
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»



**VI Всероссийская
научно-техническая конференция
«Климат-2021: современные подходы к оценке
воздействия внешних факторов на материалы и
сложные технические системы»**

Материалы конференции

20-21 мая 2021 г.

Электронное издание

Москва

2021

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; В.О. Старцев, д.т.н., начальник лаборатории; А.Б. Лаптев, д.т.н., главный научный сотрудник; Е.А. Шеин, к.т.н., главный специалист.

Климат-2021: современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы: материалы VI Всероссийской научно-технической конференции (г. Геленджик, 20-21 мая 2021 г.), [Электронный ресурс] / ФГУП «ВИАМ». – М. : ВИАМ, 2021. – 293 с. : ил. – ISBN 978-5-905217-69-2. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: частота процессора 1,3 ГГц и выше; Windows 7/10; Adobe Reader 6.0 или выше; дисковод CD-ROM. – Загл. с экрана.

Основные тематические направления конференции:

- климатические испытания материалов, технических изделий и сложных технических систем;
- прогнозирование климатической стойкости материалов, технических изделий и сложных технических систем;
- вопросы коррозии, старения и биоповреждений материалов, технических изделий и сложных технических систем в природных средах;
- разработка методов защиты материалов, технических изделий и сложных технических систем от коррозии, старения и биоповреждений;
- 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;
- 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 978-5-905217-69-2

© ФГУП «ВИАМ», 2021

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;

Е.А. Мамула – и.о. начальника ГЦКИ ВИАМ им. Г.В. Акимова;

И.М. Медведев - и.о. заместителя начальника ГЦКИ ВИАМ по науке

Л.В. Прохорова – начальник отдела;

И.Ю. Смирнова – заместитель начальника отдела;

Е.А. Цилин – ведущий специалист;

Е.А. Пашкова – ведущий специалист;

Д.С. Трушин – начальник сектора.

СОДЕРЖАНИЕ

КЛИМАТИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ МАТЕРИАЛОВ

Сохраняемость свойств материалов авиационной техники в условиях тропического климата Юго-Восточной Азии	7
Андреева Н.П.; Валева Е.О.; Скирта А.А.; Павлов М.Р.	
Эксперимент «Дом под куполом»	17
Филиппов Д.В.; Васильев П.Ф.; Петрова А.Н.; Григорьев Б.В.	
Исследование изменений диэлектрических характеристик слоистых стеклопластиков с системой ЛКП в условиях ускоренного климатического старения	26
Терехин А.В.; Алексеев Д.В.; Русин М.Ю.; Хамицаев А.С.; Чирков Р.А.	
Изменение влагосодержания образцов эпоксидных полимеров в условиях натурального климатического старения	41
Низин Д.Р.; Низина Т.А.; Селяев В.П.; Климентьева Д.А.; Канаева Н.С.	
Влияние влагосодержания и климатического старения на кинетику накопления повреждений в структуре полимерных композитов под действием растягивающих нагрузок	53
Низина Т.А.; Селяев В.П.; Низин Д.Р.; Канаева Н.С.; Чернов А.Н.	
Влияние климатических воздействий на внутренние напряжения наномодифицированного цианэфирного углепластика.....	68
Старцев В.О.; Варданян А.М.; Нечаев А.А.; Николаев Е.В.	
Разработка методики расчета коррозионной стойкости алюминиевых сплавов по данным РСМА	84
Коган А.М.; Петров А.А.; Вдовин А.И.; Лаптев А.Б.	
Испытания полимерных композиционных материалов в субкритической воде	94
Платонов И.А.; Брыксин А.С.; Лабаев М.Ю.; Зарипов В.С.	
Изменение уровня влагосодержания образцов композиционных материалов в ходе усталостных испытаний.....	106
Петренко Б.Ф.; Калинин А.Г.; Панков А.В.; Андреев С.В.	

ВОПРОСЫ КОРРОЗИИ, СТАРЕНИЯ И БИОПОВРЕЖДЕНИЙ МАТЕРИАЛОВ

Равновесный химический состав коррозионностойких хромоникелевых сталей..... 116

Русинкевич В.А.; Иванов А.С.

Коррозионно-механическая прочность азотсодержащей стали и её сварных соединений для строительства ледового пояса морской техники, эксплуатирующейся в экстремальных условиях арктического региона..... 128

Деев А.А.; Калинин Г.Ю.; Садкин К.Е.; Фомина О.В.

Повышение трещиностойкости жаропрочных никелевых сплавов при статическом нагружении в коррозионных средах 138

Загорских О.А.; Лаптев А.Б.

Этапы исследования биодеструкции полимерных материалов в водных средах 148

Лаптев А.Б.; Турова Т.П.; Назина Т.Н.; Соколова Д.Ш.; Полтаруха О.П.; Голубев А.В.; Киреев Д.М.

Динамические аспекты формирования сообществ обрастания эстуариев Азовского моря 160

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

Исследование воздействия тропических микроорганизмов на полимерные плёночные материалы 173

Кривушина А.А.; Севастьянов Д.В.; Шеин Е.А.; Дасковский М.И.

СИСТЕМЫ ЗАЩИТЫ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНИКИ ОТ СТАРЕНИЯ, КОРРОЗИИ, БИОЛОГИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Комбинированные технологии получения функциональных покрытий для изделий авиационной и морской техники 185

Марков М.А.; Быкова А.Д.

Особенности формирования ПЭО-покрытий и перспективы применения их в авиационной технике 193

Кузин Я.С.; Волков И.А.; Козлов И.А.

Получение композиционных защитных покрытий на основе диоксида титана и исследование их антикоррозионных свойств..... 213

Тупикова Е.Н., к.х.н.; Васильев Д.Е.; Зарипов В.С.

Особенности формирования гальванотермического покрытия системы цинк-олово с высокой защитной способностью на деталях из углеродистых сталей..... 220

Лаптев А.Б.; Закирова Л.И.; Мовенко Д.А.; Афанасьев-Ходыкин А.Н.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ КЛИМАТИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ

Прогнозирование ресурса работы лакокрасочных покрытий в условиях моделирующих режимы полета летательного аппарата в запыленной атмосфере и при воздействии дождевой нагрузки 232

Медников А.Ф.; Тхабисимов А.Б.; Филатов А.А.; Лукьянычев Д.А.

Прогнозирование процессов старения полимерных материалов по динамике суммарного газовыделения летучих органических соединений, мигрирующих в процессе деструкции 246

Озеров Д.С.; Лашуков П.В.; Баранцева М.Ю.; Пахомова А.А.; Мухамедиева Л.Н.

НОРМАТИВНЫЕ ДОКУМЕНТЫ, ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ, ОБОРУДОВАНИЕ И ПРИБОРЫ ДЛЯ ИСПЫТАНИЙ

Разработка технических требований, технологии и материала для импортозамещающих высокодеформируемых газопроводных труб, используемых в зонах высокой сейсмичности, пересечения тектонических разломов и много лет немерзлых грунтов 259

Недзвецкий М.Ю.; Арабей А.Б.; Матросов М.Ю.; Кичкина А.А.; Барыков А.М.; Степанов П.П.; Ильинский В.И., Липин В.К.; Мишнев П.А.; Сахаров М.С.

Оценки безопасности использования водорода, производимого электролизом на электроэнергии АЭС России, при его транспортировке по магистральным газопроводам 271

Крылов Д. А.; Русинкевич В.А.

Оптический измеритель влажности воздуха ДВО-01..... 285

Корольков В.А.; Матросов И.И.; Петров Д.В.; Тихомиров А.А.

УДК 541.64: 678.8

Сохраняемость свойств материалов авиационной техники в условиях тропического климата Юго-Восточной Азии

Андреева Н.П., к.х.н.; Валева Е.О., к.т.н.; Скирта А.А.; Павлов М.Р., к.х.н.

admin@viam.ru

andreevanp@mail.ru

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

Аннотация

Исследование влияния воздействия условий тропического влажного климата различных регионов, с учетом их особенностей, на неметаллические материалы продолжено ФГУП «ВИАМ» в районе о. Хайнань, КНР. Оценка функциональных, прочностных и других свойств материалов в течение первых нескольких лет экспозиции образцов в натуральных условиях является необходимым для понимания стойкости материала в условиях комплексного воздействия климатических факторов [1-3]. Сравнение результатов изменений свойств материалов в процессе климатических испытаний, полученных с разных станций, дает возможность оценить особенности поведения того или иного материала в зависимости климатических и экологических условий экспозиции.

Ключевые слова

климатические испытания, тропический влажный климат, герметик

Объекты и методы исследования

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, ГОСТ 9.708, устанавливающих методы испытаний на старение в атмосферных условиях на пластмассы. Натурные климатические испытания в районе Юго-Восточной Азии были проведены на территории КНР в г. Ваньнинь о. Хайнань на климатической станции SRITE в акватории Южно-китайского моря. Полученные результаты сравнили с результатами климатических испытаний во Вьетнаме в заливе Дам Бай на острове Чо, расположенном также в акватории Южно-китайского моря, и данными, полученными в южных регионах РФ, а именно акватории Черного моря станции г. Геленджик.

При проведении натурных климатических испытаний фиксировались метеорологические параметры. Результаты оценки среднегодовых метеопараметров в период экспозиции приведены в таблице 1. На рис. 1 показано изменение температуры и относительной влажности в течение года экспозиции на станциях о. Хайнань, залива Дам Бай и г. Геленджик.

Таблица 1 - Средние значения метеопараметров.

Место-расположение экспозиции	Среднегодовая температура, °С	Среднегодовая относительная влажность, %	Суммарное солнечное излучение, МДж/м ²	Количество осадков, мм/год	Время увлажнения поверхности,** ч/год	Содержание SO ₂ , мг/(м ² *сутки)
РФ, Геленджик	13	72	4923	724	3091	3,26
КНР, о. Хайнань	24	86	4826*	1515	6736	6
СРВ, Дам Бай	25	82	6393	1678	4851	3,9

* данные взяты из литературных источников

** продолжительность периода с температурой воздуха ≥ 0 °С и относительной влажностью воздуха ≥ 80 %

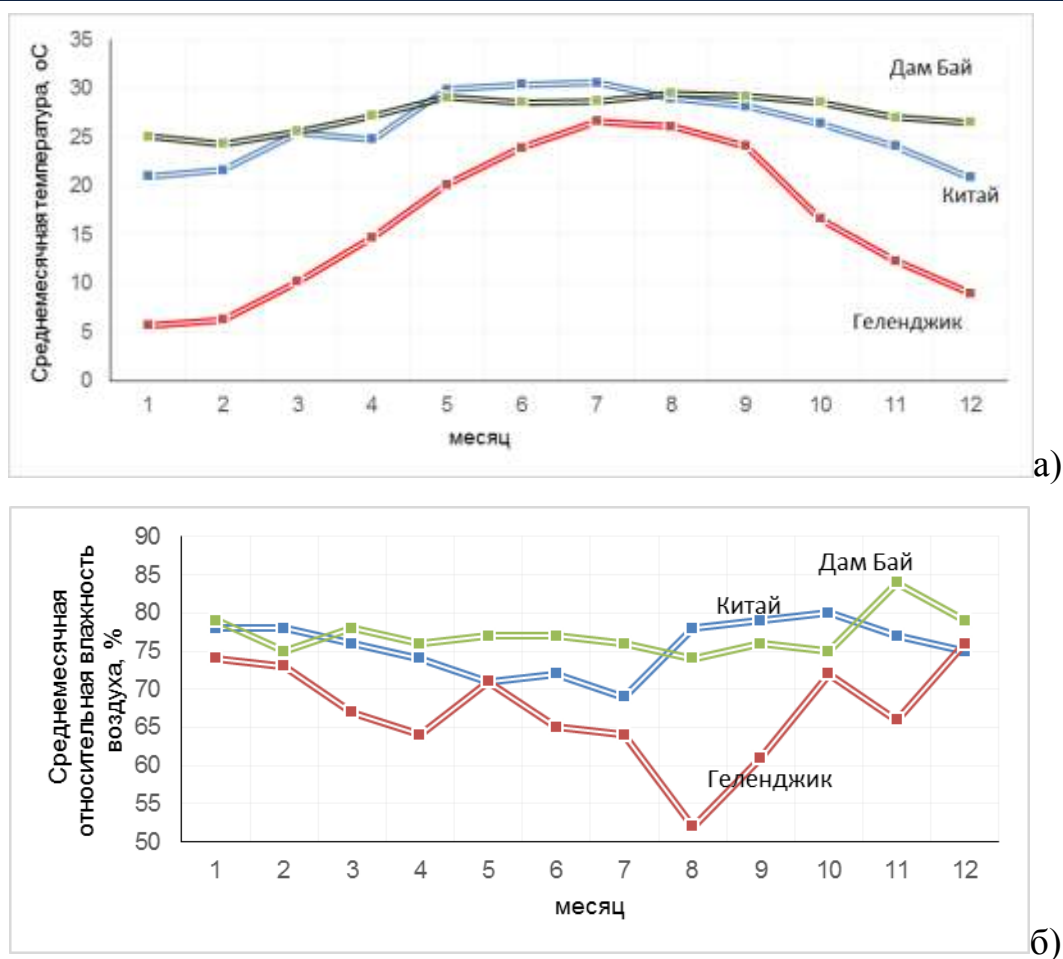


Рисунок 1 - Изменение среднемесячной температуры (а) и влажности (б) в течение 1 года экспозиции

В качестве объектов исследования в данной работе рассмотрены:

- стеклопластик марки ВПС-48/7781;
- герметик ВГМ-Л бежевого цвета;
- герметик ВИКСИНТ У-20-99 белого цвета;
- герметик ВИТЭФ-1Б зеленого цвета.

Оценку прочности стеклопластика 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.

Оценку условной прочности при разрыве на герметизирующих материалах определяли по ГОСТ 21751. Относительное удлинение при

разрыве на герметизирующих материалах оценивали по ГОСТ 21751, а твердость по Шору - по ГОСТ 263.

Результаты испытаний

Изменение прочностных свойств образцов стеклопластика ВПС 48/7781 (рис. 2) в условиях влажного тропического климата о. Хайнань больше, чем в условиях Дам Бай и Геленджика, что может быть связано с более высокой продолжительностью увлажнения поверхности образцов (табл.1) при высокой относительной влажности воздуха под воздействием солнечного излучения, и, как следствие, разрушением материала под действием проникающей влаги. Это подтверждается результатами оценки содержания влаги в исследуемых образцах. Процент содержания влаги в исследуемых образцах в период экспозиции и сравнение с исходными значениями в условиях тропического климата на о. Хайнань после одного года экспозиции выше, чем в других рассмотренных регионах: 0,6 % против 0,5% в Дам Бае и Геленджике (рис.3).

Полученные ранее результаты натурных испытаний в регионах Юго-Восточной Азии и Северной Америки [4-7], подтверждают, что условия тропического влажного климата повышают скорость старения стеклопластика в сравнении с условиями умеренного климата, в том числе при экспозиции образцов в г. Геленджик.

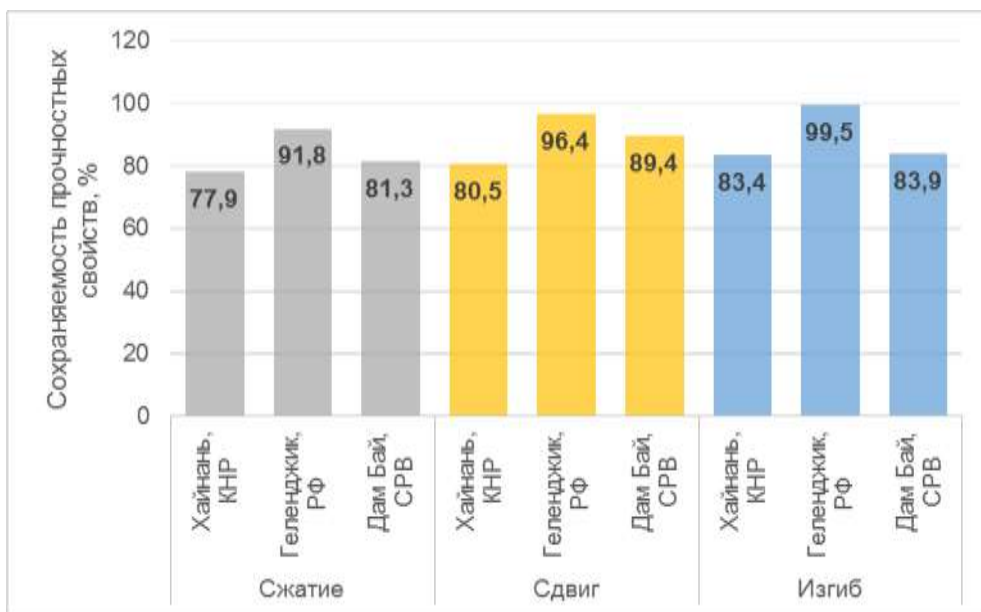


Рисунок 2 - Сохраняемость прочностных свойств ($T_{исп.} = 20^{\circ}C$) образцов стеклопластика марки ВПС 48/7781 после 1 года натурной экспозиции

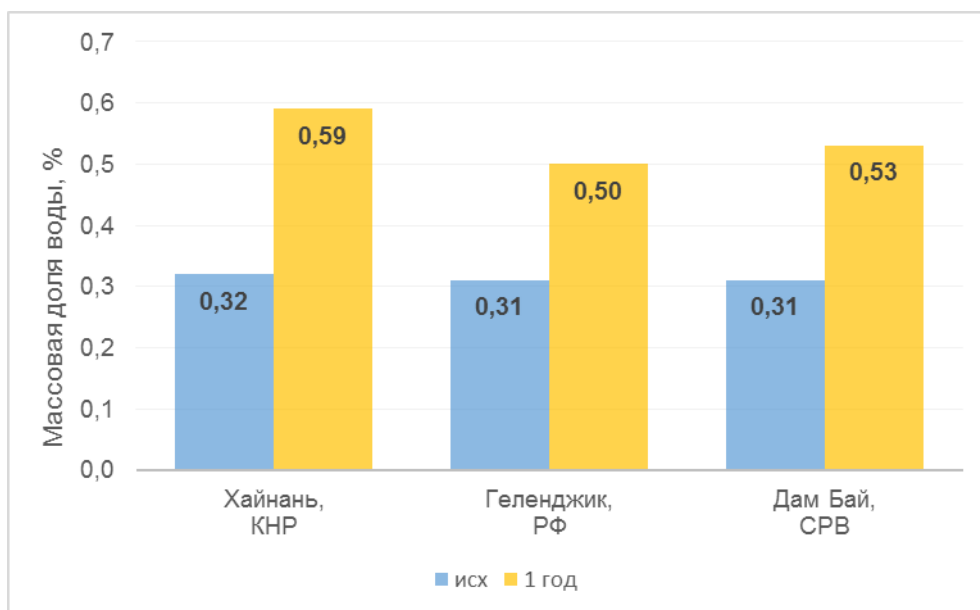


Рисунок 3 - Содержания воды в образцах стеклопластика марки ВПС 48/7781 до экспозиции и после 1 года натурной экспозиции

Изменения функциональных свойств герметизируемых материалов: условной прочности при разрыве и относительного удлинения при разрыве представлены на рис. 4 и рис. 5.



Рисунок 4 - Сохраняемость условной прочности при разрыве ($T_{исп.} = 20^{\circ}\text{C}$) герметизирующих материалов после 1 год экспозиции

Сохраняемость условной прочности при разрыве герметиков определяется климатическими условиями региона экспозиции. Наименьшая сохраняемость показателя прочности наблюдается при экспозиции в условиях о. Хайнань. Для герметика ВИКСИНТ У-20-99, снижение прочности на о. Хайнань составляет около 30%. Для остальных герметиков падение условной прочности при разрыве незначительное или наблюдается сохраняемость свойства при некотором его увеличении.

При оценке сохраняемости показателя относительное удлинение при разрыве рассмотренных герметизирующих материалов (рис. 5) наблюдается снижение показателя в условиях тропического влажного климата о. Хайнань и Дам Бай до 35%. Исключением является герметик ВИКСИНТ У-20-99, относительное удлинение при разрыве для которого увеличивается.

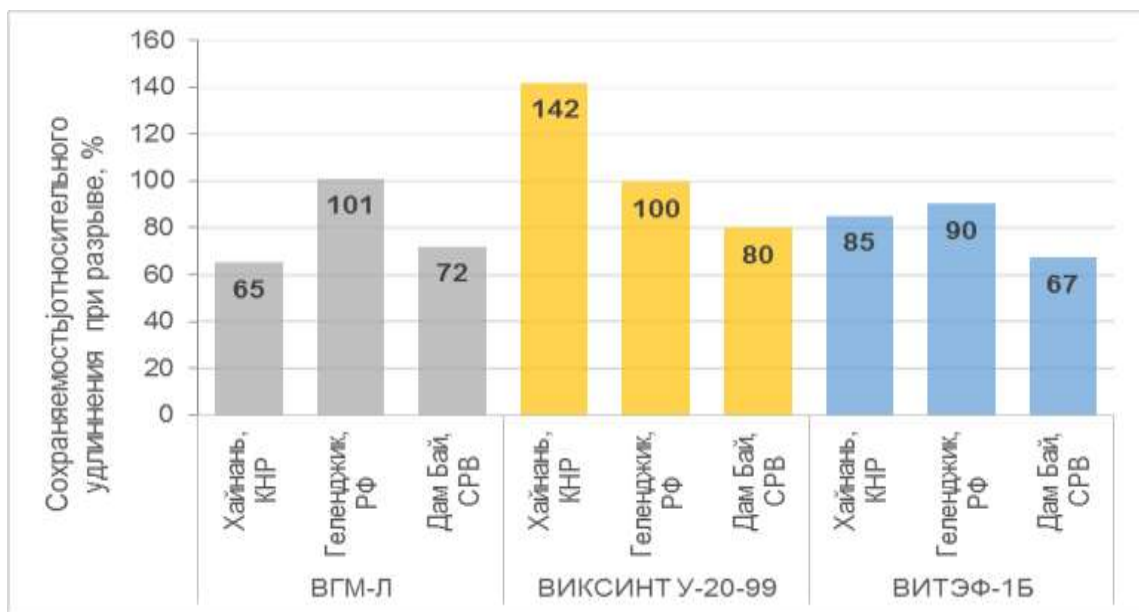


Рисунок 5 - Сохраняемость относительного удлинения при разрыве герметизирующих материалов после 1 года экспозиции

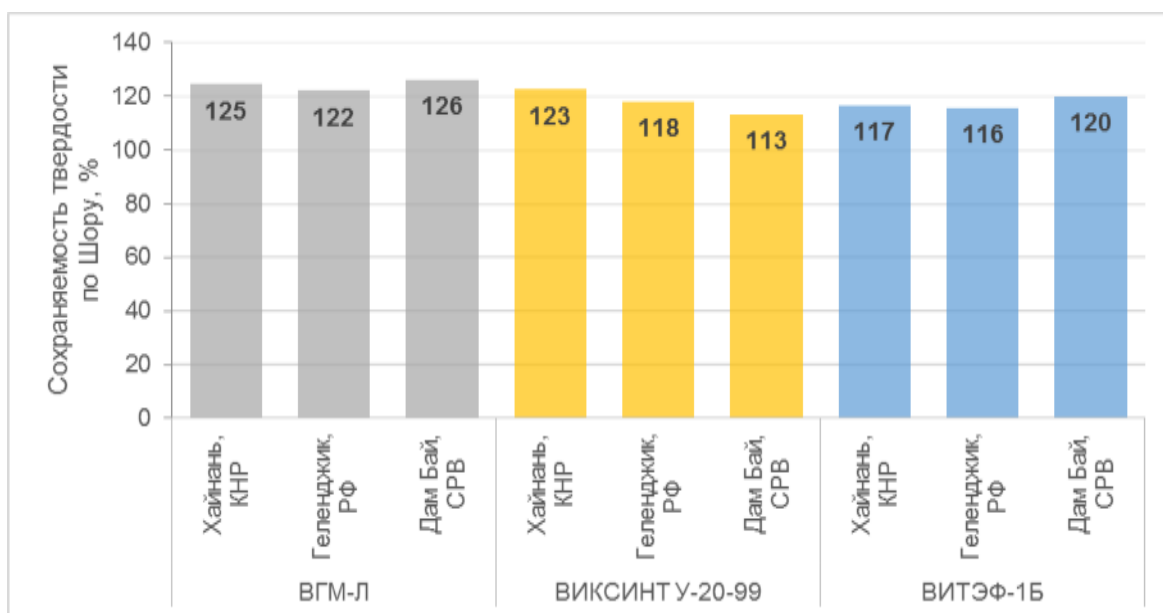


Рисунок 6 - Изменение твердости по Шору образцов герметизирующих материалов после 1 года экспозиции

Для всех исследуемых герметиков в рассмотренных районах экспозиций наблюдается увеличение твердости за первый год испытаний более чем на 10%. Увеличение твердости происходит под действием инфракрасной и ультрафиолетовой составляющих солнечного излучения, приводящих к локальному перегреву поверхности и интенсивному выходу

пластификатора из приповерхностного слоя, а также к дополнительным сшивкам полимерной матрицы.

Таким образом, первые признаки старения герметизирующих материалов наблюдаются уже через один год натурной экспозиции на открытой площадке.

Выводы

Большая продолжительность увлажнения поверхности, обусловленная более высокой влажностью воздуха о. Хайнань, приводит не только к увеличению количества сорбированной влаги, но и к более значимым изменениям механических характеристик материалов. Экспозиция в умеренном климате также приводит к насыщению образцов влагой, однако деструктирующее действие этой влаги на свойства материалов значительно увеличивается при увеличении температуры. Аналогичное усиление деструктирующего действия наблюдается и для солнечного излучения при высокой относительной влажности воздуха. Сочетание высоких значений нескольких факторов приводит к ускорению процессов старения как стеклопластиков так и герметизирующих материалов.

Полученные результаты испытаний показали, что испытания в жестких климатических условиях влажного тропического климата позволяют за короткий срок выявить склонность материала к климатическому старению.

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

Список литературы

1. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Климатическое старение полимерных композиционных материалов авиационного назначения. 1. Оценка влияния значимых факторов воздействия //Деформация и разрушение материалов. 2019. №12. С. 7–163.

2. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Климатическое старение полимерных композиционных материалов авиационного назначения. 2. Развитие методов исследования ранних стадий старения // Деформация и разрушение материалов.. 2020. №1. С. 15–21.

3. Андреева Н.П., Павлов М.Р., Валевин Е.О., Дасковский М.И., Zenaida Uzagawa, Gleisy Pérez Avilleira, Miguel Gómez Batista. Исследования влияния метеорологических особенностей тропического климата различных районов на изменение свойств полимерных композиционных материалов. Сборник материалов конференции «XII Всероссийская конференция по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТестМат» по тематике: «Современные аспекты в области исследований структурно-фазовых превращений при создании материалов нового поколения». М., 2020, С.464-470.

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. Андреева Н.П., Павлов М.Р., Валевин Е.О., Дасковский М.И., Zenaida Uzagawa, Yasser Morera Gomez. Влияние метеорологических параметров различных зон тропического климата на стойкость материалов в условиях натуральных климатических испытаний. Сборник материалов конференции «IV Всероссийская научно-техническая конференция «Климат-2019: «Современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы». Геленджик. 2019, С.7-17.

6. 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.

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

УДК 69.001.5

Эксперимент «Дом под куполом»

Филиппов Д.В., к.э.н.; Васильев П.Ф., к.т.н.; Петрова А.Н.; Григорьев Б.В.

fil_dv@mail.ru

pf.vasilev@s-vfu.ru, kb-8@mail.ru

an.petrova@s-vfu.ru, al9@mail.ru

bv.grigorev@s-vfu.ru, titrykt@gmail.com

Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова

Аннотация

Статья посвящена реализации научного эксперимента «Купольные технологии при их эксплуатации в условиях криолитозоны и экстремально низких температур», проводимом Северо-Восточным федеральным университетом. Проект реализуется на базе Испытательного полигона СВФУ, развернутого на территории опережающего социально-экономического развития «Якутия». Суть эксперимента заключается в создании микро имитационной модели жилого дома в паре с куполом для оценки возможности применения купольных конструкций в условиях Крайнего Севера через изучение влияния сооружения на состояние вечно мерзлых грунтов, метео условия, тепло- и энергоэффективность здания. Представленные в статье материалы являются результатом полуторалетней научно-исследовательской и опытно-конструкторской работы коллектива авторов Северо-Восточного федерального университета.

Ключевые слова

дом под куполом, испытательный полигон СВФУ, технические испытания, вечная мерзлота, холод

Введение

Купол (от латинского: domus) представляет собой архитектурный элемент, который напоминает полу верхнюю половину сферы, обычно формирующий потолок или крышу здания. Купола – это не только сложная архитектурная конструкция, но и невероятно притягательная форма, в которой чувствуется какая-то загадка. Особенно, если речь идет об исторических, или выдающихся строениях, таких как Тадж Махал в Индии или Капитолий в США. Современные же купола или близкие к ним сооружения, зачастую просто исполинских размеров и невообразимых архитектурных форм, можно найти над аэропортами, стадионами, аквапарками и прочими объектами.

А что произойдет, если купол возвести над отдельно стоящим зданием или группой зданий? Действительно ли купольные конструкции способны облегчить жизнь и труд людей в суровых климатических условиях Севера? [1] Поэтому мы решили проверить, как работает купол, возведенный над обычным деревянным жилым домом.

Актуальность, научная значимость

Представим сквер под гигантским куполом с внутренней относительно комфортной температурой воздуха -20 градусов Цельсия при том, что «за бортом» -40 и пронизывающий ветер. Или возьмем другой пример. Заполярный вахтовый поселок с промышленной зоной, «накрытый несколькими куполами с соединительными галереями». Можно только представить насколько повысится комфорт жизнедеятельности людей, снизятся затраты на отопление и расходы на очистку дорог от снега.

Почему в качестве ограждающей конструкции был выбран именно купол? Чтобы ответить на данный вопрос, надо более подробно остановиться на каркасе. Так вот, по способу устройства каркаса различают два типа куполов: геодезический и стратодезический.



Рисунок 1 - Знаменитые купольные конструкции



Рисунок 2 - Геодезический купол (слева), стратодезический купол (справа)

Рассмотрим геодезический купол, поскольку наш купол является таковым. Геодезический купол, именуемый куполом Фуллера, представляет собой каркас, который строится из пучков. Визуально это напоминает соты или треугольные многогранники. У такой конструкции есть несколько важных достоинств. Это устойчивость, проверенная в сейсмоактивных регионах и при ураганах. Лучшая циркуляция воздуха за счет своей формы. Сферическая форма не дает осадкам оставаться на крыше, дождь или снег просто стекают на землю. Купола за счет аэродинамической формы имеют хорошую устойчивость к ветровым нагрузкам. Но есть и минусы. Это удорожание строительства. Дискомфорт летом – когда под куполом очень жарко, но это технически решаемо. Ну и лишение простых человеческих радостей в виде летнего дождика или прохладного бриза. Конечно можно выйти за пределы купола, но если он большой, то эффект конечно будет уже не тот и счастливый момент будет упущен.

На первый взгляд может показаться, что возведение купола над домом достаточно тривиальная задача. Но напомним, что Якутск и республика в целом находятся в зоне распространения вечномёрзлых грунтов [2] и, как раз-таки наличие мерзлоты все и усложняет. Поэтому во избежание оттайки грунтов, способной привести к ослаблению оснований фундаментов зданий и сооружений, необходимо убедиться в безопасности купольных технологий. Так, в ноябре 2019 года на базе Испытательного полигона Северо-Восточного федерального университета [3], расположенного на территории опережающего социально-экономического развития «Якутия» [4, 5], стартовал научный эксперимент «Купольные технологии при их эксплуатации в условиях криолитозоны и экстремально низких температур».



Рисунок 3 - Дом под куполом (Якутия)

Суть эксперимента заключается в создании микро имитационной модели в виде жилого дома, работающего в паре с куполом, для оценки возможности применения купольных конструкций в условиях Крайнего Севера через изучение влияния сооружения на состояние вечно мерзлых грунтов, метео условия, тепло- и энергоэффективность здания. Инициаторами проекта выступили СВФУ и якутская технологическая компания Sinet Group.

Постановка задачи

Для целей проведения комплексного эксперимента университет предоставил деревянное строение размером 16м x 8м с автономным отоплением, расположенное за городом. Наш партнер заказал, доставил и смонтировал купольную конструкцию диаметром 20 м. Каркас выполнен из стальной трубы квадратного сечения, в качестве оболочки используется архитектурная ткань с ПВХ покрытием (верхняя белая часть) и прозрачная ПВХ-пленка. То есть мы решили проверить как работает 6-ти тонная конструкция, как она взаимодействует с домом и мерзлотой на примере небольшого 20 метрового купола.



Рисунок 4 - Дом под куполом (Якутия)

В соответствии с программой исследований мы пробурили 7 скважин с термическими трубами, 3 из которых расположены внутри дома, 4 сразу за куполом. В скважинах систематически производятся замеры температур.



Рисунок 5 - Процесс научного эксперимента

Установлены 2 профессиональные метеостанции для замера температуры воздуха внутри и снаружи купола. Данные передаются посредством GSM модуля с 2-часовым интервалом. [6]

Также изучаются тепло и энергоэффективность здания, параметры работы котла и дымохода.

По итогам конкурсного отбора из 48 претендентов была подобрана пара добровольцев, а также три резервные семьи на случай отказа. В обязанности добровольцев входили топка котла углем, заправка бензинового генератора (отмечу, что в 2020 году энергетическая компания провела постоянное электричество), уход за домом и прилегающей территорией.

Через три первых самых сложных месяца их сменила молодая семья Ефремовых, которые прожили в доме ровно год до марта 2021 г.

Экспериментальная часть

Результаты замеров температуры грунтов с августа 2019 по июнь 2020 показали, что значительных изменений за почти однолетний период не произошло. В частности, по замерам в скважине №1 видно, что в декабре грунты были талыми до 4,0 м, в последующих замерах талые грунты достигали до 2,0 м. В декабре, по-видимому, сохранилось летнее тепло, февральские температуры уже показывают охлаждение, которое продлилось до последних замеров. Поэтому самые интересные и показательные результаты ожидаются на следующих этапах эксперимента, когда будут получены полные циклы оттайки и заморозки грунтов.

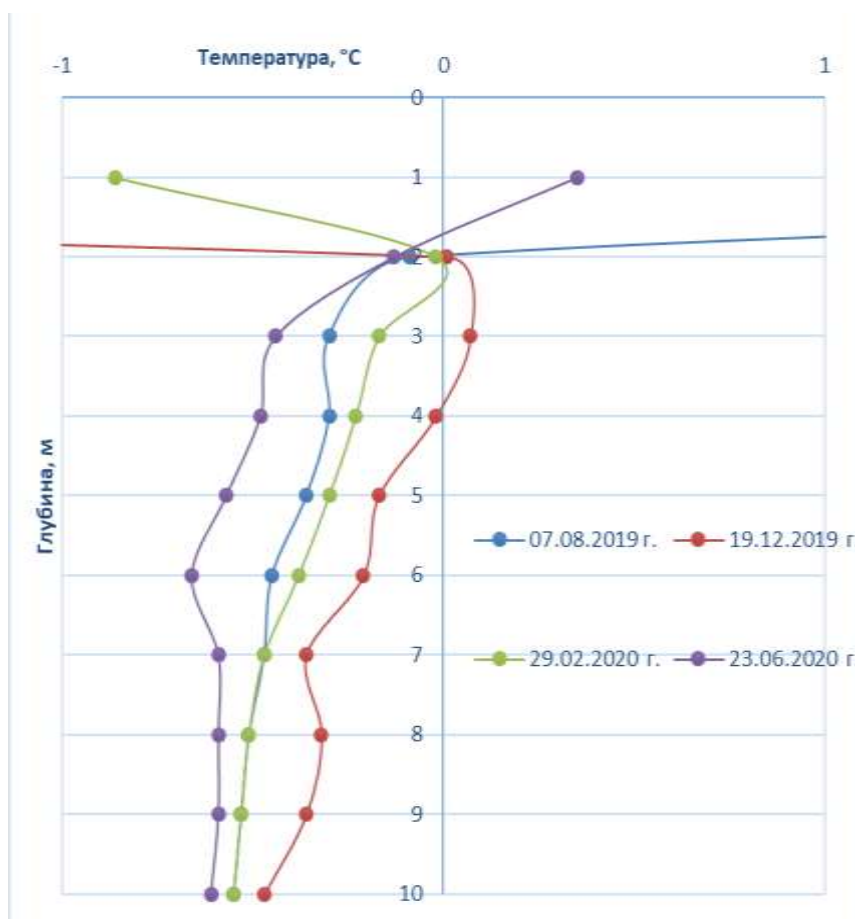


Рисунок 6 - График изменения температуры по глубине (скважина №1)

Самые удивительные результаты мы получили по итогам замеров температуры воздуха. Выявилась существенная разница. То есть купол делает пребывание под ним зимой более приятным. В дневное время, когда воздух внутри купола прогревался за счет поступления солнечной радиации, разность достигала максимальных значений – в январе $16,1^{\circ}\text{C}$, а с начиная с февраля – 20°C и более. [6]

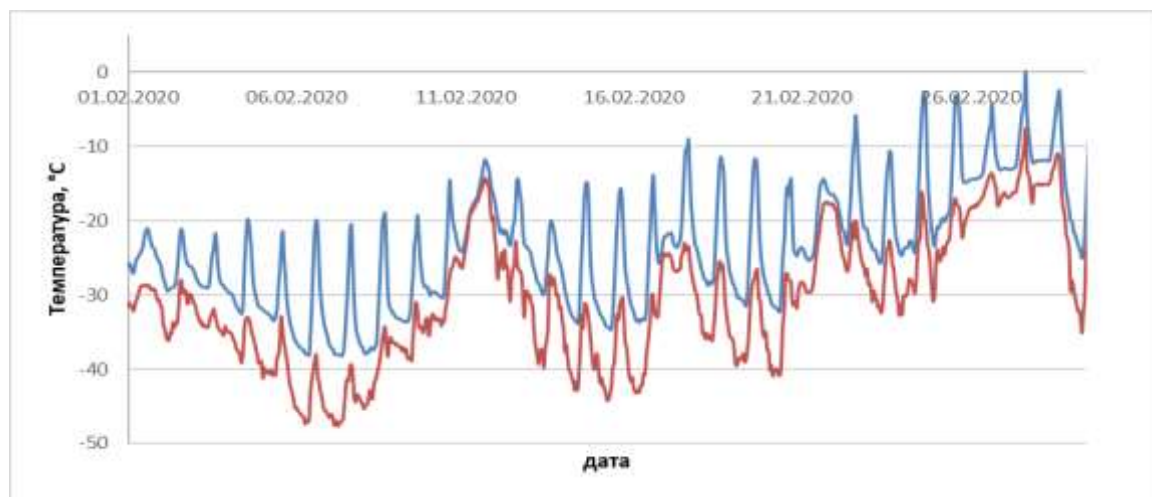


Рисунок 7 - Графики температуры воздуха внутри (синий) и снаружи (красный) купола, февраль 2020 г.

В будущем инициаторы проекта хотели бы масштабировать эксперимент путем возведения конструкции уже над группой зданий и сооружений с использованием новых перспективных материалов для апробации технологий и инженерно-технических решений.

Выводы и рекомендации

Эти и другие результаты исследований, полученные в 20-м году, дали хороший повод для продолжения эксперимента, который уже финиширует. Сейчас мы продолжаем снимать данные по температуре грунтов для получения полной картины циклов оттайки и замораживания, а также метеоданные.

Результатом работ по проекту станут рекомендации о возможности применения купольных технологий. А возможность их применения мы видим в защите отдельных зданий и сооружений, части городских жилых кварталов, производственных площадок от холода, ветра и осадков.

Кто знает, может уже в недалеком будущем над городскими общественными пространствами, жилыми кварталами или на вахтовых поселках появятся удивительные и невероятные купольные конструкции? Поживем – увидим!

Список литературы

1. Филиппов Д.В., Ноев И.И. Климатические особенности города Якутска как фактор позитивного социально-экономического развития // Меридиан: научный электронный журнал, 2019. – Вып.2. – С.147-149.

2. Филиппов Д.В., Ноев И.И. Реализация ключевых преимуществ Дальневосточного региона на примере Испытательного полигона СВФУ в ТОР «Якутия» // Климат-2020: современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы : материалы V Всероссийской научно-технической конференции (г. Москва, 10-11 сентября 2020 г.), [Электронный ресурс] / ФГУП «ВИАМ». – М. : ВИАМ, 2020. - 309 с. - С.244-254.

3. Filippov, D.V., Noev I.I. Tires and machinery universal Proving Ground in extreme climatic conditions of Yakutia // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2019. – No.1, Vol.632. – p.012036: 1-6.

4. Федеральный закон Российской Федерации от 29.12.2014 №473-ФЗ «О территориях опережающего социально-экономического развития в Российской Федерации».

5. Постановление Правительства Российской Федерации от 21.08.2015 №877 «О создании территории опережающего социально-экономического развития «Индустриальный парк «Кангалассы».

6. Петрова А.Н. О промежуточных результатах мониторинга метеорологических параметров в районе проекта «Дом под куполом». // Вестник СВФУ. Серия: Науки о Земле. 2020. № 3 (19) – с. 45-52.

УДК 620.199

Исследование изменений диэлектрических характеристик слоистых стеклопластиков с системой ЛКП в условиях ускоренного климатического старения

Терехин А.В., к.т.н.; Алексеев Д.В., к.т.н.; Русин М.Ю., д.т.н.; Хамицаев А.С., к.т.н.; Чирков Р.А.

terekhinav@technologiya.ru
Aleksejevvdv1981@yandex.ru

АО «ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина»

Аннотация

Работа направлена на исследование изменений радиотехнических характеристик (диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в диапазоне частот от 8 до 12 ГГц) стеклопластикового материала ФНСТкв из ткани кварцевой ТС 8/3-КТО [1] и связующего марки ФН [2] с системой лакокрасочного покрытия, используемого для изготовления элементов конструкций ЛА. Исследования проводились методом ускоренного климатического старения, имитирующего хранение изделия/элемента конструкции в не герметичных условиях в помещениях с искусственно регулируемыми климатическими условиями (категория 4 по [6]). Испытания проводились по отдельной программе и методике, разработанной с учётом требований (ГОСТ 9.707-81. Материалы полимерные. Единая система защиты от коррозии и старения. Методы ускоренных испытаний на климатическое старение). В результате установлена зависимость изменения показателей старения от продолжительности старения до 35 лет.

Ключевые слова

ускоренное климатическое старение, слоистые стеклопластики, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь

При разработке радиопрозрачных элементов конструкций ЛА из ПКМ, длительность эксплуатации которых составляет десятки лет важной и актуальной задачей является установление экспериментальной зависимости изменения характеристик ПКМ, в том числе радиотехнических, в процессе хранения и эксплуатации. Поскольку натурные испытания проводить долго и дорого, применяют ускоренные испытания, которые имеют своей целью дать быструю оценку влияния основных климатических факторов на работоспособность конструкций и материалов [8].

Целью работы являлась оценка влияния климатического старения, имитирующего хранение в не герметичных условиях в помещениях с искусственно регулируемыми климатическими условиями (категория 4 по [6]), на изменение радиотехнических характеристик (диэлектрической проницаемости (ϵ) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) в диапазоне частот от 8 до 12 ГГц) слоистого стеклопластика ФНСТкв из ткани кварцевой ТС 8/3-КТО [1] и связующего марки ФН [2] с лакокрасочным покрытием с двух сторон и на торце: на одной стороне и на торце – шпатлевка КО-0035 [3], грунтовка ЭП-0104 [4], эмаль ФП-566 [5], на другой стороне – грунтовка ЭП-0104, эмаль ФП-566.

Для достижения поставленной цели требовалось провести ускоренные испытания на климатическое старение по отдельной программе и методике, разработанной с учётом требований [7]. Для этого требовалось выполнить следующие задачи:

- 1) Определить требуемое количество образцов для испытаний;
- 2) Определить исходные значения оцениваемых радиотехнических характеристик: диэлектрической проницаемости (ϵ) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) в диапазоне частот от 8 до 12 ГГц (далее – показатели старения);
- 3) Определить влияние влажности воздуха на показатели старения;
- 4) Определить влияние теплового старения на показатели старения;

Исследование изменения свойств проводилось по двум характеристикам: диэлектрической проницаемости (ϵ) и тангенсу угла

диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$) в диапазоне частот от 8 до 12 ГГц (далее - показатели старения). Выбор показателей старения обусловлен тем, что диэлектрическая проницаемость (ϵ) и тангенс угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$) относятся к основным электродинамическим характеристикам материала, т.е. только эти характеристики позволяют оценить возможность использования конкретного материала в конструкции радиопрозрачной стенки элемента ЛА. Испытания проводились на двух партиях образцов с условными номерами А и Б: партия образцов А была предназначена для установления характера кинетической зависимости изменения диэлектрической проницаемости при старении, партия образцов Б была предназначена для установления характера кинетической зависимости изменения тангенса угла диэлектрических потерь при старении. В каждой партии по четыре группы образцов. Одна группа образцов из каждой партий А и Б предназначена для испытаний на воздействие максимального значения повышенной температуры, оставшиеся три группы из каждой партий образцов – на воздействие влажности воздуха. Конструкция образца представлена на рисунке 1.

Для определения требуемого количества образцов в каждой группе была изготовлена пробная партия в количестве 26 штук, на которой были определены значения показателей старения в соответствии с [9]. Определение диэлектрической проницаемости проводили в следующем порядке:

- 1) образец диэлектрика помещали в измерительный резонатор и перемещением поршня настраивали резонатор в резонанс. Далее производили не менее шести измерений резонансной длины резонатора L_f (по три измерения на каждую сторону образца);

- 2) при каждом измерении производили отсчет по шкале микрометрической головки с точностью до 0,01 мм и вычисляли разность отсчетов до и после помещения образца диэлектрика в резонатор по формуле

(1):

$$\Delta L = L_0 - L_\varepsilon, \quad (1)$$

где L_0 , - резонансная длина резонатора без образца диэлектрика,

L_ε - резонансная длина резонатора с образцом диэлектрика.

Определение тангенса угла диэлектрических потерь производили в следующем порядке:

- 1) при настроенном в резонанс резонаторе с образцом диэлектрика ослабление, введенное аттенюатором, уменьшали до тех пор, пока показания индикатора не станут такими же, как и до помещения образца диэлектрика в резонатор;
- 2) производили отсчет ослабления по шкале аттенюатора в децибелах с точностью до 0,1 дБ;
- 3) вычисляли ослабление ΔN , вносимое образцом диэлектрика, по формуле:

$$\Delta N = N_0 - N, \quad (2)$$

где N_0 – ослабление, введенное аттенюатором до помещения образца диэлектрика в резонатор;

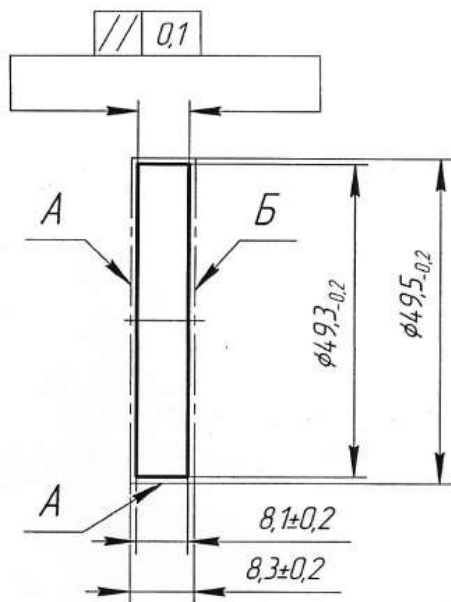
N – ослабление, введенное аттенюатором после помещения образца диэлектрика в резонатор.

Для расчета количества образцов сначала было определено среднее арифметическое значений показателей старения (\bar{X}) по формуле (3):

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}, \quad (3)$$

где X_i - отдельное значение определяемого показателя i изменяется от 1 до n ;

n – количество образцов.



1 Образец (диск) предназначен для определения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь.

2 Материал ФНст-кв : наполнитель ткань кварцевая ТС 8/3-КТ0 ТУ 6-48-112-94, связующее марки ФН ТУ 1-595-28-1350-2013.

3 Покрытие поверхности А : шпатлевка КО-0035 ТУ 6-10-958-75, грунтовка ЭП-0104 ТУ 6-10-1124-75, эмаль ФП-566 ТУ 2313-073-05034239-95. Покрытие поверхности Б: грунтовка ЭП-0104, эмаль ФП-566. Покрытие поверхностей А, Б по технологии предприятия-изготовителя.

Рисунок 1 – Конструкция образца

Далее среднее квадратическое отклонение результатов испытаний (S) вычислили по формуле (4):

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (4)$$

Коэффициент вариации результатов испытания (ν) в процентах вычислили по формуле:

$$\nu = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100 \quad (5)$$

Количество образцов N , обеспечивающее определение среднего арифметического значения показателя старения для каждой из групп партий А и Б вычисляли по формуле:

$$N \geq t^2 \frac{\bar{v}^2}{\beta^2}, \quad (6)$$

где t – критерий распределения нормированных отклонений в малой выборке.

β – относительная ошибка измерения среднего арифметического значения показателя старения (принята равной 5 %), %

Результаты расчета по формуле (6) требуемого количества образцов для каждой из групп партий А и Б, обеспечивающего определение среднего арифметического значения показателей старения с заданной относительной ошибкой и попадание ее в доверительный интервал с вероятностями 70 %, 80 %, 90 %, 95 % и 99 % приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты расчета требуемого количества образцов в каждой группе

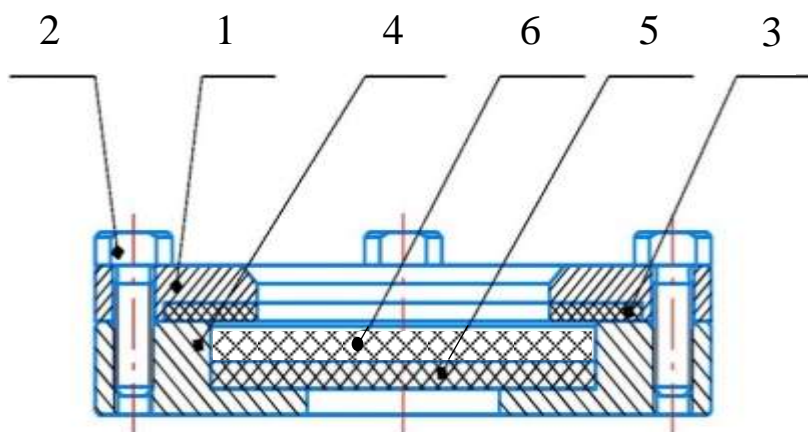
Показатели старения	Наименьшее количество образцов N при доверительной вероятности				
	P=70 %	P=80 %	P=90 %	P=95 %	P=99 %
Диэлектрическая проницаемость (ϵ)	1	1	1	1	1
Тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$)	1	1	1	2	3

Проведенный расчет показал, что количество образцов для каждой из групп партий А и Б было выбрано при доверительной вероятности $P = 95 \%$ составляет: один образец для установления характера кинетической зависимости изменения диэлектрической проницаемости и два образца для установления характера кинетической зависимости изменения тангенса угла диэлектрических потерь.

Для имитации натуральных условий испытаний при ускоренном климатическом старении разработано приспособление (рис.2), защищающее торцы образцов и одну из сторон от влаги. Приспособление имитирует защиту внутренней поверхности элементов ЛА от воздействия влаги при хранении и эксплуатации.

Перед определением значений исходных показателей старения и после каждого съема образцы кондиционировали в климатической камере при температуре $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха $(65 \pm 5)\%$. Кондиционирование необходимо для исключения влияния влажности окружающего воздуха на результаты определения показателей старения. Испытания образцов можно проводить без предварительного кондиционирования если будет установлено отсутствие влияния влажности воздуха на оцениваемые показатели. Физическое влияние влажности воздуха на изменение показателей старения определяется по формуле (7).

Кондиционирование проводилось до достижения постоянной массовой доли влаги в образцах путем периодического взвешивания. Периодичность взвешивания – 72 часа. Кондиционирование прекращалось, если за последние 72 часа изменение массы образцов не превышало 5 % от полного изменения их массы за всю продолжительность кондиционирования.



- | | |
|-------------------------------|-------------------------------|
| 1 – крышка (сталь 12X18Н10Т); | 4 – обойма (сталь 12X18Н10Т); |
| 2 – болт (сталь 40X13); | 5 – подкладка; |
| 3 – кольцо уплотнительное; | 6 – образец |

Рисунок 2 – Схема установки образца и схема приспособления

Испытания на воздействие влажности воздуха проводились при температуре $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ и следующих значениях абсолютной влажности воздуха $q_1 = (6,3 \pm 1,3) \frac{\text{г}}{\text{м}^3}$; $q_2 = (10,4 \pm 1,8) \frac{\text{г}}{\text{м}^3}$; $q_3 = (19,6 \pm 2,5) \frac{\text{г}}{\text{м}^3}$ (значения относительной влажности воздуха $\varphi_1 = (30 \pm 3)\%$; $\varphi_2 = (50 \pm 3)\%$; $\varphi_3 = (96 \pm 3)\%$, соответственно). Испытания проводились до достижения

постоянной массовой доли влаги в образце аналогично методике кондиционирования. После окончания испытаний при каждом значении влажности воздуха определили значения показателей старения.

Результаты измерения значений показателей старения до и после воздействия влажности воздуха приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты измерения значения диэлектрической проницаемости (ϵ) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) до и после испытания на воздействие влажности воздуха

Усл. № образца	Партия	Группа	Исходные значения диэлектрической проницаемости (ϵ) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) (перед воздействием влажности воздуха)		Значения диэлектрической проницаемости (ϵ) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) (после воздействия влажности воздуха)			Коэффициент ρ	
			ϵ	$\text{tg } \delta$	$\varphi, \%$	ϵ	$\text{tg } \delta$	ρ_ϵ	$\rho_{\text{tg } \delta}$
1	А	А1	3,28	0,0094	30	3,29	0,0095	1,0	1,0
5	Б	Б1.1	3,29	0,0090		3,28	0,0095		
6		Б1.2	3,27	0,0090		3,27	0,0089		
1	А	А2	3,27	0,0091	50	3,26	0,0086	1,0	1,0
7	Б	Б2.1	3,24	0,0089		3,25	0,0090		
8		Б2.2	3,28	0,0089		3,27	0,0089		
3	А	А3	3,27	0,0089	96	3,28	0,0091	1,0	1,0
9	Б	Б3.1	3,29	0,0088		3,29	0,0092		
10		Б3.2	3,28	0,0093		3,28	0,0097		

Для каждого значения влажности воздуха был вычислен коэффициент ρ_i , учитывающий физическое влияние влажности воздуха на изменение показателя старения, по формуле:

$$\rho_i = \frac{X_{qi}}{X_0}, \quad (7)$$

где X_{qi} – среднее арифметическое значение показателя при каждом из выбранных значений влажности q_i ;

$$i = 1 \dots 3;$$

X_0 – исходное значение показателя старения.

Так как получили, что $\rho = 1$ при всех q_i (см. таблицу 2) то это означает, что физического влияния влажности воздуха на оцениваемые показатели не

выявлено и испытания группы образцов обеих партий на тепловое старение необходимо проводить без предварительного кондиционирования.

Испытания образцов на тепловое старение проводили при температуре $(180 \pm 5)^\circ\text{C}$. Значение температуры выбрано как наиболее близкое к температуре T_m , при которой в материале образца начинаются физические и (или) химические процессы, не имеющие место при температуре хранения ($T_{m_{\text{ФНСТ-кв}}} \approx 300^\circ\text{C}$), и исходя из технических возможностей имеющегося испытательного оборудования. Суммарная продолжительность испытаний на тепловое старение составила 30 суток (10 съёмов по 3 суток). После каждого съёма проводили измерение значений показателей старения. Графики изменения средних значений показателей старения в зависимости от продолжительности теплового старения приведены на рисунке 3.

Существенность изменения показателя оценивали по [7] со значением доверительной вероятности 0,95 по приведенному ниже алгоритму.

В первую очередь была определена выборочная дисперсия ($S_{\text{дисп.}}$) по формуле (8):

$$S_{\text{дисп.}} = \sqrt{S_{\bar{x}}^2 + S_{\theta}^2}, \quad (8)$$

где S_x – дисперсия результатов измерений;

S_{θ} – дисперсия методической погрешности;

$$S_x = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2 \quad (9) \quad S_{\theta} = (\delta_{\theta} \cdot \bar{x})^2, \quad (10)$$

где δ_{θ} – относительная погрешность измерения показателей согласно [9] (относительная погрешность измерения относительной диэлектрической проницаемости – 1 %, относительная погрешность измерения тангенса угла диэлектрических потерь – 15 %).

Проверку гипотезы о равенстве генеральных дисперсий проводили по критерию Фишера, который вычисляли по формуле:

$$F = \frac{S_{\text{дисп1}}^2}{S_{\text{дисп2}}^2} \quad (11)$$

где $S_{\text{дисп1}}$ и $S_{\text{дисп2}}$ - соответственно большая и меньшая из выборочных

дисперсий (сравнивали дисперсию результатов измерений исходных значений и после каждого из съёмов).

Значение F сравнивали с табличным значением критерия Фишера $F_{\text{табл}}$, определенным для заданной вероятности и степеней свободы $f_1 = n_1 - 1$ (для выборки с дисперсией S_1^2) и $f_2 = n_2 - 1$ (для выборки с дисперсией S_2^2), где n_1 и n_2 - количество образцов в каждой выборке.

Значения $F_{\text{табл}}$ для доверительной вероятности 0,95 приведена в таблице 4 [7].

Если $F < F_{\text{табл}}$ гипотезу о равенстве генеральных дисперсий принимают; если $F \geq F_{\text{табл}}$ - отвергают.

Проверку гипотезы о равенстве средних значений проводят с помощью критерия Стьюдента t .

Если принята гипотеза о равенстве генеральных дисперсий, вычисляют t по формуле:

$$t = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{S_{\text{свод}} \cdot \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}}, \quad (12)$$

где $S_{\text{свод}}$ - сводная дисперсия, вычисляемая по формуле:

$$S_{\text{свод}} = \sqrt{\frac{S_{\text{дисп1}}^2(n_1-1) + S_{\text{дисп2}}^2(n_2-1)}{n_1 + n_2 - 2}}. \quad (13)$$

Полученное значение t сравнивают с $t_{\text{табл}}$ (таблица 5 [7]), определенным при заданной доверительной вероятности (0,95) и числе степеней свободы $f = n_1 + n_2 - 2$.

Если гипотеза о равенстве генеральных дисперсий отвергнута, то проверку гипотезы о равенстве средних значений проводят в соответствии с требованиями, изложенными ниже.

Критерий t вычисляли по формуле:

$$t = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{\sqrt{\frac{S_{\text{дисп1}}^2}{n_1} + \frac{S_{\text{дисп2}}^2}{n_2}}} \quad (14)$$

и сравнивали его с приближенным критерием Стьюдента $t_{пр}$, вычисленным по формуле:

$$t_{пр} = \frac{\frac{s_{дисп1}^2}{n_1} t_{(f_1)} + \frac{s_{дисп2}^2}{n_2} t_{(f_2)}}{\frac{s_{дисп1}^2}{n_1} + \frac{s_{дисп2}^2}{n_2}}, \quad (15)$$

где $t_{(f_1)}$ и $t_{(f_2)}$ устанавливаются по табл.5 [7] для заданной доверительной вероятности ν и числе степеней свободы $f_1 = n_1 - 1$ и $f_2 = n_2 - 1$ соответственно.

Если $t < t_{табл}$ или $t < t_{пр}$ гипотезу о равенстве средних значений принимают. При этом расхождения между средними значениями считают случайными и не обусловленными старением материала при испытаниях, а изменение показателя считают не существенным.

Таблица 3 – Результаты оценки существенности изменения показателей

	Данные	Исходные значения показателей	1 сьем	2 сьем	3 сьем	4 сьем	5 сьем	6 сьем	7 сьем	8 сьем	9 сьем	10 сьем	
ε	$\bar{\varepsilon}$	3,27	3,22	3,22	3,22	3,22	3,22	3,22	3,22	3,22	3,21	3,21	
	Sдисп.	0,00107	0,0322	0,03221	0,03221	0,03221	0,03221	0,03221	0,03222	0,03222	0,03211	0,03212	
	Свод.		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	Гипотеза о равенстве дисперсий	F		907,084	907,248	907,248	907,248	907,248	907,248	907,783	907,783	901,827	902,455
		$F_{табл}$ (P=95%)		19	19	19	19	19	19	19	19	19	19
	Гипотеза о равенстве средних значений	t		2,68765	2,6874	2,6874	2,6874	2,6874	2,6874	2,68661	2,68661	3,23455	3,23343
		$t_{табл}$		2,776	2,776	2,776	2,776	2,776	2,776	2,776	2,776	2,776	2,776
		$t_{приб}$		4,303	4,303	4,303	4,303	4,303	4,303	4,303	4,303	4,303	4,303
	tgδ	$\overline{tg\delta}$	0,0093	0,0086	0,0086	0,0092	0,0087	0,0085	0,0088	0,0086	0,0085	0,0088	0,0085
		Sдисп.	0,0014	0,00129	0,00129	0,00138	0,00131	0,00128	0,00132	0,00129	0,00128	0,00132	0,00128
Свод.			0,00134	0,00134	0,00139	0,00135	0,00134	0,00136	0,00134	0,00134	0,00136	0,00134	
Гипотеза о равенстве дисперсий		F		1,16942	1,16942	1,02186	1,14269	1,19709	1,11686	1,16942	1,19709	1,11686	1,19709
		$F_{табл}$ (P=95%)		161	161	161	161	161	161	161	161	161	161
Гипотеза о равенстве средних значений		t		0,52102	0,52102	0,07207	0,4442	0,59865	0,36818	0,52102	0,59865	0,36818	0,59865
		$t_{табл}$		4,303	4,303	4,303	4,303	4,303	4,303	4,303	4,303	4,303	4,303
		$t_{приб}$		12,706	12,706	12,706	12,706	12,706	12,706	12,706	12,706	12,706	12,706

Если $t > t_{пр}$, гипотезу отвергают; расхождения между средними значениями считают неслучайными и обусловленными старением материала при испытаниях, а изменение показателя - существенным.

Указанные испытания не привели к существенным изменениям показателей старения (см. таблицу 3), поэтому были проведены дополнительные испытания при температуре $(180 \pm 5) ^\circ\text{C}$, продолжительность которых приведена в таблице 4 и соответствует хранению в не герметичных условиях в помещениях с искусственно регулируемым климатическими условиями (категория 4 по [6]). При этом первое измерение значений показателей старения (далее – съем) было произведено после испытаний в течении 408 часов, т.е. имитации 25 лет хранения. Далее съемы производились после имитации каждые 5 лет хранения.

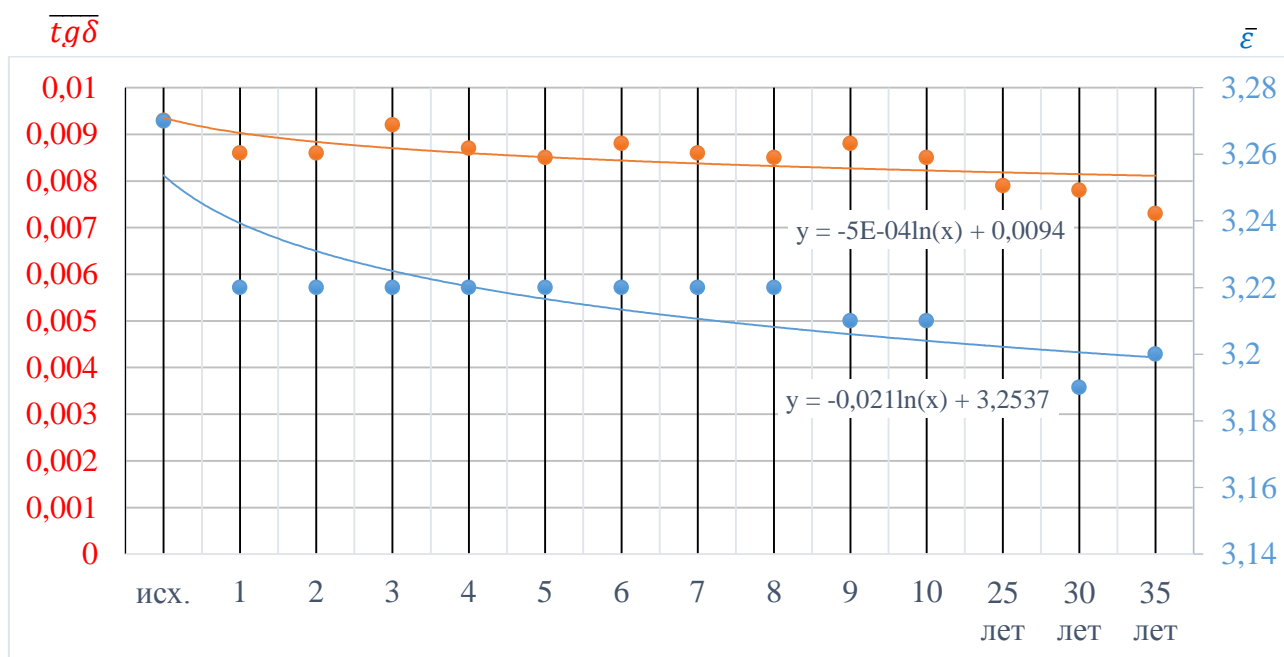
Таблица 4 – Продолжительность дополнительных испытаний на тепловое старение в зависимости от подтверждаемого срока хранения

Кол. лет хранения		25	30	35
Продолжительность испытаний	ч	408	490	571
	сут	17	20,4	23,8
Примечание – Расчет продолжительности произведен для максимального значения повышенной температуры 453 К и эквивалентной температуры для отапливаемого хранилища 289,3 К (согласно приложению 5 [7]).				

В результате проведения дополнительных испытаний на тепловое старение установлена динамика изменения диэлектрической проницаемости (ϵ) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) в диапазоне частот от 8 до 12 ГГц в условиях ускоренного климатического старения, имитирующего хранение в не герметичных условиях в помещениях с искусственно регулируемым климатическими условиями (категория 4 по [6]). Показатели старения существенно не изменились только после имитации 35 лет хранения.

Предположительно причиной изменения показателей старение в процессе проведения теплового старение является удаление из материала химически связанной воды.

Графики изменения средних значений показателей старения (осреднение по трём образцам при установлении характера кинетической зависимости изменения диэлектрической проницаемости при тепловом старении и по двум образцам при установлении характера кинетической зависимости изменения тангенса угла диэлектрических потерь при тепловом старении) в зависимости от продолжительности теплового старения приведены на рисунке 3.



исх. – средние арифметические значения исходных показателей старения;

1 – 10 – средние арифметические значения показателей старения после съёмов с 1 по 10 при проведении испытаний на тепловое старение;

25 лет, 30 лет, 35 лет – средние арифметические значения показателей старения после имитации 25, 30, 35 лет хранения при проведении дополнительных испытаний на тепловое старение

Рисунок 3 – Графики изменения средних значений диэлектрической проницаемости (ϵ) и тангенса угла диэлектрических потерь ($tg \delta$) в диапазоне частот от 8 до 12 ГГц в зависимости от продолжительности теплового старения

Выводы

1. Проведены экспериментальные исследования изменения диэлектрической проницаемости (ϵ) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) в диапазоне частот от 8 до 12 ГГц в условиях ускоренного климатического старения, имитирующего хранение в негерметичных условиях в помещениях с искусственно регулируемым климатическими условиями.

2. Получены соотношения, описывающие изменения показателей старения: диэлектрической проницаемости (ϵ) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) в диапазоне частот от 8 до 12 ГГц от длительности ускоренного климатического старения.

3. Подтверждена стойкость слоистого стеклопластика ФНСТкв из ткани кварцевой ТС 8/3-КТО [1] и связующего марки ФН [2] с лакокрасочным покрытием с двух сторон и на торце: на одной стороне и на торце – шпатлевка КО-0035 [3], грунтовка ЭП-0104 [4], эмаль ФП-566 [5], на другой стороне – грунтовка ЭП-0104, эмаль ФП-566 к воздействию ускоренного климатического старения, имитирующего хранение в течение 35 лет в негерметичных условиях в помещениях с искусственно регулируемым климатическими условиями (категория 4 по [6]) по показателям старения: диэлектрической проницаемости (ϵ) и тангенсу угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) в диапазоне частот от 8 до 12 ГГц.

