связующего.

Для этого образцы сухого жгута выдерживали в сосуде с дистиллированной водой при температуре 60°C , периодически извлекали из воды, измеряли их модуль упругости и прочность и таким образом фиксировали выход кинетической кривой на плато, то есть наступление равновесия, как это показано на рисунке 6.

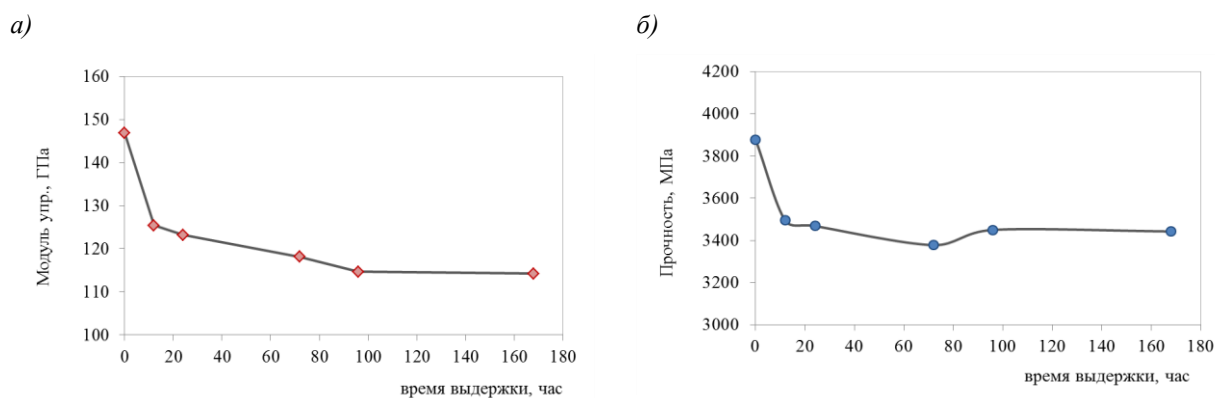


Рис. 6 – Зависимость модуля упругости (а) и прочности (б) арамидного жгута от длительности термовлажностного старения

Сравнение результатов влажностного старения микропластиков и жгута без связующего показано в таблице 2.

Таблица 2

Сравнение физико-механических характеристик микропластика и арамидного жгута в равновесном состаренном состоянии

Вид материала	Отношение прочности при растяжении в состаренном состоянии к показателю в исходном состоянии ($\sigma_{\infty} / \sigma_0$)	Отношение модуля упругости в состаренном состоянии к показателю в исходном состоянии (E_{∞} / E_0)	Отношение деформации при растяжении в состаренном состоянии к показателю в исходном состоянии ($\varepsilon_{\infty} / \varepsilon_0$)
Микропластик Русар-С-600 + СКУ-М	0,65	0,77	0,93
Жгут Русар-С-600	0,87	0,77	1,06

Как видно из таблицы 2, снижение прочности в случае микропластика происходит заметно больше, чем в случае состаренного жгута без связующего. Снижение модуля упругости жгута и микропластика различается незначительно.

Полученные результаты четко указывают на важную роль межфазного граничного слоя во влажностном старении однонаправленного композиционного материала.

Межфазный слой образуется в результате диффузии и сорбции части компонентов связующего в приповерхностный слой волокна [3]. Физико-химическое взаимодействие в системе волокно-связующее приводит к изменению свойств приповерхностного слоя волокон, и в результате этого повышается чувствительность композита к влажностному воздействию, как это и наблюдали в эксперименте.

Выводы:

1 Показано, что диффузия воды в арамидном (на основе жгута Русар-С-600) органопластике с эластичной уретанэпоксидной матрицей имеет аномальный характер.

2 Определены основные кинетические параметры влагопереноса: равновесная концентрация воды в органопластике и коэффициент диффузии. Найдена температурная зависимость коэффициента диффузии.

3 Установлено, что снижение модуля упругости органопластика происходит линейно с ростом равновесной концентрации сорбированной воды, а снижение прочности происходит более быстро и может быть описано экспоненциальным законом.

4 Показана существенная роль межфазного граничного слоя во влажностном старении арамидного микроорганопластика с эластичной уретанэпоксидной матрицей.

Заключение

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

Литература

1. Анискович В.А. Научно-технологические аспекты создания комбинированной полимеркерамической брони. Москва. Издательский дом «Спектр». 2015. С. 38–52.

2. Далинкевич А.А. Гумаргалиева К.З., Антипов Ю.В.// Вопросы оборонной техники, 20014. Вып. 4 (175). С. 49–58.

3. Перепелкин К.Е. Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. СПб, НОТ. 2009. С. 175–184.

УДК 620.193.21

**Климатическая стойкость металлополимерных композиционных
материалов класса СИАЛ: разработка методических подходов
и ключевые факторы**

Антипов В.В.¹, к.т.н.; Курс М.Г.¹, к.т.н.; Гирш Р.И.¹;
Серебренникова Н.Ю.¹, к.т.н.

KursMG@viam.ru

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

Аннотация:

В работе представлены ключевые подходы к разработке методик и проведению испытаний материалов класса СИАЛ на стойкость к агрессивному воздействию климатических факторов с учетом особенностей их многослойного строения, состоящего из тонких листов Al-Li сплава и стеклопластиковой прослойки.

Ключевые слова:

коррозия, старение, металлополимерные композиционные материалы, СИАЛ, натурные климатические испытания.

Введение

Металлополимерные композиционные материалы класса СИАЛ являются перспективными конструкционными материалами нового поколения, представляющим собой гибридные листовые клееные композиционные материалы, разработанные в 90-х годах XX в. и предназначенные, прежде всего, для использования в основных элементах ЛА. Слоистые клееные материалы и конструкции широко применены в широкофюзеляжных самолетах Ил-86, Ил-96, Ан-124 [1].

Алюмостеклопластик (СИАЛ) представляет собой слоистый материал, состоящий из чередующихся тонких алюминиевых листов (50–70% по объему) толщиной 0,3–0,5 мм из конструкционных сплавов и прослоек стеклопластика с клеевым препрегом (толщиной 0,3–0,5 мм) различной структуры армирования. Типичная структура таких материалов – пятислойная (3/2): три алюминиевых листа и две прослойки пластика с несколькими монослоями препрега [2].

Алюмостеклопластики отличаются сочетанием пониженной плотности и высокой трещиностойкости, прочности, пожаростойкости и ударостойкости [3–5]. Однако помимо определения комплекса физико-механических свойств важным также является оценка стойкости материала к воздействию агрессивных факторов внешней среды, что позволяет оценить поведение материала в предполагаемых условиях эксплуатации.

В силу того, что материалы класса СИАЛ по своей природе являются гибридом, состоящим из полимерных и металлических материалов, отдельным вопросом является разработка принципиальных подходов к оценке их климатической стойкости. С одной стороны, в наибольшей степени влиянию внешних факторов подвергается внешняя обшивка из алюминиевого сплава; с другой же стороны, возникновение доступа активной среды к прослойкам из стеклопластика также может оказывать

влияние на изменение свойств материала вследствие протекающих процессов влагопоглощения и деструкции стеклопластиковой прослойки.

Одним из важных аспектов проведения климатических испытаний материалов класса СИАЛ является оценка стойкости внешних обшивочных листов к воздействию внешних факторов, т.к. они в большей степени подвержены климатическому воздействию. Доступ же внешней среды к прослойкам из стеклопластика возможен только в случае повреждения или отсутствия защиты по торцевым поверхностям внешнего алюминиевого листа, нарушение герметичности при постановке крепежа.

Настоящая работа направлена на разработку принципиальных методических подходов к проведению климатических испытаний металлополимерных композиционных материалов (МПКМ) с учетом особенностей их структурного состава и эксплуатационного назначения.

1. Материалы для испытаний и методы исследования

1.1 Материалы, использованные при проведении исследований

Для проведения испытаний был применен МПКМ СИАЛ-3-1, изготовленный из листов алюминиевого сплава 1441Т1 толщиной 0,3 мм после анодного оксидирования в хромовой кислоте с нанесенным защитным адгезионным грунтом (Рисунок 1). Разработанный ФГУП «ВИАМ» сплав 1441 является наиболее технологичным Al-Li сплавом при холодной прокатке [1].



Рис. 1 – Схема укладки слоев в СИАЛ-3-1

1.2 Условия натуральных испытаний

Натурные испытания проводились на открытой площадке ГЦКИ ВИАМ им. Г.В. Акимова [6], расположенном на берегу Черного моря.

Так, по уровню загрязнения атмосферы хлорид-ионами условия экспозиции ГЦКИ ВИАМ характеризуется высокими значениями: S_4 по ГОСТ 9.039 и S_2 по ISO 9223; по уровню загрязнения диоксидом серы – P_1 по ГОСТ 9.039, P_0 по ISO 9223 (фоновые значения). Уровень продолжительности увлажнения условий экспозиции ГЦКИ ВИАМ высокий и составляет τ_4 ($2500 < \tau \leq 5500$ ч/год) по ISO 9223.

Условия экспозиции на открытой площадке оказывают наиболее агрессивное воздействие именно на полимерные композиционные материалы за счёт максимального воздействия солнечного нагрева с образованием возможной паровой среды вследствие набухания стеклопластиковых прослоек в случае проникновения влаги по торцевым поверхностям.

1.3 Методы испытаний

Следует отметить, что в настоящее время открытым остается вопрос разработки нормативной базы по оценке коррозионной стойкости МПКМ, так как большинство стандартов регламентирует процедуру климатических испытаний только однородных материалов – металлических, полимерных и функциональных материалов, – в то время как для материалов сложного состава и структуры необходим индивидуальный методический подход к проведению испытаний.

Отсутствие специализированных гостированных методик, позволяющих проводить комплексную оценку стойкости к внешним воздействующим факторам материалов авиационного назначения с учетом особенностей их эксплуатации (включая синергетическое воздействие знакопеременных и/или статических нагрузок, перепадов температуры и влажности, солнечного излучения, загрязняющих веществ атмосферы), обуславливает потребность разработки индивидуальных программ

комплексных испытаний отдельных групп вновь разрабатываемых материалов, позволяющих с высокой степенью достоверности оценивать и гарантировать сохраняемость свойств материалов при их применении в перспективных изделиях АТ. Подходы к решению данной задачи нашли отражение в ряде работ ФГУП «ВИАМ», включающих разработку натурно-ускоренных методов испытаний металлических и неметаллических материалов, а также коррозионно-механических испытаний [7–10].

Для проведения комплексной оценки климатической стойкости материала СИАЛ были разработаны опытные методики, включающие факторы ускорения процессов коррозии и старения:

- испытания образцов с регламентированным повреждением в виде непрочлея;
- натурная экспозиция в условиях одновременного воздействия изгибных нагрузок.

Для исследования подверженности коррозионному разрушению материала при сверлении отверстия под крепеж проведена оценка изменения малоциклового усталости образцов МПКМ после испытаний в условиях повышенной коррозионной агрессивности.

Ввиду наличия слоистой структуры материала особое внимание при проведении коррозионных испытаний было уделено оценке сохранения адгезионной прочности между слоями материала, т.к. при открытом доступе внешней среды на торцевых поверхностях данный параметр является одним из наиболее существенных, влияющих на прочностные характеристики материала.

При проведении коррозионных испытаний образцов СИАЛ фиксировалась: стойкость материала к расслоению, увеличение исходного регламентированного дефекта в виде непрочлея, деструкция прослойки их стеклопластика и образование дефектов в виде коррозионных поражений внешних листов из алюминиевого сплава.

Также для оценки коррозионной стойкости внешних обшивочных листов из алюминиевого сплава 1441Т1 проведены длительные климатические испытания с оценкой изменения свойств материала.

1.3.1 Испытания образцов СИАЛ с регламентированным непроклеем

С целью оценки стойкости материала к расслоению при открытом доступе внешней среды к стеклопластиковой прослойке были применены два вида образцов – с угловым непроклеем и с непроклеем по боковой стороне, полученных в процессе формования посредством применения фторопластовой прокладки (Рисунки 2 и 3).

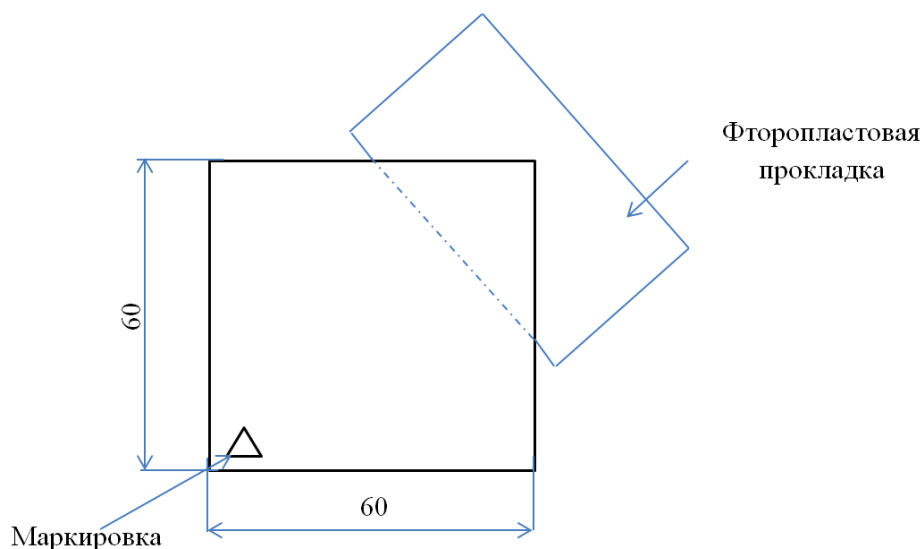


Рис. 2 – Образец СИАЛ-3-1 с угловым непроклеем

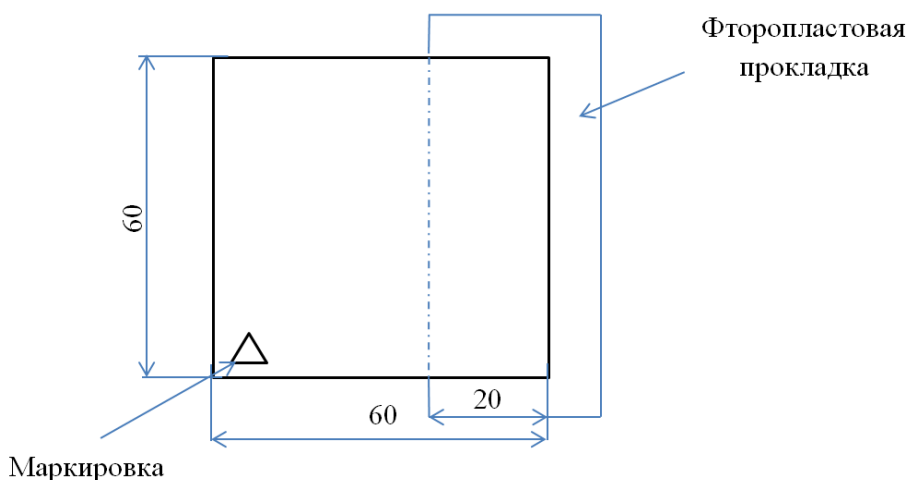


Рис. 3 – Образец СИАЛ-3-1 с непроклеем по боковой стороне

Испытания образцов с регламентированным непроклеем проводились при экспозиции на открытой площадке ГЦКИ в течение 1 года и в камере солевого тумана.

1.3.2 Натурная экспозиция образцов СИАЛ в условиях одновременного воздействия изгибных нагрузок

В эксплуатационных условиях обшивочные листы подвергаются воздействию напряжений, вызванных созданием радиуса кривизны. Слоистый материал образца в верхней части нагружается на растяжение, а в нижней – на сжатие, вдоль плоскости материала возникают напряжения сдвига.

В настоящей работе была поставлена задача оценки стойкости слоистого материала к расслоению, а также оценка адгезии ЛКП к СИАЛам при создании радиуса кривизны, имитирующим применение в качестве обшивочного материала.

Защитное покрытие (грунт + эмаль) на поверхности внешнего листа СИАЛа при эксплуатации также подвергается деформациям с напряжениями растяжения в поверхностных слоях. Учитывая пониженную пластичность ЛКП по отношению к алюминиеволитиевому сплаву 1441, была поставлена задача выявления возможности сквозного трещинообразования ЛКП с возможностью провокаций коррозионного воздействия на внешний лист из алюминиевого сплава.

Для этих целей были проведены сравнительные испытания под напряжением образцов при 4-точечном изгибе для оценки стойкости материала к расслоению без и с защитой торцевых поверхностей и оценки адгезионной прочности покрытия, нанесенного на материал при изгибающих напряжениях.

Для проведения испытаний по оценке стойкости защитных покрытий были использованы образцы СИАЛ-3-1 размером 20x110 мм с различными видами покрытий:

- 3 образца – исходное состояние (без покрытия);
- 3 образца – покрытие только грунтом, включая торцы – образцы желтого цвета – покрыты грунтом ЭП-215 (первый слой – горячая сушка, второй слой – холодная сушка);
- 3 образца – покрытие грунт + ЛКП, включая торцы – 2 слоя гр. ЭП-215, г.с., х.с. + 2 слоя ВЭ-69, х.с.;
- 3 образца – с герметизированными торцами (только грунт ЭП-215), сам образец с гальваническим покрытием.

Нагружение образцов проводилось по схеме 4-точечного изгиба в струбцинах при $0,5\sigma_{0,2}$ ($\sigma_{0,2} = 260$ МПа), стрела прогиба 1,64 мм.

1.3.3 Оценка изменения малоциклового усталости образцов СИАЛ

Одной из ключевых тенденций последних лет является увеличение доли применения композиционных материалов в изделиях АТ, позволяющих значительно снизить вес конструкции без ухудшения летных характеристик, при этом многочисленными отечественными и зарубежными исследованиями показано, что применение ПКМ, – в частности, углепластиков, – в контакте с металлами (в том числе алюминиевыми сплавами) вызывает электрохимическую коррозию, наибольшая вероятность возникновения которой возникает при сверлении отверстий под крепеж [12].

Для оценки влияния внешней среды на изменение малоциклового усталости (характеристика выбрана как наиболее чувствительная к воздействию климатических факторов) были проведены сравнительные испытания образцов с концентратором в виде открытого отверстия под крепеж.

Испытания на МЦУ проводились при коэффициенте асимметрии $R = 0,1$ с частотой 73,85 Гц на высокочастотном пульсаторе Amsler.

1.3.4 Испытания образцов из монолитного алюминиевого сплава 1441Т1

Для оценки коррозионной стойкости внешних обшивочных листов также были проведены коррозионные испытания монолитного листового материала сплава 1441Т1 (лист 1,6 мм) с использованием стандартных методов исследований стойкости к коррозионному воздействию внешней среды.

2 Результаты испытаний и обсуждение

2.1 Результаты исследований коррозионной стойкости листов из сплава 1441Т1

Для оценки коррозионной стойкости внешних листов сплава 1441Т1 проведены комплексные коррозионные испытания материала с оценкой склонности сплава к межкристаллитной и питтинговой коррозии, оценка потерь массы, а также изменение механических свойств.

На Рисунке 4 приведены результаты оценки потерь массы и характеристик локального коррозионного разрушения листа из сплава 1441Т1 в течение 4 лет натуральных испытаний в условиях умеренно теплого климата ГЦКИ.

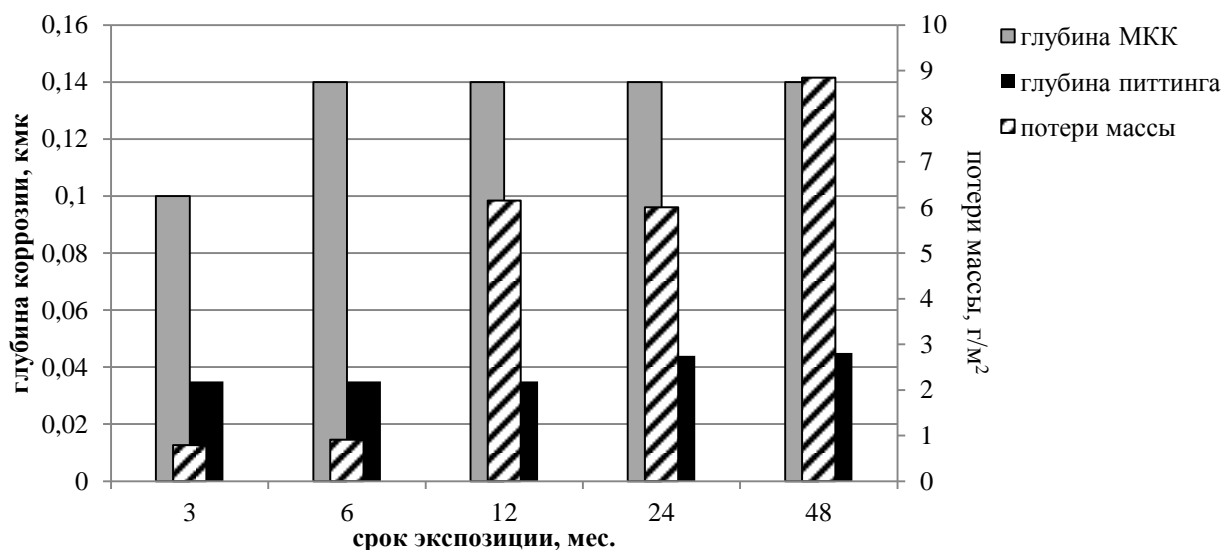


Рис. 4 – Потери массы, глубина межкристаллитной и питтинговой коррозии листа из сплава 1441Т1 после 4 лет натуральных испытаний в ГЦКИ

Как видно из Рисунка 4, сплав не склонен к питтинговой коррозии, – после 4 лет испытаний глубина питтинга не превышает 43 мкм; рост межкристаллитной коррозии прекращается со временем и не превышает 140 мкм.

По результатам определения потерь механических свойств образцов сплава 1441Т1 установлено, что потери временного сопротивления при растяжении не превышают 17% после 4 лет экспозиции, потери предела текучести незначительны, а потери относительного удлинения достигают 36% (Рисунок 5).

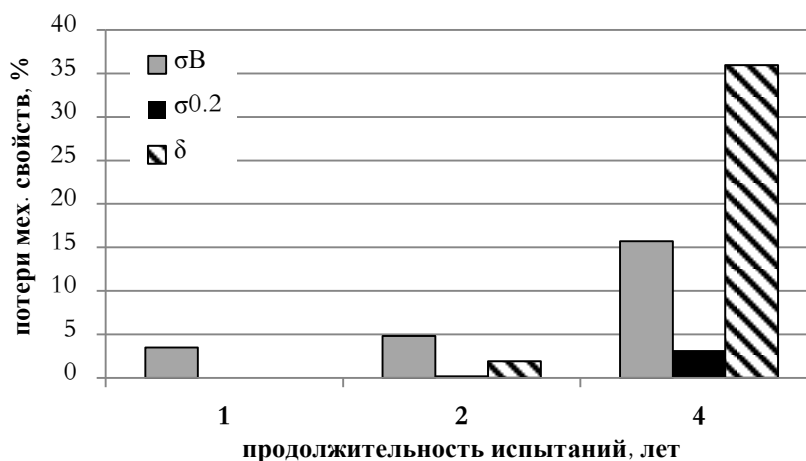


Рис. 5 – Потери механических свойств образцов листа из сплава 1441Т1 после 1, 2 и 4 лет натуральных испытаний в ГЦКИ

2.2 Испытания образцов СИАЛ с регламентированным непроклеем

По результатам визуальной оценки после 1 года экспозиции как на открытой площадке в условиях умеренно теплого климата, так и в камере солевого тумана, расслоений по торцам, в том числе в местах регламентированных непроклеев, как угловых, так и боковых, не отмечено. Размеры регламентированных дефектов в виде непроклея не увеличили своих размеров, – воздействие климатических факторов не оказало негативного воздействия на образование новых расслоений, – даже несмотря на то, что торцы образцов не были дополнительно защищены от воздействия внешней среды (Рисунок 6).

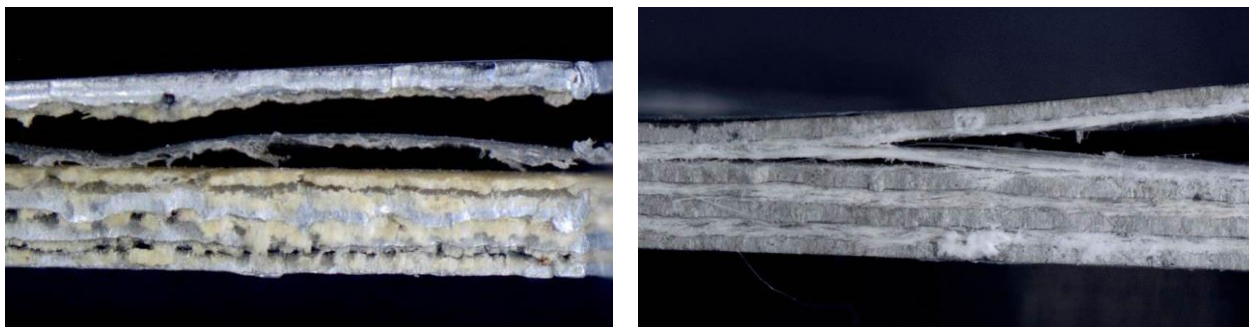


Рис. 6 – Макросъемка образца СИАЛ-3-1 размером 60×60 мм с угловым непроклеем после 1 года экспозиции на открытой площадке (слева) и в КСТ (справа), ×25

После 1 года коррозионных испытаний было выявлено, что коррозионные поражения внешних листов из алюминиевого сплава носят единичный характер. Для оценки глубины коррозионных поражений были проведены металлографические исследования с изготовлением микрошлифа.

По результатам металлографических исследований микрошлифов, изготовленных в местах локальных коррозионных повреждений, было выявлено наличие межкристаллитной коррозии сплава 1441Т1 глубиной не более 0,14 мм и питтинговой коррозии глубиной не более 0,05 мм (Рисунок 7). Результаты оценки глубины коррозионных поражений соответствуют значениям показателей, определенных на монолитном листовом материале, приведенным в разделе 2.1.

Ключевым аспектом повышенной коррозионной стойкости материалов класса СИАЛ является то, что многослойная структура материала ограничивает распространение коррозии на глубину, превышающую толщину внешнего обшивочного листа ввиду наличия барьера из стеклопластиковой прослойки, – таким образом, многослойная структура СИАЛа позволяет гарантировать сохранение высокого уровня прочностных характеристик материала при воздействии агрессивных факторов внешней среды.

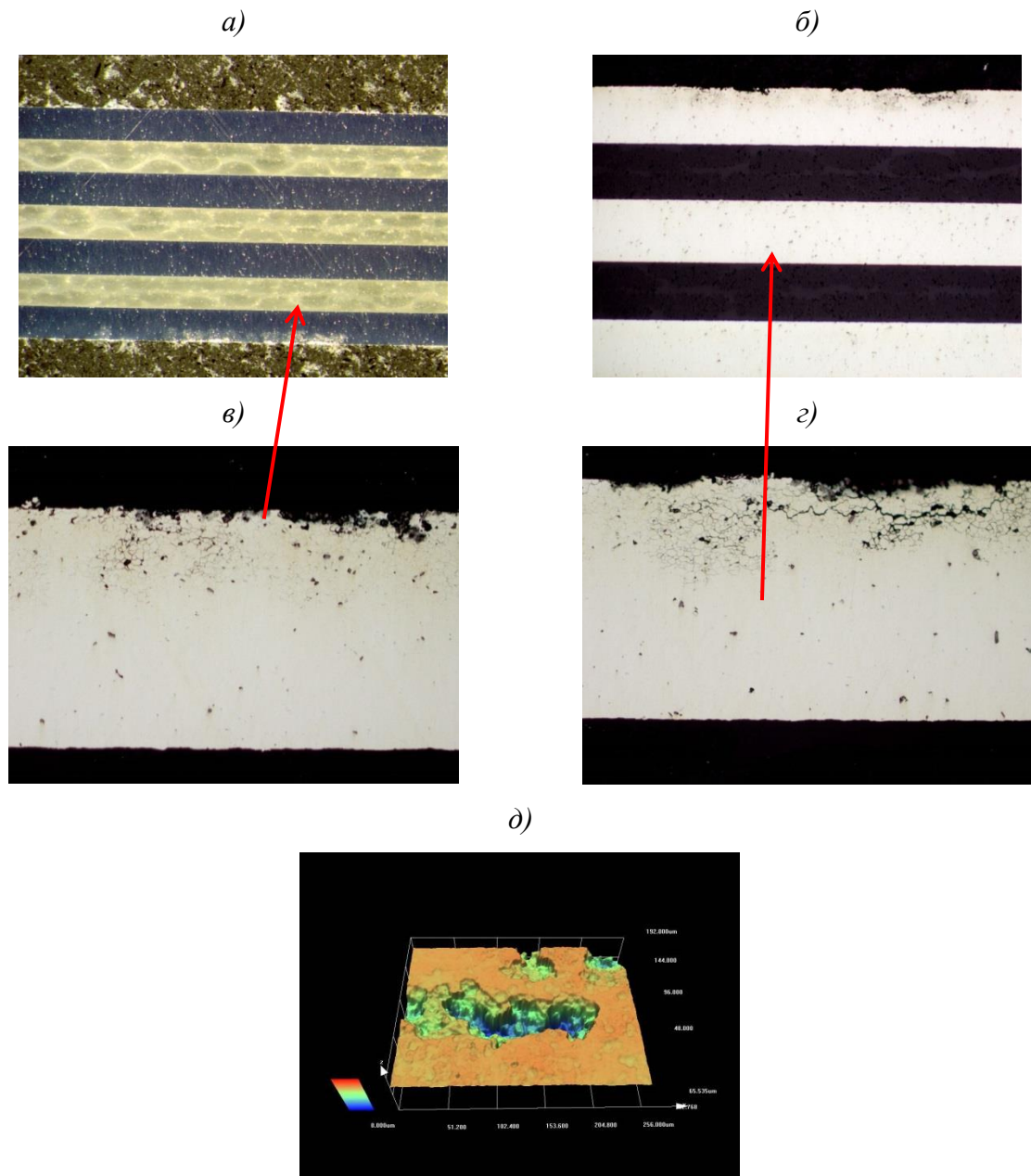


Рис. 7 – Металлографические исследования СИАЛ-3-1: а – макроизображение микрошлифа, $\times 3,2$; б – общий вид микрошлифа, $\times 50$; в, г – межкристаллитная коррозия внешних листов из сплава 1441T1, $\times 200$; д – питтинговая коррозия

2.3 Испытания образцов СИАЛ-3-1 с оценкой малоцикловой усталости

По результатам оценки количества циклов до разрушения СИАЛ-3-1 при испытаниях на МЦУ образцов после натуральных испытаний на открытой площадке в ГЦКИ в течение 1 года установлено, что сохраняемость свойств составляет 80% по сравнению с исходными значениями показателя. При

оценке же данного показателя в отношении листов сплава 1441Т1 сохраняемость свойств составляет 50% после 1 года экспозиции.

К отличительным особенностям СИАЛов, обуславливающим преимущество их применения по сравнению с монолитными листовыми материалами, также относится повышенная трещиностойкость, вязкость разрушения, жаростойкость и сопротивление ударам [1, 4, 13].

2.4 Испытания образцов СИАЛ-3-1 с защитным покрытием на 4-х точечный изгиб.

По результатам проведенных исследований после 1 года натурной экспозиции с приложением изгибающей нагрузки выявлено отсутствие каких-либо дефектов (включая трещины, отслоения, сколы и вспучивания покрытия, а также коррозионные повреждения), в том числе расслоений по торцам (Рисунок 8).

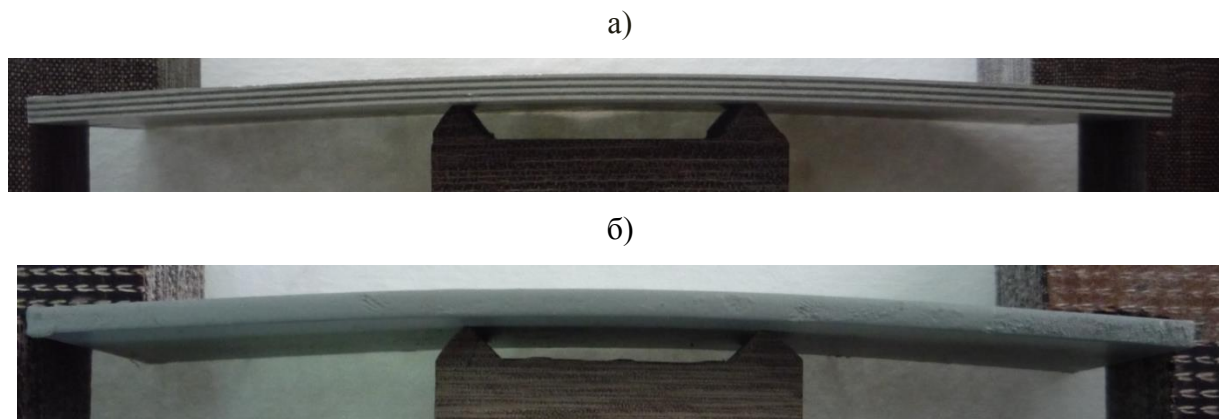


Рис. 8 – Торцы образцов СИАЛ-3-1 при испытаниях на 4-точечный изгиб:
а – без покрытия, б – покрытие грунт + ЛКП

Аналогично результатам металлографических исследований, наличие многослойной структуры материала позволяет прогнозировать его высокую стойкость к коррозионному растрескиванию под напряжением, т.к. в случае возникновения трещин внешнего листа под воздействием нагрузки и коррозионной среды разрушение всего материала по толщине будет затруднено.

Выводы

1. По результатам проведенных комплексных исследований коррозионной стойкости МПКМ СИАЛ-3-1 установлено, что СИАЛ-3-1 обладает высокой коррозионной стойкостью в условиях агрессивного воздействия климатических факторов внешней среды умеренно теплого климата приморской зоны. Наличие искусственных дефектов в виде непроклея не оказывает влияния на образование расслоений в материале, доступ коррозионной среды не вызывает деструкции прослойки из стеклопластика.

2. Повышенная стойкость материала коррозионному разрушению обеспечивается его многослойной структурой, которая препятствует развитию коррозионных поражений по сечению образца, ограничиваясь внешними обшивочными листами, что позволяет гарантировать сохранение высокого уровня прочностных характеристик при воздействии агрессивных факторов внешней среды.

3. Результаты оценки изменения характеристики малоциклового усталости после 1 года натурной экспозиции на открытой площадке показали, что сохраняемость свойств составляет 80% от исходных значений.

4. Наличие радиуса кривизны при испытаниях на 4-точечный изгиб образцов СИАЛ с защитным покрытием не вызывает образования расслоений; адгезионная прочность покрытия остается на исходном уровне.

Литература

1. Фридляндер И.Н., Сенаторова О.Г., Лукина Н.Ф., Антипов В.В., Сидельников В.В., Гриневич А.В., Постнов В.И. Слоистые алюмополимерные материалы СИАЛ //Клеи. Герметики, Технологии. 2007. № 5. С. 15–17.

2. Антипов В.В., Сенаторова О.Г., Лукина Н.Ф., Сидельников В.В., Шестов В.В. Слоистые металлополимерные композиционные материалы//

Авиационные материалы и технологии. 2015. №1. С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

3. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Сенаторова О.Г., Лукина Н.Ф. Новый класс слоистых алюмостеклопластиков на основе алюминий-литиевого сплава 1441 с пониженной плотностью //Вестник МГТУ им Н.Э. Баумана. Сер. «Машиностроение». 2011. №SP2. С. 174–184.

4. Сенаторова О.Г., Антипов В.В., Лукина Н.Ф., Сидельников В.В., Шестов В.В., Попов В.И., Ершов А.С. Высокопрочные, трещиностойкие, легкие алюмостеклопластики СИАЛ – перспективные материалы для авиационных конструкций //ТЛС. 2009. №2. С. 29–31.

5. Лукина Н.Ф., Дементьева Л.А., Сереженков А.А., Котова Е.В., Сенаторова О.Г., Сидельников В.В. Клеевые препреги и композиционные и слоистые алюмополимерные материалы на их основе//Российский химический журнал. 2010. №1. Т. LIV. С. 53–56.

6. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М., Панин С.В. Коррозионная агрессивность приморской атмосферы. Ч.1. Факторы влияния (обзор) //Коррозия: материалы, защита. 2013. № 12. С. 6–18

7. Курс М.Г. Прогнозирование прочностных свойств обшивки ла из деформируемого алюминиевого сплава В95о.ч.-Т2 с применением интегрального коэффициента коррозионного разрушения//Труды ВИАМ. 2018. № 5 (65). С. 101–109. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 3.08.2018). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-5-101-109.

8. 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

9. Курс М.Г., Николаев Е.В., Абрамов Д.В. Натурно-ускоренные испытания металлических и неметаллических материалов: ключевые

факторы и специализированные стенды // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 1. С. 66–73. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-1-66-73

10. Ерасов В.С., Яковлев Н.О., Гладких А.В., Гончаров А.А., Скиба О.В., Боярских А.В., Подживотов Н.Ю. Испытания крупногабаритных конструкций из полимерных композиционных материалов на силовом полу ГЦКИ "ВИАМ" ИМ. Г.В. Акимова// Композитный мир. 2014. № 1. С. 72–78.

11. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Сенаторова О.Г., Лукина Н.Ф. Новый класс слоистых алюмоплексостеклопластиков на основе алюминий-литиевого сплава 1441 с пониженной плотностью// Вестник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана. Серия: Машиностроение. 2011. № SP2. С. 174 –183.

12. Каблов Е.Н., Каримова С.А., Семенова Л.В. Коррозионная активность углепластиков и защита металлических силовых конструкций в контакте с углепластиком// Коррозия: материалы, защита. 2011. № 12. С. 1–7.

13. Антипов В.В., Сенаторова О.Г., Сидельников В.В. Исследование жаростойкости слоистых гибридных алюмоплексостеклопластиков класса СИАЛ// Труды ВИАМ. 2013. № 3. С. 4.

УДК 620.193.2

Инструментальные методы исследования коррозионной стойкости алюминиевых сплавов в средах, моделирующих морские условия

Платонов И.А.¹, д.т.н.; Тупикова Е.Н.¹, к.х.н.;

Новикова Е.А.¹, к.х.н.; Лебедев А.Н.¹

pia@ssau.ru

¹Самарский национальный исследовательский университет имени академика
С.П. Королева

Аннотация:

В работе проведена сравнительная оценка результатов исследования процесса коррозии алюминиевого сплава Д16 различными инструментальными методами. Химический состав модельной коррозионной среды, в которой проводились испытания, имитировал морскую воду и приморскую атмосферу.

Ключевые слова:

коррозионные испытания, алюминиевые сплавы, наноиндентирование, капиллярный электрофорез.

Введение

Значение исследования коррозии лёгких сплавов, используемых в авиационной промышленности, трудно переоценить. Разработка новых методов комплексных коррозионных испытаний, приближенных к условиям эксплуатации, и позволяющих оценить вклад различных атмосферных факторов в коррозионный процесс является актуальной задачей.

В данной работе проведена сравнительная оценка результатов исследования процесса коррозии алюминиевого сплава Д16 различными инструментальными методами:

- измерение скорости коррозии методом поляризационного сопротивления и гравиметрическим методом в ходе испытания погружением в соответствующий раствор или во влажной атмосфере;

- потенциометрия;

- оптическая микроскопия;

- наноиндентирование;

- аналитический контроль агрессивных ионов методом капиллярного электрофореза.

Химический состав модельной коррозионной среды, в которой проводились испытания, имитировал морскую воду и приморскую атмосферу.

Экспериментальная часть

Скорость коррозии в водной среде методом поляризационного сопротивления измеряли с помощью универсального коррозиметра «Эксперт–004» (НПП «Эконикс–эксперт», г. Москва) в течение 2 ч с периодичностью опроса датчика 5 минут в двухэлектродном режиме. Electroдами коррозиметра служили цилиндры площадью 7,8 см² из сплава Д16.

В качестве образцов для гравиметрии использовали полированные пластинки сплава Д16 площадью около 0,005 м². Образцы полностью

погружали в соответствующий раствор и выдерживали в течение 4 и 14 суток. Растворы, в которых проводили испытания, содержали хлорид натрия (30 г/л) и (или) сульфат натрия (4 г/л), что соответствует содержанию ионов Na^+ , Cl^- и SO_4^{2-} в морской воде. В ряде экспериментов в растворы также добавляли гидрокарбонат натрия (0,12 г/л) для достижения водородного показателя (рН), соответствующего рН морской воды. рН контролировали до и после коррозионных испытаний.

Также гравиметрическим методом определяли показатели коррозии сплава Д16 в газовой коррозионной среде, имитирующей приморскую атмосферу. Установка для проведения испытаний представляла собой эксикатор, в который наливали раствор и на дно помещали ультразвуковой диспергатор для создания солевого тумана. Эксикатор накрывали стеклянным колпаком, в котором расположены держатели для образцов. Раствор содержал NaCl , Na_2SO_4 и NaHCO_3 той же концентрации, что и для испытаний в водной среде. Периодически, с помощью аспиратора отбирали газовую пробу, которую пропускали через поглотители Рыхтера, заполненные водой. Концентрацию ионов Cl^- и SO_4^{2-} в полученных растворах определяли с помощью системы капиллярного электрофореза «Капель 105М». По результатам анализа рассчитывали концентрацию ионов в газовой фазе [1]. Универсальность, чувствительность и надежность метода капиллярного электрофореза делают его весьма удобным для аналитического контроля при изучении коррозионных процессов [2].

По окончании испытаний продукты коррозии снимали механическим или химическим путем [3].

Для измерения нанотвёрдости в работе использовали сканирующий зондовый микроскоп-нанотвердомер «НаноСкан-4D» (ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва). Прибор работает на методе измерения динамического индентирования: твердая игла известной формы вдавливается в поверхность образца с постоянной скоростью. Значения нагрузки в процессе нагружения

и соответствующее смещение иглы записывается. Результатом является кривая нагрузка-внедрение, при обсчете которой получают значение твердости [4]. Индентирование для более точного позиционирования индентов проводили с помощью модуля оптического микроскопа. Нанотвердость для каждого образца определяли по 12 индентированиям при нагрузке 4,5; 5,5; 6,5; 7,5 и 8,5 мН.

Обсуждение результатов

В таблице 1 представлены показатели коррозии, рассчитанные по результатам гравиметрии при испытании алюминиевых образцов погружением в соответствующий раствор на 4 суток, в сопоставлении с данными, полученными с помощью коррозиметра «Эксперт-004».