4. В процессе работы:

– произведен выбор количества образцов для каждой из групп партий образцов при доверительной вероятности $P = 95 \%$;

– определены исходные значения оцениваемых радиотехнических характеристик: диэлектрической проницаемости (ϵ) и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) в диапазоне частот от 8 до 12 ГГц;

– проведены испытания на воздействие влажности воздуха и выявлено отсутствие физического влияния влажности воздуха на диэлектрическую проницаемость (ϵ) и тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) в диапазоне частот от 8 до 12 ГГц;

– проведены испытания на тепловое старение, имитирующие хранение в течение 35 лет в негерметичных условиях в помещениях с искусственно регулируемые климатическими условиями (категория 4 по [6]).

Список литературы

1. ТУ 6-48-112-94. Ткани кварцевые марок ТС 8/3-К, ТС 8/3-К-ТО и ТС 8/3-К-39. ОАО «НПО Стеклопластик». 2004. 6 с.
2. ТУ 1-595-28-1350-2013. Связующее марки ФН. ВИАМ. 2013. 12 с.
3. ТУ 6-10-958-75. Шпатлевка КО-0035 (зеленая). ВИАМ. 1976. 5 с.
4. ТУ 6-10-1124-75. Грунтовка ЭП-0104. ВИАМ. 1975. 7 с.
5. ТУ 2313-073-05034239-95. Эмаль ФП-566. Разработано АО «НПФ Пигмент»: утв. 24.05.1995. ВИАМ. 1996. 12 с.
6. ГОСТ 15150-69. Машины, приборы и другие технические изделия исполнения для различных климатических районов. Категории, условия эксплуатации, хранения и транспортирования в части воздействия климатических факторов внешней среды. М. 2000. 56 с.
7. ГОСТ 9.707-81. Материалы полимерные. Единая система защиты от коррозии и старения. Методы ускоренных испытаний на климатическое старение. М. 1990. 80 с.
8. РТМ А5550-65. Руководящий технический материал в/ч 64176. Опытное хранение и ускоренные температурные испытания конструкций специзделий. М. 1966. 38 С.
9. ПМ 596.981-2002. Определение диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь твердых диэлектриков на частоте 10 ГГц. Методика. Обнинск: АО «ОНПП «Технология» им. А.Г.Ромашина». 2002. 18 с.

УДК 691.175:536.4

Изменение влагосодержания образцов эпоксидных полимеров в условиях натурального климатического старения

Низин Д.Р.^{1,2}, к.т.н.; Низина Т.А.^{1,2}, д.т.н.; Селяев В.П.^{1,2}, академик РААСН, д.т.н.; Климентьева Д.А.¹; Канаева Н.С.^{1,2}

nizindi@yandex.ru

¹*Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарёва*

²*НИИСФ РААСН*

Аннотация

Приведены результаты исследования изменения массы образцов эпоксидных полимеров в процессе натурального климатического старения в условиях умеренно-континентального климата. Выявлено наличие тренда на снижение абсолютного значения массы на всем протяжении процесса натурального экспонирования. Установлено соотношение обратимого и необратимого изменения массы в зависимости от длительности натурального климатического старения.

Ключевые слова

эпоксидные полимеры, натурное климатическое старение, влагосодержание, обратимые и необратимые изменения массы

Введение

Эпоксидные полимеры нашли широкое применение в самых различных отраслях науки и техники. Как и в случае любого другого материала, обеспечение бесперебойной эксплуатации изделий и конструкций на их основе представляет собой одну из важнейших задач.

В работах [1–5] показано, что изменение содержания в структуре эпоксидных полимеров влаги может сопровождаться не только изменением механических характеристик исследуемых образцов, но и, в ряде случаев, изменением характера поведения образца под нагрузкой. А именно – постепенным переходом из состояния, в котором кривая «растягивающая нагрузка – деформации» включает в себя только этап упругих деформаций (что соответствует процессу «хрупкого» разрушения), через состояние, когда кривая деформирования также включает в себя этап вынужденных высокоэластических деформаций, к состоянию, когда после достижения предельного значения механической прочности начинается свободное течение образцов, вплоть до полного разрушения. Эти изменения соответствуют поступательному переходу влажностного состояния образцов полимерного материала от высушенного к влагонасыщенному (в соответствии с определениями и методиками, приведенными в ГОСТ Р 56762-2015 «Композиты полимерные. Метод определения влагопоглощения и равновесного состояния»).

Согласно исследованиям [1, 4, 5], разброс прочностных показателей в предельных влажностных состояниях составляет до 40 и более процентов от прочности в предельном высушенном состоянии. При этом наименьшему значению прочности соответствует наибольшее содержание влаги, а наибольшей механической прочности, соответственно – наименьшее. Однако, процесс изменения массы эпоксидных полимеров в условиях действия природных климатических факторов характеризуется единовременным протеканием конкурирующих процессов – сушки, увлажнения, химических

превращений, механической эрозии и т.д. Как следствие, поведение массы образцов эпоксидных полимеров под действием природных климатических факторов требует дополнительного анализа и уточнения.

В работе приведены результаты исследования изменения влагосодержания образцов эпоксидных полимеров в ходе более чем 2 лет натурального экспонирования в условиях умеренно-континентального климата на метеостанции ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва» (г. Саранск).

Результаты и обсуждение

В качестве объекта исследования выступали образцы типа 2 (ГОСТ 11262-2017), полученные на основе эпоксидной смолы Этал-247 и отвердителя Этал-45М, представляющего собой смесь ароматических и алифатических ди- или полиаминов, модифицированную салициловой кислотой. Образцы эпоксидных полимеров взвешивались с 01.03.2019 г. со средним шагом измерений, равным 24 часам. Число измерений массы образцов в каждой точке составляло не менее 24 штук. Каждое последующее взвешивание осуществлялось со смещением на 12 образцов таким образом, чтобы иметь возможность фиксировать прирост массы за контрольный отрезок времени, определяемый как разность значений массы одних и тех же образцов в смежные моменты времени, т.е. 1-24, 13-36, 25-48 и т. д.

В соответствии с ГОСТ Р 56762-2015 «Композиты полимерные. Метод определения влагопоглощения и равновесного состояния», влагосодержание образцов полимерных материалов представляет собой функцию от линейных размеров, времени, а также условий окружающей среды, в которой осуществляется экспонирование. Учитывая, что в рамках исследования измерение значений массы осуществлялось на образцах единой формы и размера, влагосодержание образцов в нашем случае может рассматриваться исключительно как функция времени и условий окружающей среды. Причем время в данном случае рассматривается не как некоторое количественное

значение, которое позволяет количественно или качественно описать процесс изменения влагосодержания образцов, а, скорее, как показатель, описывающий «историческое» состояние материала – то есть накопленные за всё время экспонирования образцов изменения. Это позволяет учесть изменения состояния поверхностных слоев, структуры и химического состава полимерной матрицы и прочих факторов, оказывающих влияние на процесс изменения массы образцов эпоксидных полимеров.

На гистограмме (рис. 1) представлено распределение значений изменения массы образцов эпоксидных полимеров с 01.03.2019 по 30.04.2021 года, пересчитанные на 24 часа (рис. 1). На основе представленных данных можно предположить, что изменение массы образцов эпоксидных полимеров за 24 часа в условиях действия умеренно-континентального климата описывается законом нормального распределения с математическим ожиданием в окрестностях нулевого значения. Нормализованные гистограммы распределения изменений массы образцов эпоксидных полимеров в зависимости от календарного сезона представлены на рисунке 2. В таблице 2 приведены значения основных статистических параметров для рассматриваемых распределений.

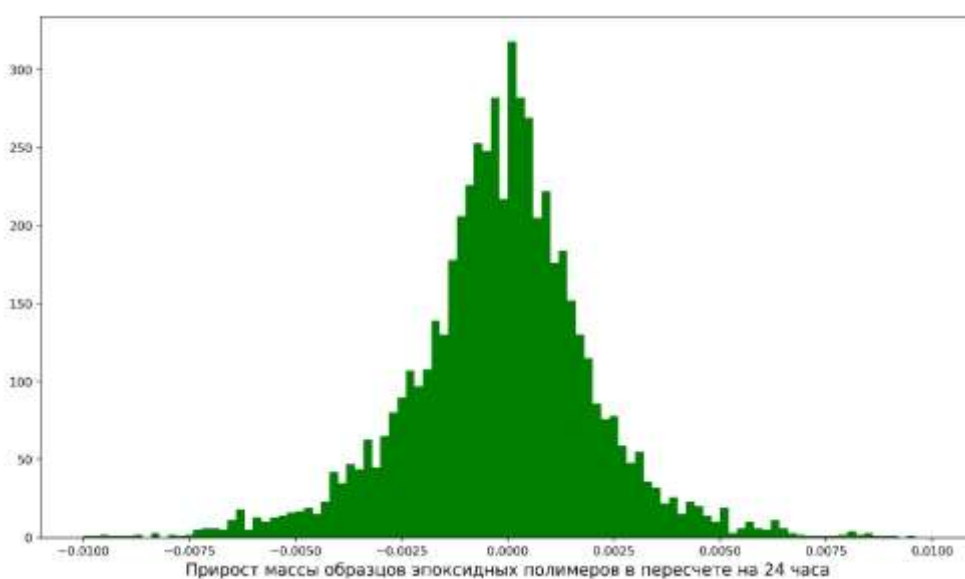


Рисунок 1 – Гистограмма распределения значений прироста массы образцов эпоксидных полимеров в условиях умеренно континентального климата

Рассчитанные статистические параметры позволяют не только оценить кумулятивный эффект изменения массы образцов, но и выдвинуть гипотезы относительно характера наиболее распространенных в рамках рассматриваемых временных периодов событий и процессов.

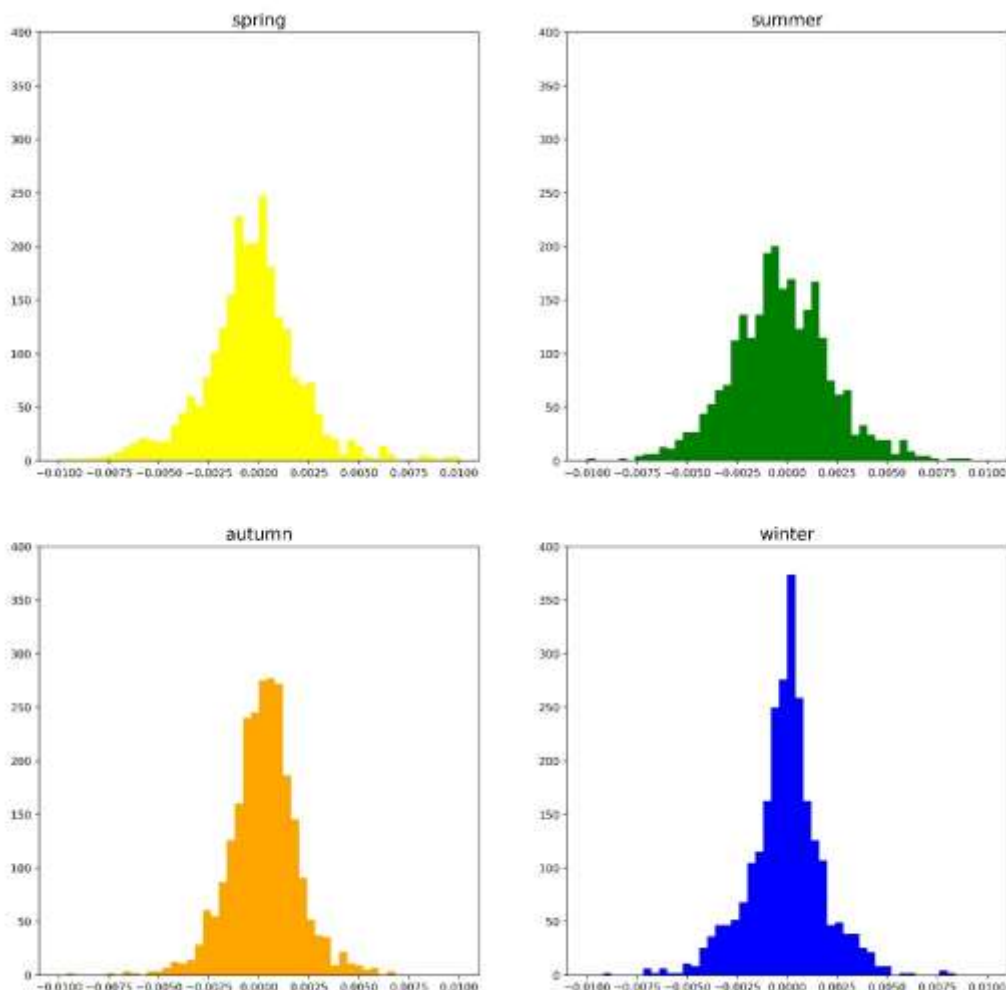


Рисунок 2 – Гистограммы распределения значений прироста массы образцов эпоксидных полимеров в условиях умеренно континентального климата в зависимости от календарного сезона

Таблица 2 - Статистические параметры распределений значений прироста массы образцов эпоксидных полимеров в условиях умеренно континентального климата

Статистические параметры	Анализируемый период				
	Полное распределение	Весна	Лето	Осень	Зима
Мат. ожидание, $\times 10^6$	-176	-420	-345	232	-85
Дисперсия, $\times 10^6$	7.1	10.4	10.0	2.9	3.5
Коэффициент асимметрии	-0.716	-0.756	-0.316	-0.03	-0.145
Коэффициент эксцесса (по Фишеру)	18.2	19.2	7.4	2.8	2.2

Так, распределение, полученное для весеннего сезона, характеризуется наибольшим абсолютным показателем математического ожидания. Это может быть непосредственным образом связано с тем, что весенний сезон характеризуется вторым наибольшим (после летнего) значением суммарной солнечной радиации в сочетании с относительно малым уровнем атмосферных осадков [6]. При этом «однозначное» высушивание образцов (с точки зрения наименьшего отрицательного значения мат. ожидания) сопряжено с левосторонним смещением центра масс, на что указывает близкий к минус единице коэффициент асимметрии.

Распределение, полученное для летнего сезона, характеризуется меньшим по абсолютному значению мат. ожиданием, схожей дисперсией, а также частичным возвратом центра масс в направлении оси симметрии. Также характерным признаком распределения летних месяцев является существенное перераспределение вероятностной массы из окрестностей мат. ожидания в сторону обоих хвостов. Это позволяет предположить наличие внутри летних месяцев наибольшей из всех сезонов доли интенсивных и активных изменений массы на локальных участках, несмотря на сохраняющийся сезонный тренд на её снижение. Это может быть связано с уникальным среди всех сезонов сочетанием основных действующих факторов – наибольших значений суммарной солнечной радиации и уровня атмосферных осадков [6]. Вероятно, именно подобное чередование процессов сорбции и десорбции влаги приводит к наибольшим структурным изменениям полимерной матрицы, выражающимся в образовании дефектов различного масштабного уровня и снижении механической прочности.

Распределение, полученное для осенних месяцев – единственное, характеризующееся положительным значением мат. ожидания. Также в сравнении с предшествующими месяцами наблюдается кратное снижение дисперсии распределения, а также полное устранение асимметрии. Распределение значений, полученных для зимних месяцев, характеризуется

наименьшим абсолютным значением мат. ожидания, что, в сочетании с количественными значениями факторов окружающей среды – суммарной солнечной радиации и атмосферных осадков – позволяет выдвинуть гипотезу о наименьшем вкладе зимнего сезона в процесс изменения упруго-прочностных показателей полимерного материала.

Все рассмотренные сезонные распределения, а также полное распределение характеризуются значениями коэффициента эксцесса, существенно удаленными от нуля – от 2.2 до 19.2. Всё это указывает на скученность значений изменения массы образцов эпоксидных полимеров в окрестностях значения мат. ожидания. Что, в целом, позволяет предположить наличие у процесса изменения массы образцов эпоксидных полимеров в условиях натурального климатического старения четко обозначенной линии тренда. При этом статистически значимые изменения массы происходят преимущественно в весенние и летние месяцы, оставаясь, однако, на уровне локальных флуктуаций.

На рисунке 3 представлены графики кумулятивного изменения массы образцов эпоксидных полимеров в зависимости от сезона экспонирования для 99% доверительного интервала.

По аналогии с обратимыми и необратимыми изменениями прочностных показателей полимерных материалов и композитов, связанными в том числе с изменением вклада пластифицирующего действия влаги в итоговую прочность, изменения массы под действием натуральных климатических факторов также можно подразделить на обратимые – обусловленные процессами сорбции и десорбции атмосферной влаги, и необратимые – связанные с реакциями релаксации и доотверждения, разрушением нестойких химических связей, выходом низкомолекулярных компонентов и побочных продуктов реакций, эрозии поверхностных слоёв и т.д. [1–3, 7]

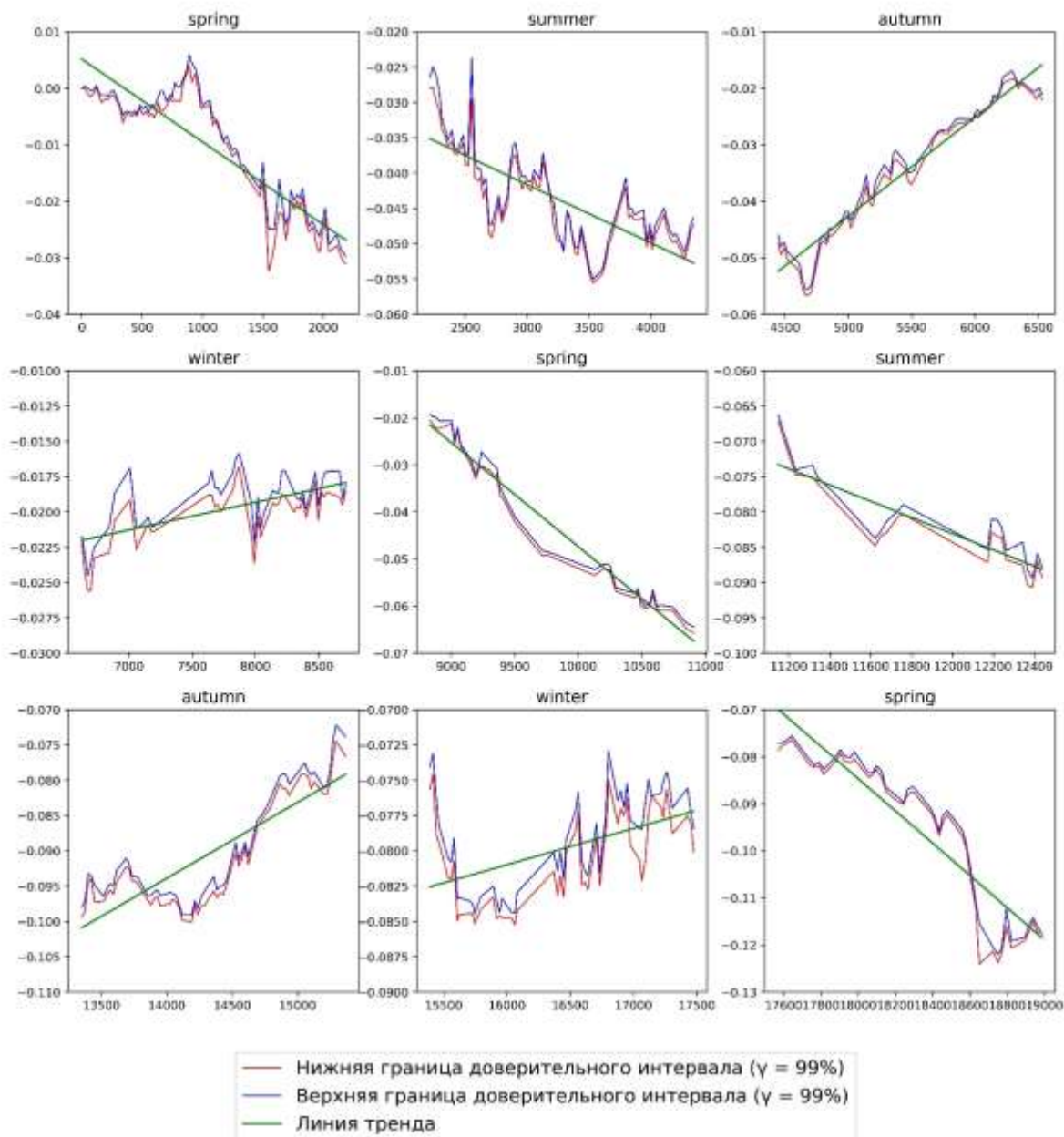


Рисунок 3 – Кривые кумулятивного изменения массы образцов эпоксидных полимеров в условиях умеренно континентального климата для 99% доверительного интервала

На рисунке 4 представлен график кумулятивного изменения массы образцов эпоксидных полимеров на всём протяжении натурального экспонирования, построенный на основании средних значений изменения массы между смежными точками. Также на нем представлены точки, соответствующие средним значениям абсолютного изменения массы в предельных влажностных состояниях – влагонасыщения и высушивания.

После начального этапа натурального экспонирования, предполагающего релаксацию исходной структурной неоднородности, размах между количественными значениями в предельных влажностных состояниях практически не меняется (рис. 5).

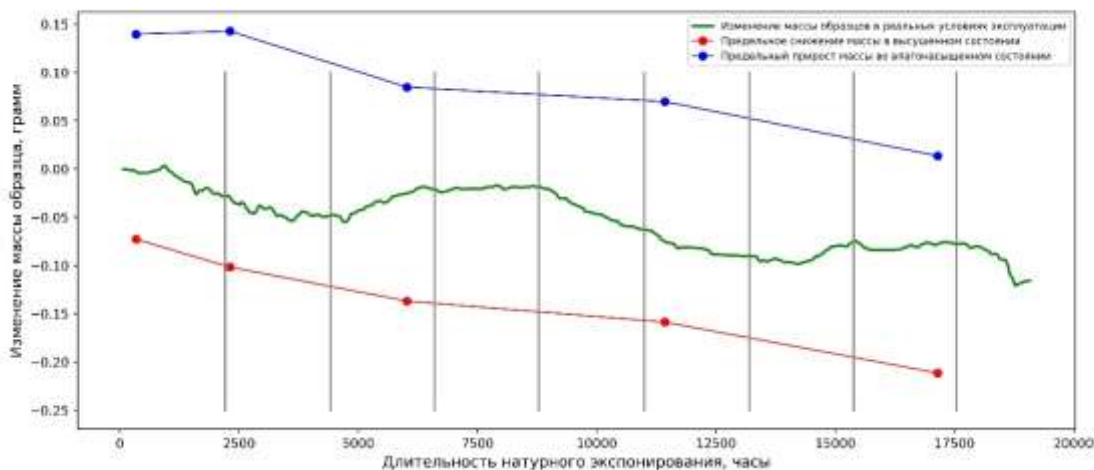


Рисунок 4 – Кривые изменения массы образцов в реальном, влагонасыщенном и высушенном состояниях

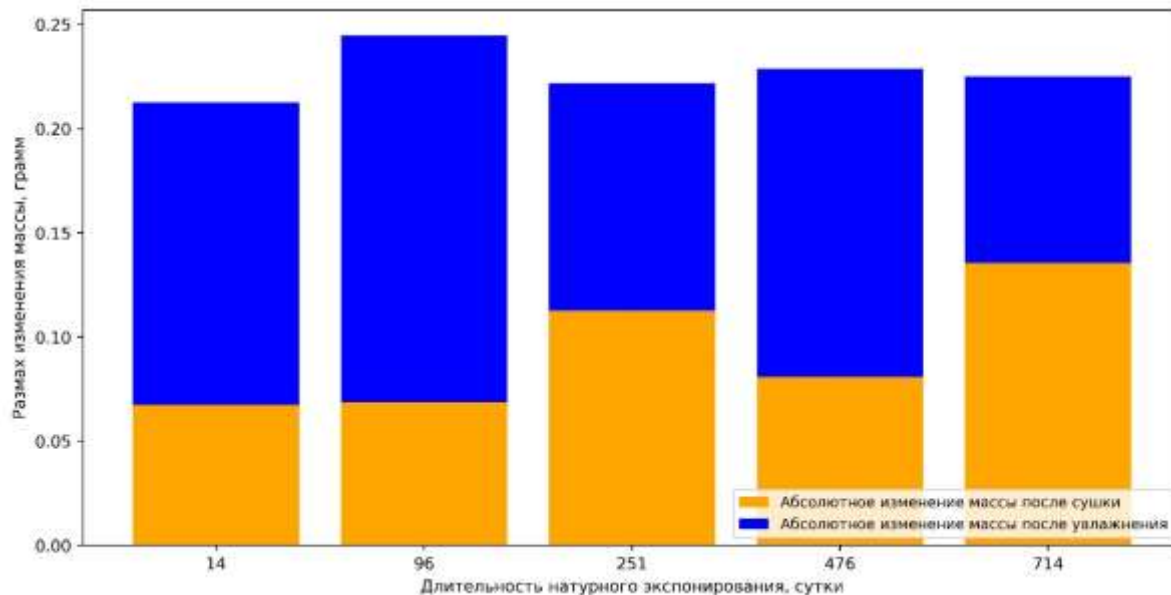


Рисунок 5 – Размах изменения массы в предельных влажностных состояниях в зависимости от длительности натурального экспонирования

Полученные данные позволяют утверждать, что изменения абсолютного значения массы изделия или конструкции недостаточно для оценки влажностного состояния полимерного материала. Для понимания реального

значения влагосодержания эпоксидных полимеров необходимо также оценивать вклад в итоговое значение изменений массы необратимой составляющей, не связанной напрямую с содержанием свободной влаги в структуре полимерной матрицы.

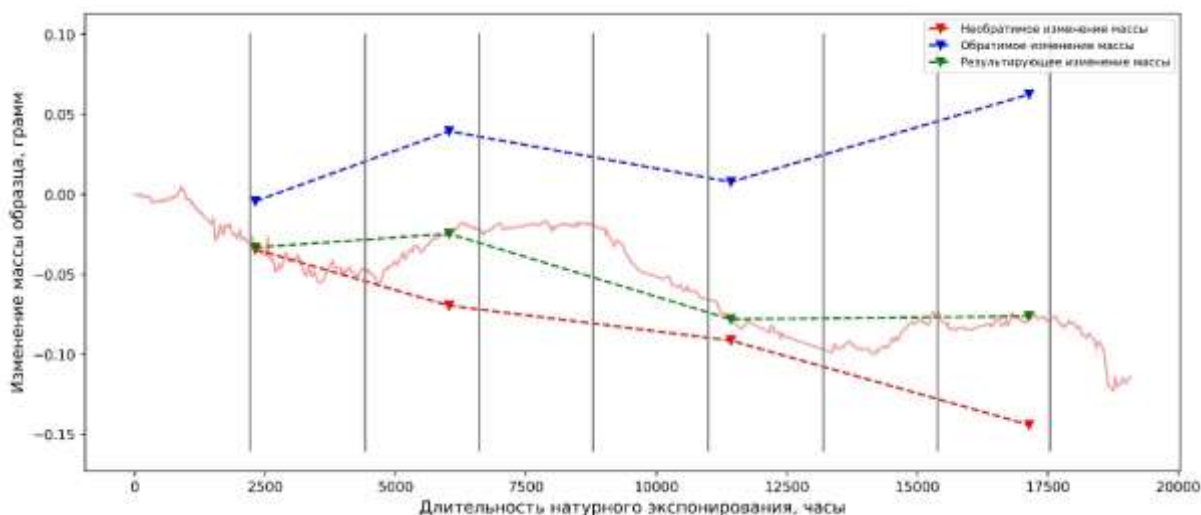


Рисунок 6 – Сочетание обратимых и необратимых изменений массы образцов эпоксидных полимеров в условиях умеренно-континентального климата

Так, согласно данным, представленным на рисунках 5 и 6, несмотря на сохраняющийся на всем протяжении натурального климатического старения тренд на снижение абсолютного значения массы образцов, их влагосодержание может как увеличиваться, так и уменьшаться. При этом, неизменность абсолютного значения массы на рассматриваемом временном участке, наиболее вероятно указывает на прирост влагосодержания, компенсирующего необратимые потери массы.

Заключение

Результирующее изменение массы образцов эпоксидных полимеров в условиях натурального климатического старения имеет четко выраженный тренд на снижение. При этом изменение массы образцов, как правило, не совпадает как по направлению, так и по количественному значению с изменением их влагосодержания. Определение точного значения влагосодержания для

образцов в условиях натурального климатического старения требует проведения дополнительной оценки положения высушенного состояния в соответствующем возрасте. Неизменность абсолютного значения массы образцов эпоксидных полимеров в процессе натурального климатического старения может указывать на повышение влагосодержания, компенсирующее процессы необратимого снижения массы.

Работа выполнена в рамках реализации Плана фундаментальных научных исследований РААСН и Минстроя России на 2021 год (№3.1.7.1 «Исследование механизмов формирования обратимых и необратимых изменений свойств полимерных материалов в процессе натурального климатического старения»)

Список литературы

1. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. I. Механизмы старения // Деформация и разрушение материалов. Москва, 2010. № 11. С. 19–27;
2. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. II. Релаксация исходной структурной неравномерности градиент свойств по толщине // Деформация и разрушение материалов. Москва, 2010. №12. С. 40–46;
3. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. III. Релаксация исходной структурной неравномерности градиент свойств по толщине // Деформация и разрушение материалов. Москва, 2011. № 1. С. 34–40;

4. Старцев О.В., Аниховская Л.И., Литвинов А.А., Кротов А.С. Повышение достоверности прогнозирования свойств полимерных композиционных материалов при термовлажностном старении // Доклады Академии наук. – Москва, 2009. Том 428. – № 1. – С. 56–60;

5. Старцев В.О., Низина Т.А. Обратимое воздействие влаги на механические свойства эпоксидных полимеров при климатическом старении // Фундаментальные исследования и последние достижения в области защиты от коррозии, старения и биоповреждений материалов и сложных технических систем в различных климатических условиях. ФГУП ВИАМ, 2016. – С. 16.

6. Низина Т.А., Селяев В.П., Низин Д.Р., Чернов А.Н. Моделирование влияния актинометрических параметров на изменение декоративных характеристик эпоксидных композитов, экспонированных в натуральных условиях // Региональная архитектура и строительство. 2015. №2. – С. 27–36;

7. Панин С.В. Исследование изменения рельефа поверхности и влагопереноса в полимерных композиционных материалах в процессе климатического старения : дис. ... канд. техн. наук. – Москва, 2015. – 131 с.

УДК 691.175:536.4

Влияние влагосодержания и климатического старения на кинетику накопления повреждений в структуре полимерных композитов под действием растягивающих нагрузок

Низина Т.А.^{1,2}, д.т.н.; Селяев В.П.^{1,2}, академик РААСН, д.т.н.; Низин Д.Р.^{1,2}, к.т.н.; Канаева Н.С.^{1,2}; Чернов А.Н.^{1,2}

nizinata@yandex.ru

¹*Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарёва*

²*НИИСФ РААСН*

Аннотация

Представлены результаты анализа климатической стойкости эпоксидных полимеров, получаемых на основе модифицированной смолы Этал-247, отверждаемой Этал-45М, под действием натуральных климатических факторов в условиях умеренно-континентального климата. Выявлено влияние влажностного состояния и длительности климатического старения на кинетику накопления повреждений в структуре полимерных образцов под действием растягивающих нагрузок.

Ключевые слова

эпоксидные полимеры, климатическое старение, влагосодержание, накопление повреждений, фрактальный анализ, метод минимального покрытия.

Введение

Полимерные материалы нашли широкое применение практически во всех существующих областях промышленности. По аналогии с другими материалами, основное требование, предъявляемое к изделиям и конструкциям на полимерной основе, заключается в обеспечении эксплуатационной надежности на протяжении всего срока эксплуатации. Однако решение поставленной задачи крайне осложнено в условиях действия природных климатических факторов, влиянию которых подвержены практически все изделия и конструкции вне зависимости от своего функционального назначения и природы. Это обусловлено высокой сложностью климатического воздействия как для анализа, так и для воспроизведения в лабораторных условиях с достаточной точностью и полнотой [1 – 4].

На сегодняшний день основное число исследований климатической стойкости полимерных материалов, основанных на результатах натурального климатического старения, посвящено материалам авиационно-космического назначения [4 – 10]. В свою очередь, аналогичных исследований, посвященных оценке климатической стойкости полимерных материалов иного функционального назначения значительно меньше [11 – 20].

Поскольку полное воспроизведение действия окружающей среды в искусственных условиях на данный момент не представляется возможным вследствие недостаточного уровня инструментально-технического развития, то исследование и понимание феноменов, возникающих в структуре полимеров в процессе эксплуатации, позволит существенно расширить возможности прогнозирования изменения их свойств. Один из таких феноменов заключается в обратимости изменения физико-механических свойств эпоксидных полимеров в зависимости от содержания сорбированной влаги. Согласно данным, представленным в научной литературе, и авторским исследованиям [21 – 24], разброс прочностных показателей в предельных равновесно-влажностных состояниях (влагонасыщенном и высушенном)

достигает 30% для авиационных композитов и 50% для ненаполненных эпоксидных полимеров. Как следствие, в процессе эксплуатации полимерных композитов необходимо учитывать не только необратимые изменения свойств, вызванные деградацией поверхностных слоёв изделия, разупорядочиванием волокон наполнителя, фотодеструкции и химических превращений полимерной матрицы, но и обратимые изменения, обусловленные процессами сорбции и десорбции атмосферной влаги. Дополнительный интерес представляет количественная оценка кинетики накопления повреждений в структуре полимерных образцов, экспонированных в условиях климатического воздействия, в зависимости от длительности натурального старения, уровня прикладываемых механических воздействий и влажностного состояния полимеров.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования выступили образцы полимерного материала на основе эпоксидной смолы Этал-247 и отвердителя Этал-45М производства АО «ЭНПЦ ЭПИТАЛ». Этал-247 представляет собой модифицированную эпоксидную смолу с массовой долей эпоксидных групп не менее 21,4÷22,8 % и вязкостью по Брукфильду при 25 °С в диапазоне 650÷750 СПз. Отвердитель Этал-45М представляет собой смесь ароматических и алифатических ди- или полиаминов, модифицированную салициловой кислотой.

Экспонирование образцов проводилось на испытательных стендах научно-исследовательской лаборатории эколого-метеорологического мониторинга, строительных технологий и экспертиз Национального исследовательского Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарёва (г. Саранск, умеренно-континентальный климат). Определение физико-механических показателей осуществлялось для контрольных образцов и через 67, 151, 306 и 531 суток натурального экспонирования.

Кондиционирование образцов осуществлялось в соответствии с ГОСТ 12423-2013 «Пластмассы. Условия кондиционирования и испытания

образцов». Для установления влияния влажностного состояния на изменение физико-механических показателей эпоксидных полимеров под действием природных климатических факторов, серия из 36 параллельно экспонированных образцов делилась на 3 равные партии, которые испытывались:

- сразу после снятия с испытательной площадки (серия «без кондиционирования»);
- после увлажнения при относительной влажности $98\pm 2\%$ до постоянной массы в соответствии с ГОСТ Р 56762-2015 «Композиты полимерные. Метод определения влагопоглощения и равновесного состояния» (серия «влагонасыщенные»);
- после сушки при $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ до постоянной массы в соответствии с ГОСТ Р 56762-2015 «Композиты полимерные. Метод определения влагопоглощения и равновесного состояния» (серия «высушенные»).

Механические испытания образцов (тип 2 согласно ГОСТ 11262-2017) (ISO 527-2:2012) «Пластмассы. Метод испытания на растяжение») на растяжение проводились с помощью разрывной машины серии AGS-X с программным обеспечением TRAPEZIUM X при температуре $23\pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности воздуха $50\pm 5\%$. Скорость перемещения зажимов испытательной разрывной машины составляла 2 мм/мин.

Определение количественных значений накопленных повреждений выполнено на основе авторской методики, позволяющей определять координаты критических точек кривых деформирования, выявляемых с помощью методов фрактального анализа [25 – 30]. Предложенная методика заключается в определении координат «критических» точек кривых деформирования, для которых значения индексов фрактальности, рассчитываемых по предшествующим малым временным интервалам с помощью метода наименьшего покрытия, составляют менее 0,5. Исследовались временные интервалы продолжительностью 0,16 секунд со смещением анализируемой области с шагом 0,01 сек.

Для оценки уровня накопленных отказов, приводящих к разрушению образцов под действием растягивающих нагрузок, использовался показатель, определяемый как отношение числа точек с индексом фрактальности, меньшим 0,5, к общему числу точек кривых деформирования (до достижения «критических» уровней растягивающих). При этом для оценки поведения полимерных композитов в различном влажностном состоянии под действием механических нагрузок производилась обработка данных всех образцов исследуемой серии.

Результаты и обсуждение

Изменение массы образцов после сушки и увлажнения по вышеуказанным режимам представлено в таблице 1. В зависимости от влажностного состояния образцов после снятия с испытательных стендов в процессе сушки и увлажнения до постоянной массы наблюдается снижение и прирост массы образцов на $0,67 \div 1,09\%$ и $1,09 \div 1,94\%$, соответственно. В зависимости от длительности натурального климатического старения размах изменения массы образцов составил от 2,09 до 2,72%, причем наибольшее значение было зафиксировано для образцов в контрольном состоянии.

Таблица 1 - Изменение массы (%) полимерных образцов состава Этал-247+Этал-45М в процессе их сушки и влагонасыщения до постоянной массы

Вид воздействия	Длительность натурального экспонирования, сутки				
	0	67	151	306	531
влагонасыщение	1,94	1,42	1,75	1,09	1,39
сушка	-0,79	-0,67	-0,69	-1,09	-0,79

По результатам проведенных исследований выявлено (табл. 1, 2), что повышение влажности контрольных образцов с 0,79 до 2,72% (процесс влагонасыщения) приводит к снижению предела прочности при растяжении с 37,35 до 26,69 МПа, что соответствует остаточной прочности 71,5% (от контрольных значений в равновесно-влажностном состоянии). Натурное экспонирование полимерных образцов исследуемого состава, определяемых без дополнительного кондиционирования, характеризуется снижением прочностных показателей, не превышающих на всем временном интервале экспонирования (531 суток) 15%. При этом влагонасыщение образцов

способствует дополнительному уменьшению предела прочности при растяжении, достигающему 24-35% от исходных значений до начала натурального экспонирования.

Таблица 2. Изменение упруго-прочностных показателей эпоксидных полимеров состава Этал-247+Этал-45М в процессе натурального климатического старения в трех влажностных состояниях (без кондиционирования, влагонасыщенное, высушенное)

Длительность натурального экспонирования, сутки	Упруго-прочностные показатели (средние значения после статистической обработки) эпоксидных полимеров в различных влажностных состояниях:		
	без кондиционирования	влажгонасыщенное	высушенное
Предел прочности при растяжении, МПа			
0	37,3	26,7	37,4
67	34,7	24,1	36,4
151	36,0	28,5	38,6
306	31,9	27,5	33,0
531	32,7	27,1	27,8
Относительное удлинение при максимальной нагрузке, %			
0	3,30	2,97	4,18
67	3,09	2,77	3,90
151	3,47	2,93	3,95
306	3,17	3,00	2,01
531	3,39	2,83	1,89
Накопленная частота отказов, %			
0	5,69	6,01	5,53
67	6,05	5,61	5,61
151	5,71	5,23	5,51
306	5,76	5,64	5,06
531	5,72	5,50	5,43

Прочностные показатели высушенных образцов, длительность натурального климатического воздействия которых не превышает 306 суток, выше аналогичных показателей для образцов, не подвергнутых дополнительному кондиционированию. Подобное «восстановление» свойств относят к обратимому изменению прочностных показателей вследствие удаления свободной влаги.

Необходимо отметить постепенное сужение диапазона варьирования прочностных показателей полимерных образцов во влагонасыщенном и высушенном состояниях в процессе натурального экспонирования – различие

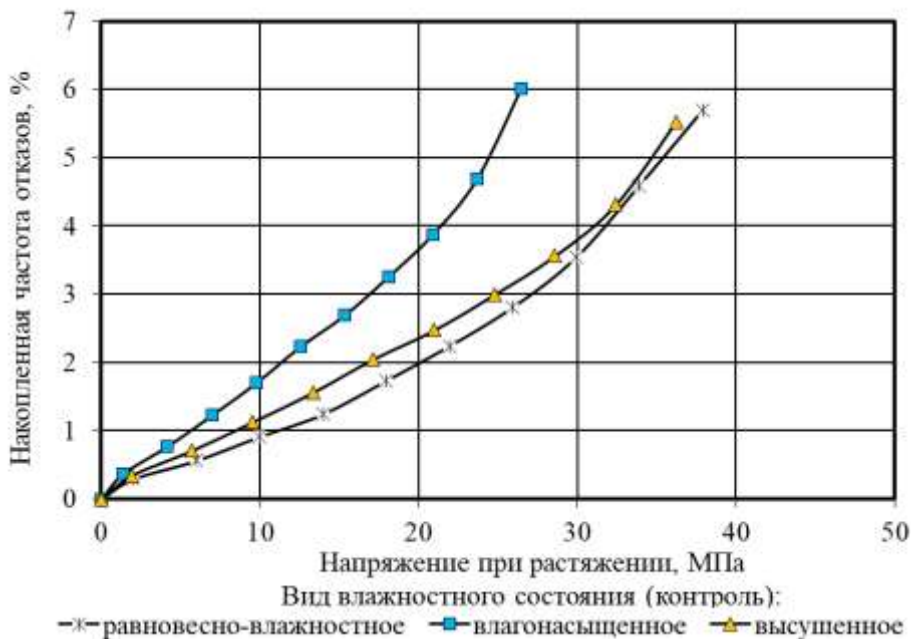
через 531 сутки составляет всего 0,65 МПа (табл. 2). При этом предел прочности при растяжении для образцов, не подвергнутых дополнительному кондиционированию, выше аналогичных показателей полимера, находящегося в предельных влажностных состояниях, на 15-17%. Очевидно для данного временного этапа климатического воздействия наличие в структуре полимерной матрицы сорбированной влаги выступает в качестве механизма, компенсирующего необратимые изменения, произошедшие в процессе натурального экспонирования. По аналогии с пластифицирующим действием влаги, можно предположить постепенное снижение вклада синергетического эффекта, проанализированного в работе [31], от максимального значения в точке, соответствующей влагонасыщенному состоянию, до нуля в точке, соответствующей высушенному состоянию.

Кривые накопления отказов в зависимости от уровня прикладываемых напряжений и относительных удлинений при растяжении для контрольных образцов в различном влажностном состоянии и после климатического воздействия представлены, соответственно, на рис. 1 и 2. Числовые значения суммарных отказов, накопление которых соответствует достижению образцами максимальных растягивающих нагрузок, приведены в таблице 2. Выявлено, что предельный уровень накопленных повреждений для всех видов влажностного состояния образцов исследуемого состава варьируется от 5,06 до 6,05%, повышаясь в ряду: высушенные (5,06÷5,61%), влагонасыщенные (5,23÷6,01%), без дополнительного кондиционирования (5,69÷6,05%).

По результатам проведенного анализа установлено (рис. 1, а), что кривые накопления частоты отказов в зависимости от уровня прикладываемого напряжения для образцов, находящихся в равновесно-влажностном или сухом состояниях, подобны. Влагонасыщение образцов приводит к значительному ускорению процесса в зависимости от уровня прикладываемых напряжений. Так, например, при $\sigma_{\text{раст.}} = 20$ МПа

накопленная частота отказов для влагонасыщенных образцов достигает 3,7%, что почти в 1,7 и 1,9 раза превышает аналогичные показатели для, соответственно, полимера в равновесно-влажностном (без кондиционирования) и высушенном состояниях.

а)



б)

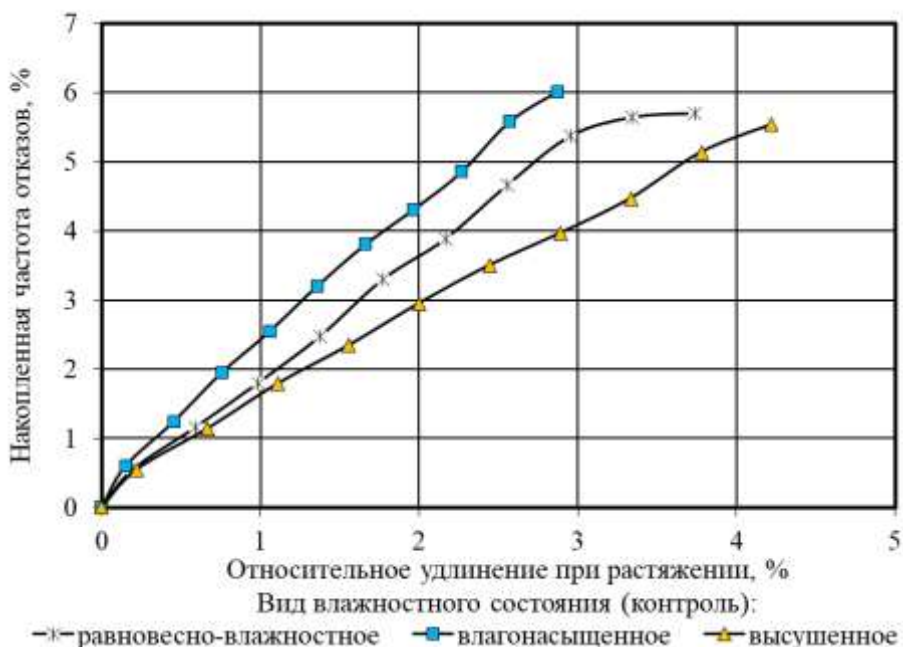


Рисунок 1 – Кривые накопления отказов серий полимерных образцов состава Этал-247+Этал-45М (до натурального экспонирования) в различных влажностных состояниях в зависимости от уровня прикладываемых напряжений (а) и относительных удлинений при растяжении (б)

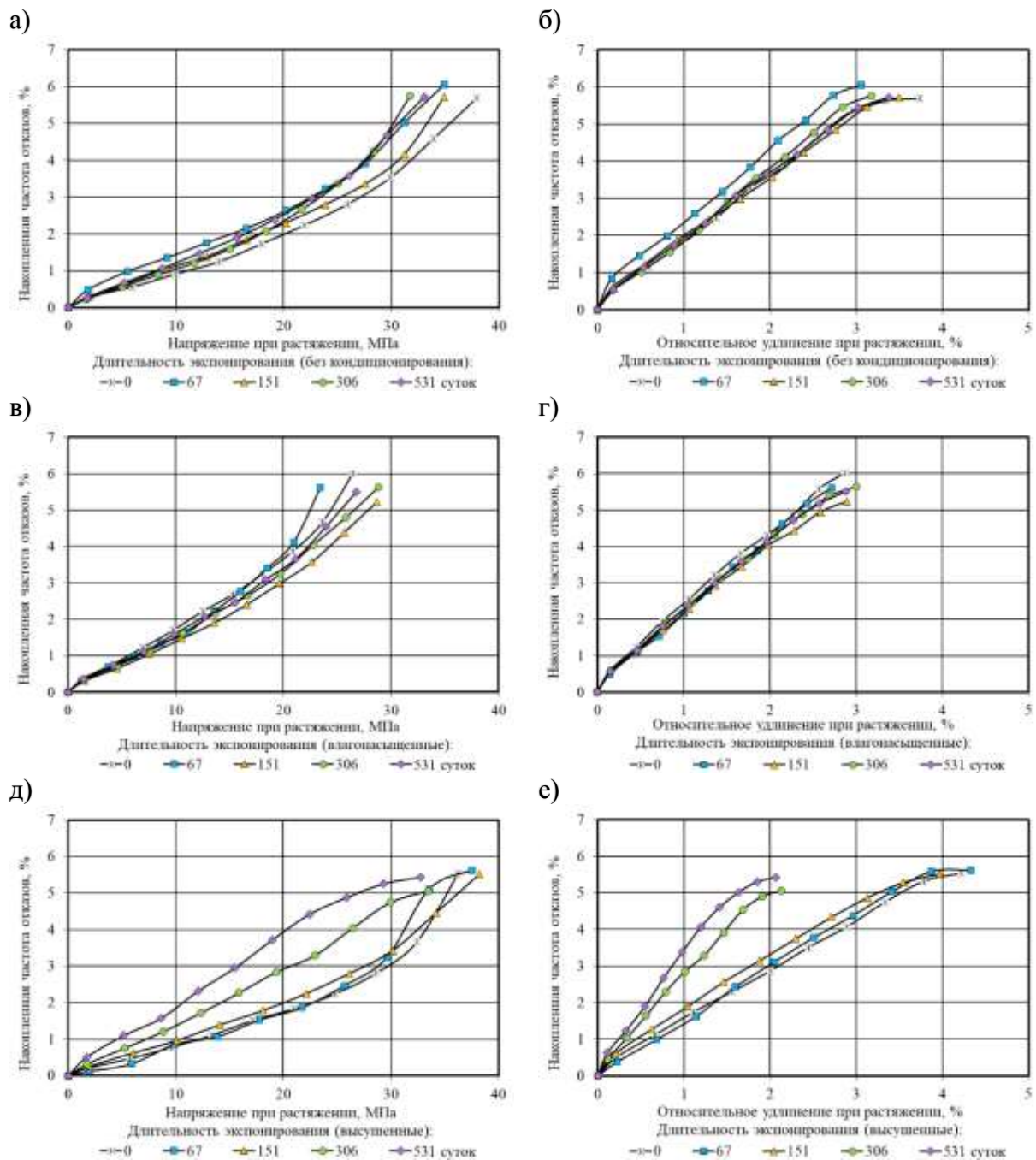


Рисунок 2 – Кривые накопления отказов серий полимерных образцов состава Этал-247+Этал-45М в процессе натурального экспонирования в различных влажностных состояниях (а, б – без кондиционирования; в, г – влагонасыщенное; д, е – высушенное) в зависимости от уровня прикладываемых напряжений (а, в, д) и относительных удлинений при растяжении (б, г, е)

Анализ изменения кривых, полученных для эпоксидных полимеров состава Этал-247 + Этал-45М (рис. 2) после натурального экспонирования в условиях умеренно-континентального климата в течение 531 суток,

свидетельствует, что характер накопления повреждений в зависимости от уровня прикладываемых напряжений подобен, особенно при $\sigma_{\text{раст.}}$, не превышающих 40-50% от разрушающих. Влагонасыщение образцов даже после натурального воздействия оказывает более значительное влияние на процесс накопления повреждений. При этом зафиксировано существенно ускорение скорости набора повреждений высушенных образцов при достижении длительности натурального экспонирования 306 суток и более (рис. 2, е).

Резкое снижение относительного удлинения при растяжении свидетельствует об изменении характера разрушения полимера при удалении из его структуры физически связанной воды на хрупкое разрушение, что подтверждается отсутствием на соответствующих кривых деформирования участка высокоэластических деформаций.

Заключение

Анализ результатов проведенных исследований показал, что содержание сорбированной влаги представляет собой основной источник обратимых изменений упруго-прочностных показателей образцов полимерных материалов. При длительности экспонирования, не превышающей 306 суток, снижение предела прочности образцов во влагонасыщенном состоянии варьируется в интервале от 16 до 34% от аналогичных показателей для высушенных образцов. Повышение натурального климатического воздействия до 531 суток приводит к изменению характера влажностного воздействия на изменение прочностных показателей эпоксидных полимеров состава Этал-247 + Этал-45М. В частности, предел прочности при растяжении образцов, испытываемых сразу после снятия образцов с испытательных стендов (без дополнительного кондиционирования), на 15-17% выше прочностных показателей в предельных (влагонасыщенном и высушенном) влажностных состояниях.

Также выявлено резкое снижение деформативных характеристик высушенных образцов при достижении сроков натурального экспонирования 306 суток и более. Климатическое воздействие на временном интервале от 151 до 306 суток характеризуется резким (в 2 раза) снижением относительного удлинения при растяжении высушенных образцов (табл. 2), что, предположительно, связано с их дополнительным охрупчиванием вследствие удаления сорбированной влаги, играющей в данном случае роль частичного компенсатора необратимых изменений, происходящих в структуре полимерной матрицы в процессе натурального климатического старения.

Работа выполнена в рамках реализации Плана фундаментальных научных исследований РААСН и Минстроя России на 2021 год (№3.1.7.1 «Исследование механизмов формирования обратимых и необратимых изменений свойств полимерных материалов в процессе натурального климатического старения»)

Список литературы

1. Lettieri M., Frigione M. Natural and artificial weathering effects on cold-cured epoxy resins // Journal of Applied Polymer Science, 2011. Vol. 119, Is.3. Pp. 1635-1645.
2. Marouani S., Curtil L., Hamelin P. Ageing of carbon/epoxy and carbon/vinyl ester composites used in the reinforcement and/or the repair of civil engineering structures // Composites Part B: Engineering, 2012. Vol. 43, Is. 4. Pp. 2020-2030.
3. Collins T.A. Moisture management and artificial ageing of fibre reinforced epoxy resins // Composite Structures 5. Elsevier applied science. 1989. Pp. 213-239.

4. Ефимов В.А., Кириллов В.Н., Добрянская О.А., Николаев Е.В., Шведкова А.К. Методические вопросы проведения натуральных климатических испытаний полимерных композиционных материалов // Авиационные материалы и технологии. Москва, 2010. № 4(17). С. 25–31.

5. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. I. Механизмы старения // Деформация и разрушение материалов. Москва, 2010. № 11. С. 19–27.

6. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. II. Релаксация исходной структурной неравномерности градиент свойств по толщине // Деформация и разрушение материалов. Москва, 2010. №12. С. 40–46.

7. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Кротов А.С., Кириллов В.Н. Климатическое старение композиционных материалов авиационного назначения. III. Релаксация исходной структурной неравномерности градиент свойств по толщине // Деформация и разрушение материалов. Москва, 2011. № 1. С. 34–40.

8. 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. 1998, Vol. 41. №3–4. Pp. 263–273.

9. Kablov E.N., Startswv V.O. Climatic aging of aviation polymer composite materials: I. influence of significant factors // RUSSIAN METALLURGY (METALLY). 2020. Vol. 4. Pp. 364–372.

10. Старцев В.О. Методы исследования старения полимерных связующих // Елеи. Герметики. Технологии. 2020. №9. С. 16–26.

11. Бабенко Ф.И.Ю Герасимов А.А. Механизмы разрушения и прочность конструкционных пластмасс в холодном климате с учетом старения // Наука и образование. Якутск, 2006. № 1. С. 84–87.

12. Павлов Н.Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях. М.: Химия, 1982. 224 с.
13. Филатов И.С. Климатическая устойчивость полимерных материалов. М.: Наука, 1983. 214 с.
14. Kong E.S.-W. Physical Aging in Epoxy Matrices and Composites // *Advances in Polymer Science*, 1980. Vol. 80. Pp. 125–171.
15. Реутов А.И. Прогнозирование климатической стойкости полимерных материалов, применяемых в строительстве // *Вестник ТГАСУ*. Томск, 2009. № 2. С. 127–141.
16. Низина Т.А., Селяев В.П., Низин Д.Р., Артамонов Д.А. Климатическая стойкость полимерных композиционных материалов на основе эпоксидных связующих // *Региональная архитектура и строительство*. 2015. №1. С. 34–42.
17. Низина Т.А., Артамонов Д.А., Низин Д.Р., Чернов А.Н., Андроничев Д.О. Анализ влияния отвердителя на климатическую стойкость эпоксидных композиционных материалов // *Известия ВУЗов. Строительство*, 2017. № 1. С. 55–64.
18. Nizin D.R., Nizina T.A., Selyaev V.P., Chernov A.N., Gorenkova A.I. Natural Climatic Aging of Epoxy Polymers Tasking into Account the Seasonality Impact // *Key engineering materials*. 2019. Vol. 799. Pp. 159–165.
19. Климатические испытания строительных материалов / под общ. ред. д-ра техн. наук проф. О.В. Старцева, акад. РААСН д-ра техн. наук проф. В.Т. Ерофеева, акад. РААСН д-ра техн. наук проф. В.П. Селяева. – М.: Издательство АСВ, 2017. 558 с.
20. Низина Т.А., Селяев В.П., Низин Д.Р. Климатическая стойкость эпоксидных полимеров в умеренно континентальном климате: монография. – Саранск : Изд-во Мордов. ун-та, 2020. – 188 с.
21. Старцев В.О., Низина Т.А. Обратимое воздействие влаги на механические свойства эпоксидных полимеров при климатическом старении

// Фундаментальные исследования и последние достижения в области защиты от коррозии, старения и биоповреждений материалов и сложных технических систем в различных климатических условиях. ФГУП ВИАМ, 2016. – режим доступа: <https://conf.viam.ru/conf/194/proceedings>.

22. Startsev V.O., Lebedev M.P., Khrulev K.A., Molokov M.V., Frolov A.S., Nizina T.A. Effect of outdoor exposure on the moisture diffusion and mechanical properties of epoxy polymers // Polymer testing. 2018. Т. 65. С. 281-296.

23. Старцев В.О., Плотников В.И., Антипов Ю.В. Обратимые эффекты влияния влаги при определении механических свойств ПКМ при климатических воздействиях // Труды ВИАМ. 2018. №5. С. 110–118.

24. Селяев В.П., Старцев В.О., Низина Т.А., Старцев О.В., Низин Д.Р., Молоков М.В. Анализ пластифицирующего воздействия влаги на климатическую стойкость эпоксидных полимеров, модифицированных алифатическим разбавителем Этал-1 // Вестник Приволжского территориального отделения РААСН. Вып. 21. – Нижний Новгород: ННГАСУ, 2018. С. 200–205.

25. Nizina T.A., Nizin D.R., Kanaeva N.S., Kuznetsov N.M., Artamonov D.A. Applying the Fractal Analysis Methods for the Study of the Mechanisms of Deformation and Destruction of Polymeric Material Samples Affected by Tensile Stresses // Key engineering materials. 2019. Vol. 799. Pp. 217–223.

26. Nizina T.A., Selyaev V.P., Nizin D.R., Artamonov D.A., Kanaeva N.S. Fractal analysis of deformation curves of epoxy polymers under tension // Polymers in construction. 2019. Vol. 1. Pp. 48–57.

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

28. Nizina T.A., Nizin D.R., Kanaeva N.S. Statistical Analysis of the Frequency of Damage Accumulation in the Structure of Epoxy Composites Under Tensile Loads // Lecture Notes in Civil Engineering. 2020. Vol. 95. Pp. 1–8.

29. Низина Т.А., Селяев В.П., Низин Д.Р., Канаева Н.С. Количественный анализ кинетики накопления повреждений в структуре полимерных материалов при растяжении // Строительство и реконструкция. 2020. №2. С. 77–89.

30. Nizina T.A., Kanaeva N.S., Nizin D.R. The effect of moisture state on kinetics of damage accumulation in the structure of epoxy polymer samples under tensile stresses // Lecture Notes in Civil Engineering. 2021. Vol. 151. Pp. 208–214.

УДК 539.3.539.4

Влияние климатических воздействий на внутренние напряжения наномодифицированного цианэфирного углепластика

Старцев В.О., д.т.н.; Варданян А.М.; Нечаев А.А.; Николаев Е.В., к.т.н.

vostartsev@viam.ru

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

Аннотация

Проведены натурные и лабораторные климатические испытания наномодифицированного углепластика на основе цианэфирного связующего ВСЦ-14.

Определено влияние наномодификатора на механические и физические свойства углепластика, выявлено возрастание внутренних напряжений при климатических воздействиях.

Ключевые слова

внутренние напряжения, цианэфирное связующее, климатическое воздействие, наномодифицированный цианэфирный углепластик

Введение

Перспективным направлением в улучшении свойств полимерных композиционных материалов является модификация их полимерных матриц углеродными наночастицами [1,2].

Однако в научной литературе до настоящего времени не представлено экспериментально подтвержденных количественных индикаторов повышения климатической стабильности наноструктурированных эпоксидных матриц в составе полимерных композиционных материалов.

С этой целью в ФГУП «ВИАМ» проводится исследование работоспособности высокопрочных авиационных углепластиков на основе наномодифицированного цианэфирного связующего в открытых климатических условиях при имитации полетных циклов, поддержанное РФФИ (грант № 18-29-18029). Поставлена задача сравнения старения углепластиков при обычном экспонировании в открытых климатических условиях умеренно холодного климата, типичного для большинства районов РФ, и экспонировании с наложением термоциклов, имитирующих режим «взлет-посадка» с амплитудой 140-160 °С аналогично [3].

В работе [4] представлены первые сведения о влиянии массовой доли наномодификатора на свойства углепластика. Определены механические показатели и характеристики влагопереноса образцов на ранней стадии климатического старения.

В настоящей работе проанализировано влияние климатических воздействий на изменение внутренних напряжений в углепластике, содержащем наномодификатор (астрален).

Ранее [5-9] рядом авторов было доказано значимое влияние внутренних напряжений на формирование микротрещин, их слияние и образование макроповреждений в объеме связующего или на границе с волокнами, ухудшающих механические свойства полимерных композиционных материалов.

Известно [5-7], что внутренние напряжения в полимерных композиционных материалах возникают из-за различий коэффициентов линейного термического расширения α компонентов. В системе полимерная матрица m и волокнистый наполнитель f , адгезионно связанных между собой, внутренние напряжения при температуре T определяются соотношениями

$$\sigma_{mL}^T = \frac{V_f E_f E_m}{V_f E_f + V_m E_m} [(\alpha_f - \alpha_m)(T - T_0)] , \quad (1)$$

$$\sigma_{fL}^T = -\frac{V_m}{V_f} \sigma_{mL} , \quad (2)$$

где E – модуль упругости, V – объем, – температурные напряжения вдоль волокон, T_0 – температура отверждения.

Для однонаправленных полимерных композиционных материалов в волокнах доминирует напряжение сжатия, а в матрице – растяжения. Для приближенных оценок, учитывая соотношение модулей упругости армирующих волокон и полимерных матриц, их объемное содержание в типовых полимерных композиционных материалах, величину напряжений вдоль волокон можно определять упрощенным соотношением

$$\sigma_{mL} = -E_m a_m \Delta T , \quad (3)$$

дающим значения 40-60 МПа для композитов, отвержденных при 190-220 °С [9].

Изменение уровня внутренних напряжений в полимерных композиционных материалах под влиянием внешних воздействий экспериментально подтверждено в [10,11]. В данном исследовании поставлена задача оценки изменения внутреннего напряжения наномодифицированного углепластика при различных климатических воздействиях.

Материалы и методы

Для выполнения работы использовали разработанное в ФГУП «ВИАМ» цианэфирное растворное связующее марки ВСЦ-14 (ТУ 1-595-12-1097-2009) с добавками углеродных наночастиц (астраленов) в количестве 0, 0,5 и 3 мас.%. Частицы имели размеры 80-150 нм. Плиты углепластиков были изготовлены на основе углеродного наполнителя марки ВТкУ-2.200 производства ФГУП «ВИАМ» из волокон SYT45 (производства КНР) – аналога импортного наполнителя Porcher арт. 3692 (производства фирмы Porcher Ind.). Характеристики наполнителя указаны в табл. 1.

Использовали ступенчатый режим формования наномодифицированного препрега с конечной температурой отвержения 230 °С и удельном давлении 0,6 МПа в течение 6 часов.

Таблица 1 - Характеристики углеродного наполнителя марки ВТкУ-2.200

Наименование углеродного наполнителя	ВТкУ-2.200
Плетение	саржа
Количество нитей основа/уток, нитей/см	5,0 x 5,0
Основа	3К
Уток	3К
Распределение нитей	50 / 50
Поверхностная плотность, г/м ²	200 ± 10

Климатические испытания углепластика проведены в натуральных и лабораторных условиях. Прямое воздействие умеренно холодного климата Москвы определяли по ГОСТ 9.708–83. Применили два режима: «экспонирование» и «экспонирование и термоциклирование, имитирующее режим взлета и посадки». Амплитуда термоциклов составляла 140-160°С, внешний вид стендов с экспонированными плитами углепластиков показан на рис. 1.



Рисунок 1– Внешний вид стендов для натурной экспозиции плит углепластиков в условиях умеренно-холодного климата ФГУП «ВИАМ»

Для имитации 1 года пребывания углепластиков в условиях умеренно холодного климата Москвы использован режим ускоренных испытаний, включающий в себя следующие воздействия:

1. выдержку при температуре $+ 55\text{ }^{\circ}\text{C}$ и относительной влажности воздуха 93 % в течение 7 суток по ГОСТ Р51369-99 метод 207-2;
2. выдержку при отрицательной температуре $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 6 часов по ГОСТ 9.707-81, метод 2 (п. 2.5.3);
3. наложение перепадов температуры с переходом через $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ по ГОСТ 9.707-81, метод 2 (п. 2.5.4) в количестве 56 циклов (112 ч, 5 суток);
4. имитация солнечного излучения проводят по методу 211-1 по ГОСТ Р 51370-99, метод 211-1 в течение 37 суток при интегральной плотности потока излучения 1120 Вт/м^2 и плотности потока излучения 65 Вт/м^2 в интервале длин волн 300-400 нм при температуре черного тела $70\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Имитация 2 лет пребывания образцов на открытом воздухе осуществлена двукратным последовательным воздействием вышеперечисленных факторов.

Измерения относительного термического расширения и температурного коэффициента линейного термического расширения проводились на термомеханическом анализаторе ТМА 202 С.

Для повышения достоверности результатов все измерения выполнялись на 5 параллельных образцах углепластика каждой модификации в исходном состоянии и после каждого срока выдержки в климатических условиях.

Вертикальный держатель образца имеет цилиндрическую форму, диаметр основания 14 мм, выполнен из кварцевого стекла, толкатель образца также выполнен из кварцевого стекла и представляет собой стержень с круглым профилем диаметром 4 мм.

Образец помещается в держатель между неподвижной опорой и перемещающимся толкателем, осуществляющим передачу перемещения индуктивному датчику, размещенному в термостатируемой части конструкции. Для измерения температуры использована хромель-алюмелевая термопара. Образцы углепластика размером $2 \times 5 \times 5$ мм вырезались из пластин толщиной 2 мм. Торцы образцов шлифовались до отклонения от плоскопараллельности не более 0,01 мм. Измерялось термическое расширение образцов в направлении перпендикулярном плоскости армирования углепластика.

Температурные зависимости динамического модуля упругости, и динамического модуля потерь углепластика были измерены прибором динамического механического анализа DMA 861 в диапазоне температур от 20 до 240 °C со скоростью нагрева 5 °C/мин, частотой 1 Гц и амплитудой 10 мкм. Для повышения достоверности результатов измерения выполняли на 5 параллельных образцах углепластика. Методические особенности дилатометрических и динамических механических измерений рассмотрены в [12,13].

Для расчета внутреннего напряжения в цианэфирной матрице углепластика использовали соотношение (3) при $E_m = 3,3$ ГПа, $T_0 = 230$ °C [14].

Результаты и обсуждение

Ранее [4] нами были измерены относительные коэффициенты сохраняемости $k_R = R_t/R_0$, где R_t – пределы прочности и модули упругости при растяжении (σ_b , E_t), сжатии (σ_c , E_c), изгибе (σ_b , E_b), межслойном сдвиге (τ , G), измеренные на различных этапах экспонирования; R_0 – исходные значения соответствующих показателей. Показатели механических свойств углепластика в исходном состоянии, измеренные при температурах 20 и 180 °С, показаны в табл. 2.

Таблица 2 - Механические свойства исходных образцов углепластика ВТКУ-2.200/ВСЦ-14.

Температура измерений, °С	σ_t , МПа ГОСТ 25.601-80	E_t , ГПа, ГОСТ 25.601-80	σ_c , МПа, ГОСТ 25.602-80	σ_b , МПа, ГОСТ 25.604-82	E_b , ГПа, ГОСТ 25.604-82	τ_{xz} , МПа, РД-50- 675-88
Углепластик без наночастиц астралена						
20	860	70	643	1240	68	57
180	890	70	460	991	64	45
Углепластик с содержанием 0,5 мас.% астралена						
20	880	70	625	1020	60	50
180	990	80	525	802	60	38
Углепластик с содержанием 3 мас.% астралена						
20	930	70	618	836	57	46
180	910	70	481	820	64	36

Данные табл. 2 свидетельствует о повышении прочности и теплостойкости углепластика в присутствии наночастиц астралена.