Таблица 1

Результаты коррозионных испытаний методом погружения (4 суток)

Состав коррозионной среды	Глубинный показатель коррозии, определённый методами коррозионного мониторинга, мм/год		pH	
	Гравиметрия	Эксперт 004	До	После
NaCl	0,031 ±0,004	0,045 ±0,004	5,02	6,01
Na ₂ SO ₄	0,024 ±0,004	0,030 ±0,003	5,80	6,62
NaCl+Na ₂ SO ₄	0,043 ±0,004	0,052 ±0,002	5,17	5,88
NaCl+NaHCO ₃	0,020 ±0,0002	0,023±0,0003/0,002±0,001*	7,58	7,60
Na ₂ SO ₄ +NaHCO ₃	0,001 ±0,0002	0,004 ±0,0002	7,42	7,53
NaCl+Na ₂ SO ₄ +NaHCO ₃	0,027 ±0,003	0,032 ±0,002	7,51	7,49

Примечание: * питтинговая коррозия.

Водородный показатель в ходе коррозионных испытаний в растворах без добавления NaHCO₃ в течение 4 суток увеличивается примерно на единицу. Значения глубинного показателя коррозии в этих растворах, определенные с помощью прибора, выше, чем по данным гравиметрии, примерно на 0,01. Добавление гидрокарбонатного буфера позволяет достичь значений pH, приближенных к водородному показателю морской воды, и

стабилизировать их. При этом значения скорости коррозии, полученные двумя методами, совпадают в пределах ошибки измерения. Следует отметить, что согласно 10 бальной шкале коррозионной стойкости, исследуемый сплав относится к группе стойких металлов, имеющих балл 4-5.

Сравнение скорости коррозии в разных по составу коррозионных средах показывает, что наименьшая скорость коррозии наблюдается в растворе сульфата натрия, а максимальная в смеси двух солей. Повышение рН приводит к снижению скорости коррозии, что может быть связано с сохранностью оксидной пленки.

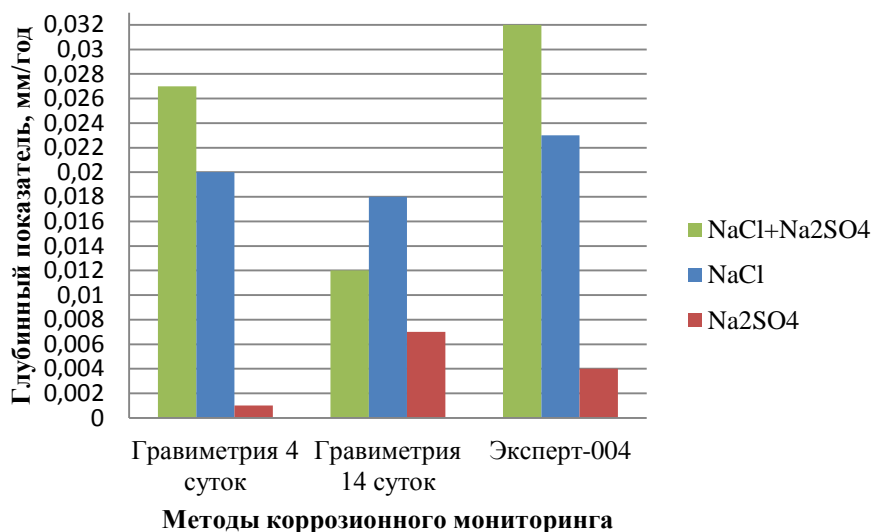


Рис. 1 – Результаты коррозионного мониторинга в растворах, имитирующих морскую воду

По результатам коррозионных испытаний в течение 14 суток в растворах тех же солей с рН 7,5 (рисунок 1) можно сделать вывод, о том что, средняя скорость коррозии уменьшается. Причем в наибольшей степени в растворе, содержащем хлорид и сульфат. Отсюда заметен недостаток датчика коррозии, он измеряет скорость в данный момент времени и нельзя спрогнозировать дальнейшее поведение материала.

В таблице 2 представлены результаты коррозионных испытаний алюминиевых образцов во влажной атмосфере, имитирующей приморскую, с аналитическим контролем содержания агрессивных ионов.

Первые 6,5 ч диспергатор работал непрерывно, поэтому в газовой фазе наблюдается высокая концентрация хлорид ионов, и, как следствие, максимальная скорость коррозии. В дальнейшем через каждый час работы диспергатора он отключался на 1 час. Наблюдаемый глубинный показатель коррозии остается постоянным в течение 104 часов испытаний и совпадает с показателем, полученным при полном погружении образцов в раствор с той же концентрацией солей.

Таблица 2

Результаты коррозионного мониторинга в газовой среде, имитирующей приморскую атмосферу

Продолжительность испытаний, ч	$K_{\text{вес.(-)}} \text{, г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$	$\Pi \text{, мм} \cdot \text{год}^{-1}$	Концентрация ионов, $\text{г} \cdot \text{м}^{-3}$	
			Cl ⁻	SO ₄ ²⁻
6,5	0,016	0,051	0,140	0,0025
56	0,010	0,032	0,035	0,0054
80	0,010	0,033	0,015	0,0044
104	0,008	0,025	0,023	0,0077

До и после коррозионных испытаний погружением в соответствующий раствор измеряли электродный потенциал и визуально фиксировали состояние поверхности. Величина электродного потенциала характеризует способность металла к окислению. Данное свойство можно рассматривать как косвенный признак коррозионной устойчивости материала. Электродный потенциал исходных образцов в растворе двух солей наиболее отрицательный (-0,461 В), что согласуется с измеренной скоростью коррозии.

После проведения коррозионных испытаний в течение 14 суток потенциал в растворах, содержащих сульфат ион, увеличился. Вероятнее всего, это связано с ростом оксидной пленки в этих растворах. В растворе, содержащем только хлорид ионы, электродный потенциал стал более

отрицательным, так как хлорид является агрессивным ионом и разрушает оксидную пленку.

Визуальное наблюдение за состоянием поверхности образцов после выдержки в растворах в течение 14 суток показало, что для алюминиевого сплава характерна питтинговая коррозия, наиболее заметная в растворе, содержащем только анионы Cl^- .

Используя программное обеспечение к цифровому микроскопу, определили площадь коррозионного поражения образца после выдержки в растворе хлорида натрия. Отношение площади коррозионного поражения к общей поверхности составило приблизительно 4,5%.

Измерение нанотвёрдости позволяет охарактеризовать различия фазовых состояний поверхностных слоев исследуемых образцов, поэтому представляет интерес сопоставить показатели нанотвёрдости с показателями скорости коррозии.

Были измерены нанотвёрдости исследуемых образцов до и после коррозионных испытаний в различных растворах и снятия продуктов коррозии механическим и химическим способом. Следует заметить, что без снятия продуктов коррозии измерить нанотвёрдость не удалось.

По результатам измерений построены графические зависимости нанотвёрдости от приложенной нагрузки (рисунок 2). Наблюдается увеличение твёрдости с уменьшением прилагаемой нагрузки. Нанотвёрдость образцов, выдержанных в растворах, отличающихся солевым составом, после механического удаления продуктов коррозии различна при одинаковой нагрузке. Наблюдается корреляция между скоростью коррозии и значениями нанотвёрдости, чем ниже скорость коррозии, тем меньше значение нанотвёрдости по сравнению с исходным образцом.

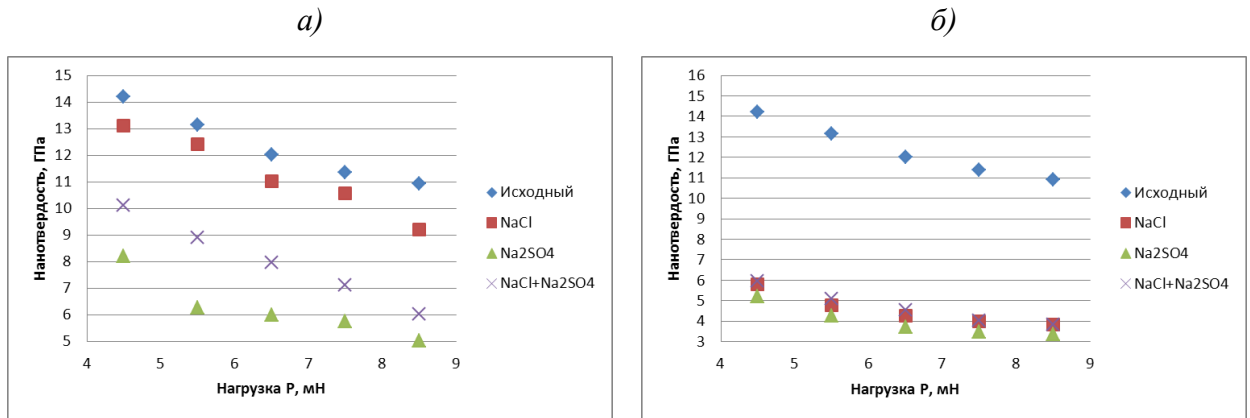


Рис. 2 – Зависимость нанотвёрдости поверхностных слоев образцов от приложенной нагрузки после коррозионных испытаний и снятия продуктов коррозии механического (а) и химического (б)

После химического удаления продуктов коррозии нанотвёрдость образцов, выдержанных в различных растворах, становится одинаковой при одной и той же нагрузке и заметно уменьшается по сравнению с исходным образцом. Данный факт можно объяснить тем, что в процессе химического удаления продуктов коррозии увеличивается шероховатость поверхности.

Заключение

1. Значения скорости коррозии сплава Д16 в растворах имитирующих морскую воду зависят от рН, солевого состава, длительности испытаний и метода коррозионного мониторинга;
2. Данные, получаемые с использованием коррозиметра Эксперт-004, оказываются наиболее близкими к результатам гравиметрии при уменьшении скорости коррозии вследствие повышения рН и длительности испытания до 4 суток;
3. Увеличение продолжительности испытания до 14 суток показывает снижение средней скорости коррозии, изменение характера зависимости от солевого состава и значительные расхождения с данными, получаемыми с помощью коррозиметра;

4. Скорость коррозии при проведении испытаний во влажной атмосфере, имитирующей приморскую, совпадает со значениями, полученными при испытаниях погружением в растворы того же состава, и пропорциональна концентрации агрессивных ионов в газовой фазе, определенной методом капиллярного электрофореза;

5. С наблюдаемыми значениями скорости коррозии коррелируют такие показатели как величина электродного потенциала, визуально наблюдаемая площадь коррозионного поражения и значения нанотвердости.

Литература

1. Платонов И.А., Новикова Е.А., Тупикова Е.Н. Экспресс-оценка коррозионной агрессивности воздушных сред/ 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. – С. 216–226.

2. Kelly R.G., Yuan J., Weyant C.M., Lewis K.S. Applications of capillary electrophoresis in corrosion science and engineering// J. Chromatography A. V. 834, P. 433–444.

3. ГОСТ Р 9.907-2007. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Металлы, сплавы, покрытия металлические. Методы удаления продуктов коррозии после коррозионных испытаний [Текст] – Введ. 2007-09-19. – М.: Стандартинформ, 2009. – 15 с.

4. Сканирующий зондовый микроскоп-нанотвердомер «НаноСкан-4D». Руководство по эксплуатации [Текст]. – М.:ФГБНУ ТИСЧУМ, 2014. – 70 с.

УДК 66.018.8

К вопросу о натуральных морских испытаниях материалов в прибрежных зонах Баренцева и Балтийского морей

Майорова М.А.¹; Царовцева И.М.¹, к.б.н.;

Нурмагомедов М.М.²; Бухарев Г.М.³;

Шипилов А.В.¹, к.т.н.

MayorovaMA@vniig.ru, TsarovtsevaIM@vniig.ru, MNurmagomedov@rushydro.ru,
george@bukharev.ru

¹ОАО «ВНИИГ им. Б.Е. Веденеева»

²АО «Ленинградская ГАЭС»

³Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский институт авиационных материалов», Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

Аннотация:

Степень влияния биологических факторов на материалы и конструкционные элементы ГТС зависит от условий возведения и эксплуатации объектов. Чем более агрессивная окружающая среда, тем скорее происходит изменение физико-механических свойств материалов, что приводит к быстрому износу конструкций. Морские ГТС в отличие от объектов, эксплуатируемых в пресных водах, значительно в большей степени подвержены разрушению конструкционные элементы, особенно в зоне переменного уровня воды.

Ключевые слова:

биокоррозия, биоповреждения, биологический фактор, микроорганизмы, гидротехнические сооружения, железобетонные конструкции.

Микробиологическая деятельность бактерий, влияющих на структурные изменения строительных материалов, стала активно изучаться во второй половине прошлого столетия.

По данным современных научных исследований, в 70% случаев на развитие коррозионного разрушения материалов влияет деятельность микроорганизмов. В настоящее время уже доказана актуальность влияния биофактора и необходимость его учета при проектировании, строительстве и эксплуатации сооружений [1].

В АО «ВНИИГ им. Б.Е. Веденеева», начиная с 90-х годов, проводятся исследования влияния биологического фактора на конструкции гидротехнических сооружений, таких как Братская, Усть-Илимская, Шульбинская, Бухтарминская, Чебоксарская, Усть-Каменогорская, Саяно-Шушенская, Чиркейская, Миатлинская, Бурейская плотины и атомная станция Бушер [2, 3, 5].

В последние годы круг задач, связанных с биокоррозионными процессами бетонных и железобетонных сооружений, в значительной мере расширился, что связано с двумя факторами:

- а) длительный срок эксплуатации (более 50 лет) требует повышенного внимания к долговечности конструктивных элементов ГТС;
- б) расширение областей строительства ГТС (морское побережье, зоны арктического и субарктического климата).

Длительное время уделялось значительное внимание лабораторным исследованиям, где делались попытки моделировать различные условия внешней среды.

Сложность моделирования в лабораторном эксперименте внешних условий биоповреждений заставила нас обратиться к натурным испытаниям материалов.

Одной из основных целей наших исследований является разработка методики натуральных испытаний материалов в морской воде для оценки скорости их биоповреждения и биообрастания.

Задачи работы:

- постановка натуральных экспериментов, для определения скорости обрастания и биокоррозии испытуемых материалов в агрессивных условиях прибрежных зон Баренцева и Балтийского морей;
- выбор наиболее подходящих режимов экспонирования материалов;
- предварительная оценка скорости биоповреждения и биообрастания экспонируемых материалов.

В рамках совместной работы с ФГУП «ВИАМ» 30 мая 2017 года в условиях умеренно континентального-субарктического климата на территории Кислогубской ПЭС филиала АО «Ленинградская ГАЭС» в Мурманской области, расположенной по адресу: Мурманская область, Кольский район, с. Ура-Губа, Кислогубская ПЭС были установлены следующие стенды:

- литоральный морской стенд;
- стенд в зоне морского аэрозоля.

Было выставлено 2217 штук образцов различных материалов.

На рисунке 1 представлены стенды с образцами, установленные на Баренцевом море в районе Кислогубской ПЭС.

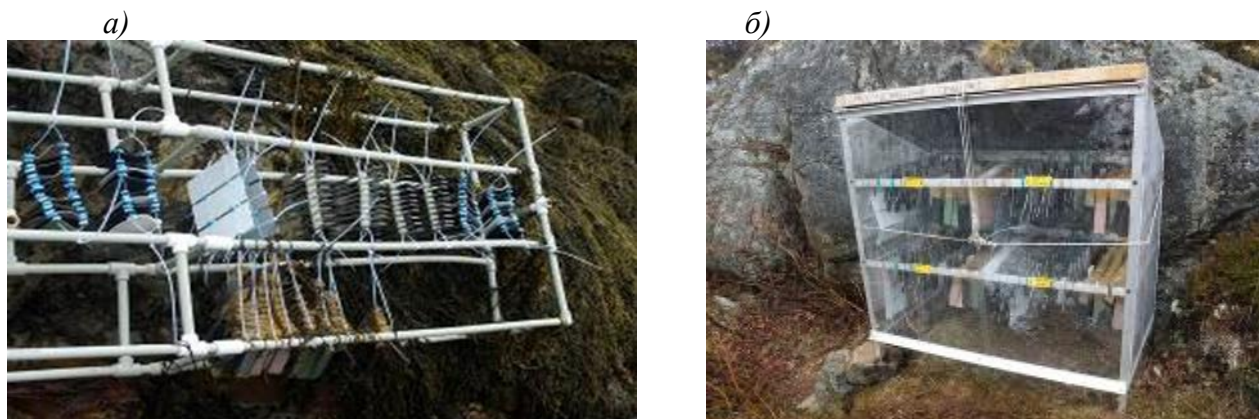


Рис. 1 – Стенды с образцами, установленные на Баренцевом море в районе Кислогубской ПЭС: а) литоральный стенд в приливной зоне; б) литоральный стенд в зоне аэрозоля

Натурные испытания для определения стойкости материалов на суше, в области литорали и в условиях морской воды, проводились с учетом рекомендаций ГОСТ 9.053.

Съем образцов и фиксацию биоповреждений и биообрастаний проводили каждые три месяца. Натурная работа проводилась с 30 мая 2017 года по 30 мая 2018 года. За все это время было проведено четыре съема образцов.

В рамках сотрудничества была отработана визуальная оценка биоповреждений и биообрастаний образцов методом прямого микрокопирования поверхности материала (рис. 2).

На слайде представлены снимки образцов снятых с литорального стенда, установленного в морской воде. Время экспонирования данных образцов составило 3 месяца.

Для изучения состояния поверхности и характера обрастаний нами был применен цифровой микроскоп МИКМЕД 5.0 USB с камерой разрешением 5.0 Мп, увеличением до 300 крат (рис. 2а), который использовался в полевых условиях подсоединяется к компьютеру.

Образцы исследовались сразу после съема со стендов, поэтому полученные данные по изменению поверхности материала являются точными.

Полученные изображения дают представления о степени обрастания материалов.

Так на титоколовом герметике, вулканизированном солями марганца (ГТМ), наблюдается развитие биопленок. Видны нитчатые водоросли и слизистые скопления зеленого цвета (рис. 2б).

На образце из резиновой смеси на основе силоксанового каучука (РСК) отчетливо видны характерные биологические наслоения на поверхности материала (рис. 2в).

На сплаве стали СТ-20 зафиксировано начало коррозии по границе образца (рис. 2г).

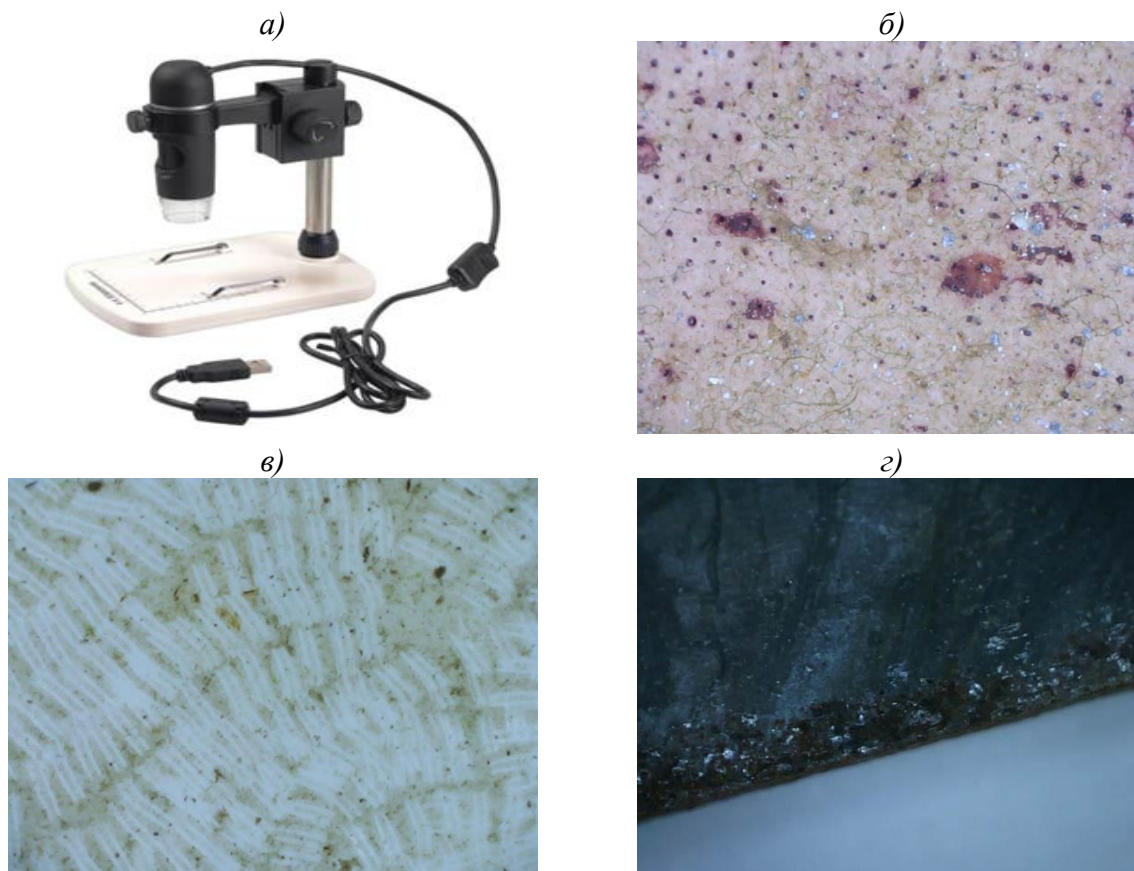


Рис. 2 – Визуальная оценка биоповреждений: а) цифровой микроскоп МИКМЕД 5.0; б) тиоколовый герметик, вулканизированный солями марганца (ГТМ); в) резиновая смесь на основе силиконового каучука (РСК); г) сплав стали СТ-20

По результатам проведенной работы нами были даны предложения в проект новой редакции ГОСТ 9.053 «Материалы неметаллические и изделия с их применением. Метод испытаний на микробиологическую стойкость в природных условиях в атмосфере» о внесении использования цифрового микроскоп МИКМЕД 5.0. USB с камерой разрешением 5.0 Мп, увеличением до 300 крат в натурных исследованиях.

Одной из целей наших исследований являлась также отработка методов отбора проб микроорганизмов с поверхности экспонируемых образцов материалов для дальнейшего исследования в лаборатории.

Отбор образцов для микробиологических исследований в лабораторных условиях проводился следующими методами:

- прямой отпечаток на бакпечатку со средой Чапека или ГМФ-агаром;
- отбор мазка на транспортную среду Стюарта;
- сухой мазок ватной палочкой с последующим помещением в пробирку эппендорфа;
- соскоб фрагментов, отслаивающихся от материала, в чашки Петри на среду Чапека;
- соскоб фрагментов, отслаивающихся от материала, в стерильные емкости для последующего анализа его состояния в лабораторных условиях.

Рисунки 3 и 4 иллюстрируют процесс отбора проб.

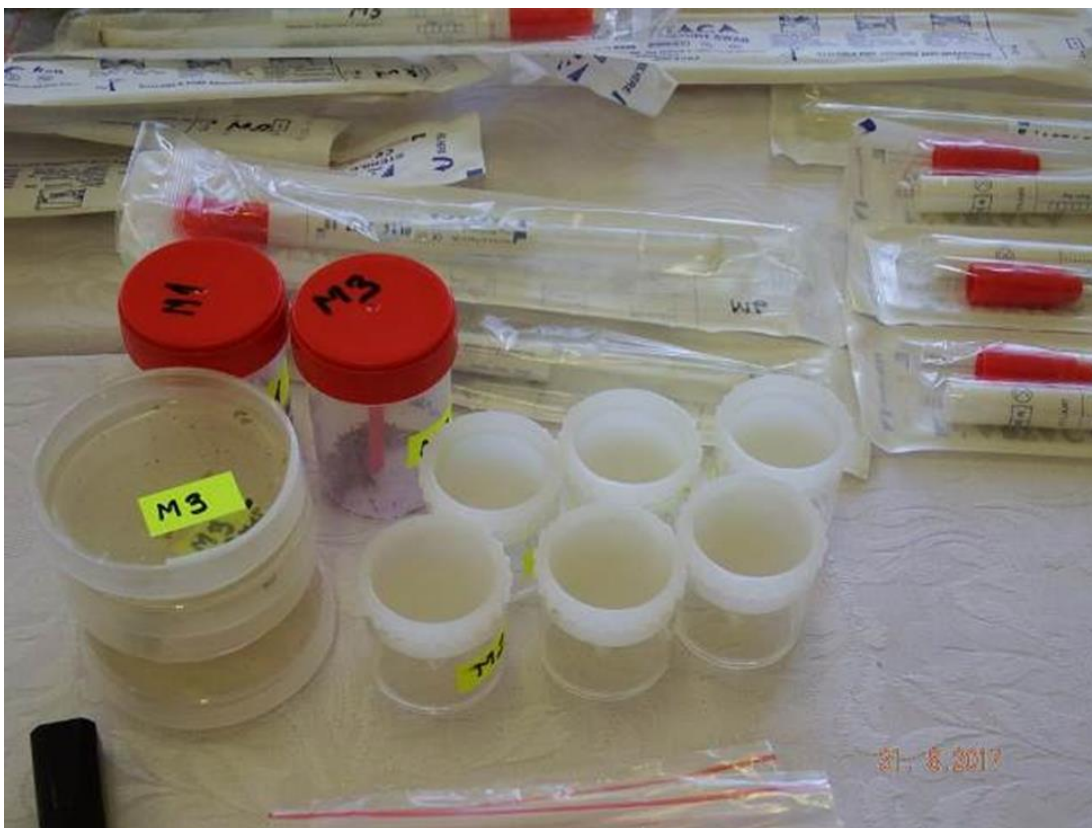


Рис. 3 – Микробиологические пробы с типовых материалов,
отобранные различными методами



Рис. 4 – Отбор проб микроорганизмов для лабораторных исследований

Наиболее отвечающий поставленным задачам оказался отбор проб микроорганизмов путем прямого отпечатка на бакпечатку со средами Чапека и ГМФ, и отбор мазка с использованием зонд-тампона на транспортную среду Стюарта.

Так метод отбора проб с использованием зонд-тампона на транспортную среду Стюарта дает возможность максимально сохранить жизнеспособные клетки, которые в дальнейшем рассеиваются в лабораторных условиях. Пробирки можно транспортировать и хранить в течение двух недель при температуре +40°C.

Прямой отпечаток на бакпечатку дает возможность сразу выращивать микроорганизмы и производить первичную оценку их активности.

Для определения интенсивности процессов колонизации поверхности экспонируемых материалов микроорганизмами нами проводились определение общего микробного числа органотрофов на среде ГМФ, а также определялось присутствие актиномицетов (на среде Чапека в модификации для актиномицетов), что приведено в таблице № 1.

Анализ отобранных проб микроорганизмов с поверхности образцов материалов, проходящих экспозицию на суше, показал, что численность органотрофных бактерий была относительно низкой и колебалась от нескольких десятков до 1500 КОЕ (колонне образующая единица одна живая бактерия) на 1 см² поверхности материала.

Таблица 1

Плотность выделенных микроорганизмов с поверхности образцов материалов

№ п/п	№ образца	Материал	Метод разведений, КОЕ/см ²	
			Среда Чапека	ГМФ
<i>Образцы, экспонировавшиеся на литорали зона аэрозоли</i>				
4	C4	Тиоколовый герметик, вулканизированный солями марганца (ГТМ)	-	50
5	C5	Резиновая смесь на основе силоксанового каучука (РСК)	-	500
6	C13	Сплав стали Ст-20	150	700
<i>Образцы, экспонировавшиеся в морской воде</i>				
7	M3	Тиоколовый герметик, вулканизированный солями марганца (ГТМ)	-	10 ⁵
8	M4	Резиновая смесь на основе силоксанового каучука (РСК)	-	3500
9	M12	Сплав стали Ст-20	500	10 ⁴

Примечание: Среда Чапека – определение микромицетов; ГМФ – определение органотрофных бактерий. КОЕ – колонне образующая единица на 1 см² поверхности материала.

Для определения интенсивности процессов колонизации поверхности экспонируемых материалов микроорганизмами нами проводились определение общего микробного числа органотрофов на среде ГМФ, а также определялось присутствие актиномицетов (на среде Чапека в модификации для актиномицетов).

В зоне аэрозоли данные сопоставимы полученные со стенда на суше, но заселение поверхности микроорганизмами более равномерное от 50 до 700 КОЕ на 1 см² поверхности материала.

В то же время этот показатель резко возрастал в пробах с материалов, экспонирующихся на литорали в морской зоне, где численность бактерий колебалась от 10⁴ до 10⁶ КОЕ на 1 см² поверхности материала.

Полученные данные по визуальному осмотру поверхности экспонируемых образцов и определению плотности колонизации

поверхности микроорганизмами позволило определиться с наиболее предпочтительными местами проведения натуральных испытаний образцов материалов применительно к гидротехнической отрасли в морских условиях. Было принято решение, что дальнейшие испытания будут проводиться в приливно-отливной литоральной зоне и аэрозольной зоне литорали.

Анализ результатов представленной работы позволил определиться с наиболее предпочтительными местами проведения натуральных испытаний образцов материалов применительно к гидротехнической отрасли в морских условиях. В настоящее время это используется в исследованиях по **гранту РФФИ № 18-29-05031/18** **мк:** «Изучение воздействия гетеротрофных/автотрофных микроорганизмов и смешанных микробных ассоциаций на материалы гидротехнических сооружений (металлы, бетоны и полимерно-композитные материалы), а также процессов биологической коррозии в прибрежных зонах Баренцева и Балтийского морей».

Анализ современного состояния исследований в области биоповреждений материалов, используемых в гидротехническом строительстве, показал, что, несмотря на значительное количество работ, посвященных биодеградации материалов, представления о роли отдельных групп микроорганизмов в биодеструкции строительных материалов только складываются и к настоящему времени окончательно не сформированы. Особенно это касается гидросооружений, где бетон и другие материалы длительное время подвергается воздействию агрессивной среды и претерпевает заметные изменения в процессе эксплуатации ГЭС.

Деструкция материалов представляет собой комплексный физико-химический процесс. Он является следствием взаимосвязанного воздействия на материал внешних факторов: биологических, физических и химических.

Цель проекта является изучение процессов воздействия отдельных видов микроорганизмов и микробных ассоциаций на структурные и физико-механические свойства материалов, используемых в гидротехническом

строительстве в системе биодеструктор/субстрат и изучение процесса биокоррозии материалов в натуральных условиях прибрежных зон Баренцева и Балтийского морей.

Задачи проекта:

1. Изучение механизмов воздействия отдельных коррозионно активных штаммов микроорганизмов и природных микробных ассоциаций на структурные и физико-механические свойства материалов (бетон, железобетон, сталь, герметики, полимерно-композиционные материалы), которые используются в гидротехническом строительстве в системе биодеструктор/субстрат.

2. Постановка натуральных экспериментов, для определения скорости обрастания и биокоррозии испытуемых материалов в агрессивных условиях прибрежных зон Баренцева и Балтийского морей.

В рамках работы по гранту РФФИ № 18-29-05031/18 мк были изготовлены следующие образцы:

- бетонные кубики с гранью 10 см;
- деревянные кубики из сосны с гранью 10 см;
- арматура диаметром 16 мм;
- арматура диаметром 10 мм.

Используя данные предыдущих исследований, для размещения образцов были выбраны места наиболее агрессивные по отношению к материалам. Образцы разместили в специальном коробе в зоне аэрозоли и на стендах в приливно-отливной зоне на берегу Баренцева моря на Кислогубской ПЭС (рисунок 5).



Рис. 5 – Изготовление и размещение образцов материалов, используемых в гидротехническом строительстве, на берегу Баренцева моря

На рисунке 6 приведены места отбора проб воды и грунта на Комплексе Защитных Сооружений Санкт-Петербурга (Балтийское море).

Вода отбиралась на судопропускном сооружении С-1, отбор грунта производился вблизи С-1.

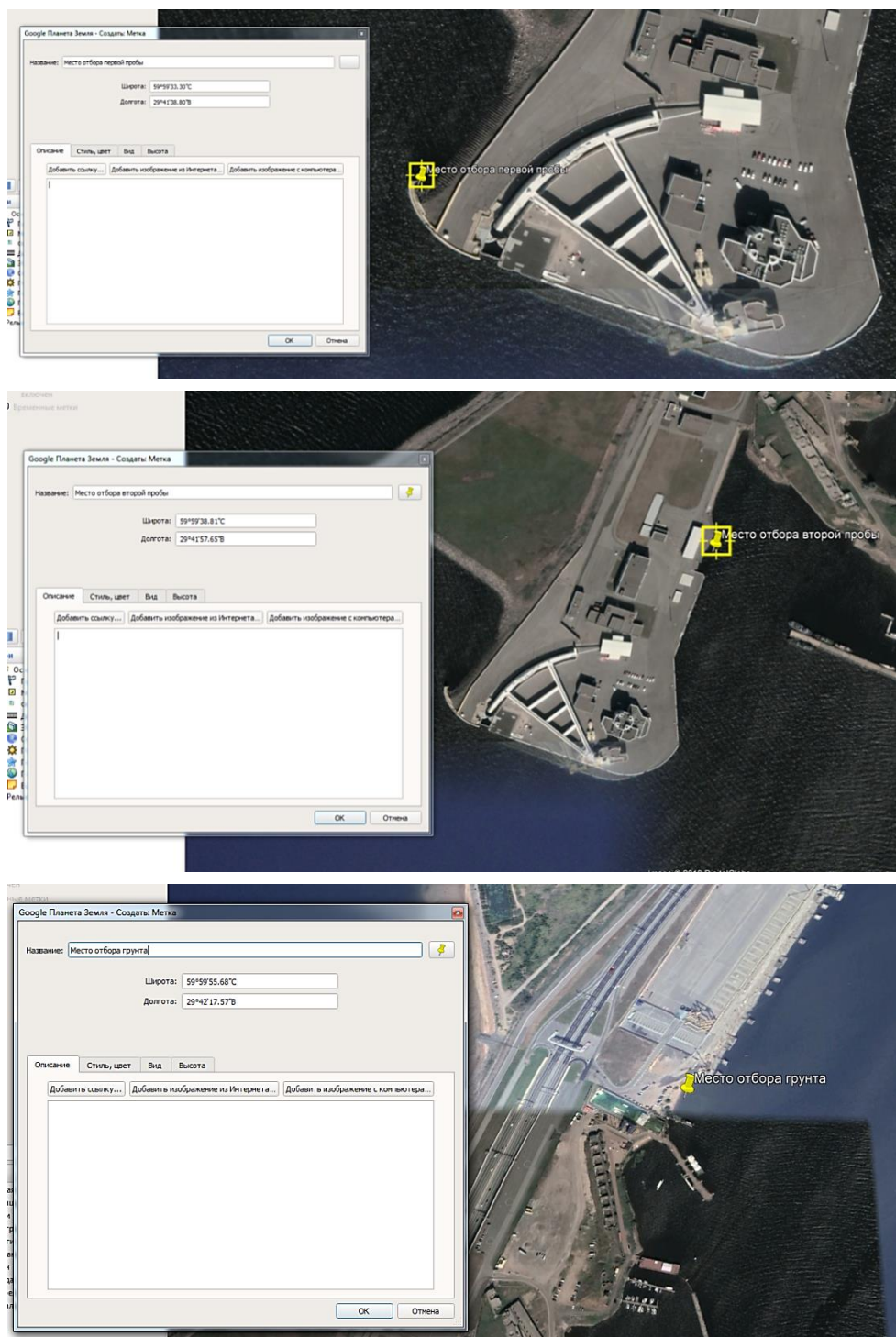


Рис. 6 – Места отбора проб воды и грунта на Комплексе Защитных Сооружений Санкт-Петербурга (Балтийское море)

Образцы выставлены только в зоне аэрозоли, так как в приливно-отливной зоне установить стенд не представляется возможным. Конструкция сооружения такова, что крепление дополнительных элементов крайне затруднительно, а наводнения еще больше осложняют задачу.

Выводы

В рамках представленных исследований были отработаны методики:

- визуальной оценки биодеградации и биообрастания образцов методом прямого микрокопирования поверхности материала;
- отбора образцов с поверхности материалов для микробиологических исследований в лабораторных условиях.

Наиболее отвечающее поставленным задачам оказался отбор проб микроорганизмов путем прямого отпечатка на бакпечатку со средами Чапека и ГМФ и отбор мазка с использованием зонд-тампона на транспортную среду Стюарта.

Проведенная работа позволила определиться с наиболее предпочтительными местами проведения натурных испытаний образцов материалов применительно к гидротехнической отрасли в морских условиях, что в настоящее время используется в исследованиях по гранту РФФИ № 18-29-05031/18 мк.

Литература

1. Иванов Ф.М., Горошин С.Н., Уэйт Дж. Биоповреждения в строительстве / Под ред. Ф.М. Иванова, С.Н. Горошина. – М: Стройиздат, 1984.
2. Дурчева В.Н., Рожанская А.М. Роль микробных сообществ в структурных изменениях бетона плотин. // Гидротехническое строительство, №7, 1994, С. 11–14.
3. Дурчева В.Н., Измайлова Р.А., Легина Е.Е. Биокоррозия бетона и железобетонных конструкций гидротехнических сооружений // Гидротехника XXI век, №2 (5), 2011, С. 62–65.
4. Дурчева В.Н., Измайлова Р.А., Легина Е.Е. Результаты микробиологических исследований гидротехнических сооружений. // Гидротехническое строительство, №9, 2014, С. 27–31.

5. Царовцева И.М. Микробная коррозия минеральных строительных материалов. Диссертация кандидата биологических наук. Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, 1997.

УДК 66.018.8

**Плазменное электролитическое оксидирование,
как метод защиты металлических материалов от коррозии**

Марков М.А.¹, к.т.н.; Красиков А.В.¹, к.х.н.;

Герашенков Д.А.¹, к.т.н.; Быкова А.Д.¹

¹НИЦ «Курчатовский институт – ЦНИИ КМ «Прометей»

Аннотация:

Комплексом методов микродугового оксидирования и сверхзвукового гетерофазного переноса синтезированы керамические композиционные покрытия на металлической подложке. Данные покрытия являются выгодной экономической и технологической альтернативой функциональным алюмооксидным керамическим материалам для изделий машиностроения.

Ключевые слова:

Плазменное электролитическое оксидирование.

Введение

Сущность МДО заключается в том, что на деталь из вентильного металла (алюминий, титан, цирконий, гафний) или его сплава, расположенную в электролитической ванне, подается анодный ток, приводящий к росту толщины имеющейся на ней природной оксидной пленки. При этом существенно повышается напряжение в ванне, основной составляющей которого является падение напряжения в формирующемся оксидном слое. По достижении некоторой толщины оксида происходит электрический пробой оксидной пленки, сопровождающийся микродуговыми разрядами, которые способствуют формированию высокотемпературных модификаций оксидов.

Алюмооксидные керамические покрытия, формируемые на поверхности материалов из алюминия и его сплавов методом микродугового оксидирования, обладают широким спектром функциональных свойств, таких как коррозионная и износостойкость, низкая диэлектрическая проницаемость, теплостойкость, высокая твердость. Одним из главных преимуществ МДО, как электрохимического процесса, является возможность получения покрытий на сложнопрофильных изделиях [1, 2].

Целью работы являлось изучение новых способов модифицирования оксидных покрытий.

1. Объект и методика исследований

Для исследования синтеза функциональных МДО-покрытий использовали металлические подложки, изготовленные из стали X15Ю5, размером 50×20×0,4 мм.

Для формирования покрытий использован метод холодного газодинамического напыления на установке «Димет-403». Суть процесса состоит в том, что благодаря сверхзвуковому воздушному потоку, частицы разгоняются до высокой скорости с последующим осаждением на поверхность подложки, испытывая интенсивную пластическую деформацию

при температуре $\leq 60^{\circ}\text{C}$ [3–6].

Для проведения ХГДН при создании функциональных покрытий были выбраны следующие порошковые материалы, представленные в таблице 1.

Таблица 1

Порошковые материалы для ХГДН пористых функциональных покрытий

Материал	Размер фракции для ХГДН, мкм	Марка порошка
Al	10-60	ПАВЧ
Ni	10-60	ПНК-УТ1
Al ₂ O ₃	40-120	25A F360

Порошки сушили, и просеивали с целью выделения необходимой для напыления фракции, установленной ранее экспериментально [7]. Для получения механических смесей порошки подвергались гомогенизации в смесителе типа «пьяная бочка» в течение 30 минут.

Процесс МДО осуществляли на установке ИПТ–1000. Установка МДО состоит из источника питания и блока управления, ванны с системой крепления деталей и защитного ограждения. Электрическая часть установки состоит из силового блока, блока управления и измерения параметров процесса. Источник питания позволяет подавать на ванну ток силой до 20 А при напряжении до 1000 В и изменять ток в ванне посредством включения дополнительных емкостей, что в каждом конкретном случае обеспечивает стабильное протекание МДО и создание на поверхности металлического образца керамического слоя.

МДО проводили в силикатно-щелочном электролите следующего состава: силикат натрия 7–12 г/л, гидроксид калия 1–3 г/л.

Измерения микротвердости проводили по методу Виккерса на микротвердомере ПМТ-3.

Дисперсность исходных порошков определяли методом лазерного дифракционного анализа на приборе Malvern Mastersizer 2000.

Морфологию и элементный состав частиц порошков и материалов

исследовали методами сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа на электронном микроскопе TESCAN Vega.

Фазовый состав поверхности материалов изучали с помощью рентгеновской дифрактометрии на приборе D8 Advance фирмы «Bruker» с использованием Cu–K α излучения.

Адгезионную прочность покрытий определяли методом штифтового отрыва на разрывной машине Instron 1000

2. Результаты исследований

2.1. Формирование функционально-градиентного покрытия

В настоящее время существуют различные способы алюминирования металлов, применяемые в промышленности, такие как диффузионное насыщение поверхности изделий алюминием, газопламенное и плазменное напыление металла, плакирование, испарение алюминия в вакууме [8]. Авторами ранее проведена работа в области алюминирования стальной подложки методом ХГДН с последующим МДО [7]. В свою очередь, формирование оксидов при МДО происходит от поверхности глубь алюминия, однако при оксидировании алюминиевого слоя на поверхности неVENTИЛЬНЫХ металлов целесообразно сохранить остаточный алюминиевый слой. Для создания функциональных покрытий, работающих при температуре, значительно выше температуры плавления алюминия, данный подход не может быть применим.

Практическое решение проблемы авторы нашли в формировании трехслойного функционально-градиентного покрытия с пористой поверхностью, в котором происходит химическое связывание остаточного алюминия после МДО с предыдущим подслоем в условиях термообработки.

На рисунке 1 представлена схема нанесения функционально-градиентного покрытия методом ХГДН. При напылении были использованы

несколько дозаторов с металлическими порошками, которые работали последовательно по отработанным режимам [9].



Рис. 1 – Схема напыления функционально-градиентного покрытия методом ХГДНН

Напыление никелевого слоя №1 на поверхность металла осуществлялось на толщину порядка 30 мкм.

Для формирования слоя № 2 была подготовлена порошковая механическая смесь алюминия и никеля в соотношении 1:1, содержащая 10 % по масс. крупнозернистого корунда, который выполнял технологические функции:

- предотвращение засорения сопла установки;
- устранение оксидного слоя с алюминиевых частиц только что сформированного композиционного покрытия.