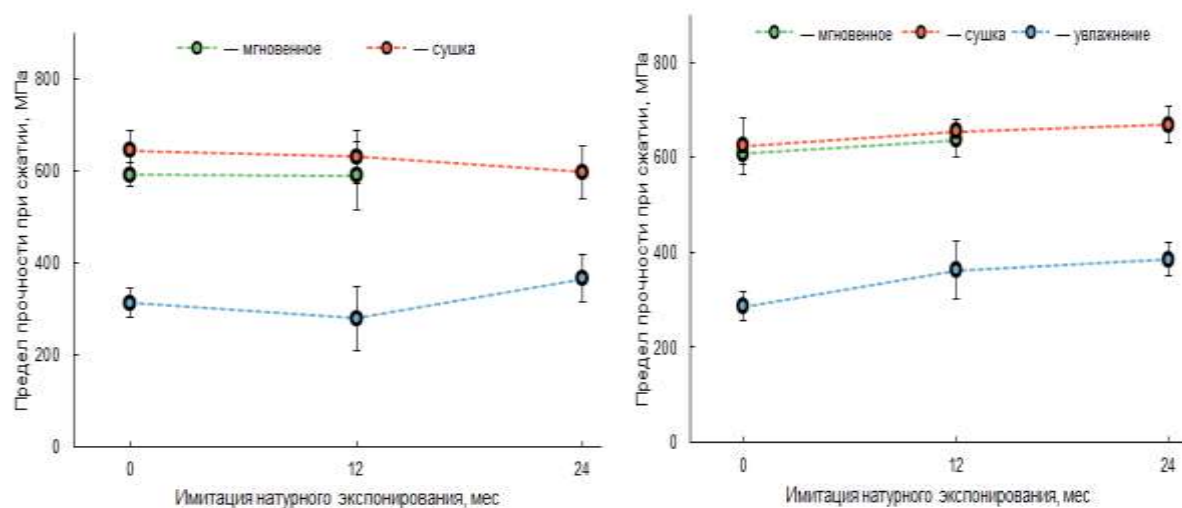
Выявлено влияние наночастиц астралена на прочность при сдвиге, поскольку эта характеристика в наибольшей степени зависит от структурного состояния полимерной матрицы и межфазных границ полимерного композита. Установлено, что предел прочности при растяжении углепластика

без введенных наночастиц астралена при температуре измерений 20 °С равен 860 МПа, при введении в состав углепластика 3% наночастиц астралена этот показатель возрастает до 930 МПа. При температуре измерений 180 °С наблюдается увеличение прочности при растяжении до 990 МПа при введении наночастиц в количестве 0,5%. Введение 0,5% наночастиц обеспечивает повышение модуля упругости при растяжении с 70 до 80 ГПа при температуре испытаний 180 °С.

Предел прочности при сжатии при температуре испытаний 180 °С без наночастиц астралена составляет 460 МПа, а с введенным 0,5% астралена увеличивается до 525 МПа, но при введении 3% астралена наблюдается уменьшение σ_c и τ_{xz} , связанное с большей концентрацией и, как следствие, возможной неравномерностью распределения наночастиц в объеме материала. Сохранение прочностных характеристик при изгибе с повышением температуры от 20 до 180 °С при введении 3% наночастиц астралена составляет 98 %.

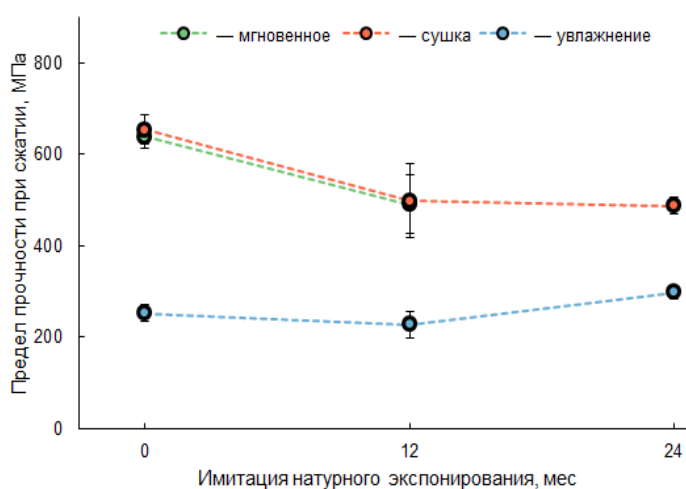
После 6 месяцев экспонирования σ_c углепластика без астралена уменьшается, а с добавками наномодификатора возрастает [4]. После воздействия режима «экспонирование и термоциклирование, имитирующее режим взлета и посадки» этот показатель возрастает [4].

Ускоренные испытания, имитирующие 12 и 24 месяца климатического старения, несущественно уменьшили значение показателя σ_c при углепластике без астралена и добавкой 3 % астралена, но повысили его значение при содержании 0,5% астралена (рис.2). Для всех вариантов углепластика после имитационных испытаний и повторного высушивания прочность возрастает.



а)

б)



в)

Рисунок 2 – Изменение предела прочности при сжатии при ускоренных лабораторных испытаниях, имитирующих 12-месячное и 24-месячное старение углепластика без наномодификатора (а), с 0,5% наномодификатора (б), с 3,0% наномодификатора (в).

На рис. 3 представлены температурные зависимости относительного расширения образцов углепластика трех составов.

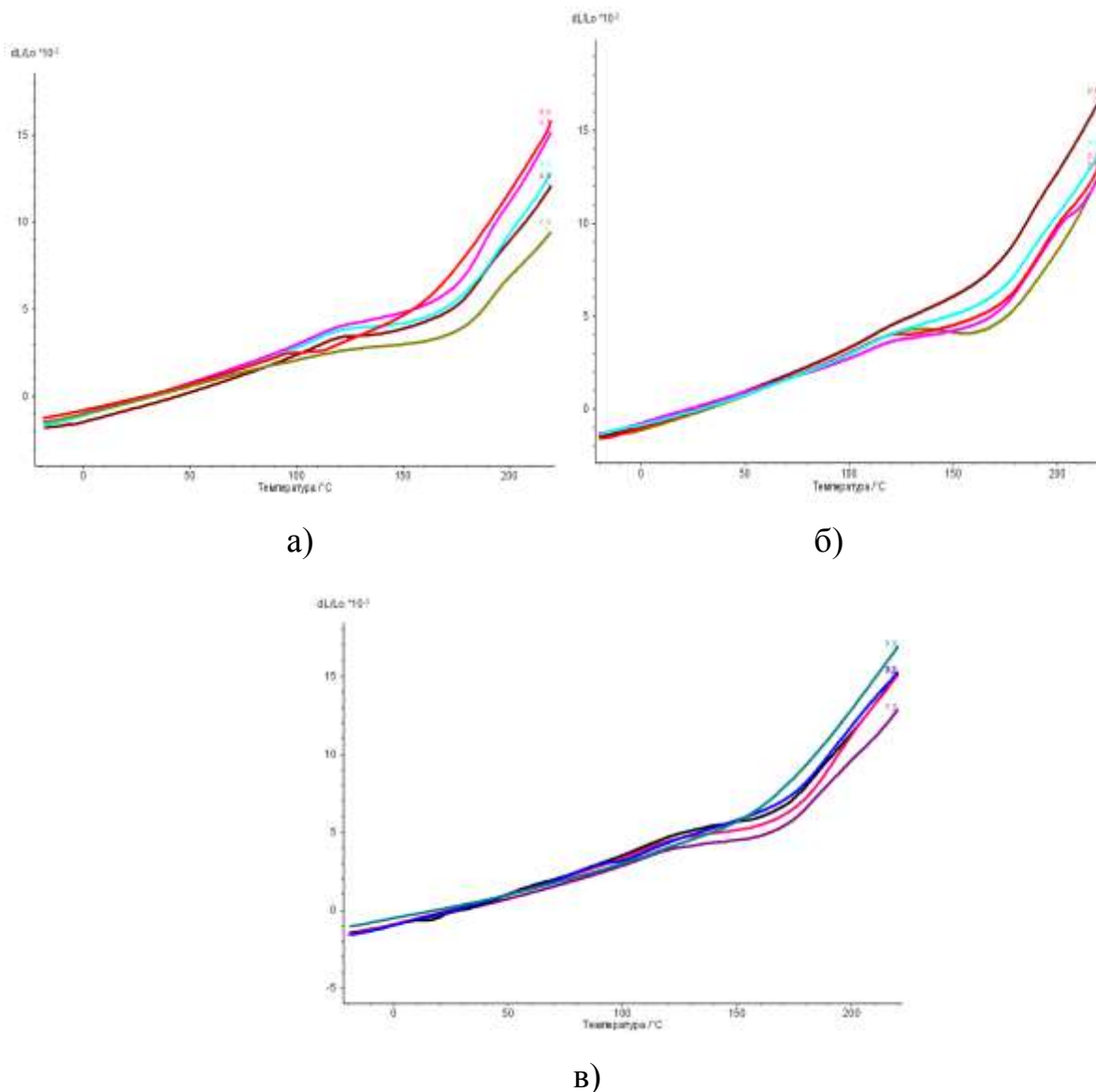


Рисунок 3 – Температурные зависимости относительного термического расширения 5 параллельных исходных образцов углепластика ВТкУ-2.200/ВСЦ-14 без наномодификатора (а), с содержанием 0,5 мас. % астралена (б), с содержанием 3 мас. % астралена (а).

По мере увеличения температуры в стеклообразном состоянии цианэфирной матрицы термическое расширение углепластика монотонно возрастает с небольшими разбросами. Рассчитанные средние значения коэффициентов линейного термического расширения в интервалах температур 20 ÷ 50 и 20 ÷ 100 °С представлены в табл. 3.

Таблица 3 - Влияние климатических испытаний на коэффициент линейного термического расширения и температуру стеклования наномодифицированного углепластика

Условия климатических испытаний	Содержание астралена, %	Длительность испытаний, мес	$\bar{\alpha}_{cp} \cdot 10^6, 1/K$		Температура стеклования $T_g, ^\circ C$
			20 ÷ 50 $^\circ C$	20 ÷ 100 $^\circ C$	
Исходное состояние	0	0	34,5	37,8	192,6
	0,5		36,7	40,9	191,8
	3		38,7	42,6	198,1
Экспонирование в открытых условиях умеренно холодного климата Москвы	0	3	27,0	19,6	202,9
		6	32,4	37,2	202,2
		9	36,0	40,6	196,6
	0,5	3	43,1	38,8	201,0
		6	37,6	41,3	202,5
		9	38,1	43,3	199,9
	3	3	39,4	42,2	202,0
		6	37,3	41,1	199,2
		9	42,2	40,0	203,4
Экспонирование в открытых условиях умеренно холодного климата Москвы с наложением режимов полета	0	3	35,1	25,0	209,4
		6	33,8	30,3	203,0
		9	40,5	44,7	204,3
	0,5	3	35,4	37,1	209,5
		6	37,1	41,7	203,3
		9	40,8	41,0	201,5
	3	3	38,8	43,1	208,7
		6	39,8	43,9	201,0
		9	40,2	18,9	207,2
Ускоренные имитационные испытания в лабораторных условиях	0	Имитация 12	35,0	38,4	207,1
		Имитация 24	40,3	45,5	200,5
	0,5	Имитация 12	36,4	41,0	206,8
		Имитация 24	37,5	42,5	206,4
	3	Имитация 12	37,3	42,2	206,1
		Имитация 24	39,9	44,3	201,4

На рис. 4 показан пример измерений зависимостей динамического модуля упругости, динамического модуля потерь и тангенса угла механических потерь для 5 параллельных образцов исходного углепластика без добавки наномодификатора в интервале температур от 20 до 250 °С.

Отчетливо виден переход цианэфирной матрицы из стеклообразного в высокоэластическое состояние.

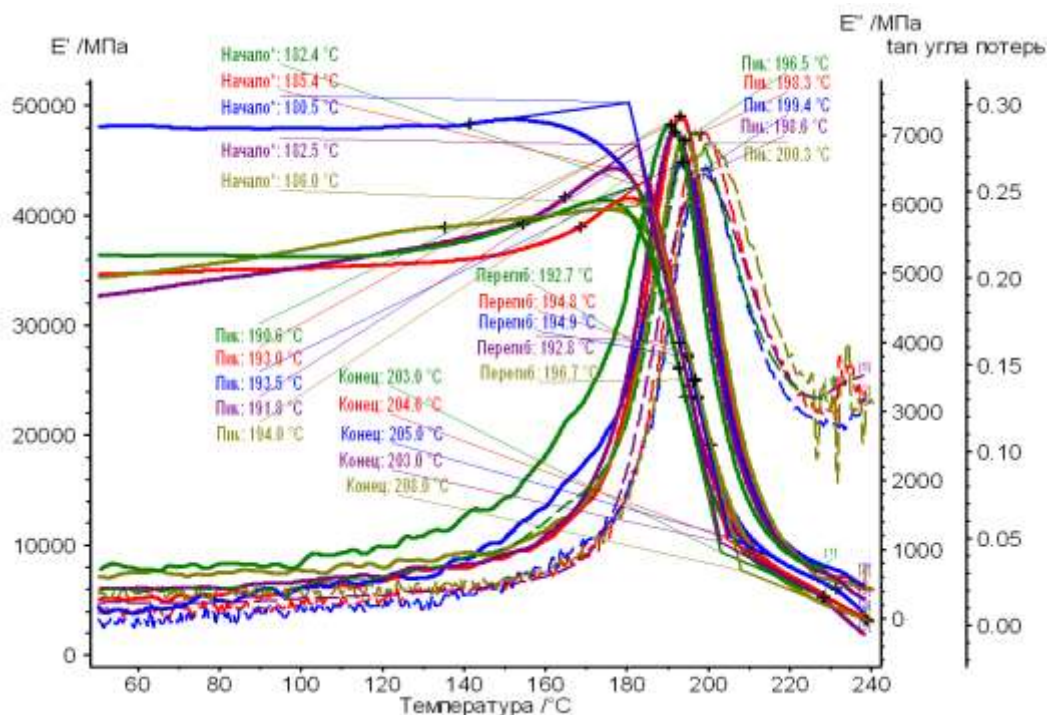


Рисунок 4 – Температурные зависимости модуля упругости, модуля потерь и тангенса угла механических потерь, параллельных образцов углепластика без добавления наномодификатора с указанием характеристических температур перехода цианэфирной матрицы из стеклообразного в высокоэластическое состояние

Значения температур стеклования, определенные по максимуму модуля потерь аналогично [12], совпадали с точностью до ± 1 , что обеспечило надежность их достоверного определения. Полученные результаты, показали, что добавка 0,5% астралена не вызвала изменения температуры стеклования T_g цианэфирной матрицы.

Однако увеличение концентрации астралена до 3,0 % повысило температуру стеклования на 5,5 °С (от 192,6 до 198,1 °С). Выдержка в открытых климатических условиях сопровождается повышением T_g , что является признаком доотверждения полимерной матрицы под воздействием температуры и влажности [15-17].

Углепластик без наномодификатора и с содержанием 0,5% достигает максимальной температуры стеклования 202,2-202,5 °С через 6 месяцев экспонирования. После этого в данных композициях проявляются первые признаки деструкции (T_g снижается на 3-7 °С).

Углепластик с добавкой 3,0 % астралена сохраняет или даже повышает устойчивость к пластифицирующему воздействию влаги, что указывает на повышение стабильности материала. При испытаниях, имитирующих 12 и 24 месяцев климатического старения, под действием пластифицирующего влияния влаги [15-17] достигается более высокий уровень доотверждения цианэфирной матрицы, выражающийся в повышении T_g до 206-207 °С.

Доотверждение сопровождается возрастанием внутреннего напряжения при климатических воздействиях. Это следует из результатов, представленных в табл. 3. В исходном состоянии при отсутствии наномодификатора внутренние напряжения в цианэфирной матрице вдоль волокон составляет 26,2 МПа.

Это значение получено из соотношения (3) с учетом значений E_m и T_0 , взятых из [14]. При содержании астралена 3,0 мас. % возрастает на 12%. После климатических воздействий внутренние напряжения возрастают, что следует из увеличения средних значений коэффициентов линейного термического расширения в интервалах температур 20 ÷ 50 и 20 ÷ 100 °С. Показатель возрастает на 20% и достигает 31,5 МПа после ускоренных испытаний, имитирующих 24 месяца климатического старения.

Заключение

Полученные результаты имеют большое значение для интерпретации результатов климатических испытаний наномодифицированного цианэфирного углепластика. Добавка астралена стабилизирует механические свойства материала при воздействии различного рода климатических факторов. Использование 3% содержания астралена не обеспечивает существенного улучшения свойств материала по сравнению с 0,5 %. На начальных стадиях климатического воздействия доминируют процессы доотверждения, активируемые атмосферной влагой и термоциклами. При этом внутренние напряжения в цианэфирной матрице возрастают на 10-20%, что необходимо учитывать как значимый фактор влияния при длительных климатических воздействиях.

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

Список литературы

1. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов // Российские нанотехнологии. 2012. № 3–4. С. 20–42.
2. Каблов Е.Н. и др. Разработки ФГУП «ВИАМ» в области расплавных связующих для полимерных композиционных материалов // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2, № 2. С. 37–42.
3. 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 (47). С. 56-68.

4. Старцев В.О., Голушко С.К., Валева Е.О., Гуняева А.Г., Амелина Е.В. Влияние наномодификатора на климатическую стойкость углепластика на основе цианэфирного связующего // В сборнике: Климат-2020: современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы. Сборник докладов 5 Всероссийской научно-технической конференции. Москва, 2020. С. 134-149.
5. Hahn H.T. Residual Stresses in Polymer Matrix Composite Laminates. // J. of Composite Materials. 1976. V.10. P. 266-278.
6. Hancox N.L. Thermal effects on polymer matrix composites: Part 1. Thermal cycling. // Materials and Design. 1998. V.19. P.85-91.
7. Dutta P.K. Structural fiber composite materials for cold regions. // J. Cold Reg. Eng. 1988. V.2. P.124-134.
8. Awaja F., Zhang S., Tripathi M., Nikiforov A., Pugno N. Cracks, microcracks and fracture in polymer structures: Formation, detection, autonomic repair. // Progress in Materials Science. 2016. V. 83. P. 536-573.
9. Старцев О.В., Лебедев М.П., Кычкин А.К. Старение полимерных композиционных материалов в условиях экстремально холодного климата. // Известия Алтайского государственного университета. 2020. № 1 (111). С. 41-51.
10. Harper B.D., Weitsman Y. On the effects of environmental conditioning on residual stresses in composite laminates. // Int. J. Solids Structures. 1985. V. 21. P. 907-926.
11. Startsev O.V., Polyakov V.V. Salita D.S., Lebedev M.P. Acoustic emission at the crack tip during cooling of a moisture-saturated composite. // Doklady Physical Chemistry. 2020. V. 493. Part 1. P. 91–94.
12. Startsev O.V., Lebedev M.P., Vapirov Y.M., Kychkin A.K. Comparison of glass-transition temperatures for epoxy polymers obtained by methods of thermal analysis. // Mechanics of Composite Materials. 2020.V. 56. № 2. P. 227-240.

13. Перов Н.С., Старцев В.О., Чуцкова Е.Ю., Гуляев А.И., Абрамов Д.В. Свойства углепластика на основе полициануратного связующего после экспозиции в различных естественных и искусственных средах. // Материаловедение. 2017. № 2. С. 3-9.

14. Долгова Е.В., Ахмадиева К.Р., Боков В.В., Лаврова К.С., Мухаметов Р.Р. Цианэфирные связующие. Получение, свойства, применение. // Полимерные композиционные материалы для авиакосмической отрасли. Материалы Всероссийской научно-технической конференции. 2019. Москва. С. 42-52.

15. Kablov E.N., Startsev O.V., Krotov A.S., Kirillov V.N. Climatic aging of composite aviation materials: 1. Aging mechanisms. // Russian metallurgy (Metally). 2011. V. 2011. № 10. С. 993-1000.

16. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Климатическое старение полимерных композиционных материалов авиационного назначения. 1. Оценка влияния значимых факторов воздействия. // Деформация и разрушение материалов. 2019. № 12. С. 7-16.

17. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Климатическое старение полимерных композиционных материалов авиационного назначения. 2. Развитие методов исследования ранних стадий старения. // Деформация и разрушение материалов. 2020. № 1. С. 15-21.

УДК 66.018.8

Разработка методики расчета коррозионной стойкости алюминиевых сплавов по данным РСМА

Коган А.М; Петров А.А.; Вдовин А.И.; Лаптев А.Б., д.т.н.

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

Аннотация

В работе проведен анализ коррозионной стойкости алюминиевых сплавов с помощью измерения взаимодействия чистого алюминия с его типичными легирующими элементами в коррозионно-активной среде. Приведены результаты исследования закономерностей развития коррозии алюминиевых сплавов после натуральных и натурно-ускоренных испытаний с повышением поверхностной концентрации хлоридов на берегу Черного моря в условиях умеренно теплого климата. Разработан метод предварительной оценки коррозионной стойкости алюминиевых сплавов в зависимости от содержания и природы легирующих элементов.

Ключевые слова

гальваническая, питтинговая, межкристаллитная, расслаивающая коррозия, алюминиевые сплавы, натурно-ускоренные испытания, потенциал поверхности

Актуальность проблемы

Алюминиевое производства развивается в условиях серьезной конкуренции на мировом рынке, где одним из основных требований является качество сплава [1]. Возрастающее требования качества алюминия и его сплавов объясняется тем, что расширяется область его применения, и усложняются условия эксплуатации изделий из алюминия [2]. При этом проблема коррозии алюминиевых сплавов остается актуальной, и она пагубно влияет на химические и механические свойства алюминиевых сплавов, что приводит к преждевременному износу и разрушению сплава [3,4].

Одно из главных направлений исследования связано с созданием математических моделей питтинговой коррозии [5]. Исследование межкристаллитной коррозии алюминиевых сплавов обычно неразрывно связано с изучением питтинговой коррозии, т.к. эти виды коррозионного разрушения имеют непосредственную взаимосвязь [6]. Ранее в работе [7] были приведены данные о том, что большая подверженность исследованных сплавов питтинговой коррозии приводит к большему увлажнению и удержанию хлоридов на поверхности образца металла.

Материалы и методы исследования

Для исследования закономерностей развития коррозии алюминиевых сплавов 1424 и 1370 были проведены натурные и натурно-ускоренные испытания с повышением поверхностной концентрации хлоридов. Экспозиция образцов проводилась в условиях умеренно теплого климата приморской зоны, под навесом, с ежедневным нанесением раствора морской соли в концентрации 5 г/л в течение 1 месяца.

Сплав марки 1424 – термически стабильный среднечугунный свариваемый коррозионно-стойкий пониженной плотности ($2,54 \text{ г/см}^3$) алюминий-литиевый сплав Al-Li-Mg системы легирования с повышенными

характеристиками трещиностойкости. Применяется для изготовления деталей фюзеляжа изделий авиационной техники.

Сплав марки 1370 – среднепрочных высокотехнологический сплав Al-Li-Si-Cu системы легирования с повышенными характеристиками жаропрочности при температурах до 150°C. Значения прочности и основных ресурсных характеристик изделий в закаленном и искусственно состаренном состоянии (T1) находятся на уровне значений соответствующих свойств аналогичных плит и сплавов 1163T и Ак4-1T1.

Для исследования влияния доли легирующего элемента на равновесный потенциал пары Al-ЛЭ были выбраны 6 легирующих элементов: магний, медь, олово, цинк, кобальт и марганец. Из металлических заготовок методом электроэрозионной резки на станке Арта 120 были получены образцы кубической формы со стороной $a=10$ мм с последующей обработкой до шероховатости $R_a=1$ мкм на шлифовально-полировальном станке Tegamin-25. Далее провели пайку провода к поверхности алюминия с помощью паяльника, припоя для алюминия и флюса Ф-64. После привели в контакт поверхность алюминия с соответствующим легирующим элементом, термоусадили и провели заливку эпоксидной смолой марки EpoFix Resin с отвердителем EpoFix Hardener в пропорции 25:3 (масс.) с последующем отверждением на воздухе. Внешний вид образцов после окончательной подготовки приведен на рисунке 1.



а) образцы алюминия А99 после шлифования; б) выбранные легирующие элементы алюминия; в) термоусадка соответствующих легирующих элементов; г) полученные формы для испытаний; д) припой и флюс-Ф-64; е) заливка и отверждение образцов

Рисунок 1 – Процесс получения образцов для испытаний

Измерение потенциала проводили с помощью потенциостата BioLogic VSP-300 для измерения потенциала и ячейки фирмы BioLogic объемом 250 мл, которая адаптирована для проведения экспериментов с переменным или постоянным током на плоском образце площадью от 1 см² до 10 см².

Исследование структуры, фазового состава и локального химического состава сплавов 1424, 1370 проводилось на растровом электронном микроскопе Zeiss EVO MA10, оснащённом энергодисперсионным спектрометром «X-Max», при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе пучка 1,6 нА. Анализ и обработка данных выполнены с применением программного обеспечения AZtec 2.3 [8]. Измерение потенциала поверхности алюминия проводилось с помощью потенциостата в ячейке фирмы BioLogic объемом

250 мл, наполненной 3-% раствором NaCl с помощью хлорид-серебрянного электрода (ХСЭ) благодаря стабильности потенциала и простоте конструкции.

Влияние доли легирующего элемента на равновесный потенциал пары Al–ЛЭ

В данном разделе была создана математическая модель процесса электрохимической коррозии пары металлов Al – ЛЭ. Для формирования базы экспериментальных данных были проведены 4 измерения потенциала поверхности алюминия в контакте с каждым из 6-ти легирующих элементов, а также измерение потенциала поверхности чистого алюминия А99 без контакта с другими металлами. В результате исследования была сформирована база данных, содержащая 24 значения потенциала поверхности алюминия в контакте с соответствующим легирующим элементом, чистого алюминия А99, а также поляризационную кривую алюминия (таблица 1).

Таблица 6 – Результаты измерения потенциала поверхности алюминия в паре Al-ЛЭ

ЛЭ	Измеряемая величина	S _{ЛЭ} в %				Среднее значение
		100	75	50	25	
Mg	Равновесный потенциал, $\varphi_{\text{равн}}$, В (отн. ХСЭ)	-1,512	-1,438	-1,439	-1,446	-1,45875
Cu		-0,695	-0,684	-0,688	-0,698	-0,69125
Sn		-0,755	-0,751	-0,731	-0,765	-0,7505
Zn		-0,956	-0,972	-1,032	-1,007	-0,99175
Co		-0,692	-0,693	-0,701	-0,702	-0,697
Mn		-0,861	-0,834	-0,843	-0,839	-0,84425
Al		-0,979	–	–	–	-0,979

Наблюдается слабая зависимость значения равновесного потенциала $\varphi_{\text{равн}}$ пары Al-ЛЭ от площади поверхности легирующего элемента S_{ЛЭ}, однако все измерения потенциала конкретной пары при изменении площади легирующего элемента от 100 до 25 % от площади алюминиевого образца попадают в одну область.

Исследование коррозионных повреждений методом РСМА Сплав 1424

В ходе выполнения работы установлено, что структура листа сплава 1424 волокнистая, границы волокна декорированы отдельными частицами равновесной S_1 (Al_2LiMg)-фазы (рис. 2).

Основная упрочняющая фаза - δ' (Al_3Li) - фаза, которая распределена внутри зерна. Вдоль границы волокна наблюдается зона, свободная от выделений δ' -фазы, размером не более 20 нм. Для исследования распределения химических элементов вблизи границ зерен, проведено построение концентрационного профиля перпендикулярно линии границы. Установлено, что на границе зерна повышенное содержание Mg, что может быть связано как с выделениями на границе S_1 -фазы так и с обогащением магнием приграничных областей. Колебания состава по Cu не зависит от положения относительно границы зерна.

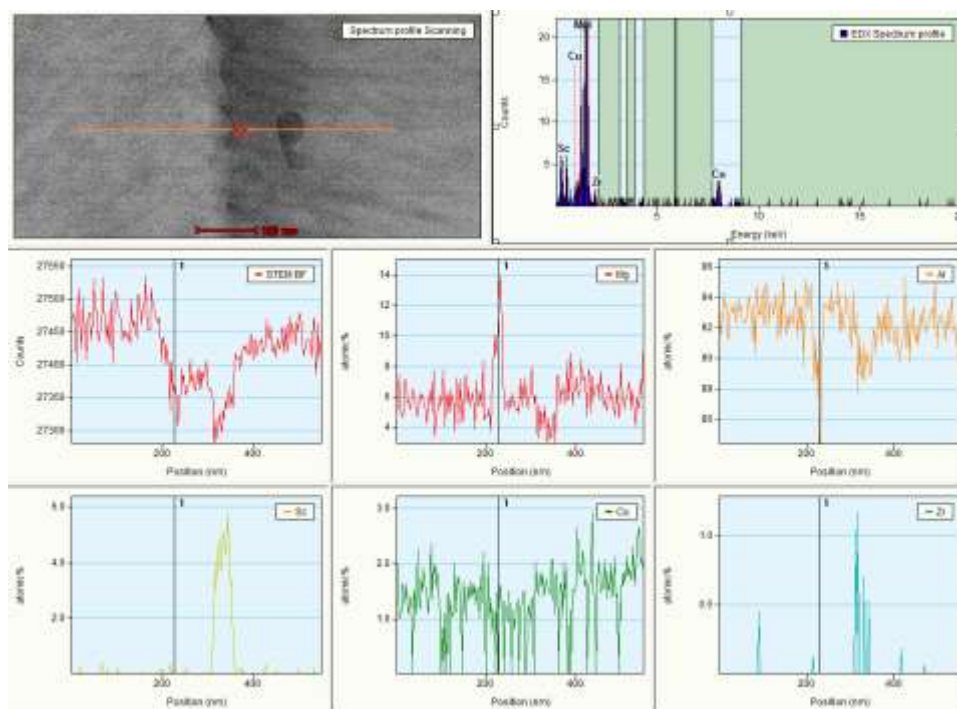


Рисунок 2 – Профили распределения легирующих элементов вдоль линии, пересекающей границу зерна

Проанализированы профили распределения Mg, Al, Sc, Cu, Zr и определено процентное содержание элементов в каждой из фаз.

В состав фаз сплава входят более электроотрицательные элементы, которые являются слабым анодом по отношению к основному металлу – алюминию. Это объясняет причину роста питтинга в месте пробоя защитной пленки оксида алюминия, аналогично чистому алюминию.

Сплав 1370

Установлено, что структура листа рекристаллизованная, с размером зерна порядка 15 мкм. Внутри зерна выделяется фаза β' (Mg_2Si), которая имеют форму игл с равноосным сечением, вытянутых вдоль направлений $\langle 100 \rangle$. Также в сплаве 1370 выделяется фаза Q ($Al_5Cu_2Mg_8Si_6$) имеющая форму реек. Частицы β' - и Q'-фаз зарождаются гетерогенно на дислокациях, и на поверхности дисперсоидов, содержащих Mn. Граница зерна декорирована частицами Q-фазы, видимой зоны, свободной от выделений упрочняющей фазы не наблюдается. Построение концентрационного профиля перпендикулярно линии высокоугловой границы показало, что области вблизи границ зерен обогащены Cu и Mg. В состав частиц на границе зерна входят Cu, Mg и Si (рис. 3).

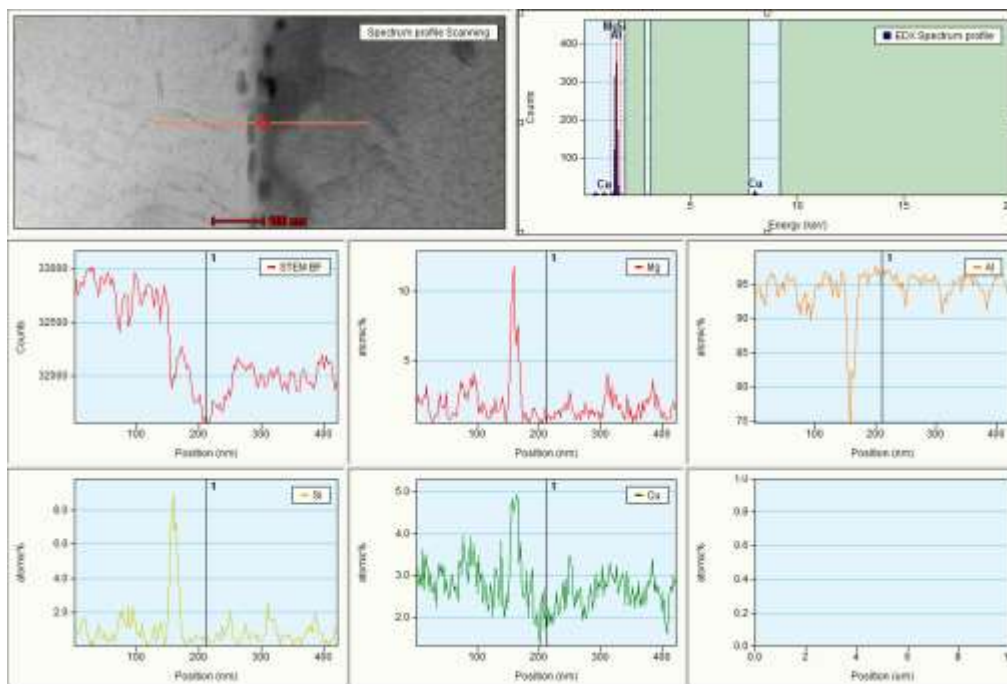


Рисунок 3 – Профили распределения легирующих элементов вдоль линии, пересекающей границу зерна

Проанализированы профили распределения Al, Mg, Cu и Si. Проведены расчеты химического потенциала алюминиевого сплава в зависимости от химического состава. Сплав содержит ярко выраженные катодные участки на границах зёрен, которые имеют из-за содержания электроположительных элементов кремния и меди более положительный потенциал. Наличие ярко выраженных катодов приводит к растворению металла по областям прилегающим к катоду (ЭДС 0,259В), что и является причиной преимущественного растворения металла по границе зерен и вызывает межкристаллитную коррозию сплава 1370.

Анализ результатов

Исследования показали, что на склонность к коррозии влияет химический состав алюминиевого сплава, распределение частиц фаз в объеме металла и расстояние между ними.

Показано, что сплав 1424 подвержен питтинговой коррозии, т.к. в состав фаз сплава входят более электроотрицательные элементы, которые являются слабым анодом по отношению к основному металлу – алюминию. В случае их равномерного распределения частиц фаз, содержащих такие элементы по зеренному и межзеренному пространству, в результате взаимодействия поверхности материала с коррозионной средой происходит преимущественное растворение фаз. Участки с повышенной плотностью дислокаций имеют более отрицательный, по отношению к основному металлу, потенциал. При попадании коррозионной среды на такую границу начинается интенсивное растворение по межслоевому пространству.

Сплав 1370, содержащий в своём составе легирующие элементы с более положительным электродным потенциалом, подвержен межкристаллитной коррозии. В случае выделения фаз, содержащих такие элементы, по границам зерен образуется активная катодная зона, вдоль которой по межзеренному пространству начинается интенсивная коррозия более электроотрицательного зерна.

Отсутствует прямо пропорциональная зависимость между равновесным потенциалом $\varphi_{\text{равн}}$ и долей поверхности легирующего элемента $S_{\text{ЛЭ}}$, что может быть связано с приобретенным внутренним напряжением в процессе термоусадки.

На скорость коррозии алюминия в гальванопаре большое влияние оказывают наличие электросопротивления (каждого металла, границы между образцами металлов в гальванопаре) и диффузионные процессы переноса ионов в растворе. Поэтому измерение потенциала поверхности имеет значительные погрешности, определяемые изменением сопротивлением контакта образцов в паре, температурой коррозионной среды, степенью деформированности открытой части образца ЛЭ, за изменение потенциала алюминия в паре с ЛЭ принято среднее значение изменения потенциала при 25% площади поверхности ЛЭ.

Исходя из полученных экспериментальных данных смещения поляризационной кривой алюминия А99 в зависимости от легирующего элемента можно сделать вывод о том, что Mn, Co, Sn, Zn благоприятно влияют на коррозионную стойкость, поскольку смещают потенциал в область пассивации. Влияние кобальта мало изучено, однако в данном случае он смещает потенциал в область активного растворения металла и пробоя пассивной пленки.

Разработанная методика предварительной оценки изменения потенциала по брутто-составу легирующих элементов на поверхности позволяет оценивать склонность сплава к коррозии без длительных натуральных испытаний.

Список литературы

1. 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.

2. Koch G.H., Brongers M.P.H., Thompson N.G., Virmani Y.P., Payer J.H. Corrosion costs and preventive strategies in the United States // Washington DC. Washington D.C.: FHWA. 2001.

3. Knight S.P., Salsgaras M., Trueman A.R. The study of intergranular corrosion in aircraft aluminum alloys using X-ray tomography // Corrosion science. 2011. № 53. 727-734.

4. Количественный электронно-зондовый микроанализ = Quantitative electron-probe microanalysis / Под ред. В. Скотта, Г. Лава. — М.: Мир, 1986. — 352 с.

5. Виноградова С.С., Тагиева Р.Ф. Параметры математических моделей питтинговой коррозии // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т.15. № 20. С. 66-68.

6. Виноградова С.С., Тагиева Р.Ф., Кайдриков Р.А. Обзор стохастических моделей питтинговой коррозии // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 8. С. 313-318.

7. Курс М.Г., Лаптев А.Б., Кутырев А.Е., Морозова Л.В. Исследование коррозионного разрушения деформируемых алюминиевых сплавов при натурно-ускоренных испытаниях. Часть 1 // Вопросы материаловедения. 2016. № 1 (85). С. 116-126.

8. ГОСТ Р ИСО 22309—2015. Государственная система обеспечения единства измерений. Микроанализ электронно-зондовый. Количественный анализ с использованием энергодисперсионной спектроскопии для элементов с атомным номером от 11 (Na) и выше. Введ. 2016-01-06. — М.: Технический комитет по стандартизации ТК 107 "Зондовая и пучковая диагностика" Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии, 2015. — 38 с.

УДК 54.056, 543.6

Испытания полимерных композиционных материалов в субкритической воде

Платонов И.А., д.т.н.; Брыксин А.С.; Лабаев М.Ю.; Зарипов В.С.

pia@ssau.ru

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева» (Самарский университет)

Аннотация

В работе представлены результаты испытаний изготовленных полимерных композиционных материалов под действием повышенных температур и давлений. Определены закономерности изменения рабочих характеристик в разных режимах экстракции (температура, давление, расход элюента).

Ключевые слова

эпоксидные полимеры, хромато-десорбционные системы, жидкостная хроматография, композиционные материалы

Введение

Применяемые в настоящее время металлические и неметаллические материалы в значительной мере достигли своего предела конструктивной прочности. Развитие современной техники требует создания материалов, способных обеспечивать надежную работу в различных условиях, сохранять свои свойства при воздействии на них агрессивных сред, разного рода излучений. Удовлетворить этим требованиям можно путем использования полимерных композиционных материалов (ПКМ) [1, 2].

ПКМ принимают в себе ряд полезных физических и механических свойств. К ним относятся низкая плотность материала, высокие прочностные характеристики и жесткость, способность переносить значительные перепады температур и нагрузки, устойчивость к агрессивным средам.

Применение ПКМ в настоящее время особенно актуально при изучении эффективности работы многопортовых горизонтальных нефтяных и газовых скважин. Задачи, стоящие перед исследованиями в действующих скважинах, включают в себя:

- оценку качества освоения интервалов горизонтальной скважины;
- выделение работающих интервалов, оценку поинтервальных дебитов и состава притока;
- выделение интервалов прорыва воды;
- оценку профиля приемистости в нагнетательных скважинах;
- определение работоспособности систем заканчивания.

Таким образом, для получения полноценной картины работы горизонтальной скважины требуются не разовые исследования, а серии исследований на протяжении жизни скважины, что говорит о необходимости создания системы постоянного мониторинга для возможности оценки эффективности работы горизонтальных скважин [4, 5].

Для мониторинга работы нефтяных и газовых скважин представляется перспективным использовать хромато-десорбционные системы, которые

представляют собой монолитный полимерный композиционный материал, в качестве матрицы которого используются эпоксидные или полиэфирные смолы, а в качестве наполнителя нанодисперсный гидрофильный или гидрофобный адсорбент с известным содержанием аналита.

В настоящее время существуют различные варианты материалов, используемых для создания монолитных сред. ООО «Планима Трассерс» и исследователями Самарского университета разработаны патенты [7, 8], представляющие способы получения заданных концентраций малолетучих и нелетучих веществ, которые могут быть использованы для градуировки аналитического оборудования, создания модельных сред для ускоренных испытаний и изучения реакций и процессов, оценки эффективности катализатора, создания искусственных атмосфер в динамическом режиме при взаимодействии потока подвижной фазы (в виде эмульсии, жидкости или в газообразном состоянии) с неподвижной фазой (хромато-десорбционной системой с наноструктурированным сорбентом), содержащей аналит.

В зависимости от типа месторождения в нем могут изменяться множество условий, влияющих на эффективность десорбции молекул аналита из монолитной матрицы хромато-десорбционной системы. В связи с этим целью данной работы являлось проведение ускоренных испытаний изготовленных полимеров для определения стабильности работы систем в различных температурных и барометрических условиях.

Исходя из цели, были поставлены следующие задачи исследования:

- разработать способ изготовления хромато-десорбционной системы на основе монолитной полимерной матрицы с известным количеством аналита;
- оценить извлечение аналита из изготовленных хромато-десорбционных систем в статических и динамических режимах в экстремальных температурных и барометрических условиях эксплуатации при использовании воды в субкритическом состоянии в качестве экстрагента.

Изготовление полимерных композиционных материалов

В качестве анализа использовалась водорастворимая органическая соль. Используемая соль термически и химически устойчива в условиях эксперимента, имеет высокую растворимость в воде и низкую – в неполярных органических растворителях.

При изготовлении экспериментальной хромато-десорбционной системы (ХДС) сначала наносили анализа на гидрофильный диоксид кремния марки «Аэросил 380», а потом смешивали получившийся порошок с матрицей непосредственно перед полимеризацией.

Взвешивали эпоксидного компонента смолы «Техностар» и добавляли в него порошок сорбента с нанесённым анализом в таком количестве, чтобы массовая доля анализа составляла $30 \pm 1 \%$. Далее смесь тщательно перемешивали до получения однородной массы, а после добавляли отвердительный компонент на основе триэтилентетрамина (ТЭТА), тщательно перемешивали полученную смесь и заливали в полимеризационные силиконовые формы. Отверждение полимера проходило в течение 24 часов при температуре 25 ± 2 °С. Изготовленный образец имеет следующие габариты: 1000 мм × 7 мм × 3,5 мм.



Рисунок 1 – Силиконовые формы для заливки и отверждения полимера

Проведение лабораторных исследований изготовленных хромато-десорбционных систем

Оценку применимости полученного композиционного материала для использования в нефтедобывающей промышленности проводили с помощью установки, представленной на рисунке 2. В качестве экстрагента использовали предварительно дегазированную дистиллированную воду.

Принцип работы данной установки следующий:

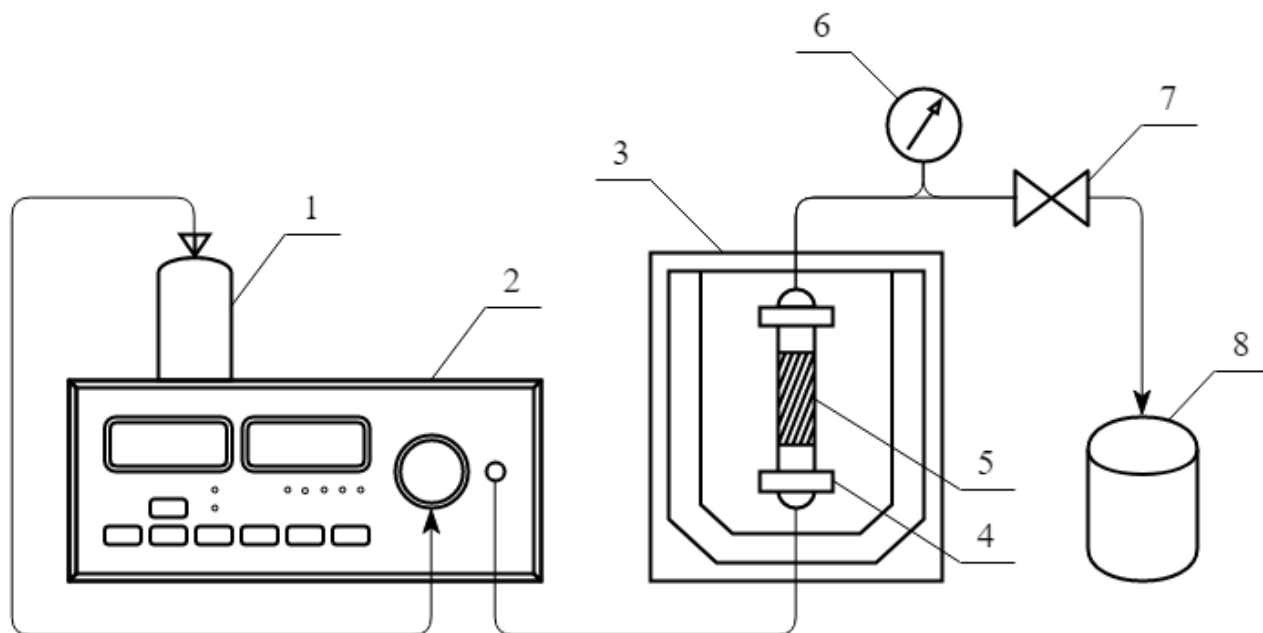
1) подвижная фаза (экстрагент), находящийся в сосуде 1, поступает по капиллярной трубке в насос высокого давления 2;

2) данный насос обеспечивает подачу экстрагента в экстрактор 4, находящийся внутри термостата 5, со скоростью 0,1-10 см³/мин под давлением до 24,5 МПа;

3) нагревательные элементы внутри термостата позволяют проводить экстракцию при значениях температуры до 300 °С;

4) экстрактор представляет собой колонку из нержавеющей стали длиной 250 мм и внутренним диаметром 10 мм, в которую помещён образец 5;

5) экстрагированные из образца вещества вместе с подвижной фазой покидают экстрактор и поступают в сосуд для приёма экстракта 8; отслеживание и регулировка давления потока на выходе из термостата осуществляются с помощью манометра 6 и крана тонкой регулировки 7.



1 – сосуд с экстрагентом; 2 – насос высокого давления; 3 – термостат; 4 – экстрактор; 5 – образец; 6 – манометр; 7 – кран тонкой регулировки; 8 – сосуд для приёма экстракта

Рисунок 2 – Схема установки для экстракции

Определение зависимости получаемых концентраций от скорости потока

Экстракцию водорастворимого analyта из образцов ХДС проводили при 7 вариантах скорости потока: 1, 2, 3, 5, 7, 9, 10 см³/мин при температурах 26 и 120°С, экстракт собирали 60 мин при каждой скорости потока. Экстракцию при комнатной температуре при всех скоростях потока проводили 4 раза (цикла) из одного и того же образца.

После смены с одной скорости потока экстрагента на другую сливалось по 20 см³ подвижной фазы для устранения влияния мёртвого объёма, который остался заполненным с предыдущего опыта, на получаемый результат.

В первых циклах при 25 и 120°С экстракция проводилась при скоростях потока 1, 2, 3, 5, 7, 10 см³/мин. В последующих циклах добавили ещё одну точку на оси скоростей, равную 9 см³/мин для построения более репрезентативных зависимостей. Анализ растворов проводили методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии.

Результаты и обсуждение

Для установления возможности использования композиционных материалов на основе эпоксидной матрицы с введенным в нее анализом в качестве ХДС проводили эксперимент, направленный на изучение влияния скорости потока подвижной фазы, проходящей через ХДС, а также определение влияния температуры на процесс получения раствора с постоянной концентрацией анализа хромато-десорбционным способом. Это осуществлялось при варьировании условий проведения экстракции.

В ходе экстракции варьировали скорость потока экстрагента. Рассматривали скорость потока экстрагента 1, 2, 3, 5, 7, 9, 10 см³/мин. В первую очередь, выбор скоростей потока обусловлен возможностями технического оборудования. Благодаря проделанному эксперименту мы можем рассчитать необходимое количество ХДС, которое нужно использовать при определении гидроразрыва в конкретной нефтедобывающей скважине. Как правило, предполагаемые скорости добычи нефти известны при расчёте скважины и могут составлять от 10 до 6000 м³/сутки, в зависимости от конкретных условий. Критерием оценки влияния скорости потока принимали концентрацию анализа в полученном экстракте. Экспериментальные точки, а также степенные зависимости, построенные по этим точкам представлены на рисунке 3.

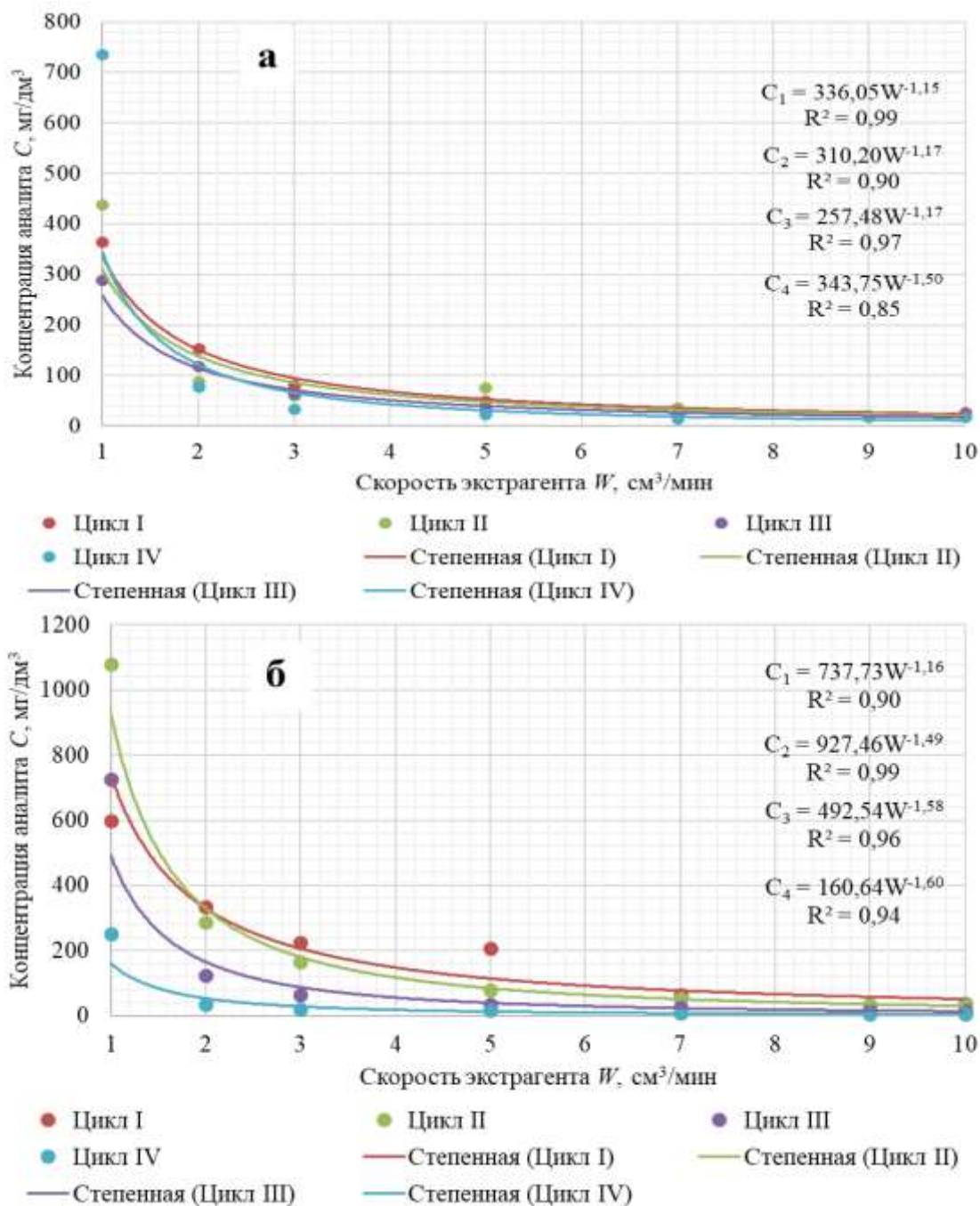


Рисунок 3 – Зависимость концентрации анализа в экстракте C , мг/дм³ от скорости потока W , см³/мин при 25°C (а) и при 120°C (б)

Как видно из рисунка 3(а), полученные зависимости находятся очень близко друг к другу, наибольшие различия заметны при небольших скоростях потока (до 5 см³/мин), далее десорбционные кривые практически неотличимы, как видно из графиков и табличных данных наиболее нестабильно ХДС работает с небольшими скоростями потока, это скорее всего связано с неоднородностями в составе полимерной матрицы. Так как

смешивание порошка с матрицей до отверждения осуществлялось вручную. Кроме того, большая поверхность контакта экстрагента с ХДС и, соответственно, анализом в начале процесса экстракции способствует залповому вымыванию анализа. Так как материалы матрицы гидрофобны, а анализ и сорбент гидрофильны на первый взгляд кажется, что анализ может извлекаться только с поверхности. Но также возможен и другой вариант, так как сорбент с анализом занимает значительную часть объема ХДС, то сам сорбент, являясь гидрофильным, может смываться с поверхности и переходить в раствор. Благодаря этому процессу на поверхности ХДС образуются большие поры, которые в свою очередь из-за потока жидкости расширяются, образуя полости, что приводит к смыванию поверхностного слоя ХДС, открывая следующий слой, на котором присутствует сорбент с анализом. В подтверждение этой теории говорят данные таблицы 2 для небольших скоростей потока (при 25°C 2 цикл 1 мл/мин получилось больше, чем 1 цикл при той же скорости, аналогичная ситуация с температурой 120°C). Следовательно, чем быстрее анализ смывается с поверхности ХДС и происходит образование поровой структуры, тем быстрее система начинает стабильно работать.

Из графиков, представленных на рисунке 3(б), можно увидеть, что степенные кривые, соответствующие 2-му, 3-му и 4-му циклу с каждым новым циклом находятся всё дальше друг от друга.

Установлено, что экстракция анализа при 120°C происходит примерно в 1,5-3 раза интенсивнее, чем при 25°C, однако десорбционные кривые не перестали иметь степенную зависимость. Это свидетельствует о том, что воздействие на композиционный материал воды в субкритическом состоянии не изменяет механизм десорбции молекул анализа из полимерной матрицы.

Образец перед и после проведения ускоренных испытаний осмотрели визуально и сфотографировали с использованием оптического цифрового микроскопа при увеличении в 55 раз (рисунки 4,5).



Рисунок 4 – Текстуры поверхности хромато-десорбционных систем до (слева) и после (справа) проведения испытаний

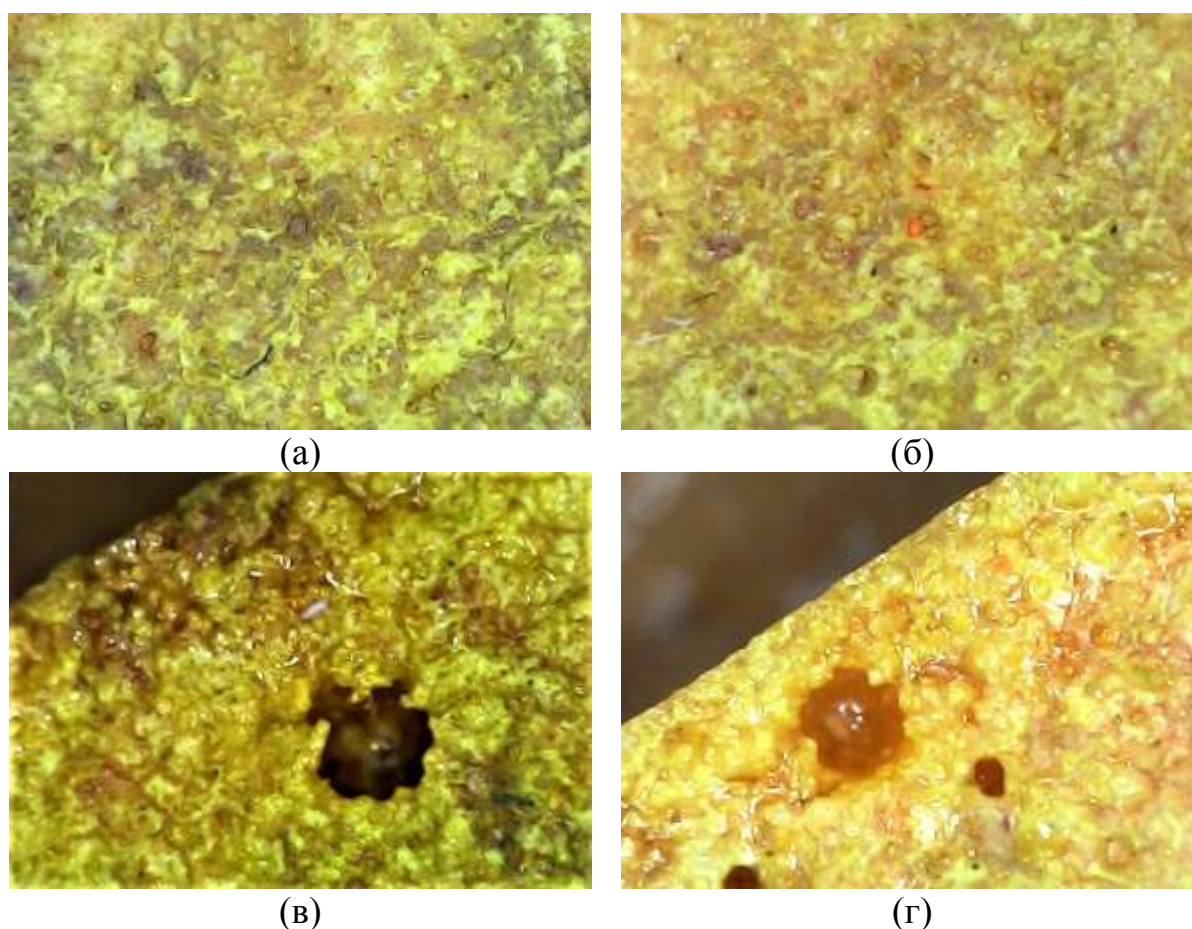


Рисунок 5 – Текстуры поверхности хромато-десорбционных систем при увеличении под оптическим микроскопом до проведения испытаний (а), после испытаний при 25°C (б) и 120°C (в, г)

На рисунке 5(а) наблюдаются закрытые поры полимера и материал кажется однородным. После испытаний при 25°C на рисунке 5(б) наблюдаются открытые поры в матрице полимера, а также вкрапления

аналита. Испытание композиционного материала в субкритических условиях привело к образованию глубоких раковин на поверхности образца.

Заключение

Для анализа сорбционных характеристик образцов хромато-десорбционных систем были смоделированы условия эксплуатации в нефтескважине с помощью экстракционной установки по разработанной методике.

Испытываемый в данном эксперименте композиционный материал состоит из полимерной матрицы, изготовленной полимеризацией эпоксидной смолы, аналита, в качестве которого использовалась органическая водорастворимая соль, который добавлялся в полимеризационную смесь в связанном виде с нанодисперсным гидрофильным диоксидом кремния.

Результаты исследований показали, что полимерные композиционные материалы с использованием нанодисперсного адсорбента в качестве наполнителя могут эксплуатироваться при повышенных температурах и давлениях в условиях субкритической воды в течение длительного времени. Ориентировочный срок работы полимерных композиционных материалов в экстремальных условиях составляет более 2-х лет.

Полимерная матрица позволяет создать устойчивый каркас для нанесения аналита, а специфика изготовления с применением гидрофильного диоксида кремния дает возможность получения пористой структуры.

С использованием субкритической воды представляется возможным проводить ускоренные испытания полимерных композиционных материалов в несколько раз быстрее по сравнению с испытаниями в нормальных условиях.

Список литературы

1. Шакиров, А.А. Классификация композиционных материалов / А.А. Шакиров // Инновационная наука. – 2017. – № 12. – С. 74-76.

2. Ismagilova, L.A. Assessment of quality of innovative technologies / L.A. Ismagilova, N.A. Sukhova // International Journal for Quality Research. – 2016. – V. 10. – № 4. – P. 707-718.

3. Стаханова, Я.А. Полимерные композиционные материалы / Я.А. Стаханова // Наука, образование и культура. – 2019. – № 3. – С. 29-30.

4. Морозов, О.Н. Опыт внедрения индикаторов притока на Приразломном месторождении для исследования горизонтальных добывающих скважин [Текст] / О.Н. Морозов [и др.] // Экспозиция нефть газ. – 2017 – № 7. – С. 24-29.

5. Chertenkov, M.V. Gas breakthrough detection and production monitoring from ICD screen completion on Lukoil's Korchagin field using permanently installed distributed temperature sensors / M.V. Chertenkov [et al.] // SPE Annual Technical Conference and Exhibition Proceeding. – USA, 2012. – P. 2633-2645.

6. Shtun, S. Inflow monitoring and analysis using proprietary intelligent chemical tracers in the Yuri Korchagin field / S. Shtun [et al.] // SPE Annual Technical Conference and Exhibition Proceeding. – Russia, 2016. – P. 1246-1263.

7. Пат. 202679 Российская Федерация, МПКG01N30/06. Устройство для получения концентраций аналита в малолетучих и нелетучих органических средах [Текст] / Платонов И.А., Марилов С.В., Никишин И.А., Арутюнов Ю.И., Минахметов Р.А., Ефимов Е.Г., Брыксин А.С., Лабаев М.Ю.; заявитель и патентообладатель ООО «Планима Трассерс». – № 2020133259; заявл. 08.10.2020; опубл. 02.03.2021; Бюл. № 7. – 6 с.

8. Пат. 2710102 Российская Федерация, МПКG01N30/06. Динамический способ получения постоянных концентраций аналита [Текст] / Платонов И.А., Марилов С.В., Никишин И.А., Чертенков М.В.; заявитель и патентообладатель Платонов И.А., Марилов С.В., Никишин И.А., Чертенков М.В. – № 2019117699; заявл. 06.06.2019; опубл. 24.12.2019; Бюл. № 36. – 9 с.

УДК 66.018

Изменение уровня влагосодержания образцов композиционных материалов в ходе усталостных испытаний

Петренко Б.Ф.; Калинин А.Г.; Панков А.В., к.т.н.; Андреев С.В.

boris.petrenko@tsagi.ru;
aleksey.kalinin@tsagi.ru;
andrey.pankov@tsagi.ru;
stanislav.andreev@tsagi.ru

Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный аэрогидродинамический институт имени профессора Н.Е. Жуковского» (ФГУП «ЦАГИ»)

Аннотация

Приведены результаты экспериментальных исследований влияния климатических факторов на усталостную долговечность образцов из полимерного композиционного материала (ПКМ). Рассмотрены различные способы изоляции экспериментальных образцов от потери влаги во время испытаний. Параметры усталостной долговечности были определены для трех групп образцов: в состоянии поставки, влагонасыщенных и испытанных в стандартных условиях, влагонасыщенных и испытанных при поддержании постоянного уровня влагосодержания. По результатам исследования повышенный уровень влагосодержания оказывает существенное влияние на усталостную долговечность, при этом поддержание его постоянного уровня на протяжении всего периода испытаний необходимо для получения точных результатов.

Ключевые слова

полимерный композиционный материал, влагонасыщение, усталость

Введение

Композиционные материалы на основе эпоксидной матрицы используются в авиационных конструкциях с середины прошлого века. Несмотря на высокие удельные характеристики прочности, использование полимерных композиционных материалов сопряжено с большими сложностями связанными с обеспечении требуемой прочности и долговечности авиационных конструкций. Отсутствие опыта проектирования и чувствительность материала к различным негативным эксплуатационным факторам приводила к ограниченному применению ПКМ. Поэтому на начальных этапах ПКМ находили применение только в слабонагруженных элементах конструкции, таких как аэродинамические обтекатели, оперение и механизация.

С разработкой новых подходов в конструировании и развитием технологий производства, объёмная доля ПКМ в авиационных конструкциях неуклонно растет. Современный этап внедрения ПКМ в авиационные конструкции характеризуется его использованием для изготовления основных силовых элементов (ОСЭ). Применение ПКМ в ОСЭ предъявляет новые требования к объёму и качеству расчётно-экспериментальных исследований прочностных и усталостных характеристик во всем диапазоне параметров условий эксплуатации.

Уровень влагосодержания в материале является одним из факторов, оказывающих значительное влияние на прочностные характеристики ПКМ. Несмотря на существенное количество экспериментальных данных о влиянии уровня влагосодержания на статические характеристики углепластиков, например [1, 2], влияние на усталостные характеристики является слабоизученным направлением. Для определения влияния влаги на долговечность углепластика, его характеристики определяются в ходе испытаний предварительно влагонасыщенных элементарных образцов. Получение достоверных данных о влиянии влагосодержания требует

обеспечения его постоянного уровня на протяжении всего процесса усталостных испытаний [3]. Работа посвящена определению эффективности применения наиболее распространенных методов проведения усталостных испытаний влагонасыщенных образцов. К ним относятся, как подручные средства (полиэтиленовые мешки, клейкая лента), так и специализированные промышленные приспособления (климатическая камера для проведения испытаний).

Методика проведения экспериментальных исследований

Для проведения исследования были использованы плоские элементарные образцы из углепластика (рисунок 1). Влагонасыщение образцов было выполнено при температуре $T=82^{\circ}\text{C}$ и уровне относительной влажности $\psi=90\%$ по стандарту организации ЦАГИ. Образцы кондиционировались до равновесного влагосодержания, достижение которого заняло 157 суток. В качестве критерия равновесного влагосодержания был принят момент, когда среднее содержание влаги в образцах изменялось менее чем на 0.01% в промежутке времени, составляющем не менее 7 дней. Средний уровень равновесного влагосодержания составил 0.52% относительно состояния поставки.

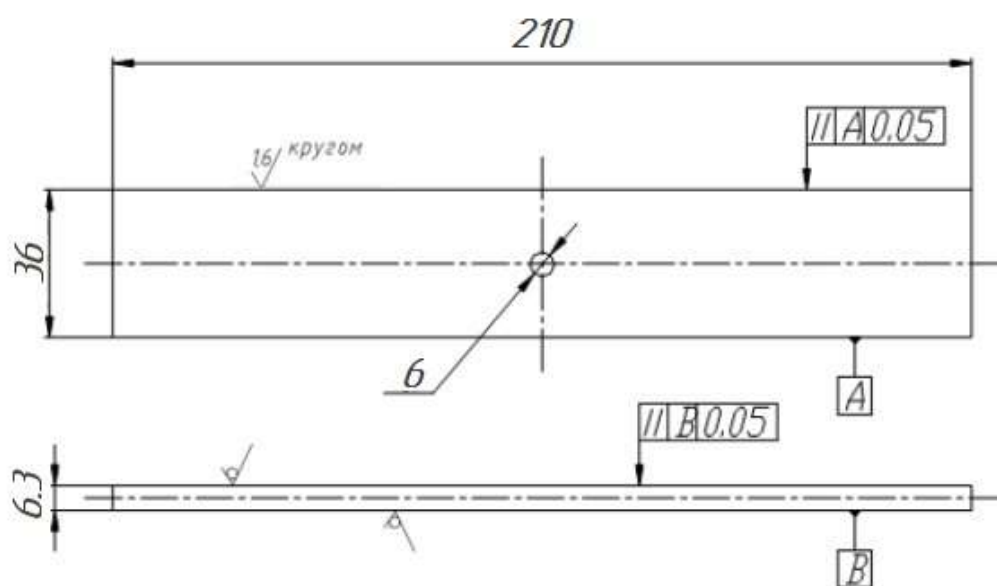


Рисунок 1 – Эскиз образца для испытаний

В процессе влагонасыщения и проведения исследования методов защиты от высыхания вычислялся прирост (убыль) относительной массы образцов ΔM . Для этого использовалась следующая формула []:

$$\Delta M = \frac{m_i(t) - m_0}{m_0} \times 100\%, \quad (1)$$

где m_i – текущая масса образца, г;

i – номер взвешивания;

m_0 – начальная масса образца, г;

Для получения кривой влагонасыщения и высыхания строилась зависимость среднего изменения массы всех образцов ΔM от \sqrt{t} суток. На линейном участке данной кривой определялся условный коэффициент диффузии для оценки скорости протекания процесса. Вычисление происходило при использовании следующей формулы []:

$$D_{\text{усл}} = \pi \left(\frac{h}{4M_\infty} \times \frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}} \right)^2, \quad (2)$$

где $D_{\text{усл}}$ – коэффициент диффузии, мм²/сут;

h – толщина образца, мм;

M_∞ – равновесный уровень влагосодержания, %;

M_2, M_1 – относительная масса образцов в 1-ый и 2-ой моменты времени соответственно, %;

t_1, t_2 – 1-ый и 2-ой момент времени, прошедший с начала процесса влагонасыщения (высушивания), сут.