При напылении частицы корунда «отбивались» от поверхности, однако их незначительное количество закрепилось в покрытии. Никелево-алюминиевый слой составил толщину порядка 80 мкм. Количественный химический анализ показал, что в нем присутствует 60 %масс. Ni и 40 %масс. Al, что можно объяснить некоторым уносом менее плотных алюминиевых частиц в воздушном потоке при ХГДН.

Напыление алюминия (слой №3) на поверхность сформированного твердого сплава Al-Ni осуществлялось на толщину порядка 100 мкм. Алюминиевый слой подвергался МДО. После МДО на границе со слоем № 2 обнаружены некоторые количества остаточного алюминия, который не перешел в оксидную форму.

Металлические образцы с функционально-градиентным покрытием термообрабатывались при температуре 700°C на воздухе в течение одного часа.

Равномерное распределение никеля и алюминия, вызванное особенностями ХГДН композиционного порошка, позволило при термической обработке получить интерметаллидные структуры по всему объему слоя № 2, включая зоны с остаточным алюминием на границе с керамическим слоем. Рентгенофазовый анализ показал, что в покрытии присутствуют фазы Al_3Ni_2 и Al_3Ni с включениями крупнозернистого корунда, при этом остаточного алюминия не обнаруживается (рисунок 2, таблица 2). Известно, что интерметаллиды Al-Ni обладают повышенной прочностью в условиях высоких температур при работе в агрессивных средах.

На границе раздела «никель – подложка Х15Ю5» после термообработки не обнаружено формирования интерметаллидных соединений. Адгезия никелевого слоя № 1 к металлической подложке составляет не менее 60 МПа.

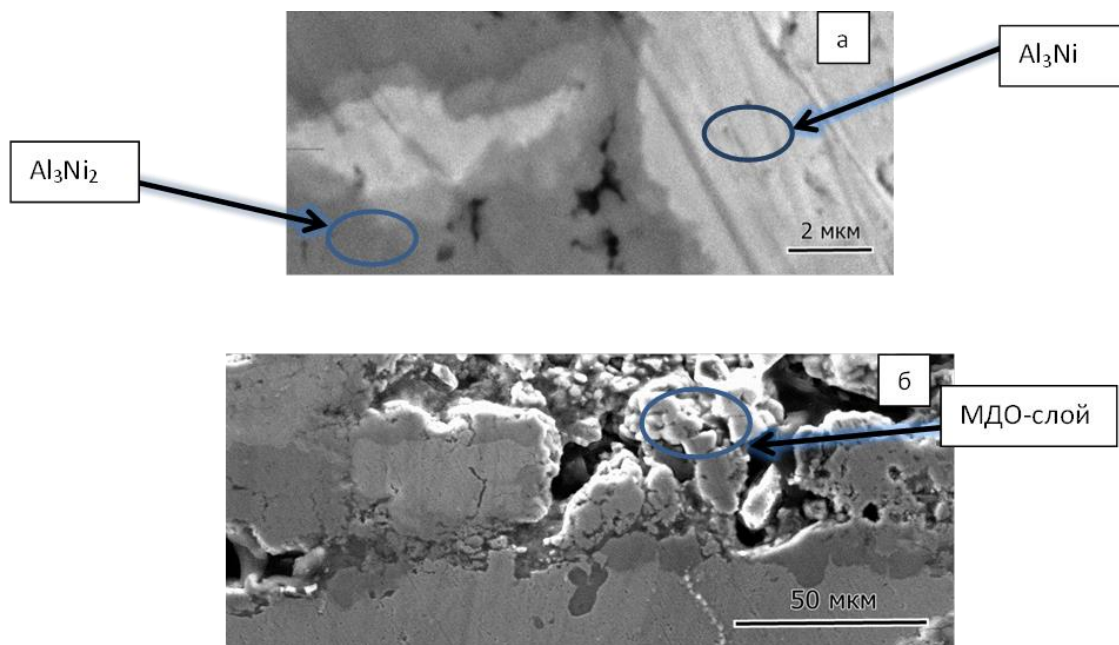


Рис. 2 – Исследование формирования интерметаллидного слоя:
а – характерная структура интерметаллидного слоя; б – граница «МДО-покрытие – интерметаллидный слой»

Количественный фазовый состав слоя Al-Ni

Режим	Al	Ni	Al ₃ Ni	Al ₃ Ni ₂	AlNi ₃	Al ₂ O ₃
После ХГДН	39	60	0	0	0	1
После термообработки 700°С	0	4	31	63	1	1

2.2. Апробация возможности осаждения никеля на пористую поверхность керамического покрытия

Заполнение объема сквозных пор МДО-покрытий осуществлялось с помощью электрохимического никелирования. Выбор данного металла обусловлен использованием разработанного в НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей» универсального электролита на водной основе, позволяющего производить никелирование стали, медных, алюминиевых и титановых сплавах без предварительной цинкатной или гидридной обработки [10].

В данной части работы МДО-покрытие формировали на алюминиевом подслое, полученном ХГДН чистого алюминиевого порошка, без синтеза интерметаллидной фазы.

Ацетат натрия и уксусная кислота в составе электролита создают ацетатный буфер, что позволяет эффективно поддерживать рН и предотвращать образование в процессе осаждения гидроксидов никеля. Металл осаждается непосредственно на ювенильную поверхность алюминия и стали, затем нарастает в сквозных порах МДО-покрытия, заполняя их объем. Электролит работает без диффузионных затруднений. Натрий лаурилсульфат служит для улучшения смачиваемости поверхности образца. На рисунке 3 показана характерная поверхность комбинированного покрытия с верхним МДО-слоем после никелирования, в таблице 3 приведены результаты энергодисперсионного анализа.

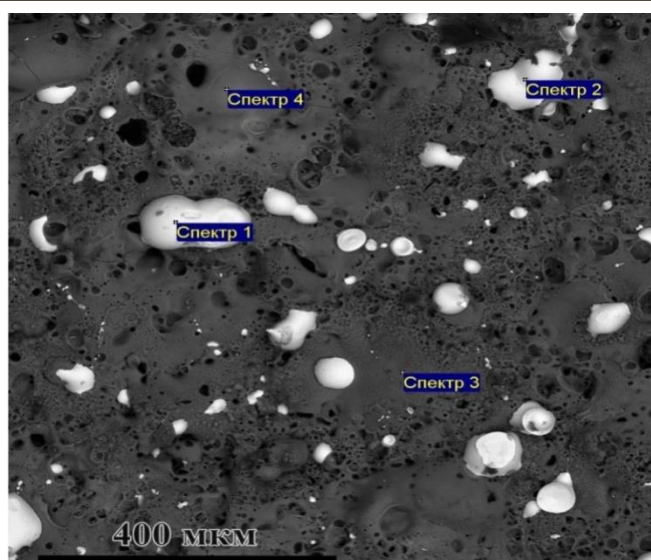


Рис. 3 – Характерная структура поверхности МДО-покрытия после никелирования

Таблица 3

Элементный состав поверхности МДО-покрытия по 4 спектрам

Спектр	O	Na	Al	Si	K	Ca	Ni
	Содержание, %						
Спектр 1				0,20		0,29	99,51
Спектр 2		0,70		2,05			97,24
Спектр 3	65,78	1,07	14,22	18,69	0,25		
Спектр 4	63,83	2,03	16,24	17,89			

В дальнейшем планируется заменить осаждаемый в порах МДО-покрытия никель на сплавы, обладающие более высокой твёрдостью и коррозионной стойкостью. Например, в работе [11] показано, что электрохимически осажденные сплавы Ni-W обладают более высоким комплексом свойств (микротвёрдость 6,4–7,0 ГПа, после термообработки до 12 ГПа, скорость коррозии в соляном тумане до 0,01 мм/год).

Если потребуется увеличение твердости функционального покрытия, то возможно дополнительное упрочнение нанесением поверхностного слоя TiN методом магнетронного «распыления». Такое покрытие является стойким в среде сероводорода, а значит, может быть востребованным для работы в нефтехимической промышленности.

3. Заключение

1. Экспериментально показана возможность заполнения металлом пористой структуры оксидных покрытий, формируемых микродуговым оксидированием алитированных стальных материалов. За счет использования преимуществ методов низкотемпературного гетерофазного переноса, микродугового оксидирования и электрохимического осаждения никеля получены функциональные металлокерамические покрытия на стальных материалах, перспективные для работы в контактных узлах трения машинных систем.

2. Методами «холодного» газодинамического напыления композиционных порошков, микродугового оксидирования и термической обработки получены градиентные покрытия на поверхности стали, обладающие высокой стойкостью к коррозионному разрушению в условиях повышенных температур.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда по направлению «Проведение инициативных исследований молодыми учеными Президентской программы исследовательских проектов, реализуемых ведущими учеными, в том числе молодыми учеными» (проект № 18-73-00025).

Литература

1. Солнцев Ю.П. Материаловедение / Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И., Войткун Ф. - М. Изд. МИСИС. 1999. 600 с.
2. Гаршин А.П. Керамика для машиностроения / Гаршин А.П., Гропянов В.М., Зайцев Г.П., Семенов С.С. - М.: Научтехлитиздат. 2003. 384 с.
3. Холодное газодинамическое напыление / Алхимов А. П. [и др.] // Новосибирск: Физ-матлит. 2010. 536 с.

4. Аввакумов М.Е. Надежность и качество покрытия при использовании метода «холодного» газодинамического напыления / Аввакумов М. Е., Руфицкий М. В. //Труды Междуна-родного симпозиума «Надежность и качество». 2013. Т. 2.

5. Алхимов А.П. Метод «холодного» газодинамического напыления. / Алхимов А.П., Косарев В.Ф., Папырин А.Н. // ДАН СССР, т.315. 1990. С. 1062–1065.

6. Исследование температуры потока в процессе холодного газодинамического напыления функциональных покрытий / Геращенко Д.А. [и др.] // Вопросы материаловедения. 2014. №1(77) . С. 87–97.

7. Марков М.А., Красиков А.В., Геращенко Д.А., Макаров А.М., Быкова А.Д., Орданьян С.С. Синтез износостойких керамических покрытий на стальных материалах с комплексным использованием методов сверхзвукового гетерофазного переноса и микродугового оксидирования // Огнеупоры и техническая керамика. 2016. № 10. С. 30–35.

8. Перминов В.П., Неронов В.А. Материаловедение и технология материалов : учеб. Пособие для вузов / – Новосибирск: СГГА. 2008. С. 91–92.

9. Атроценко Э.С. Область применения и свойства покрытий, получаемых микродуговым оксидированием / Э.С. Атроценко, И.А. Казанцев, А.Е. Розен, Н.В. Голованова // Физика и химия обработки материалов. 1996. №3. С. 8–11.

10 Пат. 2543584 Российская Федерация, МПК С25D 3/12. Электролит на водной основе для никелирования изделий из стали, алюминия, титана, меди и их сплавов/ А.В. Красиков, А.А. Ежов; заявитель и патентообладатель ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». - 2013134110/02; заявл. 19.07.2013; опубл. 10.03.2015.

11. Красиков А.В. Электроосаждение сплава никель-вольфрам из пирофосфатного электролита. Автореф. дис.... канд. хим. наук.: 05.17.03. Санкт-Петербург, 2012. 21 с.

УДК 629.7.017; 620.193; 620.194

**Моделирование воздействия коррозионно-активной среды
на сульфидно-оксидную коррозию жаропрочных
авиационных сплавов**

Черкашнева Н.Н.¹; Пузанов А.И.¹, к.т.н.; Мерзляков К.С.¹, к.т.н.

cherkashneva-nn@avid.ru; puzanov-ai@avid.ru; merzlyakov-ks@avid.ru.

¹АО «ОДК-Авиадвигатель», г. Пермь.

Аннотация:

В работе рассматриваются вопросы нанесения нормированных коррозионных повреждений на образцы сплавов для изучения ресурса деталей турбины при воздействии сульфидно-оксидной коррозии.

Ключевые слова:

высокотемпературная коррозия, сульфидно-оксидная коррозия, нормированные коррозионные повреждения, предсказание ресурса.

Авиационные двигатели и газотурбинные установки эксплуатируются в различных климатических зонах, в т. ч. в условиях воздействия морского и тропического климата. Одновременно, промышленные газотурбинные установки и электростанции эксплуатируются в индустриальных районах в условиях воздействия соответствующей атмосферы. В этой связи имеет место воздействие на детали двигателя различных повреждающих факторов, в т.ч. коррозионного характера. Предотвращение повреждения деталей в результате воздействия коррозии, безусловно, является одной из приоритетных задач, стоящей перед разработчиками газотурбинной техники [1].

Вместе с тем, необходимо правильно оценивать ресурс техники, в течение которого будет обеспечена безопасная эксплуатация, чтобы минимизировать затраты на ремонт и восстановление после нарушения целостности элементов турбины при воздействии различных климатических факторов [2, 3]. С этой целью необходимо разработать некий механизм оценки ресурса деталей турбины, подверженных коррозионному повреждению. Промежуточным этапом на пути к поставленной цели будет являться нанесение в лабораторных условиях нормированных коррозионных повреждений на образцы сплавов для имитации реальной эксплуатации.

Высокотемпературные коррозионные повреждения

Наименее изученными видами коррозионного воздействия является высокотемпературная сульфидно-оксидная коррозия. Повреждения от данного вида коррозии возникают в результате взаимодействия металла с компонентами газового потока или под действием отложений расплавленных коррозионноактивных соединений при высоких температурах [4]. Расплавленные коррозионноактивные соли – это, в первую очередь, сульфаты и хлориды Na, K, Ni, Co – основных металлов сплава, – а также оксид ванадия. Совместное присутствие этих соединений приводит к понижению эвтектической температуры плавления и, как следствие,

уменьшению температуры начала высокотемпературной сульфидно-оксидной коррозии.

Такие повреждения наблюдаются на основных и особо ответственных деталях турбины и прогнозирование ресурса деталей, подверженных высокотемпературным коррозионным повреждениям, является наиболее важной задачей.

Опыт проявления сульфидно-оксидной коррозии в процессе эксплуатации

По результатам анализа работы турбин накоплен опыт возникновения высокотемпературных коррозионных повреждений после эксплуатации при различных условиях. Отмечено, что повреждение от данного вида коррозии возможно, в первую очередь, на деталях турбины высокого давления.

Методом металлографического анализа проведено изучение хвостовика рабочих лопаток (Рис. 1).

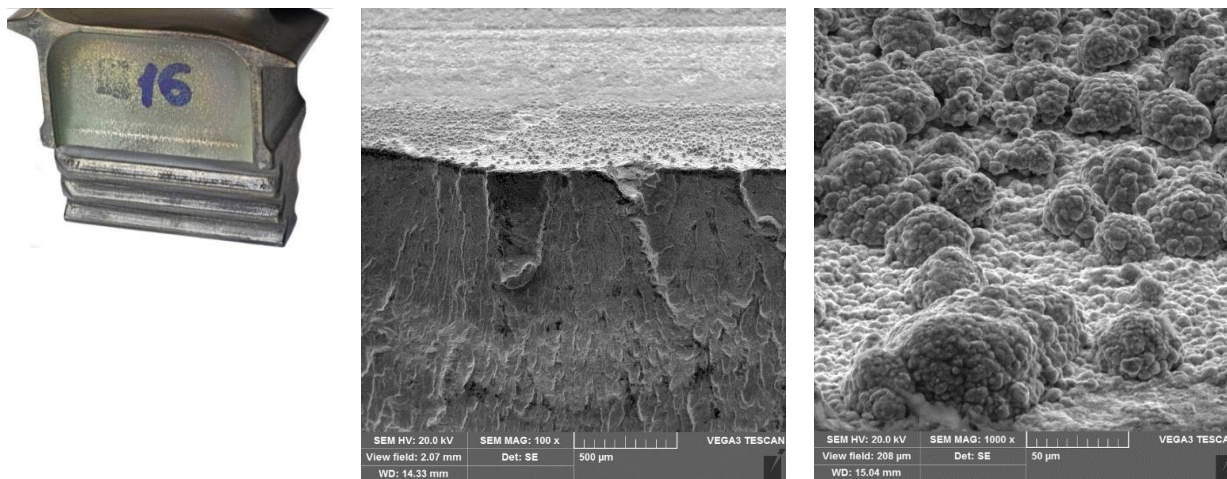


Рис. 1– Куполообразные наросты на хвостовике рабочей лопатки

Рассеянные округлые наросты незначительных размеров наблюдаются на поверхности обоих торцов на уровне зубьев, расположенные на входном торце – равномерно по всей поверхности, на выходном торце – по всей поверхности, но с преимущественным скоплением вдоль дендритных осей.

По месту куполообразных наростов во впадине возможно их растрескивание и образование под ними в основном материале окисленных трещин, перпендикулярных поверхности впадины (Рис. 2).

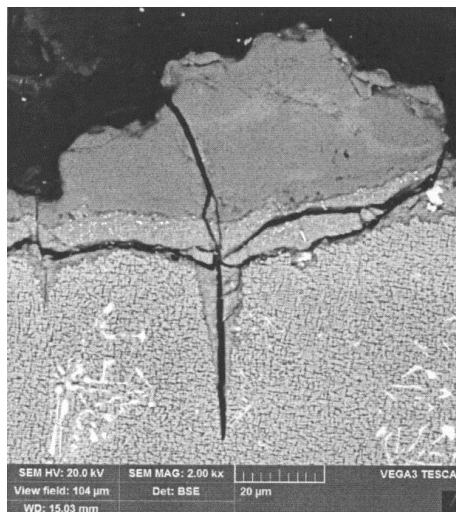


Рис. 2 – Растрескивание окисленного слоя и образование микротрещины

По местам окисления 3-й впадины проведён рентгеноспектральный микроанализ, которым установлено присутствие серы в трещине (до 3 % масс.), а также наличие участков, содержащих серу и никель в соотношениях, характерных для сульфида Ni_3S_2 (Рис. 3).

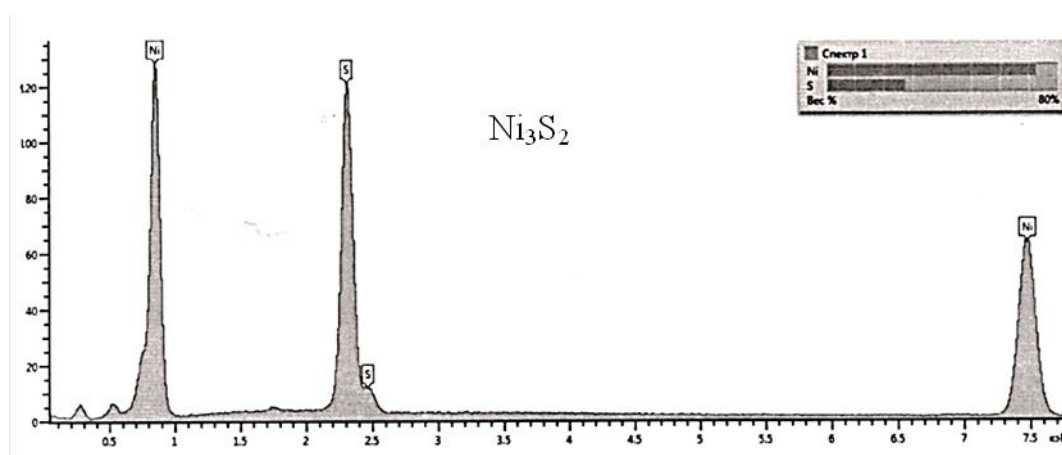
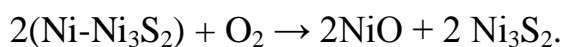


Рис. 3 – Рентгеноспектральный микроанализ хвостовика рабочей лопатки

Механизм сульфидно-оксидной коррозии

В настоящее время для описания механизма сульфидно-оксидной коррозии предложен ряд гипотез. Анализ этих гипотез представлен в работе [5]. Значительный интерес представляет механизм коррозии, предложенный авторами [6], основанный на анализе термодинамических свойств сульфидов и оксидов.

На основании сравнения термодинамических потенциалов образования сульфидов между собой можно сделать вывод, что в сплаве, содержащем Ni, Cr, Co, Al, Ti, образование сульфидов Cr, Ti и Al будет происходить в первую очередь, чем Ni и Co. Важным также является низкая температура плавления сульфидов никеля и кобальта и еще более низкие значения температуры плавления эвтектик Ni-Ni₃S₂, Co-Co₄S₃ и Al-AlS. При этом, на границе между металлом и оксидной пленкой образуется слой сплава, обедненного хромом. В этих условиях при высокой активности серы активизируется процесс образования сульфидов никеля, которые вместе с никелем образуют легкоплавкую эвтектику. При $T > T_{nl}^{эвт}$ существенно ускоряется процесс массообмена в поверхностном слое. На границе эвтектического слоя и оксидной пленки происходит процесс прогрессирующего окисления никеля кислородом, поступающим из внешней среды через наружные слои оксидной пленки:



Актуальность проблемы высокотемпературной коррозии

Одной из главных задач проектирования газотурбинных двигателей является умение прогнозировать ресурс деталей горячей части в условиях коррозионной среды, соответствующим образом совершенствовать конструкцию, материалы и обеспечивать безопасную эксплуатацию.

В данный момент при разработке двигателя применяются различные мероприятия по снижению температуры и предотвращению появления

сульфидно-оксидной коррозии на особо ответственных деталях турбины. Однако, учитывая современные тенденции к увеличению КПД двигателя за счёт повышения рабочей температуры, необходимо детальное изучение высокотемпературных коррозионных процессов для прогнозирования ресурса работы деталей.

Таблица 1

Температура воздуха за компрессором высокого давления.

Год начала разработки	Температура воздуха за КВД, °С
1963	-
1979	616
2008	637
2016	690

В Таблица 1 представлены температуры воздуха за компрессором некоторых ключевых разработок нашего конструкторского бюро. С целью увеличения эффективности работы, у двигателя разработки 2016 года она будет в районе 700°С – эта уже та область, где высокотемпературная коррозия будет проявляться практически постоянно.

При разработке новых двигателей, особенно для дальнемагистральной авиации, которая сочетает в себе высокие температуры и длительность работы, вопрос ресурса деталей под действием коррозионных сред становится особенно актуальным.

Методики исследования сульфидно-оксидной коррозии и результаты

Решение вопросов, связанных с высокотемпературной коррозией усложняется отсутствием в промышленности общепринятых (стандартизованных) методик испытания жаропрочных сплавов на стойкость к сульфидно-оксидной коррозии и отсутствием методик и алгоритмов получения математических моделей, позволяющих прогнозировать ресурс деталей с учетом воздействия данного вида коррозии.

Одним из самых распространенных способов оценки стойкости материалов и покрытий деталей турбины к высокотемпературной коррозии являются испытания в печах. При таком виде испытаний на поверхность образцов, как правило, наносятся солевые отложения (осадок) требуемого состава и производится выдержка в муфельных электропечах при заданной температуре. Нанесение отложений, как правило, выполняется с использованием воздушного напыления, иногда, при необходимости введения частиц золы, наносится паста.

В качестве объектов исследований были выбраны два современных сплава – монокристаллический сплав для изготовления лопаток и порошковый сплав для изготовления дисков турбин.

В качестве агрессивной среды (Таблица 2), с целью определения стойкости жаропрочных сплавов к сульфидно-оксидной коррозии, применяли растворы солей: 90% Na_2SO_4 + 10% CaSO_4 , 75% Na_2SO_4 + 25% NaCl . Для определения стойкости жаропрочных сплавов к хлоридной коррозии использовалась синтетическая морская вода и расплав морской соли. Пятой средой, используемой для сравнения, являлся воздух.

Таблица 2

Применимость в двигателестроении использованных в испытаниях составов сред.

№ п/п	Состав солей в обмазках	Что имитирует
1	Раствор морской соли	Полеты над морем
2	Расплав морской соли	Полеты над морем
3	Высушенный раствор 75% Na_2SO_4 + 25% NaCl $T_{\text{пл}}$ соли = 620 °С	Полеты над морем
4	Раствор 90% Na_2SO_4 + 10% CaSO_4 $T_{\text{пл}}$ соли = 565 °С	Полеты с использованием топлив, содержащих серу, при наличии примесей, засасываемых с воздухом
5	Воздух	Полеты с использованием топлив, не содержащих серу

Использованная в работе методика испытаний НПО ЦКТИ даёт возможность получения сравнительных данных по стойкости жаропрочных сплавов на железно-никелевой, никелевой и кобальтовой основе к высокотемпературной коррозии в интервале температур 600–900°C, в том числе, к сульфидно-оксидной и хлоридной коррозии.

Для проведения испытания образцы помещают в фарфоровые тигли, в каждом из которых испытываются по 2 образца. При испытаниях в расплаве солей в тигли засыпается смесь солей соответствующего состава на 2/3 высоты образца и закрываются фарфоровыми крышками. Растворы солей наносятся на разогретые образцы.

Испытания проводили при температурах 600, 650, 700 и 750°C, и продолжительностью 1000 часов, с промежуточными стандартными в НПО ЦКТИ выдержками 25, 50, 100, 200, 500 часов. Параллельно проводились испытания сплавов на воздухе. Общий вид образцов представлен на Рис. 4.






















		Исходные образцы:					
							
Выдержка	Воздух	Раствор морской соли	Расплав морской соли	Раствор 90%Na ₂ SO ₄ +10%CaSO ₄	Раствор 75%Na ₂ SO ₄ +25%NaCl		
25 часов							
100 часов							
500 часов							
1000 часов							

Рис. 4 – Общий вид образцов после коррозионных испытаний при температуре 750°C в разных средах

На Рис. 5 и Рис. 6 приведены обобщенные графики влияния температуры и времени выдержки сплавов на его коррозионную стойкость в разных средах.

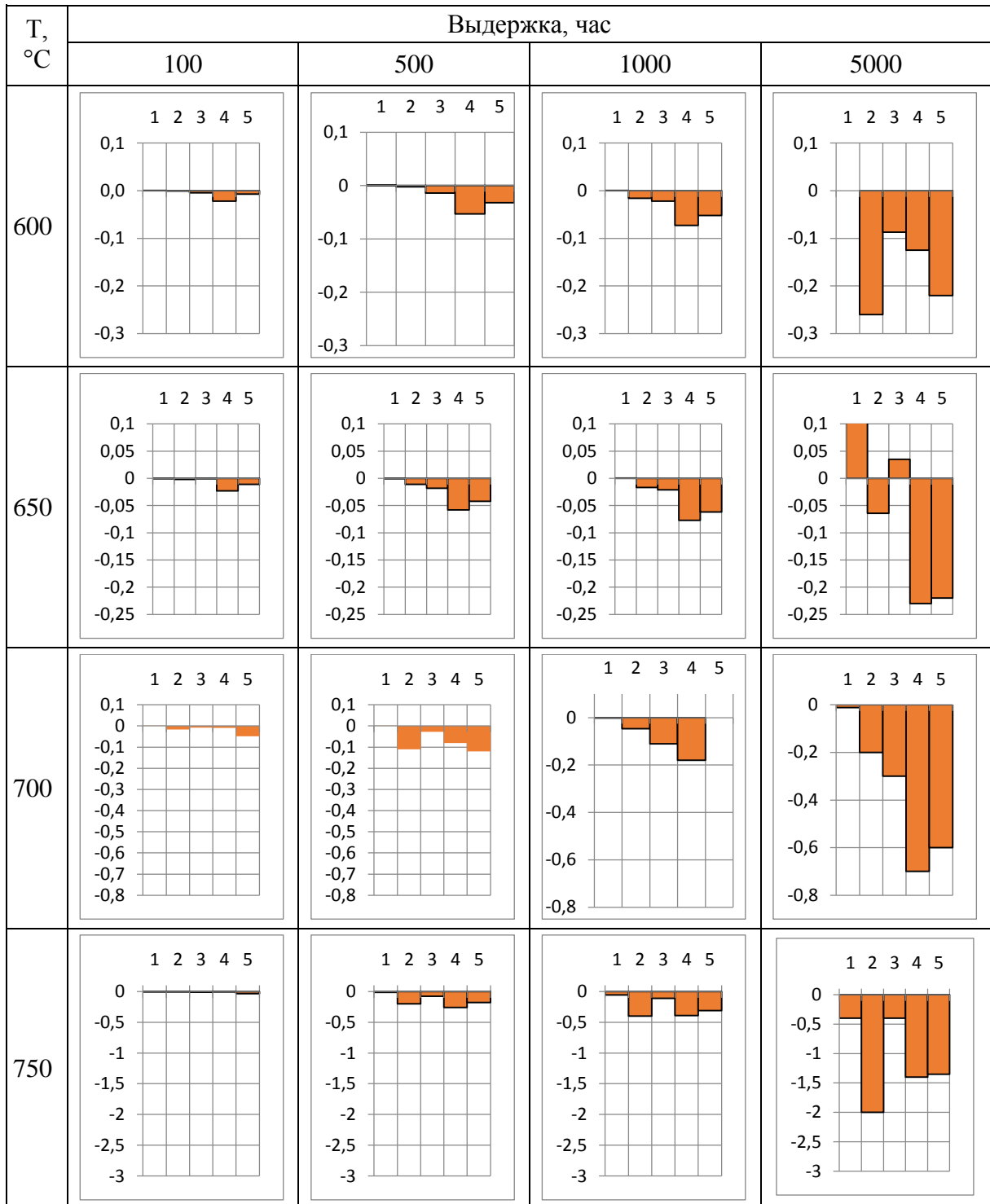


Рис. 5 – Сопротивление коррозии сплава для изготовления лопаток в разных средах:
 1 – воздух, 2 – раствор 90%Na₂SO₄+10%CaSO₄, 3 – раствор морской соли, 4 – расплав морской соли, 5 – раствор 75%Na₂SO₄+25%NaCl (по оси ординат q, г/см²).

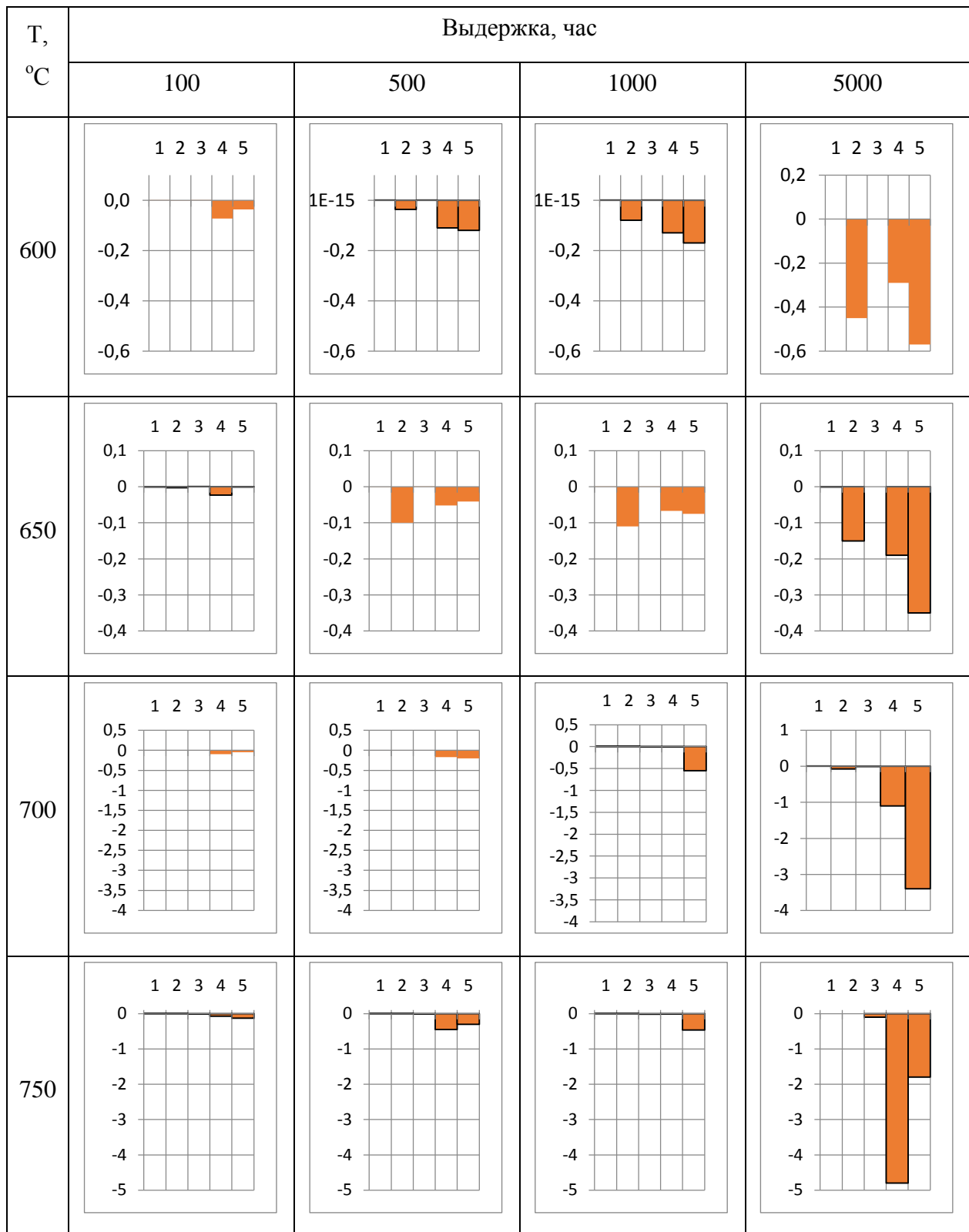


Рис. 6 – Сопротивление коррозии дискового сплава в разных средах:
 1 – воздух, 2 – раствор 90%Na₂SO₄+10%CaSO₄, 3 – раствор морской соли ,
 4 – расплав морской соли, 5 – раствор 75%Na₂SO₄+25%NaCl
 (по оси ординат q, г/см²).

По результатам проведения исследования по влиянию различных коррозионных сред на изменение массы образца сплава сделаны следующие выводы:

- результаты испытаний на воздухе характеризуются в основном прибылью веса, а экстраполированные данные при 5000 ч имеют изменение веса почти равное нулю;
- в испытаниях в растворе морской соли практически при всех температурах вес изменяется незначительно;
- при этом, в испытаниях в расплаве морской соли характеристики убыли в весе достигают значительных величин;
- в контакте с раствором $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ при всех температурах испытания имеет место убыль в весе сравнимая с расплавом морской соли;
- нанесение на образцы Na_2SO_4 с добавкой CaSO_4 , в большинстве случаев показывает, что в среде без хлоридов интенсивность коррозии близка к процессам окисления на воздухе.

Дополнительно с целью увеличения скорости проведения испытаний часть работ по нанесению высокотемпературных солевых коррозионных повреждений проводили путем испытания образцов из сплавов по методике ФГУП «ВИАМ» ММ 1.2.083-2008.

Методика заключается в проведении испытаний по циклическому режиму: Один цикл испытания включает:

- нанесение на горячую поверхность образцов диаметром 10 мм солевой корки путем напыления водного раствора смеси солей 75 % $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 25\% \text{NaCl}$;
- выдержку образцов при заданной температуре в течение 1 часа в муфельной печи;
- охлаждение на воздухе.

Общая продолжительность испытаний – 30 циклов.

Результаты проведённых исследований представлены в Таблица 3 и Таблица 4.

Таблица 3

Результаты количественного металлографического анализа образцов сплава для изготовления лопаток после нанесения коррозионных повреждений.

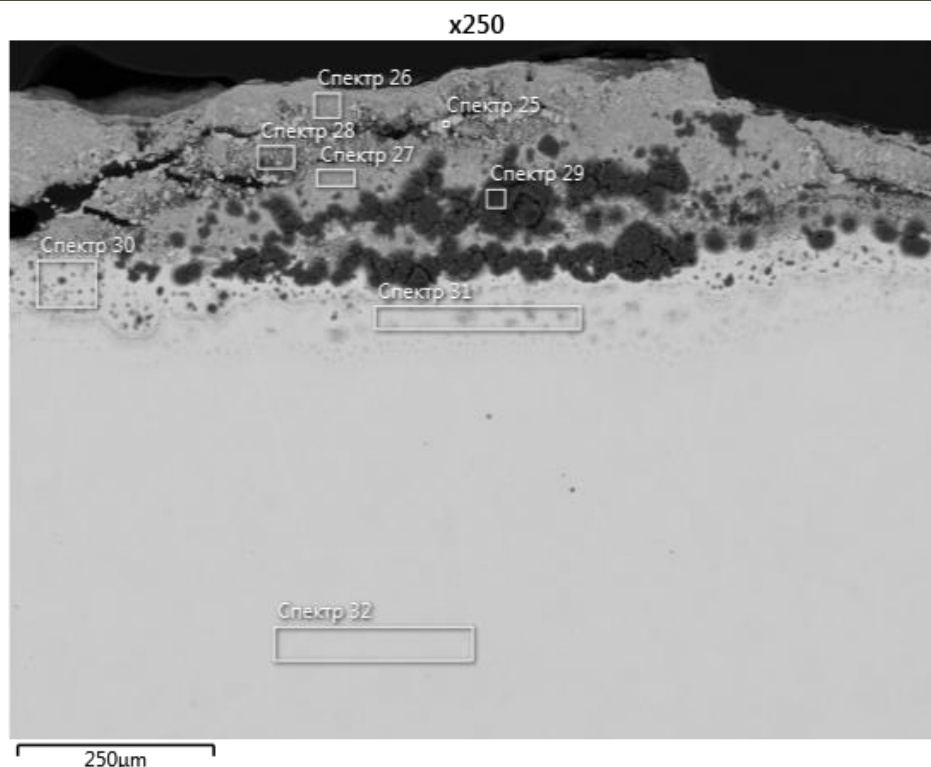
Температура, °С	Диаметр образца после выдержки, мм	Минимальная толщина поврежденного слоя, мкм	Максимальная толщина поврежденного слоя, мкм	Средняя толщина поврежденного слоя, мкм
600	10,1	2,0	7,0	3,9
650	10	10,8	170,0	45,8
700	10	10,4	121,9	31,9
750	9,9	12,2	103,1	46,2

Таблица 4

Результаты количественного металлографического анализа образцов дискового сплава после нанесения коррозионных повреждений

Температура, °С	Диаметр образца после выдержки, мм	Минимальная толщина поврежденного слоя, мкм	Максимальная толщина поврежденного слоя, мкм	Средняя толщина поврежденного слоя, мкм
600	10,1	4,5	15,8	8,4
650	10	6,1	71,1	20,3
700	9,8	105,5	607,9	278,9
750	9,6	75,1	409,5	209,2

Данные свидетельствуют об интенсивном протекании коррозионных процессов при используемой методике. С повышением температуры происходит увеличение толщины повреждённого слоя. При максимальной температуре происходит осыпание продуктов коррозии, что приводит к утонению образца и снижению толщины измеренного поврежденного слоя.



Название спектра	Содержание элементов, % масс.														
	O	Na	Al	Si	S	Cl	Ca	Ti	V	Cr	Co	Ni	Nb	Mo	W
Спектр 25					25,4					0,4	1,6	72,6			
Спектр 26	30,0	2,2	5,7		5,7	0,2		3,8	0,6	11,2	12,2	27,4			
Спектр 27	24,0	2,7	3,7		5,8	0,1		2,4	0,5	8,7	12,3	35,0	2,8	1,1	1,2
Спектр 28	38,0	1,9	6,3	1,5	3,7	0,2	0,2	2,7	0,5	9,7	10,5	18,0	3,6	1,5	1,5
Спектр 29	84,0	12,8	0,1		0,2	0,1				0,1	0,2	2,1			
Спектр 30		8,5	3,2		3,2	0,1		2,0	0,4	6,7	12,0	55,9	2,4	3,0	2,6
Спектр 31		8,1	3,9					2,7	0,5	10,6	14,5	49,4	2,5	4,7	3,0
Спектр 32		н/о	4,4					2,8	0,6	10,9	15,2	55,6	2,7	4,5	3,3

Рис. 7 – Микроструктура поверхностного слоя образца дискового сплава после нанесения коррозионных повреждений в среде 75 % Na₂SO₄ + 25 % NaCl (при температуре 750°C, 30 циклов) с указанием мест электронно-зондового анализа

Сравнение результатов нанесения лабораторных коррозионных повреждений по методикам НПО ЦКТИ и ФГУП «ВИАМ» с использованием различных сред показал, что среда 75 % Na₂SO₄ + 25 % NaCl показывает наиболее приближенный к эксплуатационному состав повреждённого слоя, а применение методики ФГУП «ВИАМ» позволяет получить повреждения за наиболее короткий промежуток времени.

Типичный поврежденный слой после проведения лабораторных испытаний, представлен на **Ошибка! Источник ссылки не найден.** На поверхности (спектры 25-29) в разном количестве содержатся элементы коррозионной среды – кислород, сера, натрий, хлор. В измененном слое (спектры 30, 31) также наблюдаются элементы коррозионной среды – до 8,5 % масс. натрия; до 3,2 % масс. серы; 0,1 % хлора.

Выводы

По результатам исследований режимов нанесения высокотемпературных повреждений, а также исходя из данных об опыте реальной эксплуатации, можно сделать вывод о том, что образование повреждений наиболее близких к эксплуатационным обеспечивает проведение экспериментов по методике ФГУП «ВИАМ».

Данная методика будет использована при проведении последующих работ по оценке влияния высокотемпературных коррозионных повреждений на прочностные характеристики образцов сплавов с целью определения ресурса деталей турбины, подверженных влиянию коррозионной среды.

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. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.

2. Иноземцев А.А., Андрейченко И.Л., Двойников С.С. Актуальные вопросы по развитию методологии назначения коррозионного ресурса деталей ГТД и ГТУ. Сб. докладов Всероссийской научно-технической конференции «Проблемы оценки климатической стойкости материалов и сложных технических систем». – Москва, ВИАМ, 12 сентября 2013 г. С.

3. Луценко А.Н., Лаптев А.Б. Проблемные вопросы прогнозирования коррозии, старения и биоповреждения материалов и пути решения. В сборнике: Климат-2018: Вопросы прогнозирования коррозии, старения и биоповреждения материалов Материалы III Всероссийской научно-технической конференции. 2018. С. 179 –200.

4. Гецов Л.Б. Материалы и прочность деталей газовых турбин. В двух книгах. Рыбинск: ООО "Издательский дом Газотурбинные технологии. 2010, 605 с, 2011, 493 с.

5. Никитин В.И. Коррозия и защита лопаток газовых турбин. - Л.: Машиностроение, 1987, 272 с.

6. Усовершенствования в области защиты лопаток газовых турбин от коррозии/Лингблад, Шиллинг, Аэшбакер и др.//Энергетические машины и установки. 1980. № 1. С. 105 –115.

УДК 691:338.28:620.9

**Энергоэффективные строительные материалы на основе отходов
промышленного производства повышенной биологической
и климатической стойкости**

Родин А.И.¹, к.т.н.; Якунин В.В.¹; Тувин М.Н.¹

AL_Rodin@mail.ru, vladisjakunin@yandex.ru, maxim.tuvin@yandex.ru

¹*Национальный исследовательский Мордовский государственный
университет*

Аннотация:

В статье представлены результаты исследований по получению энергоэффективных строительных материалов на основе отходов производства минеральной ваты повышенной биологической и климатической стойкости; представлены характеристики компонентов для получения энергоэффективных строительных материалов из отходов производства минеральной ваты, описаны технологические особенности их получения, методика испытания, а также результаты испытаний.

Ключевые слова:

энергоэффективные строительные материалы, отходы производства минеральной ваты, биологическая и климатическая стойкость.

Работа выполнена в рамках Гранта Президента Российской федерации МК-6416.2018.3

Вводная часть

Защита окружающей среды от загрязнения промышленными отходами является одним из элементов системы рационального использования природных ресурсов. Она непосредственно связана с решением социальных и экономических проблем. Естественно, что принципы оценки ее эффективности должны базироваться на основных положениях теории эффективности капитальных вложений, новой техники, использования природных ресурсов. Только в России за 2017 год по данным статистики образовано 6,22 млрд т промышленных отходов, при этом используется лишь 3,26 млрд т или 52,4%. Из общего объема используемых отходов около 80% (вскрышные породы и отходы обогащения) направляются на закладку выработанного пространства шахт и карьеров, 2% отходов используется в качестве топлива и минеральных удобрений и всего лишь 18% применяются в качестве возвратного сырья. На территории нашей страны в отвалах и хранилищах накоплено свыше 100 млрд т твердых промышленных отходов. Сконцентрированные в отвалах и свалках отходы являются источниками загрязнения поверхностных и подземных вод, атмосферы, почвы и растений. При этом изымаются из хозяйственного оборота сотни тысяч гектаров земель. Между тем, в техногенных отходах сосредоточено огромное количество различных сырьевых материалов. Отходы производства минеральной ваты, так называемые «корольки», составляют от 15 до 30% мас. от готовой продукции, что ежегодно составляет несколько млн. м³ [1–3].

В работах [1, 4–8], описаны результаты исследований по разработке шлакощелочных вяжущих из отходов производства минеральной ваты и композитов на их основе, отличающихся повышенной водостойкостью и грибостойкостью, а также даны рекомендации о возможности использования разработанных строительных материалов в зданиях и сооружениях с агрессивными биологическими средами.

В последнее время большое внимание уделяется повышению долговечности строительных конструкций зданий и сооружений, эксплуатирующихся в условиях воздействия биологически агрессивных сред. При взаимодействии строительных материалов и конструкций с агрессивными биологическими средами природного и техногенного происхождения снижаются их прочностные свойства. Ежегодный экономический ущерб от биоповреждений в мире достигает десятков миллиардов долларов. Ухудшается внешний вид зданий и экологическая ситуация в них, а также расширяется перечень заболеваний людей, вызванных микроскопическими организмами. Биологическая коррозия усиливается при повышенной влажности, циклически действующих температурах и других факторах окружающей среды [9–11].

Цель данной работы заключалась в разработке энергоэффективных строительных материалов из отходов производства минеральной ваты, отличающихся высокими физико-механическими и эксплуатационными свойствами, относительно низкой себестоимостью, а также повышенной стойкостью при эксплуатации в агрессивных микробиологических и климатических условиях.

Данные о методике исследования

Для получения энергоэффективных строительных материалов на основе отходов промышленного производства повышенной биологической и климатической стойкости использовали отходы производства минеральной ваты ООО «Комбинат теплоизоляционных изделий» г. Саранск следующего химического состава, мас. %: SiO_2 – 44,98 %; CaO – 29,62 %; Al_2O_3 – 9,71 %; MgO – 8,33 %; Fe_2O_3 – 3,94 %; Na_2O – 1,53 %; K_2O – 0,75 %; TiO_2 – 0,48 %; SO_3 – 0,25 %; MnO – 0,17 %; SrO – 0,08 %; BaO – 0,07 %; P_2O_5 – 0,04 %; ZrO_2 – 0,02 %; Cr_2O_3 – 0,02 %; CuO – 0,01 %, фракции менее 0,63 мм размолотые до удельной поверхности 350–400 м²/кг.

В качестве щелочного компонента использовали натр едкий технический, отвечающий требованиям ГОСТ Р 55064-2012.

В качестве газообразующей добавки использовали алюминиевую пудру марки ПАП-1, отвечающую требованиям ГОСТ 5494-95.

Используемая вода соответствовала требованиям ГОСТ 23732-2011.

Сырьевую смесь для приготовления ячеистого бетона готовили следующим способом. В работающий смеситель заливали воду с предварительно растворенными в ней щелочным компонентом, постепенно загружали молотые отходы производства минеральной ваты, перемешивали 3–4 мин. Параллельно разводили водой газообразующую добавку в соотношении 10 : 1 (вода : добавка) до получения суспензии. Затем готовую суспензию добавляли в работающий смеситель со смесью и тщательно перемешивали еще в течение 30 с. Готовую смесь подавали в формы и укладывали без применения вибрации. Отформованные изделия выдерживали в формах при температуре 50°C и относительной влажности воздуха не менее 85% в течение 8 часов. Затем изделия вне форм подвергали пропариванию при атмосферном давлении по режиму 3+6+2 ч при температуре изотермического прогрева 85±5°C. Пропаренные изделия высушивали до постоянной массы при температуре равной 25–30°C и относительной влажности воздуха не более 40–50%, после чего определяли их физико-механические свойства.

Физико-механические свойства определяли по методикам согласно ГОСТ 10180-2012 (прочность на сжатие) и ГОСТ 12730.1-78 (средняя плотность).

Биологическая стойкость определялась на образцах балочках с размерами 10×10×30 мм по ГОСТ 9.049-91 методами 1 (без дополнительных источников углеродного и минерального питания) и 3 (на твердой питательной среде Чапека–Докса) с установлением грибостойкости и фунгицидности, соответственно.

Коэффициент климатической стойкости $K_{ст}^{(R_{сж})}$, определялся по формуле

$$K_{ст}^{(R_{сж})} = \frac{R_{сж}^{(t)}}{R_{сж}^{(0)}}, \quad (1)$$

где $R_{сж}^{(0)}$ и $R_{сж}^{(t)}$ – соответственно прочность при сжатии образцов до и после выдерживания в течение года в среде умеренного климата Республики Мордовия (под навесом). За окончательный результат принималось среднеарифметическое значение 5 испытанных образцов.

Экспериментальная часть

На первом этапе работы, представленной в данной статье, нами были проведены исследования по оптимизации составов энергоэффективных строительных материалов (газобетона) на основе вяжущих с применением отходов производства минеральной ваты в зависимости от подвижности смеси, содержания газообразующей добавки (алюминиевой пудры) и щелочного компонента (NaOH).

Оптимизационные исследования выполнялись с помощью математических методов планирования эксперимента. Исследования влияния количественного содержания NaOH и в/т-отношения на подвижность растворной смеси с применением отходов производства минеральной ваты производились по плану Коно, состоящему из 16 опытов. Варьируемыми факторами служили: X_1 – содержание NaOH, X_2 – в/т-отношение. Матрица планирования, рабочая матрица и результаты статистической обработки данных эксперимента представлены в таблице 1.

После проведения испытаний и статистической обработки результатов эксперимента, представленных в таблице 1, получено следующее уравнение регрессии, связывающее зависимости изменения подвижности смеси от рассматриваемых факторов:

$$Y = 15,581 - 0,932 \cdot X_1 + 17,854 \cdot X_2 - 1,026 \cdot X_1^2 + 0,020 \cdot X_1 X_2 + 0,239 \cdot X_2^2 + 0,324 \cdot X_1^4 - 0,751 \cdot X_1^2 X_2 + 0,396 \cdot X_1 X_2^2 - 7,287 \cdot X_2^4 \quad (2)$$

Реализация плана Коно, состоящего из 16 опытов свидетельствует, что на изменение подвижности щелочного вяжущего на основе отходов производства минеральной ваты влияет в большей степени в/т-отношение смеси. Так, при изменении в/т-отношения смеси от 0,25 до 30 подвижность увеличивается незначительное с 5 см до 9,5 см по расплыву по вискозиметру Суттарда. Дальнейшее увеличение в/т-отношения до 0,37 приводит к резкому увеличению подвижности до максимальных 25–26 см. Изменение содержания NaOH в вяжущем от 1,5 до 3 % практически не оказывает влияние на изменение подвижности щелочного вяжущего.

Таблица 1

Матрица планирования, рабочая матрица
и результаты статистической обработки данных эксперимента

№ опыта	Кодированное значение варьируемых факторов		Содержание NaOH, %	В/Т-отношение	Распływ по вискозиметру Суттарда, см
	X ₁	X ₂			
1	-1	-1	1,5	0,25	5,2
2	-0,333	-1	2	0,25	5,
3	0,333	-1	2,5	0,25	5,1
4	1	-1	3	0,25	5
5	-1	-0,333	1,5	0,30	10,1
6	-0,333	-0,333	2	0,30	10,3
7	0,333	-0,333	2,5	0,30	9,8
8	1	-0,333	3	0,30	7,8
9	-1	0,333	1,5	0,35	20
10	-0,333	0,333	2	0,35	21,5
11	0,333	0,333	2,5	0,35	20,7
12	1	0,333	3	0,35	20,1
13	-1	1	1,5	0,40	25
14	-0,333	1	2	0,40	26,4
15	0,333	1	2,5	0,40	25,9
16	1	1	3	0,40	24,3

Дальнейшие исследования посвящены оптимизации газобетона на основе вяжущих материалов с применением отходов производства минеральной ваты с получением зависимостей изменения основных свойств материала от изменения в/т-отношения смеси. Образцы были изготовлены по технологии описанной выше. Содержание алюминиевой пудры и NaOH взято

соответственно 0,15 и 2,5%. Результаты экспериментальных исследований изменения средней плотности и прочности при сжатии газобетона на основе вяжущих материалов с применением отходов производства минеральной ваты представлены на рис. 1 соответственно.

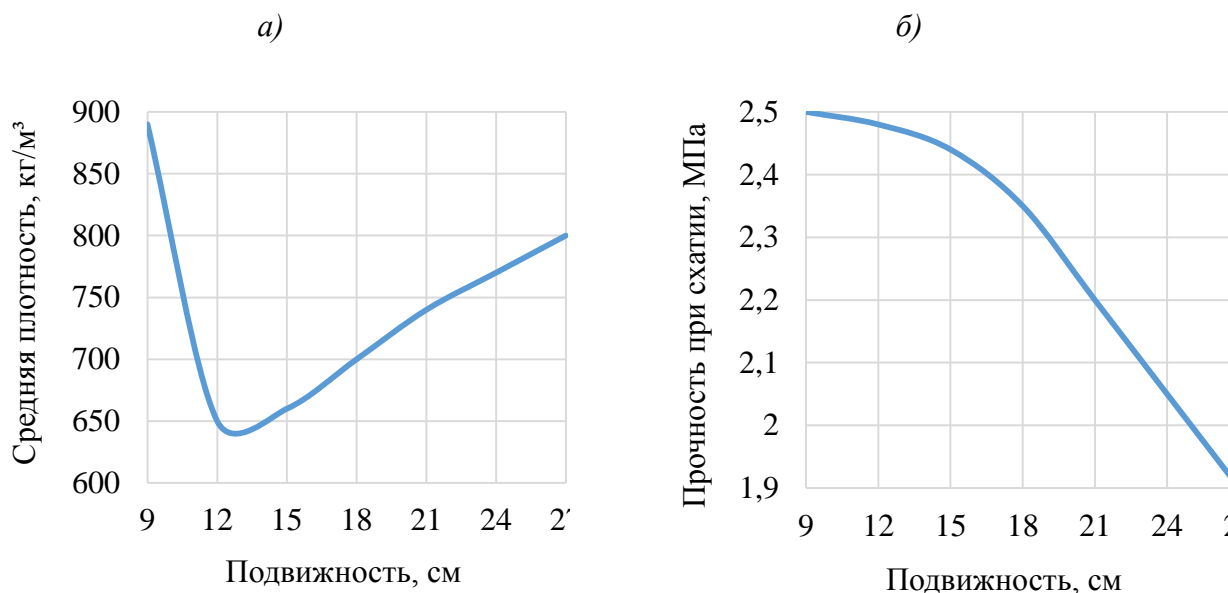


Рис. 1. Зависимость изменения средней плотности (а) и прочности при сжатии (б) газобетона на основе отходов производства минеральной ваты от подвижности смеси

Согласно данным, представленным на рис. 1, а, средняя плотность газобетона на основе отходов производства минеральной ваты резко уменьшается с 890 кг/м^3 до 640 кг/м^3 при увеличении подвижности смеси с 9 до 12 см по вискозиметру Суттарда. Дальнейшее увеличение подвижности до 27 см приводит к увеличению плотности газобетона до 800 кг/м^3 .

Согласно данным, представленным на рис. 1, б, прочность при сжатии газобетона на основе отходов производства минеральной ваты незначительно уменьшается с 2,5 до 2,45 МПа при увеличении подвижности смеси с 9 до 15 см по вискозиметру Суттарда. Дальнейшее увеличение подвижности до 27 см приводит к резкому уменьшению прочности при сжатии газобетона до 1,9 МПа.

Согласно проведенным исследованиям установлено, что при производстве газобетона на основе щелочных вяжущих с применением

отходов производства минеральной ваты подвижность растворной смеси должна составлять от 10 до 13 см по вискозиметру Суттарда.

Дальнейшие исследования посвящены оптимизации состава газобетона на основе вяжущих материалов с применением отходов производства минеральной ваты с получением зависимостей изменения основных свойств материала от количественного содержания NaOH и алюминиевой пудры.

Оптимизационные исследования выполнялись с помощью математических методов планирования эксперимента. Исследования влияния количественного содержания NaOH и алюминиевой пудры на среднюю плотность и прочность при сжатии газобетона на основе вяжущих материалов с применением отходов производства минеральной ваты производились по плану Коно, состоящему из 16 опытов. Варьируемыми факторами служили: X_1 – содержание NaOH, X_2 – содержание алюминиевой пудры. Матрица планирования, рабочая матрица и результаты статистической обработки данных эксперимента представлены в таблице 2.

После проведения испытаний и статистической обработки результатов эксперимента, представленных в таблице 2, получены следующие уравнения регрессии, связывающие зависимости изменения средней плотности (3) и прочности при сжатии (4) газобетона от рассматриваемых факторов:

$$Y=21,087+4,939 \cdot X_1-11,765 \cdot X_2-8,281 \cdot X_1^2-2,959 \cdot X_1X_2+6,312 \cdot X_2^2 \quad (3)$$

$$Y=767,276+20,985 \cdot X_1-199,361 \cdot X_2-19,472 \cdot X_1^2+41,831 \cdot X_1X_2+74,864 \cdot X_2^2 \quad (4)$$

Реализация плана Коно, состоящего из 16 опытов свидетельствует, что на изменение средней плотности газобетона на щелочном вяжущем с применением отходов производства минеральной ваты влияет в большей степени содержание алюминиевой пудры. Так, при изменении содержания алюминиевой пудры в составе от 0,05 до 0,15% средняя плотность уменьшается прямопропорционально с 1050 кг/м³ до 600 кг/м³. Изменение содержания NaOH в составе от 1,5 до 3% практически не оказывает влияние на изменение средней плотности газобетона при содержании алюминиевой пудры в составе в количестве от 0,05 до 0,1%. При содержании алюминиевой

пудры от 0,1 до 0,15% средняя плотность газобетона уменьшается при меньшем содержании NaOH.

Таблица 2

Матрица планирования, рабочая матрица и результаты статистической обработки данных эксперимента

№ опыта	Кодированное значение варьируемых факторов		Содержание компонентов, %		Результаты эксперимента	
	X ₁	X ₂	NaOH	Алюминиевая пудра	Средняя плотность, кг/м ³	Прочность при сжатии, МПа
1	-1	-1	1,5	0,05	1014,8	1,7
2	-0,333	-1	2	0,05	1083,8	3,58
3	0,333	-1	2,5	0,05	1050,1	5,11
4	1	-1	3	0,05	950,8	3,46
5	-1	-0,333	1,5	0,08	836	1,46
6	-0,333	-0,333	2	0,08	838	2,36
7	0,333	-0,333	2,5	0,08	880,9	2,51
8	1	-0,333	3	0,08	839,5	2,04
9	-1	0,333	1,5	0,11	597	0,83
10	-0,333	0,333	2	0,11	684,9	1,43
11	0,333	0,333	2,5	0,11	684,7	1,66
12	1	0,333	3	0,11	757,1	1,46
13	-1	1	1,5	0,15	618	0,7
14	-0,333	1	2	0,15	615,6	1,02
15	0,333	1	2,5	0,15	615,6	1,27
16	1	1	3	0,15	701,9	1,4

Установлено, что на изменение прочности газобетона на щелочном вяжущем с применением отходов производства минеральной ваты безусловно влияет в большей содержание алюминиевой пудры. Изменение содержания NaOH в составе от 1,5 до 2% приводит к увеличению прочности при сжатии газобетона независимо от содержания алюминиевой пудры в пределах от 0,05 до 0,15%. При содержании NaOH в составе от 2,5 до 3% прочность при сжатии газобетона уменьшается также независимо от содержания алюминиевой пудры.

Согласно проведенным исследованиям установлено, что при производстве газобетона на основе щелочных вяжущих с применением

отходов производства минеральной ваты содержание NaOH в составе должно варьироваться в пределах 2–2,5%, а содержание алюминиевой пудры от 0,05 до 0,15%.

Дальнейшие исследования посвящены изучению стойкости разработанных энергоэффективных строительных материалов на основе отходов промышленного производства при эксплуатации в агрессивных микробиологических и климатических условиях. Установлено, что разработанные материалы являются грибостойкими, а на поверхности образцов после месяца испытаний в стандартной среде мицелиальных грибов выделен доминирующий вид микромицетов рода *Penicillium* (*Penicillium* *cuslorium*). Коэффициент стойкости при выдерживании разработанных материалов в течение года в стандартной среде мицелиальных грибов (ГОСТ 9.049-91, метод 3), а также условиях умеренного климата Республики Мордовия не менее 0,95, что говорит о высокой микробиологической и климатической стойкости разработанных материалов.

Выводы и рекомендации.

1. Получены зависимости изменения подвижности растворной смеси для получения энергоэффективных строительных материалов на основе отходов производства минеральной ваты от содержания щелочного компонента (NaOH) и в/т-отношения. Установлено, что при производстве газобетона подвижность смеси должна составлять от 10 до 13 см по вискозиметру Суттарда.

2. Получены зависимости изменения средней плотности и прочности при сжатии энергоэффективных строительных материалов (газобетона) из отходов производства минеральной ваты от содержания щелочного (NaOH) и газообразующего (алюминиевая пудра) компонентов. Установлено, что при производстве газобетона содержание NaOH в составе должно варьироваться в пределах 2–2,5%, а содержание алюминиевой пудры от 0,05 до 0,15%.

3. Установлено, что разработанные материалы обладают повышенной микробиологической и климатической стойкостью. На поверхности образцов после месяца испытаний в стандартной среде мицелиальных грибов выделен доминирующий вид микромицетов рода *Penicillium* (*Penicillium cyclospium*). Коэффициент стойкости при выдерживании в течение года в стандартной среде мицелиальных грибов, а также в условиях умеренного климата Республики Мордовия не менее 0,95.

Литература

1. Erofeev, V.T., Rodin, A.I., Yakunin, V.V., Bogatov, A.D., Bochkin, V.S., Chegodaykin, A.M. Alkali-activated slag binders from rock-wool production wastes. *Magazine of Civil Engineering*. 2018. 82(6). Pp. 219–227. doi: 10.18720/MCE.82.20.

2. Kinnunen P., Yliniemi J., Talling B., Ilikainen M. Rockwool waste in fly ash geopolymer composites. *Journal of Material Cycles and Waste Management*. 2017. Vol. 19. № 3. Pp. 1220–1227.

3. Yliniemi J., Kinnunen P., Karinkanta P., Ilikainen M. Utilization of mineral wools as alkali-activated material precursor. *Materials*. 2016. Vol. 9, № 5. Article number 312.

4. Ерофеев В.Т., Родин А.И., Бочкин В.С., Якунин В.В., Чегодайкин А.М., Казначеев С.В. Физико-механические свойства цементов, модифицированных отходами производства минеральной ваты // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. 2018. № 10. С. 10–15.

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

6. Ерофеев В.Т., Родин А.И., Якунин В.В., Тувин М.Н. Отходы минераловатного производства как потенциальное сырье для получения строительных материалов // Сборник статей XIII Международной научно-технической конференции. Под редакцией Е.А. Чуфистова: «Прогрессивные технологии в современном машиностроении. Композиционные строительные материалы. Теория и практика». 2018. С. 184–188.

7. Ерофеев В.Т., Родин А.И., Якунин В.В., Тувин М.Н. Физико-механические свойства асфальтобетонов, полученных с применением отходов производства минеральной ваты // Сборник статей XIII Международной научно-технической конференции. Под редакцией Е.А. Чуфистова: «Прогрессивные технологии в современном машиностроении. Композиционные строительные материалы. Теория и практика». 2018. С. 175–179.

8. Ерофеев В.Т., Родин А.И., Якунин В.В., Чегодайкин А.М. Физико-механические свойства шлакощелочных композитов на основе отходов производства минеральной ваты // Сборник статей XIII Международной научно-технической конференции. Под редакцией Е.А. Чуфистова: «Прогрессивные технологии в современном машиностроении. Композиционные строительные материалы. Теория и практика». 2018. С. 179–184.

9. Erofeev V., Rodin A., Rodina N., Kalashnikov V., Irina, E. Biocidal Binders for the Concretes of Unerground Constructions. Procedia Engineering. 2016. Vol. 165. Pp. 1448–1454.

10. Erofeev V.T., Bogatov A.D., Smirnov V.F., Bogatova S.N., Rimshin V.I., Kurbatov V.L. Bioresistant building composites on the basis of glass wastes. Biosciences Biotechnology Research Asia. 2015. Vol. 12. № 1. Pp. 661–669.

11. Соломатов В.И., Ерофеев В.Т., Смирнов В.Ф., Семичева А.С., Морозов Е.А. Биологическое сопротивление материалов. Саранск: Изд-во Морд. ун-та, 2001. 196 с.

УДК 669.295

**Механизмы разрушения структурно и кристаллографически
текстурованных титановых заготовок на воздухе и в морской воде**

Скотникова М.А.¹, д.т.н.; Иванова Г.В.¹; Стрельникова А.А.¹

skotnikova@mail.ru; galura@yandex.ru; strelnikova.angelina@bk.ru

¹*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого*

Аннотация:

Установлено влияние структурной и кристаллографической текстуры плоских горячедеформированных заготовок из двухфазного титанового сплава на результаты их ударной вязкости и малоцикловых испытаний на воздухе и в морской воде.

Ключевые слова:

титановый сплав, текстура, ударная вязкость, малоцикловая усталость.

Введение

Особенностью заготовок из титановых сплавов в процессе горячей деформации (прокатки) является их повышенная склонность к температурной и деформационной неоднородности по толщине. Это обуславливает концентрационную неоднородность распределения легирующих элементов и неоднородность протекания рекристаллизационных процессов по толщине плоских заготовок, формирование структуры с геометрической направленностью границ раздела (структурной текстурованности) и предпочтительной ориентации под действием напряжений при прокатке элементарных гексагональных ячеек кристаллической решетки α -фазы (кристаллографической текстуры). Такая текстура усиливает анизотропию механических свойств листовых полуфабрикатов [1–13].

Целью настоящей работы явилось изучение влияния структурной и кристаллографической текстуры плоских горячедеформированных заготовок из двухфазного титанового сплава на результаты их ударной вязкости и малоцикловых испытаний на воздухе и в морской воде.

Испытания на ударный изгиб

Схема вырезки ударных образцов и нанесения на них надрезов представлена на рис 1.

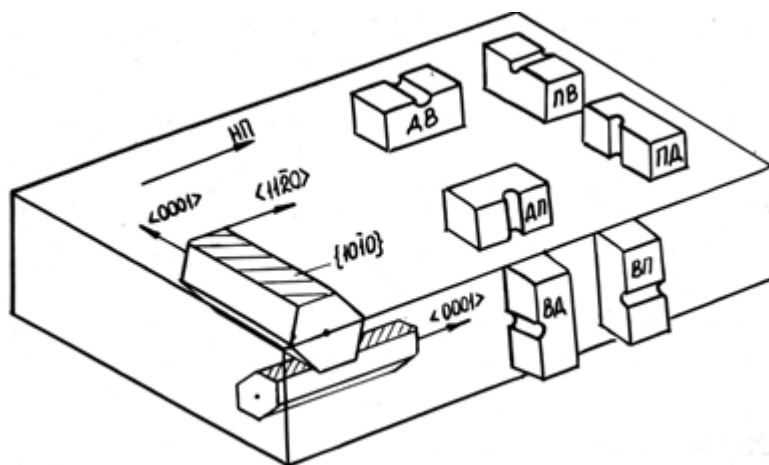


Рис. 1 – Схема вырезки ударных образцов и нанесения на них надрезов в объеме плоской заготовки

Как показали результаты испытаний, заготовки обладали выраженной анизотропией ударной вязкости KCV, KCU и основной ее составляющей – работы распространения трещины (см. таблицу 1).

Таблица 1

Значения ударной вязкости KCV, KCU, МДж/м² и ее составляющих – работы зарождения и распространения трещины

Ориентация вырезки образца и нанесения надреза	KCV	KCU	KCU работа зарождения	KCU работа распространения
ПД	0.51	0.76	0.33	0.43
ВП	0.45	0.57	0.16	0.41
ПВ	0.89	0.92	0.06	0.86
ДП	0.58	0.74	0.21	0.53
ВД	0.73	0.86	0.18	0.68
ДВ	1.29	1.32	0.06	1.26

Для объяснения этих результатов были выполнены исследования объемной морфологии структуры и кристаллографической текстуры заготовок с помощью методов оптической металлографии, рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии. Как показали рентгенографические исследования, в объеме заготовок формировалась двухкомпонентная текстура призматического типа {1010} с направлением оси <0001> вдоль и поперек направления прокатки.

Изучение заготовок с использованием метода цветного электрохимического окрашивания, позволило заключить, что эти компоненты кристаллографической текстуры по всей толщине заготовки имели слоистое строение (см. рис.2.а). В пределах каждого слоя участки с кристаллографической плоскостью α -титана {0001} (на снимке белого цвета) располагались по толщине заготовки, а направление <0001> от слоя к слою изменялось и составляло с направлением прокатки угол 0, град. (неосновного компонента, порядка 20%) или 90, град. (основного компонента, порядка 60%). Как показали металлографические исследования структуры, в поверхностных слоях заготовок после горячей прокатки формируются

структурно-выделенные области (полосы) толщиной 20–30 мкм, представляющие собой вытянутые в двух взаимно-перпендикулярных направлениях и сплюснутые по толщине, плотно прилегающих друг к другу частиц α -фазы (см. рис.2.б). Предпочтительная ориентация границ этих структурно-выделенных областей составляла с направлением прокатки угол 90, град. (неосновного компонента) или 0, град. (основного компонента) [9, 14–24].

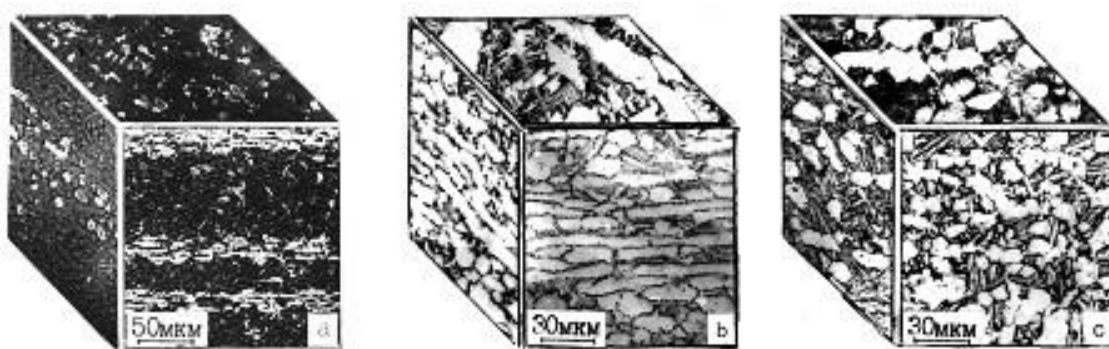


Рис. 2 – Объемная морфология кристаллографической текстуры (а) и структуры в поверхностных (б) и осевых (в) слоях заготовки

Таким образом, в поверхностных слоях заготовок структурно-выделенные полосы оказались и кристаллографически-выделенными областями с базисной ориентацией границ раздела, которые периодически с шагом 100-170 мкм залегали по их толщине.

В осевых слоях заготовок после горячей деформации структурно-выделенных областей с геометрической направленностью границ практически не было. Здесь наблюдали цепочки округлых рекристаллизованных зерен α -фазы с базисной ориентацией по толщине (см. рис.2.в).

Фрактографические исследования изломов ударных образцов с такой слоистой структурой и кристаллографической текстурой, позволили понять механизмы их разрушения при испытании. Известно, что основным механизмом пластической деформации образцов, приложенное напряжение

которых направлено перпендикулярно направлению $\langle 0001 \rangle$, является призматическое скольжение в плоскости $\{1010\}$ в направлении $\langle 1120 \rangle$, что приводит к достижению высоких значений ударной вязкости. Деформация образцов, в которых приложенное напряжение параллельно направлению $\langle 0001 \rangle$, проходит по механизму двойникования по плоскости $\{1011\}$, при этом значения ударной вязкости достигаются более низкие. В процессе разрушения магистральная трещина ищет пути (направления) своего наилегчайшего распространения. Для исследуемых заготовок, такими направлениями являются направление вытяжки большеугловых границ структурно-выделенных областей из зерен первичной α -фазы и направление вдоль кристаллографической оси $\langle 0001 \rangle$ внутри этих зерен. По этим двум направлениям (структурному и кристаллографическому) трещина распространяется с минимальными энергетическими затратами. Как показано Колачевым (1983), работа зарождения микротрещины будет минимальной, когда заторможены дислокационные механизмы ее образования в металле и возникновение ее происходит предпочтительно по внутренним поверхностям раздела [25].

Таким образом, структурная текстурованность исследованных материалов выражалась в предпочтительной ориентации большеугловых границ раздела сплюснутых и вытянутых частиц α -фазы. Кристаллографическая текстура – в предпочтительной ориентации элементарных гексагональных ячеек кристаллической решетки α -фазы титана.

Сначала было рассмотрено влияние на механизм разрушения ударных образцов структурно и кристаллографически выделенных областей, вытянутых вдоль направления прокатки (основного компонента). Вклад структурной текстурованности этих областей идеально выявлялся на образцах типа ПД ($KCU_{распр.} = 0,43 \text{ МДж/м}^2$), для которых ориентация

большеугольных границ совпадала с направлением распространения магистральной трещины (см. рис. 3.а).

На изломах образцов этого типа оставались бороздки – следы вязкого зернограницного разрушения вдоль границ этих структурно-выделенных областей (см. рис.4, а).

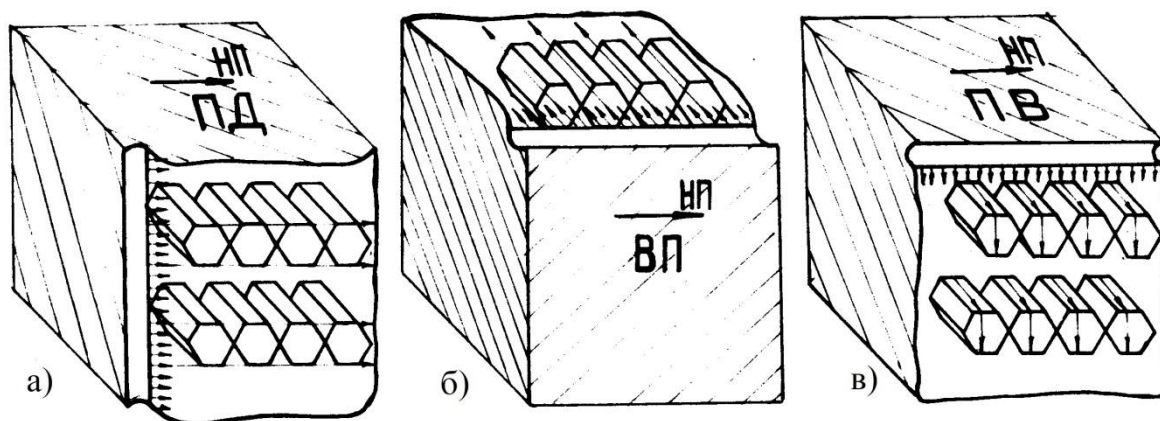


Рис. 3 – Механизмы разрушения ударных образцов с текстурой структурной (а), кристаллографической (б) обоих типов (в)

Для этого типа образцов зарождению трещины предшествовала значительная пластическая деформация по пересекающимся под прямым углом плоскостям $\{0001\}$ и $\{1010\}$ в направлении $\langle 1120 \rangle$ совпадающем с направлением действующей нагрузки. Поэтому значительной оказалась работа зарождения трещины ($KCU_{зар.} = 0.33 \text{ МДж/м}^2$).

Вертикальные образцы типа ВП ($KCU_{распр.} = 0,41 \text{ МД/м}^2$), испытываемая часть которых была вырезана из осевой части заготовок, выявляли вклад только кристаллографической текстуры, поскольку в осевых слоях структурная текстура материала отсутствовала. С направлением распространения магистральной трещины совпадало кристаллографическое направление $\langle 0001 \rangle$ (см. рис.3.б), и на изломах образцов этого типа наблюдали в пределах кристаллографически-выделенных слоев следы прохождения пластической деформации по механизму двойникования (см. рис.4.в).

Вклад обоих факторов выявлялся на образцах типа ПВ (КСУраспр.= 0,86 МДж/м²). Величина ударной вязкости образцов этого типа хорошо коррелировала с суммарными значениями ударной вязкости образцов типа ПД и ВП. На образцах этого типа (ПВ) энергозатраты при распространении магистральной трещины шли, как на раскрытие трещины вдоль границ структурно-выделенных областей, так и на резкое изменение направления ее движения вдоль кристаллографических осей типа <0001>, перпендикулярных фронту распространения трещины (см. рис. 3.в).

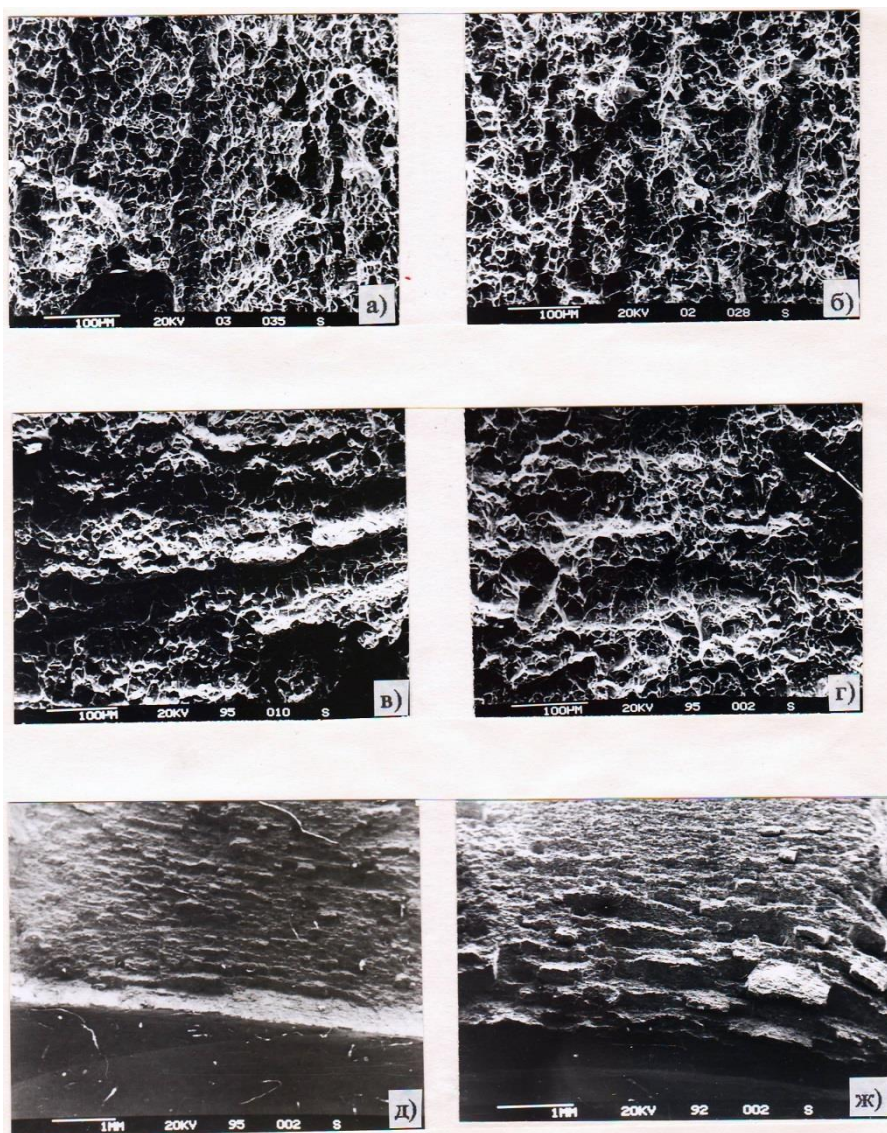


Рис. 4 – Характерные фотографии микроучастков зон распространения трещины на изломах ударных образцов типа ПД (а), ДП (б), ВП (в), ВД (г), ПВ (д), ДВ (ж)

На изломах образцов наблюдали ступеньки – признак движения трещины с большими энергозатратами (см. рис.4.д). Однако, работа зарождения трещины для этого типа образцов была минимальной ($K_{CUзар.} = 0,06 \text{ МДж/м}^2$), так как направление действующей нагрузки в этом случае не совпадало ни с одной из систем скольжения, и предшествующая разрушению пластическая деформация практически отсутствовала.

Аналогичные рассуждения можно провести для образцов типа ДП, ВД, ДВ (см. рис.1). При их разрушении магистральная трещина встречается со структурно- и кристаллографически - выделенными областями ориентированными поперек направления прокатки. Поскольку эта компонента являлась неосновной (около 20%), охрупчивающее влияние ее было слабее, а уровень значений ударной вязкости выше, чем на соответствующих образцах ПД, ВП, ПВ (см. таблицу I). Фрактографический анализ изломов образцов (см. рис.4.б, г, ж) показал, что их разрушение происходит по тем же механизмам (см. рис.3.а-в).

Таким образом, можно заключить, что в исследованных заготовках после горячей прокатки формируется сильная структурная (в поверхностных слоях) и кристаллографическая (по всей толщине листа) текстурованность материала слоистого строения. Эти слои с базисной ориентацией границ раздела структурно и кристаллографически-выделенных областей шириной 20–30 мкм периодически с шагом 100–170 мкм залегают по всей толщине заготовок. Наличие таких областей в материале приводит к изменению механизма разрушения и усилению анизотропии значений ударной вязкости на образцах из двухфазных титановых сплавов.

Малоцикловые испытания

Аналогичный комплекс исследований был проведен и на малоцикловых образцах с кольцевым надрезом, вырезанных из поверхностного слоя заготовок так, что их ось была параллельна направлению прокатки (см. рис.5, а). Испытания проводили на образцах в количестве 120 штук в 3 %-ом

растворе NaCl, в режиме от нулевого растяжения при пульсирующем цикле нагружения с частотой 2–3 цикла/мин с амплитудой приложенного напряжения 0,8 и 0,7 от среднего значения предела текучести. Число циклов до разрушения изменялось соответственно от 200 до 1900 циклов и от 700 до 3800. Таким образом, с уменьшением уровня приложенного напряжения увеличивались число циклов до разрушения и разброс их значений.

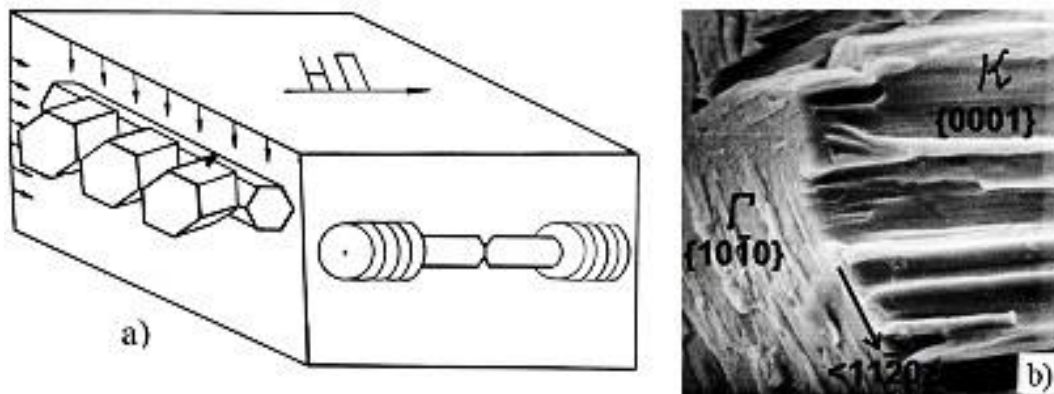


Рис. 5 – Схема разрушения (а) и характерный вид излома (б) малоцикловых образцов после испытания в морской воде

Фрактографический анализ макро- и микро-топографии изломов испытанных образцов позволил заключить, что по мере увеличения длины магистральной трещины и уменьшения живого сечения образца, на его поверхности формировались четыре характерные зоны разрушения. На смену области зарождения усталостной трещины (зона I) приходила область ее стабильного распространения с большими полями регулярных усталостных бороздок (зона 2). Далее, только в морской воде наблюдали область ускоренного роста трещины, где механизм усталостного разрушения дополнялся механизмом коррозионно-усталостного разрушения, рис. 5, б (зона 3). И, наконец, область долома, соответствующая быстрому статическому разрушению заключительной части образца (зона 4). Микротопография зоны 3, коррозионно-усталостного роста трещины представляла собой мозаику разориентированных фасеток скола и

перпендикулярных к ним колоний микробороздок. Эту область можно назвать зоной коррозионно-усталостного охрупчивания (см. рис.5.б), поскольку на изломах образцов, разрушенных на воздухе, несмотря на наличие микробороздок, фасеток скола не было.

На изломах образцов с низкими значениями числа циклов до разрушения зона коррозионно-усталостного охрупчивания занимала большую часть поверхности и выходила на край образца. Цветное электрохимическое окрашивание металла образца непосредственно под изломом позволило выявить в местах коррозионно-усталостного охрупчивания наличие структурно и кристаллографически выделенных областей с базисной ориентацией границ раздела. На изломах образцов с высокими значениями числа циклов до разрушения зона коррозионно-усталостного охрупчивания или совсем отсутствовала, или имела место, но располагалась в средней части излома. Цветное электрохимическое окрашивание таких образцов выявило отсутствие вытянутых частиц α -фазы с базисной ориентацией границ раздела в плоскости распространения магистральной трещины.