Испытания при постоянном уровне влагосодержания проводились на электрогидравлической машине ЭГМ-25Ш с установленной на ней климатической камерой *Weiss Technik CC/115/70/180*. Усталостное нагружение проводилось при частотах 3 и 5 Гц с асимметрией цикла нагружения $R=-1$. Критерием разрушения образца было выбрано перемещение штока испытательной машины на величину более 3 мм. Для

предотвращения потери устойчивости было использовано специальная фиксирующая оснастка.

Долговечности образцов были получены на двух уровнях нагружения σ_{min} (составляющих 65% и 55% от значения предела прочности образцов в состоянии поставки при сжатии – $\sigma_{сж}$) для 3-х групп образцов:

- образцы без влагонасыщения, испытанные при уровне относительной влажности $\psi=50\%$ – 15 шт;
- влагонасыщенные образцы, испытания при $\psi=90\%$ – 18 шт;
- влагонасыщенные образцы, испытанные при $\psi=50\%$ – 30 шт.

Результаты экспериментальных исследований

В целях изучения процесса высыхания образцов при усталостных испытаниях проведен предварительный цикл исследований, в ходе которого произведена оценка эффективности применения двух способов защиты, предотвращающих высыхание образцов: помещение образцов в полиэтиленовый мешок и изоляция с помощью клейкой пленки. Для каждого метода было испытано по 4 образца. Выдержка образцов проводилась в стандартной атмосфере 23/50 по ГОСТ. Ниже представлена таблица 1 с результатами измерений.

Таблица 1 – Группы образцов для оценки применимости подручных методов защиты от высыхания

№ группы	Кол-во образцов	Средство защиты	Условный коэффициент диффузии, мм ² /сут	Изменение массы
A.1	4	Отсутствует	0.0034	-6.2%
A.2	4	Полиэтиленовый мешок	0.0023	-6.3%
A.3	4	Клейкая пленка	0.0002	-3.3%

Образцы высыхали с равновесного уровня влагосодержания в течение 36 дней. Взвешивание производилось 3 раза в неделю. Результаты представлены на рисунке 2.

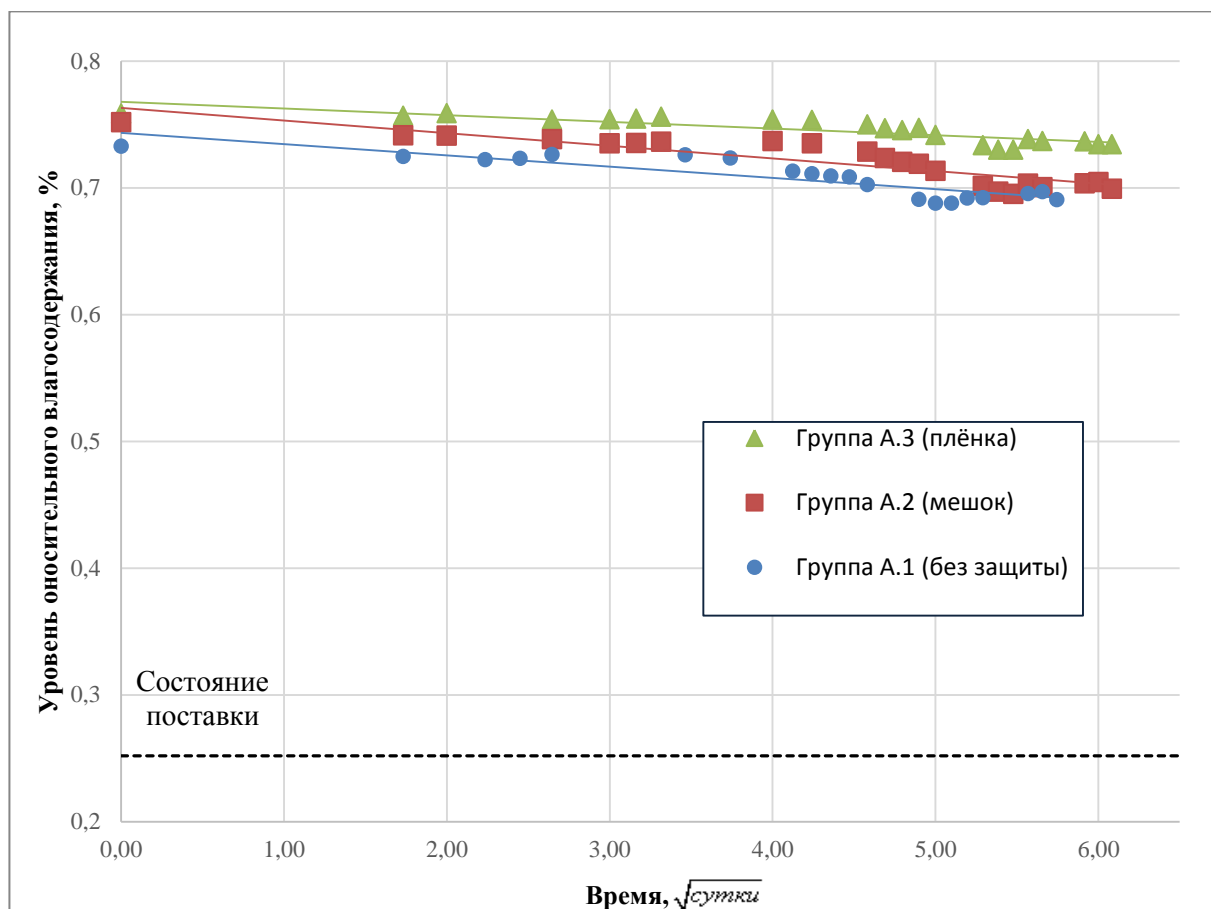


Рисунок 2 – Высыхание образцов групп А.1, А.2, А.3 в стандартной атмосфере 23/50

Как видно из рисунка 2, применение средств защиты позволяет уменьшить скорость высыхания образцов, но не позволяет полностью предотвратить это явление. В течение 37 дней, образцы без защиты потеряли 6.2% от уровня предельного влагосодержания. Коэффициент диффузии для данного случая равнялся $D_{\text{усл}} = 0.0034 \text{ мм}^2/\text{сут}$. Образцы, помещенные в полиэтиленовый мешок, потеряли 6.3% от своего уровня влагосодержания. Тем не менее, на линейном участке Коэффициент диффузии, рассчитанный на основе данных составил $D_{\text{усл}} = 0.0023 \text{ мм}^2/\text{сут}$. Более низкое значение данного параметра говорит о том, что защита при использовании

полиэтиленового мешка не позволяет уменьшить скорость высыхания на величину, превышающую диапазон рассеяния получаемых значений. При применении клейкой пленки, уровень влагосодержания за то же время снизился на 3.3%. Коэффициент диффузии оказался на порядок меньше и составил $D_{ysl} = 0.0002 \text{ мм}^2/\text{сут}$. Таким образом, из-за приклеивания клейкой пленки к верхним слоям, данный способ позволяет снизить скорость высыхания ПКМ. Тем не менее, этот метод так же не позволяет его полностью предотвратить.

Для исследования влияния высыхания в ходе испытаний на усталостную долговечность, остальные 72 образца были разделены на три группы с маркировкой Б.№, исходя из уровня относительной влажности при испытаниях:

Б.1. Образцы без влагонасыщения, испытанные на усталостную долговечность при $\psi=50\%$ – 15 шт;

Б.2. Влагонасыщенные образцы, испытанные при $\psi=90\%$ – 18 шт;

Б.3. Влагонасыщенные образцы, испытанные при $\psi=50\%$ – 30 шт.

Испытание всех групп проводилось при стандартной температуре, $T \approx 23^\circ\text{C}$, необходимый уровень относительной влажности поддерживался для образцов группы Б.2 при помощи специальной климатической камеры. Средства защиты от высыхания в ходе данной части исследования не использовались. Результаты испытаний представлены на графике рисунка 3. Рамками соответствующего цвета на рисунке обозначены значения SlgN .

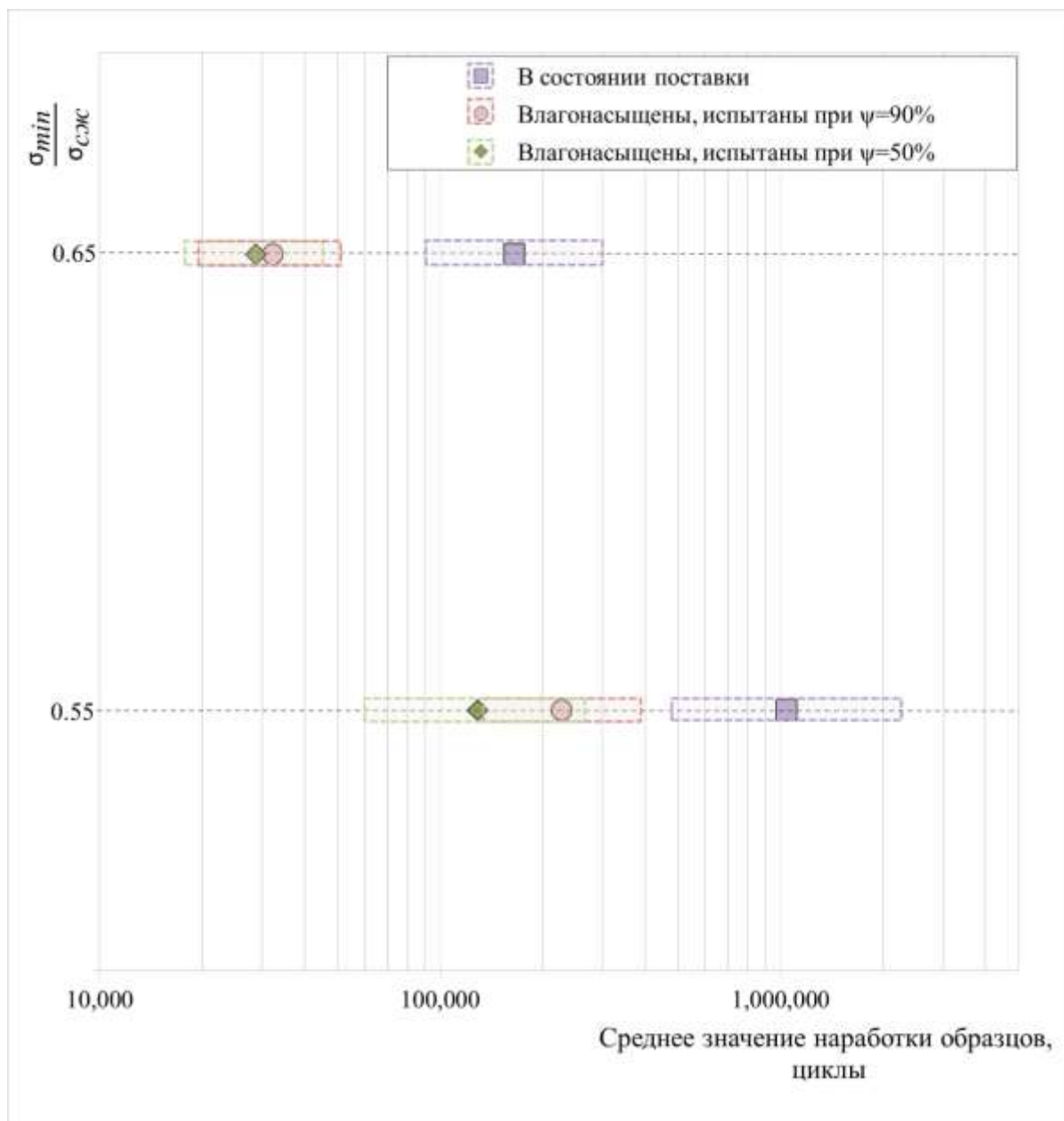


Рисунок 3 – Средние значения наработки трех групп образцов при различных условиях испытаний

Влагонасыщение с поддержанием постоянного уровня влагосодержания при $\psi=90\%$ привело к снижению долговечности примерно в 5 раз. Наклон кривой усталости практически не изменился.

В случае испытаний при $\psi=50\%$, снижение долговечности отличалось в зависимости от уровня нагружения. Так, в сравнении с результатами образцов, испытанных при $\psi=90\%$, среднее значение долговечности образцов оказалось на 10% меньше при уровне нагружения $0.65\sigma_{сж}$ и на 40% меньше

при уровне нагружения $0.55\sigma_{сж}$. Это привело к значительному изменению кривой усталости степенного вида, показатель степени которой вырос на 13%.

Подобное влияние уровня нагружения на получаемые результаты наиболее вероятно вызвано изменением времени испытаний, что привело к более интенсивному высыханию группы образцов в стандартных условиях. Согласно литературным источникам, неравномерное влагосодержание различных слоев полимерных композиционных материалов при усталостных испытаниях может приводить к снижению долговечности [4]. При этом во время испытаний в зоне максимальной концентрации напряжений происходит саморазогрев образца, который приводит к интенсивному высыханию поверхностных слоев образца в случае отсутствия мер по поддержанию постоянного уровня влагосодержания. Дополнительным подтверждением этой версии является практически отсутствие снижения долговечности образцов, испытанных без камеры, при большем уровне нагружения $0.65\sigma_{сж}$. Продолжительность испытаний на этом уровне (около 3 часов) в четыре раза меньше, чем на уровне $0.55\sigma_{сж}$ и, соответственно, образцы не успели потерять влагу.

Выводы

Таким образом, на основе полученных данных, можно заключить:

- Повышенный уровень влагосодержания ПКМ существенно снижает его усталостные характеристики.
- Средства защиты от высыхания (поэтиленовый мешок, клейкая пленка) не позволяют поддерживать постоянный уровень влагосодержания на всем протяжении испытаний на усталостную долговечность;
- Уровень относительной влажности при проведении усталостных испытаний влагонасыщенных образцов ПКМ не оказывает существенного влияния на результаты малой длительности испытаний (до 3х часов);

– Усталостные испытания образцов ПКМ без поддержания постоянного уровня влагосодержания с большой длительностью (более 3х часов), могут привести к получению консервативных оценок усталостных характеристик.

Список литературы

1. A. Zafar, F. Bertocco, J. Schjødt-Thomsen, J.C. Rauhe, Investigation of the long term effects of moisture on carbon fibre and epoxy matrix composites // Composites Science and Technology 72 (2012) 656–666
2. R. Selzer, K. Friedrich, Mechanical properties and failure behavior of carbon fibre-reinforced polymer composites under the influence of moisture // Composites Part A 28A (1997) 595-604
3. Composite materials handbook, Polymer Matrix composites guidelines for characterization of structural materials, Vol.1, Wichita State University, 2012
4. S. V. Ramani, H. G. Nelson Effect of Moisture on the fatigue Behavior of Graphite/Epoxy Composite Laminates// Ames Research Center, NASA, 1979

УДК 544.3

Равновесный химический состав коррозионностойких хромоникелевых сталей

Русинкевич В.А.; Иванов А.С., д.ф.-м.н.

asi.kiae@gmail.com;
rusinkv@mail.ru

НИЦ "Курчатовский институт", 123182, Россия, Москва, пл. Курчатова, 1

Аннотация

В настоящей работе высказано предположение о том, что наблюдавшееся экспериментально изменение концентрации несвязанного хрома в хромоникелевых сталях может быть обусловлено его химическим соединением с углеродом и другими компонентами рассматриваемых сплавов. Для подтверждения данной гипотезы с помощью программного кода ИВТАНТЕРМО рассчитано содержание несвязанного Cr для всех исследованных в работе [1] случаев. Результаты расчетов показали хорошую сходимость с данными, полученными в эксперименте.

Ключевые слова

термодинамика, коррозия, ИВТАНТЕРМО

Введение

Одним из важных аспектов проблемы обеспечения эксплуатационной надежности конструкционных материалов является исследование механизмов снижения их прочностных и коррозионных характеристик. В связи с этим становится особенно актуальным развитие методов прогнозирования, основанных на использовании более глубоких физических и физико-химических моделей поведения равновесного химического состава высокопрочных коррозионностойких хромоникелевых сталей и разработка соответствующих расчетных кодов. Основным легирующим элементом в коррозионностойких сталях является хром с содержанием от 12 - 30 %. Согласно [1] снижение коррозионностойких свойств конструкционных материалов может происходить из-за снижения концентрации хрома в твердом растворе. Следует отметить, что этот эффект, как правило, связывают со снижением концентрации несвязанного хрома по границам зерен. Склонность аустенитных нержавеющей сталей к межкристаллитной коррозии зависит от содержания в них углерода. При высоких температурах углерод почти равномерно распределен в сплаве, однако в области температур сенсбилизации он быстро диффундирует к границам зерен, где соединяется преимущественно с хромом с образованием карбидов хрома. Причиной обеднения границ зерен хромом является высокая скорость диффузии углерода и низкая скорость диффузии хрома, вследствие чего в образовании карбидов участвует почти весь углерод сплава, а хром — только пограничной зоны, где и идет образование карбидов. В результате этого процесса прилегающие к границам зерен участки сплава обедняются несвязанным хромом. Его содержание может упасть ниже 12 %, которые необходимы для поддержания пассивности.

Отметим, что в ферритно-мартенситных сталях, по-видимому, реализуется несколько иной механизм коррозионных повреждений, поскольку здесь наблюдаются процессы язвенной (питтинговой) коррозии.

Согласно проведенным расчетно-теоретическим и экспериментальным исследованиям, причина снижения прочностных и коррозионных характеристик оболочек твэлов из аустенитных сталей, по-видимому, заключается в воздействии углерода, содержащегося в ядерном топливе [2]. Взаимодействие оболочек твэлов со смешанным нитридным топливом связано с двумя типами коррозии — межкристаллитной и очаговой. В некоторых случаях оба вида коррозии проявлялись одновременно (рисунок 1). В работе [3] отмечается, что особенностью коррозионного повреждения оболочки является повышенное содержание хрома и кислорода на прокорродированных границах зерен и в очагах коррозионного поражения.

Питтинговая коррозия возникает в местах локальной неоднородности материала, однако важным отличием является то, что геометрические особенности, которые приводят к разрушению, присущи микроструктуре материала ещё до роста очагов коррозии.

Зарождение питтинга происходит в местах дефектов пассивной пленки (царапины, разрывы) или местах неоднородности сплава.

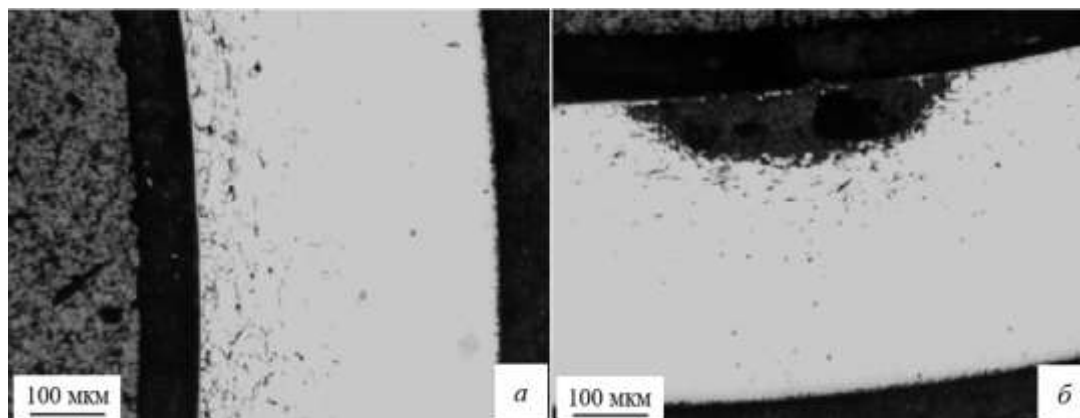


Рисунок 1 – Межкристаллитная (а) и очаговая коррозия (б) оболочки твэла из стали ЧС-68-ИД со смешанным нитридным топливом [3]

Ионы-активаторы вытесняют адсорбированный на поверхности кислород или разрушают оксидную защитную пленку. Места разрушения

могут быть случайными, однако чаще всего они происходят в местах дефектов или по границам зёрен, где оксиды имеют меньше защитных свойств. Рост питтинга происходит вследствие интенсивного растворения пассивной оксидной пленки. Из-за активного растворения пленки происходит усиление анодного процесса в самом питтинге (активационный рост питтинга). Со временем, когда питтинг будет достаточно расширен, активационный рост замедляется, начинается диффузионный режим роста питтинга.

При межкристаллитной коррозии (МКК) разрушение металла происходит преимущественно вдоль границ зёрен. В результате структурных превращений на границе кристаллов нарушается связь между зёрнами металла, что приводит к снижению прочности и пластичности материала и потере металлическими конструкциями своих эксплуатационных характеристик. Механизм межкристаллитной коррозии состоит в том, что богатые хромом соединения, такие как карбиды Cr_{23}C_6 и нитриды Cr_2N , осаждаются на границах зёрен во время термообработки. Выделение богатых хромом соединений приводит к обеднению границ зёрен хромом. Обедненные хромом зоны, находящиеся вблизи межкристаллитных осадков, содержат более низкий уровень хрома, чем объём материала, и поэтому подвержены коррозии. Богатые хромом соединения осаждаются в ферритных нержавеющей сталях легче, чем в аустенитных, из-за более низкой растворимости и более быстрой скорости диффузии углерода и азота в феррите, чем в аустените, поэтому ферритные нержавеющей стали более подвержены межкристаллитной коррозии. В то же время, в двухфазных ферритно – мартенситных сталях сегрегация хрома на границе раздела фаз может быть весьма значительной, вследствие чего не происходит обеднения границ зёрен хромом, поэтому ферритно – мартенситные стали менее подвержены МКК по сравнению с аустенитными.

В описанном в статье [1] эксперименте рассмотрено влияние легирования высокопрочных коррозионностойких сталей на распад мартенситной матрицы при нагревах в интервале температур 510–660°C. В статье отмечается, что распад твердого раствора, обусловленный уходом хрома, приводит к образованию обогащенных хромом фаз и определяется температурой и длительностью нагрева, а также содержанием в стали других компонентов.

В настоящей работе высказано предположение о том, что изменение концентрации несвязанного хрома может быть обусловлено его химическим соединением с углеродом и другими компонентами рассматриваемых сплавов. Для подтверждения данной гипотезы рассчитано содержание несвязанного Cr для всех исследованных в работе [1] случаев.

Ключевую роль в решении данной задачи играет расчёт параметров равновесия многокомпонентных гетерогенных термодинамических систем с использованием базы данных термодинамических свойств индивидуальных веществ.

1. Инструмент и исходные данные и для выполнения расчетов

В настоящей работе для моделирования равновесного химического состава сталей использован программный код ИВТАНТЕРМО [4, 5], предназначенный для расчёта параметров равновесия многокомпонентных гетерогенных термодинамических систем.

Равновесие подобных систем в соответствии со вторым законом термодинамики характеризуется максимумом энтропии относительно термодинамических степеней свободы, к числу которых относятся концентрации компонентов равновесной смеси.

Программа ИВТАНТЕРМО использует базу данных (БД) термодинамических свойств индивидуальных веществ, содержащую информацию о наименовании химических соединений и их молекулярной массе, о значениях энтропии, энтальпии, удельной теплоёмкости,

приведённой энергии Гиббса $G(T)$, а также о величине энтальпии образования. Полный набор необходимых параметров для каждого индивидуального вещества в БД включает:

- химическую формулу вещества с целочисленными стехиометрическими коэффициентами и с указанием фазового (агрегатного) состояния вещества;
- коэффициенты аппроксимирующего полинома для приведённой энергии Гиббса φ_i ($i=1,2,\dots,7$);

$$G(T) = \varphi_1 + \varphi_2 \ln x + \varphi_3 x^{-2} + \varphi_4 x^{-1} + \varphi_5 x + \varphi_6 x^2 + \varphi_7 x^3, \quad (1)$$

где $x=T \cdot 10^{-4}$; T - температура, К;

- температурные пределы аппроксимации T_{min}, T_{max} ;
- стандартную теплоту образования вещества ΔH_{f298}^0 и стандартное изменение энтальпии $H_{298}^0 - H_0^0$.

Для определения коэффициентов полинома φ_i используются данные о температурной зависимости теплоёмкости вещества $C_p(T)$, а также стандартные значения теплоёмкости C_{p298}^0 , энтропии S_{298}^0 и изменения энтальпии $H_{298}^0 - H_0^0$.

Особого внимания заслуживает вопрос о возможности описания свойств исследуемых сплавов с помощью математического аппарата равновесной термодинамики. Вообще говоря, состояние термодинамического равновесия предполагает отсутствие каких-либо потоков (массы, энергии или импульса) в исследуемой системе. Поэтому возможность достижения такого состояния системы в процессах отжига образцов должна приниматься во внимание.

В настоящей работе выполнены расчеты равновесного химического состава, одиннадцати плавок [1], составы которых приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Элементный состав, температуры термообработки, температуры расчета опытных плавок хромоникелевых сталей 1–11 [1]

№ плавки	Содержание легирующих элементов, масс. %					$t_{\text{зак}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{отп}}, ^\circ\text{C}$	$t_p, ^\circ\text{C}$ Темп. расчета	T_p, K Темп. расчета
	Cr	Cr*	Ni	C	N				
1	10,2	8,7	2,5	0,23	0,05	1100	660+630	660	933
2	12,0	10,5	2,5	0,23	0,05	1100	660+630	660	933
3	13,5	12,0	2,5	0,23	0,05	1100	660+630	660	933
4	14,3	12,1	2,5	0,3	0,05	1100	660+630	660	933
5	14,5	13,0	2,5	0,23	0,05	1100	660+630	660	933
6	11,4	10,4	4,4	0,08	0,04	1000	515	515	788
7	12,6	11,6	4,3	0,08	0,04	1000	515	515	788
8	11,0	10,6	7,9	0,02	0,04	900	515	515	788
9	12,2	11,8	7,8	0,02	0,04	900	515	515	788
10	8,9	8,8	7,8	0,01	0,01	860	510	510	783
11	12,3	12,2	7,8	0,01	0,01	860	510	510	783

Cr* Содержание хрома в твердом растворе; $t_{\text{зак}}$ – температура закалки; $t_{\text{отп}}$ – температура отпуска.

Исходные образцы стали [1] имеют мартенситную структуру без остаточного аустенита. Основным способом повышения прочности и твердости, получения высокой пластичности, вязкости и высокой износостойкости конструкционной стали закалка и отпуск. В данном эксперименте закалка проведена в интервале температур 860-1100°C. Интервал выбран таким образом, чтобы предотвратить при нагревах развитие всех процессов, кроме распада, связанного с нестабильностью системы Fe–Cr. Закалка выполнена с большой скоростью, чтобы не допустить образования промежуточных форм железа. Для нормализации конструкционных свойств после закалки выполнен отпуск стали в интервале температур 510-660°C. Температуру отпуска выбирали ниже фазового превращения, исходя из требуемой прочности. Кроме того, температура закалки $t_{\text{зак}}$ и температура отпуска $t_{\text{отп}}$ (таблица 1) выбраны с таким условием, чтобы процессы, связанные с

пересыщением твердого раствора атомами внедрения и дефектами кристаллической решетки, проходили практически до конца, а хром полностью сохранялся в матрице. В этом случае изменения физических и механических свойств стали при повторных нагревах ниже температуры предварительного отпуска будут связаны только с процессами нестабильности системы Fe–Cr. При отпуске стали продолжительность выдержки доходила до 3000 ч. В таком случае исследуемые системы могут оказаться в состоянии, близком к термодинамически равновесному при температуре отпуска и для оценки химического состава оказывается возможным использование кода ИВТАНТЕРМО.

2. Равновесный химический состав плавок стали

Многие изделия современной техники, в том числе атомной промышленности, после упрочняющей термообработки эксплуатируются длительно (тысячи и десятки тысяч часов) при повышенных температурах, которые часто близки к температуре финишного нагрева детали при термообработке. При этом происходит дальнейший распад мартенситной матрицы, приближающий систему к равновесию. Естественно, что такие процессы изменяют характеристики прочности и надежности и снижают ресурсные возможности стали.

Для количественной оценки этих изменений возникает необходимость анализа каждого из процессов распада мартенситной матрицы и оценки его влияния на свойства стали. Сложность такого анализа заключается в параллельном протекании ряда процессов в одной температурно-временной области. Поэтому первой и наиболее важной задачей является разделение этих процессов с целью определения значений кинетических параметров и энергии активации каждого из них. В этом случае возможно целенаправленное легирование высокопрочных коррозионностойких сталей (в том числе и мартенситостареющих) и прогноз их работоспособности в различных температурно-временных условиях эксплуатации.

Распад мартенситной матрицы при нагревах обусловлен рядом причин, одна из которых - выбывание хрома из твердого раствора. В рассматриваемой задаче изменение концентрации несвязанного хрома (хрома в твердом растворе) в исследованных сталях может быть обусловлено его соединением с углеродом и другими компонентами рассматриваемых сплавов. Для подтверждения данной гипотезы на основе исходного элементного состава плавов, приведенного в таблице 1, по базе данных термодинамических свойств индивидуальных веществ с применением программного кода ИВТАНТЕРМО рассчитан равновесный химический состав всех исследованных экспериментально случаев. Для примера в таблице 2 приведен исходный элементный состав плавов 2 – 5, а в таблице 3 результаты расчета равновесного химического состава плавов 2 – 5.

Таблица 2 – Исходный элементный состав, по которому выполнен расчет, моль

Исходный элементный состав	Плавка 2	Плавка 3	Плавка 4	Плавка 5
Ni	5,2811E-02	5,2811E-02	5,2811E-02	5,2811E-02
Cr	2,8618E-01	3,2195E-01	3,4103E-01	3,4580E-01
Fe	1,8957E+00	1,8624E+00	1,8447E+00	1,8402E+00
C	7,2267E-03	7,2267E-03	7,2267E-03	7,2267E-03
N	4,4264E-03	4,4264E-03	4,4264E-03	4,4264E-03

Таблица 3 – Равновесный химический состав плавков 2-5, моль

Соединение	660°C (Плавка 2)	660°C (Плавка 3)	660°C (Плавка 4)	660°C (Плавка 5)
Cr(c)	2,44E-01	2,75E-01	2,81E-01	2,96E-01
Cr23C6(c)	1,41E-12	3,79E-12	1,10E-11	1,38E-12
Cr3C2(c)	6,67E-03	6,60E-03	8,04E-03	6,45E-03
Cr7C3(c)	2,30E-03	3,04E-03	4,35E-03	3,52E-03
Cr2N(c)	1,25E-03	1,36E-03	1,39E-03	1,43E-03
CrN(c)	3,17E-03	3,06E-03	3,04E-03	2,99E-03
Fe(c)	1,87E+00	1,84E+00	1,82E+00	1,82E+00
Fe2C(c)	8,73E-03	7,05E-03	7,40E-03	6,12E-03
Fe3C(c)	2,02E-03	1,60E-03	1,67E-03	1,38E-03
Fe2N(c)	1,34E-07	1,11E-07	1,06E-07	9,88E-08
Fe4N(c)	2,37E-07	1,91E-07	1,81E-07	1,66E-07
Ni(c)	5,28E-02	5,28E-02	5,28E-02	5,28E-02
Ni3C(c)	5,19E-11	8,67E-11	9,75E-11	6,52E-11

Согласно результатам расчета, приведенным в таблице 3, в твердой фазе несвязанных азота и углерода не остается. Практически весь азот в рассматриваемой системе соединяется с *Cr* и образует соединения Cr_2N и CrN . А около половины углерода, идет на образование карбидов хрома. Вместе с тем образуются также карбиды железа Fe_2C и Fe_3C .

Результаты расчета содержания несвязанного Cr_p^* , полученные с использованием программного комплекса ИВТАНТЕРМО, приведены в таблице 4. В последней колонке этой таблицы приведены значения δ относительного отклонения экспериментальных значений Cr^* от расчетных Cr_p^* :

$$\delta = \frac{Cr^* - Cr_p^*}{Cr^*} \cdot 100\% .$$

Таблица 4 – Результаты расчета содержания несвязанного Cr_p^* и сравнение с результатами эксперимента

№ плавки	Содержание легирующих элементов, масс. %					$t, ^\circ C$	Cr_p^* , масс. %	$\delta, \%$
	Cr	Cr^*	Ni	C	N			
1	10,2	8,7	2,5	0,23	0,05	660	9,08	-4,37
2	12	10,5	2,5	0,23	0,05	660	10,65	-1,43
3	13,5	12	2,5	0,23	0,05	660	11,98	0,17
4	14,3	12,1	2,5	0,3	0,05	660	12,23	-1,07
5	14,5	13	2,5	0,23	0,05	660	12,88	0,92
6	11,4	10,4	4,4	0,08	0,04	515	10,66	-2,50
7	12,6	11,6	4,3	0,08	0,04	515	11,82	-1,90
8	11	10,6	7,9	0,02	0,04	515	10,70	-0,94
9	12,2	11,8	7,8	0,02	0,04	515	11,89	-0,76
10	8,9	8,8	7,8	0,01	0,01	510	8,82	-0,23
11	12,3	12,2	7,8	0,01	0,01	510	12,20	0,00

Согласно приведенным в таблице 4 результатам, рассчитанные значения концентрации несвязанного хрома, полученные с помощью программы ИВТАНТЕРМО, довольно хорошо согласуются с экспериментальными данными работы [1]. При этом среднее значение модуля относительного отклонения экспериментальных значений от рассчитанных составляет всего $\sim 1,3 \%$.

Заключение

В работе на основе исходного элементного состава плавки, приведенного в работе [1], по базе данных термодинамических свойств индивидуальных веществ с применением программного кода ИВТАНТЕРМО рассчитан равновесный химический состав исследованных экспериментально плавки хромоникелевых сталей.

Согласно результатам расчета, в твердой фазе не остается несвязанных

азота и углерода. Практически весь азот в рассматриваемой системе соединяется с Cr и образует соединения Cr_2N и CrN . Около половины углерода, идет на образование карбидов хрома. Вместе с тем образуются также карбиды железа Fe_2C и Fe_3C .

Показано, что изменение концентрации несвязанного хрома может быть обусловлено его химическим соединением с углеродом и другими компонентами рассматриваемых сплавов. При этом среднее значение модуля относительного отклонения экспериментальных значений от рассчитанных не превышает 1,3 %.

Список литературы

1. Е.Н. Каблов, Г.С. Кривоногов Легирование и фазовая нестабильность высокопрочных коррозионностойких сталей/ Металлы, 2002, №2, с. 65-73. // www.viam.ru/public/
2. A.S. Ivanov "Corrosion of steel claddings of fast reactors fuel elements in the interaction with uranium-plutonium nitride fuel". IAEA TECDOC "Structural Materials for Heavy Liquid Metal Cooled Fast Reactors", 2021.
3. Грачев А.Ф., Забудько Л.М., Глушенков А.Е. и др. Исследования смешанного нитридного уран-плутониевого топлива в рамках проекта «ПРОРЫВ». Атомная энергия, 2017, т. 122, вып. 3, с. 156 – 167.
4. Белов Г.В., Аристова Н.М., Бергман Г.А. и др. База данных по термодинамическим свойствам индивидуальных веществ ИВТАНТЕРМО. Номер регистрации (свидетельства): 2015620634.
5. Белов Г.В. Расчет равновесного состава и свойств термодинамических систем при повышенных давлениях. Математическое моделирование, 2001. Т.13, №8.

УДК 66.018.8

Коррозионно-механическая прочность азотсодержащей стали и её сварных соединений для строительства ледового пояса морской техники, эксплуатирующейся в экстремальных условиях арктического региона

Деев А.А.; Калинин Г.Ю., д.т.н.; Садкин К.Е., к.т.н.; Фомина О.В., д.т.н.

npk3@crism.ru

НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей», г. Санкт-Петербург

Аннотация

На примере высокопрочной азотсодержащей коррозионностойкой стали марки 04X20H6Г11M2АФБ показана перспективность использования материала данного класса для строительства ответственных элементов морской техники, эксплуатирующейся при низких температурах, в том числе, в Арктическом регионе. В работе представлены полученные характеристики стали 04X20H6Г11M2АФБ в сравнении с традиционными нержавеющейими и высокопрочными судостроительными сталями.

Ключевые слова

коррозионностойкая сталь. Арктический регион, коррозионно-эрозионный износ

Введение

При проектировании и строительстве современной морской техники (в частности, мощных атомных ледоколов, способных круглогодично осуществлять проводку морских судов по Северному Ледовитому океану) предъявляются особые требования к сталям, которые используются для наружной обшивки корпуса. Такие стали, помимо свариваемости и технологичности в производстве, должны иметь достаточную прочность и хладостойкость, чтобы противостоять действию нагрузок от разламываемых ледовых полей и низких температур. Также в условиях длительного одновременного воздействия льда и морской воды происходит интенсивный коррозионно-эрозионный износ стали в районе переменных осадок судна. Это приводит к потере мощности и снижает скорость проводки судов с ухудшением ледопроеходимости ледоколов.

Основными причинами высокого коррозионно-эрозионного износа ледового пояса конструкции, эксплуатируемой в движущихся льдах, являются:

- механическое истирающее воздействие льда, приводящее к зачистке продуктов коррозии и ускоряющее коррозионный процесс;
- воздействие концентрированного рассола солей эвтектического состава, образующегося в межкристаллитных прослойках морского льда и способствующего развитию язвенного типа коррозии;
- воздействие мощных электромагнитных полей при разломе льда, приводящих к активации коррозионных процессов по типу электрокоррозии, т.е. с образованием язв с острыми кромками. Причем степень растворения зависит от магнитной проницаемости (степени намагничивания) стали. Чем меньше магнитная проницаемость стали, тем меньше будет вредное воздействие на нее электромагнитного излучения.

Материал и методика проведения эксперимента

Рассматриваемая в настоящей статье высокопрочная азотсодержащая сталь Cr-Ni-Mn композиции легирования с добавками молибдена, ванадия и ниобия, при содержании углерода и азота – менее 0,04 % и до 0,45%, соответственно, обладающая рекристаллизованной структурой, отличается отсутствием вторичных фаз по границам и телам зерен, высокой коррозионной стойкостью, сопротивлением износу и имеет гарантированный предел текучести не менее 650 МПа.

Производство гомогенного листового проката из высокопрочной коррозионно-стойкой стали производилось на металлургических предприятиях согласно следующему циклу: выплавка полупродукта в ЭДП - вакуумирование и рафинирование полупродукта на установке VD/VOD - разливка стали в кузнечные и листовые слитки сифонным способом - ковка на прессе кузнечных слитков на брамы (или подков листовых слитков с целью проработки структуры слитка) - прокатка слябов и брам на листы заданной толщины по разработанным режимам - охлаждение в УКО - порезка в размер и зачистка поверхности - проведение контроля качества изготовленного листового проката.

Исследования заключались в сравнении значений износостойкости, ударной вязкости, трещиностойкости и деформационного параметра трещиностойкости образцов из сталей марок 08X18H10T, 10XH2MD и категории прочности F500W, согласно действующей нормативной документации.

Результаты исследований и их обсуждение

Как уже было отмечено ранее, интенсивный коррозионно-эрозионный износ представляет наибольшую опасность при эксплуатации морской техники в экстремальных условиях, в том числе ледовых полях Арктического региона. Были проведены сравнительные испытания на износ при сухом трении гомогенной азотсодержащей стали марки 04X20H6Г11M2АФБ и

нержавеющей стали 08X18H10T, которая в свою очередь, как упоминалось выше, используется в качестве плакирующего слоя в двухслойной стали. Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Результаты испытаний на износ при сухом трении [1].

Марка стали	Микротвердость, МПа		Износостойкость
	<i>исходная</i>	<i>при трении</i>	
04X20H6Г11М2АФБ	2656	6010	2,1
08X18H10T	1600	7100	1,8

В данном случае (абразивная) износостойкость определялась как отношение потери массы эталона (армко-железа) к потере массы исследуемой стали. На основании приведённых данных (таблица 1) можно отметить два основных момента: сталь 04X20H6Г11М2АФБ превосходит по сопротивлению изнашиванию метастабильную нержавеющую сталь 08X18H10T, несмотря на интенсивное поверхностное упрочнение последней за счет мартенситного $\gamma \rightarrow \alpha'$ превращения; относительно невысокую износостойкость нержавеющей стали можно объяснить повышенной хрупкостью возникающего в её поверхностном слое мартенсита.

Следует отметить, что к настоящему времени для защиты корпусов морской техники, в частности от коррозионно-эрозионного износа в районе переменных осадок судна, используются двухслойные стали с плакирующим слоем из традиционных аустенитных сталей Fe-Cr-Ni композиции легирования, например 08X19H10Г2Б и 08X18H10T [2,3]. Стали такого рода, как известно, хорошо зарекомендовали себя при эксплуатации в качестве ледового пояса атомного ледокола «50 лет Победы», где была использована плакированная сталь 10ХН2МД+08X18H10T. Однако, принимая во внимание современные тенденции увеличения количества разработок и освоений шельфовых месторождений, а так же строительства нового поколения мощных атомных ледоколов, использование гомогенного листового проката из высокопрочной азотсодержащей стали (типа 04X20H6Г11М2АФБ), по

физико-механическим свойствам, превышающим свойства плакированной стали, является наиболее целесообразным.

При прохождении судов через ледовые поля воздействие солей эвтектического состава, находящихся в межкристаллитных прослойках льда, на корпус при трении может приводить к возникновению язвенной (питтинговой) коррозии. На рисунке 1 представлена соответствующая фазовая диаграмма.

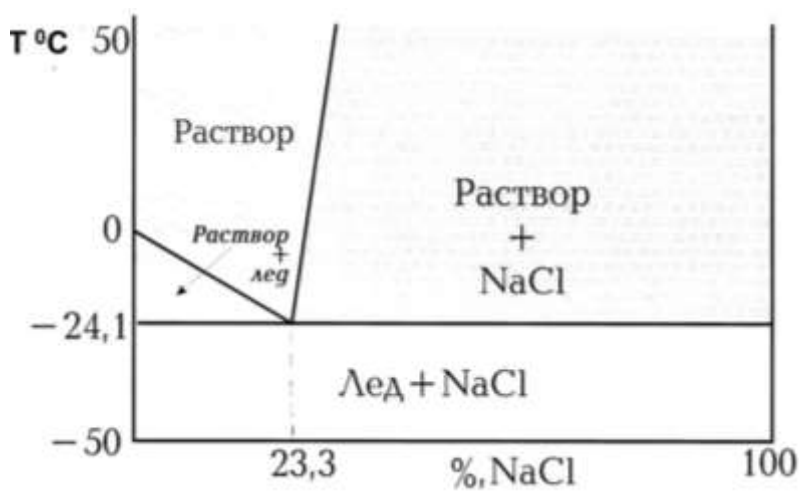


Рисунок 1 - Фазовая диаграмма системы хлорид натрия – вода

Наконец, из рассмотрения диаграммы состояния «хлорид натрия – вода» (так как именно хлористый натрий является солью, которая в наибольшем количестве растворена в морской воде), можно видеть (рисунок 1), что в растворе близком к эвтектическому составу, который замерзает при температуре $\sim 24,1^{\circ}\text{C}$, может содержаться до 23 % соли хлористого натрия. В реальных условиях такой случай может произойти, если, например, при смыкании двух или нескольких льдин произошло их смерзание, а попавшая в эти места морская вода, по мере уменьшения объема имевшихся несплошностей за счет замерзания воды будет увеличивать концентрацию соли. При разломе такого льда ледоколом концентрированный рассол будет воздействовать на металл, что будет способствовать неравномерности растворения металла.

Высокая коррозионная стойкость азотсодержащих сталей проявляется не только в отсутствии общего коррозионного износа, но и в фактической

нечувствительности металла к наличию коррозионной среды при усталостных испытаниях гладких образцов и образцов с трещиной. В последнем случае имеется явное преимущество азотсодержащих сталей по сравнению не только с низколегированными сталями, но и с титановыми сплавами, где эффект пассивации металла исчезает при наличии трещиноподобных дефектов, а скорость роста трещины в морской воде многократно выше, чем на воздухе.

Высокий показатель деформационного упрочнения азотсодержащей стали и большее отношение «временное сопротивление/предел текучести» по отношению к стали марки 10ХН2МД (типа АБ), отражает повышенную надежность конструкции при возможных перегрузках выше предела текучести (рисунок 2).

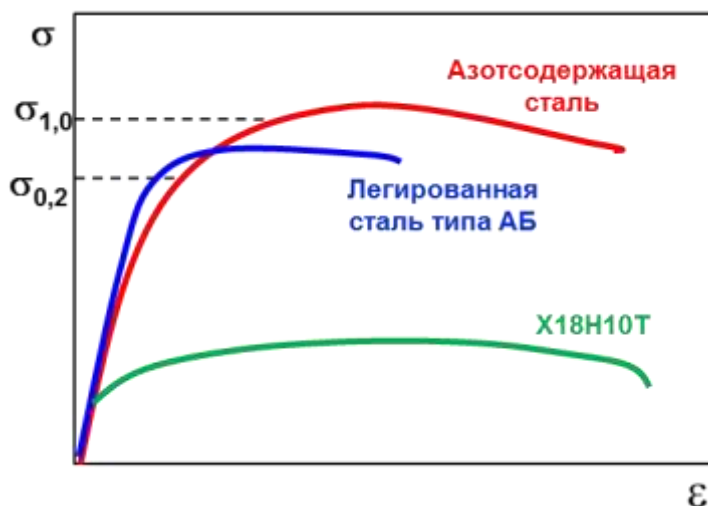


Рисунок 2 - Деформационная способность конструкционных сталей

Принимая во внимание агрессивные условия эксплуатации морской техники, подразумевающие непосредственный контакт судовых корпусных конструкций с водой, сопротивление усталостному разрушению значительно снижается по сравнению с нагружением на воздухе [4]. Поскольку рассматриваемые в данной работе стали с успехом могут быть использованы для сварных конструкций корпуса судна, оценка трещиностойкости сварного соединения непременно должна производиться совместно с оценкой

основного металла [5]. На рисунке 3 представлены результаты испытаний по определению характеристик сопротивления росту усталостной трещины.

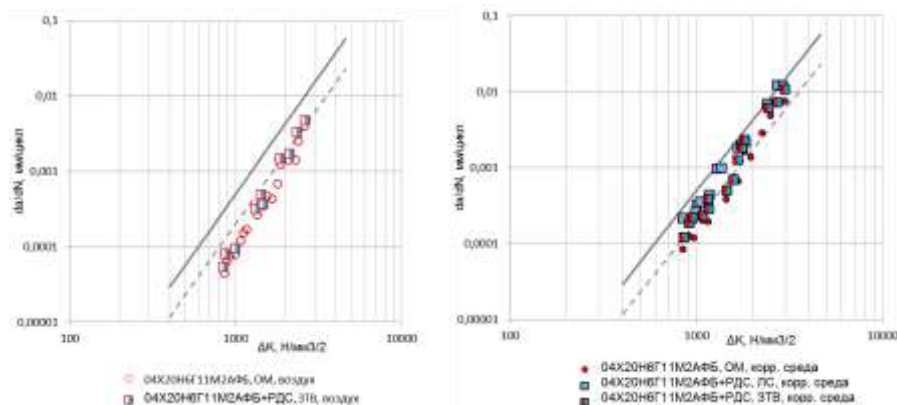


Рисунок 3 - Характеристики сопротивления росту усталостной трещины на воздухе и в коррозионной среде (рис. А: пунктир – воздух сталь АБ, сплошная – корр. среда, сталь АБ; рис. Б: воздух сталь F500W, сплошная – корр. среда, сталь F500W)

Как видно на рисунке 3, характеристики сопротивления росту усталостной трещины зон сварного соединения стали 04X20H6Г11M2АФБ не ниже аналогичных характеристик сварных соединений судостроительных сталей категорий прочности 420-620 МПа на воздухе и практически не зависят от влияния коррозионной среды.

Помимо очевидного преимущества азотсодержащих сталей по отношению к низколегированным корпусным сталям по немагнитности, следует отметить высокую трещиностойкость материала. В сочетании с нечувствительностью металла к снижению температуры (отсутствие вязкохрупкого перехода) это позволяет гарантировать отсутствие нестабильных разрушений конструкций при любых острых дефектах. Во всех случаях деформационный параметр трещиностойкости CTOD был не ниже 0,2 – 0,3 мм, причем критическим событием является не разрушение образца, а страгивание вязкой трещины. Поэтому для ее распространения требуется дальнейшее повышение нагрузки (стабильное разрушение). На рисунке 4 представлено сравнение азотсодержащей стали с традиционно применяемой свариваемой сталью категории F500W.

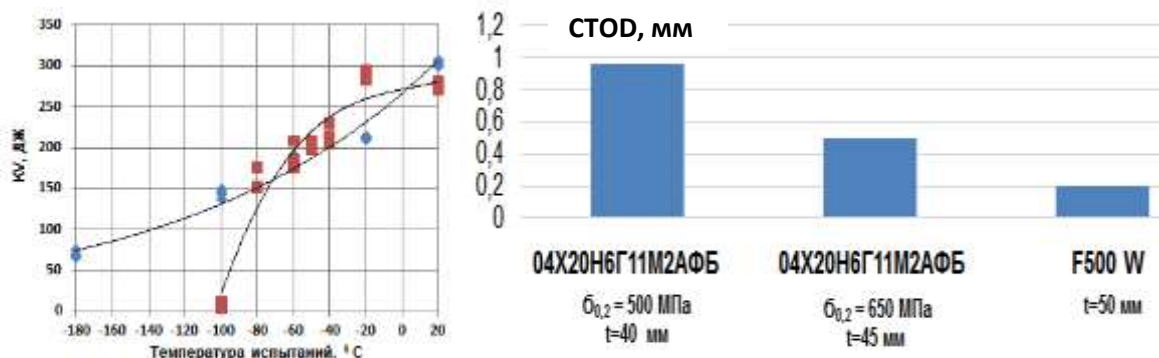


Рисунок 4 - Температурная зависимость ударной вязкости и деформационного параметра трещиностойкости CTOD при температуре -40 °С. Синий маркер – сталь 04X20H6Г11M2АФБ; красный маркер – сталь марки F500W

Известно, что стали применяемые в судостроении для изготовления корпусных конструкций (в том числе и сварных), используемых в условиях Арктического региона, должны обладать рядом важных свойств, таких как высокие прочность, пластичность и ударная вязкость при отрицательных температурах, а так же высокой сопротивляемостью хрупким разрушениям при резко меняющихся температурных диапазонах эксплуатации техники и знакопеременных нагрузках [6]. Проведенные испытания на определение температурной зависимости ударной вязкости сталей F500W и 04X20H6Г11M2АФБ показали, что ее высокие значения для высокопрочной азотсодержащей стали сохраняются вплоть до температуры -90 °С, что отражено на рисунке 4.

Выводы

Показаны основные преимущества высокопрочной стали марки 04X20H6Г11M2АФБ перед традиционно применяемыми в судостроении плакированными сталями, например 10ХН2МД+08Х18Н10Т, а так же хладостойкой сталью типа F500W.

Установлено, что по основным физико-механическим характеристикам высокопрочная азотсодержащая сталь превосходит сравниваемые марки сталей, а по сопротивлению усталостному разрушению,

в том числе и при отрицательных температурах, находится на аналогичном уровне. Однако, с точки зрения технологичности применения, использование гомогенной стали рассматривается наиболее целесообразным.

В этой связи, применение азотсодержащей стали для судовых корпусных конструкций (в частности на ледовых поясах) морской техники, эксплуатирующихся в агрессивных условиях Арктического региона, позволит устранить потери мощности и увеличить скорости проводки судов с улучшением ледопроеходимости техники.

Список литературы

1. Харьков О.А., Мушникова С.Ю., Парменова О.Н. Оценка коррозионной стойкости азотсодержащей стали в условиях абразивного воздействия // Вопросы материаловедения – 2020. - № 2. – С. 156-163;
2. Соколов О.Г., Малышевский В.А., Легостаев Ю.Л., Грищенко Л.В. Высокопрочные плакированные стали, стойкие к коррозионно-эрозионному износу // Прогрессивные материалы и технологии. -1993. - № 1. – С. 12-13;
3. Легостаев Ю.Л., Мотовилина Г.Д., Семичева Т.Г. Особенности структуры М.Б., Бернштейн М.А., Баречкова И.М. и др. Влияние азота на энергию дефекта упаковки аустенитной стали // Структура и физико-механические свойства немагнитных сталей. – М.: Наука, 1986. – С. 123-125;
4. Филатов В.М., Комаров А.В. Кривые коррозионной усталости аустенитных коррозионностойких сталей // Вопросы материаловедения. – 2008. - № 1. – С. 139-155;
5. Костина М.В., Мурадян С.О., Калинин Г.Ю., Фомина О.В., Блинова Е.Н., Костина В.С., Шаталов А.В. Структура и свойства толстолистовых сварных соединений новой аустенитной стали для работы в условиях высоких статических и знакопеременных нагрузок, коррозионной среды // Вопросы материаловедения – 2015 - № 1 (81), с. 95-107;

6. Счастливцев В.М., Табатчикова Т.И., Яковлева И.Л., Егорова Л.Ю. и др. Влияние термомеханической обработки на структуру и механические свойства судостроительной стали типа 09ХН2МДФ // Вопросы материаловедения. – 2008. - № 1. – С. 20-32.

УДК 66.018.8

Повышение трещиностойкости жаропрочных никелевых сплавов при статическом нагружении в коррозионных средах

Загорских О.А.¹; Лаптев А.Б.²

¹АО «ОДК-Пермские моторы»

²ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»)

Аннотация

На основании литературных источников рассмотрены основные причины разрушения рабочих лопаток турбореактивных двигателей. Показано, что для установления механизма разрушения лопаток из сплава ЖС32-ВИ (и определение наиболее значимого фактора, вызывающего растрескивание), а также разработка способов и мероприятий борьбы с этим видом разрушения отремонтированных РЛ необходимо пооперационно оценить содержание водорода в образце сплава, гетерогенность структуры, состав поверхностных слоев, КГО, напряженное состояние сплава.

Ключевые слова

рабочие лопатки турбореактивных двигателей, никелевые сплавы, трещинообразование, покрытие лопаток, наводороживание

Поломка и обрыв отдельной лопатки турбины (рис. 1 и 2) в эксплуатации приводит к повреждению всех лопаток комплекта, нарушению штатной работы двигателя, его аварийному останову и большим финансовым потерям. Как показывает практика эксплуатации [1], ресурс современных ГТД в значительной мере определяется интенсивностью процессов их коррозии в эксплуатационных условиях и степенью влияния повреждений на прочностные характеристики материалов. На данный момент влияние коррозии на прочностные характеристики (статическая прочность, малоцикловая и многоцикловая усталость, длительная прочность, циклическая трещиностойкость) изучено лишь на уровне качественных сравнений характеристик ряда некоторых применяемых сплавов без возможности оценки ресурса ГТД.

Опыт эксплуатации РЛ из сплава ЖС-32 показывает, что в двигателях газотурбинных установок комплект новых РЛ работает в течение 25000 часов, однако при проведении ремонтов ресурс отдельных лопаток значительно снижается

Решение вопросов, связанных с ускоренным выходом из строя РЛ после ремонта усложняется отсутствием в промышленности общепринятых стандартизованных методик испытания жаропрочных сплавов к стойкости к сульфидно-оксидной коррозии и отсутствием методик и алгоритмов получения математических моделей, позволяющих прогнозировать коррозионный ресурс деталей с учетом проведения ремонтных и восстановительных операций.

Для решения вопросов увеличения работоспособности РД после ремонта необходимо разработать механизм коррозионного разрушения лопаток из жаропрочного никелевого сплава ЖС32-ВИ и на его основании разработать метод повышения трещиностойкости.



Рисунок 1 - Вид повреждений РЛ 1 ст. ТВД

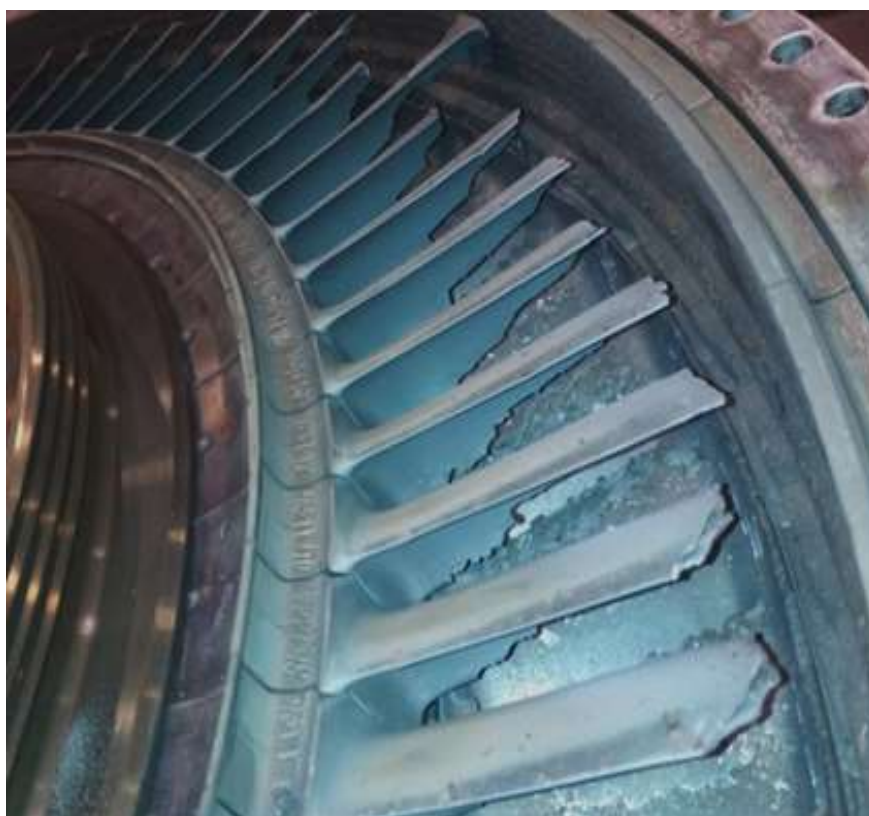


Рисунок 2 - Вид повреждений РЛ 2 ст. ТВД

Для разработки механизма коррозионного разрушения лопаток из жаропрочного никелевого сплава ЖС32-ВИ (ЖНС) необходимо определить зависимости трещиностойкости при статическом нагружении от степени наводороживания образцов, глубины коррозии, гетерогенности поверхности образцов, уровня напряжений, химической и структурной неоднородности, после различных видов обработки и нанесения покрытий

В данном обзоре авторами проведен поиск литературных источников по выявлению причин трещинообразования деталей из ЖНС, в том числе с покрытиями.

Рабочие лопатки турбин (РЛ) работают в широком диапазоне температур и напряжений, испытывают воздействие компонентов топлива (природного газа) и продуктов его сгорания. Природный и попутные газы, как правило, содержат следы сернистых соединений. Помимо основных компонентов топлива, входящих в продукты сгорания, в проточную часть ГТУ могут попадать различные механические примеси, песок.

РЛ находятся под действием центробежных сил, создающих в них переменные по высоте профиля напряжения. Под действием газовых сил в лопатках возникают напряжения изгиба, максимальные в основании пера. Температура рабочих лопаток турбины определяется средней температурой газа, при этом лопатки имеют температуру переменную по высоте и сечению. Величина градиентов температур зависит от параметров потока и геометрических размеров лопаток. (Градиенты температур по сечению резко возрастают во время пусков и остановов, создавая заметное поле температурных напряжений).

Замковая часть лопатки (елочный хвост) имеет значительные концентраторы напряжений; каждый зуб подвергается действию напряжений среза, смятия и изгиба. Большое влияние на распределение напряжений по зубцам оказывает точность их изготовления (принятые допуски). Помимо статических напряжений в лопатках развиваются вибрационные напряжения.

Наиболее эффективные методы повышения прочности лопаток - снижение концентрации напряжений, повышение чистоты поверхности, а также повышение конструкционного демпфирования путем соответствующего конструирования замкового соединения и пр.

Повреждение рабочих лопаток турбины является наиболее часто встречающимся видом разрушения высокотемпературных деталей ГТУ. Причинами поломок лопаток являются попавшие в проточную часть инородные частицы и посторонние предметы, повышенный уровень вибрационных напряжений, высокие циклически действующие температурные напряжения, перегревы, в условиях которых металл лопаток обладает недостаточной жаропрочностью.

При исследовании лопаток 1 и 2 ступени ТВД из сплава ЖС32-ВИ выявлены случаи поломок и образования трещин по хвостовой (замковой) части лопаток. Исследования показали, что отдельные случаи связаны с развитием трещин на отремонтированных лопатках после их работы (ППР) на двигателе:

- от ЭИ маркировки на выходном торце хвостовика (на уровне 2-го зуба),
- от наружной поверхности впадин со стороны корыта и спинки,
- от поверхности внутреннего охлаждающего канала,
- по карману хвостовика (от радиуса полки кармана или от границ зерен на перемычке).

Зарождение и развитие трещин происходило в зонах относительно низких рабочих температур замка - менее 700°C (расчетные значения достигают $450-550^{\circ}\text{C}$).

Анализ разрушения и развития трещин показывает, что начальные зоны зарождения трещин в некоторых случаях совпадали с различными концентраторами напряжений. Особый интерес представляют трещины, развивающиеся от участков сульфидно-оксидной газовой коррозии (СОК) на поверхности хвостовиков. Отмечены также случаи, при которых явных металлургических и технологических дефектов по месту зарождения трещин не имелось.

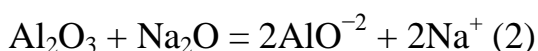
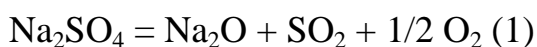
Отличительной особенностью всех трещин является схожесть их макро- и микрорельефа, слоистость и ветвистость, отсутствие макро- и микропластической деформации (что свидетельствует о хрупком характере разрушения), первоначальное развитие магистральной трещины преимущественно в одной плоскости в виде фасетки с «веерообразным рисунком» от статической нагрузки с различной скоростью подрастания трещины во времени.

Для защиты от коррозии и перегрева на рабочую часть лопаток наносятся покрытия. Платиноалюминидные покрытия наносятся состоят из слоя платины в несколько микрон, после чего проводится высокотемпературное алитирование. (требуется качественная очистка поверхности перед нанесением Pt), либо хромоалитированием поверх слоя платины, либо соли платины методом наплавки с последующим вакуумным отжигом и алитированием.

Хромовые диффузионные покрытия обеспечивают существенно лучшую защиту лопаток из жаропрочных сплавов от сульфидной коррозии по сравнению с алюминидными. Но, ввиду пониженной скорости диффузии, насыщение проводится при высоких температурах (1100-1200 °С), что приводит к высокой поверхностной твердости и хрупкости.

Изолирующие покрытия наносят плазменным, ионно-плазменным, детонационным напылением, ионным распылением, химическим осаждением и пр.

В [1] подробно описан механизм разрушения покрытия. Высокотемпературная коррозия приводит к ускоренному окислению при наличии сульфатов или хлоридов. Защитная пленка из Al_2O_3 будет расходоваться в результате реакций с солями [2, 3].



Затем, под действием градиента концентрации, AlO^{-2} мигрирует с поверхности раздела соль/оксид на поверхность раздела соль/воздух, где щелочность расплавленной соли низкая, и, следовательно, Al_2O_3 повторно осаждается в результате следующей реакции:



Высвобождение O^{2-} может увеличить щелочность поверхности раздела соль/оксид, а затем ускорить расплавление покрытия из оксида алюминия. При продолжении этого процесса самоциклирования все больше и больше Al будет потребляться из покрытия. Однако вновь образующийся слой Al_2O_3 пористый и легко расслаивается. При введении NaCl в пленку солей процесс горячей коррозии ускоряется с помощью циклических реакций оксихлорирования и хлорирования/окисления, что приводит к дополнительному растворению защитной оксидной пленки [4]:



Разрушение покрытия приводит к интенсивной сульфидно-оксидной коррозии. Закономерности сульфидно-оксидной коррозии [5, 6] жаропрочных сплавов по механизму отличаются от химической коррозии, то есть имеют иной характер температурной зависимости, особенностей влияния тех или иных легирующих элементов в сплаве. Существенное влияние на скорость коррозии оказывает состав и количество сорбированных на поверхности деталей зольных отложений. При этом расплавление образующихся хлоридов и сульфатов приводит к электрохимическому механизму коррозии, что ускоряет процесс многократно.

Водород может проникать в металл при литье, термической обработке, травлении, при нанесении электролитических покрытий и пр., а также в процессе эксплуатации при коррозии изделий по механизму аналогично [7].

Окклюзия водорода приводит к увеличению количества внутренних дефектов, дислокаций и к зарождению и распространению трещин в металлах. Особенности развития трещин приведены на Рис. 3:

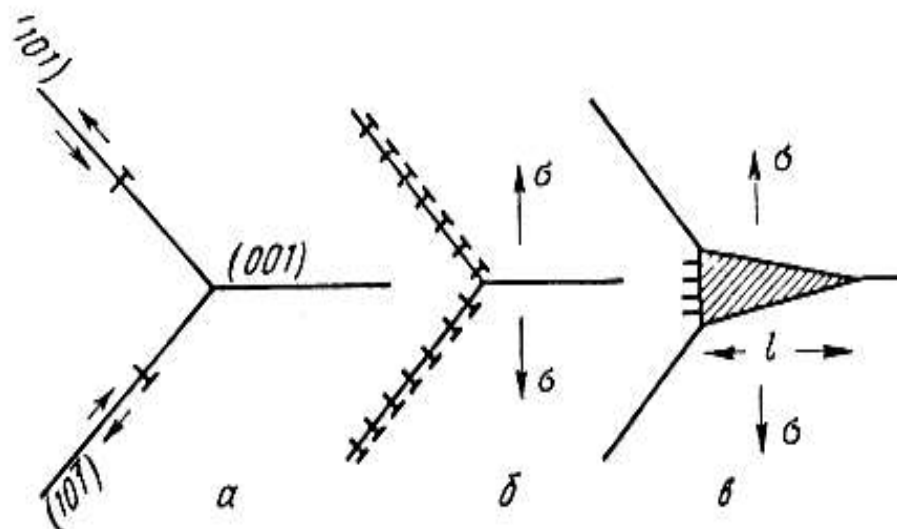


Рисунок 3 - Схема Коттрелла увеличения энергии в вершине трещины, возникающей при слиянии дислокаций, скользящих в двух пересекающихся плоскостях скольжения: а, б – скольжение и коагуляция дислокаций в двух пересекающихся плоскостях, в – раскрытие трещины вдоль плоскостей спайности

Появление расплавленных солей на поверхности металла в процессе эксплуатации может вызвать эффект Ребиндера – явление понижения прочности твердых тел в результате адсорбции из окружающей среды поверхностно-активных веществ.

Снижение свойств сплава (относительно расчетных значений) в интервале температур 500-750°С в сочетании с неблагоприятной КГО.

Металлургические концентраторы напряжений – горячие литейные трещины, высокоугловые границы зерен, литейные микропоры, литейные засоры, растрескивание по месту ЭИ маркировки (рис. 4).

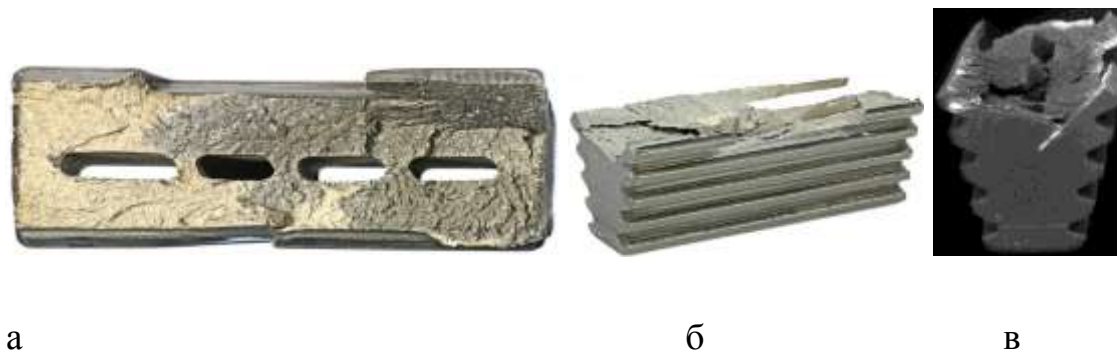


Рисунок 4 - Вид поломки РЛ по хвостовой части: а – вид сверху, б – вид сбоку, в – место зарождения трещины

Выводы

Для исследования механизма разрушения лопаток из сплава ЖС32-ВИ (и определение наиболее значимого фактора, вызывающего растрескивание), а также разработка способов и мероприятий борьбы с этим видом разрушения отремонтированных РЛ необходимо пооперационно оценить содержание водорода в образце сплава, гетерогенность структуры, состав поверхностных слоев, КГО, напряженное состояние сплава.

Список литературы

1. Meiheng Li, Xiaofeng Sun, Wangyu Hu, Hengrong Guan, Shuguang Chen. Hot Corrosion of a Single Crystal Ni-Base Superalloy by Na-Salts at 900°C // Oxidation of Metals, Vol. 65, art, 3, DOI: 10.1007/s11085-006-9004-3
2. Sánchez L., Bolívar F.J., Hierro M.P., Pérez F.J. Effect of Ce and La additions in low temperature aluminization process by CVD-FBR on 12% Cr ferritic/martensitic steel and behavior in steam oxidation, Corros. Sci. 50 (2008) 2318–2326.
3. Robert A., Rapp. Hot corrosion of materials: a fluxing mechanism, Corros. Sci. 44 (2002) 209–221.
4. Laptev A., Kurs M., Lonskaya N., Davydov D., Averina A. Investigation of corrosion damage of hydration aluminium alloys at full-scale accelerated tests.

International Journal of Engineering and Technology(UAE). 2018. Т. 7. № 4. С. 5061-5066.

5. Getsov L.B., Shelyapina N.M., Laptev A.B., Puzanov A.I. Sulfide oxide corrosion of modern heat-resistant alloys. Russian Aeronautics. 2019. Т. 62. № 4. С. 689-695.

6. Медведев И.М., Никитин Я.Ю., Пузанов А.И., Лаптев А.Б. Методы испытаний жаропрочных сплавов на стойкость к сульфидно-оксидной коррозии (обзор). Труды ВИАМ. 2018. № 11 (71). С. 93-100.

7. Savikovskii A.V., Semenov A.S., Getsov L.B. Crystallographic orientation, delay time and mechanical constants influence on thermal fatigue strength of single - crystal nickel superalloys. Materials Physics and Mechanics. 2020. Т. 44. № 1. С. 125-136.

УДК 620.1; 663.18

Этапы исследования биодеструкции полимерных материалов в водных средах

Лаптев А.Б.¹, д.т.н.; Турова Т.П.², д.б.н.; Назина Т.Н.³, к.б.н.; Соколова Д.Ш.³, к.б.н.; Полтаруха О.П.⁴, к.б.н.; Голубев А.В.⁵; Киреев Д.М.⁵, к.т.н.

¹ ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» ГНЦ

² ФГУ Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН

³ ФГУ ФИЦ «Фундаментальные основы биотехнологии» РАН

⁴ ФГУ Институт экологии и эволюции РАН

⁵ ФГБУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет

Аннотация

*С использованием метода высокопроизводительного секвенирования генов 16S рРНК и биоинформатического анализа определено разнообразие и потенциальная функциональная активность бактерий, развивающихся на поверхности образцов полимеров в водоемах. Наибольшая потенциальная способность к деградации полимеров была обнаружена для микробного сообщества сточной воды нефтехимического предприятия, где потенциальными деструкторами ПЭТ были бактерии родов *Pseudomonas* и *Acidovorax*, а деструкторами ПС были бактерии родов *Pseudomonas* и *Arenimonas*.*

Ключевые слова

биодеструкция, полиэтилентерефталат, полистирол, секвенирование, фермент

Расширение производства, применения и утилизации полимерных композиционных материалов (ПКМ) связано с их высокой стойкостью в природных средах по сравнению с традиционными стальными конструкциями. Экологически безопасный и получающий все большее распространение метод утилизация бытовых и промышленных отходов - это биологическая утилизация. Однако уже сейчас на биологических очистных сооружениях активно развиваются бактерии, способные к биодеструкции полимеров. С течением времени и с появлением большого количества полимерных изделий все большее количество микроорганизмов приспособливается к данному материалу и использует его в качестве питательного субстрата. Для предотвращения биодegradации ПКМ и обеспечения длительных сроков эксплуатации необходимо пересмотреть ряд мер по контролю за использованием, хранением и утилизацией конструкций и изделий из данного типа материалов [1, 2].

Расширение производства, применения и утилизации полимерных композиционных материалов (ПКМ) связано с их высокой стойкостью в природных средах по сравнению с традиционными стальными конструкциями. Экологически безопасный и получающий все большее распространение метод утилизация бытовых и промышленных отходов - это биологическая утилизация. Однако уже сейчас на биологических очистных сооружениях активно развиваются бактерии, способные к биодеструкции полимеров. С течением времени и с появлением большого количества полимерных изделий все большее количество микроорганизмов приспособливается к данному материалу и использует его в качестве питательного субстрата. Для предотвращения биодegradации ПКМ и обеспечения длительных сроков эксплуатации необходимо пересмотреть ряд мер по контролю за использованием, хранением и утилизацией конструкций и изделий из данного типа материалов. [3, 4]

Материалы и методы

На основании опыта проведенных исследований выбор образцов полиэфирных материалов с различным составом: матрица, наполнитель, биоцидные добавки [5, 6];

ПЭТФ (длинный прозрачный)

полистирол (длинный черный)

сталь 20

полиэфирная смола с оксидом хрома (зеленый квадратный)

–с окисью титана (насыщенно-белый квадрат)

–с окисью цинка (просто белый квадрат)

– с окисью свинца (желто-зеленый квадрат)

– без наполнителя (прозрачный квадрат)

– с опилками (грязно желтый квадрат)

Внешний вид образцов после испытаний в морской воде приведен на рис. 1.

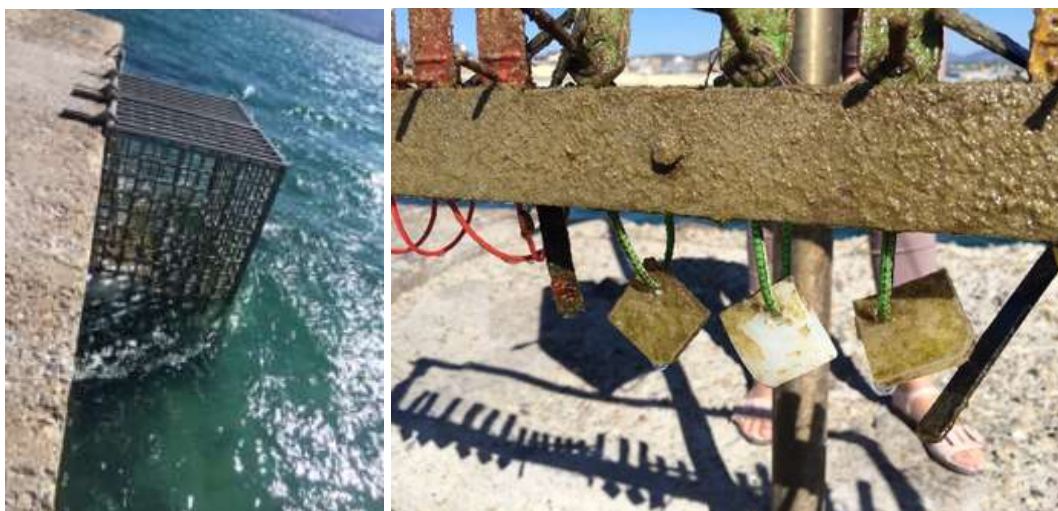


Рисунок 1 - Внешний вид морского стенда ГЦКИ и образцов после экспозиции

Для исследования микробиологии использовано высокопроизводительное секвенирование V3–V4 региона гена 16S рНК было получено суммарно 257002 фрагмента гена 16S рНК (рида) для библиотек из 8 проб микробных обрастаний на подложке полистирола. Все

последовательности были сгруппированы в 4286 операционных таксономических единиц (ОТЕ) с уровнем сходства $\geq 98\%$.

Для идентификации бактерий использовали модуль “Local Mapper” программы iVicotak.

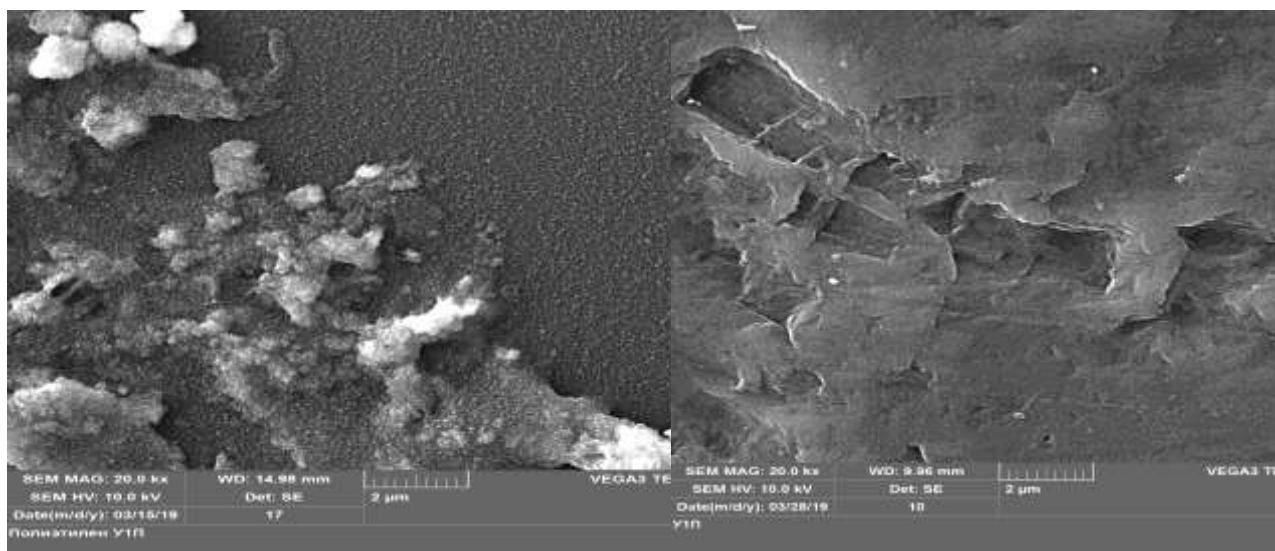
Результаты и обсуждение

На рис.2. представлены микрофотографии образцов ПЭТФ после экспонирования в оборотной воде промышленного предприятия (А и Б) и в морской воде (В и Г). [7, 8]

Группирование 794 родов бактерий, выявленных в составе обрастаний на поверхности исследуемых образцов, определяется типом водной среды, а не материалом образца.

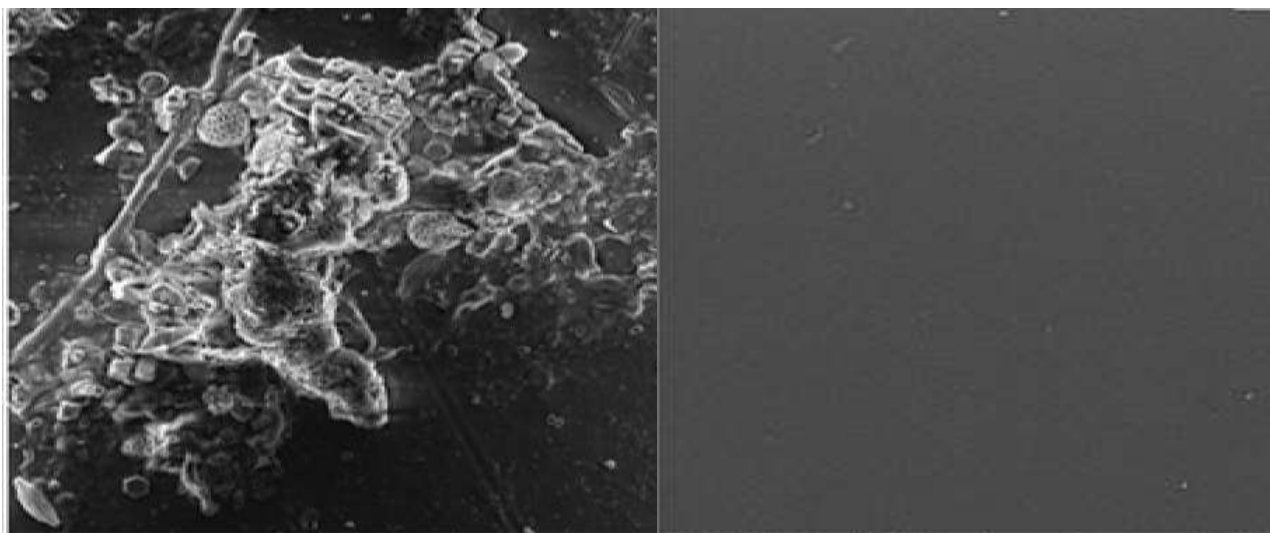
Образцы распределяются на 3 кластера согласно типу водных сред. Внутри кластера Marine (морская вода) наблюдается тенденция к группированию согласно материалу образца. Внутри кластера Industrial (промышленная оборотная вода) наблюдаются различия согласно времени экспозиции и влиянию антимикробной обработки.

Кластирование доминантных (топ-25) родов бактерий в зависимости от материалов образцов и типов водных сред показало, что образцы распределяются на 2 кластера, коррелирующих с морской (Marine) и пресноводными (Industrial и Fresh) типами сред.



А - Обрастание поверхности ПЭТ (образец РЕТ60I) биопленкой и солями кальция

Б - Повреждение поверхности ПЭТ под биопленкой



В - Многослойная биопленка на поверхности ПЭТ (образец РЕТ60М)

Г - Интактная поверхность ПЭТ под биопленкой

Рисунок 2 - Микрофотографии образцов ПЭТФ после экспонирования

В результате высокопроизводительного секвенирования V3–V4 региона гена 16S рНК было получено суммарно 257002 фрагмента гена 16S рНК (рида) для библиотек из 8 проб микробных обрастаний на подложке полистирола. Все последовательности были сгруппированы в 4286 операционных таксономических единиц (ОТЕ) с уровнем сходства $\geq 98\%$. [9]

ДНК, экстрагированную из биообрастаний на полистироле, использовали для создания библиотек фрагментов V3–V4 региона гена 16S рРНК методом высокопроизводительного секвенирования.

В полученных библиотеках были выявлены гены 16S рРНК только представителей домена Bacteria, а последовательности архей не были обнаружены. [10]

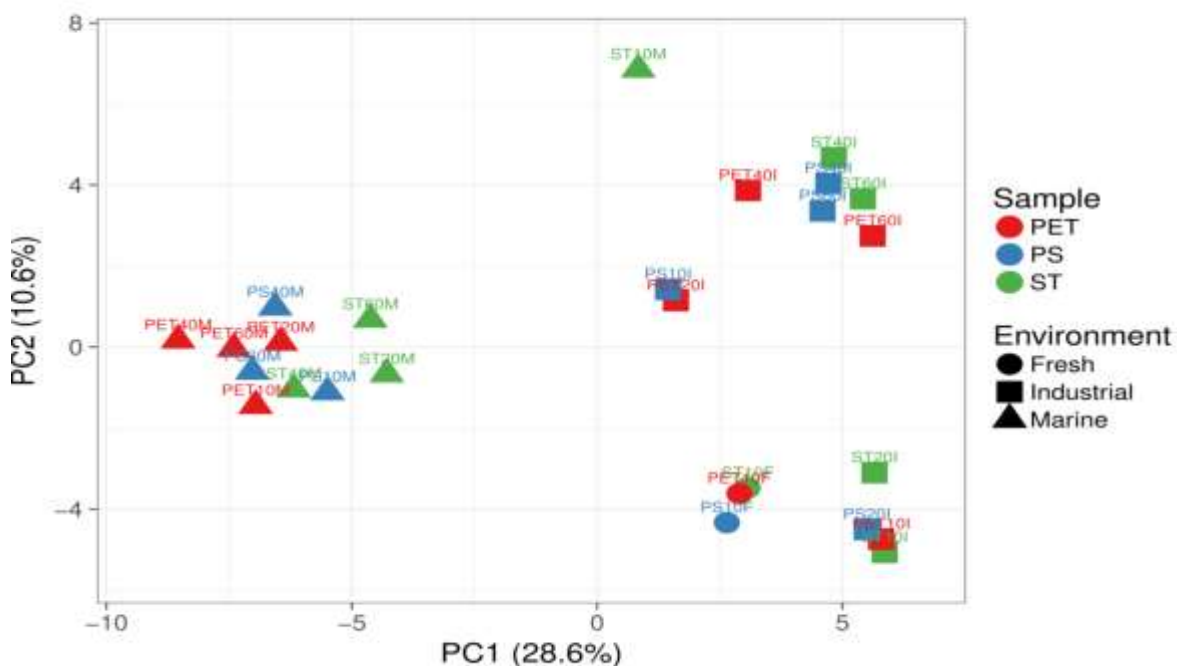


Рисунок 3 - Группирование родов бактерий в зависимости от материалов образцов и типов водных сред (Principal Component Analysis), где ПЭТ (PET) – полиэтилентерефталат; ПС (PS) – полистирол; СТ (ST) сталь 20, Industrial(I) – промышленная оборотная вода; Marine (M) – морская вода; Fresh (F) – чистая пресная вода

В библиотеках флотипы бактерий распределялись по следующим высшим таксонам: Alphaproteobacteria (9.3–54.3% от общего количества последовательностей в библиотеке), Gammaproteobacteria (11.6–52.9%), Bacteroidetes (3.7–25.7%), Actinobacteria (3.2–7.7%), Deltaproteobacteria (1.1–6.5%), Cyanobacteria (0–5.6%) и Planctomycetes (0–12.4%) (рис. 3, табл. S1).

В сообществах встречались также бактерии филумов Firmicutes, Verrucomicrobia, Candidatus Saccharibacteria, Deinococcus-Thermus, Acidobacteria, Parcubacteria, Chloroflexi, Chlamydiae, Gemmatimonadetes и Epsilonproteobacteria (0.1–6.1%).

Pseudomonas и *Acidovorax* – возможные деструкторы ПЭТ;

Pseudomonas и *Altererythrobacter* – возможные деструкторы ПС;

Sulfurimonas и *Mariprofundus* – возможно участвуют в биокоррозии стали.

С помощью модуля “Local Mapper” программы iVicodak был проведен анализ представленности ферментов пути “Дегградация стирола” у бактерий, входящих в сообщества. В результате этого анализа было предсказано наличие у бактериальных сообществ группы Industrial двух ключевых ферментов аэробной дегградации стирола, катаболизирующих стирол до фенилацетальдегида, а также фенилацетальдегид дегидрогеназы, который далее преобразует фенилацетальдегид в ключевой промежуточный продукт – фенилуксусную кислоту . [11]

Фермент фенилацетальдегид дегидрогеназа был более представлен, поскольку он не является специфичным только для пути дегградации стирола, а участвует также в пути «Метаболизм фенилаланина» («Phenylalanine metabolism»).

Программа не выявила у представителей исследуемых сообществ ключевой фермент другого пути дегградации стирола, 2,3-дегидрогеназу, катаболизирующую преобразование стирола в стирол-цис-2,3-дигидродиол. Этот же модуль программы iVicodak позволяет оценить вклад бактерий различных таксонов в осуществление анализируемого пути метаболизма.

Путь “Дегградация стирола” в группе Industrial осуществляли в основном гаммапротеобактерии родов *Pseudomonas* и *Aeromonas* и бетапротеобактерии рода *Simplispira*; в группе Marine – альфапротеобактерии

родов *Marivita*, *Erythrobacter* и *Altererythrobacter*; в образце Fresh – альфапротеобактерии рода *Gemmobacte*.

В таблице 1 приведены наиболее вероятные штаммы – биодеструкторы испытанных материалов[12, 13].

Таблица 1 – микроорганизмы биодеструкторы

	Промышленная оборотная вода	%	Морская вода	%	Чистая пресная вода	%
ПЭТ	<i>Parareinheimera aquatica</i> <i>Acidovorax delafieldii</i> <i>Chryseobacterium balustinum</i>	>1 >1 >1	<i>Parareinheimera aquatica</i> <i>Pelagicoccus albus</i>	<1 >1	<i>Parareinheimera aquatica</i> <i>Acidovorax delafieldii</i> <i>Chryseobacterium balustinum</i>	<1 <1 <1
ПС	<i>Arenimonas malthae</i> <i>Alcaligenes faecalis</i> <i>Sphingobium lentum</i> <i>Blastomonas natatoria</i> <i>Carnobacterium maltaromatium</i>	>1 >1 >1 >1 >1	<i>Altererythrobacter fulvus</i> <i>Alcaligenes faecalis</i> <i>Blastomonas natatoria</i> <i>Carnobacterium maltaromatium</i>	 <1 >1	 <i>Novosphigobium lentum</i> <i>Blastomonas natatoria</i> <i>Carnobacterium maltaromatium</i>	 <1 <1 <1
СТ	<i>Moraxella osloensis</i> <i>Hydrogenophaga taeniospiralis</i> <i>Methyloversatilis discupilorum</i> <i>Methylorubrum populi</i> <i>Brevundimonas albigilva</i>	<1 >1 >1 >1 <1	<i>Moraxella osloensis</i> <i>Thiomicrospira frisia</i> <i>Methylorubrum populi</i> <i>Mariprofundus ferrooxidans</i> <i>Shimia biformata</i> <i>Brevundimonas albigilva</i> <i>Sulfurimonas unclassified</i>	>1 >1 >1 >1 >1 >1	 <i>Hydrogenophaga taeniospiralis</i> <i>Methyloversatilis discupilorum</i> 	 >1 >1

В результате исследования состава микробных сообществ в 250 образцах природных и антропогенных сред обитания бактерия-деструктор ПЭТ была выделена японскими учеными из стоков предприятия по

переработке пластиковых бутылок. На нефтехимическом предприятии также была выделена бактерия, утилизирующая полиэтилентерефталат (ПЭТ) – *ideonella sakaiensis*. [14]

Выводы

Проблема утилизации бытовых и промышленных отходов пластмасс стала общемировой. Особо перспективным для ее решения выглядит изучение биодegradации пластмасс микроорганизмами, которым способны не только разрушать сами полимеры, но и использовать для своего метаболизма токсичные продукты их распада.

Современные методы метогеномики позволяют изучать разнообразие микроорганизмов на поверхности пластмасс, что способствует поиску потенциальных микроорганизмов-деструкторов пластмасс в различных природных и антропогенных средах.

Исследование биодеструкции ПЭТ в различных водных средах с использованием высокопроизводительного секвенирования генов 16S рНК и биоинформатического анализа для оценки разнообразия бактерий на поверхности образцов ПЭТ позволяет получить и изучить все разнообразие микроорганизмов

Потенциальная способность к деградации ПЭТ была обнаружена только для микробного сообщества охлаждающей воды нефтехимического предприятия. Только в этом сообществе присутствовали бактерии рода *Pseudomonas*, доля которых в составе сообщества существенно увеличивалась к концу экспозиции, что возможно связано с их участием в разрушении ПЭТ.

Сточные воды нефтехимических предприятий являются более вероятным источником потенциальных бактерий-деструкторов ПЭТ, способных утилизировать отходы пластмасс.

При сбросе оборотной воды после использования на нефтехимических предприятиях возможно попадание специфических биодеструкторов в

поверхностные водоемы, заражение акватории и разрушение там технических изделий и сооружений.

Таким образом, проводимые исследования позволят не только выявлять микроорганизмы-биодеструкторы, но создать нормативы по сбросу бактерий в водоемы для обеспечения экологической безопасности.

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"

Список литературы

1. Каблов Е.Н., Ерофеев В.Т., Светлов Д.А., Смирнов В.Ф., Богатов А.Д. Биоповреждения в космических аппаратах // Сб. междунар. науч.-технич. конф. «Композиционные материалы. Теория и практика», 2015. С. 40-46.
2. 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. 40-46. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-2-47-58.
3. Кривушина А.А., Горяшник Ю.С. Способы защиты материалов и изделий от микробиологического поражения (обзор) // Авиационные материалы и технологии, 2017. №2 (47). С.80–86. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-80-86.
4. 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.

5. Tourova T., Sokolova D., Nazina T., Grouzdev D., Kurshev E., Laptev A. Biodiversity of microorganisms colonizing the surface of polystyrene samples exposed to different aqueous environments // Sustainability. 2020. V. 12. Article 3624. DOI: 10.3390/su12093624

6. Лаптев А.Б., Турова Т.П., Соколова Д.Ш., Назина Т.Н., Груздев Д.С., Куршев Е.В. Метод экспресс-определения организмов-биодеструкторов полимерных композиционных материалов в природных средах//В сборнике: Полимерные композиционные материалы нового поколения и технологии их переработки. Материалы всероссийской научно-технической конференции. Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов. Москва, 2020. С. 172-185.

7. Лаптев А.Б., Ермишев В.Ю., Старцев В.О., Соколова Д.Ш. Применение методов молекулярной биологии для оценки биостойкости // В сборнике: XII Всероссийская конференция по испытаниям и исследованиям свойств материалов "ТестМат" по тематике "Современные аспекты в области исследований структурно-фазовых превращений при создании материалов нового поколения". Материалы Всероссийской конференции. 2020. С. 471-478.

8. Турова Т.П., Назина Т.Н., Соколова Д.Ш., Лаптев А.Б. Видовые особенности микробиологического заражения полимерных материалов в морской и пресной воде // В сборнике: Роль фундаментальных исследований при реализации Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года. Материалы VI Всероссийской научно-технической конференции. 2020. С. 61-77.

9. Tourova T.P., Sokolova D.S., Nazina T.N., Gruzdev D.S., Laptev A.B. Phylogenetic diversity of microbial communities from the surface of polyethylene terephthalate materials exposed to different water environments. Microbiology (Mikrobiologiya). 2020. T. 89. № 1. С. 96-106.

10. Лаптев А.Б., Турова Т.П., Соколова Д.Ш. Деструкция полиэфиров микроорганизмами - обрастателями в водных средах. В сборнике: Климат-2019: Современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы. материалы IV Всероссийской научно-технической конференции. 2019. С. 212-216.

11. Куршев Е.В., Николаев Е.В., Голубев А.В., Лаптев А.Б. Биодеструкция термопластов на основе полиэфиров в водных средах различной минерализации. В сборнике: Климат-2019: Современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы. материалы IV Всероссийской научно-технической конференции. 2019. С. 227-232.

12. Турова Т.П., Соколова Д.Ш., Назина Т.Н., Груздев Д.С., Лаптев А.Б. Филогенетическое разнообразие микробных сообществ с поверхности олиэтилентерефталатных материалов при экспозиции в водных средах различного происхождения. 2-й российский микробиологический конгресс. Саранск. В книге: 2-й Российский Микробиологический Конгресс. Материалы конгресса. 2019. С. 39. 0

13. Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Куршев Е.В., Горяшник Ю.С. Особенности биодеструкции термопластов на основе полиэфиров в различных климатических зонах. Труды ВИАМ. 2019. № 7 (79). С. 84-91.

14. Yoshida S., Hiraga K., Takehana T., Taniguchi I., Yamaji H., Maeda Y., Toyohara K., Miyamoto K., Kimura Y., Oda K. A bacterium that degrades and assimilates poly(ethylene terephthalate) // Science. 2016. V. 353. P. 759–759. DOI: 10.1126/science.aad6359

УДК 574.589:[57.045+57.047]

Динамические аспекты формирования сообществ обрастания эстуариев Азовского моря

Матишов Г.Г., академик; Булышева Н.И., к.б.н.; Клещенко А.В., к.г.н.

bulysheva@ssc-ras.ru

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук»

Аннотация

В работе описаны гидролого-гидрохимические особенности акватории проведения натуральных испытаний по формированию сообществ обрастания на экспериментальных пластинах, изготовленных из алюминиевых сплавов марок АМгб и Д16 и углеродистых сталей марок 30ХГСА и Ст3. Показано, что динамика количественных и качественных показателей макрообрастателей подчиняется общим закономерностям, выявленным для северного полушария: максимум развития наблюдается поздней весной, летом и осенью.

Ключевые слова

гидролого-гидрохимические условия, организмы-обрастатели, численность, биомасса, эстуарии, река Дон

Известно, что морская вода является хорошо аэрированным (4-10 мг/л O_2) нейтральным (рН = 7,3-8,6) электролитом с высокой электропроводностью ($\gamma=0,5-6,7$ См/м), обусловленной наличием солей, содержание которых в эстуарных зонах может достигать 5,3 ‰ (по данным исследований, проведенных в феврале 2021 в реке Дон в районе г. Азова Ростовской области). Коррозия металлов в морских водоемах протекает по электрохимическому механизму преимущественно с кислородной деполяризацией и смешанным диффузионно-кинетическим катодным контролем [1]. На скорость коррозии в водной среде оказывает влияние целый ряд факторов, в том числе формирование на материалах сообществ обрастания, которые, в свою очередь, могут стать причиной усиления коррозионных процессов.

Важными, но недостаточно изученными вопросами в экологии сообществ обрастания эстуарной зоны являются: динамика качественных и количественных показателей, этапы сукцессии при формировании сообществ в естественных условиях, а также их отклик на гидролого-гидрохимические параметры водоема, – поэтому целью исследования было описание динамических аспектов сообществ обрастания на экспериментальных пластинах в устьевой области.

Материалы и методы

Изучение динамических аспектов формирования обрастания проводятся специалистами ЮНЦ РАН и ГЦКИ ВИАМ в устьевой области р. Дон в зоне смешения речных и морских вод на полигонах ЮНЦ РАН – Береговой научно-экспедиционной базе (БНЭБ) «Кагальник» (Станция 1) и Гидрометеопосту (ГМП) «Донской» (Станция 2). 19 декабря 2018 г. на глубине 2 метра вертикально были установлены стенды с экспериментальными пластинами площадью 15×15 см, изготовленными из алюминиевых сплавов марок АМгб и Д16 и углеродистых сталей марок 30ХГСА и Ст3 (рис. 1). В качестве контрольных образцов, не склонных к

обрастанию, использовались пластины из органического стекла марки АО-120 (нейтральный материал). По истечению 1, 3, 6, 9 и 12 месяцев экспозиции в воде часть образцов изымалась, каждая пластина фотографировалась с обеих сторон, помещалась в отдельный контейнер с водой, в течение 10-15 минут доставлялась в лабораторию на береговой базе для визуального осмотра и отбора проб оброста. Отбор и обработка организмов-обрастателей осуществлялись в соответствии со стандартными гидробиологическими методиками [2]. При камеральной обработке живого материала сначала отбирали микрофито- и микрозооперифитон, затем макрозооперифитон. В данной работе представлены результаты исследований формирования сообществ макрообрастания. Динамическим аспектам сообществ микрообрастания посвящена отдельная работа, в настоящее время находящаяся в печати.



Рисунок 1 – Схема расположения станций

Параметры воздушной и водной среды фиксировались в автоматическом режиме с дискретностью 10 минут. Соленость рассчитывалась кондуктометрическим способом с использованием уравнения состояния морской воды УС-80 [3].

В течение периода наблюдений проводился отбор проб воды для определения ионного состава, рН, кислорода и биогенов.

Результаты и обсуждения

Гидролого-гидрохимические наблюдения в районе эксперимента.

Гидрохимические условия дельты Дона на акватории проведения эксперимента в течение всего периода исследований обуславливались взаимодействием речных и морских факторов. Речные факторы были представлены объемом речного стока, а морские – частотой и амплитудой сгонно-нагонных явлений и связанными с ними интрузиями осолоненных вод при нагонах или падением уровня воды при сгонах.

В 2019 году выраженного половодья на Нижнем Дону не было. Расходы воды в створе станице Раздорской в апреле-мае составляли 480-550 м³/с (в 2018 году в этот же период 1800-2000 м³/с) и сменились таким же пониженным стоком в летне-осеннюю и зимнюю межень (расходы воды 400-500 м³/с). На конец 2019 и начало 2020 года пришлось еще большее сокращение расходов до 360-380 м³/с, однако, и в весенне-летний период 2020 г не отмечалось увеличение жидкого стока, что позволяет с высокой долей вероятности отнести этот год к маловодным.

Динамика ионного состава вод на Станции 1 характеризовались сезонными изменениями, отмеченными ранее [4]. Летом и осенью 2019 г. и весной и летом 2020 г. воды данной акватории относились к сульфатному классу кальциевой группы с преобладанием в ионном составе сульфатов [5]. В период зимней межени (в условиях сгона 25.12.2019 г.) воды относились к сульфатному классу натриевой группы. Начиная с августа 2019 г. отмечен рост жесткости воды, высокие показатели сохранились и в весенне-летний период 2020 г. В декабре 2019 г. были отмечены максимальные значения жесткости воды, которые составили 25,6 мг-экв/л (рис. 2). Аналогично происходил сезонный ход минерализации воды с пиком в декабре 2019 г., составившим 3,9 г/л (рис. 2). Водородный показатель изменялся от 8,1 до 8,5.

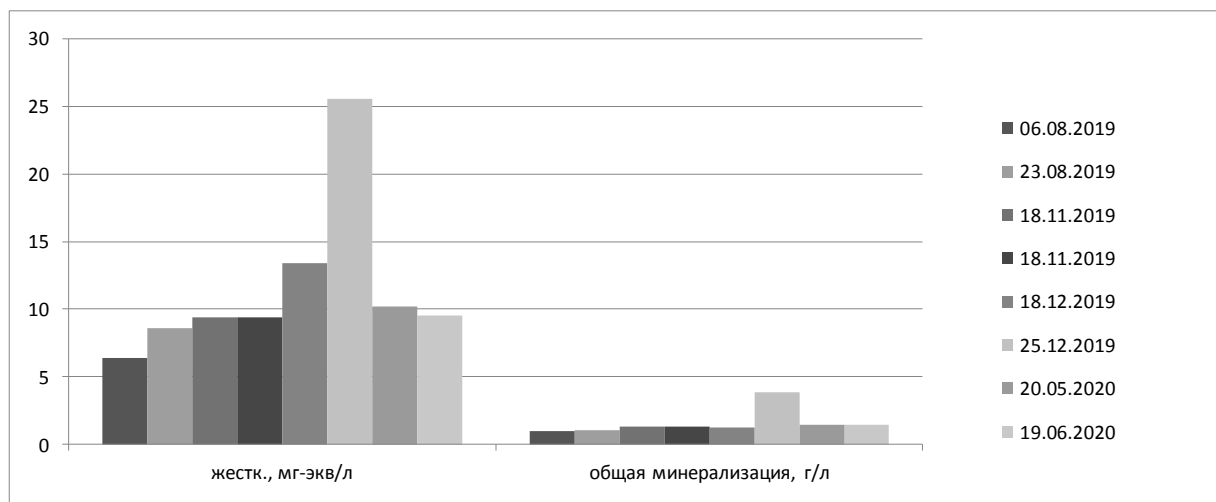


Рисунок 2 – Изменение общей жесткости и минерализации воды на участке экспозиции БНЭБ «Кагальник» (Станция 1)

На акватории в районе Станции 2 в период исследований воды относились к гидрокарбонатному классу кальциевой группы, исключая период нагона 20 мая 2020 года, когда вода была отнесена к хлоридному классу натриевой группы [5]. Минерализация воды на обследуемой акватории во второй половине 2019 г., а также весной и летом 2020 г. сохранялась в пределах 1 г/л (рис. 3). Жесткость изменялась от 6,4 (август 2019 г.) до 8,4 мг-экв/л (декабрь 2019 г.), в весенне-летний период 2020 г. значения опустились до 6 мг-экв/л (рис. 3). Водородный показатель изменялся от 8,1 до 8,7.

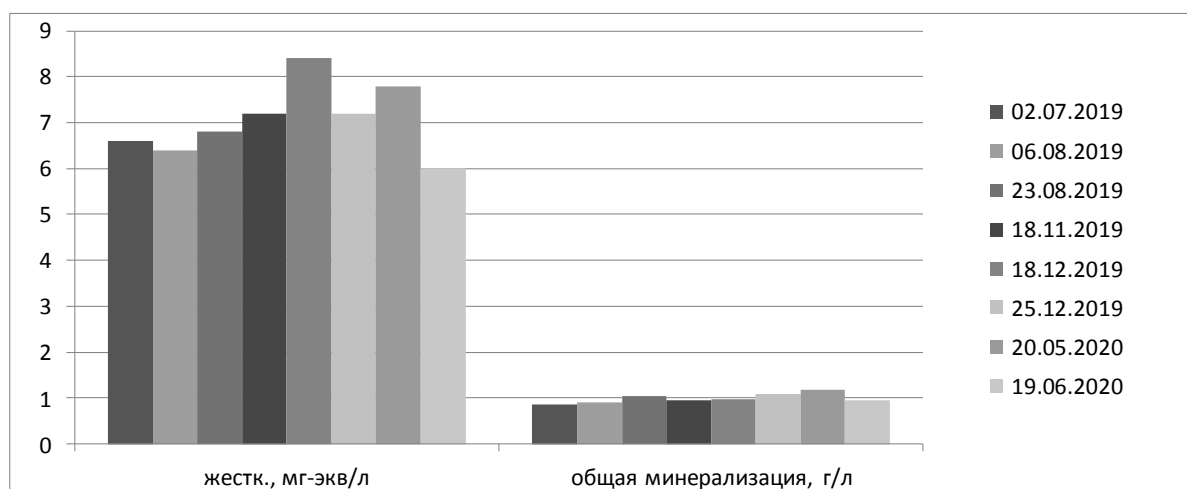


Рисунок 3 – Изменение общей жесткости и минерализации воды на участке экспозиции в ГМП «Донской» (Станция 2)

Биогенные элементы. За рассматриваемый период концентрации минеральных форм биогенных элементов на участке БНЭБ «Кагальник» изменялись в диапазоне от 0,3-0,4 мг N/л в летние месяцы, когда идет активное потребление минеральных форм фитопланктоном, до 1,1 – 1,9 мг N/л в холодный период года (среднемноголетнее значение (C_{cp})= 1,09 мг N/л.), концентрация фосфат-иона изменялась от 0,03 в феврале 2020 г. до 0,11-0,14 мг P/л в летние месяцы 2019 и 2020 гг. (C_{cp} = 0,12 мг P/л) (рис. 4).

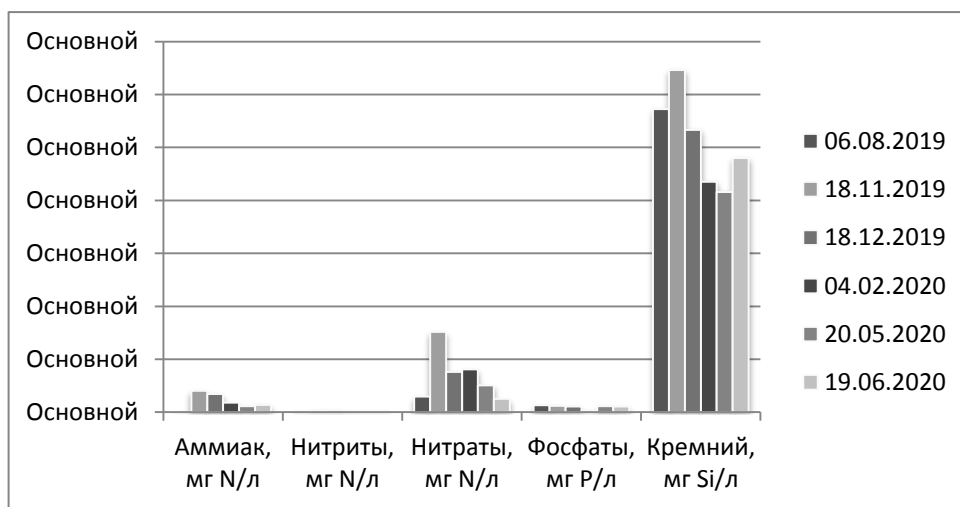


Рисунок 4 – Концентрации минеральных форм биогенных элементов на участке экспозиции БНЭБ «Кагальник» (Станция 1)

На участке акватории у ГМП «Донской» были отмечены несколько повышенные значения концентраций минеральных форм азота и фосфора по сравнению с участком БНЭБ «Кагальник». Так, минеральный азот (аммонийный, нитратный и нитритный ионы) изменялся от 0,62 до 1,18 мг N/л (C_{cp} = 1,09 мг N/л.), концентрация фосфат-иона изменялась от 0,09 до 0,18 мг P/л (C_{cp} = 0,12 мг P/л) (рис. 5).

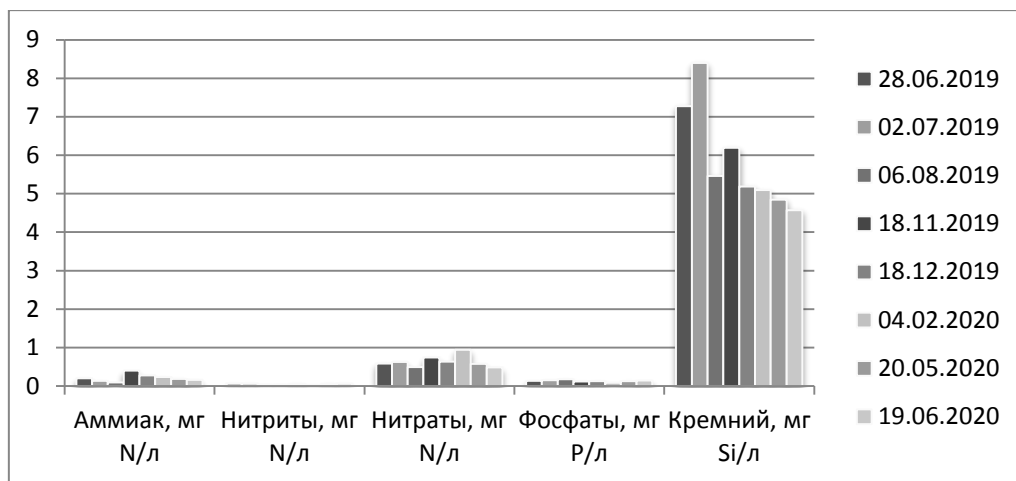


Рисунок 5 – Концентрации минеральных форм биогенных элементов на участке экспозиции ГМП «Донской» (Станция 2)

Полученные во второй половине 2019 – начале 2020 года результаты определений биогенных элементов подтверждают сохранение общих закономерностей сезонного хода минеральных форм биогенных элементов в дельте Дона, для которых характерен зимний максимум и весенне-летний минимум [6].

Совокупность метеорологических и гидролого-гидрохимических параметров (ионный состав, биогенные элементы, насыщение кислородом) не может ни оказывать влияния на структуру и количественные показатели формирующихся на данной акватории сообществ обрастания.

Формирование сообществ макрообрастания на экспериментальных пластинах. В ходе стендовых испытаний *через 1 месяц* экспонирования на пластинах на Станции 1 было отмечено 2 таксона макрозообентоса: бокоплавы *Pontogammarus (Obesogammarus) crassus* (G.O. Sars, 1894) и личинки комаров-звонцов *Chironomus cf. plumosus*, на Станции 2 – 1 таксон – *C. plumosus* (рис. 6, 7).

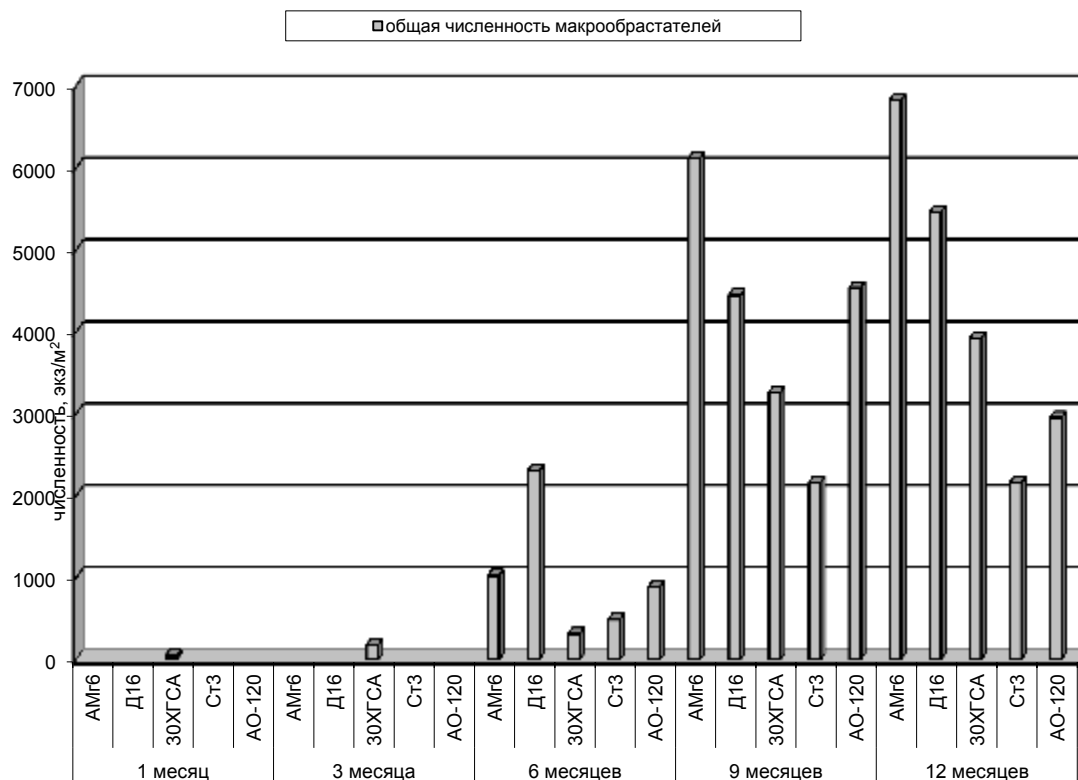


Рисунок 6 – Динамика численности организмов-образателей на экспериментальных пластинах нарастающего срока экспозиции на БНЭБ «Кагальник» (Станция 1)

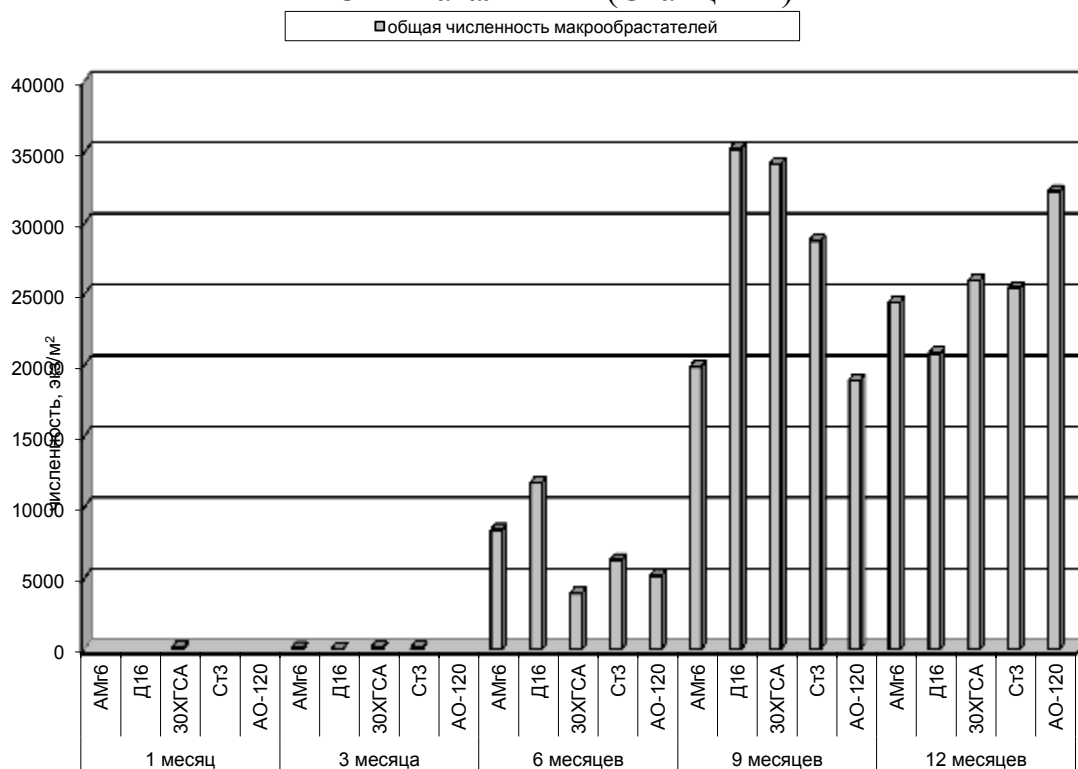


Рисунок 7 – Динамика численности организмов-образателей на экспериментальных пластинах нарастающего срока экспозиции на ГМП «Донской» (Станция 2)

На пластинах, экспонированных в воде **3 месяца** донные беспозвоночные на БНЭБ «Кагальник» наблюдались только на образце 30ХГСА (рис. 6, табл. 1). В обросте на этом образце обнаружены единичные особи двустворчатых моллюсков фильтраторов-сестонофагов *Dreissena polymorpha* (Pallas, 1771), формирующих богатые по биомассе друзовые сообщества в дельте Дона и кутовой части Таганрогского залива, а также нематоды отр. Enoplida и бокоплав *Pontogammarus (Obesogammarus) crassus*.

На станции ГМП «Донской» спустя 3 месяца экспозиции организмы макрозообентоса были зарегистрированы практически на всех пластинах, (за исключением пластин из органического стекла). Число таксонов на образцах колебалось от 1 до 4 (рис. 7, табл. 1). Всего в обросте выявлено 5 таксонов: Enoplida, *Tubifex tubifex* (O. F. Müller, 1774), *P. crassus*, *C. cf. plumosus*, *Hydrobia acuta* (Draparnaud, 1805). Единичные особи моллюсков *D. polymorpha* были отмечены только на пластине Д16.

Таблица 1 – Диапазон основных количественных характеристик по станциям в течение всего периода исследований

Период экспозиции	Количество таксонов на станции, мин. – макс.		Общая биомасса по станции, (г/м ²) мин. – макс.		Общая численность на станции, (экз/м ²) мин. – макс.	
	Ст. 1	Ст. 2	Ст. 1	Ст. 2	Ст. 1	Ст. 2
1 месяц	0 – 2	0 – 1	0 – 0,001	0 – 0,001	0 – 44	0 – 133
3 месяца	0 – 3	1 – 4	0 – 0,01	0,001 – 0,01	0 – 178	0 – 133
6 месяцев	4 – 7	4 – 10	1,48 – 4,43	1,24 – 5,86	310 – 2304	3943 – 11740
9 месяцев	4 – 8	4 – 10	5,10 – 271,3	2,6 – 512,5	2156 – 6116	18964 – 35244
12 месяцев	2 – 5	3 – 5	1,67 – 201,23	2,17 – 611,12	2156 – 6820	20856 – 2252

На образцах, находившихся в воде в течение **6 месяцев**, наблюдался рост численности макробеспозвоночных (рис. 6, 7). Следует отметить, что

количественные показатели, зарегистрированные на пластинах, экспонируемых у ГМП «Донской» в 5 – 12 раз превосходили зафиксированные на аналогичных пластинах, выставленных у БНЭБ «Кагальник». На всех пластинах выявлены обрастания, сформированные мшанками *Fredericella sultana* (Blumenbach 1779) (Bryozoa: Phylactolaemata), на ряде пластин среди обрастателей доминировали гидроиды *Cordylophora caspia* (Pallas, 1771) (Hydrozoa: Cnidaria). В большом количестве на образцах присутствовала молодь моллюсков *D. polymorpha* и ракообразные *Corophium volutator* (Pallas, 1766), формирующие специфические корофиидные илы в дельте Дона. Проективное покрытие обрастателей составляло от 15 до 80% (максимум отмечен на пластине из сплава Д16 на ГМП «Донской»).

После 6 месяцев на БНЭБ «Кагальник» в пробах оброста выявлено 8 таксонов: *F. sultana*, *C. caspia*, *T. tubifex*, *Viviparus viviparus* (Linnaeus, 1758), *D. polymorpha*, *P. crassus*, *C. volutator*, *C. cf. plumosus*. На ГМП «Донской» отмечено 11 таксонов: *F. sultana*, *C. caspia*, *T. tubifex*, *Piscicola geometra* (Linnaeus, 1761), *Caspiobdella caspica* (Selensky, 1915), *H. acuta*, *V. viviparus*, *D. polymorpha*, *P. crassus*, *C. volutator*, *C. cf. plumosus*.

По истечению **9 месяцев** зафиксирован резкий рост численности и биомассы макрообрастателей (рис. 6, 7, табл. 1). Отмечена смена доминирующих видов: после 6 месяцев экспозиции на экспериментальных пластинах по численности преобладали мшанки и гидроиды, после 9 – двустворчатые моллюски *Dreissena polymorpha* (Pallas, 1771).

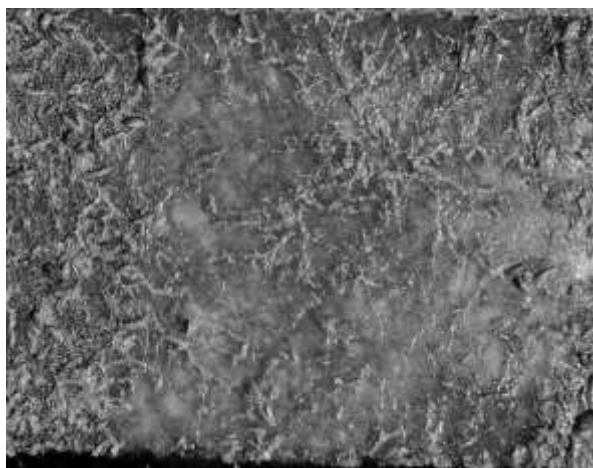
На станции ГМП «Донской» на пластинах, изготовленных из стали обеих марок среди обрастаний *D. polymorpha* отмечены единичные особи моллюска-вселенца *Dreissena bugensis* (Andrusov, 1897).

Максимальные показатели численности зарегистрированы на пластине из алюминиевого сплава Д16 на Станции 2. Проективное покрытие обрастателей составляло от 65 до 90%. Сократились площади, занятые мшанками и гидроидами (рис. 6, 7, табл. 1).

После 12 месяцев экспозиции максимальные показатели численности выявлены на пластине из оргстекла на Станции 2. Как и на девятимесячных пластинах, наибольший вклад в биомассу на обеих станциях вносили моллюски *D. polymorpha* (рис. 7, табл. 1). Мшанки и гидроидные полипы отсутствовали.

Таким образом, в ходе эксперимента было отмечено, что сезонная динамика показателей макрообрастателей на изолированных от донных осадков антропогенных субстратах подчиняется общей закономерности, описанной в работе А.Ю. Звягинцева [7]: скорость развития сообществ обрастания максимальна поздней весной, летом и осенью, и резко снижается в позднеосенний и зимний периоды с «поправкой» на природные явления (колебания температуры и солености, сгоны и т.д.).

Обращает на себя внимание и тот факт, что обрастания начинали формироваться в верхней части образца в зоне контакта с деревянными стендами (рис. 8).



6 месяцев



9 месяцев

Рисунок 8 – Сообщества обрастания на экспериментальных пластинах, изготовленных из оргстекла через 6 и 9 месяцев экспозиции (ГМП «Донской»)

Особенностью сообществ обрастания экспериментальных пластин в устьевой области Дона является отсутствие макрофитов во все сроки учета.

В настоящее время эксперимент продолжается. По данным исследований, проведенных коллегами из ГЦКИ ВИАМ, наибольшая глубина коррозионных поражений отмечается на образцах, изготовленных из сплава Д16, на протяжении всего периода испытаний. Глубина межкристаллитной коррозии достигала значительного уровня уже после трех месяцев экспозиции (0,700 – на ГМП «Кагальник» и 0,941 – на ГМП «Донской»), а после 6 месяцев – носила сквозной характер. Следует отметить, что экспериментальные пластины Д16 не отличались наибольшей заселяемостью макрообрастателями (максимум численности зафиксирован только на образцах, экспонировавшихся в течение 9 месяцев на Станции 2), и не были первыми, на которых начали формироваться сообщества макрообращения. Кроме того, на пластинах Д16 не были отмечены максимальные показатели численности и биомассы микрообращателей [8]. Таким образом, необходимо провести более детальный анализ полученных данных и оценить вклад сообществ обрастания в коррозионные процессы, протекающие на экспериментальных образцах.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 18-29-05078 мк.

Список литературы

1. Худякова Л.П., Флегентов И.А., Харисов Р.А., Жевелев О.Ю., Шестаков А.А., Фархетдинов И.Р. Исследование коррозионной стойкости сталей к воздействию морской воды // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов 2020, №4 (126). С. 88 – 99. DOI: 10.17122/ntj-oil-2020-4-88-99
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.: Гидрометеоздат, 1987. – 296 с.

4. Матишов Г.Г., Клещенко А.В., Григоренко К.С., Московец А.Ю., Кириллова Е.Э. Изменение водного баланса в бассейне Нижнего Дона в условиях маловодья // Наука Юга России. 2018. Т. 14, № 3. С. 45-55. DOI: 10.7868/S25000640180306

5. Матишов Г.Г., Булышева Н.И., Клещенко А.В. Особенности динамики оседания макрообрастателей на экспериментальные пластины в зоне смешения речных и морских вод // КЛИМАТ-2020: Современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы (10-11 сентября 2020 г., Москва). – Москва: изд-во ВИАМ, 2020. – С. 285-295.

6. Сорокина В.В., Бердников С.В. Биогенная нагрузка Дона и Кубани на экосистему Азовского моря // Водные ресурсы. 2018. Т. 45, № 6. С. 670-684. DOI 10.1134/S0321059618060147

7. Звягинцев А.Ю. Морское обрастание в северо-западной части Тихого океана. – Владивосток: Дальнаука, 2005. – 432 с.

8. Bulysheva N., Glushchenko G., Kleshchenkov A., Varchenko E. Formation of fouling communities on experimental plates after 6 months of exposition in the mouth area of the Don River // International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management. 2020. Vol. 20., B. 3.1. P. 131-138. DOI: 10.5593/sgem2020/3.1/s12.017

УДК 678.7

Исследование воздействия тропических микроорганизмов на полимерные плёночные материалы

Кривушина А.А., к.б.н.; Севастьянов Д.В., к.х.н.; Шеин Е.А., к.т.н.;
Дасковский М.И., к.т.н.

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

Аннотация

Проведено лабораторное исследование биодegradации плёночных полимерных материалов (полиэтилен низкого давления, полиэтилен высокого давления, полипропилен, полиэтилентерефталат, поливинилхлорид) под действием штаммов микромицетов, характерных для экосистемы острова Куба. Установлено, что наибольший рост микромицетов наблюдается на образцах ПВХ. Процессы биодegradации подтверждаются снижением массы образцов после испытаний по двум методикам в течение 28 суток и 5 месяцев.

Ключевые слова

биодegradация, штаммы микромицетов, плёночные полимерные материалы, биоповреждения

Введение

Актуальность проблемы утилизации пластиковых отходов в последние годы не вызывает сомнений в связи с постоянным ужесточением экологических требований [1-6]. Одним из подходов к решению данной проблемы является биodeградация синтетических пластиков под действием микроорганизмов (бактерий, грибов). Подробный анализ процессов биоразложения синтетических термопластичных полимеров и пластиков на их основе приведён в обзорной работе [1].

Наиболее разрушительным для материалов является тропический климат, характеризующийся высокими значениями температуры и относительной влажности воздуха, а также интенсивным УФ-излучением, что в случае полимерных материалов вызывает их старение. Кроме того, биоразнообразие тропических экосистем, в том числе островных, отличающихся высоким уровнем эндемичности, обеспечивает широкий выбор микроорганизмов, среди которых с высокой вероятностью найдутся виды, способные к биоразложению пластиков. Представляется актуальным изучение биodeградации пластиков посредством воздействия микробиологической среды, характерной для островных тропических экосистем. Подобные исследования позволят выбрать наиболее агрессивные для синтетических пластиков микроорганизмы с целью последующей разработки технологий биоразложения наиболее широко используемых в промышленности полимеров [7-15]. Одним из ярких представителей тропических островных экосистем является экосистема острова Куба.

Данная работа посвящена изучению воздействия в лабораторных условиях штаммов микромицетов, выделенных в условиях экосистемы острова Куба, на образцы пластиковых плёнок (полиэтилен низкого давления, полиэтилен высокого давления, полипропилен, поливинилхлорид, полиэтилентерефталат).

Материалы и методы

Для исследования были взяты 5 видов полимерных плёночных материалов, представляющих наиболее широко используемые в промышленности виды пластика: полиэтилен низкого давления (ПНД), полиэтилен высокого давления (ПВД), поливинилхлорид (ПВХ), полиэтилентерефталат (ПЭТФ), полипропилен (ПП). Полимерные плёночные материалы испытывались в виде образцов 10 мм x 150 мм.

Для испытаний были использованы 13 штаммов микромицетов, выделенных с поверхности различных материалов в условиях экосистемы острова Куба: *Acremonium sp.*, *Aspergillus niger*, *Cladosporium hillianum*, *Cladosporium perangustum*, *Cladosporium perangustum*, *Cladosporium tenuissimum*, *Fusarium lactis*, *Fusarium proliferatum*, *Mycelia sterilia*, *Penicillium corylophilum*, *Penicillium cyclopium*, *Penicillium restrictum*, *Phoma sp.*

Для подтверждения деструктивной активности выделенных штаммов предварительно было проведено исследование активности роста всех выделенных штаммов микромицетов на селективных питательных средах: агаризованной минеральной среде с добавлением микрокристаллической целлюлозы в качестве единственного источника углерода, а также на агаризованной минеральной среде без целлюлозы в качестве контроля. По характеру роста и морфологическим признакам установлено, что выделенные штаммы являются потенциальными деструкторами и представляют интерес для дальнейших исследований влияния их роста на свойства различных групп материалов. К таким морфологическим признакам относится более плотный и объёмный внешний вид колоний, обильное образование воздушного мицелия, более интенсивное развитие спороношений, более яркая пигментация мицелия [16].

Перед испытанием на грибостойкость образцы полимерных плёнок взвешивали на аналитических весах AND GH-200.

Изучение деструктивного воздействия штаммов микромицетов проводили по двум методикам: ГОСТ 9.049-91, метод 1; ASTM G21-15. Для проведения испытаний плёнок по выбранным методикам использовали суспензию спор микромицетов согласно ГОСТ 9.048-89.

В испытаниях по ГОСТ 9.049-91 (метод 1) образцы полимерных материалов инокулировали суспензией спор микромицетов при помощи пульверизатора; инокуляцию осуществляли равномерно по всей поверхности образцов. Контрольные образцы не подвергали инокулированию. Инокулированные и контрольные образцы полимерных плёнок помещали в специальные камеры, которые поддерживают заданную температуру и влажность. Образцы экспонировали в камерах в течение 28 суток при температуре $28 \pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха свыше 90%. После завершения испытаний образцы извлекали из камеры, осматривали, микроскопировали при 50-кратном увеличении и проводили оценку грибостойкости по шестибальной шкале согласно ГОСТ 9.048.

В испытаниях по ASTM G21-15 готовили чашки Петри с агаризованной средой, на поверхности которой после её затвердевания размещали образцы испытуемых полимерных материалов. Далее, как и в первой методике, инокулировали всю поверхность среды вместе с образцами суспензией спор микромицетов. Инокулированные и контрольные образцы полимерных плёнок помещали в специальные камеры, которые поддерживают заданную температуру и влажность. Образцы экспонировали в камерах в течение 28 суток при температуре $28 (\pm 2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха свыше 90%. После завершения испытаний образцы извлекали из камеры, осматривали, микроскопировали при 50-кратном увеличении и проводили оценку грибостойкости по пятибальной шкале согласно ASTM G21-15.

После завершения оценки грибостойкости образцы плёнок очищали от органических загрязнений с помощью ваты и этанола, а затем проводили взвешивание на аналитических весах AND GH-200.

Результаты и обсуждение

Выбор ГОСТ 9.049-91 (метод 1) для определения грибостойкости испытуемых полимерных плёнок обусловлен тем, что он позволяет делать вывод о содержании компонентов, поддерживающих рост и развитие микроорганизмов. Данная методика предусматривает приготовление споровой суспензии в воде, без добавления каких-либо компонентов. В случае активного роста (более трёх баллов по шкале ГОСТ 9.048) можно утверждать, что материал не является грибостойким, и что микромицеты развиваются за счёт усвоения самого материала. При проведении испытания согласно ASTM G21-15 рост микромицетов происходит за счёт питательной среды, которая играет роль подложки для испытуемых материалов. В данном случае идёт более интенсивное воздействие на испытуемые материалы. Указанная методика, как правило, применяется для исследования материалов, которые эксплуатируются в условиях наличия органических загрязнений, а также для определения фунгицидных и фунгистатических свойств материалов.

Результаты по определению грибостойкости образцов полимерных плёнок после 28 суток испытаний по ГОСТ 9.049-91 (метод 1) и ASTM G21-15 представлены в таблице 1. Как видно из таблицы 1, для четырёх из пяти исследованных типов полимерных материалов характерен балл грибостойкости, равный 1.

В случае испытания по ГОСТ 9.049-91 (метод 1), на поверхности материалов при микроскопировании наблюдали отдельные проросшие в гифы споры. Однако на образцах ПВХ было отмечено активное развитие грибов (рис. 1а-б), что проявлялось в наличии спороношений и хорошо развитого мицелия, покрывающего более 25% площади испытуемых образцов.

Таблица 1 - Грибостойкость полимерных плёнок после 28 суток испытаний

№	Материал	Балл (ГОСТ 9.049, метод 1)	Балл (ASTM G21-15)
1	ПНД	1	1
2	ПВД	1	1
3	ПВХ	5	4
4	ПЭТФ	1	1
5	ПП	1	1



а) масштаб 100 мкм



б) масштаб 500 мкм

Рисунок 1 - Поверхность образца ПВХ после испытаний по ГОСТ 9.049-91, метод 1

При проведении испытаний по ASTM G21-15 уже на 3-5 сутки наблюдали образование колоний микромицетов на питательной среде; на 7 сутки мицелием была покрыта вся поверхность среды, за исключением тех мест, где находились образцы полимерных плёнок. Следует отметить, что при испытаниях по данной методике, даже если материал сам по себе не является питательным субстратом для грибов, он подвержен воздействию вторичных метаболитов, выделяемых микромицетами в процессе роста на питательной среде. Как и в случае первой методики, отмечено слабое развитие микромицетов на образцах четырёх типов полимерных материалов:

ПВД, ПНД, ПЭТФ, ПП. Активное развитие мицелия и наличие большого количества спороношений отмечено для образцов ПВХ (рис. 1).

С целью определения степени воздействия микромицетов на полимерные плёнки, помимо визуальной оценки степени обрастания было проведено измерение массы образцов до и после испытания на грибостойкость. Контрольные образцы находились в условиях повышенной влажности (свыше 90%) и при температуре $+28 (\pm 2)^\circ\text{C}$, но не подвергались воздействию грибов. Для всех пяти типов пластиков наблюдали незначительное увеличение массы, что, по всей видимости, связано с влагопоглощением полимерных материалов.

Масса образцов, подвергшихся воздействию микромицетов, практически не изменилась как в случае проведения испытания по ГОСТ 9.049-91, метод 1, так и в случае более жёстких условий по ASTM G21-15. Можно предположить, что масса образцов при проведении испытаний изменялась в двух направлениях: в сторону увеличения в процессе влагонасыщения образцов пластиков, а также в сторону уменьшения в результате биологической деградации образцов под воздействием вторичных метаболитов микромицетов. Для проверки данного предположения необходимо проведение более длительных исследований воздействия микромицетов на полимерные плёнки.

Дополнительно было выполнено взвешивание образцов поливинилхлорида сразу после завершения испытания по ГОСТ 9.049-91, метод 1, поскольку данный материал оказался единственным, на котором наблюдалось активное развитие грибов. Взвешивание было проведено с образовавшейся на поверхности образцов биомассой. Масса образцов с грибами снизилась по сравнению с исходной, в среднем, на 0,3% (0,0008 г), а после смыва биомассы ещё на 0,1% (0,0002 г). В случае воздействия по ASTM G21-15, уменьшение массы образцов составило 0,15% (0,0004 г). Взвешивание вместе с биомассой после испытания по ASTM G21-15 не

проводили, поскольку образцы в процессе испытания находились на питательной среде, и определение массы образцов с остатками среды и мицелия с чашек привело бы к некорректному результату.

Поскольку при проведении испытаний в течение 28 суток изменения массы образцов были незначительные, были организованы повторные испытания по тем же методикам, но в течение 5 месяцев. Для контрольных образцов, находившихся в условиях повышенной температуры и влажности, практически не отмечено изменений по массе. В случае испытаний по ГОСТ 9.049 после 5 месяцев наибольшие изменения отмечены для образцов ПВХ – 1,5% (0,0041 г), также отмечено снижение веса образцов ПНД – 0,8%. После 5-месячных испытаний по ASTM G21-15 также наибольшее снижение веса отмечено для образцов ПВХ – 0,9% (0,0026 г), что косвенно подтверждает наличие деструктивных процессов. Таким образом, несмотря на незначительные изменения массы образцов, при увеличении времени проведения испытания наблюдается тенденция в сторону увеличения изменения значения массы образцов, на которых наблюдается развитие тропических микроорганизмов.