Проведенный и изложенный выше комплекс исследований позволил понять механизм разрушения малоцикловых продольных образцов со структурно- и кристаллографически - выделенными областями, ориентированными поперек направления прокатки (см. рис.5.а).

Поскольку надрез на образцах являлся кольцевым, то зона зарождения магистральной трещины формировалась потенциально одновременно по всему периметру образца. Однако, как было показано ранее, в местах, где структурно- и кристаллографически - выделенные области случайно оказались в зоне зарождения трещины и были ориентированы так, что направление действующей нагрузки не совпадало ни с одной из систем пластической деформации (например, как на образцах типа ДВ, см. рис.3. в), трещина с минимальной работой зарождения легко формировалась вдоль границы раздела. Продукты коррозии оказывая расклинивающий эффект

способствовали раскрытию этой трещины вдоль плоскости базиса. Быстро зародившись, трещина находила и пути своего быстрого распространения. Поэтому далее (как и на ударных образцах типа ДП) (см. рис. 3а) от границы структурно и кристаллографически выделенных областей по механизму множественного скольжения вдоль системы кристаллографических плоскостей типа $\{1010\}$ в направлении $\langle 1120 \rangle$ начинали стекать «ручьи». На изломах образцов образовывались фасетки скола с перпендикулярными к ним колониями макробороздок, (см. рис.5.б), что согласуется с объяснениями предложенными *Wanhill* (1976) при исследовании сплава Ti-6Al-4V [26].

Заключение

Таким образом, показано, что за усиление анизотропии значений ударной вязкости, увеличение разброса результатов малоцикловых испытаний образцов из двухфазных титановых сплавов ответственны структурно и кристаллографически выделенные области с базисной ориентацией границ раздела шириной 20–30 мкм, которые периодически с шагом 100–170 мкм залегают по толщине горячедеформированных заготовок. Чем ниже уровень приложенного напряжения во время испытания образца (ударного или циклического), чем больший вклад в суммарное время его жизни вносит стадия зарождения трещины, тем важнее становится учет количества и геометрии расположения в объеме плоских заготовок таких структурно и кристаллографически выделенных областей, влияющих на изменение макромеханизма разрушения испытываемых образцов.

Литература

1. Andreev A.A., Anoshkin N.F., Bochvar, G.A. (1979) Semi-finished products from titanium alloys. Metallurgy, Moscow.
2. Gorynin I.V., Chechulin B.B. (1990) Titanium in mechanical engineering. Mechanical Engineering, Moscow.

3. Chechulin B.B, Ushkov S.S., Razuvaev I.N. (1977) Titanium alloys in mechanical engineering. Mechanical Engineering, Leningrad.
4. Borisova E.A., Bochvar G.A., Brun M.Ya. (1980) Metallography of titanium alloys. Metallurgy, Moscow.
5. Belov S.P., Brun M.Ya. Glazunov S.G., Ilyin A.A. (1992) Titanium alloys. Metallurgy of titanium and its alloys. Metallurgy, Moscow.
6. Kaganovich I.N. (1968) Features of production technology of semi-finished products from titanium and its alloys. In: Titanium alloys for new technology, Nauka, Moscow, pp. 230–243.
7. Elagina, L.N., Brun M.Ya, Evmenov O.P. (1980) On the role of recrystallization processes in the formation of the structure of semi-finished titanium alloys. Light alloy technology 1: 45-51.
8. Babareko A.A., Egiz, N.V. (1982) On the mechanism of deformation and fracture of large-crystal textured α -titanium alloys. News of Academy of Sciences of the USSR. Metals 6: 152-157.
9. Skotnikova M. Pushkarev V, Kudryavtsev A. (1989) Study of micro mechanisms destruction of structurally and crystallographically textured workpieces ($\alpha+\beta$)-titanium alloy. In: Electron microscopy and strength of materials. Institute of problems of materials, Kiev, pp. 142–148.
10. Skotnikova M.A., Mironova E.V., Lanina A.A. (2013) Structural and Phase Transformation in material of Blades of Steam Turbines from titanium Alloy after Technological Treatment. Modern mechanical engineering. Science and education. Polytechnic University 3: 256–264.
11. Skotnikova M.A., Radkevich M.M, Mironova E.V. (2014) Effect of Boron Microadditives on the Anisotropy of Mechanical Properties of Flat Preforms from Titanium Alloys. Metal Science and Heat Treatment 55:910:540-549.
12. M.A.Skotnikova, N.A. Krylov G.V. Tsvetkova A.A. (2015) Structural and phase transformation in material of blades of steam turbines from titanium alloy

after technological treatment. In: Lecture Notes in Control and Information Sciences. 22:93-101.

13. Shaboldo O.P., Vitorskii Y.M., Skotnikova M.A. (2017) Formation of the structure and properties of β -type titanium alloy upon thermomechanical treatment. Physics of Metals and Metallography 18:75-80.

14. Skotnikova M. Pushkarev.V., Igoshin.C. (1990) Study of structural texturing of titanium alloys of plate type in the volume of flat billets. Factory laboratory 3: 32-35.

15. Skotnikova M. (1992) Features of plastic deformation and fracture of two-phase titanium-based alloys. In: Physics of strength and plasticity of metals and alloys. Samara, pp. 213-214.

16. Skotnikova M.A., Kudryavtsev A.S. (1994) Mechanism of destruction of structurally and crystallographically textured titanium billets. Fracture mechanics: successes and problems. Indian Institute of science, India, Bangalore, pp.112-1130.

17. Betsofen S.Ya. (1977) Study of anisotropy of mechanical properties and texture hardening of industrial titanium alloys. The author's abstract of dissertation. MATI, Moscow.

18. Skotnikova M.A., Kudryavtsev, A.S., Medvedeva, G.V. (1991) Identification of the causes of the dispersion of the durability of titanium alloy elements under the corrosive effects of the environment. In: Improving the reliability and durability of machines and structures. The Institute of materials, Kiev, pp.81-82.

19. Skotnikova M.A., Kudryavtsev A.S. (1991) Features of destruction of structurally and crystallographically textual billets from ($\alpha+\beta$) - titanium alloy. In: metallurgical Science and technology of light alloys. VILS, Moscow, pp. 99-103.

20. Skotnikova M., Kudryavtsev A. (1993) Mechanism of destruction of structurally and crystallographically textured titanium billets. Fracture mechanics: successes and problems. Karpenko Physiko - mechanical Institute, Lviv, pp. 447-448.

21. Chechulin B.B., Chesin, J.D. (1987) Cyclic and corrosion strength of titanium alloys. Metallurgy, Moscow.
22. Chesin, J.D., Razuvaeva I.N., Kopylov V.N. (1987) Features of recrystallization of a pseudo- α -titanium alloy. MITOM 10:39-42.
23. Ushkov S.S., Razuvaeva I.N., Kopylov V.N. (1988) Features of change of mechanical properties of the textured pseudo-alpha-titanium alloy in a wide temperature range. FMM, 66:6:1205-1210.
24. Skotnikova M.A., Martynov M.A. (2005) Practical electron microscopy in mechanical engineering. St. Petersburg Institute of mechanical engineering, St. Petersburg.
25. Kolachev B.A., Malkov A.V. (1983) Physical basis of titanium destruction, Metallurgy, Moscow.
26. Wanhill, R.J.H. (1976). A Fractographic Analysis of Environmental Fatigue Crack Propagation in Ti-6Al-4V sheet. Corrosion, 32:162-172.

УДК 539.217:539.219.3

**Исследование водостойкости
конструкционного углепластика ВКУ-49**

Старцев В.О.¹, к.ф.-м.н.; Николаев Е.В.¹, к.т.н.

admin@viam.ru

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

Аннотация:

Исследованы свойства плит углепластика ВКУ-49 при длительной выдержке в дистиллированной воде. Показано, что срок установления равновесного содержания влаги по толщине превышает 50 лет. Доказана стабильность предела межслойной прочности и температуры стеклования матрицы по толщине образца.

Ключевые слова:

углепластик, влагоперенос, коэффициент диффузии, предел прочности при межслойном сжатии, температура стеклования.

Введение

Конструктивные элементы из полимерных композиционных материалов на основе эпоксидных матриц находят широкое применение в авиастроении и других областях машиностроения благодаря высокой удельной прочности [1, 2]. При эксплуатации в агрессивных климатических условиях [3–5] они должны сохранять стабильность механических свойств в течение длительных сроков эксплуатации. Известно, что среды с повышенной влажностью могут существенно ухудшить деформационно-прочностные характеристики ПКМ [6–8]. Для исследования влияния влаги на свойства ПКМ экспериментально исследуют кинетику влагопереноса. В большинстве случаев кинетические кривые удовлетворительно описываются фиковской моделью диффузии, позволяя вычислить коэффициенты диффузии влаги и предельного влагосодержания в ПКМ [9]. Особенный интерес вызывает исследование влагопереноса с учетом масштабного фактора в образцах ПКМ. В работе [10] показано, что коэффициент диффузии образцов углепластика ВКУ-49 в трансверсальном направлении существенно ниже, чем коэффициенты диффузии через торцы в направлениях длины и ширины. С учетом малых значений коэффициентов диффузии, можно предполагать высокую стабильность механических свойств углепластика ВКУ-49 при длительном контакте с водой. Целью работы является экспериментальное исследование стабильности плит углепластика ВКУ-49 при длительной выдержке в воде, для чего поставлены задачи определения характеристик влагопереноса и механических характеристик по толщине плит.

Материалы и методы

Изучали плиты углепластика ВКУ-49 размерами 250×250×20 мм. Плиты погружали в дистиллированную воду (температура 60°C) и выдерживали в течение 48 недель. Один раз в две недели производили контроль массы и геометрических размеров, а также выполняли измерения предела прочности при межслойном сжатии на различной глубине от поверхности плиты. Из плиты вдоль направления армирования [0] готовили серию образцов (19 шт.) шириной 10 мм. Образцы укорачивали до 160 мм

для локализации разрушений в центральной части образца. Краевые стержни не использовали для исключения влагонасыщения через торцы плиты. В каждом образце делали пропилы шириной 2,5 мм на глубину h от 1,3 мм до 19,3 мм до плоскости, разделяющей образец на продольные области, для локализации межслойного сжатия на различной глубине от поверхности. Образец закрепляли в оснастке, и производили сжатие на универсальной электромеханической машине с приложением силы F до разрушения образца. Внешний вид серии образцов для исследования межслойного сжатия, схематичное изображение образца и схемы его нагружения показаны на рис. 1. Проведенные методические испытания показали, что значение предела прочности при межслойном сжатии $\sigma_M = F/H$ не зависит от величины l .

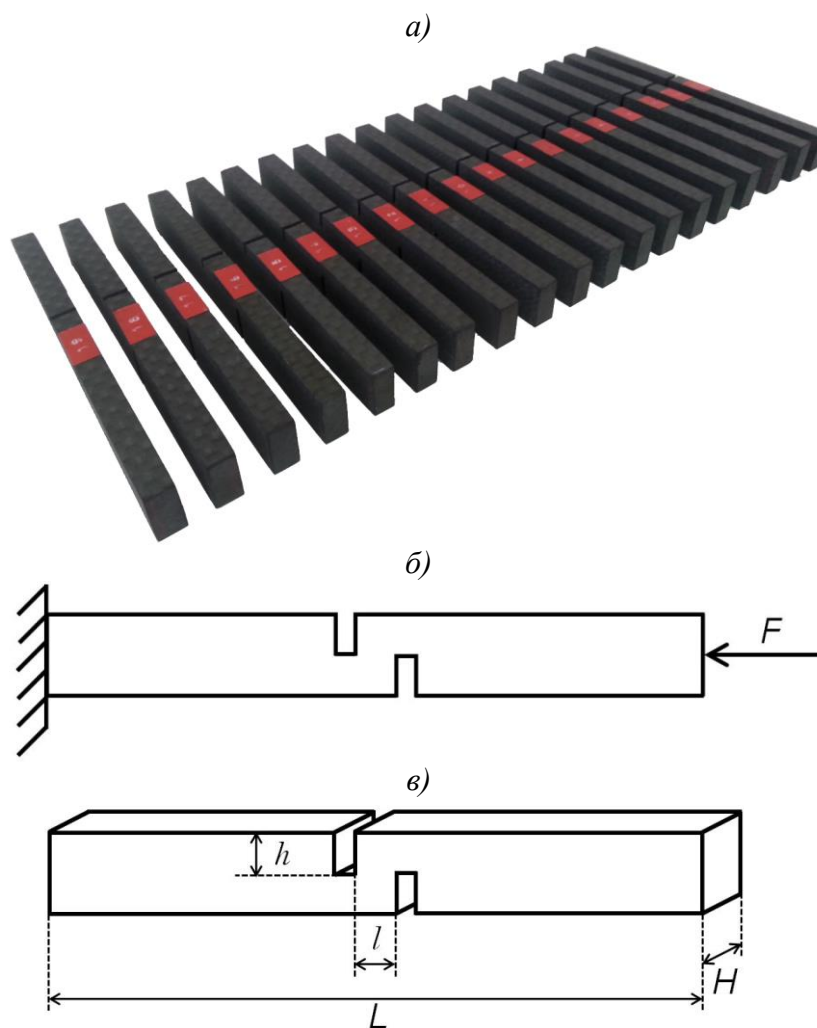


Рис. 1 – Внешний вид серии образцов для исследования межслойного сжатия (а),
схематичное изображение образца (б) и схемы нагружения (в)

В одномерном приближении влагоперенос моделировали вторым законом Фика с постоянными граничными условиями [10–13]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}, 0 < x < l, t > 0$$

$$c(x, t)|_{t=0} = c_0, c(x, t)|_{x=0} = m_0, c(x, t)|_{x=l} = m_0 \quad (1)$$

$$M(t) = \int_0^l c(x, t) dx$$

где c — концентрация влаги в единице объема образца; c_0 — начальное значение концентрации влаги при $t \rightarrow 0$; m_0 — значение концентрации влаги на границах пластины; x — координата, вдоль которой диффундирует влага, мм; l — характерная длина диффузионного пути, мм; t — время, сут.; D — коэффициент диффузии, мм²/сут.; $M(t)$ — влагосодержание модельного отрезка длины l в момент времени t .

Предельное влагосодержание и коэффициент диффузии влаги для каждого образца вычисляли по соотношениям

$$M(t) = \begin{cases} C_0 + 2(2M_0 - C_0) \sqrt{\frac{dt}{\pi}}, & t < \tau \\ M_0 + 8(C_0 - M_0) \sum_{k=0}^{\infty} \frac{e^{-n_k^2 dt}}{n_k^2}, & t \geq \tau \end{cases} \quad (2)$$

где $n_k = \pi(2k+1)$; M_0 — предельная убыль массы; $C_0=0$ — начальная убыль массы; $d_t = Dt/l^2$ влажностной аналог числа Фурье [14], где D — коэффициент диффузии, мм²/сут.; t — время увлажнения или сушки, сут.; τ — время смены вида формулы, составляет около 1 сут.; l — длина диффузионного пути, см, вычисляемая по формуле

$$\frac{1}{l_i^2} = \frac{1}{L_i^2} + \frac{1}{W_i^2} + \frac{1}{h_i^2} \quad (3)$$

где L_i, W_i, h_i — геометрические размеры i -го образца, мм.

Для общей модели диффузии, учитывающей размеры образцов, моделируемые показатели влагопереноса определяли как:

$$D = A_D H^{(B_D + C_D L)}, M_0 = A_M H^{(B_M + C_M L)} \quad (4)$$

где D — коэффициент диффузии влаги; M_0 — предельное изменение массы; H — толщина образцов; L — длина образцов; $A_D, B_D, C_D, A_M, B_M, C_M$ — параметры модели.

Для второго закона Фика в трехмерном случае использовали уравнение в виде [15,16]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} &= D_L \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_W \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + D_H \frac{\partial^2 c}{\partial z^2}, \\ -R_x < x < R_x, R_x &= \frac{L}{2}, \\ -R_y < y < R_y, R_y &= \frac{W}{2}, \\ -R_z < z < R_z, R_z &= \frac{H}{2}, \\ t &> 0 \end{aligned} \quad (5)$$

$$c(x, y, z, t)|_{t=0} = c_0, c(x, y, z, t)|_G = m_0$$

$$M(t) = \int_V c(x, y, z, t) dx dy dz,$$

где c — концентрация влаги в единице объема; c_0 — значение концентрации влаги в начальный момент времени $t=0$; x, y, z — координаты, вдоль которых диффундирует влага, мм; L, W, H — длина, ширина и толщина образца (совпадают с направлениями осей x, y, z); t — время; D_L, D_W, D_H — компоненты коэффициента диффузии; $M(t)$ — влагосодержание модельного параллелепипеда в момент времени t ; $V=LWH$ — объем параллелепипеда; G — граница образца.

На стадиях увлажнения и сушки для каждого образца параметры диффузии в трехмерном приближении (предельное изменение массы и компоненты коэффициента диффузии) вычисляли по уравнениям:

$$M_b(t) = \begin{cases} M_1 = C_0 + 2(2M_0 - C_0) \left(\sqrt{d_x} + \sqrt{d_y} + \sqrt{d_z} \right) \sqrt{t/\pi}, & M_1 < M_2 \\ M_2 = M_0 + 512(C_0 - M_0)S_x S_y S_z, & M_1 \geq M_2 \end{cases} \quad (6)$$

где

$$S_r = \sum_{k=0}^{\infty} (\exp[-n_k^2 d_{rt}] / n_k^2) \quad (7)$$

$$d_r = D_u / R_r^2; \quad n_k = \pi(2k + 1); \quad r = x, y, z; \quad u = L, W, H$$

индекс $b=\{s,d\}$ при M означает стадию увлажнения (s) или стадию сушки (d); M_0 — предельный рост (убыль) массы; C_0 — начальный прирост (убыль) массы; d_{rt} — влажностной аналог числа Фурье, D_r — компоненты коэффициента диффузии; t — время с начала увлажнения или сушки; R_r ($r=x,y,z$) — характерный размер вдоль оси.

Результаты и обсуждение

На рис. 2 показана кинетика изменения массы исследованных плит образцов при выдержке в дистиллированной воде.

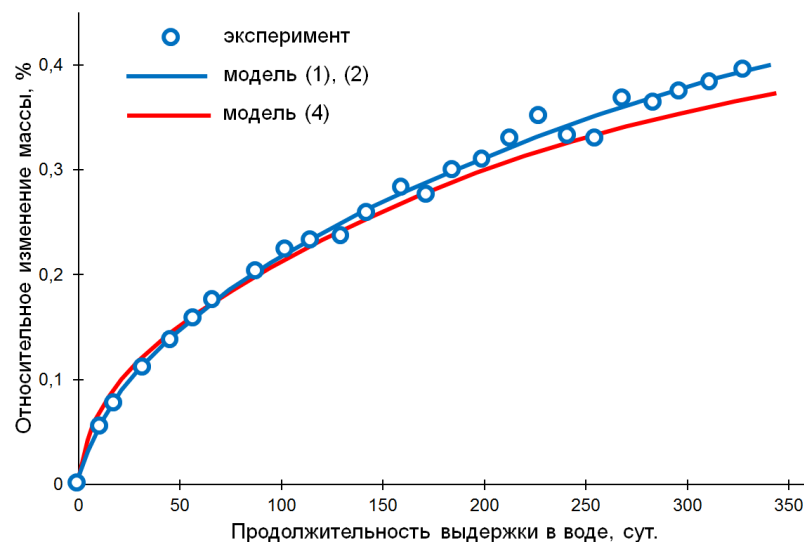


Рис. 2 — Кинетика изменения массы плит углепластика ВКУ-49 при выдержке в дистиллированной воде

Экспериментальные данные адекватно ($R^2=0,91$) аппроксимируются моделью (1), (2). Моделирование по формуле (4), позволяющей учесть зависимость характеристик влагопереноса от размера плиты, с параметрами, полученными в [10] за 35 суток испытаний, дает результат, отличающийся не более чем на 5–8% за 48 недель прямых наблюдений. За этот срок в объем плит ВКУ-49 проникло 0,4% влаги. Моделирование вторым законом Фика в трехмерном варианте (5), (6) позволило вычислить предельное водопоглощение $w=1,05\%$, коэффициенты диффузии влаги в направлении длины и ширины $D_L=D_W=0,044$ мм²/сут.

При этом значение коэффициента диффузии в трансверсальном направлении (перпендикулярно плоскости плит) на порядок ниже: $D_H=0,005$ мм²/сут.

Из-за малых значений коэффициента диффузии относительная концентрация влаги чрезвычайно медленно возрастает в направлениях длины и ширины плиты (рис. 3а) и еще медленнее для трансверсального направления (рис 3б).

Из соотношений (5), (6) вычислено, что равновесное водопоглощение для исследованных плит размерами 250×250×20 мм произойдет через 58 лет. После 48 недель выдержки плит ВКУ-49 в воде со стороны боковых сторон проникнет несущественное количество воды и можно ожидать, что механические показатели останутся на уровне исходных значений. Для строгой экспериментальной проверки этой гипотезы из плит после промежуточных съёмов готовили серии образцов (рис. 1в) для определения предела прочности при сжатии.

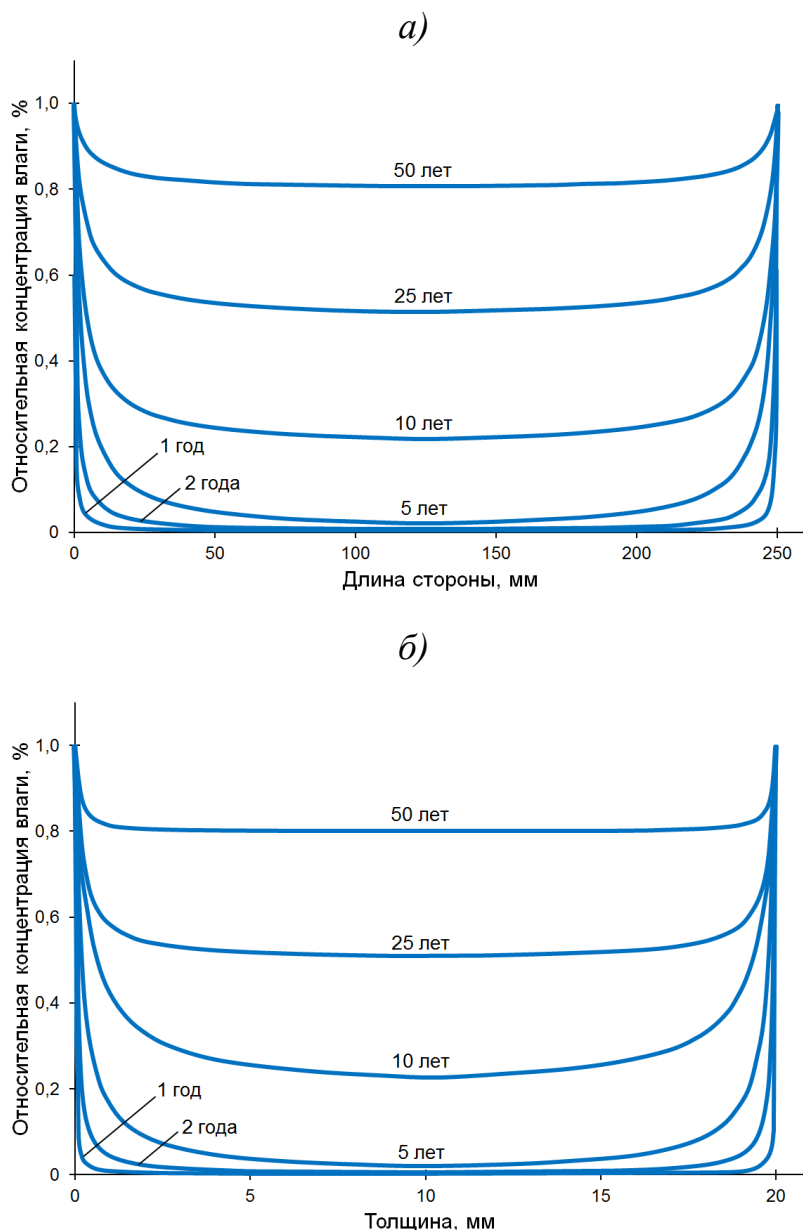


Рис. 3 – Профили относительной концентрации влаги по длине и ширине (а) и по толщине (б) плиты ВКУ-49 (а) при увеличении срока выдержки в воде до 50 лет

Предел прочности при межслойном сжатии в исходном состоянии показывает градиент по толщине (рис. 4а), вероятной причиной которого является режим прессования плит. На рис. 4б показаны результаты измерения прочности при межслойном сжатии в зависимости от глубины пропила плиты ВКУ-49 при выдержке до 48 недель в дистиллированной воде при температуре 60°C. 416 полученных значений предела прочности

с учетом экспериментальных разбросов совпадают с зависимостью для исходного состояния (рис 4а) и адекватно описывается моделью

$$\sigma_M = -0,42l^2 + 8,7l + 0,19, \quad (9)$$

где l — глубина пропила. Среднеквадратичные ошибки измерений σ_M не зависят от глубины межслойного разрушения (4,7–6,5 МПа) и подтверждают неизменность исходного градиента прочности при межслойном сдвиге за 48 недель испытаний.

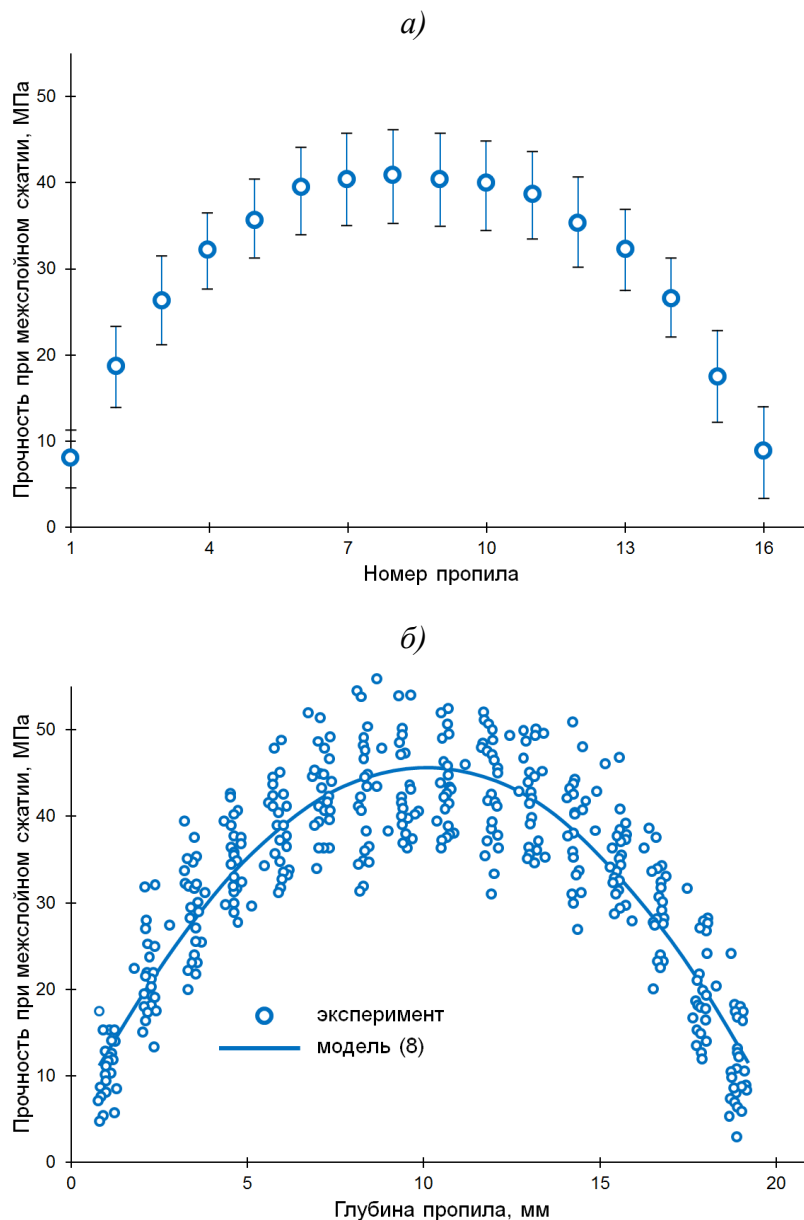


Рис. 4 — Градиент прочности при межслойном сжатии по толщине углепластика ВКУ-49 в исходном состоянии (а) и при выдержке до 48 недель в дистиллированной воде при температуре 60°C со съемами через 2 недели

Известно [10], что при поглощении углепластиком 0,6–0,9% влаги его пределы прочности при сжатии и изгибе уменьшаются на 6-11% вследствие процессов пластификации. Для исследованных плит толщиной 20мм этот эффект не наблюдается, что доказывает высокую стабильность механических свойств углепластика ВКУ-49 при длительном воздействии воды.

Для дополнительного исследования стабильности свойств плит ВКУ-49 по толщине исследовали градиент температуры стеклования T_g . Образцы размером 40×8×0,8 мм, вырезанные из поверхностного слоя плит, выдерживали при относительной влажности 98±2% и температуре 60°C, контролировали их прирост массы и выполняли измерение T_g методом динамического механического анализа (консольный изгиб на частоте 0,5 Гц в интервале температур 20–240°C). Влагосодержание в образцах этих геометрических размеров составило 0,96%. Было получено прямое доказательство пластифицирующего влияния влаги на матрицу ВСЭ-37 углепластика ВКУ-49: при поглощении 0,96% влаги T_g снижается на 34±1°C (рис. 5а).

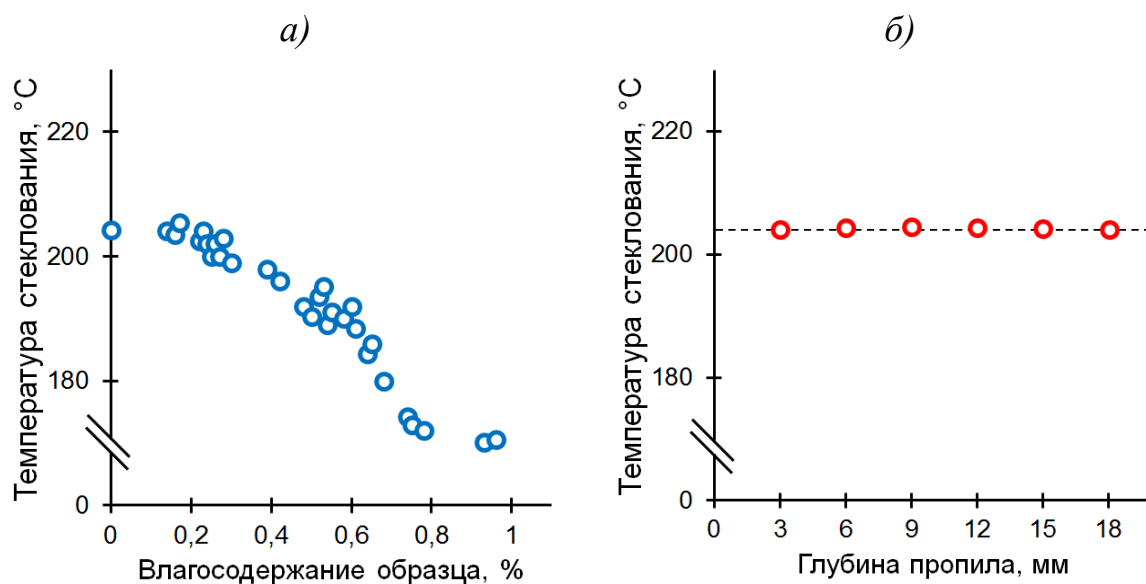


Рис. 5 – Зависимость T_g матрицы ВСЭ-37 от влагосодержания (а), значения T_g после выдержке в воде в течение 48 недель

Из плиты ВКУ-49 после 48 недели выдержки в воде из слоев на различной глубине от поверхности плит подготовили 6 образцов и измерили их T_g . Выявили, что T_g не зависит от глубины слоя, из которого был подготовлен образец, и составляет $204 \pm 0,5^\circ\text{C}$ (рис 5б).

Заключение

Таким образом, доказана высокая стабильность сохранения свойств плит углепластика ВКУ-49 при выдержке в воде при температуре 60°C в течение 48 недель по сохранению профиля градиента прочности при межслойном сжатию и неизменности температуры стеклования по толщине плиты из-за пренебрежимо малого влагосодержания материала в поверхностном слое. Модельные расчеты концентрации влаги по толщине плиты также подтверждают возможность его длительной эксплуатации в водной среде.

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

Литература

1. Соколов И.И., Раскутин А.Е. Углепластики и стеклопластики нового поколения // Труды ВИАМ: электрон.-науч.-технич. журн. 2013. № 4. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru>
2. Каблов Е.Н., Старцев В.О., Иноземцев А.А. Влагонасыщение конструктивно-подобных элементов из полимерных композиционных материалов в открытых климатических условиях с наложением термоциклов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 2. С. 56–68.
3. Каблов Е.Н., Старцев О.В. Фундаментальные и прикладные исследования коррозии и старения материалов в климатических условиях (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2015. Т. 4, № 37. С. 38–52.
4. Старцев В.О. Градиент прочности по толщине углепластика

после длительного экспонирования в морском климате. // Механика композитных материалов. 2016. Т. 52, № 2. С. 249–256.

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

6. Старцев В.О., Махоньков А.Ю., Котова Е.А. Механические свойства и влагостойкость ПКМ с повреждениями // Авиационные материалы и технологии. 2015. № S1. С. 49–55.

7. Joliff Y.L., Belec L., Chailan J.F. Modified water diffusion kinetics in an unidirectional glass/fibre composite due to the interphase area: experimental, analytical and numerical approach // Composite Structures. 2013. Т. 97. Р. 296–303.

8. Николаев Е.В., Барботько С.Л., Андреева Н.П., Павлов М.Р., Гращенков Д.В. Комплексное исследование воздействия климатических и эксплуатационных факторов на новое поколение эпоксидного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе. Часть 4. Натурные климатические испытания полимерных композиционных материалов и // Труды ВИАМ: электрон.-науч.-технич. журн. 2016. № 6. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru>

9. Панин С.В., Старцев О.В., Кротов А.С. Диагностика начальной стадии климатического старения ПКМ по изменению коэффициента диффузии влаги // Труды ВИАМ: электрон.-науч.-технич. журн. 2014. № 7. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru>

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

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

12. Старцев В.О., Ильичев А.В. Влияние энергии механического удара на сорбцию и диффузию влаги в полимерных композиционных материалах при варьировании размеров образцов // Механика композитных материалов. 2018. Т. 54, № 2. С. 219–232.

13. Старцев В.О., Николаев Е.В. Стабильность свойств углепластика ВКУ-49 при длительной выдержке в воде // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2018. № 12. С. 13–20.

14. Startsev O. V., Krotov A.S., Golub P.D. Effect of climatic and radiation ageing on properties of glass fiber reinforced plastic VPS-7 // International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials. 1998. Vol. 41, No 3–4. P. 263–273.

15. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа. 600 с., 1967.

16. Aktas L., Namidi Y.K., Altan M.. Combined edge and anisotropy effects on Fickian mass diffusion in polymer composites // Journal of engineering materials and technology. 2004. Vol. 126, No 4. P. 427–435.

УДК 66.095.26

**Получение микрокапсул, содержащих тебуконазол,
для повышения биостойкости пенополиуретанов**

Терехов И.В., к.х.н.¹; Хаитметова Д.У.¹;

Шленский В.А.¹; Лонский С.Л.¹

ivan.vl.terekhov@gmail.com; depecheoff@gmail.com;
seva95@list.ru; stas-stas@mail.ru

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

Аннотация:

Исследована возможность получения и микроструктура микрокапсул с карбамидо-формальдегидной оболочкой, содержащих в качестве ядра фунгицид тебуконазол в смеси с эпоксидной смолой DER-330. Определена возможность получения полиуретановых пен с введенными в полимерную матрицу микрокапсулами, используемыми для придания антимикробных/антигрибковых свойств материалу.

Ключевые слова:

эмульсии, микрокапсулирование, эпоксидные смолы, полиуретаны, биоциды, фунгициды.

Введение

Микробиологическое загрязнение поверхностей, их разложение в результате жизнедеятельности микроорганизмов являются одними из основных причин разрушения полимерных материалов [1]. Все существующие микроорганизмы (бактерии, мицелиальные грибы, дрожжи и т. д.) могут накапливаться, размножаясь, на поверхности материала, создавая на нем пленку или биофильм, проникая в дальнейшем вглубь полимерной матрицы. При этом, как и многие другие полимерные материалы, полиуретаны и пенополиуретаны (ППУ) чувствительны к атакам микроорганизмов [1]. Микроорганизмы и метаболиты вызывают химическую деструкцию, изменения их физико-химических и электрофизических свойств в результате набухания, растрескивания и т.п. [2]. Так, микробиологическая коррозия теплоизоляционных полиуретановых пен [3], например, приводит к быстрому ухудшению их теплофизических характеристик.

Выделяется два основных механизма биодеструкции полиуретанов [4]: биологическая окислительная деструкция и биологический гидролиз. Как правило, второй механизм (с разрушением сложноэфирной связи) более выражен, и это объясняет то, что ППУ на основе простых полиэфиров в обычных условиях являются более стойкими по отношению к биодegradации, в сравнении с аналогичными материалами на основе сложных полиэфиров [5]. Специфический механизм деградации и относительная биостойкость полиуретанов различной химической природы существенно зависят от условий – в частности, от влажности воздуха, pH среды (при исследовании в водной среде), присутствия окислителей и других факторов.

Для борьбы с такими микробиологическими повреждениями полимеров используются различные антимикробные органические и неорганические добавки (биоциды), которые также можно вводить как

напрямую в полимерную матрицу, так и делать из них различные покрытия [6].

При использовании подобных биоцидов с течением времени на поверхностных слоях, находящихся в контакте с окружающей средой, зачастую происходит исчерпание антимикробных агентов, вплоть до полной потери поверхностью антимикробной защиты, в виду их диффузии в окружающую среду, под действием деструктивных факторов окружающей среды (свет, окисление и пр.). Для снижения эффекта «вымывания» биоцида в настоящее время разрабатываются различные подходы, например, ковалентное модифицирование полимерной матрицы фрагментами, обладающими биоцидной активностью (tethered biocides) [7–9]. Так были разработаны полиамидоуретаны с металлосодержащими фрагментами в основной цепи, обладающие повышенной биостойкостью, и полиуретановые композиции, в которые вводятся реакционные компоненты, содержащие четвертичные аммониевые функциональные группы.

Альтернативным решением этих проблем является инкапсулирование биоцидных компонентов и последующее их введение в матрицу или покрытие материала изделия [10–12]. Так, например, инкапсулирование дихлороктилизотиазолинона (DCOIT) для его дальнейшего введения в антимикробное покрытие для фасадов домов значительно сократило его потери с поверхности и увеличило его срок эксплуатации [10], а использование инкапсулированной смеси биоцидов способствует лучшему сохранению зерен [12].

В данной работе нами предложен метод получения микрокапсул с карбамидо-формальдегидной оболочкой, содержащих в ядре эпоксидную смолу с растворенным в ней биоцидом тебуконазолом.

Экспериментальная часть

Объекты исследования

Эпоксидная смола D.E.R.-330 (“Olin Epoxy”), эквивалентный эпоксидный вес (Epoxyde Equivalent Weight) (g/eq) 176 – 185; параформальдегид (“Acros”), молекулярная масса 300-3000 г/моль; мочевины (“РусХим”), молекулярная масса 60,06 г/моль; молекулярная масса 138,12; резорцин (“Acros”), молекулярная масса 110,1 г/моль; поливиниловый спирт (“ЕвроХим”), степень гидролиза 70-99%, тебуконазол (“Bayer”) молекулярная масса 307,8 г/моль.

Микрокапсулирование эпоксидной смолы с тебуконазолом.

В химический стакан емкостью 500 мл, снабженный пропеллерной мешалкой и обогреваемой рубашкой, добавляли 152,1 г воды, 9,36 г мочевины, 0,78 г резорцина, 0,78 г NaCl, 35,1 г 5% масс. раствора ПВС в воде и предварительно приготовленный раствор 39 г DER-330 и 0,137 тебуконазола. Для образования эмульсии полученную смесь стабилизировали в течение 10-15 минут при скорости вращения мешалки 500-600 об/мин, после чего температуру поднимали до 60°C, pH реакции доводили до значений 2,5-3,5 и в реактор добавляли 25 г заранее приготовленного из параформальдегида 37,5% масс. раствора формальдегида в воде. Реакцию поликонденсации формальдегида с мочевиной на поверхности капель эмульсии проводили в течение 4 часов, после чего полученную смесь охлаждали до комнатной температуры, фильтровали на воронке Бюхнера и промывали поочередно водой и ацетоном.

Методы исследования

Для исследования структурных и морфологических свойств полученных микрокапсул использовался микроструктурный анализ.

Микроструктурный анализ и исследование морфологии микрокапсул были проведены при помощи фотографий, выполненных с помощью

оптического микроскопа Olympus BX-51 в режимах «отражение» и «просвет» при увеличении в 50, 100 и 200 раз.

Определение содержания биоцида в образцах проводили методом обращенно-фазовой хроматографии в градиентном режиме.

Для проведения анализа образцы экстрагировали в ацетонитриле с обработкой на ультразвуковой ванне Сапфир УЗВ-2,8 в течение 10 мин и последующим фильтрованием экстрактов через мембранные фильтры Olimpeak с диаметром пор 0,45 мкм (Teknokroma, Испания).

Анализ образцов проводили на жидкостном хроматографе LC-20 Prominence (Shimadzu, Япония) при следующих условиях – колонка Mediterranean Sea18 (4.6*100 мм, 3 мкм), ультрафиолетовое детектирование (270 нм), состав подвижной фазы (ацетонитрил-вода): 0-5 мин 50% ацетонитрила, 5–15 мин 50–65% ацетонитрила, 15–20 мин 100% ацетонитрила, 20–30 мин 50% ацетонитрила, скорость потока 1 мл/мин, объем ввода образца 5 мкл.

Расчет содержания биоцида проводили методом внешнего стандарта путем сравнения интенсивностей хроматографических пиков для эталонного и анализируемого образцов.