Выводы

1. Установлено, что из пяти исследованных плёночных материалов наибольший рост микромицетов наблюдается на образцах поливинилхлорида ПВХ: грибостойкость при испытании по ГОСТ 9.049, метод 1, составила 5 баллов, при испытании по ASTM G21-15 – 4 балла.

2. Для образцов ПВХ отмечено наибольшая потеря масса после испытаний на грибостойкость, что также свидетельствует о процессах биодеструкции, происходящих под воздействием тропических микроорганизмов. После 28 суток испытаний на грибостойкость потеря массы образцов плёночного ПВХ составила 0,4% (испытание по ГОСТ 9.049, метод 1) и 0,2% (испытание по ASTM G21-15). После 5 месяцев испытаний

на грибостойкость потеря массы образцов плёночного ПВХ составила 1,4% (испытание по ГОСТ 9.049, метод 1) и 0,9% (испытание по ASTM G21-15).

3. Для более подробного исследования процесса биodeградации плёночных полимерных материалов в дальнейшем планируется применение других оценочных методов (сканирующая микроскопия, спектрометрия и др.).

4. Подтверждена деструктивная активность выделенных тропических микромицетов, данные штаммы могут быть использованы для испытаний на грибостойкость различных типов полимерных материалов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ №18-53-34006.

Список литературы

1. Севастьянов Д.В., Дасковский М.И., Шеин Е.А., Скрипачев С.Ю., Усагава З., Авиллейра Г.П., Батиста М.Г. Биodeградация синтетических термопластичных полимеров и пластиков на их основе (обзор). // Все материалы. Энциклопедический справочник, 2020. №7. С.2-14. DOI: 10.31044/1994-6260-2020-0-7-2-14.

2. 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.

3. 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.56-58. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-2-56-68.

4. Каблов Е.Н. Композиты: сегодня и завтра. // Металлы Евразии, 2015. №1. С.36-39.

5. Петров А.В., Дориомедов М.С., Скрипачев С.Ю. Технологии утилизации полимерных композиционных материалов (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2015. №8. Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 10.08.2020) DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-8-9-9.

6. Петров А.В., Дориомедов М.С., Скрипачев С.Ю. Зарубежный опыт развития производства изделий с использованием вторично переработанных композиционных материалов (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн., 2015. №12. Ст. 12. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 10.08.2020) DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-12-12-12.

7. Alshehrei F. Biodegradation of synthetic and natural plastic by microorganisms. // Journal of Applied & Environmental Microbiology, 2017. Vol. 5. No.1. P.8-19. DOI:10.12691/jaem-5-1-2.

8. Ahmed T., Shahid M., Azeem F. et al. Biodegradation of plastics: current scenario and future prospects for environmental safety // Environmental Science and Pollution Research, 2018. Vol.25. No. 8. P.7287-7298. DOI: 10.1007/s11356-018-1234-9.

9. Shah A.A., Hasan F., Hameed A., Ahmed S. Biological degradation of plastics: a comprehensive review // Biotechnology Advances, 2008. Vol.26. P.246-265. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2007.12.005.

10. Лаптев А.Б., Турова Т.П., Голубев А.В., Киреев Д.М. Распространение биодеструкторов полимерных композиционных материалов в природных средах // Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения / материалы IV Всероссийской научно-технической конференции (г. Москва, 18 окт. 2019 г.). М: ФГУП ВИАМ, 2019. С. 84–98.

11. Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Луценко А.Н., Скрипачев С.Ю. Направления исследований в области защиты от коррозии, старения и

биоповреждения материалов // Климат-2017. Проблемы оценки климатической стойкости материалов и сложных технических систем / сб. материалов II всероссийской научно-технической конференции (г. Геленджик, 3-4 августа. 2017 г.). М: ФГУП ВИАМ, 2017. С. 46–54.

12. Калинина И.Г., Гумаргалиева К.З., Семенов С.А. Биокоррозия пластифицированного поливинилхлорида под воздействием микроскопического гриба *Aspergillus niger* // Коррозия: материалы, защита, 2017. №2. С.37-40.

13. Турова Т.П., Назина Т.Н., Соколова Д.Ш., Лаптев А.Б. Видовые особенности микробиологического заражения полимерных материалов в морской и пресной воде // Роль фундаментальных исследований при реализации Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года / материалы VI Всероссийской научно-технической конференции (г. Москва, 30 июня 2020 г.). М: ФГУП ВИАМ, 2020. С. 61–77.

14. Лаптев А.Б., Турова Т.П., Соколова Д.Ш. Деструкция полиэфиров микроорганизмами - обрастателями в водных средах // 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.). М: ФГУП ВИАМ, 2020. С. 212–216.

15. Лаптев А.Б., Ермишев В.Ю., Старцев В.О., Соколова Д.Ш. Применение методов молекулярной биологии для оценки биостойкости // XII Всероссийская конференция по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТестМат» по тематике «Современные аспекты в области исследований структурно-фазовых превращений при создании материалов нового поколения» / материалы Всероссийской конференции (г. Москва, 7 февраля 2020 г.). М: ФГУП ВИАМ, 2020. С. 471–478.

16. Кривушина А.А., Бобырева Т.В., Мосунова Д.Н., Новиков А.А. Деструктивная активность микромицетов, выделенных с материалов в условиях тропического климата, на селективных питательных средах. // Материаловедение, 2021. №4. С. 20-21.

УДК 66.018.8

Комбинированные технологии получения функциональных покрытий для изделий авиационной и морской техники

Марков М.А.; Быкова А.Д.

barca0688@mail.ru

НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей», Санкт-Петербург, Россия

Аннотация

Представлены результаты исследований покрытий, полученных методом «холодного» газодинамического напыления (ХГДН) и методом микродугового оксидирования (МДО). Показано, что микродуговая обработка алюминиевых покрытий, сформированных «холодным» газодинамическим напылением приводит к повышению антикоррозионных свойств алюминиевых сплавов в щелочной среде.

Ключевые слова

газодинамическое напыление, микродуговое оксидирование

Введение

Существующие технологические подходы изготовления алюмооксидных керамических материалов основаны на прессовании и спекании смеси керамических порошков в монолитное изделие, однако такой процесс, с учетом стоимости исходных материалов, является дорогостоящим. [1,2]. Более рациональным и экономичным подходом выглядит использование защитных керамических покрытий на металлических изделиях.

Цель работы – исследование формирования износостойких и коррозионностойких керамических покрытий на алюминиевых сплавах за счет комплексного использования методов низкотемпературного гетерофазного переноса, микродугового оксидирования, магнетронного распыления, оценка трибологических и антикоррозионных свойств полученных покрытий.

Объект и методика исследований

Для получения покрытий в качестве основы использовали образцы размером 50x20x3 мм, изготовленные из алюминиевых сплавов АМг2, АК7ч, А5 (технически «чистый» алюминий).

Для проведения «холодного» газодинамического напыления (ХГДН) был использован алюминиевый порошок марки А-80-13 с добавлением 40 % масс. порошка корунда (технологическая добавка) марки 25А зернистостью F360.

Порошок измельчали и просеивали с целью выделения необходимой для напыления фракции 10-60 мкм.

Холодное газодинамическое напыление осуществляли на установке «Димет-403» [3-6].

После нанесения покрытия ХГДН и соответствующей механической обработки, проводили микродуговое оксидирование (МДО). При пропускании тока большой плотности через границу раздела металл-

электролит создаются условия, когда на поверхности металла возникают микроплазменные разряды с высокими локальными температурами. Результатом действия разрядов в условиях интенсивного теплоотвода в электролит является формирование тонкослойного оксидно-керамического покрытия [7]. МДО осуществляли на установке ИПТ-1000.

В качестве рабочего раствора при МДО использовали электролит силикатно-щелочной, состав: гидроксид калия – 2 г/л; жидкое стекло – 8 г/л, остальное – вода. Продолжительность МДО составляла 1,5 час в анодно-катодном режиме при плотности переменного тока 13-15 А/дм²;

Магнетронное распыление осуществляли на установке «Магна ТМ5».

Дисперсность порошковых материалов измерялась методом лазерного дифракционного анализа с помощью прибора Malvern Mastersizer 2000.

Морфологию и элементный состав частиц порошков и покрытий исследовали методами сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа на исследовательском комплексе «TESCAN Vega».

Фазовый состав покрытий изучали на рентгеновском дифрактометре «D8 Advance» фирмы Bruker (Германия).

Для оценки износостойкости покрытий использовали машину трения «МТУ-1» по схеме «вращающиеся пальчики из стали 18ХГТ – неподвижный диск с покрытием». Площадь контакта составляла 1,5 см², продолжительность испытаний – 20 часов, нагрузка – 1,5 МПа при частоте вращения 580 мин⁻¹.

Коррозионные испытания образцов с покрытиями на алюминиевых сплавах проводили в водном 5%-ном растворе гидроксида натрия.

Коррозионные испытания образцов с покрытиями на стали проводили в соответствии с ГОСТ 9.308-85 в 5%-ном растворе хлорида натрия (соляной туман).

Результаты исследований

На поверхности алюминиевых образцов порошковым материалом А-80-13 были сформированы алюминиевые покрытия толщиной $h = 200$ мкм. Упрочнение поверхности микродуговым оксидированием в силикатно-щелочном электролите привело к формированию внешнего композиционного керамического слоя, при этом толщина переходного алюминиевого слоя к основе составила $h \approx 70$ мкм. Фазовый состав оксидно-керамического слоя представлен основной тугоплавкой и термически стойкой фазой муллита сложного стехиометрического состава, обладающего некоторой пластичностью, по сравнению с оксидом алюминия, а так же незначительным содержанием α -, η - Al_2O_3 и аморфной фазы SiO_2 . Вероятно, поэтому на поверхности образцов образовался рыхлый технологический слой [8].

На рис. 1 показаны результаты износа покрытий и образцов-свидетелей в ходе трибологических испытаний. В табл.1 приведены данные по скорости изнашивания сравниваемых пар трения.

Установлено, что износостойкость упрочненных МДО алюминиевых покрытий, сформированных «холодным» газодинамическим напылением, примерно в 3,1...3,3 раза выше износостойкости не упрочненных покрытий и в 2,2...2,5 раза выше износостойкости алюминиевого сплава АК7ч, принятого за эталон сравнения [9, 10]. Следует отметить, что износостойкость упрочненных МДО алюминиевых покрытий несколько ниже износостойкости оксидно-керамических покрытий, полученных на алюминиевых сплавах.

Таблица 1 – Оценка скорости изнашивания пар трения

Испытываемый материал	Скорость изнашивания пары трения, г/ч
АК7ч+МДО	0,0119
АК7ч	0,0297
АМг2+МДО	0,0089
Покрытие ХГДН	0,0403
Покрытие ХГДН+МДО	0,0141

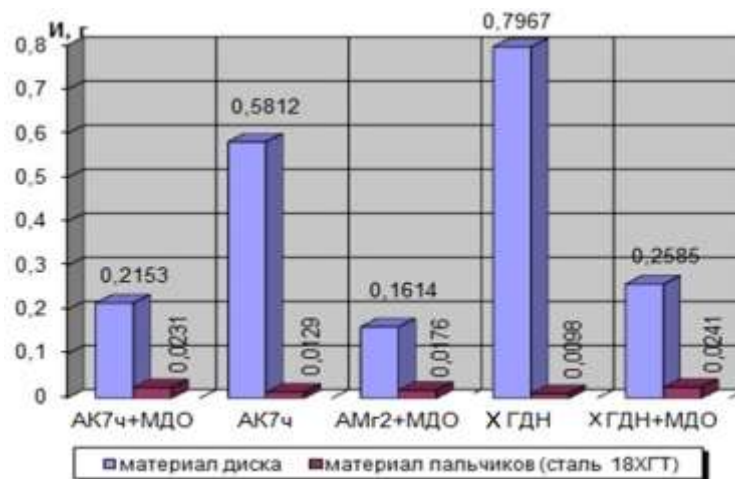
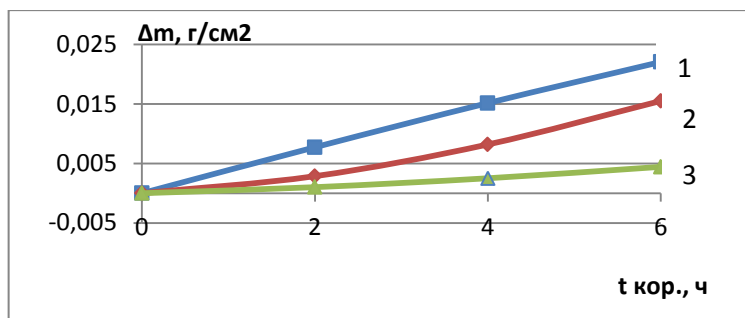


Рисунок 1 – Результаты испытаний пар трения «диск - пальчики»

Далее, на основе анализа работ [11, 12] были рассмотрены технологические аспекты возможности получения тонких фторопластовых пленок на МДО-покрытиях методом магнетронного распыления. В ходе предварительных экспериментов пленки формировали на плоских полированных кремниевых пластинах, с последующим напылением титанового покрытия.

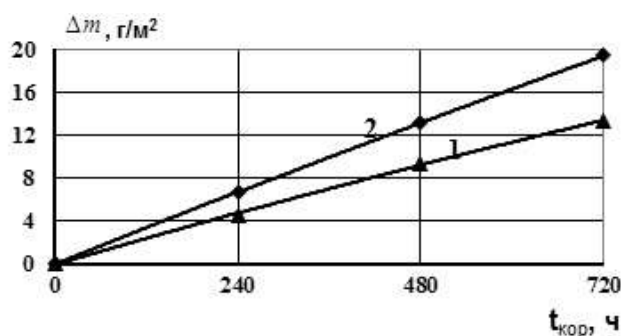
На рисунке 2 приведены результаты коррозионных испытаний «технически чистого» алюминия А5 без покрытия, а так же с композиционными защитными покрытиями. В щелочной среде наблюдается интенсивное растворение алюминия. Наличие МДО-покрытия существенно тормозит развитие коррозии. Можно предположить, что взаимодействие щелочи с алюминием осуществляется через поровые каналы оксидного слоя. Результатом становится медленное вытравливание алюминия и нарушение адгезионной границы ХГДН-МДО, вследствие чего через 3 часа коррозионных испытаний происходит расслоение и разрушение оксидно-керамического покрытия. Наилучшие результаты демонстрирует МДО-покрытие с пленкой фторопласта, который заполняет открытые поры оксидных слоев и уменьшает зону взаимодействия алюминия со щелочью.



1 – без покрытия; 2 –ХГДН и МДО; 3 – ХГДН, МДО и фторопластовая пленка

Рисунок 2 – Зависимость потери массы образцов алюминиевого сплава А5 от продолжительности коррозионных испытаний в щелочной среде

Сравнительные коррозионные испытания коррозионностойкой стали 12Х18Н10Т с МДО-покрытием и без него, рисунок 3, показали, что скорость коррозии образцов с МДО-покрытиями составляет около $170 \text{ г/м}^2 \cdot \text{год}$, а коррозионностойкой стали около $250 \text{ г/м}^2 \cdot \text{год}$.



1 – ХГДН+МДО; 2 – без покрытия

Рисунок 3 – Зависимость потери массы образцов коррозионностойкой стали 12Х18Н10Т от продолжительности коррозионных испытаний в «соляном тумане»

Выводы

1. Износостойкость упрочненных микродуговым оксидированием алюминиевых покрытий, сформированных «холодным» газодинамическим напылением, примерно в 3,1...3,3 раза выше износостойкости не упрочненных покрытий и в 2,2...2,5 раз выше износостойкости алюминиевых сплавов.

2. Микродуговая обработка алюминиевых покрытий, сформированных «холодным» газодинамическим напылением приводит к повышению антикоррозионных свойств алюминиевых сплавов в щелочной среде. Дополнительная коррозионная защита обеспечивается формированием пленки фторопласта толщиной $h=1$ мкм методом магнетронного распыления на поверхности оксидно-керамического покрытия. Использование подобных покрытий также увеличивает антикоррозионные свойства коррозионностойкой стали 12Х18Н10Т.

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).

Список литературы

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. Алхимов А. П. Холодное газодинамическое напыление / Алхимов А. П., Клинков С. В., Косарев В. Ф., Фомин В. М. // Новосибирск: Физматлит, 2010. 536 с.
4. Аввакумов М. Е. Надежность и качество покрытия при использовании метода «холодного» газодинамического напыления / Аввакумов М. Е., Руфицкий М. В. // Труды Международного 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. Геращенко Д. А. Исследование температуры потока в процессе холодного газодинамического напыления функциональных покрытий / Геращенко Д. А., Васильев А. Ф., Фармаковский Б. В., Машек А. Ч. // Вопросы материаловедения. – 2014. – №1(77) . – С. 87–97
7. Новиков А.Н. Восстановление и упрочнение деталей из алюминиевых сплавов микродуговым оксидированием / Новиков А.Н., Батищев А.Н., Кузнецов Ю.А., Коломейченко А.В. // Орел: Изд-во Орел ГАУ, 2001. 99 с.
8. Кузнецов Ю.А. Особенности механической обработки оксидно-керамических покрытий, полученных плазменно-электролитическим оксидированием / Кузнецов Ю.А., Кравченко И.Н., Гончаренко В.В. Глинский М.А. // Технология металлов. 2017. № 10. С. 18-24.
9. Кузнецов Ю.А. Моделирование изнашивания МДО-покрытий / Кузнецов Ю.А., Гончаренко В.В., Ферябков А.В. // Техника и оборудование для села. 2015. №9. С. 40-44.
10. Кузнецов Ю. А. Исследование адгезионной прочности покрытий, полученных комбинированным способом / Кузнецов Ю. А. // Механизация и электрификация сельского хозяйства. № 7.– 2005.– С. 32-33.
11. Dhananjay S. Bodas Deposition of PTFE thin films by RF plasma sputtering on silicon substrates / Dhananjay S. Bodas, A.B. Mandale, S.A. Gangal // Applied Surface Science Volume 245, Issues 1–4, 30 May 2005, P. 202-207.
12. Grytsenko K.P., Protective applications of vacuum-deposited perfluoropolymer films / Grytsenko K.P., Kolomzarov Y.V., Belyaev O.E., S. Schrader // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, 2016. V. 19, N 2. P. 139-148.

УДК 629.7.023

Особенности формирования ПЭО-покрытий и перспективы применения их в авиационной технике

Кузин Я.С.; Волков И.А.; Козлов И.А. к.т.н.

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

Аннотация

Проведены исследования влияния различных параметров нанесения защитного покрытия методом плазменного электролитического оксидирования (далее - ПЭО) на образцах алюминиевого сплава. Проведена оценка изменения свойств покрытия (толщина, микротвёрдость, пористость) при изменении следующих параметров нанесения ПЭО: соотношение амплитуд анодного и катодного токов, плотность тока, длительность оксидирования и температура электролита. Проведена визуальная оценка структуры покрытия на микрошлифах. На основании полученных данных получены оптимальные режимы нанесения ПЭО покрытия для решения требуемой задачи, а именно получение прочного (микротвёрдость покрытия на уровне не менее 1100 HV) покрытия с возможностью дальнейшего модифицирования.

Ключевые слова

алюминиевые сплавы, конверсионные покрытия, оксидирование, покрытия, плазменное электролитическое оксидирование

Введение

Изделия и детали из алюминиевых сплавов в современных реалиях являются наиболее приоритетными для использования в авиационной технике [1]. В связи с необходимостью повышения весовых, прочностных и технологических свойств деталей из алюминиевых сплавов продолжительно время ведется работа по модифицированию химического состава [2-4], технологии выплавки [5-7], деформации [8-10], термической обработки [11-12], химической и электрохимической обработки [13-15]. Одним из интенсивно развивающихся направлений в металловедении алюминиевых сплавов для авиастроения является изучение алюминий-литиевых сплавов. Академик РАН Фридляндер И.Н. в своих работах [16,17] предвидел положительные стороны освоения свариваемых алюминий-литиевых сплавов взамен традиционно применяемым [18-20]. В настоящее время по всему миру ведется активная работа по поиску оптимальных составов и технологий изготовления полуфабрикатов и изделий из алюминиевых сплавов систем алюминий-литий.

Основные производители авиационной и космической техники в течении последних 30-ти лет активно внедряют в свои изделия детали и сборочные единицы из алюминий-литиевых сплавов [21-23].

Для улучшения защиты изделий из алюминиевых сплавов от коррозии ведутся работы по внедрению новых видов неметаллическими неорганическими покрытиями [24-28]. Преимущественно нанесение таких покрытий происходит за счет химических или электрохимических процессов окисления в растворах электролитов [29]. На данный момент к технологии ПЭО в среде ученых проявляется повышенный интерес в связи с широкими возможностями получения защитных покрытий с различными свойствами [30-33]. Покрытия, формируемые по технологии ПЭО, позволяют обеспечить высокую износостойкость поверхности алюминиевых сплавов и при этом используемые электролиты практически не содержат вредных химических

соединений [34-36]. В связи с тем, что информация о протекании процесса ПЭО на алюминий-литиевых сплавах и влиянии химического состава электролита на структуру и свойства покрытия мало изучены, а научные коллективы по всему миру в большей степени работают с малолегированными сплавами или чистым алюминием [37-42]. Данный факт обусловлен чрезвычайно высокой вариативностью реализации процесса ПЭО за счет варьирования токовых режимов и составов электролитов. При этом влиянию фазового и химического состава поверхности сплавов на свойства плазменного электролитического оксидного покрытия отводится крайне мало внимания при исследованиях.

На основании выше изложенного, исследование свойств покрытия, получаемого методом ПЭО на поверхности алюминиевого сплава системы Al-Cu-Li, является актуальной задачей, а полученные результаты позволят расширить возможности использования технологии ПЭО и оценить направление дальнейшего развития применительно к сплавам системы Al-Li.

Материалы и методы исследования

Исследования проводили на образцах из листового полуфабриката толщиной 3 мм алюминий-литиевого сплава 1441Т1. Основные легирующие элементы используемого сплава представлены в таблице 1. На каждый вариант исследований использовали по 5 и более образцов.

Таблица 1 - Содержание основных компонентов легирующих элементов в сплаве 1441, % по массе

Сплав	Al	Mg	Cu	Li
1441	основа	0.9	1.8	1.8

Подготовку поверхности образцов перед нанесением плазменного электролитического оксидного покрытия осуществляли травлением образцов в растворе щелочи при температуре 50-55 °С с последующим снятием шлама в растворе азотной кислоты при температуре 20-25 °С.

Формирование на поверхности образцов из алюминиевого сплава 1441 плазменного электролитического оксидного покрытия осуществлялась в водном растворе электролитов следующего состава:

Состав № 1: натриевое жидкое стекло 10 г/л и тринатрийфосфат 10 г/л;

Состав № 2: натриевое жидкое стекло 10 г/л и натрий тетраборнокислый 10 г/л;

В качестве ванн для нанесения покрытий использовали ёмкости из поливинилхлорида, оборудованные системой поддержания постоянной температуры растворов электролита.

В качестве источника тока использовали установку плазменного электролитического оксидирования MicroArc 3.0 производства ООО НПП «ИНСИТЕК», обеспечивающую амплитуду катодного и анодного поляризирующих импульсов до 600 В. Значения плотности тока, длительности импульсов, соотношений амплитуд анодного и катодного импульсов тока для всех из исследуемых вариантов оставалось неизменным.

Анализ топографии поверхности плазменного электролитического покрытия осуществляли методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (CLSM) с применением оптического профилометра Plu NEOX Sensofar-Tech.

Измерение толщины плазменного электролитического оксидного покрытия осуществляли токовихревым методом с применением толщиномера MiniTest 2100 и датчика N02. На каждую сторону образца приходилось не менее 5 измерений.

Исследование структуры покрытия проводили на поперечных шлифах образцов с покрытием методом растровой микроскопии на растровом электронном микроскопе JSM-6490LV в режимах вторичных (SEI) и обратноотражённых (BEC или COMPO) электронов.

Микротвердость поверхности определяли по методу Виккерса на приборе Emcotest Durascan путем определения величины отпечатка

внедряемого индентора при заданной и постоянной нагрузке 0,0981 Н в течение 15 с. В качестве индентора применялась четырехгранная алмазная пирамида с углом при вершине, равным 136° . Количество точек измерения составляло не менее 5 на каждый образец.

Измерение коэффициента трения проводили при комнатной температуре на испытательной машине ИИ-5018, имитирующей трение «ДИСК-ДИСК». Перед испытаниями осуществлялась притирка образцов, а сами испытания проходили при постоянной действующей нагрузке 1 кН. В качестве контр-тела использовали алюминиевый сплав с покрытием, полученным методом ПЭО.

Результаты и их обсуждение

По результатам анализа литературных данных, в качестве электролитов для нанесения защитных покрытий методом ПЭО были выбраны составы, включающие техническое жидкое стекло, тринатрийфосфат и\или натрий тетроборнокислый, при этом значение рН электролита должно быть в диапазоне от 9 до 12.

Введение в состав силикатного электролита соли фосфорной кислоты, обеспечивает получение комплексных соединений, позволяющих стабилизировать ионы кремния в щелочной среде и тем самым повысить устойчивость системы в течении длительного времени хранения.

Введение в состав силикатного электролита натрия тетраборнокислого, позволяет увеличить количества ионов в объёме электролита и повысить скорость роста покрытия. Одновременно с этим рН электролита имеет наиболее низкое значение, что снижает травящую способность и благоприятно сказывается на структуре ПЭО покрытия.

С целью установления оптимального соотношения амплитуд анодного (I_a) и катодного (I_k) токов при формировании плазменного электролитического оксидного покрытия на образцах из алюминиевых сплавов выбраны соотношения I_a/I_k равные 0,5, 1, 2. При этом среднее значение плотности тока оставалось неизменным и равнялось 30 А/дм^2 , что

обеспечивало пропускание одинакового количества электричества за единицу времени. Температура электролита не превышала 20 °С, а время оксидирования составляло 60 мин. После окончания плазменного электролитического оксидирования оценивали толщину покрытия, его микротвердость (таблица 2) и структуру.

Таблица 2 - Свойства ПЭО покрытия сформированного на образцах алюминиевого сплава 1441Т1 при различном соотношении амплитуд анодного (I_a) и катодного (I_k) токов

Сплав	Состав электролита	Соотношение I_a/I_k	Среднее значение толщины, мкм	Среднее значение микротвердости, HV ₂₅
1441Т1	№1	0,5	41,1	493
		1	51,8	510
		2	58,2	350
	№2	0,5	24,3	458
		1	33,6	450
		2	39,4	287

Установлено, что максимальная толщина плазменного электролитического покрытия на образцах из алюминиевого сплава 1441Т1 достигается при соотношении амплитудных значений токов равном 2. Данная закономерность наблюдается как при использовании состава электролита №1, так и при использовании состава №2. При этом микротвердость покрытий имеет наименьший показатель. При использовании соотношения I_a/I_k равного 0,5 толщина покрытия минимальна, а значение микротвердости находится на уровне значений микротвердости для покрытий, полученных при соотношении I_a/I_k равного 1. Покрытия, сформированные при соотношении I_a/I_k равном 1, имеют среднюю толщину из рассматриваемых вариантов.

Проведенное исследование структуры покрытия на поперечных шлифах образцов алюминиевых сплавов с плазменным электролитическим покрытием позволило оценить послойную структуру и соотношение слоев (Рисунок 1).

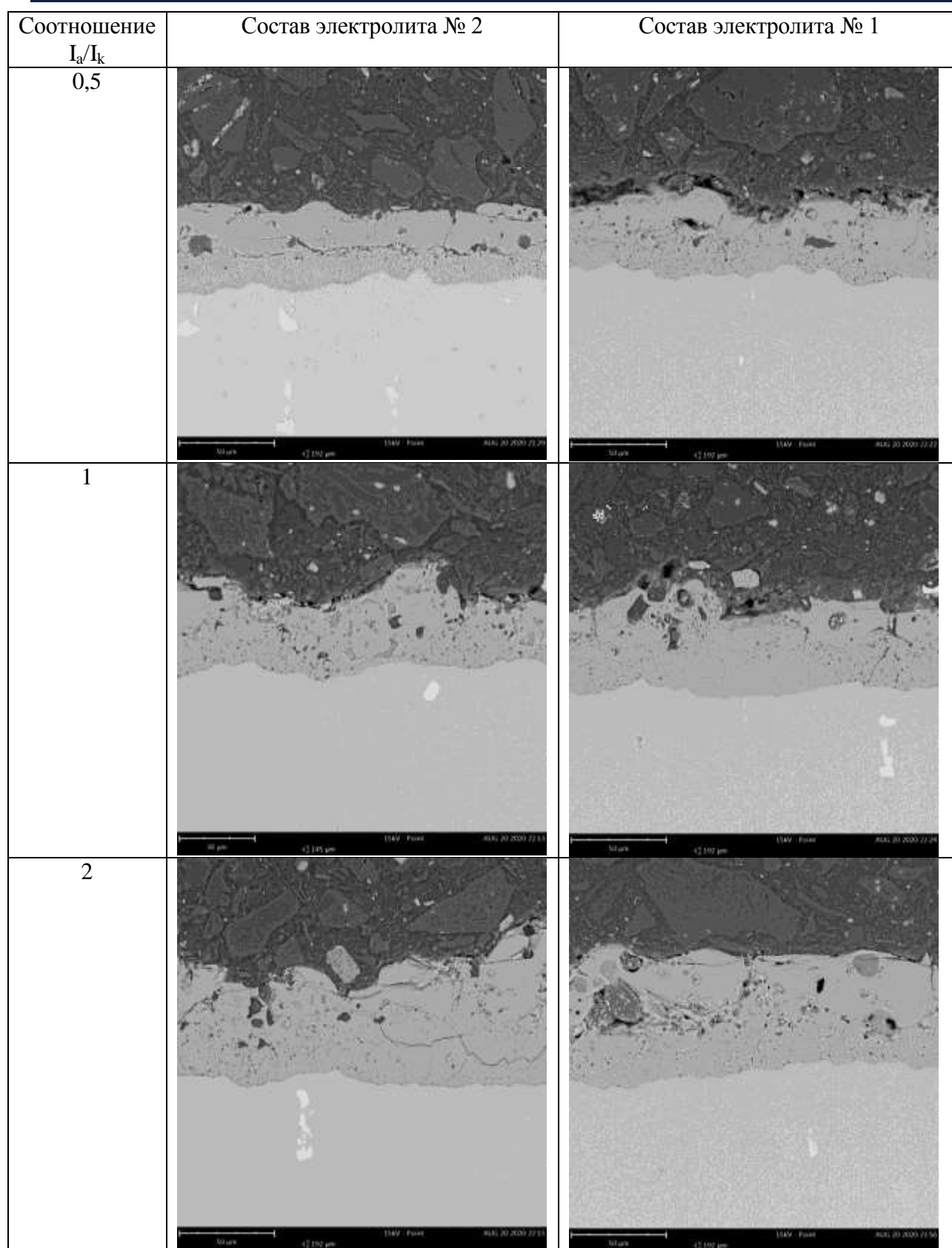


Рисунок 1 - Фото поперечных шлифов образцов из алюминиевых сплавов 1441Т1 с ПЭО покрытием при различном соотношении I_a/I_k .

На основании полученных данных установлено, что покрытия, сформированные при соотношении амплитудных значений тока 0,5, имеют послойное строение, а соотношение толщин внутреннего и внешнего слоев равное. При использовании соотношения I_a/I_k равного 2, преобладает толщина внешнего слоя, являющегося менее твердым и не обладающего высокой износостойкостью. Наиболее оптимальное по структуре покрытие сформировано при соотношении I_a/I_k равном 1, как в электролите состава №1, так и в электролите состава №2, так как данное покрытие имеет преобладание толщины внутреннего твердого слоя над толщиной внешнего. Чем выше толщина внутреннего слоя, тем более высокие показатели износостойкости покрытия можно получить.

Для исследования влияния плотности поляризующего тока на свойства износостойкого покрытия на образцах алюминиевых сплавов было выбрано три плотности тока 7 А/дм², 15 А/дм² и 23 А/дм². Данные значения выбраны на основании анализа литературных данных и подтверждены экспериментально. Снижение плотности тока до 3 А/дм² не позволяет зажечь микроплазменные разряды, а увеличение до 25 А/дм² ведет к разрушению образцов из-за дуговых разрядов. Температура электролита в процессе нанесения не превышала 20 °С, а время оксидирования составляло 60 мин. После окончания ПЭО оценивали толщину покрытия и его микротвёрдость, Данные исследований приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Свойства ПЭО покрытия сформированного на образцах алюминиевого сплава 1441Т1 при различной плотности тока

Сплав	Состав электролита	Плотность тока, А/дм ²	Толщина покрытия, мкм	Микротвердость, HV ₂₅
1441Т1	№1	7	18	175
		15	25,3	200
		23	51	390
	№ 2	7	15,6	170
		15	21,4	450
		23	41,1	455

При использовании электролита состава №1 на образцах из алюминиевого сплава 1441Т1 толщина покрытия увеличивается с 18 до 51 мкм, микротвердость с 175 до 390 НV, при использовании электролита состава № 2 толщина увеличивается с 15,6 до 41,1 мкм, микротвердость с 170 до 455 НV.

В силу того, что увеличение плотности тока ведет к разрушению образцов, количество пропущенного электричества возможно увеличить за счет увеличения длительности процесса плазменного электролитического оксидирования.

Исследование структуры покрытий подтверждает линейную зависимость толщины покрытия от плотности тока. При плотности тока 7 А/дм² формируется тонкое, пористое покрытие, с большим количеством дефектов. При плотности тока 15 А/дм² в покрытие формируется послойное строение покрытия, исчезают сквозные дефекты, но локальные дефекты еще присутствуют. При плотности тока 23 А/дм² в покрытии явно выделяются внутренний и внешний слой, минимизируется количество дефектов внутреннего слоя (Рисунок 2). Данная зависимость актуальная для обоих составов электролитов.

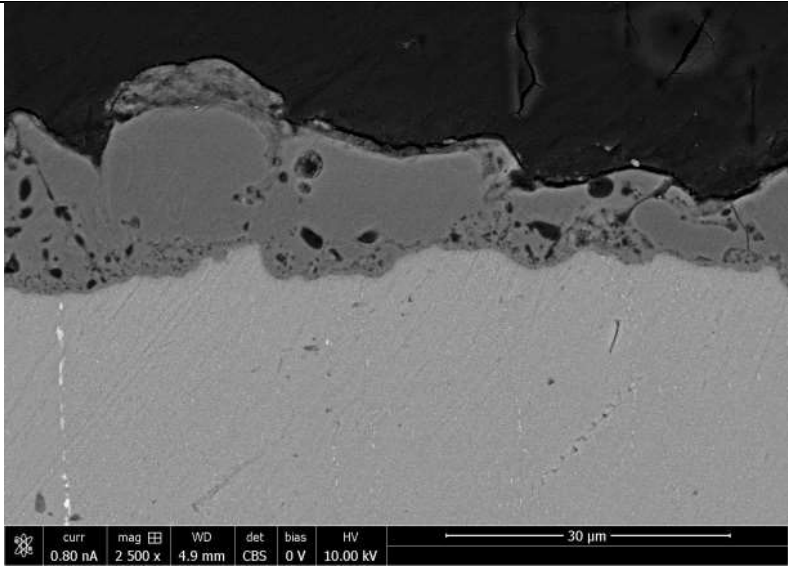
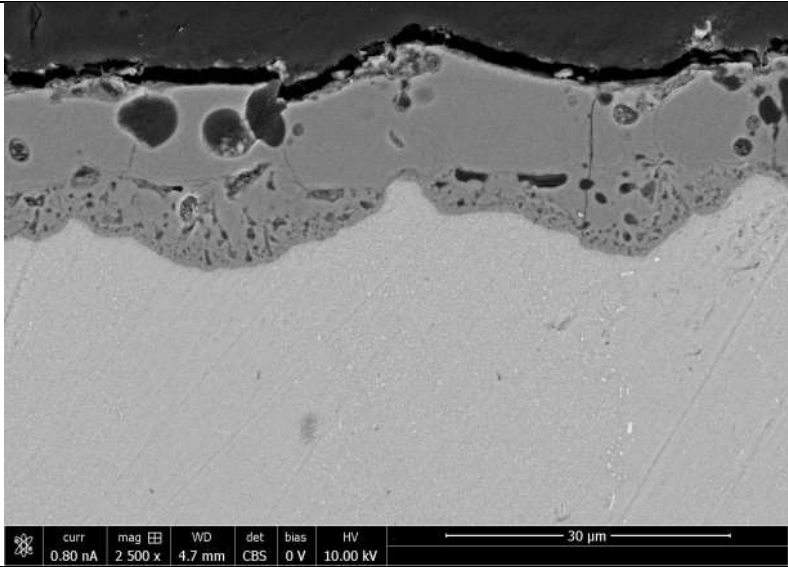
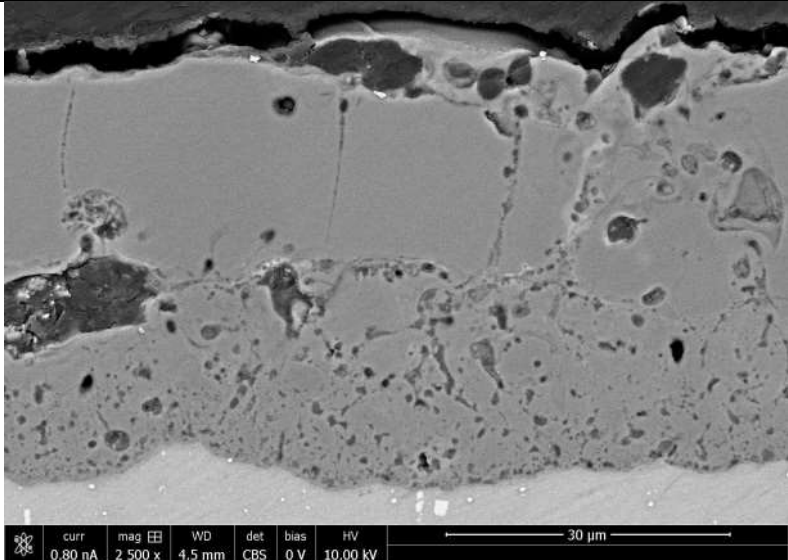
Плотность тока, А/дм ²	Образец из сплава В95пчТ2
7	
15	
23	

Рисунок 2 - Фото поперечных шлифов образцов из алюминиевого сплава 1441Т1 с ПЭО покрытием, полученным в электролите состава №1, при различной плотности тока

Для исследования влияния продолжительности плазменного электролитического оксидирования на свойства износостойкого покрытия на образцах алюминиевых сплавов выбрано три плотности тока 7 А/дм², 15 А/дм² и 23 А/дм². Время оксидирования варьировалось от 60 до 180 минут. Превышение максимального выбранного времени оксидирования приводит к образованию дуговых разрядов, разрушающих образец. Температура электролита в процессе нанесения не превышала 20 °С. Полученные результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4 - Свойства ПЭО покрытия, сформированного на образцах алюминиевого сплава 1441Т1, при различной продолжительности оксидирования

Сплав	Состав электролита	Плотность тока, А/дм ²	60 минут оксидирования		120 минут оксидирования		180 минут оксидирования	
			Толщина покрытия, мкм	Микротвердость, НV ₂₅	Толщина покрытия, мкм	Микротвердость, НV ₂₅	Толщина покрытия, мкм	Микротвердость, НV ₂₅
1441Т1	№1	7	18,0	175	43,8	375	67,5	990
		15	25,3	200	56,4	550	130,7	1110
		23	57,0	390	115,1	940	140,0	1220
	№ 2	7	15,6	170	32,8	560	60,3	1070
		15	21,4	450	54,7	940	110,8	1190
		23	41,1	455	105,3	1340	130,2	1350

Исследование структуры покрытий показывает, что с увеличением времени оксидирования соотношение слоев (внутреннего и внешнего) существенно не изменяется и значительная часть покрытия состоит из внутреннего слоя.

Немаловажным параметром при реализации электрохимических процессов является температура их протекания. При ПЭО - это температура электролита. Температура электролита наравне с плотностью тока позволяет управлять скоростью электрохимической реакции, а, следовательно, и скоростью формирования покрытия. С целью получения оптимальных

температурных параметров проведены исследование влияния температуры электролита для плазменного электролитического оксидирования на структуру и свойства износостойкого покрытия на образцах алюминиевых сплавов. С этой целью проведено нанесение покрытий при плотности тока 15 и 23 А/дм². Время оксидирования составило 120. Использовались три температурных режима электролитов в процессе нанесения:

Режим № 1- не превышая 20 °С;

Режим № 2- не превышая 30 °С;

Режим № 3- не превышая 40 °С.

Данные режимы выбраны на основании литературных данных. Использование температуры 50 °С и более ведет к необратимым процессам с выпадением его в осадок.

Результаты исследований приведены в таблице 5.

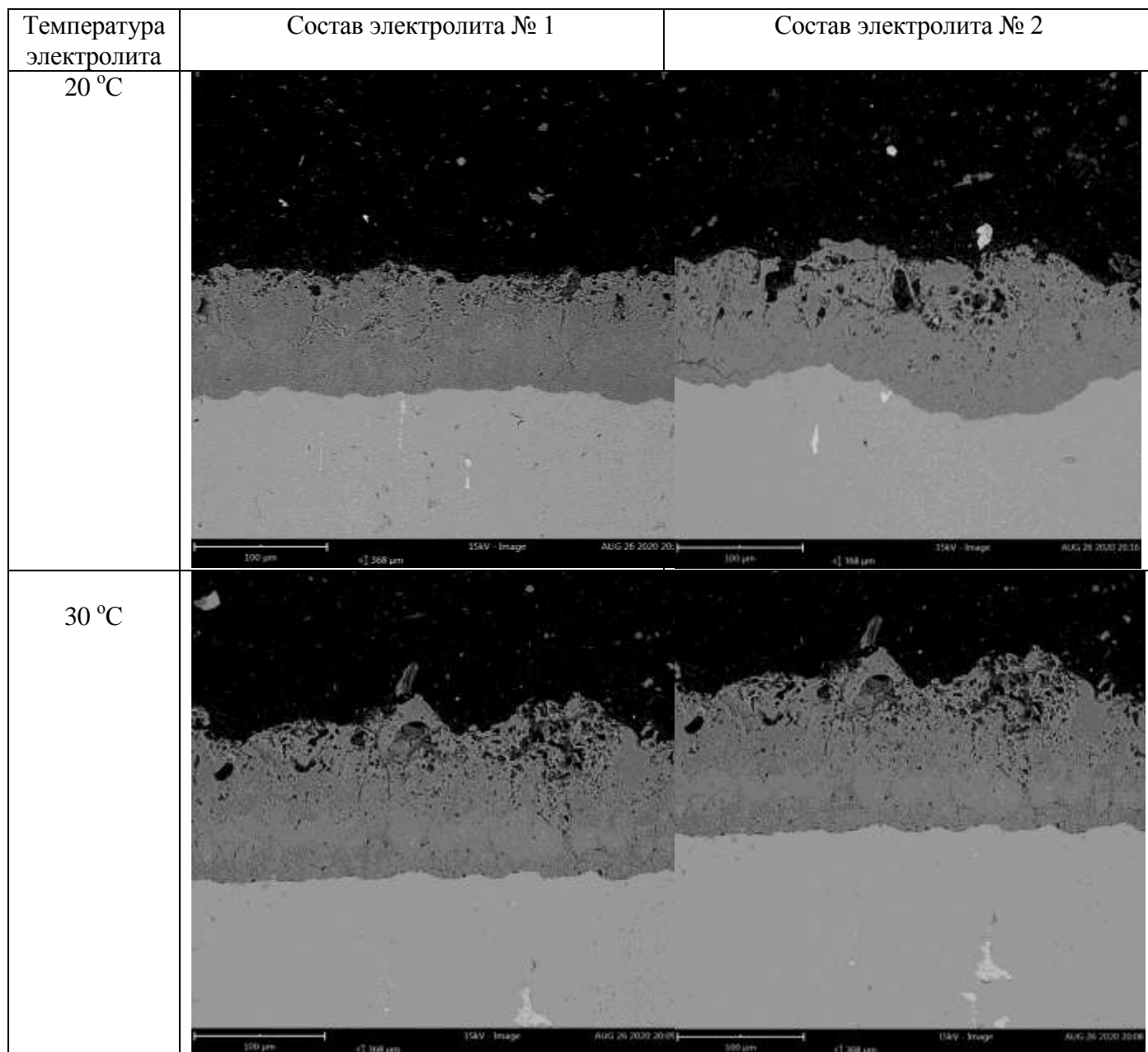
Таблица 5 - Свойства ПЭО покрытия, сформированного на образцах алюминиевого сплава 1441Т1, при температуре электролитов от 20 до 30 °С

Сплав	Состав эл-та	Плотность тока, А/дм ²	Режим №1		Температура эл-та 30 °С		Температура эл-та 40 °С	
			Толщина покрытия, мкм	Микротвердость, НV ₂₅	Толщина покрытия, мкм	Микротвердость, НV ₂₅	Толщина покрытия, мкм	Микротвердость, НV ₂₅
1441Т1	№1	15	56,4	550	99,6	1170	120,1	1210
		23	115,1	940	118,1	1265	135,1	1290
	№ 2	15	54,7	940	78,2	1140	114,7	1325
		23	105,3	1340	103,9	1310	128,8	1295

На основании полученных данных установлено, что при использовании плотности тока 23 А/дм² происходит стагнация скорости роста покрытия от температуры электролита. Предположено, что для используемых сплавов, электролитов и токовых режимов толщина покрытия в 110-130 мкм является критической. По ее достижению возможно начало структурных превращений в ПЭО покрытии. С целью анализа влияния температуры электролита на структуры покрытия выбраны для исследования образцы, обработанные при

плотности тока 23 A/дм^2 в течении 120 мин. При данных режимах толщина покрытия относительно температуры изменяется незначительно.

Проведен анализ структуры покрытий, сформированных при различных температурных режимах, плотностях тока 23 A/дм^2 и времени оксидирования 120 мин и показано влияние температуры на послойное строение и пористость (рисунок 3).



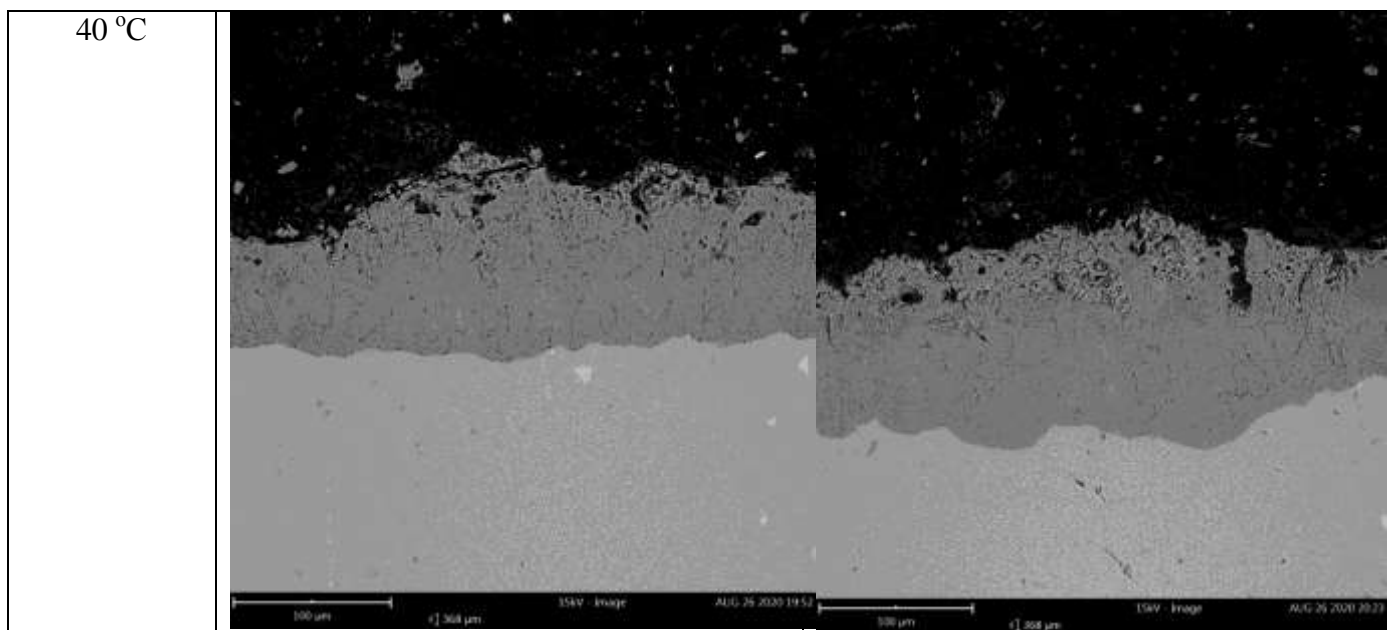


Рисунок 3 - Фото поперечных шлифов образцов из сплава 1441Т1 с ПЭО покрытием

Исследование влияние температуры электролита на структуру и свойства износостойкого покрытия на образцах алюминиевых сплавов показало, что при увеличении температуры оксидирования происходит увеличение толщины покрытия, а также происходит увеличение более прочного и плотного подслоя, который замещает собой внешний рыхлый слой, увеличивая твердость получаемого покрытия.

По результатам замера значения коэффициента трения для покрытия, сформированного методом ПЭО, получено среднее значение, равное 0,37 – 0,39.

Выводы

Исследовано влияния плотности и соотношения катодных и анодных амплитуд поляризующего тока, температуры электролита и продолжительности ПЭО на структуру и свойства износостойкого покрытия, сформированного в водных растворах электролитов (состав №1 и №2).

Показано, что формирование покрытия при соотношении катодных и анодных амплитуд поляризующего тока (I_a/I_k) равное 1 обеспечивает

получение наиболее оптимальной структуры, где толщина внутреннего твердого слоя преобладает над толщиной внешнего, что повышает износостойкость покрытия.

Установлено, что свойства ПЭО покрытия линейно зависят от плотности поляризующего тока и возрастают при его увеличении. Увеличение плотности тока до 25 А/дм^2 и выше ведет к разрушению образцов, а снижение до 3 А/дм^2 не позволяет зажечь микроплазменные разряды.

Установлено, что при увеличении температуры оксидирования от 20 до 40 °С происходит увеличение толщины покрытия, а также происходит увеличение более прочного и плотного подслоя, который замещает собой внешний рыхлый слой, увеличивая твердость получаемого покрытия.

Список литературы

1. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Ключкова Ю.Ю. Алюминий-литиевые сплавы нового поколения и слоистые алюмокомпозиты на их основе // Цветные металлы. 2016. № 8. С. 86-91.

2. Каблов Е.Н., Лукина Е.А., Сбитнева С.В., Хохлатова Л.Б., Зайцев Д.В. Формирование метастабильных фаз при распаде твердого раствора в процессе искусственного старения Al-сплавов // Технология легких сплавов. 2016. № 3. С. 7-17.

3. L.N. Han, Y.D. Sui, Q.D. Wang, K. Wang, Y.H. Jiang, Effects of Nd on microstructure and mechanical properties of cast Al-Si-Cu-Ni-Mg piston alloys // Alloys Compound, 2017, №695 P. 1566-1572.

4. Ключков Г.Г., Грушко О.Е., Ключкова Ю.Ю., Романенко В.А. Промышленное освоение высокопрочного сплава В-1469 системы Al-Cu-Li-Mg // Труды ВИАМ. 2014. №7. Ст. 01. URL: <http://www.viam-works.ru>. (дата обращения 16.01.2020 г.). DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-7-1-1.

5. Shiju Li, Chen He, Jinyu Fu, Jiu Jian Xu, Zhaodong Wang. Evolution of microstructure and properties of novel aluminum-lithium alloy with different roll

casting process parameters during twin-roll casting.// *Materials Characterization*, In press, journal pre-proof, Available online 18 January 2020, Article 110145

6. Jiaqiang Han, Junsheng Wang, Mingshan Zhang, Kangmin Niu. Susceptibility of lithium containing aluminum alloys to cracking during solidification// *Materialia*, Volume 5, March 2019, Article 100203

7. Cevdet Meriç. Physical and mechanical properties of cast under vacuum aluminum alloy 2024 containing lithium additions// *Materials Research Bulletin*, Volume 35, Issue 9, 1 July 2000, Pages 1479-1494

8. A. Ghosh, A. Adesola, J. A. Szpunar, A. G. Odeshi, N. P. Gurao. *Materials & Design* Effect of tempering conditions on dynamic deformation behaviour of an aluminium–lithium alloy// Volume 81, 15 September 2015, Pages 1-10.

9. Niraj Nayan, Nilesh P. Gurao, S. V. S. Narayana Murty, Abhay K. Jha, Koshy M. George. Microstructure and micro-texture evolution during large strain deformation of an aluminium–copper–lithium alloy AA 2195. *Materials & Design* (1980-2015)// Volume 65, January 2015, Pages 862-868

10. A. G. Odeshi, A. A. Tihamiyu, D. Das, N. Katwal, A. K. Khan. High strain-rate deformation of T8-tempered, cryo-rolled and ultrafine grained AA 2099 aluminum alloy// *Materials Science and Engineering: A*, Volume 754, 29 April 2019, Pages 602-612

11. H.L. Yang, S.X. Ji, Z.Y. Fan, Effect of heat treatment and Fe content on the microstructure and mechanical properties of die-cast Al-Si-Cu alloys // *Mater. Des.* 2015, №85, P. 823-832.

12. Лукин В.И., Иода Е.Н., Пантелеев М.Д., Скупов А.А. Влияние термической обработки на характеристики сварных соединений высокопрочных алюминийлитиевых сплавов //Труды ВИАМ. 2015. №4. Ст.06. URL: <http://www.viam-works.ru>. (дата обращения 11.07.2016 г.). DOI: 10.18577/2307-6046-2015-0-4-6-6.

13. G. Yoganandan a,b, J.N. Balaraju , Christopher H.C. Low , Guojun Qi, Zhong Chen Electrochemical and long term corrosion behavior of Mn and Mo oxyanions sealed anodic oxide surface developed on aerospace aluminum alloy (AA2024) // Surface & Coatings Technology 2016, №288, С. 115–125.

14. Антипов В.В., Чесноков Д.В., Козлов И.А., Волков И.А., Петрова А.П. Подготовка поверхности алюминиевого сплава В-1469 перед применением в составе слоистого гибридного материала. // Труды ВИАМ. 2018. № 4 (64). С. 59-65. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 17.06.2019). DOI: [dx.doi.org/ 10.18577/2307-6046-2018-0-4-59-65](https://doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-4-59-65).

15. Y. Ma, X. Zhou, Y. Liao, X. Chen, C. Zhang, H. Wu, Z. Wang, W. Huang, Effect of anodizing parameters on film morphology and corrosion resistance of AA2099 // Journal of The Electrochemical Society, 2016, №163 (7), С. 369-376.

16. Фридляндер И.Н., Дриц А.М., Вовнянко А.Г. Новые алюминиевые сплавы для ответственных силовых конструкций самолетов // Авиационная промышленность. 1985. № 6. С. 56-58.

17. Шалин Р.Е., Фридляндер И.Н., Лещинер Л.Н., Бутусова И.В., Кузнецова Н.Б. Алюминиевые сплавы для пассажирских самолетов // Авиационная промышленность. 1988. № 6. С. 88-89.

18. Фридляндер И.Н., Лещинер Л.Н., Сандлер В.С., Латушкина Л.В., Воробьев О.И., Никольская Т.И. Структура и свойства сплавов системы Al-Cu-Mg-Li // Авиационная промышленность. 1986. № 8. С. 59-61.

19. Фридляндер И.Н., Грушко О.Е., Антипов В.В., Колобнев Н.И., Хохлатова Л.Б. Алюминийлитиевые сплавы // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2008. № 8. С. 22-27.

20. Антипов В.В., Серебренникова Н.Ю., Нефедова Ю.Н., Козлова О.Ю., Пантелеев М.Д., Осипов Н.Н., Клычев А.В. Технологические особенности изготовления деталей из алюминий-литиевого сплава 1441 //

Труды ВИАМ. 2018. № 10 (70). С. 17-26. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 17.06.2019). DOI: [dx.doi.org/ 10.18577/2307-6046-2018-0-10-17-26](https://doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-10-17-26)

21. Антипов В.В. Перспективы развития алюминиевых, магниевых и титановых сплавов для изделий авиационно-космической техники // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 186-194. DOI: [10.18577/2071-9140-2017-0-S-186-194](https://doi.org/10.18577/2071-9140-2017-0-S-186-194).

22. Антипов В.В., Клочкова Ю.Ю., Романенко В.А. Современные алюминиевые и алюминий-литиевые сплавы // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 195-211. DOI: [10.18577/2071-9140-2017-0-S-195-211](https://doi.org/10.18577/2071-9140-2017-0-S-195-211).

23. Каблов Е.Н., Антипов В.В., Сенаторова О.Г. Слоистые алюмокомпозиты сиап-1441 и сотрудничество с airbus // Цветные металлы. 2013. № 9. С. 50-53.

24. Павловская Т.Г., Волков И.А., Козлов И.А., Наприенко С.А. Экологически улучшенная технология обработки поверхности алюминиевых сплавов // Труды ВИАМ. 2016. № 7 (43). С. 2. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 17.06.2019). DOI: [dx.doi.org/ 10.18577/2307-6046-2016-0-7-2-2](https://doi.org/10.18577/2307-6046-2016-0-7-2-2).

25. Антипов В.В., Петрова А.П., Козлов И.А., Фомина М.А., Волков И.А. Влияние технологических нагревов и способов подготовки поверхности под склеивание на механические свойства алюминиевой фольги из сплава АМг2Н // Труды ВИАМ. 2018. № 7 (67). С. 10-24. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 17.06.2019). DOI: [dx.doi.org/ 10.18577/2307-6046-2018-0-7-10-24](https://doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-7-10-24).

26. Пат. 2547983 Российская Федерация, МПК С25D 11/06 Способ получения покрытия на алюминиевых сплавах, патент на изобретение / Каблов Е.Н., Каримова С.А., Павловская Т.Г., Козлов И.А., Волков И.А., заявитель и патентообладатель ФГУП «ВИАМ» 2014114615/02 заявлен 14.04.2014, опубликован 10.04.2015.

27. Антипов В.В., Чесноков Д.В., Козлов И.А., Волков И.А., Петрова А.П. Подготовка поверхности алюминиевого сплава В-1469 перед применением в составе слоистого гибридного материала. // Труды ВИАМ. 2018. № 4 (64). С. 59-65. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 17.06.2019). DOI: [dx.doi.org/ 10.18577/2307-6046-2018-0-4-59-65](https://doi.org/10.18577/2307-6046-2018-0-4-59-65).

28. Пат. 2447201 Российская Федерация, МПК С25D 11/18 Раствор для уплотнения анодно-окисного покрытия алюминиевых сплавов / Каримова С.А., Павловская Т.Г., Захаров К.Е., Козлов И.А., заявитель и патентообладатель ФГУП «ВИАМ» 2011112958/02, заявлен 05.04.2011, опубликован 10.04.2012.

29. Дуюнова В.А., Оглодков М.С., Козлова А.А., Современные тенденции анодного оксидирования алюминий-литиевых и алюминиевых сплавов (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 8 (80). С. 79-89, URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 27.01.2020). DOI: [dx.doi.org/ 10.18577/2307-6046-2020-0-8-10-24](https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-8-10-24).

30. Суминов И.В., Эпельфельд А.В., Людин В.Б. и др. Микродуговое оксидирование (теория, технология, оборудование). М.: ЭКОМЕТ, 2005. 368 с.

31. Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В. и др. Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов / Ред. Суминов И.В. В 2х томах. Т. 2. М.: Техносфера, 2011. 512 с.

32. Рокоч А.Г., Бардин И.В. Микродуговое оксидирование лёгких сплавов // *Металлург*, 2010. №6. С. 58-61.

33. Марков Г. А. Микродуговые и дуговые методы нанесения защитных покрытий / Г. А. Марков, О. П. Терлеева, Е. К. Шулепко // *Тр. Моск. ин-та нефти и газа им. И.М.Губкина.* - М., 1985.- С. 54-56.

34. Jovović, J., Stojadinović, S., Šišović, N.M., Konjević, N., Spectroscopic characterization of plasma during electrolytic oxidation (PEO) of aluminium // *Surface and Coatings Technology*. 2011. Vol. 206. P. 24-28.

35. E. V. Parfenov, A. Yerokhin, R. R. Nevyantseva, M. V. Gorbakov, Towards smart electrolytic plasma technologies: An overview of methodological approaches to process modelling // *Surface and Coatings Technology*. – 2015. - Vol. 269. - P. 2-22
36. Hussein, R.O., Northwood, D.O., Nie, X., Coating growth behavior during the plasma electrolytic oxidation process // *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films*. 2010. № 28. P. 766-773.
37. Ying-liang Chenga, Zhi-gang Xuea, Qun Wanga, Xiang-Quan Wua, E. Matykina. New findings on properties of plasma electrolytic oxidation coatings from study of an Al–Cu–Li alloy // *Electrochimica Acta* 2013, №107, P.358– 378
38. Ying-liang Cheng, Jin-hui Caoa, Mo-ke Mao, Zhao-mei Penga, P. Skeldon. High growth rate, wear resistant coatings on an Al–Cu–Li alloy by plasma electrolytic oxidation in concentrated aluminate electrolytes // *Surface & Coatings Technology*, 2015, №269, P.74–82
39. A.A. Voevodin, A.L. Yerokhin, V.V. Lyubimov, M.S. Donley, J.S. Zabinski, Characterization of wear protective Al-Si-O coatings formed on Al-based alloys by micro-arc discharge treatment // *Surface & Coatings Technology*, 1996, №516, P.86–87.
40. S. Stojadinovic, R. Vasilic, I. Belca, M. Petkovic, B. Kasalica, Z. Nedic, L.J. Zekovic, Characterization of the plasma electrolytic oxidation of aluminium in sodium tungstate, *Corrosion Science*, 2015 №52 P. 250-258.
41. Kang Li, Wenfang Li, Guoge Zhang, Wen Zhu, Effects of Si phase refinement on the plasma electrolytic oxidation of eutectic Al-Si alloy // *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, №790 P. 650-656
42. A.E. Gulec, Y. Gencer, M. Tarakci, The characterization of oxide based ceramic coating synthesized on Al-Si binary alloys by microarc oxidation, *Surface & Coatings Technology*, 2015, №269 P. 100-107.

УДК 621.793

Получение композиционных защитных покрытий на основе диоксида титана и исследование их антикоррозионных свойств

Тупикова Е.Н., к.х.н.; Васильев Д.Е.; Зарипов В.С.

nil-6ssau@mail.ru

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева

Аннотация

Представлены результаты по разработке способа получения защитных покрытий из диоксида титана, в том числе с дисперсными частицами цинка на стали с использованием золь-гель технологии.

Ключевые слова

антикоррозионные покрытия, сталь, диоксид титана, золь-гель технология

Введение

Для защиты от коррозии металлических материалов, эксплуатируемых в атмосферных условиях, широко используются металлические, неметаллические и комбинированные покрытия различного химического состава. Чаще всего неметаллические защитные покрытия представляют собой химически стойкие соединения: оксиды, карбиды, нерастворимые соли металлов. В ряду химических соединений, используемых в качестве защитных покрытий, диоксид титана занимает особое место, благодаря своей чрезвычайной химической инертности, твердости, износостойкости, не токсичности. Для получения тонких и прочных пленок на поверхности различных материалов используют золь-гель метод, в основе которого лежит реакция гидролиза алкоксидных соединений титана [1]. Данный метод позволяет получать многослойные покрытия, состоящие из слоев разного состава, для улучшения не только адгезионных свойств, но и для придания получаемым материалам улучшенных физико-химических и структурно-прочностных характеристик по сравнению с существующими методами защиты поверхности [2].

Цель данной работы заключалась в разработке способа получения покрытия на стали гидролизом тетрабутоксититана (ТБТ) и исследовании его защитных свойств.

Экспериментальная часть

Поверхность стальных образцов Ст3 площадью 9 см² перед нанесением покрытия зачищали с помощью наждачной бумаги, обезжиривали кашицей из «венской извести», тщательно промывали водой и травили в 5% H₂SO₄ в течение 15 мин.

При постоянном перемешивании при комнатной температуре к 1 мл ТБТ добавляли 0,2 мл ацетилацетона для уменьшения скорости гидролиза, 15 мл 96% этилового спирта и 8 мл воды, перемешивали в течение 30 мин., затем фильтровали через бумажный фильтр. Получали стабильный золь

белого цвета. В ряде экспериментов в приготовленный золь вводили дисперсные добавки: порошок TiO_2 с размером частиц 40-50 нм (4 масс. %) или цинковую пыль с размером частиц 1-5 мкм (15 масс. %).

Покрытия на металлических подложках формировали методом распыления. На каждый образец наносили около 6 мл золя, послойно, с промежуточной сушкой при комнатной температуре в течение 5 мин. При последующей термической обработке при 100°C 1 ч и 400°C 2 ч завершается реакция разложения промежуточных продуктов гидролиза и полностью удаляются растворитель и органические остатки.

Пористость покрытия определяли путем наложения на образец фильтровальной бумаги, смоченной раствором, содержащим 10 г $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и 15 г NaCl в 1 л воды. Через 5 мин. бумагу снимали, промывали, высушивали и подсчитывали среднее число отпечатавшихся на бумаге точек, приходящееся на 1 см^2 поверхности [3].

Защитные свойства покрытий определяли методом капли. На три различных участка поверхности образца наносили 2-4 капли раствора, содержащего $30 \text{ г/дм}^3 \text{ NaCl}$, выдерживали в течение 15 мин.. Защитные свойства покрытия оценивали по появлению или отсутствию точек коррозии основного металла [3].

Прочность сцепления покрытий с основой определяли методом изгиба и методом протирания [3].

Морфологию и элементный состав покрытий определяли методом растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской (EDX) спектроскопии на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega («TESCAN», Чехия) с приставкой Inga Energy. Электронные фотографии получали при ускоряющем напряжении потока электронов 30 kV с различных точек поверхности образцов при разных увеличениях.

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 нагружение-внедрение, при обсчете которой получают значение твердости. Индентирование для более точного позиционирования индентов проводили с помощью модуля оптического микроскопа. Нанотвердость для исходного образца стали и образца с покрытием определяли по 3 индентированиям при нагрузке 10 мН.

Обсуждение результатов

Были получены покрытия из золя продуктов частичного гидролиза ТБТ (образец 1), с предварительным нанесением суспензии порошка диоксида титана в спирте и последующим нанесением золя продуктов частичного гидролиза ТБТ (образец 2) и из золя продуктов частичного гидролиза ТБТ смешанным с порошком металлического цинка (образец 3). Покрытия имеют темно серый цвет, гладкие, блестящие. Фотографии полученных покрытий при увеличении 60х представлены на рисунке 1. Можно отметить, что шероховатость покрытий увеличивается от образца 1 к образцу 3.



образец 1

образец 2

образец 3

Рисунок 1 – Фотографии покрытий из диоксида титана при увеличении 60х

Обработка изображения поверхности образца 1 (рисунок 2) показывает, что изначально неровная шероховатая поверхность выравнивается, покрытие заполняет углубления и неровности на поверхности стали.

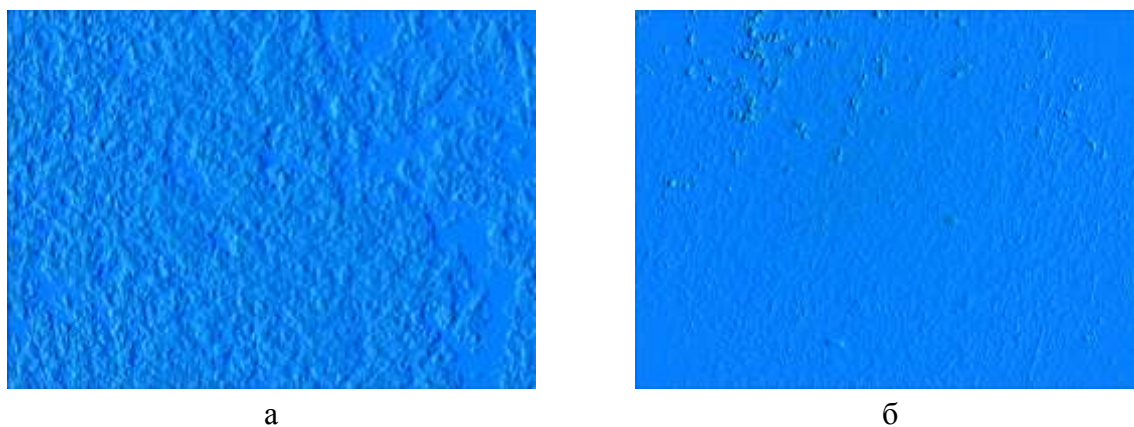


Рисунок 2 – Рельеф образца стали без покрытия (а) и с покрытием (б)

Результаты наноиндентирования исходной стали и образца 1 (таблица 1) показывают, что полученное покрытие из диоксида титана имеет твердость в 1,75 раза выше, чем у исходной стали и модуль упругости в 2,7 раза меньше.