Обсуждение результатов

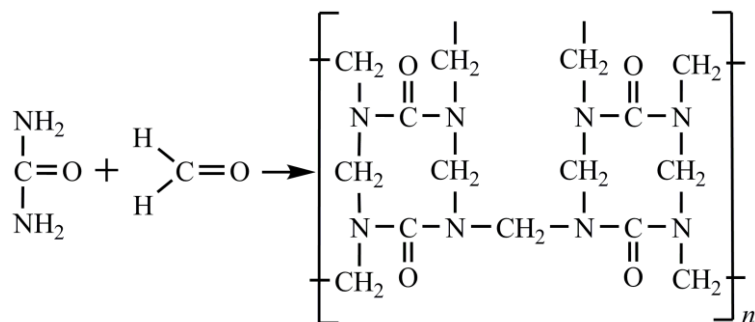
Тебуконазол – распространенный пестицид и эффективный системный фунгицид, часто используется для обработки семян зерновых культур, а также в полимерной и строительной промышленности. Один из немногих биоцидов, плохо растворимых в воде, что нужно учитывать при получении микрокапсул. В связи с этим при исследовании возможности получения микрокапсул, содержащих тебуконазол в ядре, был выбран один из легкорезализуемых способов синтеза оболочки микрокапсул, а именно получение нерастворимого в воде карбамидо-формальдегидного полимера на поверхности капелек суспензии гидрофобного ядра [13, 14]. Этот процесс нашел большое распространение при создании самовосстанавливающихся

полимерных материалов и, в последнее время, его начали использовать для капсулирования других компонентов полимерных систем, например биоцидов [12].

Так как тебуконазол является кристаллическим веществом, его решено было растворить в гидрофобном соединении. Растворимость тебуконазола в неполярных растворителях, например хлорбензоле, оказалась ниже ожидаемой, в связи, с чем была проведена работа по поиску подходящего вещества, нерастворимого в воде. В качестве такого соединения хорошо подошла эпоксидная смола DER-330, являющаяся диглицидиловым эфиром бисфенола А. Помимо способности растворить данный биоцид смола DER-330 может нести в себе дополнительную функцию, а именно выступать в качестве залечивающего агента при повреждении полимерного материала и высвобождении смолы в участок повреждения.

Концентрация биоцида в эпоксидной смоле, равная 0,35%, была подобрана с учетом того, что в готовом материале концентрация капсул не должна превышать 1-3% для сохранения его свойств, но при этом биоцид должен быть в количестве большем, чем необходимое для проявления его фунгицидного эффекта, что составляет 0,001 г на 100 г материала.

Среди множества существующих методик микрокапсулирования с получением карбамидо-формальдегидной оболочки на границе раздела фаз суспензии вода-смола была выбрана одностадийная методика с поликонденсацией карбамида и формальдегида *in situ* по следующей схеме:



По сравнению с двухстадийным методом получения микрокапсул, основанном на получении крабамидо-формальдегидного олигомера с

последующей его конденсацией на поверхности капелек суспензии, данная методика обладает рядом преимуществ, а именно при её использовании сокращаются временные и энергетические затраты за счет сокращения стадий процесса, упрощается регулирование рН среды при прохождении поликонденсации, отсутствует необходимость в дополнительной очистке олигомера от выпавшего из раствора при хранении полимера.

В данном методе на качество продукта реакции, помимо температуры, показателя рН среды и скорости перемешивания, оказывают значительное влияние стабилизаторы эмульсии. В качестве основного стабилизатора использовались различные марки поливинилового спирта (ПВС), который формирует поверхностный слой на границе раздела фаз смола-вода. Помимо ПВС в систему добавлялись незначительные количества резорцина, который также участвует в процессе пленкообразования, и хлорида натрия, выступающего в роли высаливающего агента.

Были исследованы различные типы ПВС, содержащие от 13,8 до 0,88% негидролизированных ацетатных групп и с $M_n=9500-38000$, среди которых лучше всего проявил себя ПВС, имеющий степень гидролиза 86-89% и молекулярный вес 27000–32000. При использовании такого стабилизатора получают целые и рассыпчатые одиночные микрокапсулы.

Также было исследовано влияния скорости вращения пропеллерной мешалки на свойства получающихся микрокапсул. Было определено, что наилучшие результаты получаются при скорости вращения мешалки 500–600 об/мин (рисунок 1). При этом повышение скорости вращения мешалки приводит к логичному понижению размеров образующихся микрокапсул. Так при скорости вращения 500 об/мин размеры капсул составляют 200–480 мкм с преобладанием капсул с размером 350–450 мкм, а при скорости вращения 600 об/мин размеры капсул уменьшаются до 50–320 мкм с преобладанием капсул с размером 100–250 мкм.

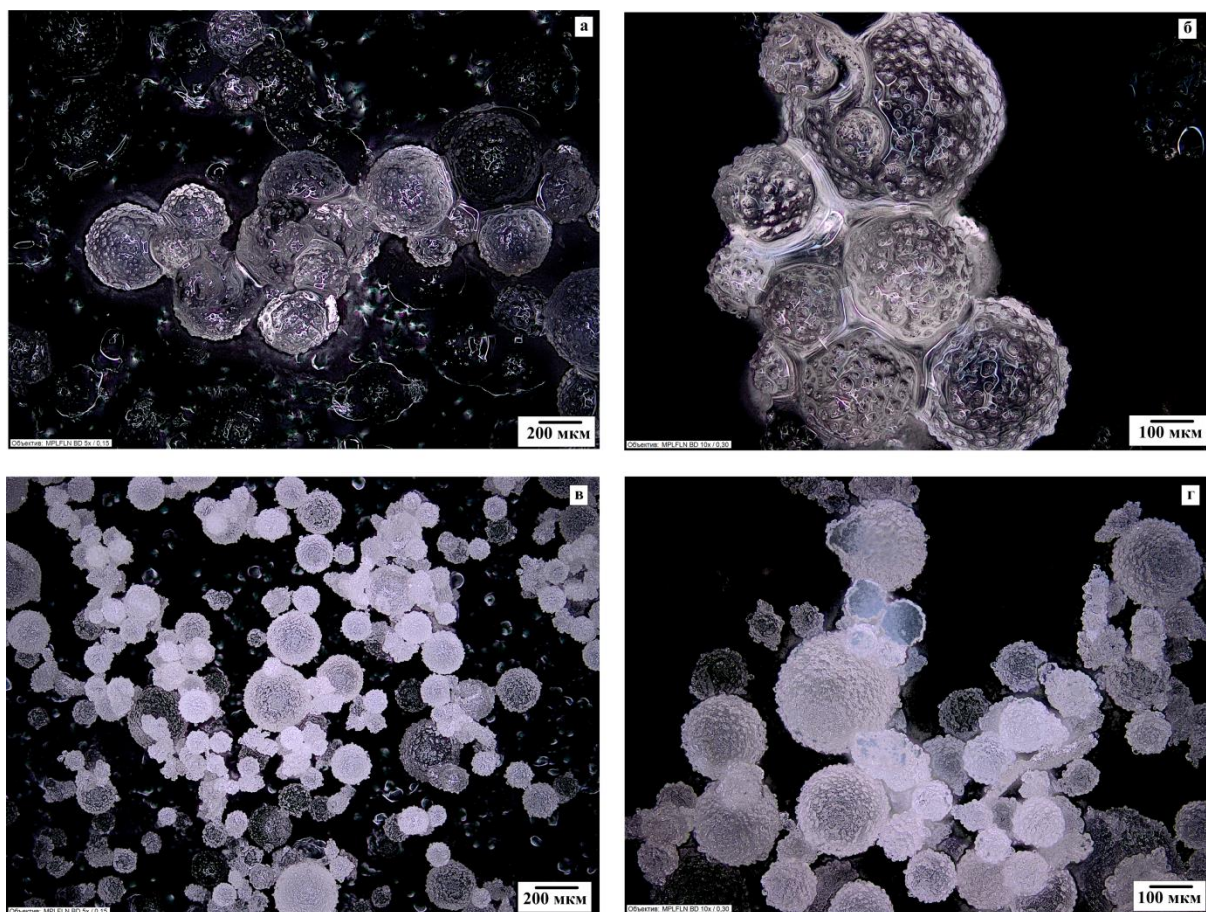


Рис. 1 – Микроструктура микрокапсул, полученных при следующих режимах перемешивания: а, б) 500 об/мин; в, г) 600 об/мин

Так же, как видно из представленных микроструктур, капсулы с большим размером, полученные при низкой скорости вращения мешалки, получаются менее чистые, чем капсулы, полученные при скорости вращения мешалки 600 об/мин, что, скорее всего, связано с большей хрупкостью больших капсул и их частичным разрушением вследствие ударного воздействия мешалки, а также под собственным весом при фильтровании и очистке капсул.

Так как биоцид тебуконазол является частично растворимым в воде, важным является проверка отсутствия его перехода в водную часть суспензии в процессе микрокапсулирования. Для этого полученные капсулы были экстрагированы в ацетонитриле с обработкой смеси на ультразвуковой ванне с целью разрушения оболочки микрокапсул, и, впоследствии,

полученный экстракт отфильтровывали через мембранные фильтры для удаления нерастворимой полимерной оболочки микрокапсул. После этого полученные экстракты были исследованы на жидкостном хроматографе методом обращенно-фазовой хроматографии (рисунок 2).

В ходе исследования было обнаружено наличие тебуконазола в ядре микрокапсул. Расчет содержания биоцида проводили методом внешнего стандарта путем сравнения интенсивностей хроматографических пиков для эталонного и анализируемого образцов. Рассчитанное содержание в образцах полученных со скоростью вращения мешалки 500 об/мин и 600 об/мин составило 0,26% и 0,23%, соответственно. Снижение содержания тебуконазола в ядре с расчетных 0,35% скорее всего связано с его частичным переходом в водную фазу суспензии. Это частично подтверждается большей потерей содержания при повышенных оборотах, так как при этом уменьшаются размеры капелек органической фазы и, следовательно, повышается площадь взаимодействия органической и водной фазы. Однако ввиду того, что данный биоцид начинает работать при количествах 0,001 г на 100 г раствора, содержания его в количестве 0,23-0,25% в ядре должно хватить для проявления фунгицидного эффекта, что будет проверено в дальнейшей работе.

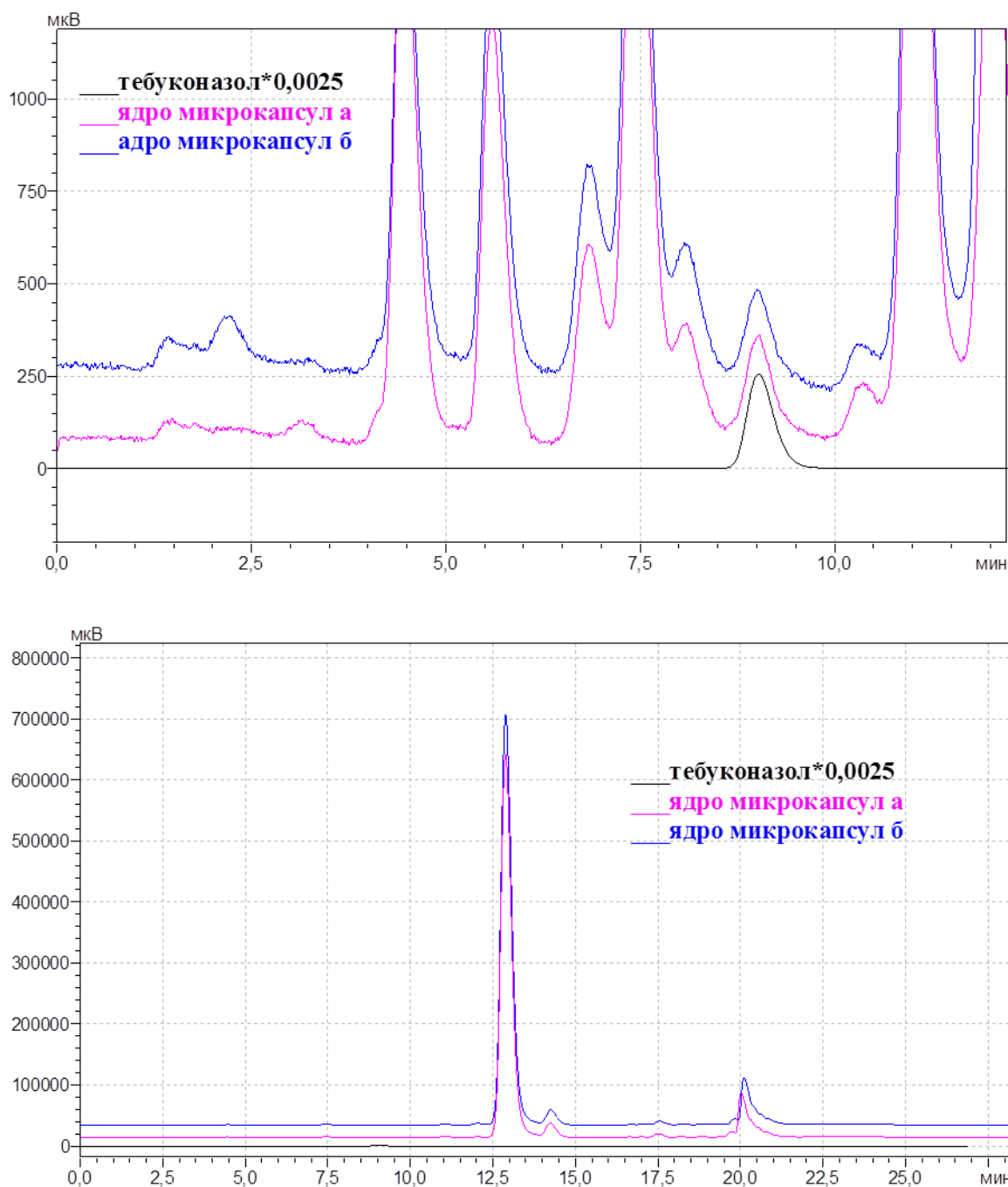


Рис. 2 – Хроматограммы экстрактов образцов, полученные методом обращенно-фазовой хроматографии и нормированные на концентрацию 10 г/л, объем образца 5 мкл

Выводы

В работе методом поликонденсации карбамида и формальдегида на границе раздела фаз суспензии вода/раствор тебуконазола в эпоксидной смоле были получены микрокапсулы, содержащие в своем ядре

высокоэффективный биоцид. Было определено влияние условий стабилизации и скорости вращения пропеллерной мешалки на свойства получаемых микрокапсул. Наилучшим стабилизатором оказался ПВС, имеющий степень гидролиза 86–89% и молекулярный вес 27000–32000, а скорость вращения мешалки 600 об/мин, так как при этом образуются чистые и рассыпчатые микрокапсулы без повреждений размером 50–320 мкм. Методом жидкостной хроматографии экстракта ядра разрушенных под воздействием ультразвука капсул определено, что при введении в исходную эпоксидную смолу 0,35% тебуконазола в конечном продукте содержится до 0,23–0,26% биоцида, что связано с частичным его переходом в процессе получения микрокапсул из органической в водную фазу.

В дальнейшем планируется провести исследования по определению биостойкости полученных микрокапсул в сравнении с эталонными микрокапсулами, не содержащими биоцид, а так же определить биостойкость полиуретановых пен, содержащих в качестве добавки такие микрокапсулы с различным размером и концентрацией биоцида.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-05060 «Исследование возможности создания полиуретановых пен и эластомеров с повышенной устойчивостью к воздействию микробиологических факторов посредством использования комбинированных добавок, включающих дисперсии наночастиц серебра и инкапсуляцией активного вещества».

Литература

1. Клемпнер Д., Сендиджаревич В. Полимерные пены и технология вспенивания: Пер. с англ. / Под ред. к.т.н. А.М. Чеботаря. – СПб.; Профессия, 2009. 600 с. (Klempner D., Sendjarevic V. Handbook of Polymeric Foams and

Foam Technology / Eds. Klempner D., Sendjarevic V. , Hanser Publishers New York, 2004 – 603 P.).

2. Пехташева Е.Л., Неверов А.Н., Заиков Г.Е., Стоянов О.В., Русанова С.Н. Биоповреждения и защита синтетических полимерных материалов // Вестник Казанского технологического университета, 2012. Т.15. №10. С. 166–173.

3. Лаптев А.Б., Бобырева Т.В., Баринов Д.А. Снижение теплоизолирующей способности волокнистых материалов при воздействии климата и микроицетов // Материалы Всероссийской научно-технической конференции «Современные высокотемпературные волокнистые теплозвукоизоляционные материалы». Москва. 2017.

4. Mahajan N., Gupta P. New insights into the microbial degradation of polyurethanes // RSC Advances, 2015. V. 5. P. 41839–41854.

5. Darby R.T., Kaplan A.M. Fungal susceptibility of polyurethanes // Applied Microbiology, 1968. 16(6). P. 900–905.

6. Handbook of Material Biodegradation Biodeterioration and Biostabilization, 2nd Edition // Eds. Falkiewicz-Dulik M., Janda K., Wypych G., Chemtec Publishing, 2015 – 474 P.

7. Kugel A., Stafslie S., Chisholm B.J. Antimicrobial coatings produced by “tethering” biocides to the coating matrix: A comprehensive review” // Progress in Organic Coatings, 2011. 72. P. 222–252;

8. Robota L.P. Metalcontaining polyurethanes – microbiologically-stable materials // Polymer Journal, 2012, V. 34 I 4, P. 387–394.

9. Udabe E., Isik M., Sardon H., Irusta L., Salsamendi M., Sun Z., Zheng Z., Yan F., Mecerreyes D. Antimicrobial polyurethane foams having cationic ammonium groups // Journal of Applied Polymer Science, 2017. 134. P. 45473

10. Edge M., Allen N., Turner D., Robinson J., Seal K. The enhanced performance of biocidal additives in paints and coatings // Progress in Organic Coatings, 2001. V. 43. P. 10–17

11. Jämsäa S., Mahlberga R., Holopainena U., Ropponena J., Savolainenb A., Ritschkoffa C. Slow release of a biocidal agent from polymeric microcapsules for preventing biodeterioration // *Progress in Organic Coatings*, 2013. V. 76. P. 269–276.

12. Yuana H., Li G., Yang L., Yan X., Yang D. Development of melamine–formaldehyde resin microcapsules with low formaldehyde emission suited for seed treatment // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2015. V. 128. P. 149–154.

13. Терехов И.В., Шленский В.А., Куршев Е.В., Лонский С.Л., Дятлов В.А. Исследование факторов, влияющих на образование эпоксисодержащих микрокапсул для самовосстанавливающихся композиций // *Авиационные материалы и технологии*, 2018. № 3 (52). С. 27–34.

14. Гребенева Т.А., Терехов И.В., Чурсова Л.В., Шлёнский В.А., Горбатова Т.Э., Долженкова Я.С., Дятлов В.А. Микрокапсулирование в самовосстанавливающихся композиционных материалах // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2016. №10. С.40–45.

УДК 535.311:551.508.77

Опτικο-электронный измеритель интегральных и микроструктурных характеристик атмосферных осадков

Кальчихин В.В.¹, к.ф.-м.н.; Кобзев А.А.¹, к.т.н.;

Тихомиров А.А.¹, д.т.н.

vvk@imces.ru, alexey-kobzev@mail.ru, tikhomirov@imces.ru

¹ИМКЭС СО РАН, 634055, г. Томск

Аннотация:

Разработан оптико-электронный измеритель падающих частиц атмосферных осадков, в котором использован метод получения и анализа теневых изображений этих частиц. Представлены результаты его лабораторных и натурных испытаний в сравнении с традиционными измерителями осадков.

Ключевые слова:

интегральные и микроструктурные характеристики атмосферных осадков, измерение.

Информация о количестве выпадающих атмосферных осадков и их интенсивности имеет существенное значение для ряда отраслей экономики, климатических исследований [1], а также для оценки коррозионных воздействий осадков на различные материалы и изделия. В некоторых задачах прикладных исследований [2, 3] также необходимы данные о микроструктурных характеристиках осадков – параметрах отдельных частиц (гидрометеоров). Среди новых средств измерений для определения характеристик атмосферных осадков наиболее перспективными являются приборы, основанные на оптических методах [4, 5]. Они обеспечивают возможность автоматического получения наиболее полной информации о характеристиках атмосферных осадков: времени начала и продолжительности выпадения, их виде (дождь, снег, град), интенсивности и количестве, а также об их микроструктуре (распределение по размерам и скоростям). Кроме того, такие приборы легко интегрировать в состав автоматических метеорологических комплексов для расширения их измерительных характеристик. В докладе приведено описание разработанного оптико-электронного осадкомера, принцип действия которого основан на анализе теневых изображений отдельных частиц осадков, и результаты его лабораторных испытаний и натурных измерений характеристик дождевых и снеговых осадков в сравнении с традиционными осадкомерами.

Поскольку измерители осадков, традиционно применяемые для метеорологических наблюдений, не позволяют получать информацию о микроструктурных характеристиках осадков, для их определения используются специальные приборы – дисдрометры [4, 5]. Среди оптических дисдрометров выделяется группа приборов [6, 7], в основе работы которых лежит метод получения и анализа теневых изображений частиц осадков [8]. Данный метод основан на том, что падающие частицы осадков пересекают световой поток, формируя при этом тень. Многоэлементный приемник

оптического излучения регистрирует изменение освещенности отдельных светочувствительных элементов. Обработка и анализ полученных сигналов позволяет восстановить форму частиц, определить их размеры (эквивалентный диаметр и объем каждой частицы) и скорости перемещения.

Высокая точность измерения микроструктурных характеристик осадков обеспечивает на основе этих измерений возможность вычисления интегральных характеристик для жидких осадков – их интенсивности I (мм/мин), и количества Q (мм). Кроме того, подход, основанный на получении функции распределения частиц осадков по эквивалентным диаметрам, обеспечивает определение и других их характеристик: концентрации частиц (м^{-3}), водности ($\text{г}/\text{м}^3$), удельной энергии ($\text{Дж}/\text{м}^2$), удельного сечения (км^{-1}), радиолокационной отражаемости ($\text{мм}^6/\text{м}^3$) [9].

Следует отметить, что рассмотренный метод, предоставляя информацию о размерах и скоростях падения частиц осадков, позволяет определять вид осадков путем сравнения этих параметров с величинами, характерными для данного вида. Известно, что размеры и скорости падения капель дождя имеют взаимно однозначное соответствие [9], тогда как размеры снежинок и снежных хлопьев варьируются в широких пределах при скоростях падения до 1,5 м/с. Для идентификации града можно воспользоваться функцией распределения частиц по размерам. Несмотря на довольно большой диапазон возможных размеров градин (от одного до нескольких десятков миллиметров), в большинстве случаев распределение градин по размерам может быть описано одновершинной кривой с максимумом в диапазоне диаметров 5–10 мм [9]. Кроме того, градовые частицы, как правило, имеют значительно большую по сравнению с каплями и снежинками терминальную скорость падения, что также может учитываться при определении вида осадков с помощью метода получения и анализа теневых изображений частиц.

Основываясь на анализе работ [5–8], а также на результатах

собственных исследований [10, 11], нами разработан образец опико-электронного осадкомера (ОЭО), внешний вид и схема которого представлены на рис. 1. Для реализации метода получения и анализа теневых изображений частиц осадков плоский горизонтальный световой поток от источника излучения 1, коллимированный с помощью цилиндрической линзы 2, направляется на приемник 3 (линейный оптический сенсор, содержащий 768 светочувствительных элементов размером $63,5 \times 63,5$ мкм каждый). При этом формируется измерительная площадка прибора (рис. 1, б). Размеры последней определяются длиной оптического сенсора и размером открытой части измерительного канала, через которую проходят частицы осадков. Пересекая световой поток от источника излучения, падающие частицы вызывают затенение элементов линейного сенсора.

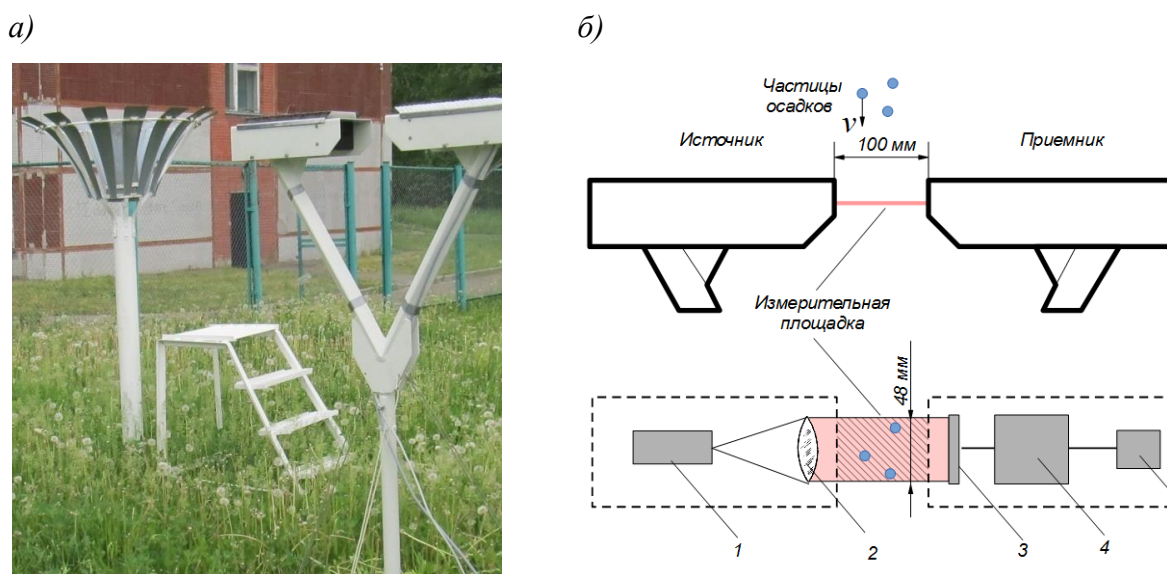


Рис. 1 – Оптико-электронный осадкомер: а) – внешний вид прибора рядом со стандартным осадкомером О-1 на метеоплощадке ИМКЭС СО РАН; б) – функциональная схема прибора: 1 – источник оптического излучения; 2 – система оптических линз; 3 – линейный сенсор; 4 – блок формирования измерительной информации; 5 – выходной интерфейс

Высокая частота считывания информации о количестве затененных элементов (порядка 20 кГц) обеспечивает возможность многократного измерения горизонтальных сечений тени каждой частицы по мере ее прохождения через измерительную площадку. Число измеренных сечений

каждой частицы зависит от скорости ее падения, вертикального размера и частоты сканирования линейного сенсора. На основании анализа размеров сечений каждой частицы восстанавливаются ее эквивалентный диаметр, форма, скорость падения, содержащийся в ней объем жидкости. ОЭО точно определяет количество и размеры частиц, прошедших через измерительную площадку в единицу времени, что позволяет оценивать интенсивность осадков любого вида.

Погрешность измерительной информации, получаемой с помощью ОЭО, практически не зависит от количества, продолжительности и интенсивности зарегистрированных осадков, а чувствительность по количеству выпавших осадков у него существенно выше, чем у традиционных осадкомеров. Поэтому измерительная площадка такого прибора может иметь существенно меньший размер, чем приемное отверстие стандартного осадкомера. Основными критериями выбора этой величины, определяющими эффективность измерения, являются чувствительность прибора и объем формируемой измерительной информации. Результаты проведенных оценок [11] показали приемлемость выбранного размера площадки – 48 см².

При эксплуатации ОЭО может происходить регистрация объектов, не являющихся падающими частицами осадков: брызги осадков, запотевание и изморозь на защитных стеклах, а также насекомые, листья и т.д. Эти помехи приводят к ошибочным результатам, а в некоторых случаях – к сбоям в работе прибора.

Созданная система устранения внешних помех [12], использующая ряд технических и программных решений, обеспечивает повышение автономности работы прибора и увеличение временного интервала между его техническим обслуживанием. Для устранения помех, вызванных погодными явлениями с образованием влаги или ледяного покрытия на поверхности защитных стекол, применена система обогрева. Она включается

и отключается автоматически при получении соответствующей информации. Программные решения исключают из анализа объекты, не относящиеся к падающим частицам осадков, путем применения фильтрации. Основными критериями для этого являются размеры объектов и время их нахождения в пределах измерительной площадки.

Разработанное программное обеспечение (ПО), кроме фильтрации измерительных данных, обеспечивает решение ряда других задач, направленных на автоматизацию процесса измерений. ПО состоит из двух программ. Первая программа выполняется в блоке формирования измерительной информации осадкомера и осуществляет преобразование сигналов с выходов линейного сенсора в измерительную информацию, первичную фильтрацию данных и их передачу в выходной интерфейс. Вторая программа работает на внешнем компьютере и осуществляет обработку, корректировку и фильтрацию данных, вычисление параметров отдельных частиц (диаметр, объем, скорость), расчет интегральных характеристик осадков на основе разработанных алгоритмов, визуализацию, а также выдачу измерительной информации и формирование файлов данных.

Важным этапом создания любого средства измерения является установление зависимости между его показаниями и реальным значением измеряемой физической величины. Калибровка прибора заключалась в проведении процедуры получения значений поправочных коэффициентов, которые необходимо внести в алгоритм расчета суммарного объема жидкости, прошедшей через его измерительную площадку.

Процесс калибровки осуществлялся с помощью эталонных стальных шаров приборных подшипников, выполненных с высокой точностью, в диапазоне диаметров 1÷7 мм. Использование такой процедуры позволяет достичь погрешности измерения размеров частиц, не превышающей 0,1 мм [13]. Кроме того, была оценена погрешность определения количества (объема осадков) путем измерения суммарных объемов серий капель, выпускаемых

из шприца объемом 1 мл и проходящих через измерительную площадку. Капли, получаемые непосредственно над измерительной плоскостью, имели форму, близкую к шарообразной, поэтому их объем достаточно точно вычислялся по формуле для объема шара. Погрешность измерения суммарного объема всех капель рассчитывалась с учетом абсолютной погрешности первоначального объема шприца. На основании анализа полученных результатов обработки данных, установлено, что погрешность измерения объема выпускаемой жидкости в лабораторных условиях не превышала 5% [13]. Полученные по результатам расчетов и испытаний технические характеристики ОЭО представлены в таблице 1.

Таблица 1

Технические характеристики оптико-электронного измерителя осадков

Характеристики	Значение
Микроструктурные	
Диапазон размеров регистрируемых частиц (D), мм	0,5 ... 10
Погрешность измерения размеров частиц, мм	$\pm 0,033(10 + D)$
Диапазон оцениваемых скоростей падения гидрометеоров (v), м/с	0,2 ... 20
Погрешность измерения скоростей частиц, м/с	$\pm 0,25(1 + v)$
Интегральные	
Погрешность измерения количества осадков (без учета пространственных вариаций и погрешности, создаваемой ветром), %	± 5
Диапазон измеряемой интенсивности дождя, мм/ч	0 ... 2000
Чувствительность по количеству выпавших осадков, мм	Не хуже 0,0001
Общие	
Возможность регистрации снега и града	Есть
Измерительная площадка, см ²	48
Погрешность определения начала и окончания выпадения осадков, с	± 10
Масса, кг	8
Потребляемая мощность (без системы обогрева), Вт	0,5
Рабочий диапазон температур, °С	минус 20 ... +60

Натурные испытания ОЭО выполнялись в течение летне-осеннего сезона 2016 г. на метеорологической площадке ИМКЭС СО РАН (восточная окраина г. Томска). В летний период проводились также сравнительные испытания прибора со стандартным осадкомером О-1 (с ветровой защитой Третьякова) и челночным осадкомером Davis Rain Collector (RC). Все три прибора были установлены в непосредственной близости друг относительно друга (2–3 м), чтобы уменьшить погрешность, связанную с пространственными вариациями распределения осадков.

Ниже представлены наиболее характерные результаты измерений микроструктурных характеристик (распределение частиц по размерам) осадков различных видов, полученные в период с июня по октябрь 2016 года и показывающие возможности прибора. Рис. 2,а иллюстрирует распределение измеренных диаметров $N(D)$ капель ливневого дождя, выпавшего 15 июня в период 18:45÷19:20 местного времени. За этот временной интервал зарегистрировано 6612 капель, прошедших через измерительную площадку прибора. Среднее значение интенсивности дождя составляло 20 мм/ч при максимальной интенсивности порядка 50 мм/ч. Данное распределение может быть описано одновершинной кривой с максимумом в области размера частиц 1÷1,5 мм.

На рис. 2,б показано распределение по размеру, полученное для частиц снега, выпавшего 11 октября 2016 года в период 17:10÷19:16, (зарегистрировано 3637 частиц). Особенностью данного распределения является большое количество снежных частиц в области до 2 мм. Более подробно результаты измерения характеристик снеговых осадков с помощью прибора описаны в [14].

Рис. 2,в представляет распределение частиц по размерам при осадках в виде дождя, сопровождающегося градом. Данные получены 9 июля 2016 года в период 18:49÷18:52 (зарегистрировано 1267 частиц). Кривая распределения частиц сохранила форму, характерную для крупных капель дождя с

максимумом в области 1,5 мм, при этом она имеет пологое продолжение в область более крупных частиц и не ограничивается диапазоном размеров частиц жидких осадков. Таким образом, прибор успешно регистрирует осадки, выпадающие в виде града, что хорошо согласуется с оценками, выполненными ранее [15].

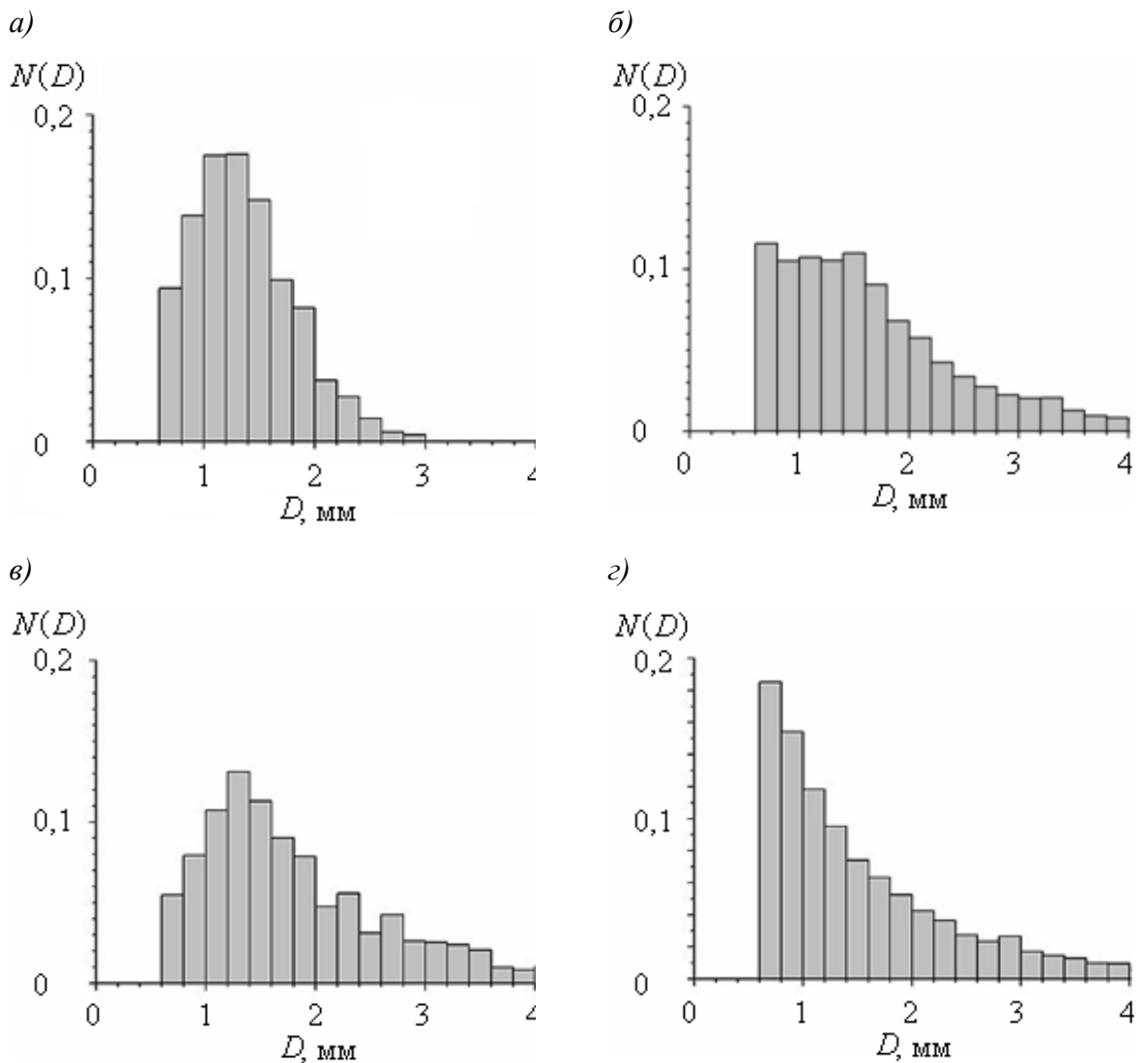


Рис. 2 – Измеренные с помощью оптико-электронного осадкомера распределения частиц осадков по размерам: а) – дождь; б) – снег; в) – град и дождь; г) – мокрый снег

На рис. 2,г представлено явление (так называемый мокрый снег), которое считается наиболее сложным для автоматического распознавания. Этот вид осадков наблюдается при положительной и близкой к нулевой

температуре окружающего воздуха и характеризуется одновременным выпадением снежинок и капель дождя. Результаты получены 10 октября 2016 года в период 10:00÷12:10 (зарегистрировано 11534 частицы). Гистограмма представляет собой типичное экспоненциальное распределение с большим количеством мелких частиц и относительно малым – крупных. Распределение частиц осадков по размерам для мокрого снега трудноотлично от некоторых случаев выпадения ледяных кристаллов и снежных хлопьев. Для повышения достоверности определения вида выпадающих атмосферных осадков необходимо учитывать скорость падения частиц и температуру воздуха. Подробно вопросы, касающиеся оценки скоростей падения частиц осадков рассмотрены в [16].

Пример сравнительного синхронного измерения интенсивности осадков I с помощью ОЭО и РС представлен на рис. 3,а. Результаты получены 15 июня 2016 года, в период 18:45÷19:30. Видно, что временная динамика I у измерителей показывает хорошее совпадение. Отклонение значений, полученных ОЭО и РС в различных временных интервалах, может быть объяснено меньшим разрешением челночного осадкомера по количеству осадков (0,22 мм), что не позволяет производить с помощью РС точные измерения интенсивности осадков. Поэтому результаты измерений значений I для РС и созданного прибора могут различаться на 25 процентов и более, в зависимости от выбранного временного интервала. Некоторое несовпадение моментов резкого изменения значений I объясняется особенностями алгоритмов осреднения данных, получаемых ОЭО, что может приводить к временному сдвигу результатов измерения на величину порядка 10 с.

Проведено также синхронное измерение количества собранных за сутки осадков Q с помощью ОЭО, РС и О-1. Показания О-1 снимались 2 раза в сутки (10:00 и 19:00 местного времени), показания РС и ОЭО снимались автоматически при регистрации выпадения осадков. За начало измерений в

каждых сутках выбрано время 10:00. На рис. 3,б представлены результаты измерений количества осадков Q за период 14-19 июня 2016 года. Видно, что данные измерений ОЭО в целом хорошо согласуются с данными РС и О-1. Анализ данных измерений за 14 июня показал, что за эти сутки осадкомеры РС и О-1 не зарегистрировали осадков. В то же время количество выпавших осадков по данным ОЭО составило величину порядка 0,5 мм, что превышает заявленный порог чувствительности стандартных приборов. Возможно, такое малое количество осадков не было зафиксировано из-за погрешностей, связанных со смачиванием и испарением жидкости, поскольку 14 июня температура воздуха установилась в области 25°C. С помощью ОЭО были зарегистрированы также совсем незначительные осадки 16–17 июня. За весь выбранный период количество измеренных ОЭО осадков составило 14,46 мм, челночным осадкомером РС – 13,86 мм, а стандартным О-1 с ветровой защитой Третьякова – 13,2 мм.

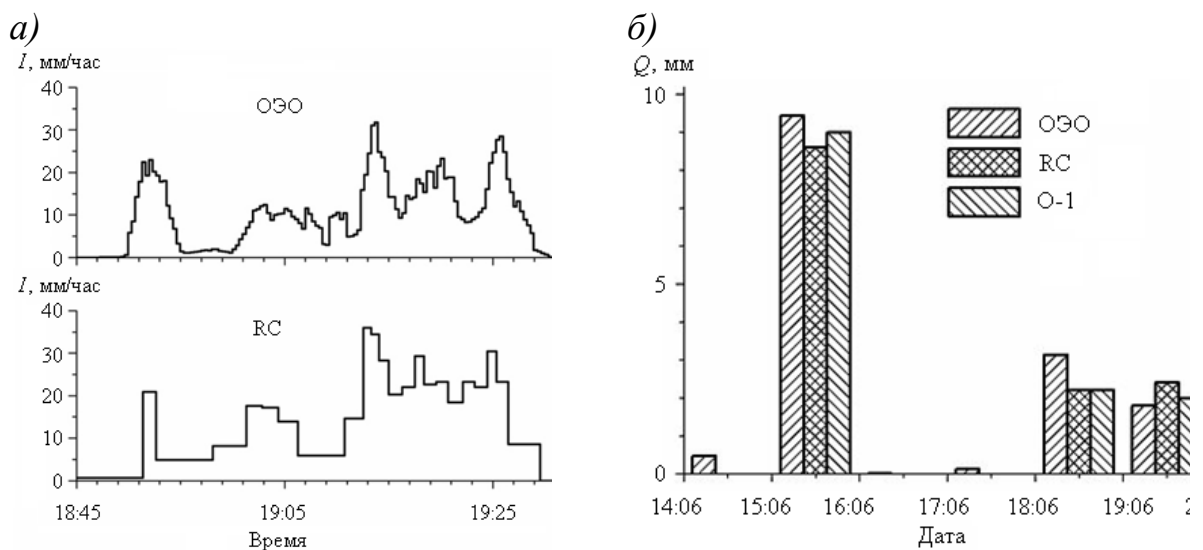


Рис. 3 – Сравнение результатов измерения интегральных характеристик:
а) – интенсивность осадков ОЭО (вверху) и челночного осадкомера РС (внизу);
б) – количество осадков, измеренных с помощью ОЭО, РС и О-1

Разработанный образец ОЭО обеспечивает выполнение долговременных автоматических измерений микроструктурных и интегральных характеристик атмосферных осадков, которые необходимы для решения различных научных и прикладных задач. Применение новых

алгоритмов существенно упрощает процедуру калибровки прибора и создает возможность ее автоматизации.

Анализ результатов сравнительных натурных испытаний ОЭО совместно с традиционными измерителями О-1 и РС показал их достаточно хорошее совпадение. Полученная погрешность измерения количества жидких осадков, не превышающая 10% по сравнению со стандартными приборами, и совпадение хода измеренной интенсивности выпадения дождя показывают, что разработанные алгоритмы обработки и фильтрации данных обеспечивают минимизацию случайных ошибок измерений. Вместе с тем, принципиальные различия в применяемых методах измерения не дают возможности для корректного сравнения целого ряда измеряемых параметров (например, для снеговых осадков), что требует применения дополнительных средств измерения.

Оптико-электронный осадкомер, представленный в данной работе, требует минимального обслуживания в процессе эксплуатации, обеспечивает оперативное дистанционное получение и обработку измерительных данных, имеет программные и аппаратные средства автоматического контроля и восстановления работоспособности, предоставляет возможность автоматического определения вида осадков с точностью, сравнимой с точностью визуальных наблюдений. Совокупность этих характеристик позволяет сделать выводы о высоких показателях автономности данного измерителя характеристик атмосферных осадков и перспективности его применения в составе современных информационных систем, предназначенных для автоматического мониторинга и анализа метеорологических величин.

Одна из модификаций прибора предназначена для включения в состав разрабатываемой автоматической метеостанции АрктикМетео.

Работа финансово поддержана Минобрнауки России (Соглашение № 14.607.21.0205, уникальный идентификатор проекта RFMEFI60718X0205).

Литература

- 1 Безрукова Н.А., Чернокульский А.В. Российские исследования облаков и осадков в 2011-2014 гг. // Известия РАН. Физика атмосферы и океана. 2016. Т. 52. № 5. С. 577–589; doi: 10.7868/S0002351516050023.
- 2 Воеводина Л.А. Структура почвы и факторы, изменяющие ее при орошении // Научный журнал Российского НИИ проблем мелиорации. 2016. № 1 (21). С. 134–154.
- 3 Киселев В.Н., Кузенов А.Д. Методы зондирования окружающей среды (атмосферы). СПб.: Изд-во РГГМУ, 2004. – 429 с.
- 4 Кальчихин В.В., Кобзев А.А., Корольков В.А., Тихомиров А.А. Приборное обеспечение измерения параметров атмосферных осадков. Современное состояние // Изв. вузов. Физика. 2009, № 12. С. 92 (деп. в ВИНТИ 16.12.09, № 802-В2009).
- 5 Michaelides S.C. Precipitation: Advances in Measurement, Estimation and Prediction. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2008. – 552 p.
- 6 Barthazy E., Goke S., Schefold R., Hogg D. An Optical Array Instrument for Shape and Fall Velocity Measurements of Hydrometeors // J. Atmos. Oceanic Technol. 2004. V. 21. P. 1400–1416.
- 7 Schönhuber M., Lammer G., Randeu W.L. Ch. 1. The 2D-Video-Disdrometer / in book: Precipitation: Advances in Measurement, Estimation and Prediction. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag. 2008. P. 3–32.
- 8 Knollenberg R. G. The optical array and alternative to scattering or extinction for airborne particle size determination // J. Appl. Meteor. 1970. V. 9. No. 2. P. 86–103.
- 9 Литвинов И.В. Структура атмосферных осадков. Л: Гидрометеиздат, 1974. 154 с.
- 10 Кальчихин В.В., Кобзев А.А., Корольков В.А., Тихомиров А.А. Оптико-электронный двухканальный измеритель осадков // Оптика атмосферы и океана. 2011. Т. 24. № 11. С. 990–996.

11 Кальчихин В.В., Кобзев А.А., Корольков В.А., Тихомиров А.А. К выбору размеров измерительной площади двухканального оптического осадкомера // Оптика атмосферы и океана. 2013. Т. 26. № 2. С. 155–159.

12 Кальчихин В.В., Кобзев А.А., Краснолобов И.М., Тихомиров А.А. Система устранения внешних естественных помех в измерительном канале оптического осадкомера // Доклады ТУСУР. 2016. Т. 19. № 2. С. 45–47.

13 Azbukin A.A., Kalchikhin V.V., Kobzev A.A., Korolkov V.A., Tikhomirov A.A. Determination of Calibration Parameters of an Optoelectronic Precipitation Gage // Atmospheric and Oceanic Optics. 2014. V. 27. No. 5. P. 432–437; doi: 10.1134/S1024856014050066.

14 Kalchikhin V.V., Kobzev A.A., Korolkov V.A., Tikhomirov A.A. Measurement of snow characteristics using optical precipitation gauge // Proc. SPIE. 2016. V. 10035. P. 100352W-1; doi: 10.1117/12.2243139.

15 Kalchikhin V.V., Kobzev A.A., Korolkov V.A., Tikhomirov A.A. Specifics of the hail parameter measurements using the optical precipitation gauge // Proc. SPIE. 2015. V. 9680. P. 968038-1; doi: 10.1117/12.2205285.

16 Kalchikhin V.V., Kobzev A.A., Korolkov V.A., Tikhomirov A.A. Determination of the Rate of Fall of Rain Drops in Measurements of Their Parameters by an Optical Rain Gauge // Measurement Techniques. 2017. V. 59. No 11. P. 1175–1180; doi: 10.1007/s11018-017-1111-9.

УДК 620.193.8

Опыт подбора биоцидных добавок для модификаций пенополиуританов

Яковенко Т.В.¹; Бухарев Г.М.¹; Бобырева Т.В.¹; Пыхтин А.А.¹;
Танцырев А.П.², к.х.н.; Опарина Л.А.², к.х.н.; Паршина Л.Н.², д.х.н.

admin@viam.ru

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)*

²*Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН*

Аннотация:

Представлены результаты испытаний пенополиуретанов и подбор биоцидов для их защиты от микробиологического поражения. Сравнивается фунгицидное действие коллоидного раствора дисперсного серебра, солей полигексаметиленгуанидина и широко используемого фунгицида тебуконазола по отношению к наиболее активным микроорганизмам-деструкторам полимеров.

Ключевые слова: *пенополиуретановые материалы, биоповреждения, микробиологическая стойкость, биоциды, полигексаметиленгуанидин гидрохлорид, полигексаметиленгуанидин фосфат, тебуконазол, коллоидный раствор дисперсного серебра, микромицеты.*

В настоящее время трудно найти группу материалов, на которую микроорганизмы не оказывают разрушающего действия. Биоповреждению подвержены материалы как природного, так и искусственного происхождения [1].

Среди микроорганизмов большой вред наносят микроскопические грибы. Благодаря хорошо развитому ферментативному аппарату и особенностям строения, микромицеты способны использовать в качестве источника питания различные материалы, в том числе и полимерные. Микромицеты быстро реагируют на изменения внешней среды, хорошо выживают, приспособляются и интенсивно размножаются в новых, экстремальных условиях [2, 3].

Изучение стойкости полимерных материалов к биоповреждению, в частности к микромицетам-биодеструкторам и разработка методов по созданию биологически устойчивых материалов представляют важную научно-техническую проблему, которая может быть разрешена только совместными усилиями материаловедов, химиков и биологов.

Изделия и конструкции из пенополиуретана (ППУ) используют во всех без исключения отраслях промышленности. Благодаря своеобразной ячеистой структуре, ППУ обладает самым низким коэффициентом теплопроводности и самым малым водопоглощением в сравнении с другими теплоизоляционными материалами [4].

ППУ имеет широкое применение в различных отраслях современной промышленности, в частности, в авиастроении его зачастую используют в качестве тепло- и шумоизоляционных материалов. При использовании ППУ в самолетах нельзя исключать влияние климата на материалы.

В данной работе мы проверили на стойкость к воздействию плесневых грибов «референсные» (немодифицированные) ППУ разделенные на две группы: первая включает в себя новые (исходные) образцы, вторая – после климатического старения (имитация 1 год).

Испытания на стойкость к воздействию плесневых грибов «референсных» ППУ проводили по ГОСТ 9.049-91, метод 2 и методике ASTM G21-15.

Сущность первой методики заключалась в выдерживании образцов, зараженных суспензией спор плесневых грибов в растворе минеральных солей, в условиях, оптимальных для их развития, с последующей оценкой грибостойкости. В качестве тест-культур применялись следующие виды грибов: *Aspergillus niger*, *Aspergillus terreus*, *Aspergillus flavus*, *Chaetomium globosum*, *Paecilomyces variotii*, *Penicillium funiculosum*, *Penicillium chrysogenum*, *Penicillium cyclopium*, *Trichoderma viride*.

Поверхность образцов ППУ заражали суспензией спор грибов, путем равномерного распределения ее с помощью пульверизатора, не допуская слияния капель. Контрольные образцы не обрабатывали суспензией спор грибов. Зараженные и контрольные образцы размещали в климатических камерах и выдерживали при температуре 29 ± 2 °С и относительной влажности более 90%. Продолжительность испытаний с момента установления режима составляла 90 суток.

По окончании испытаний образцы извлекали из камер и проводили внешний осмотр невооруженным глазом и под микроскопом. Интенсивность развития плесневых грибов на образцах оценивали в соответствии с шестибалльной шкалой ГОСТ 9.048-89.

В результате проведенного исследования степени обрастаемости образцов ППУ, по методике ГОСТ 9.049-91 м. 2, при осмотре невооруженным глазом обеих групп образцов (исходных и после климатического старения), отчетливо виден рост плесневых грибов, покрывающих более 25% испытываемой поверхности — балл обрастания 5. На поверхности контрольных образцов рост плесневых грибов не обнаружен — балл обрастания 0 (таблица 1). Это говорит, что при наличии небольших внешних загрязнений неорганической природы, для микромицетов-биодеструкторов возникают оптимальные условия для их развития

жизнедеятельности. В результате роста микромицетов-биодеструкторов, изделия из ППУ будут подвергаться активным биоразрушениям.

При испытании «референсных» (немодифицированных) ППУ по методике ASTM G21-15 в качестве подложки из питательной среды использовали голодный агар (ГА) и агаризованную среду Чапека-Докса (ЧА). Заражали монокультурами микромицетов: *Cladosporium herbarum*, *Aspergillus niger* и смесью видов грибов, рекомендованных ГОСТ 9.049-91, указанных выше. Образцы в стерильных условиях помещали в чашки Петри на поверхность питательной среды и заражали суспензией спор грибов. Размещали в климатических камерах и выдерживали при температуре 28 ± 2 °C и относительной влажности не менее 85%. Продолжительность испытаний с момента установления режима составляет 28 суток.

Системы оценки обрастания материалов и при испытаниях по методике, предложенной ГОСТ 9.049-89 и по ASTM G21-15 основываются исключительно на визуальной оценке, что легко позволяет их сравнивать. Поэтому оценку роста микромицетов в данном эксперименте, независимо от применяемой методики, проводили согласно шкале ГОСТ 9.048-89. Интенсивность роста микромицетов представлена в таблице 1.

Таблица 1

Наблюдаемый рост на образцах

Наименование	Суспензия	Наблюдаемый рост на образцах	Балл *
Образцы на ЧА	<i>Cladosporium herbarum</i>	Интенсивный рост	5
	<i>Aspergillus niger</i>	Легкий рост	3
	Смесь видов по ГОСТ 9.049-91	Интенсивный рост	5
Образцы на ГА	<i>Cladosporium herbarum</i>	Интенсивный рост	5
	<i>Aspergillus niger</i>	Легкий рост	3
	Смесь видов по ГОСТ 9.049-91	Интенсивный рост	5
Образцы по методике ГОСТ 9.049	Смесь видов по ГОСТ 9.049-91	Интенсивный рост	5
	Контроль (отсутствие микромицетов)	Роста нет	0

*Балл – система оценки по ГОСТ 9.048-89

Наиболее агрессивными микромицетами по отношению к ППУ обеих групп образцов (исходных и после климатического старения) оказались *Cladosporium herbarum* и культуры грибов по ГОСТ 9.049-91, испытанных по методике ASTM G21-15. Наблюдается интенсивный рост грибов, как на поверхности материала, так и прорастание гиф в толщу образца.

Как показано в наших испытаниях, ППУ подвержены негативному воздействию микроорганизмов. Но климатическое старение (имитация 1 год) значительного влияния на степень обрастания плесневыми грибами не оказало.

Помимо химической деструкции, микроорганизмы и их метаболиты могут вызывать изменения физико-химических и электрофизических свойств ППУ в результате набухания, растрескивания и т.п. [5].

Для борьбы с микробиологическими повреждениями полимеров используются антимикробные органические и неорганические добавки. Среди бактерицидных и фунгицидных препаратов особый интерес в связи с широким спектром действия представляют полимерные производные гуанидинов [6]. Главными представителями полигуанидинов являются соли полигексаметиленгуанидина. Особенностью новых препаратов на основе солей полигексаметиленгуанидина является то, что их антибактериальная активность мало изменяется под влиянием внешней среды. Среди полимерных солей наибольшее практическое значение имеют хлорид (выпускаемый под торговыми марками Полисепт или Метацид) и фосфат (торговые марки Анавидин или Фогуцид). Одним из наиболее перспективных биоцидных препаратов из класса полиалкиленгуанидинов в настоящее время является препарат «Анавидин», разработанный в Иркутском институте химии СО РАН [7-10]. «Анавидин» в низких концентрациях губительно действует на микрофлору, быстро дезактивирует вирусы, споры сибирской язвы [11], может применяться в хирургической и терапевтической практике [12], для пропитки древесины с целью предупреждения грибковых

повреждений и гниения [13], как биоцидная добавка в лакокрасочные материалы и т.д. Наночастицы серебра так же являются широко распространенным биоцидом среди неорганических материалов. Доказано, что серебро подавляет биологическую активность большинства видов болезнетворных бактерий, вирусов и грибов.

Актуальным на сегодняшний день является создание модифицированных ППУ устойчивых к воздействию микробиологических факторов. Один из способов достижения данной цели – микрокапсулирование биоцида в материал.

Для проверки эффективности и выбора концентраций были взяты: полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (Полисепт), полигексаметиленгуанидин фосфат (Анавидин), полигексаметиленгуанидин фосфат-МЭА (модифицированный Анавидин Т-437), тебуконазол и коллоидный раствор дисперсного серебра (*далее*: Ag). Полисепт получен конденсацией гексаметилендиамина с гидрохлоридом гуанидина, Анавидин - конденсацией гексаметилендиамина с карбонатом гуанидина и последующим образованием соли фосфорной кислоты. Соединения были высушены до твердого состояния. Массовая доля основного вещества не ниже 95%.

Дополнительно была испытана система без Ag.

Согласно ГОСТ 9.803 были подготовлены жидкая среда Чапека-Докса и споровая суспензия грибов в концентрации 2,0 млн/см³. Также как и в предыдущем эксперименте для заражения использовали виды грибов по ГОСТ 9.049-91, монокультуры *Cladosporium herbarum* и *Aspergillus niger*.

Испытания проводились в трехкратной повторности, при положительном контроле. В качестве положительного контроля (К) использовалась среда Чапека-Докса без биоцидов.

Была приготовлена серия разведений растворов биоцидов: 10², 10³, 10⁴, 10⁵, 10⁶, что соответствует концентрации биоцидов 1%; 0,1%; 0,01%; 0,001%

и 0,0001% по массе, для тебуконазола были подготовлены только разведения 10^4 , 10^5 и 10^6 , в силу низкой растворимости в воде (0,032%).

Инокулированные споровой суспензией растворы биоцидов, включая контрольные, инкубировались при температуре +29 °С. Срок испытания — 30 суток.

По окончании инкубации все растворы были подвергнуты оценке фунгистатического и фунгицидного эффекта на микромицеты. Результаты занесены в таблицы 2, 3, 4.

Таблица 2

Определение минимальной ингибирующей концентрации растворов биоцидов, зараженных *Cladosporium herbarum*

	Разведение	Аनावидин	Аनावидин Т-437	Полисепт	Коллоидный раствор Ag	Система без Ag	Тебуконазол
1	К	+	+	+	+	+	+
2	10^2	–	–	–	–	+	Не испытывали
3	10^3	–	–	+	–	+	Не испытывали
4	10^4	–	–	+	+	+	–
5	10^5	–	+	+	+	+	–
6	10^6	+	+	+	+	+	+

Таблица 3

Определение минимальной ингибирующей концентрации растворов биоцидов, зараженных *Aspergillus niger*

	Разведение	Аनावидин	Аनावидин Т-437	Полисепт	Коллоидный раствор Ag	Система без Ag	Тебуконазол
1	К	+	+	+	+	+	+
2	10^2	–	–	–	–	+	Не испытывали
3	10^3	–	–	+	+	+	Не испытывали
4	10^4	–	–	+	+	+	–
5	10^5	+	+	+	+	+	–
6	10^6	+	+	+	+	+	+

Таблица 4

Определение минимальной ингибирующей концентрации растворов биоцидов,
зараженных *суспензией по ГОСТ 9.049*

	Разведение	Аनावидин	Аनावидин Т-437	Полисепт	Коллоидный раствор Ag	Система без Ag	Тебуконазол
1	К	+	+	+	+	+	+
2	10 ²	–	–	–	±	+	Не испытывали
3	10 ³	–	–	±	+	+	Не испытывали
4	10 ⁴	–	–	±	+	+	±
5	10 ⁵	±	+	+	+	+	±
6	10 ⁶	+	+	+	+	+	+

Обозначение символов в табл.2 – 4.

- К среда Чапека со спорами грибов без фунгицидов
- Отсутствует развитие
- ± Развитие сильно подавлено
- +

Представленные на испытания биоциды, показали следующие результаты:

- биоцид Анавидин (полигексаметиленгуанидин фосфат) оказывает фунгицидный эффект – при концентрациях 0,01 г биоцида на 100 г раствора и выше;
- биоцид Анавидин Т-437 (полигексаметиленгуанидин фосфат-МЭА) оказывает фунгицидный эффект – при концентрациях 0,01 г биоцида на 100 г раствора и выше;
- биоцид Полисепт (полигесаметиленгуанидин хлорид) оказывает фунгицидный эффект при концентрации 1 г биоцида на 100 г раствора;
- биоцид тебуконазол оказывает фунгистатический эффект при концентрации 0,001 г биоцида на 100 г раствора. Фунгицидный эффект оказывает только на монокультуры *Cladosporium herbarum* и *Aspergillus niger* при концентрациях 0,01 г биоцида на 100 г раствора;
- коллоидный раствор Ag оказывает фунгицидный эффект только на монокультуры, при концентрации 0,1 г биоцида на 100 г раствора в отношении *Cladosporium herbarum*, и при концентрации 1 г биоцида на 100 г

раствора в отношении *Aspergillus niger*. В отношении видов грибов по ГОСТ 9.049 оказывает фунгистатический эффект при концентрации 1 г биоцида на 100 г раствора;

– система без Ag не обладает фунгистатическим и фунгицидным эффектами по отношению к использованным в испытаниях плесневым грибам.

В нашей работе было исследовано повреждение ППУ микромицетами. Показано, что наибольшее воздействие из примененных культур плесневых грибов оказывают *Cladosporium herbarum* и культуры грибов по ГОСТ 9.049. для эффективной борьбы с биоповреждениями ППУ нами были выбраны биоциды Анавидин (полигексаметиленгуанидин фосфат) и биоцид Анавидин Т-437(полигексаметиленгуанидин фосфат-МЭА), которые в небольшой концентрации (0,01 г биоцида на 100 г раствора) оказывают стойкий фунгицидный эффект. Также хорошие результаты показал биоцид Тебуконазол (0,001 г биоцида на 100 г раствора), но трудность его полноценной проверки заключается в его низкой растворимости в воде.

Отдельно следует отметить коллоидный раствор Ag, проверка чистого раствора показала средний фунгицидный эффект (0,1 г биоцида на 100 г раствора) по сравнению с другими испытанными биоцидами, но использование его совместно с другими биоцидами представляет большой научный интерес. Работа будет продолжена, следующий этап - микрокапсулирование биоцида в ППУ.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований Договор № 18-29-05060 на выполнение гранта "Исследование возможности создания полиуретановых пен и эластомеров с повышенной устойчивостью к воздействию микробиологических факторов посредством использования комбинированных добавок, включающих дисперсии наночастиц серебра и инкапсуляцией активного вещества".

Литература

1. Лугаускас А. Ю. Поражение полимерных материалов микромицетами / А. Ю. Лугаускас, Л. И. Левинскайте, Д. И. Лукшайте // Пластические массы.- 1991. - №2. - С. 24-28.
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 18.05.2016). DOI: 10.18577/2307-6046-2016-0-4-12-12.
3. Сахно О. Н., Селиванов О. Г., Чухланов В. Ю. Биологическая устойчивость полимерных материалов/ Под общ. ред. проф. Трифоновой Т.А.; Владим. гос. ун-т. им. А. Г. и Н. Г. Столетовых, Владимир, 2014. – 64 с.
4. Клемпнер Д., Сендиджаревич В. Полимерные пены и технология вспенивания: Пер. с англ./Под ред. К.т.н. А.М. Чеботаря. – СПб.; Профессия, 2009 – 600 стр.;
5. Пехташева Е. Л., Неверов А. Н., Заиков Г. Е., Стоянов О. В., Русанова С. Н. “Биоповреждения и защита синтетических полимерных материалов” // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т.15. №10. С.166-173;
6. Воинцева И. И., Гембицкий П. А. «Полигуанидины – дезинфекционные средства и полифункциональные добавки в композиционные материалы». М.: ЛКСМ-пресс, 2009, 303 с.
7. Пат. № 2144024. Российская Федерация, МПК С07С279/02, А61К31/155. Способ получения фосфата полигексаметиленгуанидина / В.К. Станкевич, Б.Ф. Кухарев, В.А. Лопырев, Г.Р. Клименко, Л.Е. Белозеров, Л.М. Антоник, А.П. Шелупаев, С.И. Колесников, Н.П. Баркова; заявитель и патентообладатель Иркутский институт химии СО РАН. Заявл. 28.10.1998, опубл. 10.01.2000.
8. Пат. № 2167167. Российская Федерация, МПК С08G73/00,

C08L79/00, A61L2/16. Способ получения фосфата полигексаметиленгуанидина и его водного раствора / А.П. Шелупаев, В.К. Станкевич, Б.Ф. Кухарев, Н.П. Баркова; заявитель и патентообладатель Закрытое акционерное общество "Специализированная промышленная компания Ир ИОХ" № 2000101054/04; заявл. 18.01.2000, опубл. 20.05.2001, БИ, N 26.

9. Пат.2136155 РФ, МКП А01N47/44. Биоцидное средство для сельского хозяйства / Н.П. Баркова, С.И. Колесников, В.А. Лопырев, А.П. Шелупаев; заявитель и патентообладатель Шелупаев А.П.; № 98109260/13; заявл. 21.05.98, опубл. 10.09.99, БИ, № 25.

10. Шелупаев А. П. Анавидин – универсальный антисептик нового поколения / А. П. Шелупаев В. К. Станкевич, В. А. Лопырев, Б. Ф. Кухарев // Наука – производству. – 2003. – № 5. – С. 20-22.

11. Озеров М. Ю. Средства для обеззараживания объектов, контаминированных спорами *V. Anthracis* / М. Ю. Озеров, В. Н. Каркищенко, Д. В. Попов и др. // Биомедицина. – 2009. - № 1. - С. 28-37.

12. Григорьев Е. Г. Хирургия тяжелых гнойных процессов / Е. Г. Григорьев, А. С. Коган. – Новосибирск: Наука, 2000, 298-313; Госпитальная инфекция в многопрофильной хирургической клинике/ под ред. Е.Г. Григорьева, А.С. Когана, Новосибирск, Наука, 2003. С. 125-176.

13. Пат. № 2141398. Российская Федерация, МПК В27К3/36, В27К3/52. Средство для защиты древесины / Н.П. Баркова, С.И. Колесников, В.А. Лопырев, А.П. Шелупаев; заявитель и патентообладатель Баркова Наталья Петровна. № 98109259/14; заявл. 21.05.1998, опубл. 20.11.1999.

УДК 620.19

Деструкция полиэфиров микроорганизмами – обрастателями в водных средах

Лаптев А.Б.¹, д.т.н.; Турова Т.П.²; Соколова Д.Ш.²

admin@viam.ru

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

²*Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского, ФИЦ Биотехнологии РАН*

Аннотация:

*Для определения биостойкости образцов ПЭТФ и полистирола, специально подготовленные образцы полиэтилентерефталата, полистирола, стали 20 помещали в водные среды в разных регионах России (г. Уфа, и г. Геленджик). Среди микроорганизмов, идентифицированных в индустриальной воде обнаружены бактерии – потенциальные деструкторы ПЭТФ - *Acidovorax* и представителей рода *Pseudomonas*. Условия инкубирования образцов отличались температурой и минерализацией воды. В г. Уфе – воды промышленного назначения водоблока нефтехимического завода (У), в г. Геленджике – солёная вода Чёрного моря (Г). Образцы инкубировали 10, 20-30, 40, 60 дней, затем молекулярно-биологическими методами фиксировали изменение состава микробного сообщества.*

Ключевые слова:

Деструкция полиэфиров

В литературе существуют немногочисленные публикации, посвящённые разложению ПЭТФ при использовании штаммов бактерий родов *Bacillus*, *Brevibacillus*, *Nocardia*, *Pseudomonas*, *Thermomonospora*, *Streptomyces*, *Ideonella* (Ribitsch et al., 2011; Hadad et al., 2005; Maeda et al., 1993; Ronkvist et al., 2009; Sharon and Sharon, 2012; Kleeberg et al. 1998; Acero et al., 2013; Miyakawa, T. et al., 2015; Kleeberg et al. 2005; Liu et al, 2018). Липазы (эстераза), гидрогеназы, кутиназы (Sauvageau et al., 2004; Ronkvist et al., 2009) [1-8] - ферменты, выделяемые микроорганизмами, являются ключевыми в процессе разрушения длинноцепочечных полиэфирных материалов.

Предполагаемый механизм разрушения ПЭТФ бактериями таков: внеклеточный фермент ПЭТаза (фермент, гидролизующий ПЭТ, поли(этилен терфталат)гидролаза (ЕС 3.1.1.101)) разлагает ПЭТ до моно(2-гидроксиэтил) терефталевой кислоты и терефталевой кислоты. Моно (2-гидроксиэтил) терефталевая кислота гидролизуется моно(этилен терфталат)гидролазой (ЕС 3.1.1.102) до терефталевой кислоты и этиленгликоля.

Терефталевая кислота доставляется в клетку через специальный белок-переносчик и последовательно катаболизируется двумя ферментами: 1,2-деоксигеназой терефталевой кислоты (1.14.12.15) и 1.2-дигидрокси-3,5-циклогексаденин-1,4-дикарбоксилат дегидрогеназой (1.3.1.53) до протокатеховой кислоты. Затем специальная 3,4-диоксигеназа разрушает ароматическое кольцо протокатеховой кислоты (Liu et al, 2018).

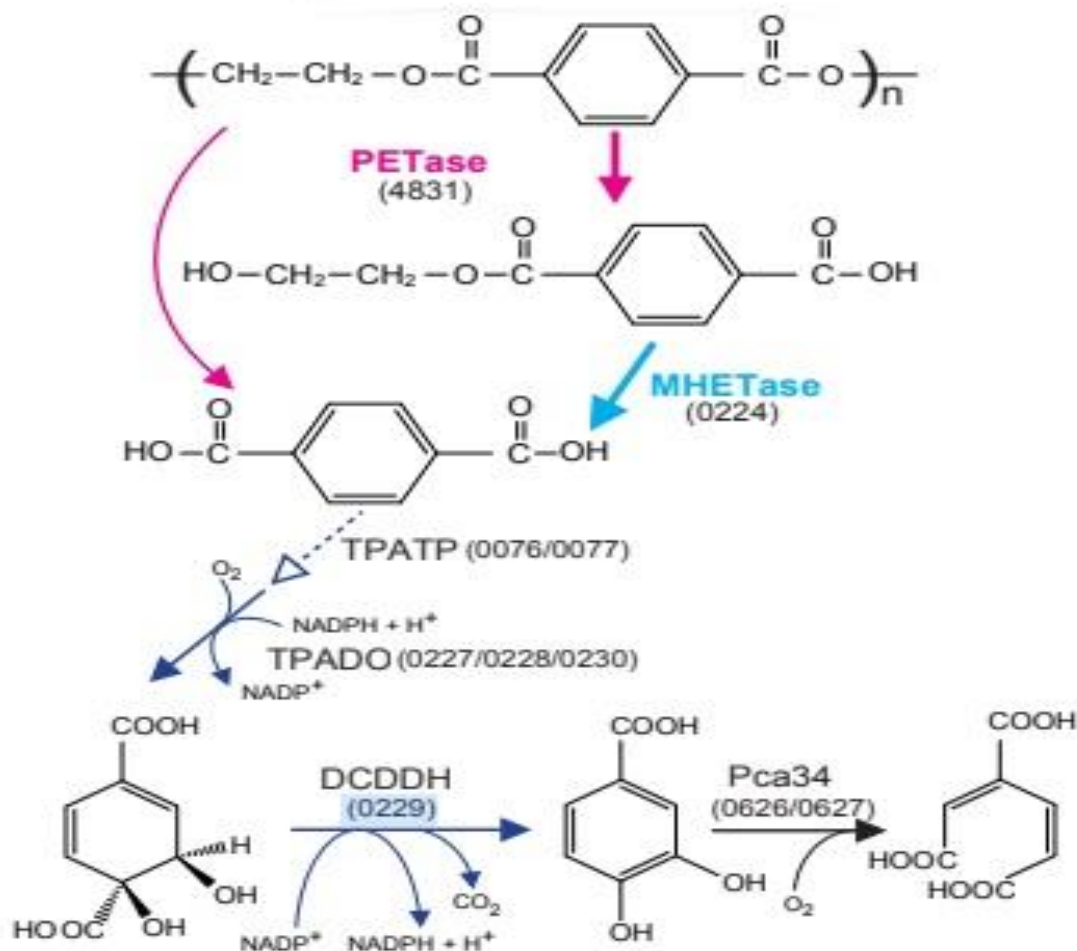


Рис.1 – Механизм разрушения ПЭТФ (Yoshida et al., 2016)

Для определения биостойкости образцов ПЭТФ и полистирола, специально подготовленные образцы полиэтилентерефталата (П), полистирола (Х), стали 20 (М) размером 2.0×100 мм помещали в водные среды в разных регионах России (г. Уфа, и г. Геленджик). Условия инкубирования образцов отличались температурой и минерализацией воды. В г. Уфе – воды промышленного назначения водоблока нефтехимического завода (У), в г. Геленджике – солёная вода Черного моря (Г). Образцы инкубировали 10, 20-30, 40, 60 дней, затем молекулярно-биологическими методами фиксировали изменение состава микробного сообщества.

Целью проводимого исследования является анализ состава бактериального сообщества микробных обрастаний образцов полиэтилентерефталатных материалов, помещенных в водные среды различного происхождения (промышленные, морские, пресноводные) в разных климатических регионах, с помощью высокопроизводительного секвенирования, а также *in silico* поиск ферментов, участвующих в процессах деградации ПЭТФ.

На рисунке 2 приведена схема филогенетических связей выявленных микроорганизмов. Среди микроорганизмов, идентифицированных в промышленной воде обнаружены бактерии – потенциальные деструкторы ПЭТФ - *Acidovorax* и представителей рода *Pseudomonas*.

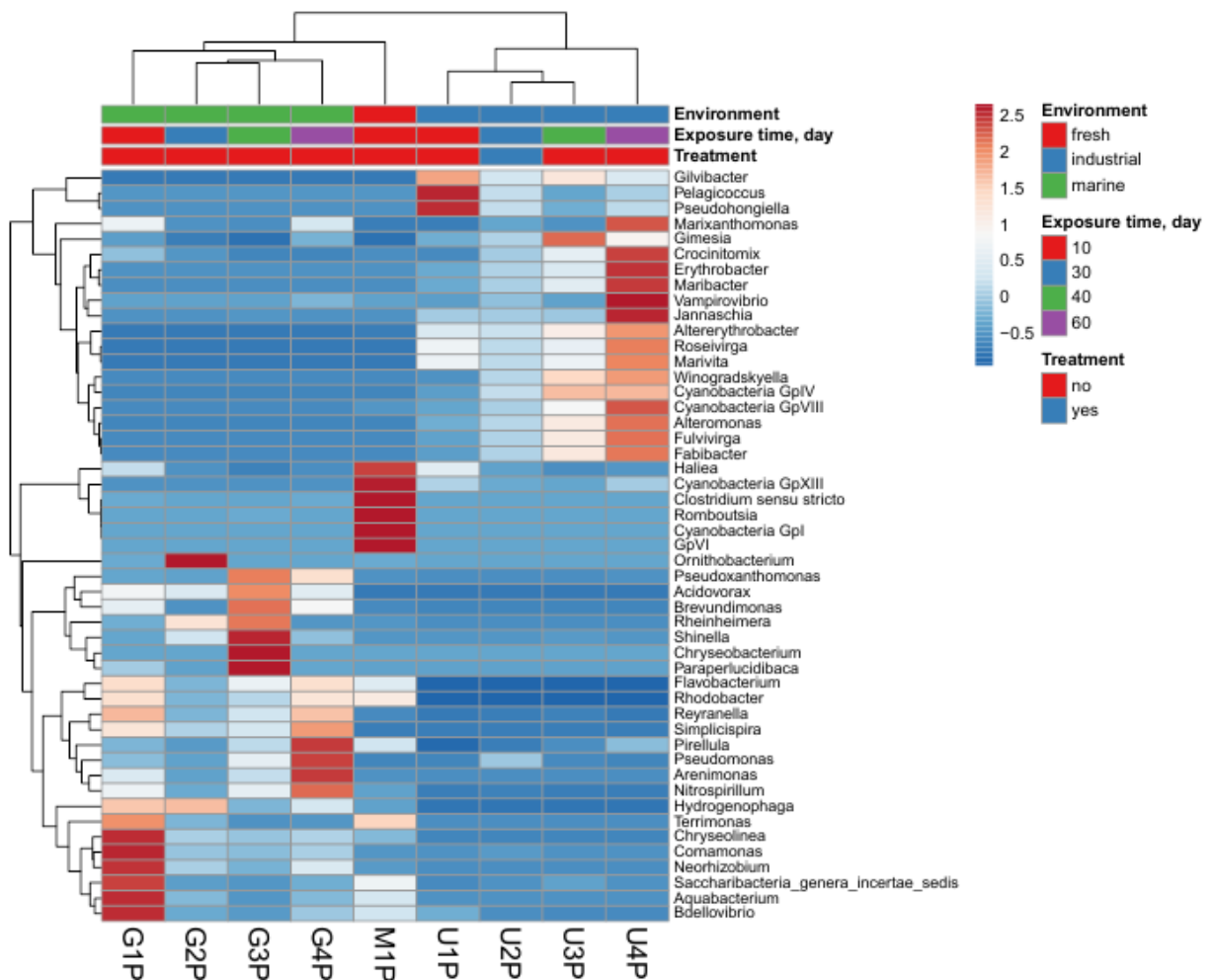


Рис. 2 – Филогенетическое разнообразие сообществ бактерий в изучаемых образцах

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований Договор № 18-29-05033\18 на выполнение гранта "Физическое и химическое воздействие организмов биодеструкторов на полиэфирные материалы в различных климатических зонах"

Литература

1. Barnes D.K.A., Galgani F., Thompson R. C., Barlaz M. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci.* 2009. 364. P. 1985–1998.
2. Hadad D., Geresh S., Sivan A. Biodegradation of polyethylene by the thermophilic bacterium *Brevibacillus borstelensis*. *J. Appl. Microbiol.* 2005. 98. PP. 1093–100.
3. Maeda Y., Nakayama A., Iyoda J., Hayashi K., Yamamoto N. Synthesis and biodegradation of the copolymers of succinic anhydride with various oxiranes. *Kobunshi Ronbunshu.* 1993.50. PP.723–729.
4. Carson, H. S., Colbert, S. L., Kaylor, M.J., McDermid K. J. Small plastic debris changes water movement and heat transfer through beach sediments. *Mar. Pollut. Bull.* 2011. 62. PP. 1708–1713.
5. Derraik, J. G. B. The pollution of the marine environment by plastic debris: a review. *Mar. Pollut. Bull.* 2002. 44. PP. 842–852.
6. Gregory M. R. Environmental implications of plastic debris in marine settings entanglement, ingestion, smothering, hangers-on, hitchhiking and alien invasions. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B Biol. Sci.* 2002. 364. PP. 2013–2025.

УДК 620.19

Биообрастание и биокоррозия стали в морской воде

Коган А.М.¹; Лаптев А.Б.¹, д.т.н.; Мовенко Д.А.¹

admin@viam.ru

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

Аннотация:

Проведена экспозиция образцов из стали 30ХГСА в проточной воде морской акватории Геленджикской бухты в течение 10, 30, 40 и 60 суток. Установлено, что наибольший вклад в коррозионное разрушение металла вносит прикрепление, рост и развитие морских беспозвоночных – губок, основным продуктом метаболизма которых является углекислый газ, подкисляющий и значительно усиливающий растворение железа на первом этапе экспозиции.

Ключевые слова:

биообрастание, губки, коррозия в морской воде, отложения карбоната кальция

Исследования проводились в морской акватории, прилегающей непосредственно к территории ГЦКИ, предназначенной для проведения климатических испытаний образцов, узлов, элементов конструкций в естественной морской среде Черного моря на глубинах до пяти метров, а также позволяющая изучить комплексное влияние естественно воздействующих факторов на изменение параметров, свойств и характеристик материалов и изделий при их эксплуатации [1, 2]. Экспозиция образцов проводилась с августа по сентябрь 2018 года.

Результаты исследований свидетельствуют, что в прибрежных черноморских водах коррозия низкоуглеродистой стали носит неравномерный характер. Одной из наиболее коррозионноопасных групп микроорганизмов являются организмы вида беспозвоночных — морские губки класса *Calcispongiae* (Рис. 1), которые первыми прикрепляются к поверхности. Продукты их метаболизма вызывают локальное подкисление воды углекислым газом (Рис. 2), что вызывает деструкцию образцов и образование отложений в виде солей кальция [3]. Затем поверхность заселяется бактериями и водорослями. В результате наложения данного ряда факторов происходит синергизм биоповреждений, взаимное стимулирование процессов разрушения материалов, а также развития биоценозов (Рис. 3).

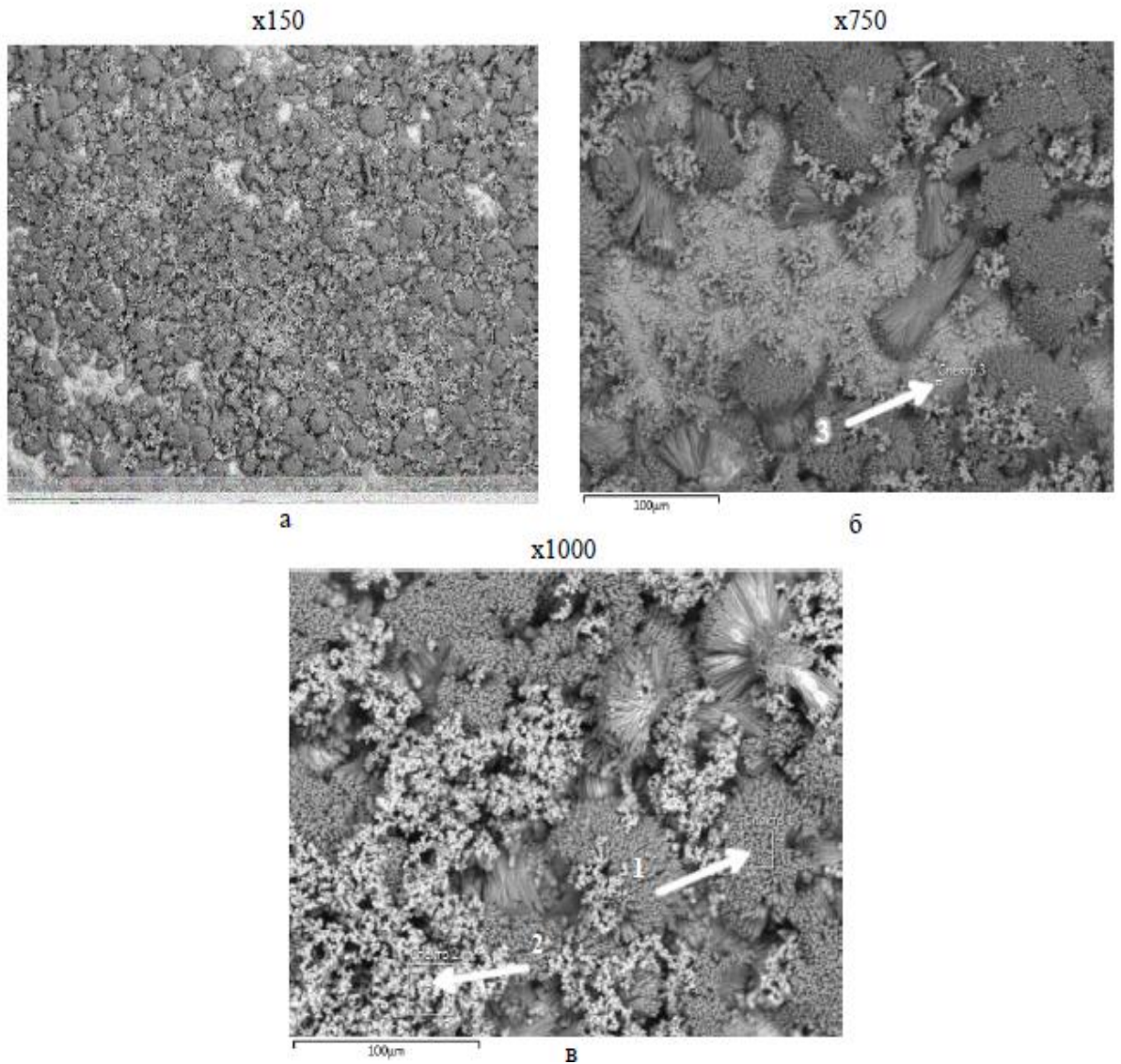


Рис. 1 – Микроструктура поверхности образца Г1М (10 дней)

На рисунке 1 приведены микрофотографии поверхности стального образца с биологическим обрастанием, стрелками (1 на рис. 1в) показаны морские беспозвоночные рода губок, (2 и 3 на рис. 1в и 1б, соответственно) показаны бактерии.

Кроме того, с током воды губка выводит из своего тела токсичные вещества и продукты метаболизма, а также гаметы [3, 4].

Внутри губок селятся бактерии-прокариоты. Симбиотические прокариоты могут принимать участие в разнообразных физиологических процессах губок — например, в круговороте нерастворимых белков и структурных перестройках органического скелета и внеклеточного матрикса.