Таблица 1 - Результаты наноиндентирования

Образец	Нанотвердость, ГПа	Модуль упругости (Юнга), ГПа
Сталь Ст3 без покрытия	2,69	400,3
Покрытие из TiO_2 (образец 1)	4,72	148,5

На электронных изображениях (рисунок 4), полученных для образца 1, наблюдаются частицы в виде чешуек. Частицы (обозначены цифрой 1 на рисунке 4) по данным EDX спектроскопии состоят из диоксида титана, поверхность между ними (участок обозначенный цифрой 2 на рисунке 4) представляет собой материал основы, в спектре присутствуют линии С, О, Fe и в незначительном количестве (1,23 ат. %) титан.

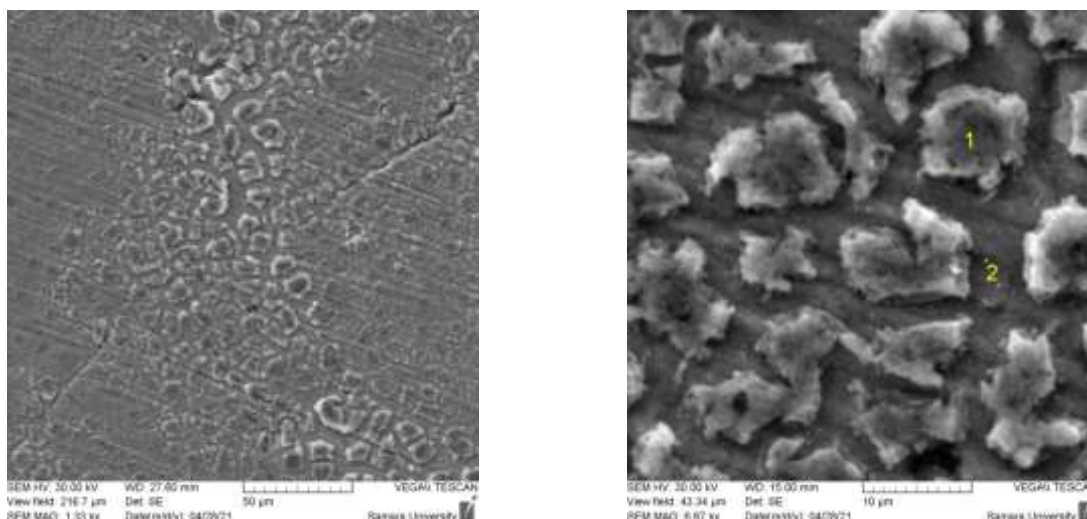


Рисунок 4 – Электронные изображения покрытия из диоксида титана (образец 1)

Определение прочности сцепления покрытия с основой методом протирания показало, что покрытие с образцов 1 и 2 не удаляется, их поверхность не изменяется после протирания резиновым ластиком в течение 2-3 с, тогда как с поверхности образца 3, содержащим цинк, удаляются отдельные участки покрытия размером несколько мм.

Результаты определения пористости покрытий и их защитных свойств представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Свойства покрытий на основе диоксида титана

Образец	Среднее число пор на 1 см ²	Защитные свойства (точки коррозии основного металла)
1	27	присутствуют
2	5	отсутствуют
3	10	отсутствуют

Анализ данных таблицы 2 позволяет сделать вывод о том, что введение достаточно крупных частиц металлического цинка приводит к образованию достаточно пористого покрытия, которое, однако, обладает высокими защитными свойствами, благодаря протекторному действию металлического цинка. Наиболее удовлетворительными свойствами, как по пористости, так и

по защитным свойствам, обладает покрытие с предварительно осажденными частицами оксида титана нанометрового диапазона.

Выводы

1. Гидролизом тетрабутоксититана получено покрытие на стали. Покрытие характеризуется хорошей адгезией к поверхности, но не является сплошным и, как следствие, характеризуется недостаточными защитными свойствами;

2. Добавление в покрытие высокодисперсных частиц оксида титана и цинка приводит к уменьшению пористости и повышению защитных свойств.

Список литературы

1. Жеребцов Д.А., Куликовских С.А., Викторов В.В., Белая Е.А., Ковалев И.Н., Рябков Ю.И. Синтез нанодисперсного анатаза гидролизом тетрабутоксититана при различных значениях pH // Журнал неорганической химии. 2019. № 2 (64). С. 132–136.

2. Коваленко Д.Л., Гайшун В.Е., Васькевич В.В., Русыкин А.С., Москвичёв М.И., Черчук В.А., Мхин С. Исследование структурно-механических свойств защитных золь-гель покрытий на основе оксидов Si, Ti, Zr и их комплексов // Проблемы физики, математики и техники. 2018. № 4 (37). С. 21-24.

3. ГОСТ Р 9.302-88. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы контроля [Текст] – Введ. 1990-01-01. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2001. – 38 с.

УДК 621.357.74

Особенности формирования гальванотермического покрытия системы цинк-олово с высокой защитной способностью на деталях из углеродистых сталей

Лаптев А.Б., д.т. н.; Закирова Л.И.; Мовенко Д.А.; Афанасьев-Ходыкин А.Н.

laptev@bk.ru

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

Аннотация

Разработанное во ФГУП «ВИАМ» гальванотермическое покрытие толщиной 6-12 мкм для защиты от коррозии углеродистых сталей по защитной способности существенно превышает все известные покрытия анодного типа и впервые сравнилось с кадмиевым покрытием: более 26000 ч в камере соляного тумана. При формировании такого покрытия сначала наносится слой цинка, затем слой олова, потом слои цинка и олова. Для исключения контактной коррозии слоёв цинка проводят термическую обработку: при температуре не выше температуры эвтектики 198,5 °С до начала «прорастания» заэвтектического сплава олово-цинк сквозь оловянные слои. Высокий уровень защитной способности гальванотермического покрытия достигается при двухступенчатой термообработке, при 150°С – 2 часа, исключая образование заэвтектического сплава, далее повышение температуры выше эвтектической на 12°С и выдержка в течение 4 часов, в результате образуется тройной сплав Fe-Zn-Sn на поверхности стали, обладающий высокой защитной способностью.

Ключевые слова

гальванотермическое, кадмиевое покрытия, послойное нанесение, термическая обработка, сплав олово-цинк, защитная способность

Введение

Защита от коррозионных разрушений конструкций различного назначения является приоритетной задачей, которая требует разработки новых коррозионностойких материалов и средств защиты [1-3].

Гальваническое цинковое покрытие широко применяется во многих отраслях промышленности для защиты стальных изделий от коррозии. Однако коррозионная стойкость цинковых покрытий в условиях морской атмосферы недостаточна, поэтому для защиты стальных изделий, эксплуатируемых в морской атмосфере, используют кадмиевое покрытие. Кадмий и его соли являются токсичными, что ограничивает его применение.

Значительное повышение коррозионной стойкости цинковых покрытий достигается легированием их другими металлами, т.е. вместо цинковых покрытий применяют сплавы на основе цинка. В литературе известны коррозионностойкие гальванические покрытие сплавами цинка с оловом, железом, никелем и т. д. Осаждение сплавов на основе цинка позволяет улучшать эксплуатационные свойства покрытий, прежде всего их коррозионную стойкость.

По мнению большинства исследователей, наилучшими коррозионными характеристиками обладает покрытие на основе сплава Zn-Sn. Такой сплав несмотря на высокое содержание олова (60-80 %) сохраняет анодный характер защиты стали, приближаясь при этом по коррозионной стойкости к кадмиевым покрытиям. Вместе с тем практическому использованию электрохимических процессов нанесения сплавов Zn-Sn препятствует ряд технологических недостатков, таких как сильная зависимость состава сплава от катодной плотности тока, изменение ионного состава электролита в процессе хранения и эксплуатации. Решение этих проблем возможно за счет послойного нанесения цинка и олова с последующей термообработкой при температуре плавления олова [4].

Во ФГУП «ВИАМ» разработаны и запатентованы технологии, основанные на новой концепции создания защитного покрытия Zn-Sn альтернативного кадмиевому [5-8]. Суть этой концепции состоит в создании слоистого покрытия, в котором чередуются цинковые и оловянные слои. Для уменьшения скачка потенциалов между цинком и оловом и, следовательно, исключения причины контактной коррозии цинковых слоёв проводят термообработку, при которой происходит взаимная диффузия цинка и олова, и границы между металлами размываются.

В настоящей работе исследованы особенности формирования гальванотермического покрытия системы цинк-олово с высокой защитной способностью на деталях из углеродистых сталей.

Разработанное гальванотермическое покрытие состоит из трёх или четырёх слоёв толщиной по несколько микрометров последовательно нанесённых цинка и олова.

Для повышения защитной способности гальванотермического покрытия применяется термообработка. Благодаря термообработке происходит диффузия между цинком и оловом, в результате чего убирается большая часть дислокаций и пор.

Изучив диаграмму состояния олово–цинк можно сделать следующие выводы:

- система олово-цинк относится к эвтектическому типу без образования промежуточных фаз;

- существует один эвтектический сплав (8 % цинка), температура плавления которого 200 °С. При других соотношениях компонентов в твёрдом состоянии будут существовать кристаллы избыточного компонента и эвтектического сплава. Сплав с избыточным содержанием олова называется доэвтектическим, сплав с избыточным содержанием цинка – заэвтектическим;

- термическую обработку слоистого покрытия необходимо вести при температуре ниже температуры плавления эвтектики, то есть ниже 198,5 °С. В противном случае образующаяся эвтектика плавится, перемешивая все слои, что негативно сказывается на защитных свойствах покрытия.

Для подтверждения выше сказанного была проведена термообработка гальванотермического покрытия при 200 °С. И это привело к такому результату: при температуре 200 °С и выше, при которой плавится сплав эвтектического состава, происходит резкое изменение микроструктуры покрытия. Слоистость покрытия нарушается, образуются отдельные конгломераты фазы заэвтектического состава с большим содержанием цинка неравномерно распределённые внутри сплава эвтектического состава. Защитная способность при испытании в камере соляного тумана такого покрытия составила всего 400 ч.

В процессе термической обработки слоистого покрытия нельзя допускать образования отдельной фазы заэвтектического состава, резко снижающей защитную способность гальванотермического покрытия.

Для подтверждения этого вывода было сформировано четырёхслойное гальванотермическое покрытие при температуре 185 °С в течение 24 ч, приводящего к появлению фазы заэвтектического состава. Микрорентгеновский анализ показал, что при продолжительном температурном воздействии диффузия цинка и олова происходит по разному. Олово в цинк диффундирует равномерно. Цинк в олово до эвтектической концентрации (8 вес.% Zn и 92 вес.% Sn) также диффундирует равномерно, но при дальнейшей диффузии излишнее над эвтектическим составом количество цинка концентрируется в новой фазе заэвтектического состава, которая растёт в нормальном к поверхности раздела слоёв направлении, «прорастая» через слой сплава олова с цинком эвтектического состава [9].

Образование в оловянных слоях двух фаз – сплавов доэвтектического и заэвтектического составов – приводит к появлению в поверхностном

оловянном слое областей с разными стационарными потенциалами, что провоцирует коррозионный процесс. При этом фаза заэвтектического состава с более отрицательным потенциалом будет играть роль анода с растворением цинка, а фаза доэвтектического состава с менее отрицательным потенциалом – роль катода, на котором будет происходить восстановление кислорода. Ускоренные коррозионные испытания в КСТ стальных образцов с четырёхслойным гальванотермическим покрытием, сформированном при температуре 185 °С за 2 ч, подтверждают данный тезис, защитная способность всего 500 ч.

С целью исключения полного прорастания оловянного слоя заэвтектическим сплавом цинк-олово, для повышения защитной способности, снизили температуру термообработки до 170 °С. Увеличив в 2 раза первые цинковый и оловянный слои, результаты показали, что увеличение до 4 мкм первых слоев цинка и олова позволило практически в 7 раз увеличить защитную способность покрытия.

Дальнейшее снижение температуры до 160°С при выдержке 6 ч не привело к существенному увеличению защитной способности гальванотермического покрытия. При уменьшении времени выдержки на 2 часа наблюдается увеличение более чем в 2 раза достигнутой ранее защитной способности.

С целью повышения защитной способности, было предложено уменьшение температуры до 150°С. При температуре 150 °С в течение 3 ч фаза заэвтектического сплава не успевает «прорасти» сквозь слой олова, защитная способность покрытия после испытаний в КСТ составит порядка 10000 ч. За 16 ч эта фаза выходит на внешнюю сторону покрытия. Вследствие низкой коррозионной стойкости заэвтектического сплава в местах выхода этой фазы, через 3000 ч экспозиции в КСТ, начинается коррозия стали.

Для дальнейшего повышения защитной способности было решено провести термическую обработку по двуступенчатому режиму как

предложено в патенте ФГУП «ВИАМ» РФ 2427671 [10]: сначала, для формирования гальванотермического покрытия, не допускающего формирование заэвтектического сплава, проводится термообработка при температуре 150°C и времени выдержки 2 часа, затем температура повышается до 210°C (выше температуры эвтектики на 12°C) и выдерживается 4 часа - для обезводороживания стали 30ХГСА.

На рисунке 1 и в таблице 1 представлен шлиф и химический состав четырехслойного гальванотермического покрытия, сформированного по двуступенчатому режиму термообработки. Не смотря на то, что фазы заэвтектического состава (точка 4, рис. 1) беспорядочно расположены в фазе эвтектического состава (точка 3, рис. 1), данное покрытие оказалось с самой высокой защитной способностью при испытании в КСТ - более 26000 ч (рис. 2а). По защитной способности сопоставимо с защитной способностью кадмиевого покрытия (рис. 2 б).

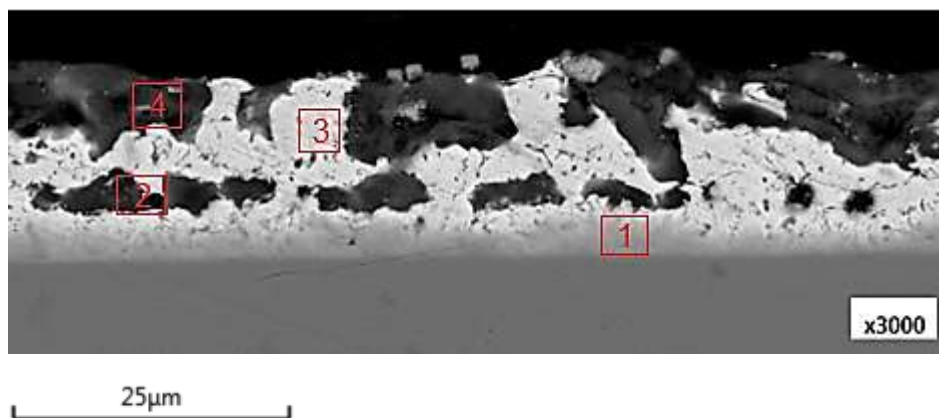


Рисунок 1 - Микроструктура гальванотермического покрытия Ц5О5Ц5О5 на стали 30ХГСА, сформированного по двуступенчатому режиму термической обработки: 150 °С в течение 2 ч + 210°C в течение 4 ч, полученная при помощи РЭМ, в поперечном сечении в режиме отраженных электронов

Таблица 1 – Химический состав четырёхслойного покрытия на стали 30ХГСА после его термической обработки: 150 °С в течение 2 ч + 210°С в течение 4 ч

Место анализа	Содержание элементов, вес. %		
	Fe	Zn	Sn
1	16,1	39,9	43,5
2	0,7	32,0	21,7
3	0,5	4,7	94,8
4	0,6	34,9	16,1



а



б

Рисунок 2 - Внешний вид: а) гальванотермического покрытия толщиной 8 мкм, сформированного при двуступенчатой термообработке 150 °С - 2 часа + 210 °С - 4 часа. б) кадмиевого покрытия толщиной 8 мкм с фос. окс, обезводороживание при 200°С- 2 часа после более 26000 ч ускоренных коррозионных испытаний в КСТ

При 210 °С эвтектика олово-цинк плавится, становится жидкой фазой, в нее начинает поступать железо от поверхности стального образца, за счет того, что эвтектика растворяет и температура расплавления начинает повышаться. Процесс диффузии происходит не только в сталь, но и обратно. Когда эвтектика в твердом состоянии диффузия атомов железа происходит

медленно (при температуре ниже температуры эвтектики), а когда эвтектика в расплавленном состоянии, она может быстро перетянуть атомы железа по механизму растворения.

При термообработке 210 °С в течение 10 мин четырехслойного гальванотермического покрытия, наблюдается такая же картина как и при двухступенчатой термообработке (рис. 3) фазы заэвтектического состава (точка 2, рис. 3, табл. 2) беспорядочно расположены в фазе эвтектического состава (точка 3, рис. 3, табл. 2). На поверхности стали образуется тройной сплав цинк-олово-железо, только содержание цинка ниже в 13 раз чем при двуступенчатой термообработке.

Есть предположение, что высокая защитная способность покрытия, сформированного по двуступенчатому режиму термообработки, происходит за счет образования тройного композиционного покрытия на поверхности стали олово-цинк-железо, железо в примесных концентрациях (точка 1, рис. 1).

Далее будут проведены исследования влияния режима термообработки на образование тройного сплава заданного состава (точка 1, рис.1, табл. 1). А также влияние этого сплава на защитную способность покрытия при испытании в КСТ.

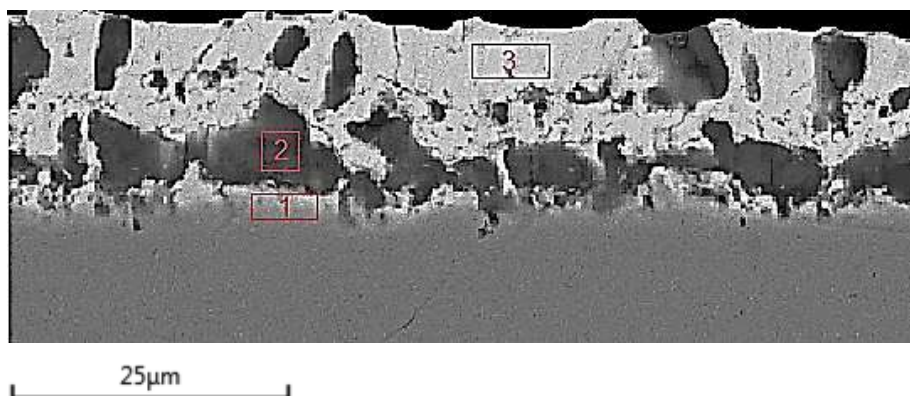
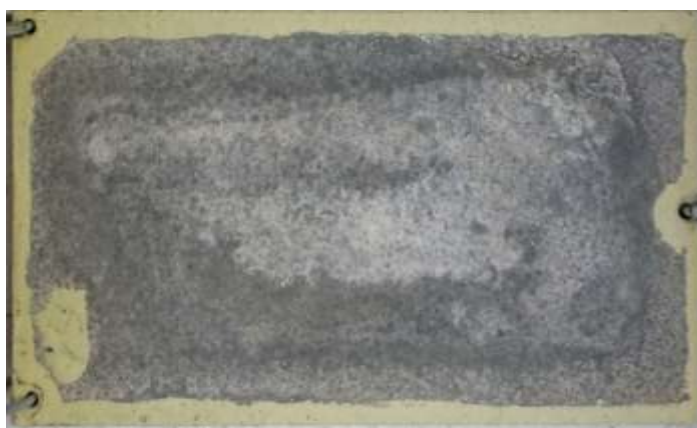


Рисунок 3 - Микроструктура гальванотермического покрытия Ц5О5Ц5О5 на стали 30ХГСА, сформированного при термической обработке при температуре 210 °С в течение 10 мин, полученная при помощи РЭМ, в поперечном сечении в режиме отраженных электронов

Таблица 2 – Химический состав четырёхслойного покрытия на стали 30ХГСА после его термической обработки: 210 °С в течение 10 мин

Место анализа	Содержание элементов, вес. %		
	Fe	Zn	Sn
1	43,7	3,1	46,0
2	1,0	32,3	19,8
3	0,4	3,1	96,5

Натурные испытания в течение 4,5 лет экспозиции в ГЦКИ (г. Геленджик) показали преимущество гальванотермических покрытий над кадмиевым покрытием. Кадмиевое покрытие Кд8.фос.окс не смогло защитить сталь в течение 4,5 лет в натуральных условиях приморской зоны тёплого умеренного климата (рис. 3б): на стальных образцах отчётливо видны продукты коррозии стали более чем на 40 % поверхности.



а



б

Рисунок 14. Внешний вид: а) гальванотермического покрытия толщиной 8 мкм, сформированного при двуступенчатой термообработке 150 °С - 2 часа + 210 °С - 4 часа; б) кадмиевого покрытия толщиной 8 мкм с фос. окс, обезводороживание при 200 °С - 2 часа после 4,5 лет экспозиции в ГЦКИ (г. Геленджик)

Заключение

Для формирования гальванотермического покрытия с максимальной защитной способностью после нанесения металлических слоёв необходимо проводить термическую обработку при температуре ниже температуры плавления эвтектического сплава цинк-олово. Продолжительность термообработки зависит от толщины оловянных слоёв.

Согласно результатам микрорентгеноспектрального анализа гальванотермических покрытий диффузия цинка в оловянный слой, происходящая с образованием сплавов внедрения, сначала приводит к образованию сплава эвтектического состава, а потом к образованию фазы сплава заэвтектического состава, которая образуется на дефектах цинкового покрытия.

Высокий уровень защитной способности гальванотермического покрытия достигается при двухступенчатой термообработке. На первой ступени термообработки, при 150 °С в течение 2 ч, исключается образования заэвтектического сплава, а на второй ступени, при температуре выше эвтектической на 12°С, в течение 4 часов образуется тройной сплав Fe-Zn-Sn на поверхности стали, обладающий высокой защитной способностью.

По результатам как ускоренных, так и натуральных испытаний можно сделать вывод, что гальванотермическое покрытие обладает защитной способностью не меньшей, чем у кадмиевого покрытия аналогичной толщины.

Список литературы

1. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Коррозионная агрессивность приморской атмосферы. Ч. 2. Новые подходы к оценке коррозивности приморских атмосфер Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. // Коррозия: материалы, защита, 2016. №1. С.1-15. 2016

2. Каблов Е.Н., Старцев О.В. Фундаментальные и прикладные исследования коррозии и старения материалов в климатических условиях (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 4 (37). С.38-52. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-4-38-52.

3. 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.

4. Харламов В.И., Серов А.Н., Ваграмян Т.А. Нанесение защитного покрытия гальванотермическим сплавом цинк-олово//Гальванотехника и обработка поверхности. 1998. № 3. С.18□23.

5. Виноградов С.С., Никифоров А.А., Закирова Л.И. Замена кадмия. Этап 2 – заключительный. Гальванотермическое покрытие системы «цинк-олово» - реальная альтернатива кадмиевому покрытию.// Авиационные материалы и технологии. 2019. № 3.

6. Способ получения защитного покрытия; пат. 2606364 Рос. Федерация; опубл. 10.01.2017. (Каблов Е.Н., Виноградов С.С., Никифоров А.А., Закирова Л.И.).

7. Каблов Е.Н., Никифоров А.А., Дёмин С.А., Чесноков Д.В., Виноградов С.С. Перспективные покрытия для защиты от коррозии углеродистых сталей // Сталь. 2016. № 6, С. 70-81.

8. Виноградов С.С., Никифоров А.А., Дёмин С.А. Пути решения проблемы замены кадмиевого покрытия // Гальванотехника и обработка поверхности. 2018. Т. 26, № 2. С.13-25.

9. Виноградов С.С., д-р техн. наук, Никифоров А.А., Закирова Л.И., Вдовин А.И. Сравнительная оценка защитной способности гальванотермического покрытия системы цинк-олово и кадмиевого покрытия в среде хлоридов. //Коррозия: материалы, защита. 2020. № 5. DOI: 10.31044/1813-7016-2020-0-5-21-29.

10. Способ нанесения комбинированного защитного покрытия на стальные детали: пат. 2427671 Рос. Федерация; опубл. 27.08.2011. (Жирнов А.Д., Каримова С.А., Овсянникова Л.В., Мамонтова Н.Н., Никифоров А.А.)

УДК 620.193.1: 620.197.6

**Прогнозирование ресурса работы лакокрасочных покрытий
в условиях моделирующих режимы полета летательного аппарата
в запыленной атмосфере и при воздействии дождевой нагрузки**

Медников А.Ф.¹, к.т.н.; Тхабисимов А.Б.¹, к.т.н.;

Филатов А.А.²; Лукьянычев Д.А.²

mednalex@mail.ru

abt-bkt@mail.ru

lukyanichev@gmail.com

¹ ФГБОУ ВО «НИУ «МЭИ»

² «ОКБ Сухого»

Аннотация

В настоящей работе приведены результаты экспериментальных исследований стойкости лакокрасочных покрытий к абразивному и каплеударному износу.

Ключевые слова

абразивный износ, каплеударная эрозия, лакокрасочные покрытия, профиль износа, расчетное прогнозирование ресурса, авиационная техника, режимы полета, стойкость к износу

1 Введение

В последнее время с ростом скоростей полета летательных аппаратов (ЛА) предъявляются особые требования к стойкости покрытий обтекателей, передних кромок крыла, оперения и других поверхностей, встречающих набегающий поток воздуха при полете. Величина лобового аэродинамического сопротивления имеет большое значение при конструировании обтекателей, особенно когда он находится в головной части ЛА [1]. Наиболее тяжелым воздействиям подвергаются обтекатели во время скоростного полета ЛА в плотных слоях атмосферы и при посадке на запыленные взлетно-посадочные полосы (ВПП).

Одним из атмосферных явлений, влияющим на полет летательного аппарата, является дождь и конденсированная в облаках влага - наружные поверхности ЛА периодически подвергаются в полете интенсивным дождевым потокам, вызывающим гидроэрозию внешнего лакокрасочного покрытия, что в дальнейшем приводит к возникновению трещин в обшивке, а также сильным повреждениям обтекателей антенн [2-5].

Другой проблемой является износ элементов конструкции ЛА вследствие воздействия абразивных частиц, находящихся в воздухе (пыль) и локализованных преимущественно в узкой зоне в непосредственной близости от ВПП. Интенсивному износу подвергаются лопатки разных ступеней газотурбинных двигателей (ГТД), особенно остро данная проблема стоит в вертолетной технике [6-9]. Однако значительному абразивному износу подвергаются не только детали ГТД, но и внешние поверхности ЛА.

В ходе длительной эксплуатации в войсковых частях самолетов типа Су-27 в различных климатических районах было выявлено, что абразивному износу подвержены внешние части фюзеляжа – в основном лобовые кромки крыльев и килей, поворотных носков, обтекатели антенн и другие части фюзеляжа, противостоящие воздушному потоку при полете (Рис. 1). С

увеличением скоростей полета современных авиационных комплексов проблема износа внешних частей ЛА становится еще более актуальной.

Задачей данной работы являлось моделирование условий каплеударного и абразивного воздействия, а также проведение исследований систем ЛКП, применяемых для защиты внешней поверхности изделий авиационной техники разработки ПАО «Компания Сухой», и прогнозирование ресурса их эксплуатации до капитального ремонта при реальных условиях эксплуатации.

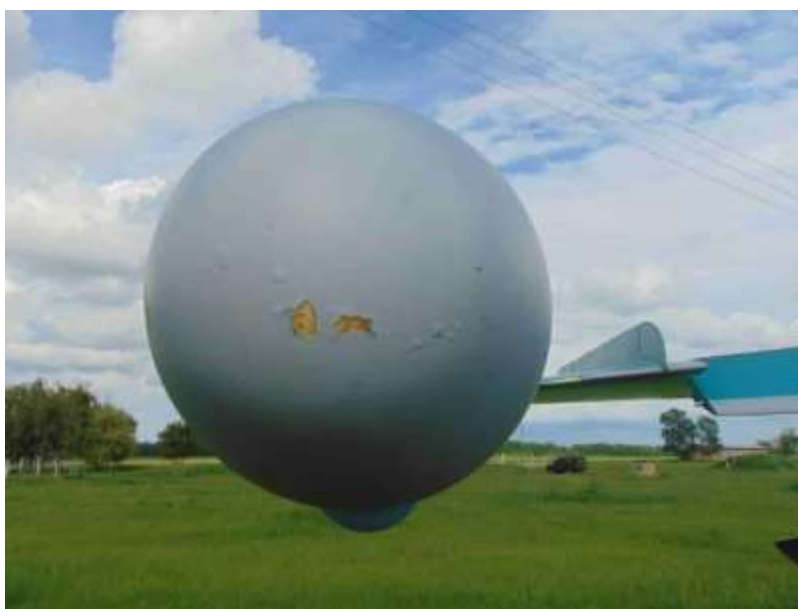


Рисунок 1 - Дефекты ЛКП вследствие эрозионного воздействия в реальной эксплуатации ЛА

2 Методика проведения исследований

Исследования образцов на стойкость к абразивному воздействию были проведены на экспериментальных стендах по изучению абразивного [10] и каплеударного износа [11] конструкционных материалов и защитных покрытий, с использованием уникальной научной установки УНУ «Эрозия-М» НИУ «МЭИ».

При проведении исследований фиксировались следующие параметры: время испытаний (t , мин); потеря массы образца (Δm , г) за время испытаний на стенде. В результате проведенных исследований были получены кинетические кривые процессов эрозионного износа образцов в координатах $\Delta m = f(t)$.

После проведения каждого исследования с использованием механического профилометра получали профили эрозионного следа, на основании которых определяли значения глубины износа (h , мкм) для каждого времени испытания. При определении профиля износа ЛКП вследствие ударного воздействия капель или твердых частиц фиксировалось время его разрушения до подложки $t_{\text{нп}}$.

Моделирование реального эрозионного воздействия конденсированных водяных капель на лобовые кромки ЛА на этапе полета осуществлялось на основе следующих допущений:

Из литературных источников [6, 7] установлено, что дождевые капли находятся в кучевых, слоисто-кучевых, высоко-слоистых и других типах облаков, которые располагаются на высоте от 500 м до 7500 м. Диаметры капель могут варьироваться от 5 до 200 мкм. Поэтому, в дальнейшем, при расчетах был выбран диаметр капли в 100 мкм.

Скорость самолета Су-27 около земли составляет 390-400 м/с, скорость на рабочей высоте 11 000 м составляет 580-600 м/с, поэтому для моделирования режима полета ЛА через облако и конденсированные водяные капли была использована средняя скорость при наборе высоты и

снижении, которая составляет 500 м/с. Продолжительность этапа полета через дождевые облака до набора рабочей высоты при средней скорости 500 м/с длится около 15 секунд, столько же времени требуется самолету при снижении. Таким образом, суммарное время каплеударного воздействия на ЛА составляет 30 секунд на один взлетно-посадочный цикл (ВПЦ).

Моделирование реального эрозионного воздействия взвешенных пылевых частиц в воздухе на лобовые кромки ЛА на этапе взлета/посадки осуществлялось на основе следующих допущений:

На фазе руления по взлетно-посадочной полосе (ВПП) скорость самолета минимальна, однако при полете на этапах захода на посадку и взлета в приземном облаке пыли абразивное воздействие на ЛА может быть весьма существенно. Далее, при наборе высоты, элементы самолета практически не подвержены абразивному воздействию пылевых частиц в воздухе, основная концентрация пыли в воздухе составляет около 1 г/м^3 , а высота облака пыли редко превышает 25-30 м.

Таким образом, для моделирования эрозионного воздействия абразивных частиц воздуха на этапе ВПЦ в данной работе учитывались только этапы взлета и посадки. Посадочная скорость самолета Су-27 составляет 235-250 км/ч, а скорость отрыва самолета от ВПП при взлете 280-300 км/ч, для удобства моделирования была использована максимальная скорость абразивных частиц возможная на этапах ВПЦ - 300 км/ч (85 м/с). Этап ВПЦ (от нулевой скорости до отрыва передней стойки шасси от ВПП) для самолета Су-27 длится около 10 секунд, а посадка, из расчета снижения до уровня 20-30 м, занимает в среднем около 40 секунд. Таким образом, суммарное время абразивного воздействия на ЛА было принято равным 50 секунд на один взлетно-посадочный цикл.

Проанализировав сведения о величинах налета и количестве ВПЦ для более чем 50-ти изделий типа Су-27, эксплуатирующихся в различных климатических зонах Российской Федерации, было установлено, что для

межремонтного ресурса в 1500 летных часов, количество ВПЦ составляет около 2000. Соответственно, учитывая среднее суммарное время каплеударного воздействия на ЛА в 30 секунд на один цикл пролета через дождевые облака и общее количество выполняемых ВПЦ, было рассчитано время эксплуатации изделия до капитального ремонта в режиме каплеударного воздействия при взлете и посадке, которое составило 16 часов. Аналогично, в режиме абразивного воздействия при взлете и посадке, когда среднее суммарное время абразивного воздействия на ЛА составляет 50 секунд на один ВПЦ время эксплуатации изделия до капитального ремонта составит 28 часов.

Это позволило после проведения исследований динамики износа покрытий и получения численных значений времени износа покрытия до подложки, произвести оценку коэффициента запаса ресурса работы покрытия по следующей формуле:

$$K_{\text{эф}} = t_{\text{нп}}/\tau_{\text{н}} \quad (1)$$

где $\tau_{\text{н}}$ – общее время эксплуатации ЛА до капитального ремонта в течение режима взлета/посадки или каплеударного воздействия, $t_{\text{нп}}$ – среднее время разрушения покрытия до основного материала.

3 Результаты экспериментальных и расчетных исследований

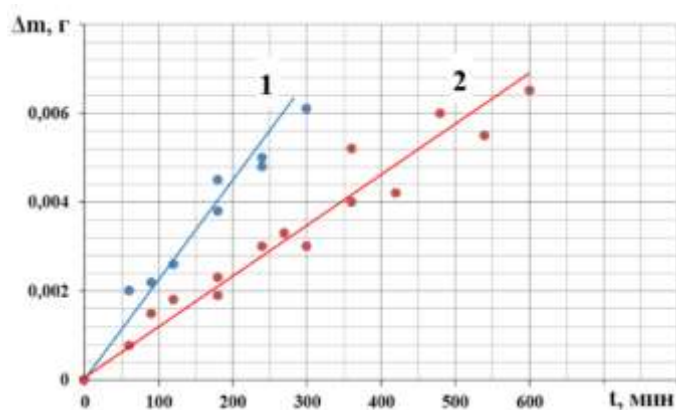
Перед проведением исследований процессов износа с помощью сканирующего электронного микроскопа была измерена толщина покрытия на экспериментальных образцах, которая составила:

- для системы ЛКП на основе грунтовки ЭП-076АК и 5 слоев эмали ЯрЛИСоат 5370 - 145 ± 10 мкм;
- для системы ЛКП на основе грунтовки PR-143 и 5 слоев эмали ERC-5 фирмы PPG Aerospace - 130 ± 10 мкм.

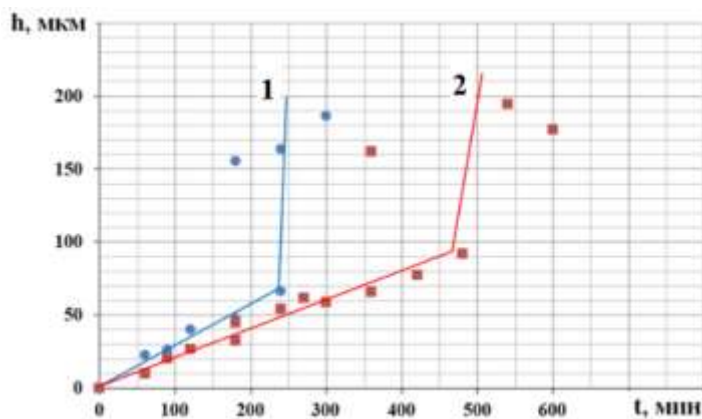
3.1 Результаты исследований стойкости ЛКП к абразивному воздействию

Результаты проведенных экспериментальных исследований стойкости систем ЛКП к абразивному воздействию представлены на рисунке 2.

Среднее время разрушения покрытий до подложки при скорости газоабразивного потока (C_A , м/с) 85 м/с и различных концентрациях (M , г/м³) твердых частиц представлено в таблице 1.



а)



б)

Рисунок 2 – Кривые абразивного износа (а) и зависимости изменения глубины износа от времени (б) системы ЛКП, состоящей из грунтовки ЭП-076АК и эмали ЯрЛИ coat 5370 (1) и системы ЛКП, состоящей из грунтовки PR-143 и 5-ти слоев эмали ERC-5 фирмы PPG Aerospace (2) при скорости газоабразивного потока $C_A=85$ м/с и концентрации твердых частиц $M=100$ г/м³

Таблица 1 – Среднее время разрушения покрытий до подложки при абразивном воздействии

Покрытие	Основной материал (материал подложки)	Среднее время разрушения покрытия до подложки $t_{\text{нп}}$, мин	
		$C_A = 85 \text{ м/с}$ $M = 200 \text{ г/м}^3$	$C_A = 85 \text{ м/с}$ $M = 100 \text{ г/м}^3$
Параметры исследований		$C_A = 85 \text{ м/с}$ $M = 200 \text{ г/м}^3$	$C_A = 85 \text{ м/с}$ $M = 100 \text{ г/м}^3$
Система ЛКП на основе эмали ERC-5	Анодированный алюминиевый сплав Д19ч	500	1050
Система ЛКП на основе эмали ЯрЛИсоат 5370		240	810

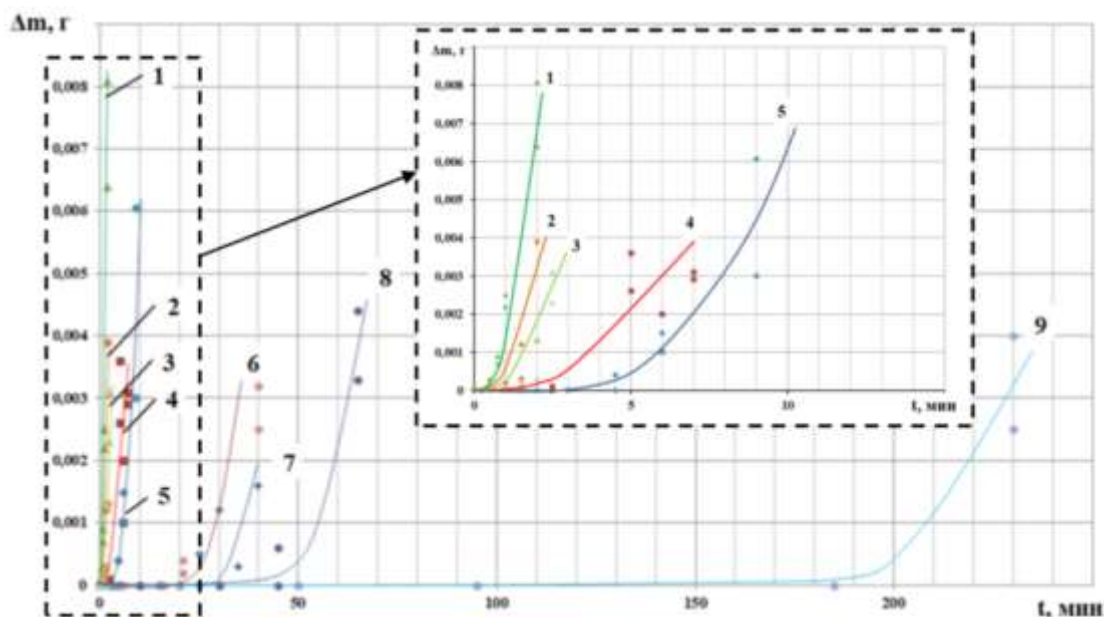
Для прогнозирования абразивной стойкости покрытий в реальных условиях эксплуатации, которое базировалось на определении расчетного времени разрушения систем ЛКП в условиях реальной запыленности атмосферы (концентрация твердых абразивных частиц песка 1 г/м^3) значения времени разрушения покрытий $t_{\text{нп}}$ были перестроены на значительно меньшую концентрацию и соотнесены со временем эксплуатации ЛА до капитального ремонта в течение режима взлета/посадки в соответствии с формулой 1, результаты представлены в таблице 2

Таблица 2 – Значения коэффициентов запаса ресурса работы $K_{\text{эф}}$ систем ЛКП при абразивном воздействии

Покрытие	Коэффициент запаса ресурса работы $K_{\text{эф}}$
Система ЛКП на основе эмали ERC-5	1,11
Система ЛКП на основе эмали ЯрЛИсоат 5370	0,96

3.2 Результаты исследований стойкости ЛКП к каплеударному воздействию

На рисунке 3 в качестве примера приведены обобщенные зависимости каплеударного износа в координатах «изменение массы – время испытаний» для исследуемых экспериментальных образцов с ЛКП, состоящей из грунтовки ЭП-076АК и эмали ЯрЛИ coat 5370 при различных скоростях соударения с каплями жидкости различных диаметров.



- 1 – $C_{уд}=200$ м/с; $d_к=1000$ мкм; 2 – $C_{уд}=200$ м/с; $d_к=800$ мкм; 3 – $C_{уд}=200$ м/с; $d_к=600$ мкм;
4 – $C_{уд}=175$ м/с; $d_к=1000$ мкм; 5 – $C_{уд}=175$ м/с; $d_к=800$ мкм; 6 – $C_{уд}=175$ м/с; $d_к=600$ мкм;
7 – $C_{уд}=150$ м/с; $d_к=1000$ мкм; 8 – $C_{уд}=150$ м/с; $d_к=800$ мкм; 9 – $C_{уд}=150$ м/с; $d_к=600$ мкм;

Рисунок 3 - Кривые каплеударного износа образцов с системой ЛКП, состоящей из грунтовки ЭП-076АК и эмали ЯрЛИ coat 5370

Проведенные испытания показали, что кривые износа имеют инкубационный период, после которого покрытие начинает резко разрушаться вплоть до основного материала. По результатам определения значений времени износа покрытия до подложки $t_{ип}$ для различных комбинаций «скорость соударения – диаметр капли» были построены зависимости изменения времени разрушения покрытий $t_{ип}$ от скоростей соударения $C_{уд}$ образцов и диаметров капель $d_к$. На рисунке 4 в качестве примера приведены полученные

зависимости для исследуемых экспериментальных образцов с ЛКП на основе эмали ЯрЛИ coat 5370.

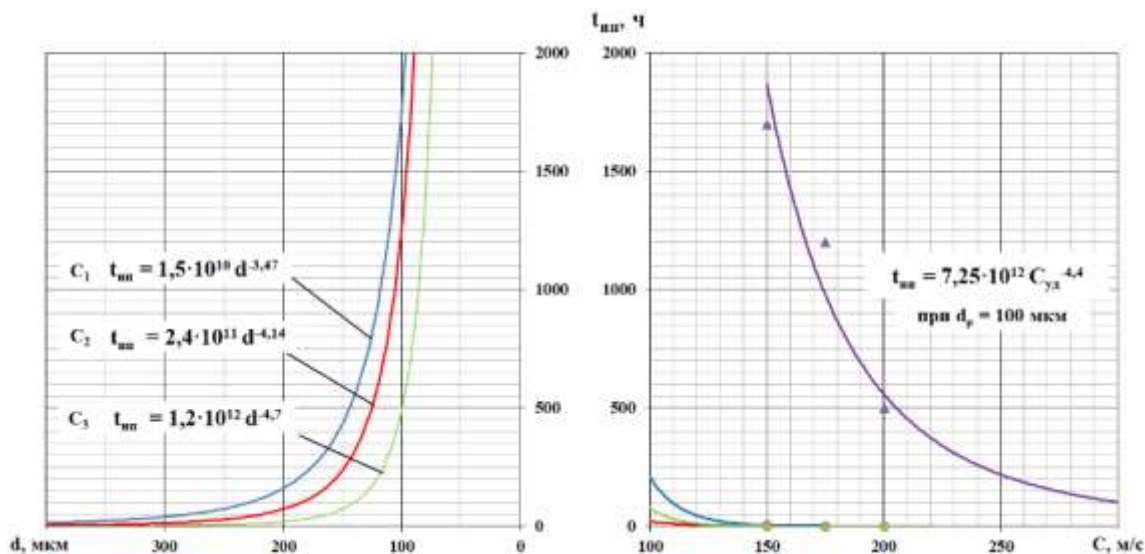


Рисунок 4 - Зависимость изменения времени разрушения покрытий $t_{нп}$ от скоростей удара $C_{уд}$ и диаметров капель d_k для образцов с системой ЛКП, состоящей из грунтовки ЭП-076АК и 5-ти слоев эмали ЯрЛИ coat 5370, где $C_1, C_2, C_3 = 150, 175, 200 \text{ м/с}$

Значения времени разрушения покрытий при воздействии капли диаметром 100 μm для различных скоростей удара для удобства отображения и расчета были перестроены в логарифмических координатах (рисунок 5) и определены значения времени эксплуатации покрытия до его разрушения $t_{нп}$, при скорости полета изделия типа Су-27 через дождевое облако в реальных условиях эксплуатации (500 m/s). Результаты приведены в таблице 3.

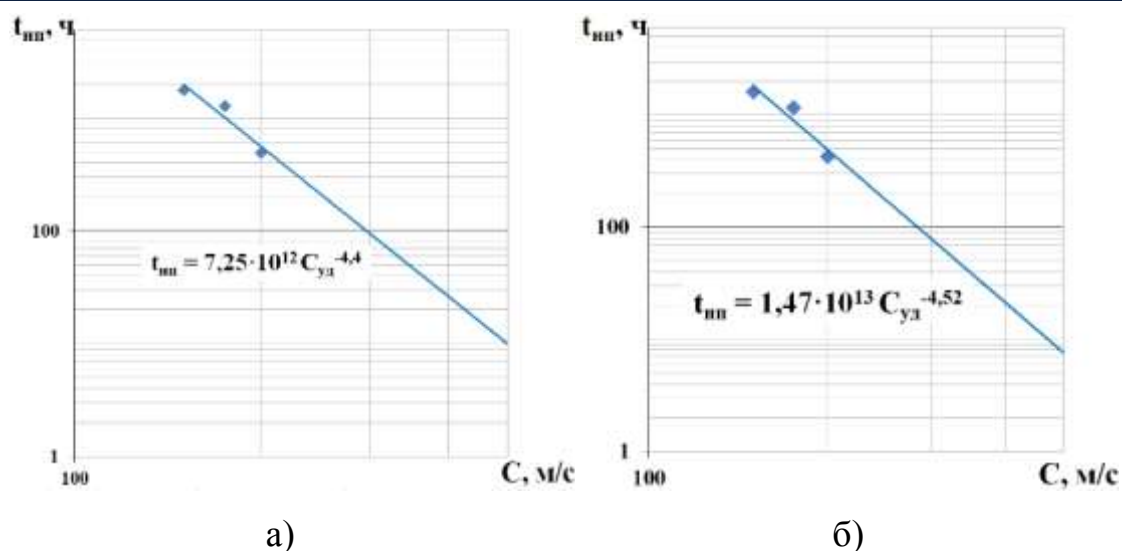


Рисунок 5 - Зависимость изменения времени разрушения покрытий $t_{нп}$ от скоростей удара $C_{уд}$ при расчетном эксплуатационном диаметре каплей $d_k=100$ мкм для образцов с системой ЛКП, состоящей из грунтовки ЭП-0104 и 5-ти слоев эмали ЯрЛИ соат 5370 (а) и с системой ЛКП, состоящей из грунтовки PR-143 и 5-ти слоев эмали ERC-5 фирмы PPG Aerospace (б)

После проведения исследований динамики износа покрытий и получения численных значений времен $t_{нп}$ была произведена оценка коэффициента запаса ресурса работы покрытия по формуле 1 при условии, что τ_n – общее время до капитального ремонта в течение режима полета через дождевое облако составляло 16 ч.

При выбранных параметрах воздействия в условиях реальной эксплуатации (скорость полета 500 м/с, диаметр капли 100 мкм) системы ЛКП обладают коэффициентами запаса ресурса работы, приведенными в таблице 3.

Таблица 3 – Расчетное время до разрушения и значения коэффициентов запаса ресурса работы $K_{эф}$ систем ЛКП при каплеударном воздействии

Покрытие	Уравнение кривой	Расчетное время до разрушения покрытий до подложки $t_{нп}$, ч.	Коэффициент запаса ресурса работы $K_{эф}$
Система ЛКП на основе эмали ERC-5	$t_{нп} = 1,47 \cdot 10^{13} \cdot C_{уд}^{-4,55}$	7,71	0,48
Система ЛКП на основе эмали ЯрЛИсоат 5370	$t_{нп} = 7,25 \cdot 10^{12} \cdot C_{уд}^{-4,4}$	9,66	0,6

Заключение

1. На экспериментальных стендах с использованием уникальной научной установки УНУ «Эрозия-М» НИУ «МЭИ» проведены исследования каплеударного и абразивного износа экспериментальных образцов с системой ЛКП, состоящей из грунтовки PR-143 и 5-ти слоев эмали ERC-5 фирмы PPG Aerospace и с системой ЛКП, состоящей из грунтовки ЭП-076АК и 5-ти слоев эмали ЯрЛИсоат 5370 производства НПК «ЯрЛИ».

2. Проведенные исследования показали, что:

- системы ЛКП обладают схожей абразивной стойкостью, большей абразивной стойкостью (не более, чем на 30%) обладает покрытие с системой ЛКП на основе эмали ERC-5.

- большей стойкостью к каплеударному воздействию обладает покрытие с системой ЛКП, на основе эмали ЯрЛИсоат 5370;

3. Прогнозирование абразивной стойкости покрытий для реальных условий эксплуатации, которое базировалось на определении расчетного времени разрушения систем ЛКП в условиях реальной запыленности атмосферы и режимах «взлета-посадки» изд. типа Су-27 на ресурс 1 500 л.ч. показали следующее:

- ресурс системы ЛКП на основе эмали ERC-5 превосходит расчетный показатель на 11 %.

- отечественная эмаль ЯрЛИсоат 5370 по абразивной стойкости близка к заявленному ресурсу ($K_{эф} = 0,96$), но не обладает запасом ресурса работы при реальных условиях эксплуатации.

4. Прогнозирование стойкости покрытий к каплеударному износу для реальных условий эксплуатации, которое базировалось на определении расчетного времени разрушения систем ЛКП в условиях реальной дождевой нагрузки и режимах полета изделия типа Су-27 на ресурс 1 500 л.ч. показало следующее:

– система ЛКП на основе эмали ERC-5 обладает коэффициентом запаса ресурса работы $K_{эф} = 0,48$; ресурс данного покрытия ниже расчетного показателя на 52 %.

– система ЛКП на основе отечественной эмали ЯрЛИсоат 5370 обладает коэффициентом запаса ресурса работы $K_{эф} = 0,6$; ресурс данного покрытия ниже расчетного показателя на 40 %;

5. По итогам работы дана рекомендация по увеличению минимальной толщины системы ЛКП на основе отечественной эмали ЯрЛИсоат 5370 до 250 мкм.

Список литературы

1. Пригода Б. А., Кокунько В.С. Обтекатели антенн летательных аппаратов. Москва, Машиностроение, 1970, 74 с.

2. Гимранов Э.Г., Ольхов А.А., Свистунов А.В., Хакимова Л.Ф. Моделирование методом крупных частиц полета и удара капли жидкости о твердую поверхность. Вестник УГАТУ. Машиностроение, 2012, т. 16, № 5 (50), с. 128–131.

3. Спринжер Дж.С. Эрозия при воздействии капель жидкости. Москва, Машиностроение, 1981, 200 с.

4. Брантон Дж.Х., Рочестер М.К. Эрозия поверхности твердого тела при ударе жидких капель. В кн.: Эрозия. К. Прис, ред. Москва, Мир, 1982, с. 201–233.

5. Морозов Н.Ф., Смирнов В.И., Петров Ю.В. Об эрозионном разрушении твердых тел. В кн.: Айзикович С.М. и др. Механика контактных взаимодействий. Москва, Физматлит, 2001, 640 с.

6. Ю.И. Добряков Испытание авиационных ГТД на стойкость к воздействию пыли (песка) // Двигатель, №2 (74), 2011, с.10-13.

7. М.Л. Асатуров Загрязнение окружающей среды при авиатранспортных процессах: Учебное пособие / Университет ГА., С.-Петербург, 2010, 95 с.

8. Д.В. Ивченко, П.К. Штанько, Н.В. Исаев, И.Ю. Павлов Эрозионная прочность деталей газоздушного тракта вертолетных газотурбинных двигателей при эксплуатации в условиях запыленности воздуха. Современное состояние проблемы и возможный путь ее решения // Авиационно-космическая техника и технология, 2004, №7 (15), с. 135-139.

9. О.В. Клепиков, О.Н. Филимонова, М.В. Енютина, И.Н. Назаренко Обзор исследований по оценке неблагоприятного влияния военных аэродромов на окружающую среду // Воздушно-космические силы. Теория и практика», № 11, 2019, с. 93-103.

10. Tkhabisimov, A.B., Mednikov, A.F., Dasaev, M.R., Zilova, O.S., Burmistrov, A.A. The research results of the structured surface relief parameters and properties influence on the blade steel resistance to solid or liquid particles impacts // Materials Today: Proceedings, 2019, 19, pp. 2027-2029.

11. Mednikov, A.F., Tkhabisimov, A.B., Sidorov, S.V., Zilova, O.S., Burmistrov, A.A. On improvement of erosion resistance of titanium parts fabricated by 3D printing using DLC coating // International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering, 2019, 8(7), pp. 2385-2390.

УДК 543.064

Прогнозирование процессов старения полимерных материалов по динамике суммарного газовыделения летучих органических соединений, мигрирующих в процессе деструкции

Озеров Д.С., к.м.н.; Лашуков П.В.; Баранцева М.Ю., к.м.н.; Пахомова А.А.; Мухамедиева Л.Н., д.м.н.

spacetoxicology@gmail.com
lashukov@imbp.ru
barantseva@imbp.ru
pakhomova@imbp.ru
moukhamedieva@imbp.ru

Институт медико-биологических проблем РАН

Аннотация

Проведено химико-аналитическое исследование качественного и количественного состава газовыделения из 42 полимерных материалов в процессе ускоренных климатических испытаний. Предложен новый метод оценки и прогнозирования процессов старения полимеров, основанный на динамике суммарного газовыделения из материалов.

Ключевые слова

полимерные материалы, газовыделение, деструкция, ускоренные климатические испытания, прогнозирование

Прогнозирование стойкости к старению полимерных материалов (ПМ), является одной из актуальных проблем материаловедения, обусловленное необходимостью анализа сохранения рабочих характеристик полимерных конструкционных и композитных материалов при длительных (30-50 лет) сроках эксплуатации [1]. Решение проблемы потребует установления единого подхода к выбору методов оценки процесса старения и показателей – маркеров чувствительных для начальной стадии деструкции, по изменению которых можно с достаточной степенью достоверности прогнозировать сохранение рабочих характеристик ПМ, в процессе эксплуатации [1-3].

В настоящее время прогнозирование сохранения рабочих характеристик ПМ, в процессе эксплуатации, проводится в основном по показателям физико-механических процессов, связанных с перестройкой структуры материалов и изменению физико-механических свойств [4,5].

Этап старения, с преимуществом химических процессов деструкции, может быть охарактеризованным количественно по интенсивности газовыделения, который можно использовать для оценки процессов старения и разрушения полимерной матрицы, характеризуя различные стадии деструкции полимеров (стабилизация, деструкция и структурирование) [6].

Следует отметить, что в последние годы анализ летучих органических соединений, мигрирующих из ПМ, используется для построения прогностических моделей газовыделения композиционными материалами покрытий космических аппаратов и оценки радиационной стойкости композитов [7], и прогнозирования старения ПМ, эксплуатирующихся в пилотируемых космических аппаратах (ПКА). Применение современных химико-аналитических методов хроматомасс-спектрометрии (ГХ - МС), высокоэффективная жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) для анализа процессов деструкции материалов, по динамике газовыделения, достигается высокая точность количественного анализа (10^{-8}), с детекцией широкого спектра летучих органических соединений (ЛОС), что позволяет объективно

оценить количественный и качественный состав, мигрирующих из полимеров химических веществ в динамике и прогнозировать процесс старения по суммарному газовыделению, отражающего изменения свойств материала во времени [8].

Наряду с оценкой старения, химико-аналитические исследования позволяют отслеживать динамику показателя загрязненности химическими веществами воздушной среды обитаемых герметичных помещений - гигиенического показателя качества воздушной среды.

Цель исследований: Разработка метода математического прогнозирования процессов старения по сумме летучих органических соединений (Σ сум) в исходном газовыделении ПМ.

Задачи:

1. Исследовать суммарное газовыделение (Σ сум) полимерными материалами в процессе УКИ, используемых в конструкциях ПКА и обосновать на статистически значимом экспериментальном материале информативность показателя для оценки климатической стойкости материалов.

2. Методами математической статистики изучить отклонения от среднестатистических значений динамики суммарного газовыделения (Σ сум) ПМ.

Материал и методы исследований

В работе представлены результаты химико-аналитических исследований состава летучих органических соединений (ЛОС) в газовыделении из 708 ПМ в исходном состоянии и 42 ПМ в исходном состоянии и в процессе ускоренного климатического старения (УКИ), моделирующих длительность старения до 33 лет.

УКИ проводились по методике ГОСТ 9.707-81 на 42 ПМ различных классов: клеи, грунтовки, пленки, стеклотекстолиты, ткани, поликарбонаты, полиамиды, лаки, герметики, пенопласты, пенополиуретаны и другие.

Испытания проводили в камерах «Climacell 404», обеспечивающих поддержания заданной температуры $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ и влажности $\pm 1\%$. Управление режимом работы климатической камеры поддерживалось автоматически по заданной программе испытаний. Циклы испытаний включали климатические условия, отражающие каждый год старения: воздействием температуры $+60\pm 0,5^{\circ}\text{C}$, относительной влажности $10\pm 1\%$ в течение 12 суток и завершавшиеся воздействием в течение 3 суток влажности ($95\pm 1\%$) при температуре $+30\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Один год УКИ соответствовал 15 суткам экспозиции ПМ.

Химические испытания исходных и состаренных материалов проводились в герметичных камерах объемом 3,5л и 100л, предварительно механически очищенных от возможных загрязнений. Подготовка испытательных камер проводилась в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 14624-3-2010 «Системы космические. Безопасность и совместимость материалов. Часть 3. Определение отходящих газов из материалов и смонтированных изделий» и Методическим указаниям [9].

Испытания на газовыделение материалов в исходном состоянии и состаренных проводили при $+40^{\circ}\text{C}$ в течение 14 суток до установления динамического равновесия летучих органических веществ между поверхностью материала и воздухом гермокамер. Отбор проб воздуха из камер проводили до эксперимента (фон) на 3, 7 и 14 сутки испытаний без снижения температуры в камере [9].

Анализ органических химических веществ в составе газовой выделения проводили методами газовой хроматографии и ГХ-МС в соответствии с ГОСТ Р ИСО 16000-6-2007 и последующим использованием компьютерного программного обеспечения для идентификации органических веществ и количественной оценки их в анализируемых пробах и высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) согласно ГОСТ Р ИСО 16000-3-2007.

Метод математического прогнозирования старения (деструкции) ПМ основан на динамике суммарного газовыделения ЛОС. Анализ динамики химического состава газовыделения, каждого испытанного материала проводился по 5-ти рассчитанным величинам суммарного показателя (ΣT), в соответствии с периодами УКИ (исходное состояние, 10, 20, 25 и 33 лет старения).

Статистическая обработка данных проводилась с использованием пакета программного обеспечения Statistica Statsoft ver.8. Математическая модель разработана с применением однофакторного дисперсионного анализа (ANOVA) при $p < 0.5$.

Результаты испытаний

Экспериментальное обоснование математической модели старения ПМ основано на результатах химико-аналитических исследований суммарного газовыделения ЛОС: исходное газовыделение 706 ПМ (4236 пробы воздуха камеры, в которых идентифицировано более 60 ЛОС, общее количество измеренных концентраций, используемых в модели – 63540. Динамика качественного и количественного состава ЛОС прослежена в 252 пробах воздуха гермокамеры. Общее количество измеренных концентраций – 3780.

Спектр детектируемых химических веществ, был представлен соединениями различных классов: предельные и непредельные углеводороды, альдегиды, кетоны, ароматические углеводороды, спирты, эфиры, силоксаны, силанолы, фталаты и другие. Широкий спектр идентифицируемых ЛОС обуславливает принципиальную сложность при создании модели прогнозирования процессов старения, т.к. требует анализа многомерных данных, в основе которого лежат проекционные математические методы. В тоже время, различия в составе полимерной матрицы и применяемых наполнителей не позволяют создать генеральную (общую) математическую модель, характеризующую старение полимерных материалов с различным химическим составом. В связи с этим, для

построения математической модели прогнозирования процессов старения полимерных материалов необходимо использовать переменную, которая бы характеризовала различные типы полимеров, в независимости от состава их матрицы и введенных добавок. Такой переменной является показатель суммарного газовыделения.

Сравнительный анализ (42 ПМ) суммарного газовыделения в исходном состоянии и после различных сроков УКИ показал, что максимально-интенсивное газовыделение из полимеров наблюдается в исходном состоянии (до начала УКИ), что связано с наличием остаточного количества стабилизаторов и наполнителей в структуре полимеров. Химические вещества, входящие в состав добавок, используемых при производстве полимеров, имеют непрочные химические связи и мигрируют из материала на ранних сроках после его изготовления [10, 11]. Исследование полученных результатов Σ сум методами дескриптивной статистики в программном пакете Statistica StatSoft ver.8 показало, что исходная величина Σ сум из полимеров находилась в диапазоне 0,004 - 0,4 мг/м³, и в среднем составила 0,052 мг/м³. Исходная величина Σ сум, исследуемой выборки из 42 СПМ имеет нормальное (унимодальное) распределение (Рисунок 1), что подтверждено применением критерия Шапиро-Вилкса ($p > 0.05$). Однако, использование среднего значения в качестве эталонной (стандартной) величины при разработке математической модели прогноза процессов старения полимерных материалов по динамике Σ сум представляется не корректным, так как величина показателя из различных ПМ характеризуется широкой вариабельностью. В тоже время, анализ экспериментальных данных свидетельствует о наличии статистически достоверной закономерности в изменении суммарного газовыделения из полимерных материалов в процессе УКИ.

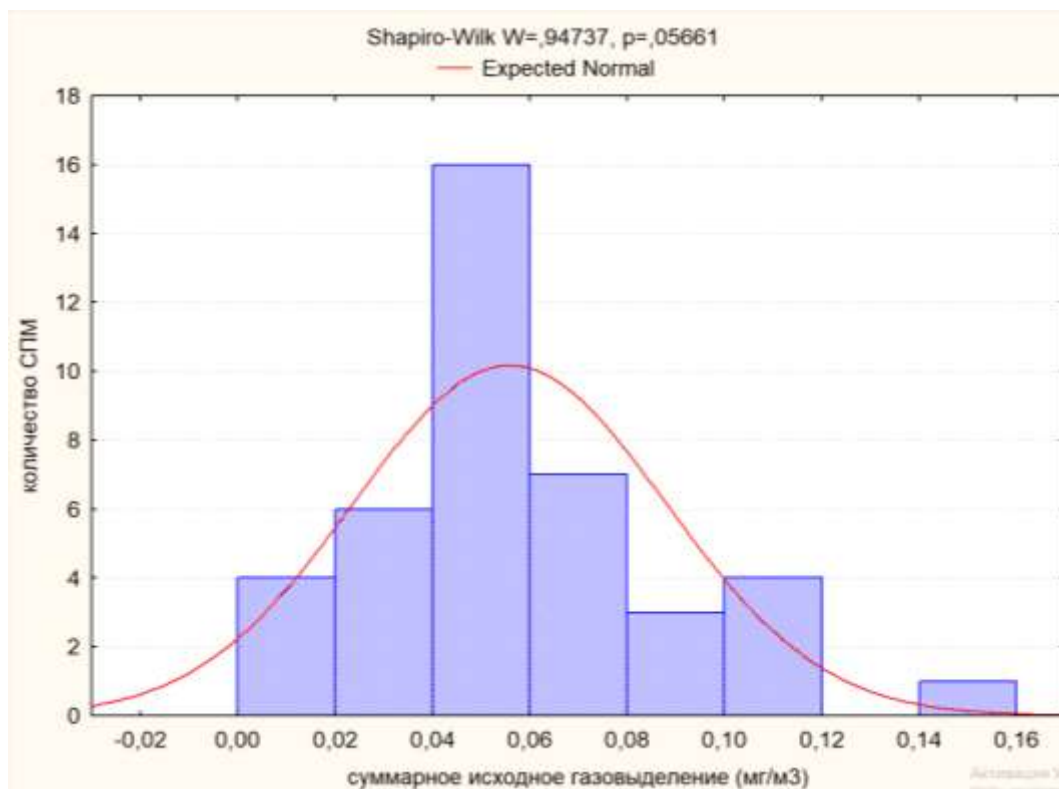


Рисунок 1 - Распределение суммарного газовыделения из 42 СПМ в исходном состоянии

Установлено, что к 10 годам УКИ, суммарный уровень газовыделений низкомолекулярных кислородсодержащих веществ, характерных для газовыделения из растворителей, наполнителей, добавок, у 80% испытанных ПМ снизился в среднем 2 раза по сравнению с исходным уровнем. Снижение газовыделения на данном сроке УКИ подтверждает ранее проведенные исследования [6] и свидетельствует о стабилизации молекулярной структуры полимеров к 10 годам эксплуатации. Однако, по мере увеличения длительности УКИ, наблюдалось увеличение миграции веществ из материалов, которая сопровождалась увеличением Σ сум газовыделения в соотношении 5:8 и 5:7 к 20 и 25 годам старения материалов соответственно (Таблица 1). Важно отметить, что к этому периоду изменяется и состав ЛОС. Начиная с 20 лет УКИ наблюдается увеличение Σ сум, в составе которых детектируются химические вещества, свидетельствующие как об активности процессов термоокислительной деструкции ПМ, так и разрушении матрицы

полимера. В составе выделяемых ЛОС из 32 исследованных материалов к 20-му году старения были идентифицированы вещества, характерные для деструкции полимерной основы материала: карбоновые кислоты, фураны, фталаты, диеновые углеводороды, карбазиды, альдегиды, амиды. У остальных ПМ, перечисленные выше химические вещества, содержащие мономерные остатки макромолекул полимеров, детектированы после 25 лет УКИ, свидетельствуя о различной стойкости к старению. 32 из 41 ПМ, начиная уже с 20 лет УКИ, в большей степени подвержены термоокислительной деструкции. Таблица 1 - Экспериментально установленная закономерность динамики суммарного газовыделения из ПМ для различных сроков УКИ*

	Исх. состояние	длительность УКИ			
		10 лет	20 лет	25 лет	33 года
Суммарное газовыделение из ПМ, выраженное в относительных единицах	10	5	8	7	1

*Соотношение суммарного газовыделения из ПМ в исходном состоянии к суммарному газовыделению после 10, 20, 25, 33 лет старения. Например, если в исходном состоянии суммарное газовыделение низкомолекулярных соединений из материала соответствует 10 мг/м³, то к 33 годам можно прогнозировать снижение суммарного газовыделения до 1 мг/м³.

К 33 годам УКИ у большинства ПМ наблюдалось снижение величины $\Sigma_{\text{сум}}$, что может свидетельствовать о стадии – структурирования макромолекул полимера. Анализ динамики миграции химических соединений из СПМ показал, что к 33 годам УКИ суммарный уровень газовыделений низкомолекулярных кислородсодержащих соединений уменьшился в 7 раз по отношению к 25 годам старения и в 10 раз по отношению к величинам суммарного газовыделения из материалов в исходном газовыделении (Таблица 1). Средняя величина суммарного газовыделения к 33 годам УКИ составила 0,006 мг/м³. При этом количество веществ, характерных для деструкции матрицы полимеров, увеличивалось. В составе газовыделения наблюдалось увеличение метилизоционата,

толуидинизоционата, капролактама, α -, ω - диолефинов с числом атомов углерода 8-18, бисфенола, фосфорорганических производных нафталина, терфенил.