Многие прокариоты-симбиоты синтезируют антибиотики, угнетающими рост и распространение бактерий. В то же время бактерии могут служить дополнительным источником питания губок, причём могут поглощаться как сами прокариоты путём фагоцитоза, так и продукты их жизнедеятельности [4]. Можно сказать, что губка-хозяин и населяющие её микроорганизмы метаболически связаны и обмениваются соединениями азота, продуктами фиксации CO_2 , вторичными метаболитами и полученными из воды органическими соединениями [5-8]. Например, внутри губки живут автотрофные микроорганизмы, способные окислять аммоний, нитрит и сульфид до соответствующих кислот [3, 9-11]

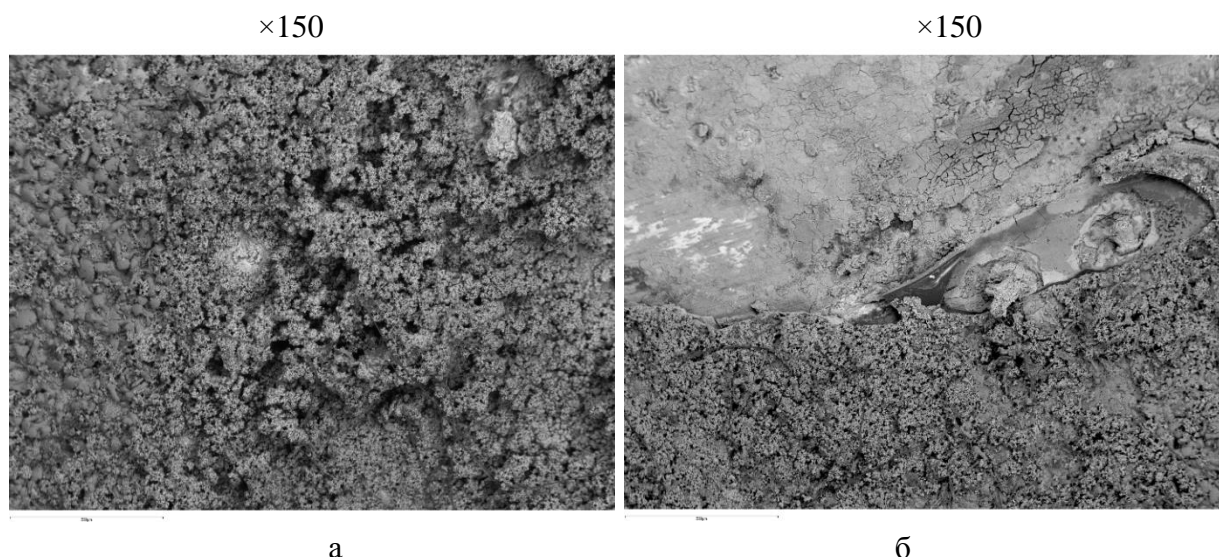


Рис. 2 – Микроструктура поверхности образца Г4М (60 дней)

На рисунке 2 приведены микрофотографии поверхности образца стали после 60 суток экспозиции, видно, что вся поверхность покрыта слоем гидроксида железа и бактерий (рис. 2а) и отложениями карбоната кальция (рис. 2б). То есть в процессе экспозиции губки интенсифицируют образование кальциевых отложений и коррозии [12, 13], что приводит к замещению самих губок бактериями, образованию достаточно толстого слоя отложений, который снижает скорость коррозии стали в морской воде.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований Договор № 18-29-05033\18 на выполнение гранта "Физическое и химическое воздействие организмов биодеструкторов на полиэфирные материалы в различных климатических зонах".

Литература

1. Герасименко А.А. Биокоррозия и защита металлоконструкций 2. Микробная коррозия оборудования нефтяной промышленности. Практика противокоррозионной защиты. 2001. № 2. С. 35-36.
2. Ахияров Р.Ж., Лаптев А.Б., Ибрагимов И.Г. Повышение промышленной безопасности эксплуатации объектов нефтедобычи при биозаражении и выпадении солей методом комплексной обработки пластовой воды // Нефтепромысловое дело. 2009. № 3. С. 44-46.
3. Sponges (Porifera) / Werner E. G. Muller. — Springer Verlag, 2003. — 293 p. — DOI:10.1007/978-3-642-55519-0.
4. Ересковский А. В., Вишняков А. Э. Губки (Porifera): Учебное пособие. — М.: Товарищество научных изданий КМК, 2015. — 99 с.
5. Tian Ren-Mao, Sun Jin, Cai Lin, Zhang Wei-Peng, Zhou Guo-Wei, Qiu Jian-Wen, Qian Pei-Yuan. The deep-sea glass sponge *Lophophysema eversa* harbours potential symbionts responsible for the nutrient conversions of carbon, nitrogen and sulfur // Environmental Microbiology. — 2016. — Vol. 18, no. 8. — P. 2481—2494. — DOI:10.1111/1462-2920.13161.
6. Thomas T., Moitinho-Silva L., Lurgi M., Björk J. R., Easson C., Astudillo-García C., Olson J. B., Erwin P. M., López-Legentil S., Luter H., Chaves-Fonnegra A., Costa R., Schupp P. J., Steindler L., Erpenbeck D., Gilbert J., Knight R., Ackermann G., Victor Lopez J., Taylor M. W., Thacker R. W., Montoya J. M., Hentschel U., Webster N. S. Diversity, structure and convergent

evolution of the global sponge microbiome // Nature Communications. — 2016. — Vol. 7. — P. 11870. — DOI:10.1038/ncomms11870

7. 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.

8. Лаптев А.Б., Перов Н.С., Бухарев Г.М., Кривушина А.А. Основные организмы биодеструкторы 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.

9. 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.

10. 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.

11. Бугай Д.Е., Голубев М.В., Лаптев А.Б., Ляпина Н.К., Рахманкулов Д.Л. О защитных свойствах некоторых аминов, кетосульфидов, ацеталей и их аналогов при ингибировании коррозии под напряжением строительной стали. Башкирский химический журнал. 1996. Т. 3. № 4. С. 59-63.

12. 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.

13. Ахияров Р.Ж., Лаптев А.Б., Ибрагимов И.Г. Повышение промышленной безопасности эксплуатации объектов нефтедобычи при биозаражении и выпадении солей методом комплексной обработки пластовой воды. Нефтепромысловое дело. 2009. № 3. С. 44-46.

УДК 66.018.8

Защитные металлические покрытия на актинидах

Поздняев Д.Е.; Безруков С.Г.; Горелов А.М.; Горячев Э.Ю.; Казаковская Т.В.

¹ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ»

Аннотация:

*Кратко представлены сведения о некоторых методах нанесения
металлических покрытий*

Ключевые слова:

металлические покрытия

Введение

Как известно, все актиниды - нестойкие в атмосферных условиях металлы. С течением времени на них образуются осыпающиеся продукты коррозии, что существенно затрудняет обращение. Первые крупные работы по защите от коррозии такого актинида, как уран, были выполнены в рамках Манхэттенского проекта США в 40-х годах прошлого века, эти технологии были в дальнейшем запатентованы. Необходимо сразу отметить особенности получения защитных покрытий на уране, тории и других актинидах. Стандартные электродные потенциалы этих металлов имеют очень высокие отрицательные значения, что делает невозможным подбор защитного металла, который является анодом по отношению к актиниду. Поэтому эффективная защита с помощью металлических покрытий может быть достигнута только при отсутствии пор в покрытии.

Различные методы нанесения металлических покрытий

Гальванический метод. Использование этого метода для защиты урана было достаточно подробно изучено главным образом в США [1,2]. Особенностью актиноидов является их легкая пассивируемость, что препятствует получению прочносцепленных покрытий. Это вызывает определенные трудности. Кроме того, при использовании гальванического метода возникают огромные экологические проблемы, связанные с необходимостью утилизации растворов.

Ионно-плазменные покрытия. Этим методом принципиально возможно нанесение многих металлических покрытий (Cu, Ni, Ti, Al и др.). Нанесение покрытия производится после соответствующей подготовки поверхности. Несомненным достоинством метода является обеспечение хорошей адгезии покрытия к основе, недостатком - сложность и высокая стоимость оборудования.

Оба метода обладают рядом существенных недостатков, а именно: невозможно получить равномерное покрытие на всей поверхности детали и

особенно, если необходимо покрыть деталь сложной конфигурации. Кроме того, для получения беспористого покрытия необходимо значительно увеличивать его толщину, что не всегда показано эксплуатационными характеристиками. Эти обстоятельства сильно снижают достоинства обоих методов.

Магнетронные покрытия. Металлические покрытия в виде тонких плёнок наносят с помощью катодного распыления мишени в плазме магнетронного разряда. Опробованы покрытия из алюминия, титана, хрома, ниобия, золота, в том числе многослойные. Этот метод пока недостаточно изучен.

Ультратонкое диффузионное цинкование - инновационная альтернатива гальваническим покрытиям, в том числе и кадмиевым, до сих пор используемым в России, несмотря на их запрещение в ряде стран из-за экологической опасности. Предлагаемая технология представляет собой новый принцип цинкования, соединяющий несколько новых концепций в одной технологии чистовой обработки металла. Это экологически чистая технология, позволяющая получать ультратонкое, равнотолщинное, беспористое покрытие с высокими коррозионно-защитными свойствами. В отличие от гальваники, покрытие немагнитно, взрывобезопасно, устойчиво к действию высокой температуры.

Согласно теории образования диффузионных покрытий, теоретическая возможность образования диффузионного цинкового покрытия на актинидах имеется: атомный диаметр цинка примерно в 1,3 раза меньше среднего атомного диаметра актинидов, имеются данные о растворимости цинка в актинидах (уран и торий). Первые эксперименты по диффузионному цинкованию такого актинида, как уран, показали принципиальную возможность получения ультратонкого диффузионного цинкового покрытия на этом металле. Однако необходима доработка существующей технологии ультратонкого диффузионного цинкования для применения ее на актинидах.

В частности, необходимо подобрать оптимальные температурно-временные характеристики процесса, исключая образование интерметаллидов. Эксперименты будут продолжены.

Заключение

1. Проанализированы достоинства и недостатки существующих методов нанесения защитных металлических покрытий на актиниды;
2. Показана принципиальная возможность нанесения диффузионного цинкового покрытия на актиниды.

Литература

1. J.H.Buddery et al. The Development and Properties of an Oxidation-Resistant Coating for Uranium, J. Nucl. Mater, 13 No2, 1964, pp.169-181.
2. Патент США №3,668,084 (1972)

УДК 620.19

Биодеструкция термопластов на основе полиэфиров в водных средах различной минерализации

Куршев Е.В.; Николаев Е.В., к.т.н.; Голубев А.В.; Лаптев А.Б., д.т.н.

admin@viam.ru

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

Аннотация:

Проведена экспозиция образцов полиэтилентерефталата и полистирола в морской воде и охлаждающей воде нефтехимического предприятия. Установлено, что в охлаждающей воде происходит деструкция материала образцов, что связано со значительными филогенетическими отличиями бактерий и водорослей при биообращении полимеров в охлаждающей и морской воде.

Ключевые слова:

бактерии, биодеструкция, водоросли, минерализованная вода, полиэтилентерефталат, полистирол

Для определения биостойкости образцов ПЭТФ и полистирола, специально подготовленные образцы полиэтилентерефталата (П), полистирола (Х), стали 20 (М) размером 2.0×100 мм помещали в водные среды в разных регионах России (г. Уфа, и г. Геленджик). Условия инкубирования образцов отличались температурой и минерализацией воды. В г. Уфе – воды промышленного назначения водоблока нефтехимического завода (У), в г. Геленджике – солёная вода Чёрного моря (Г). Образцы инкубировали 10, 20-30, 40, 60 дней, затем молекулярно-биологическими методами фиксировали изменение состава микробного сообщества [1-3]. Химический состав воды приведён в таблице 1.

Таблица 1

Химический состав воды Чёрного моря, и промышленной воды в г. Уфе

Источник	Содержание ионов и окислов, мг/л				Жёсткость, мг/л	Минерализация, г/л	рН
	Ca ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻			
Чёрное море в районе г. Геленджика	250.9	660.9	1331.1	9818.5	65.6	18.6	7.8
Промышленная вода г. Уфа	160,4	56,2	358,0	183.0	8.53	1.3	8.3

Анализ изображения показал, что на первом этапе (10 суток экспонирования) на образце ПЭТФ происходит прикрепление продуктов коррозии, песка, кальцита – инертных по отношению к поверхности и микроводорослей. Особенностью микроводорослей является фототрофный способ питания и выделение в качестве продукта метаболизма кислорода. Кислород, являясь наиболее реакционноспособным окислителем приводит к образованию радикалов в полимерной сетке и образованию новых межмолекулярных пространственных связей [1, 4-6].

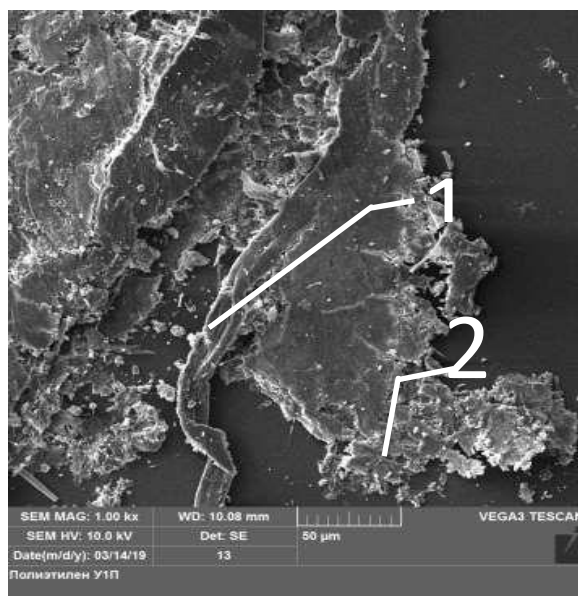
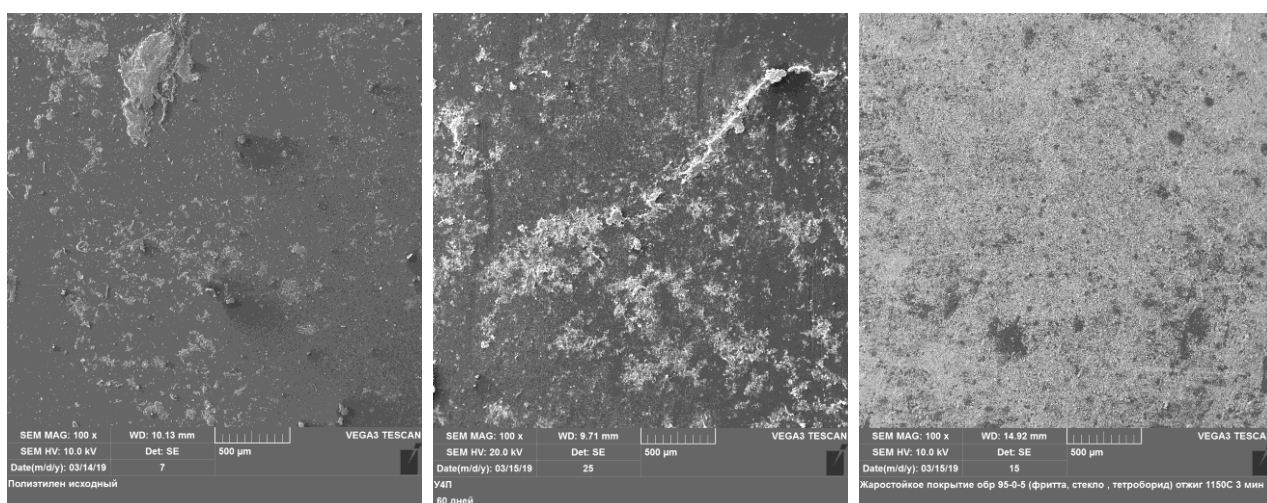


Рис. 1 – Внешний вид образца ПЭТФ после 10 суток экспозиции в оборотной воде (1 – водоросль, 2 – механические примеси)

На рис. 1 и на основании дополнительно проведенного рентгеноструктурного микроанализа с определением атомного состава отложений на поверхности, установлено, что обрастание на первом этапе происходит за счет прикрепления частиц неорганических веществ (песок, глина, известняк и пр.) и микроводорослей.

На рисунках 2-3а приведены фотографии, полученные на образцах с использованием микроскопа.



У1П

У3П

У4П

а

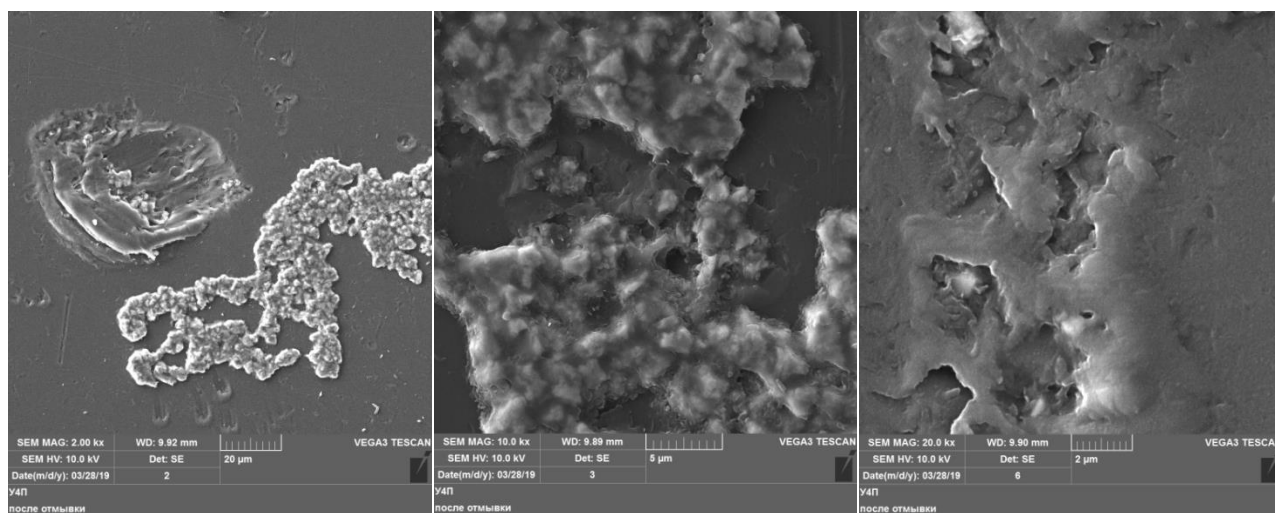
б

в

Рис. 2 – Вид поверхности образца

На рисунках 2 видны стадии обрастания поверхности образцов на водооборотном цикле нефтехимического предприятия. На рис. 2а – на поверхности оседают частицы мусора и отдельные микроорганизмы, причем преимущественно водоросли. На рис. 2б – поверхность начинает постепенно покрываться пленкой бактерий и отложений карбоната и сульфата кальция. Данный процесс продолжается и виден на рис. 2в. На рис. 2в вся поверхность обросла многослойной пленкой бактерий карбонатов, водорослей и механических примесей [7, 8].

На рис. 3 приведены фотографии ПЭТФ после отмывки отложений, видно, что на образце, экспонированном в воде промышленного предприятия, происходит деструкция ПЭТФ.



а

б

в

Рис. 3 – Вид поверхности образца ПЭТФ

На рисунке 3 приведены изображения поверхности образца ПЭТФ после экспозиции в течение 10, 40 и 60 суток соответственно, и отмывки биологических отложений.

Установлено, что по мере обрастания поверхности происходит образование отложений механических примесей и водорослей. Затем постепенное зарастание поверхности бактериями и отложениями солей кальция (как в морской, так и оборотной воде) до практически полного заполнения поверхности. На первом этапе под действием водорослей

происходит окисление выделяемым процессе фотосинтеза водорослями кислородом поверхности образцов и ее упрочнение. На втором этапе после 30-40 суток экспонирования происходит насыщение образцов полимера влагой и деструкция поверхности продуктами метаболизма бактерий, что приводит к падению как прочности, так и пластичности образцов полистирола и полиэтилентерефталата.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований Договор № 18-29-05033\18 на выполнение гранта "Физическое и химическое воздействие организмов биодеструкторов на полиэфирные материалы в различных климатических зонах".

Литература

1. Roberts D.J., Nica D., Davis J.L., Zuo G. Quantifying microbially induced deterioration of concrete: initial studies // International Biodeterioration and Biodegradation. 2002. Vol. 49, № 4. P. 227-234.
2. 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.
3. Лаптев А.Б., Перов Н.С., Бухарев Г.М., Кривушина А.А. Основные организмы биодеструкторы 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. 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. Бугай Д.Е., Голубев М.В., Лаптев А.Б., Ляпина Н.К., Рахманкулов Д.Л. О защитных свойствах некоторых аминов, кетосульфидов, ацеталей и их аналогов при ингибировании коррозии под напряжением строительной стали. Башкирский химический журнал. 1996. Т. 3. № 4. С. 59-63.

7. 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.

8. Ахияров Р.Ж., Лаптев А.Б., Ибрагимов И.Г. Повышение промышленной безопасности эксплуатации объектов нефтедобычи при биозаражении и выпадении солей методом комплексной обработки пластовой воды. Нефтепромысловое дело. 2009. № 3. С. 44-46.

УДК 574.587+574.586+57.045

Формирование сообществ макрообрастания на пластинах в зоне смешения речных и морских вод в зимний период

Матишов Г.Г., Академик, к.б.н.; Булышева Н.И., к.г.н.; Клещенко А.В.

bulysheva@ssc-ras.ru

*¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской
академии наук»*

***Аннотация.** Зимой 2018-2019 гг. исследована динамика оседания
организмов-обрастателей в натурных климатических испытаниях в зоне
смешения речных и морских вод в дельте Дона. Представлены
количественные характеристики и таксономический состав обрастателей
и макрозообентоса.*

***Ключевые слова:** зообентос, организмы-обрастатели,
экспериментальные пластины, осолоненные воды*

Отмечающиеся на протяжении последних лет тенденции изменения климата вносят дополнительные требования к природопользованию и планированию экономической деятельности на юге России. Эта территория характеризуется длительной историей хозяйственного использования и высокой экологической уязвимостью. Отличительной чертой региона является дефицит водных ресурсов. Водоемы юга России – уникальные интеграторы колебаний режима увлажнения, климатических и антропогенных изменений. В настоящее время практически все крупные реки Южного макрорегиона (Дон, Кубань, Волга) являются областью конфликта интересов различных отраслей экономики, связанных с водопользованием и водопотреблением, таких, как рыбное хозяйство и рыболовство, энергетика, водоснабжение, сельское хозяйство и промышленность. Река Дон – ключевая транспортная артерия юга России и основной источник питьевого и хозяйственного водоснабжения Ростовской области. Через порты Приазовья (Ростов-на-Дону, Азов, Таганрог) ежегодно проходит более 40% российского экспорта зерновых. В силу значительного влияния сгонно-нагонных явлений в морской части устьевой области Дона часто складываются ситуации, когда из-за резкого снижения уровня воды суда вынуждены простаивать по несколько дней в восточной части Таганрогского залива в районе приемного буя Азово-Донского магистрального канала и на рейде портов Азов и Ростов. Так 24 октября 2016 г. практически на неделю было остановлено движение 45 судов [1]. В условиях эксплуатации изношенного парка судов класса река-море и с учетом перспектив строительства новых портовых сооружений в Приазовье актуальной задачей является исследование биообрастания металлов в зоне смешения речных и морских вод в широком диапазоне гидроклиматических условий.

Начиная с 2018 г. ЮНЦ РАН совместно с ГЦКИ ВИАМ в дельте Дона проводят натурные испытания коррозионной стойкости металлов и сплавов под воздействием климатических и биологических факторов. Одной из

ключевых задач таких исследований является определение динамики оседания организмов-обрастателей на экспериментальные пластины. 19 декабря 2018 г. в районе стационаров ЮНЦ РАН – БНЭБ «Кагальник» (станция 1, протока Свиное Гирло) и гидрометеопоста «Донской» (станция 2, рукав Старый Дон) – на глубине 2 м были установлены 2 серии экспериментальных пластин площадью 15×15 см, изготовленных из алюминиевых сплавов марок АМг6 и Д16 и углеродистых сталей марок 30ХГСА и Ст3. В качестве контрольных образцов, не склонных к обрастанию, использовались пластины из органического стекла марки АО-120 (нейтральный материал). Схема расположения станций представлена на рисунке 1.



Рис. 1 – Карта-схема расположения станций

Для исследования формирования сообществ обрастания с пластин отбирали пробы оброста нарастающего срока экспозиции: 1 мес., 3 мес. и т.д. Пробы обрабатывали в соответствии со стандартными гидробиологическими методиками. Одновременно со съемом экспериментальных пластин осуществлялся отбор проб макрозообентоса дночерпателем Петерсена с площадью захвата 0,033 м² в трех повторностях на каждой станции. Во время отбора проб отмечалось наполнение дночерпателя и производилось описание грунта. Животные отмывались от грунта методом флотации и процеживания через бентосный мешок (газ №14). Крупные моллюски, олигохеты,

ракообразные отделялись от грунта пинцетом. Фиксация проб проводилась 4% раствором формалина [2].

Параметры воздушной и водной среды фиксировались в автоматическом режиме с дискретностью 10 минут. Соленость рассчитывалась кондуктометрическим способом с использованием уравнения состояния морской воды УС-80 [3]. Данный метод достоверно применим для вод с химическим составом близким к морской воде.

В течение периода наблюдений проводился отбор проб воды для определения окислительно-восстановительных условий, концентрации кислорода в воде (методом Винклера и термооксиметром), содержания биогенных элементов (минеральных и валовых форм азота, фосфора, кремния (на анализаторе Scalar San++)), растворённого органического углерода (на анализаторе multi N/C 3100).

По данным наблюдений ЮНЦ РАН температура воды в придонном слое в период исследований варьировала от 0 до +5°C. Ледостав из тонкого льда наблюдался 18-25 декабря 2018 г. и 08-28.01.2019 г. В феврале образование льда отмечено 25.02.2019 г. (неполный ледостав), с 26 февраля по 1 марта ледовые явления в виде приносного льда, заберегов. Полное очищение ото льда зафиксировано 05 марта 2019 г. Устойчивый весенний рост температуры воды начался с 28 февраля 2019 г.

Устьевая область Дона подвержена влиянию сгонно-нагонных явлений, при которых происходит проникновение осолоненных вод Таганрогского залива на значительное расстояние. Такому проникновению способствует и искусственная прорезь Азово-Донского морского канала. В настоящее время для данной территории характерно сложное сочетание пресных, слабосоленоватых и солоноватых вод: формируются шесть основных типов водных масс. Установлено, что в устьевой области Дона даже во время сгонов фиксируется значительное повышение солености (до 5,0‰), что свидетельствует о резко возросшей роли Азово-Черноморского

компенсационного течения. Кроме нетипичной солёности имеют место инверсии стратификации вод, внедрения в солоноватые воды линз пресной воды [4].

Гидрохимические условия дельты Дона в рассматриваемый период определялись пониженным речным стоком, характерным для периода зимней межени, повышенной долей подземного питания, поступлением более минерализованной воды р. Кагальник на участок БНЭБ «Кагальник» в начале экспозиции и поступлением осолоненных вод Таганрогского залива во время нагонов в январе, феврале и марте.

Вода на участке БНЭБ «Кагальник» по классификации О.А. Алекина преимущественно относится к сульфатному классу кальциевой группы, за исключением случаев повышенного подземного питания и поступления вод р. Кагальник в условиях устойчивой стратификации в зимний период, когда вода данного участка относится к сульфатному классу натриевой группы (рис. 2).

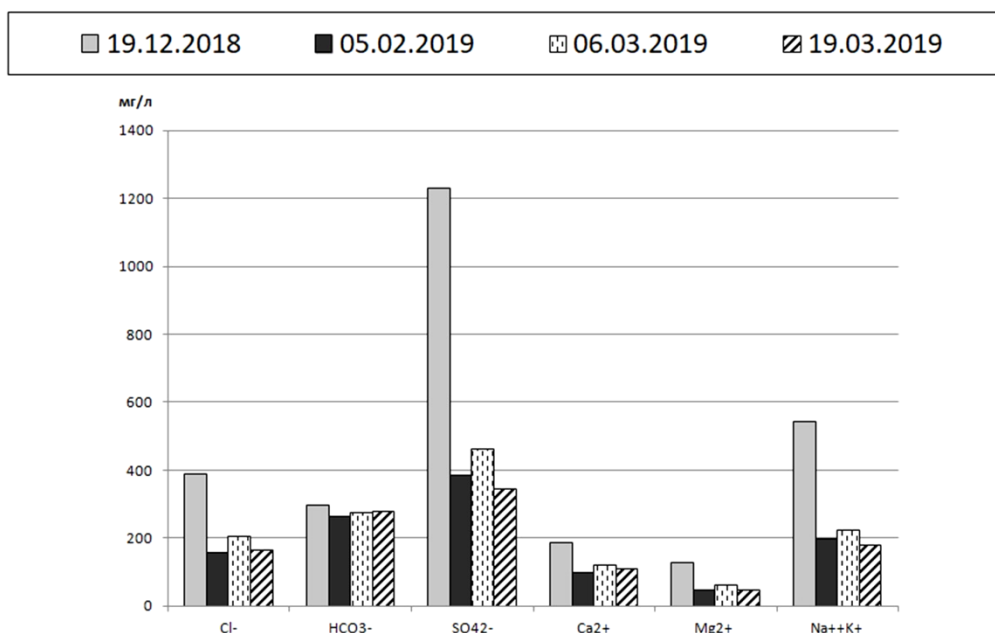


Рис. 2 – Изменение ионного состава на участке экспозиции БНЭБ «Кагальник»

Причины и механизмы формирования подобных гидрохимических условий в зимний период в южной части дельты Дона подробно описаны в [5]. Жесткость воды закономерно изменялась от 19,8 мг-экв/л в декабре 2018 г. до 8,8 – 11 мг-экв/л в феврале – марте 2019 г., значения минерализации составили 2,8 мг/л в декабре 2018 г. и 1,1 – 1,3 мг/л в феврале – марте 2019 г., т.е. вода характеризовалась от слабосоленоватой до пресной речной (по классификации Г.Г.Матишова [6]). Значения водородного показателя изменялись в диапазоне 8,1-8,4.

На участке акватории у острова Донской во время наблюдений фиксировалась вода гидрокарбонатного класса кальциевой группы (рис. 3). Жесткость изменялась от 7,4 в декабре 2018 г. до 9,2 мг-экв/л в марте 2019 г., общая минерализация 0,82 – 1,1 мг/л. Значения водородного показателя изменялись в диапазоне 8,2 – 8,6.

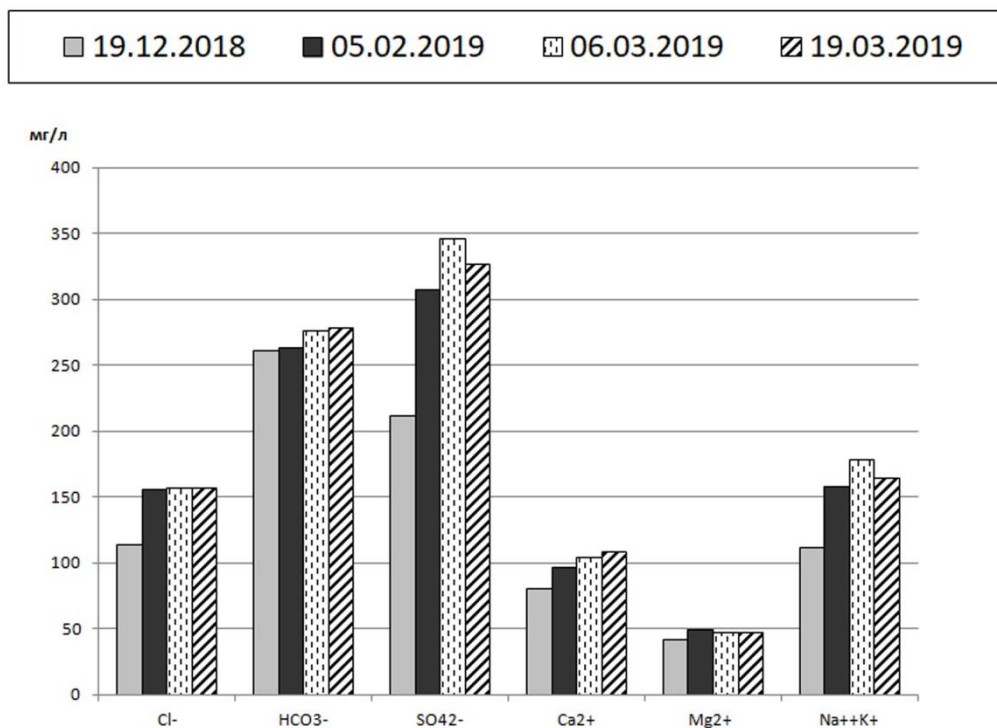


Рис. 3 – Изменение ионного состава на участке экспозиции в х. Донской

Следует отметить, что во время нагонов в дельту Дона перемещается зона смешения морских и речных вод. Вода приобретает черты смешанного ионного состава: повышается общая минерализация, жесткость и содержание хлоридов. В отобранных пробах воды во время нагонов 05 и 11 марта 2019 г. на БНЭБ «Кагальник» среди анионов преобладал хлорид-ион, а среди катионов натрия и калий, при этом минерализация составила 2,7 и 3,4 г/л соответственно.

Для сезонного хода минеральных форм биогенных элементов в дельте Дона повсеместно характерен зимний максимум и весенне-летний минимум, при этом наибольшие внутригодовые колебания отмечены для минерального азота, менее выраженные – для соединений кремния [7]. За рассматриваемый период концентрации минеральных форм биогенных элементов на участке БНЭБ «Кагальник» изменялись слабо и в целом соответствовали среднемноголетним значениям. В рукаве Старый Дон на участке х. Донской были отмечены близкие значения концентраций минеральных форм азота и фосфора с участком БНЭБ «Кагальник». Концентрация соединений кремния на БНЭБ «Кагальник» за исследуемый период изменялась 5,65 – 6,2 мг Si/л, на участке х. Донской от 5,68 до 6,61 мг Si/л, что соответствует среднемноголетним значениям во время зимнего максимума концентраций кремния в воде.

Постоянные колебания солености и глубин, связанные со сгонно-нагонными явлениями, оказывают огромное влияние на структуру и количественные показатели гидробиологических сообществ, в том числе и обрастателей.

Структура сообществ обрастаний определяется наличием потенциальных организмов-обрастателей в бентосе окружающих акваторий, поэтому необходимо исследовать не только оброст, но и макрозообентос с целью прогнозирования образования и развития этих сообществ.

В ходе натуральных экспериментов по истечении одного месяца экспозиции только на образце 30ХГСА на обеих станциях отмечены представители макрозообентоса.

Через 3 месяца экспозиции донные беспозвоночные на станции 1 (Кагальник) наблюдались только на пластине 30ХГСА, среди них обнаружены единичные особи двустворчатого моллюска фильтратора-сестонофага *Dreissena polymorpha* (Pallas, 1771), формирующего богатые по биомассе друзовые сообщества в дельте Дона и кутовой части Таганрогского залива. Дрейссена – вид устойчивый к антропогенному воздействию, однако, в отдельных случаях может происходить угнетение популяции из-за сильного эвтрофирования вод [8]. На станции 2 (Донской) – организмы макрозообентоса зарегистрированы на всех пластинах, за исключением изготовленных из органического стекла (рисунок 4). На пластине Д16 также отмечены единичные особи *D. polymorpha*.

Численность макробеспозвоночных на ст. 1 на пластинах при сроке экспонирования 1 месяц составила 44 экз/м², при сроке экспонирования 3 месяца – 178 экз/м².

После месячного экспонирования на ст. 2 численность составила 133 экз/м², при сроке экспонирования 3 месяца численность колебалась от 44 до 133 экз/м² (рисунок 4).

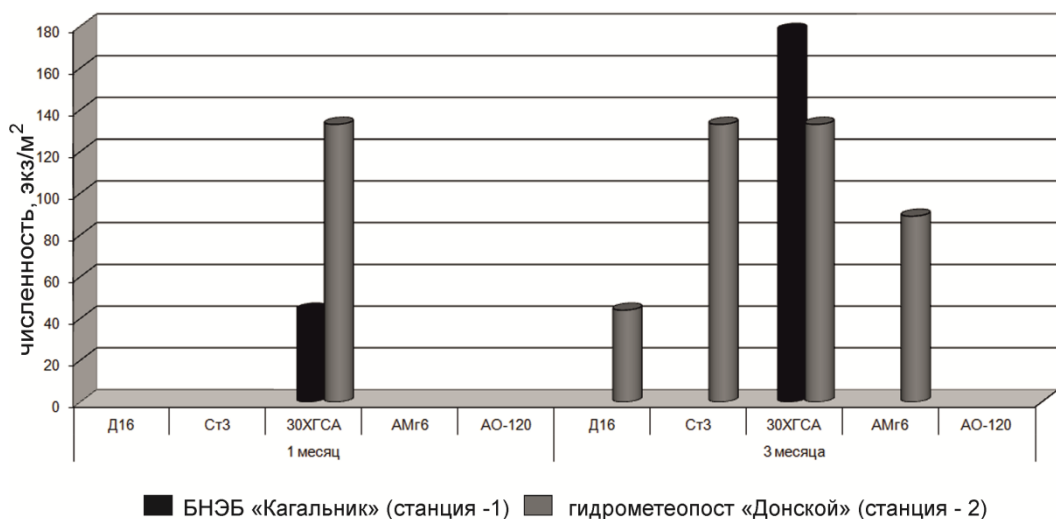


Рис. 4 – Численность макробеспозвоночных на экспериментальных пластинах

По завершению месячного экспонирования на пластинах на ст. 1 отмечено 2 таксона макрозообентоса (*Pontogammarus (Obesogammarus) crassus*, *Chironomus cf. plumosus*), на ст. 2 – 1 таксон (*C. plumosus*). После 3-х месяцев экспонирования на ст. 1 выявлено 3 таксона (Ecnoplida, *P. crassus*, *D. polymorpha*) на ст. 2 число таксонов на пластинах колебалось от 1 до 4, всего зарегистрировано 5 таксонов (Ecnoplida, *Tubifex tubifex*, *P. crassus*, *C. plumosus*, *Hydrobia acuta*).

В пробах макрозообентоса, отобранных в период снятия образцов после месячной экспозиции, на станции 1 зарегистрировано 4 таксона донных беспозвоночных (*T. tubifex*, *P. crassus*, *C. plumosus*, Ceratopogonida), общая численность составила 559 экз/м², после 3-х месяцев экспозиции – 6 таксонов (*T. tubifex*, *Viviparus viviparus*, *D. polymorpha*, *P. crassus*, *C. plumosus*, Ceratopogonida), общая численность – 2016 экз/м².

На станции 2 после месячной экспозиции в пробах отмечено 5 таксонов макробеспозвоночных (Anisakidae (паразиты рыб), *T. tubifex*, *Streblospio gynobranchiata*, *Marenzelleria neglecta*, *P. crassus*), общая численность составила 3116 экз/м², после трехмесячной экспозиции – 8 таксонов (*T. tubifex*, *S. gynobranchiata*, *M. neglecta*, *P. crassus*, *V. viviparus*, *H. acuta*, *D. polymorpha*, *C. plumosus*), общая численность – 2528 экз/м². Отмеченные в пробах макрозообентоса на станции 2 экзотические виды полихет *S. gynobranchiata* и *M. neglecta*, имеют пелагическую личинку, поэтому могут отмечаться в обросте в ходе дальнейшего эксперимента.

В ходе изучения формирования сообществ обрастания на искусственном субстрате отмечено, что экспериментальные пластины заселялись массовыми видами макрозообентоса. Нематоды отряда Ecnoplida, зафиксированные на пластинах, в пробах макрозообентоса не отмечены, но в мейобентосе являются довольно обычными. Низкое таксономическое разнообразие оброста можно объяснить как начальной стадией сукцессии, так и тем, что эксперимент был поставлен зимой. В Северном полушарии

наименьшая скорость развития эпибиозов обрастателей отмечена в зимний период [9].

На сегодняшний день изучение биологической стойкости материалов к обрастанию является одной из важнейших материаловедческих задач, т.к. обрастание способствует возрастанию скорости коррозии в 10–20 раз [10]. Специальные работы по изучению сукцессии организмов-обрастателей на металлах в российском секторе Азовского моря в зоне смешения речных и морских вод ранее не проводились, поэтому результаты, полученные по завершению эксперимента, в дальнейшем могут быть использованы для выработки практических рекомендаций по защите от обрастания в данном районе.

Кроме практической ценности, изучение обрастания имеет и фундаментальную значимость. Сообщества обрастания представляют собой упрощенную модель бентосных, поскольку они содержат на порядок меньшее число видов. Анализ сравнительно просто организованных сообществ позволит понять многие процессы, происходящие в водных экосистемах региона [9].

Авторы выражают благодарность м.н.с. ЮНЦ РАН А.Ю. Московцу за предоставленные сведения о ледовой обстановке.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 18-29-05078 мк.

1. Матишов Г.Г., Ермолаев А.И. Мир каравайки и взморья глазами донских казаков. – Ростов-н/Д: Изд-во ЮНЦ РАН, 2016. – 224 с.
2. Руководство по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений. – Л.: Гидрометеиздат, 1983. – 239 с.
3. Мамаев О.И. Термохалинный анализ вод Мирового океана. Л.: Гидрометеиздат, 1987. - 296 с.

4. Матишов Г.Г., Григоренко К.С. Причины осолонения Таганрогского залива // Доклады Академии наук. 2017. Т. 477. № 1. С. 92-96.
5. Матишов Г.Г., Григоренко К.С. Маловодье и роль грунтовых вод в осолонении авандельты Дона // Доклады Академии наук, 2018, Т. 483, №4. С.442 – 446.
6. Матишов Г.Г., Григоренко К.С., Московец А.Ю. Механизмы осолонения Таганрогского залива в условиях экстремально низкого стока Дона // Наука Юга России. 2017. Т. 13. № 1.
7. Сорокина В.В., Бердников С.В. Биогенная нагрузка Дона и Кубани на экосистему Азовского моря // Водные ресурсы. 2018. Т. 45. № 6. С. 670-684.
8. Stanczykowska A., Lewandowski K., Thirty years of studies of *Dreissena polymorpha* ecology in Mazurian Lakes of Northeastern Poland // Zebra mussel. Biology, impact and control. – Boca Raton: Lewis Publ., 1993. P. 3–39
9. Звягинцев А.Ю. Морское обрастание в северо-западной части Тихого океана. – Владивосток: Дальнаука, 2005. – 432 с.
10. Михеев А.И. Влияние обрастания и низких температур на безопасную эксплуатацию судов // Водный транспорт. 2013. Вып. 3. С. 56–61.

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 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

№ 58895

Электронное издание на 1 CD-R
«Климат-2019: Современные подходы к оценке
воздействия внешних факторов на материалы
и сложные технические системы: IV Всероссийская
научно-техническая конференция, 16-17 мая 2019 г.,
Геленджик: материалы конференции: электронное
издание. Москва, 2019. ISBN 978-5-905217-44-9»
(© 2019 ФГУП "ВИАМ")

зарегистрировано 24 июня 2019 г. и ему присвоен
номер государственной регистрации 0321901919.

Производитель: ФГУП "Всероссийский научно-
исследовательский институт авиационных материалов".



И. о. директора ФГУП НТЦ "Информрегистр"

Плескачева

Т.В. Плескачева

Дата выдачи. 24 июня 2019 г.