Проверка разработанной модели прогнозирования старения по динамике газовыделения проводилась методом кросс-валидации. Для этого, результаты суммарного газовыделения из 9/10 испытанных ПМ составляли обучающую выборку и 1/10 ПМ использовалась в качестве тестируемой выборки. Результаты анализировались по бинарным принципам классификаций, т.к. каждый случай в тестовом наборе был спрогнозирован правильно или неправильно. Полученные коэффициенты ошибки использовались в качестве оценки соответствия. Показано, что точность прогноза составляет 70%.

Показано, что суммарное газовыделение и длительность УКИ имеют статистическую взаимосвязь. Это предположение подтверждается наличием корреляции между суммарным газовыделением в исходном состоянии и после УКИ (Рисунок 2).

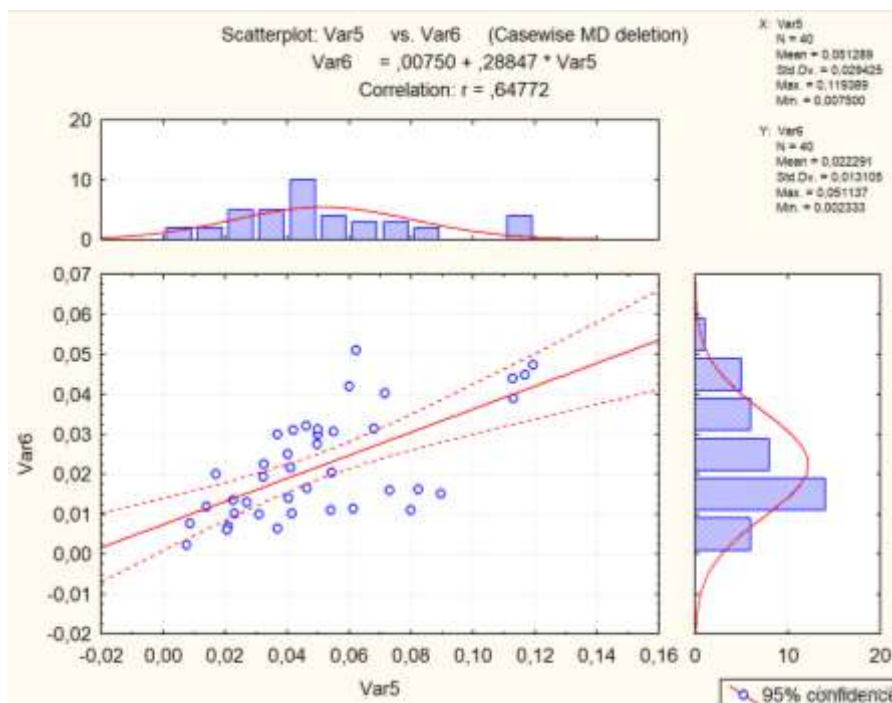


Рисунок 2 - Корреляционная взаимосвязь между величиной суммарного газовыделения в исходном состоянии и после 10 лет УКИ

В то же время, часть полимерных материалов (около 20 %) не соответствуют разработанной математической модели и суммарное газовыделение из данных материалов значительно превышает установленные соотношения (Рисунок 3).

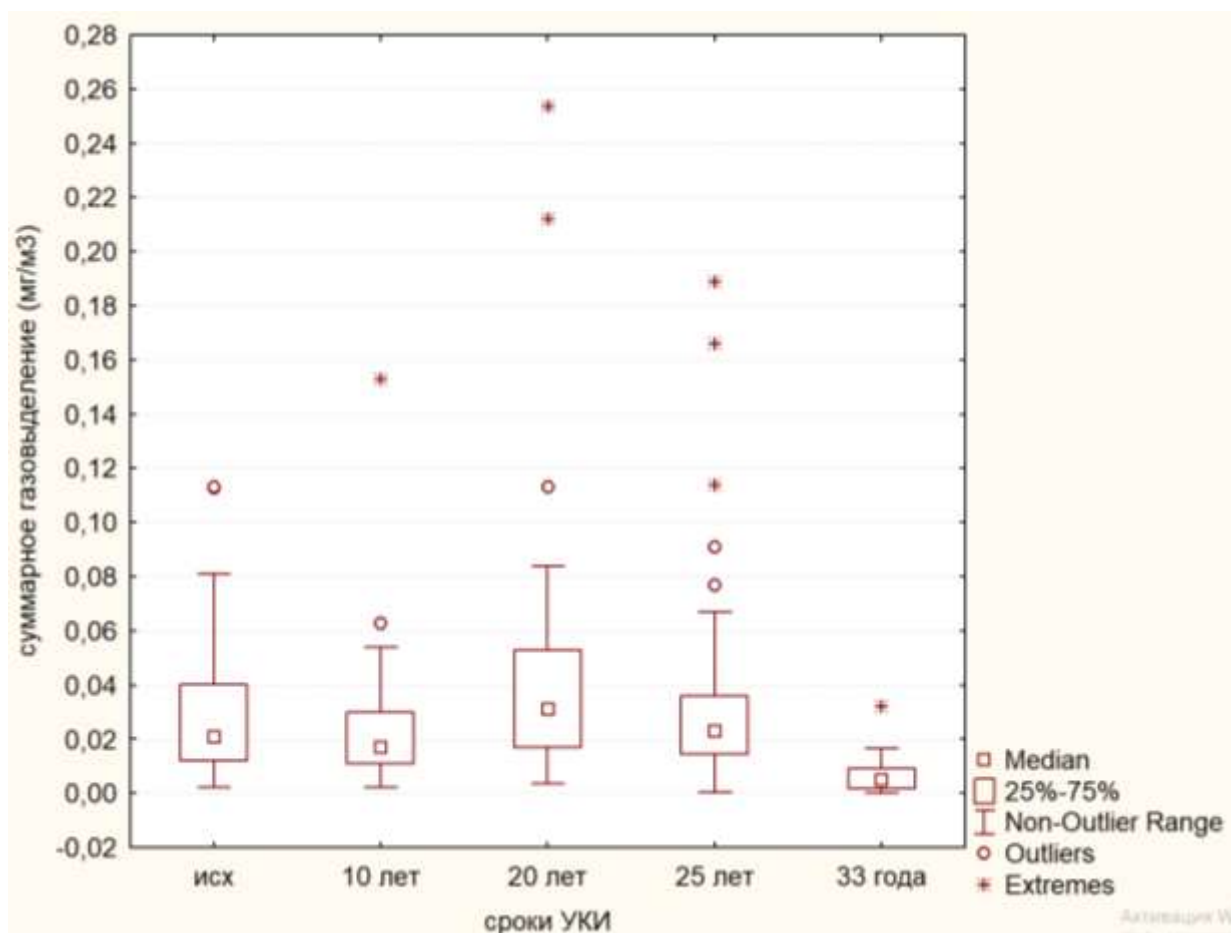


Рисунок 3 - Динамика суммарного газовыделения из 42 исследованных ПМ (сырые данные/raw data).

К данной группе, преимущественно относятся лаки, краски, герметики и пенопласты, что, по-видимому, связано с неустойчивостью молекулярных связей в матрице данных типов ПМ.

Для повышения качества модели проводится анализ влияния отдельных химических соединений (маркеры распада матрицы) на точность прогнозирования старения ПМ, с учетом не только результатов суммарного газовыделения, но и качественных характеристик газовыделения ЛОС из ПМ. С этой целью применяются многомерные методы обработки

экспериментальных данных (дискриминантный анализ и метод главных компонент).

Выводы

1. Экспериментально обоснована статистически достоверная зависимость ($r = 0.65$; $p < 0.05$) между величиной суммарного газовыделения ЛОС, мигрирующих из ПМ в исходном состоянии и при различных сроках УКИ.

2. Установлено, что к 10 годам УКИ, практически у всех исследованных ПМ снижается суммарное газовыделение, свидетельствуя о стабилизации молекулярной структуры полимеров.

3. Увеличение суммарного газовыделения ПМ в соотношении 5:8 и 5:7 соответственно, наблюдается при сроках УКИ, моделирующих 20 и 25 лет старения, свидетельствуя о различной стойкости полимеров к старению.

4. Уменьшение величины суммарного газовыделения к 33 годам УКИ, у основной части ПМ свидетельствует, по-видимому, о стадии структурирования макромолекул. Однако, детекция в составе газовыделения, наряду с мономерами и димеров α -, ω -диолефинов с числом атомов углерода 8-18, бисфенола, фосфорорганических производных нафталина, терфенила, является показателем деструкции матрицы.

5. Превышение на порядок, установленных среднестатистических значений суммарного газовыделения у 20 % ПМ (лаки, краски, герметики), по-видимому, связано с неустойчивостью молекулярных связей в матрице данных типов ПМ.

6. Разработанная модель старения ПМ показала точность прогноза для 70% ПМ. Для повышения точности прогноза необходимо ввести в модель количественные характеристики газовыделения отдельных ЛОС, показавших значимую динамику.

Список литературы

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. – 2015. – № 1. – С. 3-33.
2. Сулейманов А.М., Померанцев. А.Л., Родионова О.Е. Прогнозирование долговечности материалов проекционными математическими методами // Известия КазГАСУ. – 2009. – № 2 (12). – С. 274-278.
3. Реутов А.И. Прогнозирование климатической стойкости полимерных материалов, применяемых в строительстве // Вестник ТГАСУ. – 2009. – №2. – С. 127 – 141.
4. Павлов Н.Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях – М.: Химия, 1982. – 224 с.
5. Филатов И.С. Климатическая устойчивость полимерных материалов – М.: Наука, 1983. – 216 с.
6. Соломин Г.И. Гигиена и токсикология неметаллических материалов. Проблемы космической биологии. Том 42. Санитарно-гигиенические и физиологические аспекты обитаемых космических кораблей – М.: Наука, 1980. – С. 43 – 67
7. Хасаншин Р.Х. Математическое моделирование конденсации продуктов газовой выделенной при термовакуумном воздействии на материалы покрытий космических аппаратов // Космонавтика и Ракетостроение. – 2003. – № 4 (33). – С. 111 – 120.
8. Способ оценки и прогнозирования процессов старения (деструкции) полимерных материалов по динамике суммарного газовой выделенной и токсичности летучих органических соединений (ЛОС), мигрирующих из полимера в процессе старения, детектируемых методом хроматомасс-

спектрометрии // Патент России № RU2554623C1. 2015. / Мухамедиева Л.Н., Баранцева М.Ю., Озеров Д.С. [и др.].

9. Методические указания по санитарно-химическому и токсикологическому исследованию неметаллических материалов, предназначенных для оборудования обитаемых герметично замкнутых отсеков. Утв. МЗ СССР 1982 г.

10. Шефтель В.О. Миграция вредных химических веществ из полимерных материалов – М.: Химия, 1978. – 168 с.

11. Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров – М., Издатинлит, 1959. – 252 с.

УДК 669.14.018.29

Разработка технических требований, технологии и материала для импортозамещающих высокодеформируемых газопроводных труб, используемых в зонах высокой сейсмичности, пересечения тектонических разломов и много лет немерзлых грунтов

Недзвецкий М.Ю.¹, к.э.н.; Арабей А.Б.¹, к.т.н.; Матросов М.Ю.², к.т.н.; Кичкина А.А.²; Барыков А.М.³, к.э.н.; Степанов П.П.³, к.т.н.; Ильинский В.И.³, к.т.н., Липин В.К.⁴; Мишнев П.А.⁴, к.т.н.; Сахаров М.С.⁴

vniigaz@vniigaz.gazprom.ru; A_Arabey@vniigaz.gazprom.ru; pscenter@chermet.net; vmz@vsw.ru; stepanov_pp@vsw.ru; ilinskij_vi@vsw.ru; VK.Lipin@severstal.com; pamishnev@severstal.com; mssaharov@severstal.com

¹ ООО «Газпром ВНИИГАЗ»

² ФГУП «ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина»

³ АО «Выксунский металлургический завод»

⁴ АО «Северсталь Менеджмент»

Аннотация

При эксплуатации магистральных газопроводов (диаметром до 1420 мм) в Восточной Сибири и на Дальнем Востоке высок риск запроектных деформаций конструкции трубопроводов вследствие природных сейсмических и тектонических процессов. Созданные в данной работе сталь с высокими пластическими свойствами и высокодеформируемые трубы из нее обеспечивают способность трубопровода противостоять указанным нагрузкам, сохраняя герметичность и работоспособность, за счет высокого уровня вязко-пластических характеристик материала труб (равномерное удлинение более 8%, $Bt/Bv \leq 0,86$) в комбинации с высокой вязкостью и хладостойкостью.

Ключевые слова

термомеханическая обработка; сталь для труб большого диаметра; зоны активных тектонических разломов; полигональный феррит; МА-составляющая; хладостойкость

Введение

«Сила Сибири» — магистральный газопровод для поставок газа из Якутии в Приморский край и страны Азиатско-Тихоокеанского региона. Трасса газопровода проходит в экстремальных природно-климатических условиях, преодолевает заболоченные, горные и сейсмоактивные территории, участки с вечномерзлыми и скальными грунтами. Абсолютные минимальные температуры воздуха на территории прохождения газопровода «Сила Сибири» составляют от минус 41°С на территории Амурской области до минус 62°С в Республике Саха (Якутия).

Газопровод «Сила Сибири» один из самых масштабных инвестиционных проектов в мировой газовой отрасли и один из самых сложных в техническом плане проектов ПАО «Газпром». Для реализации проекта потребовались новые технологии, новые материалы и подходы к проектированию и строительству. Потребовалось применить новые подходы к оценке воздействия внешних (климатических) факторов (активные тектонические разломы, сейсмическая активность (до 8-9 баллов), наличие многолетнемерзлых грунтов) на трубы и участки трубопровода.

Для таких участков осуществляют расчет допустимых деформаций — для труб и кольцевых сварных швов определяются критические значения деформаций растяжения и сжатия (концепция предельно допустимых деформаций, Strain Based Design) [1–3]. Согласно данной концепции для обеспечения безопасной эксплуатации в условиях нестабильных грунтов или в зонах активных тектонических разломов (АТР) основной металл труб должен обладать не только высокими прочностными свойствами, но и достаточной способностью к деформации. В случае деформации сжатия важно учитывать локализацию деформации и сопротивляемость трубы образованию гофров и выпучиваний, трубы должны хорошо сопротивляться локальному прогибу после потери устойчивости («buckling»).

Целью настоящей работы явилась разработка требований к трубной продукции, которая обеспечит безопасную эксплуатацию трубопроводов в условиях описанных выше экстремальных внешних факторов, создание нового материала для них и освоение массового производства таких труб.

Материал и методы исследования

Лабораторные исследования по физическому моделированию проводили на деформационном dilatометре ВАНР-805 и на лабораторном прокатном стане ДУО 300.

В качестве материала использовали заготовки из стали К60 промышленной (конвертерной) выплавки и стали лабораторной выплавки, полученные в вакуумной печи электросопротивления ВИП 100.

Эксперименты проводили на деформационном dilatометре ВАНР-805 на цилиндрических образцах размером $\text{Ø}5 \times 10$ мм, нагревали в вакууме током частотой 2 МГц до температуры 1170 °С. Затем образцы деформировали сжатием при 1050 и 850 °С со степенью деформации по 25%, имитируя черновую и чистовую стадии контролируемой прокатки. После деформации образцы подвергали контролируемому охлаждению.

Заготовки толщиной 80...110 мм прокатывали на лабораторном стане ДУО 300. Перед прокаткой заготовки нагревали в камерной печи электросопротивления до температуры 1180 ± 10 °С. Нагретые заготовки прокатывали по двухстадийному режиму до толщин 12...20 мм. После прокатки полосы подвергали ускоренному охлаждению водой в специальной установке со скоростью 18...25 °С/с.

Из полос изготавливали поперечные образцы для испытаний на ударный изгиб (тип II по ГОСТ 9454) и на растяжение (пропорциональные цилиндрические, тип III по ГОСТ 1497), а также металлографические шлифы для исследования микроструктуры. Проводили механические испытания, микроструктуру исследовали методами световой и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Результаты и их обсуждение

В соответствии с описанной выше концепцией Strain Based Design разработаны требования к трубам, используемым в зонах высокой сейсмичности, пересечения тектонических разломов и многолетнемерзлых грунтов. Они оформлены в виде специальных технических условий (СТУ) ПАО «Газпром» на проектирование, строительство и эксплуатацию магистрального газопровода «Сила Сибири» на участках с сейсмичностью свыше 8 баллов по шкале MSK-64 и в зонах пересечения активных тектонических разломов при наличии многолетнемерзлых грунтов.

В качестве дополнительных требований к трубам данного назначения были включены:

- «непрерывное» упрочнение металла; форма диаграммы растяжения без площадки текучести;
- низкое отношение предела текучести к пределу прочности;
- высокое равномерное удлинение;
- сопротивление повторным пластическим деформациям;
- устойчивость к деформационному старению;
- локализация пластических деформаций в основном металле (технологии монтажной сварки).

Применение труб с повышенной деформационной способностью, соответствующий проектный расчет участка и выбор толщины стенки должны обеспечить для дополнительных «непроектных» нагрузок сохранение герметичности газопровода в условиях пластической деформации металла труб, и даже при пластическом деформировании труб после потери устойчивости (после образования гофра) (рис.1).

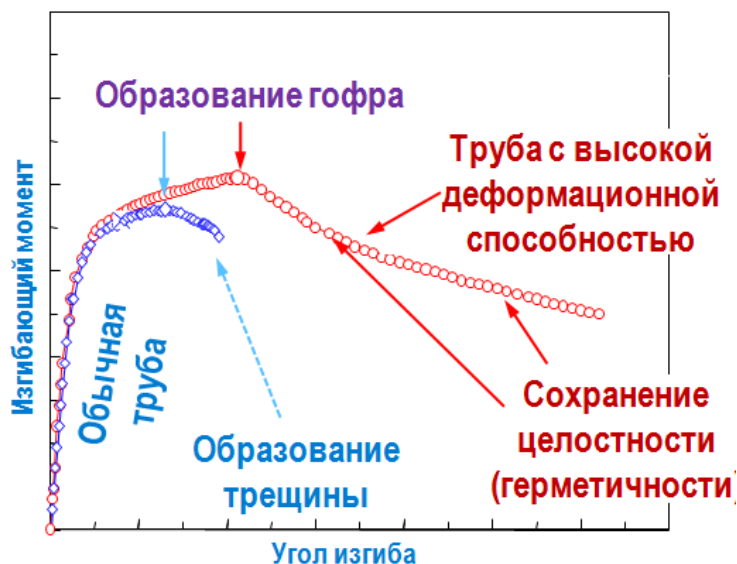



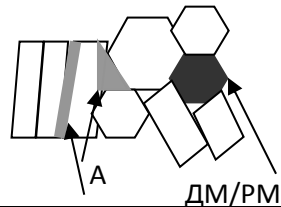
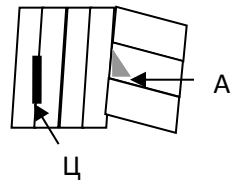
Рисунок 1 - Улучшение деформационной способности труб для участков АТР в сравнении с обычными трубами

Экспериментально установлено, что целевая структура трубных сталей класса прочности К60 с повышенной деформационной способностью представляет собой матрицу бейнитного, полигонального и/или квазиполигонального феррита и высокоуглеродистых вторичных фаз, не содержащих цементит, в виде двойникового или реечного мартенсита и остаточного аустенита (М/А-составляющей). Доля М/А-составляющей в микроструктуре должна составлять 4-6% и иметь средний размер ~ 1 мкм для обеспечения высокого уровня ударной вязкости и хладостойкости. Такая структура позволила обеспечить получение следующего комплекса свойств стали К60: ($\sigma_T = 485-550$ Н/мм², $\sigma_B = 640-700$ Н/мм², $\sigma_T/\sigma_B = 0,70-0,82$, $\delta_5 = 24-28\%$, $\delta_p = 10-16\%$), что в сравнении со стандартной сталью К60 с содержащими цементит вторичными фазами с близкой прочностью ($\sigma_T = 530-600$ Н/мм², $\sigma_B = 640-680$ Н/мм², $\sigma_T/\sigma_B = 0,85-0,92$, $\delta_5 = 20-23\%$, $\delta_p = 6-8\%$) обеспечивает значительно более высокий уровень пластичности и деформационной способности.

Впервые установлено влияние температурно-временных параметров охлаждения и выдержки на формирование М/А-составляющей в низколегированной стали в условиях контролируемого охлаждения после

деформации. Показано, что получение М/А-составляющей в локальных объемах обеспечивается подавлением диффузии углерода в процессе ферритного превращения за счет быстрого охлаждения ниже температуры начала мартенситного превращения. Дополнительное обогащение локальных участков непревращенного аустенита углеродом для получения большей (до 4-6%) доли М/А-составляющей, и релаксация ферритной матрицы происходит в процессе ступенчатого охлаждения с выдержкой в температурном интервале ферритного или бейнитного превращения. Температура выдержки определяет морфологию как М/А-составляющей, так и ферритной матрицы (табл.1). Впервые по результатам проведенных исследований получен инструмент целенаправленного управления не только структурой матрицы как обычно, но и вторичными структурными составляющими в процессе контролируемой прокатки с последующим охлаждением.

Таблица 1 - Принципы управления микроструктурой стали при ступенчатом охлаждении.

Температурный интервал выдержки	Схематическое изображение типа матрицы и вторичных фаз	Тип матрицы	Тип вторичных фаз
T1 (600-550 °C)		Полигональный феррит/ Квазиполигональный феррит	ДМ+А (двойникованный мартенсит + аустенит)
T2 (550-500 °C)		Квазиполигональный и Реечный бейнитный феррит	ДМ+А и А (аустенит в чистом виде)
T3 (500-450 °C)		Реечный бейнитный феррит	А и Ц (цементит и структуры, содержащие цементит)

Для разработанных новых бесцементитных сталей с М/А-составляющей установили основные связи «структура-свойства», заключающиеся в одновременном повышении временного сопротивления, снижении предела текучести и повышении относительного и равномерного удлинения при формировании в стали 3-6% М/А составляющей и не менее 20-30% полигонального или квазиполигонального феррита с низкой плотностью дислокаций. Увеличение доли малодислокационного феррита способствует дальнейшему снижению величины σ_T/σ_B и повышению величин δ_5 и δ_r . Таким образом, впервые удалось сместить каноническую линейную зависимость «чем выше прочность - тем ниже пластичность» в сторону более высоких величин δ_5 и δ_r , при сопоставимом химическом составе и прочности новых трубных сталей, получены величины δ_5 и δ_r выше в среднем на 3-5%, чем у сталей, изготавливаемых по традиционной технологии (рис.2).

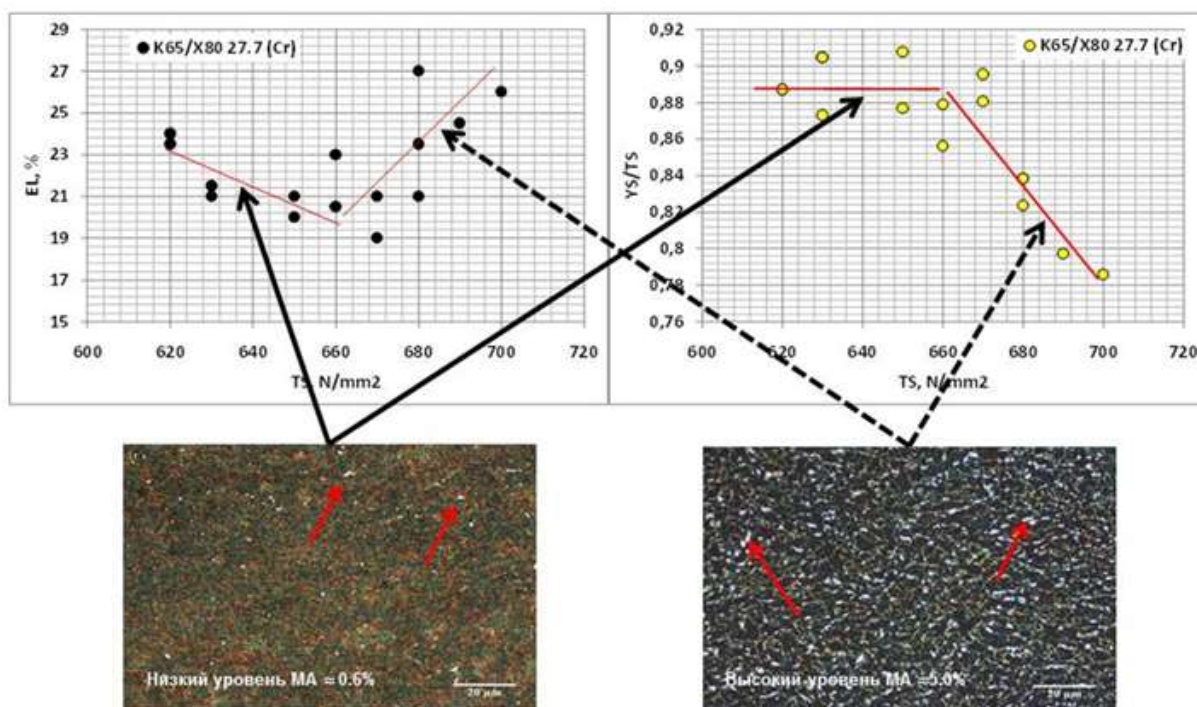


Рисунок 2 - Формирование контрастной структуры и изменение соотношения «прочность-пластичность»: а – доля МА составляющей 0,6%; б – доля МА составляющей 5,0%

На основании полученного комплекса фундаментальных металлургических результатов созданы стратегии технологии ступенчатого охлаждения для получения микроструктур с достаточным содержанием М/А - составляющей и феррита с низкой плотностью дислокаций, пригодные для использования в массовом производстве на существующем у российских металлургических предприятий оборудовании, и определены их критические параметры: температурно-деформационные параметры контролируемой прокатки, температуры начала и конца охлаждения и скорость охлаждения в установках УКО, температурно-временные параметры выдержки в интервалах ферритного или бейнитного превращения [4, 5].

Создана и внедрена в массовое производство инновационная технология производства проката, которая предусматривает на каждой стадии технологического процесса (термомеханического контролируемого процесса) ТМКП (количество которых увеличено от 3-4 до 8-10) управление структурообразованием для достижения целевой структуры с учетом критических параметров, применима в массовом производстве, гарантирует стабильность свойств продукции от листа к листу, от партии к партии и непосредственно в изделии.

Технология впервые позволила стабильно получать металл со структурой, состоящей из реечного, гранулярного и квазиполигонального феррита с островками (ДМ+А) и/или остаточного аустенита (~4%) (рис.3). При этом металл обладает повышенными пластическими свойствами (δ_5 выше на 2-4% (абс.) (рис.4), а равномерное удлинение в два раза выше) при более высоком уровне временного сопротивления (σ_b выше на 25-40 Н/мм²), чем стандартный металл К60 при ударной вязкости $KCV^{60} \geq 300$ Дж/см².

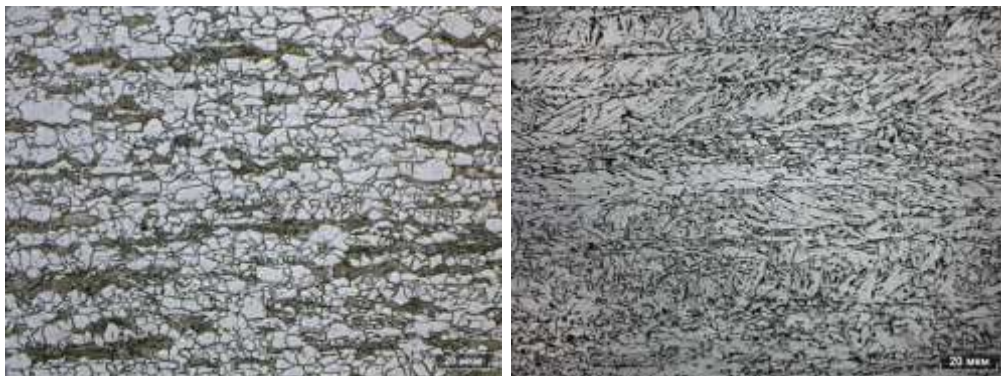


Рисунок 3 - Контрастная структура образцов с непрерывной диаграммой растяжения, полученных с использованием (низкотемпературного контролируемого охлаждения) НТКО (а) и с диаграммой растяжения с площадкой текучести, произведенных по стандартной технологии (б).

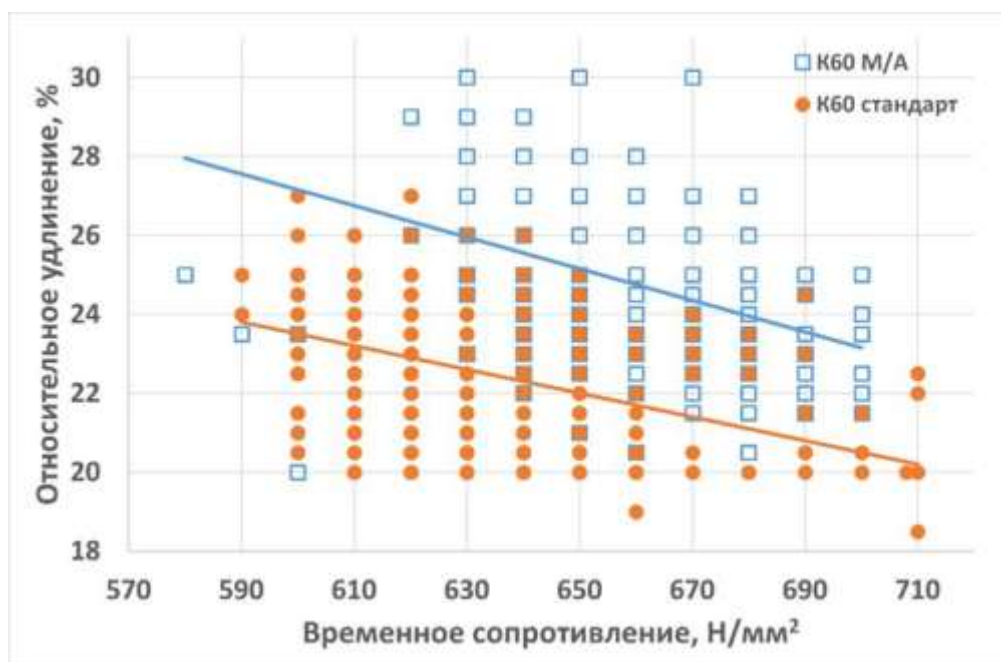


Рисунок 4 - Сопоставление соотношения прочности и пластичности труб промышленного производства стали категории прочности К60, произведенной по стандартной технологии (К60 стандарт) и по технологии прокатки НТКО (К60 М/А)

Разработанные оптимальные технологические режимы трубного передела позволили обеспечить минимальное воздействие на основной металл, обеспечить в условиях массового производства требуемые

характеристики труб ВДС и в первую очередь минимальное изменение соотношения σ_T/σ_B и пластичности, стабильно высокие результаты испытаний ударной вязкости KCV основного металла до -60°C , сварного шва при -40°C и критического раскрытия в вершине трещины при -20°C .

В условиях ООО «Газпром ВНИИГАЗ» проведены испытания, которые показали, что трубы производства АО «ВМЗ» и АО «ИТЗ» пригодны для применения при строительстве газопровода «Сила Сибири» в том числе в зонах АТР. Результатами испытания труб, произведенных в промышленных условиях, были:

- повышение (примерно в 1,5 раза) предельных нагрузок (деформаций), приводящих к потере устойчивости (образование гофра);
- применение труб с «нормальной» толщиной стенки без снижения класса прочности;
- сохранение целостности стенки при продолжении деформирования трубы с гофром.

Дополнительно исследования показали, что трещиностойкость труб для участков АТР по основному металлу находится на уровне, а по сварному соединению превышает показатели стандартных труб класса прочности К60.

Массовое производство проката и труб освоено АО «ВМЗ», ПАО «Северсталь», АО «ИТЗ», полностью закрыта потребность для строительства участков пересечений газопроводом зон АТР, в сейсмической зоне (8-9 баллов), при наличии многолетнемерзлых грунтов газопровода «Сила Сибири» (120140 тонн).

Заключение

Впервые в отечественной практике проведен комплекс работ, включающий разработку подходов к проектированию, разработку требований к трубам, создание материала, технологии производства проката и труб, строительство и пуск газопровода «Сила Сибири». Установлена целевая структура сталей для труб класса прочности К60 с повышенной

деформационной способностью: матрица бейнитного, полигонального и/или квазиполигонального феррита и высокоуглеродистых вторичных фаз, не содержащих цементит, в виде двойникованного или речного мартенсита и остаточного аустенита (М/А-составляющей). Для разработанных бесцементитных сталей с М/А-составляющей установлены основные связи «структура-свойства», созданы стратегии ступенчатого охлаждения крупногабаритного проката и режимы трубного передела.

Результатом стало освоение АО «ВМЗ», ПАО «Северсталь», АО «ИТЗ» массового производства стали нового поколения, проката и труб большого диаметра, которые обеспечили надежность эксплуатации газопровода в условиях интенсивного воздействия внешних факторов (активные тектонические разломы, сейсмическая активность (до 8-9 баллов), наличие многолетнемерзлых грунтов).

Список литературы

1. Denys R., De Waele W., Lefevre A., De Baets P. Plastic straining capacity of axially-loaded pipelines: experimental facts and critical considerations: Proc. of 4th Int. Conf. on Pipeline Technology (Ostend, Belgium). Scientific Surveys Ltd., UK, 2004. Vol. 1. P. 183–207.
2. Hongyuan C., Lingkang J., Qingren X. et al. Strain-based Design of Pipelines – Requirements on Materials Related to Compressive Capacity: Proc. of Int. Seminar on Application of High Strength Line Pipe 2010 HSLP 2010 (Xi'an, China. June 28–29, 2010). P. 75–80.
3. Dan B. Lillig. The First (2007) ISOPE Strain-Based Design Symposium – A review. Proceedings of the 18th 2008 // Int. Offshore and Polar Eng. Conf. 2008. P. 1–12.
4. Барыков А.М., Степанов П.П., Ильинский В.И., Головин С.В., Червонный А.В., Эфрон Л.И., Багмет О.А., Матросов М.Ю. Развитие

технологий производства проката для труб с повышенной деформационной способностью. *Металлург*, 2019, №11, с. 61-71.

5. Матросов М.Ю., Сахаров М.С., Сычев О.Н., Мишнев П.А., Липин В.К., Шульга Е.В., Мартынов П.Г., Кичкина А.А., Недзвецкий М.Ю. Сталь для труб класса прочности К60 с микроструктурой феррита, мартенсита и М/А-составляющей для участков магистральных трубопроводов, пересекающих зоны активных тектонических разломов. *Металлург*, 2021, №1. с. 34-45.

УДК 662.767.2

Оценки безопасности использования водорода, производимого электролизом на электроэнергии АЭС России, при его транспортировке по магистральным газопроводам

Крылов Д. А., к.т.н.; Русинкевич В.А.

krylova.vep@yandex.ru
rusinkv@mail.ru

НИЦ «Курчатовский институт»

Аннотация

В статье рассмотрена актуальная тема безопасности при транспортировке водорода, производимого электролизом на электроэнергии АЭС, по газотранспортной сети России. Статья посвящена перспективам транспорта водорода по магистральным газопроводам России. Проанализирована информация по особенностям работы водородопроводов в мире. Проведен анализ использования на компрессорных станциях газотурбинных и электроприводных газоперекачивающих агрегатов в магистральном транспорте природного газа в России. Отмечено негативное влияние водорода на газовые турбины. Современное состояние газоперекачивающего оборудования на газопроводах не позволяет осуществлять транспорт водорода или метано-водородной смеси по существующей газотранспортной системе из России в Европу. Решение проблемы возможно при создании отдельной трубопроводной сети для транспорта водорода. Одним из аспектов решения этой проблемы является необходимость установки на компрессорных станциях регулируемых электроприводных газоперекачивающих агрегатов.

Ключевые слова

водород, метано-водородные смеси, ЭГПА, магистральный газопровод, компрессорная станция

Особенности развития водородной энергетики в России

В июне 2020 года направление «Водородная энергетика» было включено в состав Энергетической стратегии России на период до 2035 года. Согласно данному документу, Россия планирует экспортировать к 2024 г. 0,2 млн т водорода, а к 2035 г. – 2 млн т водорода, при этом целевые показатели для внутреннего рынка не предусмотрены. Это интерпретируется в России и за рубежом как нацеленность на производство водорода внутри страны и экспорт водорода, а значит развитие дальнего транспорта водорода или метано-водородной смеси по магистральным газопроводам.

Для реализации направления «Водородная энергетика» был подготовлен План мероприятий «Развитие водородной энергетики в Российской Федерации до 2024 года», который 12 октября 2020 г. был утверждён правительством России. Основной целью плана является организация работ по формированию в России экспортно-ориентированной области водородной энергетики, развивающейся на основе современных технологий. Достижение целей плана будет осуществляться путем государственной поддержки проектов по производству, хранению, транспортировке и использованию водорода.

Заместитель председателя Правительства РФ А. Новак отметил, что одной из первостепенных задач, на которой предстоит сосредоточиться, должна стать разработка конкурентоспособных технологий производства водорода на базе электролиза воды на базе АЭС. А. Новак подчеркнул, что «отдельное внимание стоит обратить на разработку технологий эффективной и безопасной транспортировки и хранения водорода, не получивших в настоящее время достаточного развития для широкомасштабного применения в промышленности» [1].

В плане мероприятий развитие водородной энергетики намечено выполнение работ, связанных с использованием энергии АЭС:

- обеспечение реализации пилотного проекта производства водорода с использованием мощностей российских АЭС; срок исполнения - 2023 г;
- разработка концепции обеспечения безопасности при производстве водорода на АЭС и его транспортировке; срок исполнения – 2023 г;
- реализация мероприятий комплексной программы «Развитие техники, технологий и научных исследований в области использования атомной энергии в России на период до 2024 года» в части технологий водородной энергетики; срок исполнения – 2024 г.

Росатом в 2018 г. принял решение о включении водородной энергетики в перечень приоритетных направлений развития в составе отраслевого национального проекта и подготовке комплексной программы НИОКР по ее реализации. На базе ВНИИАЭС создан центр ответственности за заказ технических решений для атомно-водородной энергетики. Одной из первоочередных задач центра является разработка пилотных проектов по возможной дозагрузке мощностей ряда АЭС.

В публикации [2] отмечено, что только Кольская АЭС может дополнительно вырабатывать более 3,5 млрд кВт•ч в год, которые можно будет использовать для производства водорода.

По оценке профессора А. Конопляника «масштабное производство водорода с использованием мощностей российских АЭС и передачи водорода за рубеж потребуют создания энергоэффективных систем транспортировки и крупномасштабного хранения водорода и /или метановодородной смеси (H_2/MBC). В силу географии размещения российских АЭС, это неизбежно означает дальний транспорт H_2/MBC » [3].

Руководитель проекта в АО «ВНИИАЭС» Ю. Конев отметил, что «в силу особенностей сетевого комплекса и структуры региональной экономики Кольская АЭС функционирует в условиях диспетчерских

ограничений и фактически не загружен целый блок ВВЭР-440. Одной из основных задач на Кольской АЭС является повышение коэффициента использования установленной мощности (КИУМ) за счет электролизного производства водорода с учетом суточных и сезонных диспетчерских ограничений мощности. На Кольской АЭС планируется до 2025 г. ввести в эксплуатацию испытательный комплекс производительностью 162 тонны водорода в год, и далее увеличивать производство, чтобы до 2030 года выйти на крупномасштабное производство около 60 тыс. тонн в год» [4].

В электроэнергетике России приобрел большое значение вопрос прохождения суточных, недельных и сезонных провалов графиков нагрузок электроэнергетических систем. В работах, посвященных проблеме покрытия переменной части графика нагрузок показано, что повышение доли АЭС в общей мощности энергосистем требует от них повышенной маневренности. Но работа АЭС в базовой части графиков нагрузок обусловлена трудностями привлечения их к регулированию графиков нагрузок, как в суточном, так и в недельном разрезах.

По данным в [5] в настоящее время в соответствии с требованиями Системного оператора ЕЭС России в Концерне «Росэнергоатом» прорабатывается вопрос суточного маневрирования энергоблоков АЭС в различных диапазонах: 100–85–100%, 100–75–100% и даже 100–50–100%. Решение этой задачи сопряжено с рядом технических трудностей, особенно для энергоблоков АЭС большой мощности.

Академик Н. Н. Пономарев-Степной сообщает в [6], что в Концерне «Росэнергоатом» рассматривается создание на Кольской АЭС центра компетенций водорода, который объединит электролизное производство водорода, освоение технологий его ожижения, компримирования, транспортировки и использования». Одна из основных задач этого центра – повышение КИУМ за счет электролизного производства водорода с учетом суточных и сезонных диспетчерских ограничений мощности».

Исследования по оценке возможностей водородного аккумулирования электроэнергии АЭС выполнялись в нашей стране неоднократно, в частности, в 1982-1984 гг. в Энергетическом институте им. Кржижановского [7]. В [7] было показано, что технико-экономические показатели оборудования в те годы были далеки от уровня, при котором оно могло рассматриваться в качестве экономически эффективного средства перерегулирования энергии в энергосистемах. Отмечено, что создание мощных электролизеров, применение пиковых подземных хранилищ, могут привести к повышению эффективности водородного аккумулирования электроэнергии АЭС.

Анализ состояния и проблемы при использовании газоперекачивающих агрегатов в магистральном транспорте газа в России

В настоящее время на компрессорных станциях (КС) в ОАО «Газпром» эксплуатируется 4253 газоперекачивающих агрегатов (ГПА). Основная часть – 89 % мощностей сосредоточена на магистральных газопроводах [8]. Суммарная мощность ГПА на магистральных газопроводах и подземных хранилищах (ПХГ) составляет 46,57 млн. кВт [9], в том числе, с газотурбинным приводом компрессоров (ГГПА) – 40 млн. кВт и с электроприводом компрессоров (ЭГПА), суммарной мощностью около 6 млн. кВт, что составляет 13 % общей мощности [10, 11].

Парк ГГПА включает в себя более 40 видов ГПА, а парк ЭГПА 7 видов.

Доминирующим типом привода центробежных нагнетателей в ГПА являются газовые турбины. 51% в общем количестве парка ГПА с газотурбинным приводом составляют стационарные промышленные агрегаты, 36 % авиационные и 13 % судовые агрегаты [9]. Большая часть газотурбинного парка ГПА на сегодняшний день морально и физически устарела. В общем количестве ГПА доля современных газовых турбин с КПД 32–41%, применяемых в ГГПА, пока крайне невелика.

Парк ЭГПА на магистральных газопроводах составляет 711 агрегатов [10]. Ввод в эксплуатацию основных мощностей ЭГПА в России осуществлялся в период с 1970 по 1990 гг. Проектировали КС с ЭГПА вблизи от мощных электростанций, в частности, от уже построенных или от строящихся АЭС. Срок службы более 30 % ЭГПА превышает 25 лет, а 6% ЭГПА от 30 до 40 лет. Более 50 % установленных на КС ЭГПА имеют наработку, превышающую критические показатели. Для продолжения надежной и эффективной работы действующих электроприводных КС необходимо обновление парка ЭГПА [12]. Большинство ЭГПА, эксплуатирующихся на газопроводах России, не имеют возможности регулирования скорости оборотов компрессоров в связи с применением нерегулируемых электродвигателей (из-за постоянной скорости вращения ротора электродвигателя нет возможности увеличить скорость оборотов центробежных нагнетателей газа, или, наоборот, ее снизить). Нерегулируемые ЭГПА имеют два основных недостатка [13]:

1. Негативное влияние прямых пусков мощных двигателей снижает надежность и ресурс двигателей и агрегатов в целом. Пяти-семикратные пусковые токи разрушают изоляцию статора и вызывают перегрев ротора. Допускается ограниченное число прямых пусков (до 150), после чего необходим ремонт двигателя. При питании КС с нерегулируемыми ЭГПА от протяженных электрических сетей ограниченной мощности большие пусковые токи могут вызвать недопустимые провалы напряжения.

2. Неприспособленность к переменным режимам работы магистральных газопроводов приводит к неэффективной работе нерегулируемых ЭГПА, что, в конечном счете, выражается в повышенном электропотреблении.

Достижения в области электроники, микропроцессорной техники и машиностроения, позволили создавать высокоэффективные регулируемые электроприводы с возможностью глубокого регулирования оборотов.

Растущие из года в год экологические требования привели к тому, что за рубежом (США, Германия, Норвегия) увеличилось применение регулируемых высокоскоростных электродвигателей в ЭГПА на КС, особенно вблизи крупных городов. ЭГПА устанавливаются как при новом строительстве газопроводов, так и при замене выработавших ресурс ГГПА.

Преимущества регулируемых ЭГПА по сравнению с ГГПА, заключаются в следующем [11]:

- значительно более высокая надежность ЭГПА по сравнению с ГГПА и, как следствие, меньшая потребность числа резервных агрегатов на электроприводных КС;
- меньшие капитальные затраты на строительство электроприводных КС; капитальные вложения в электроприводную КС примерно в 1,4 раза ниже, чем в газотурбинную КС;
- стабильность мощности ЭГПА и независимость КПД ЭГПА от времени работы, числа запусков двигателя и температурных условий;
- меньшие затраты на проведение ремонтно-восстановительных работ;
- простои ЭГПА в ремонтах более чем в 2 раза ниже, чем у ГГПА.

Возможность регулирования скорости электродвигателя в ЭГПА полезна при пуске и останове компрессорного агрегата. Вместе с высокими показателями энергетической эффективности и широким диапазоном регулирования электропривод характеризуется возможностью простой автоматизации, что позволяет перейти к малолюдным и безлюдным технологиям транспорта газа [12].

Установка современных ЭГПА обеспечивает в любой момент времени оптимальный режим транспортировки газа с КПД, близким к максимальному (до 98 %). Такое решение позволяет добиться сокращения энергетических затрат на транспорт газа на 10-25 % [12].

При эксплуатации ЭГПА отсутствует потребление топливного природного газа, в отличие от эксплуатации ГГПА. Таким образом, существенной экономии газа можно добиться, применяя на КС ЭГПА, вместо ГГПА [12].

По данным фирмы Wingas AG, КПД современного, регулируемого по частоте вращения электромотора во всем рабочем диапазоне режимов находится на уровне не ниже 93%, а КПД современной газовой турбины для компрессоров на КС, имеющей при 100% загрузке КПД 33%, изменяется в зависимости от мощности загрузки [11]:

- при 30% загрузке турбины – КПД газовой турбины равен 14%;
- при 44% загрузке – КПД –20%;
- при 76% загрузке – КПД –29%.

По данным фирмы Wintershall AG с учетом всех потерь энергии (выработка и передача электроэнергии, потери в трансмиссии и электромоторе) КПД ЭГПА с регулируемой скоростью вращения остается выше на 4-5% по сравнению с ГГПА [11].

В России в период 2010-2015 гг. установлены регулируемые ЭГПА взамен устаревших нерегулируемых ЭГПА на шести КС на магистральном газопроводе «Нижевартовск-Парабель-Кузбасс». После завершения программы реконструкции эти шесть электроприводных КС стали самыми современными в российской газотранспортной системе. На КС осуществляется регулировка частоты вращения ротора электропривода, что позволяет экономить до 30 % потребляемой электроэнергии. На КС предусмотрена полная автоматизация всех производственных процессов.

Оценки зарубежных и российских специалистов по возможностям транспортировки водорода по магистральным газопроводам

На 2016 г. в мире насчитывалось более 4,5 тыс. км водородопроводов. В том числе: в США - 2608 км; в Бельгии - 613 км, в Германии - 376 км, во Франции - 303 км, в Нидерландах - 237 км, в Канаде - 147 км, в остальных

странах - 258 км [14]. Самый длинный водородопровод - 400 км, связывает Антверпен и Нормандию [15].

В ФРГ с 1938 г. эксплуатируется трубопровод для транспортировки газообразного водорода (более 100 тыс т условного топлива в год) с чистотой 95 % под давлением от 1,5 до 4 МПа, с общей длиной труб длиной 210 км при диаметрах труб от 150 до 300 мм). Водородная система не имеет промежуточных компрессорных установок [16].

По [16] «относительно короткие трубопроводы для транспортировки водорода и смесей водорода с другими газами (несколько километров длиной) эксплуатируются во многих странах. Подавляющее большинство функционирующих систем трубопроводного транспорта водорода не имеет промежуточных компрессорных установок». В [16] отмечено, что «оптимальное давление, диаметр трубопроводов, шаг компрессии, оборудование КС для водорода будут иными, чем для природного газа, а в некоторых случаях может потребоваться применение иных материалов. Затраты энергии на компримирование водорода при его трубопроводной транспортировке в расчете на единицу передаваемой энергии примерно в 4 раза превосходят затраты энергии при транспортировке природного газа при одинаковых степенях сжатия по тому же трубопроводу». В [16] отмечено, что «компрессоры, используемые при транспорте водорода, будут отличаться от таковых для природного газа, прежде всего большим числом ступеней и большими сечениями». Показано и на то, что при более высоких давлениях, чем применяемые сейчас давления в газопроводах (до 7-10 МПа), может наблюдаться водородное охрупчивание обычно применяемых материалов и необходимо будет применение специальных легированных сталей» [16].

В [15] отмечено, что для передачи по трубопроводу равного количества энергии в виде водорода требуется примерно в 4,5 раза больше энергии, чем для природного газа. Проведенные экспериментальные исследования по возможности транспортировки водорода с использованием действующих

трубопроводов для природного газа показали, что «потери водорода в системе в 3-3,5 раза больше по объему потерь природного газа и при транспортировке на расстояние 2,5 - 4 тыс. км будет передано только 80 -70 % исходного водорода».

Авторы в [16] отмечают, что существующая инфраструктура транспортировки природного газа в таком виде, как она есть, может оказаться непригодной для транспортировки и распределения водорода в силу использования недостаточно качественного металла этих систем.

В [14] отмечено, что «водородная» газовая турбина является ключевой технологией для масштабного использования водорода в газовой энергетике. В [17] отмечено негативное влияние водорода на газовые турбины. Немецкий стандарт DVGW G262 определяет содержание водорода в природном газе, используемом газовыми турбинами, от 1 до 5 %. Отмечено, что турбины очень «чувствительны к водороду» [17].

В настоящее время на КС в магистральном транспорте газа России отсутствуют газовые турбины, которые могут осуществлять транспортировку водорода в виде метано-водородной смеси.

В Плане мероприятий «Развитие водородной энергетики в Российской Федерации до 2024 года» намечено:

- выполнение исследований «по обеспечению разработки, изготовления и проведения испытаний газовых турбин на метано-водородном топливе», со сроком исполнения работы в 2024 г.;
- обеспечение разработки отечественных энергоэффективных технологий транспортировки водорода (с различным содержанием водорода в смеси) в газовых энергетических установках, со сроком исполнения работы в 2001- 2024 гг.

В марте 2021 г. опубликована статья коллектива ведущих топ-менеджеров ПАО «Газпром» во главе с заместителем председателя правления Газпрома О. Е. Аксютиным (Аксютин курирует в Газпроме

вопросы инновационного развития, НИОКР и инвестиционного строительства) - «Роль российского природного газа в развитии водородной энергетики» [19]. В статье отмечено, что «технология транспортировки водорода в виде метано-водородной смеси (МВС) по существующей системе газопроводов обусловлена рисками технического характера. Добавление водорода в существующую газотранспортную систему приведет к изменению состава, качества и цены экспортируемого газа, что будет являться нарушением экспортных контрактных обязательств, а также потребует отдельной специальной сертификации магистрального газопровода. Открытыми остаются вопросы целостности технологического оборудования ГТС вследствие насыщения металла водородом, обеспечения промышленной безопасности и возможных потерь из-за сверхвысокой проницаемости водорода. Для гарантии безопасной транспортировки МВС по магистральному газопроводу требуется проведение полномасштабных натурных циклических испытаний в условиях, приближенных к реальной перекачке, что в настоящее время не реализовано». Авторы отмечают, что отсутствуют единое нормативно-техническое регулирование трубопроводной транспортировки МВС как в России, так и в европейских странах. «В настоящее время правила смешивания водорода и природного газа в европейской сети регулируются нормативными актами каждого государства - члена ЕС с учетом технических особенностей местной инфраструктуры. Для отдельных видов газового оборудования и газовых сетей европейские стандарты допускают достаточно широкий диапазон концентраций водорода в природном газе (от 0,02 до 10 % об.). Концентрация водорода в природном газе в сетях составляет: в Бельгии, Ирландии и Великобритании – 0,1 %; в Италии – 0,5 %; в Швейцарии – 2 %; в Испании - 5 %; во Франции – 6 %» [19].

По информации, приведенной в [3], «национальные энергетические регуляторы ЕС считают, что сегодня фактически отсутствует опыт конверсии

газопроводов в водородопроводы на уровне газотранспортных систем высокого давления, а подмешивание водорода к природному газу в ГТС может иметь лишь ограниченные перспективы и не может рассматриваться в качестве долгосрочного решения, тем более для крупномасштабных трансграничных ГТС».

Выводы и рекомендации

Анализ литературы показывает, что состояние магистральных газопроводов России и установленных на КС газоперекачивающих агрегатов не позволяют осуществлять дальний транспорта водорода или метано-водородной смеси по существующей газотранспортной системе из России в Европу.

Трансграничные масштабные поставки в Европу водорода, произведенного электролизом, потребуют создание новой трубопроводной сети. На новых газопроводах, предназначенных для поставок водорода, необходимо будет установить на компрессорных станциях регулируемые высокоскоростные электроприводные газоперекачивающие агрегаты.

Список литературы

1. А. Новак. (Заместитель председателя Правительства РФ) Водород: энергия «чистого» будущего // Энергетическая политика. 2021. № 4. С. 6-11.
2. О. Жданев. Водород в аспекте государственной политики. // Журнал РЭА (ж-л атомной энергетики России). 2021. № 1. С. 30-41.
3. А. Конопляник. Альтернативный внешнеэкономический сценарий для российского водорода // Энергетическая политика. 2021. № 3. С. 20-33.
4. Ю. Конев. Возможности производства водорода на мощностях АЭС// журнал РЭА (ж-л атомной энергетики России). 2021.С. 42-47.

5. Пустовалов С. Б., Петров П. П. Комбинированные энергетические установки для атомно-водородной энергетики // журнал РЭА (ж-л атомной энергетики России). 2021. № 1. С. 20-23.
6. Н. Н. Пономарев-Степной Атомно-водородная энергетика. Потенциал лидерства // журнал РЭА (ж-л атомной энергетики России). 2021. № 1. С. 20-23.
7. Крылов Д. А., Крестина Ю. С., Некрасов А. С., Попырин Л. С., Штейнгауз В. Е. Исследование целесообразности производства водорода на АЭС в периоды снижения нагрузки и использование его в пиковых ГТУ // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология. 1984. Вып. 3 (19). С. 3-6.
8. Аксютин О. Е. Современное состояние газотранспортной системы России // Газовая промышленность. 2010. № 10. С. 8-11.
9. Антипов Б. Н., Егоров И.Ф., Бандалетов В. Ф. Эксплуатационная надежность парка ГПА – основа стабильной работы газотранспортной системы ОАО «Газпром» // Газотурбинные технологии. 2009. №1. С. 4-7.
10. Аникин Д. А., Рубцова И. Е., Крюков О.В. Проектирование систем управления электроприводными ГПА // Газовая промышленность. 2009. № 2 (628). С. 44-47.
11. Крылов Д. А. Энергоэффективность транспортировки газа по магистральным газопроводам // «Энергия: экономика, техника, экология». 2015. № 6. С. 10-17.
12. Цирулева Н. Н., Хлынин А. С., Сорокина Н. А., Хозин А. М. Применение электроприводных ГПА для повышения эффективности газотранспортной системы России // Газовая промышленность. –2013. № 10. С. 26–28.
13. Крюков О. В., Краснов Д. В. Перспективы применения преобразователей частоты для регулирования производительности ЭГПА // Газовая промышленность 2014. № 6. С. 86-89.

14. Митрова Т., Мельников Ю., Чугунов Д. Водородная энергетика. – Путь к низкоуглеродному развитию. Центр энергетики московской школы управления Сколково. - 62 стр.
15. Алексеева О. К., Козлов С. И., Фатеев В.Н. Транспортировка водорода // Журнал «Транспорт на альтернативном топливе». 2011. № 3 (11). С. 18-24.
16. Малышенко С. П., Назарова О. В. Аккумулирование водорода // Атомно-водородная энергетика и технология: Сб. статей. 1988, вып. 8. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 272 с.
17. Барсук Н. Е., Хайдина М. П., Хан С. А. «Зеленый» газ в газотранспортной системе Европы // Газовая промышленность 2018. № 10. С.104-109.
18. Литвиненко В.С., Цветков П.С., Двойников М.В., Буслаев Г.В. Барьеры реализации водородных инициатив в контексте устойчивого развития глобальной энергетики // «Записки Горного института», 2020, Т.244. С. 428–438. DOI: [10.31897/pmi.2020.4.5](https://doi.org/10.31897/pmi.2020.4.5)
19. Аксютин О., Ишков А., Романов Р. Тетеревлев Р. Роль российского природного газа в развитии водородной энергетики // Энергетическая политика. 2021. № 3. С. 6-19.

УДК 551.508.7:543.422.3

Оптический измеритель влажности воздуха ДВО-01

Корольков В.А., д.т.н.; Матросов И.И., к.т.н.; Петров Д.В., к.т.н.;

Тихомиров А.А., д.т.н.

kor@imces.ru

mii@imces.ru

dpetrov@imces.ru

tikhomirov@imces.ru

ИМКЭС СО РАН

Аннотация

Разработан экспериментальный образец оптического измерителя влажности атмосферного воздуха, в котором применен метод дифференциальной абсорбционной спектроскопии с использованием светодиодов и фотодиода. Представлены описание измерителя и результаты его предварительных испытаний в сравнении с измерителем влажности ВМЕ280 фирмы Bosch Sensortec (ФРГ).

Ключевые слова

влажность атмосферного воздуха, измерение, дифференциальная абсорбционная спектроскопия

Влажность воздуха является одним из основных параметров, определяющих физико-химические свойства атмосферы и ее метеорологическое состояние. Влажность также существенным образом влияет на коррозию материалов и изделий. Соответственно, измерение влажности воздуха (абсолютной и относительной) является обязательной функцией любой метеорологической станции или метеопоста [1, 2]. Среди используемых методов измерения влажности можно отметить: гравиметрический, психрометрический и адсорбционные (абсорбционные) методы и методы, основанные на изменении электрических свойств гигроскопичных материалов и на поглощении электромагнитного излучения водяным паром [1-4].

Наиболее распространенными измерителями влажности воздуха, устанавливаемыми в автоматических метеостанциях (АМС), являются полупроводниковые сенсоры. В частности, в ультразвуковой АМС АМК-03 [5] использован сенсорный датчик влажности типа HMP45D (Vaisala, Финляндия) [6]. Длительная эксплуатация этого датчика в составе АМС АМК-03 выявила его недостатки, свойственные этому типу датчиков: большая постоянная времени, эффект насыщения чувствительного элемента влагой, нестабильность метрологических характеристик.

Для реализации технологий мониторинга и прогнозирования метеорологического состояния приземного слоя атмосферы необходимо иметь в составе АМС измеритель влажности воздуха, обладающий малой инерционностью, хорошей временной стабильностью метрологических характеристик, а также обеспечивающий возможность автоматизации процесса измерений. Таким требованиям отвечают оптические измерители концентрации паров H_2O , по сути, представляющие собой оптические газоанализаторы, определяющие содержание H_2O в атмосферном воздухе.

В ИМКЭС СО РАН разработан экспериментальный образец измерителя влажности воздуха, в котором используется метод оптической

абсорбционной спектроскопии. Метод основан на селективном поглощении оптического излучения молекулами H_2O , в случае если их энергия колебания совпадает с энергией падающих фотонов. Связь между интенсивностью падающего излучения $I_0(\nu)$ и излучения $I(\nu)$, прошедшего через исследуемую среду толщиной L , определяется законом Бугера-Ламберта-Бера

$$I(\nu) = I_0(\nu)\exp[-K(\nu)NL], \quad (1)$$

где N – концентрация поглощающих молекул, а $K(\nu)$ – коэффициент поглощения молекулы на частоте ν .

В разработанном приборе применена дифференциальная схема, суть которой заключается в использовании излучения на двух длинах волн. Одна из них является рабочей (λ_p) и соответствует диапазону, в котором пары воды имеют линии поглощения, а другая опорной (λ_0), которая подобрана таким образом, что в данном диапазоне нет линий поглощения. В соответствии с коммерчески доступными вариантами излучателей и приемников, выпускаемых ООО "ЛЕД Микросенсор НТ" [7], а также с учетом спектров поглощения паров воды H_2O и углекислого газа CO_2 (см. рис. 1), которые частично перекрываются в ближнем ИК-диапазоне за счет вариации их концентрации в атмосферном воздухе, в качестве рабочей длины волны выбрана $\lambda_p = 1,91$ мкм, а в качестве опорной $\lambda_0 = 1,65$ мкм.

Светодиоды, излучающие на этих длинах волн, имеют марки Lms16LED [9] (рис. 2,а) и Lms19LED [8] (рис. 2,б), соответственно. Как видно из рисунка их спектры и интенсивности излучения существенным образом зависят от температуры окружающей среды. В качестве детектора выбран фотодиод Lms24PD-03 [10] со спектром чувствительности в диапазоне $1,35 \div 2,35$ мкм (рис. 2,в). Важной особенностью применяемых светодиодов является то, что они оснащены элементами Пельтье, которые поддерживают стабильные температуры активных элементов. Это позволяет избежать дрейфа длин волн излучения, которое свойственно светодиодам. Используемые светодиоды объединены в одну излучающую матрицу и

работают в импульсном режиме с частотой повторения 0,5 кГц при длительности импульса 1 мс.

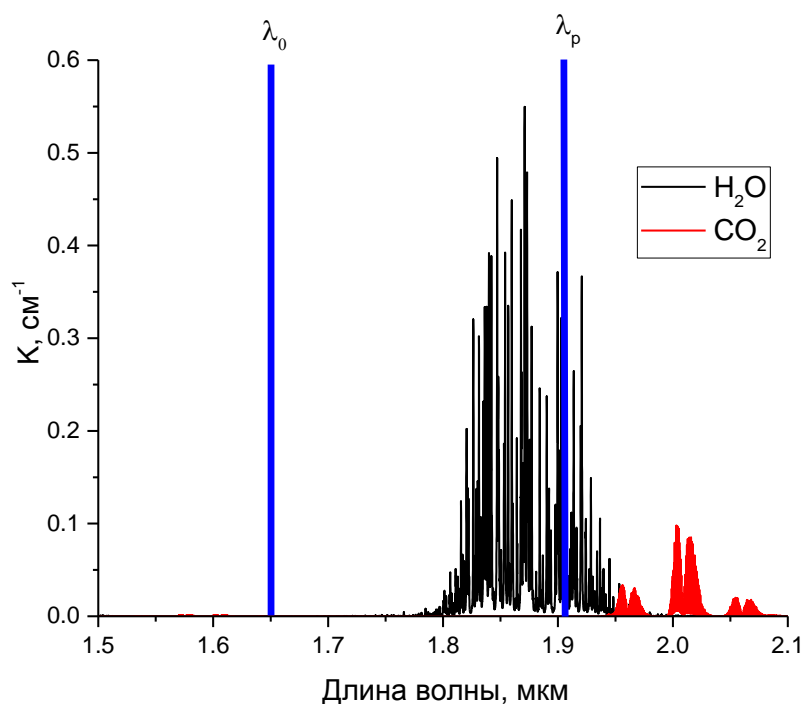


Рисунок 1 – Спектры поглощения молекул H_2O и CO_2 в ближнем ИК-диапазоне и линии излучения светодиодов Lms16LED и Lms19LED, соответственно

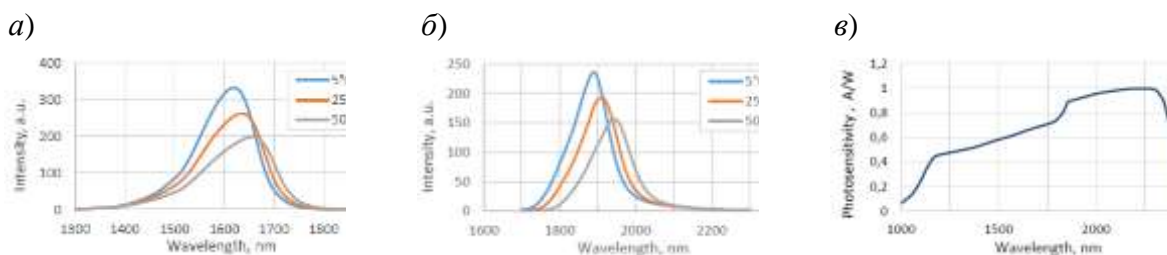


Рисунок 2 – Спектры излучения светодиодов в зависимости от окружающей температуры: а) Lms16LED [9] и б) Lms19LED [8], а также спектральная чувствительность фотодиода Lms24PD-03 [10] в ближней ИК области

Из соотношения (1) можно получить выражение для определения концентрации паров воды в воздухе

$$N = -\frac{\ln(I_p/I_0)}{L[K(\lambda_p) - K(\lambda_0)]}. \quad (2)$$

Из формулы (2) следует, что для повышения концентрационной чувствительности метода следует увеличивать длину оптического пути L , что приводит к возрастанию габаритных размеров прибора. Для уменьшения длины прибора при сохранении заданной величины чувствительности была использована двухходовая оптическая схема, представляющая собой компромисс между геометрическими размерами, чувствительностью и надежностью юстировки оптических элементов. На рис. 3 представлены оптическая схема и внешний вид экспериментального образца оптического измерителя влажности ДВО-01.

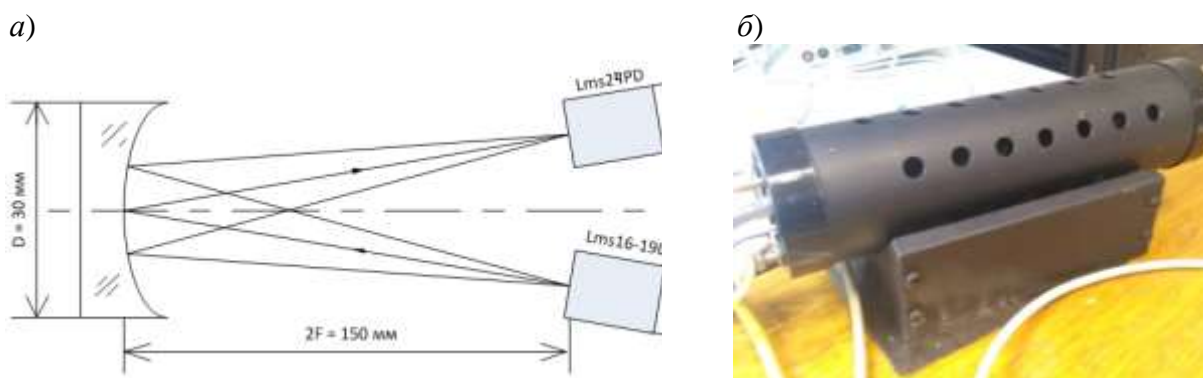


Рисунок 3 – Измеритель влажности ДВО-01: а) – оптическая схема; б) – внешний вид

Использование в схеме сферического зеркала позволило обеспечить длину оптического пути 300 мм, при длине прибора около 200 мм. Для защиты фотодетектора от фонового излучения измерительная кювета помещена в специальный кожух с отверстиями, обеспечивающими свободный обмен воздуха, находящегося в зоне измерений, с окружающей средой.

Для управления работой светодиодов и получения информации с фотодетектора был разработан электронный блок. Он состоит из модуля управления, модуля стабилизации температуры, драйвера светодиодов и усилителя сигнала фотодиода. Драйвер формирует импульсы стабильного тока для светодиодов. Усилитель преобразует ток фотодиода в напряжение, которое усиливает до рабочего диапазона АЦП. Модуль управления управляет частотой, длительностью и током светодиодов, также он оцифровывает выходные данные с усилителя сигнала фотодиода, производит математические расчёты и обеспечивает связь по интерфейсу USB с компьютером. Модуль стабилизации температуры стабилизирует температуру светодиодной матрицы и фотодиода.

Апробация экспериментального образца проводилась в модельной среде следующим образом. В герметичную камеру помещался ДВО-01 и референтный прибор – датчик влажности ВМЕ280 [11], имеющий погрешность измерений относительной влажности $\pm 3\%$. В ходе первого эксперимента влажность внутри камеры увеличивалась, в ходе второго – уменьшалась. Температура внутри камеры поддерживалась на уровне 299 ± 1 К. На рис. 4 представлены результаты проведенных испытаний.

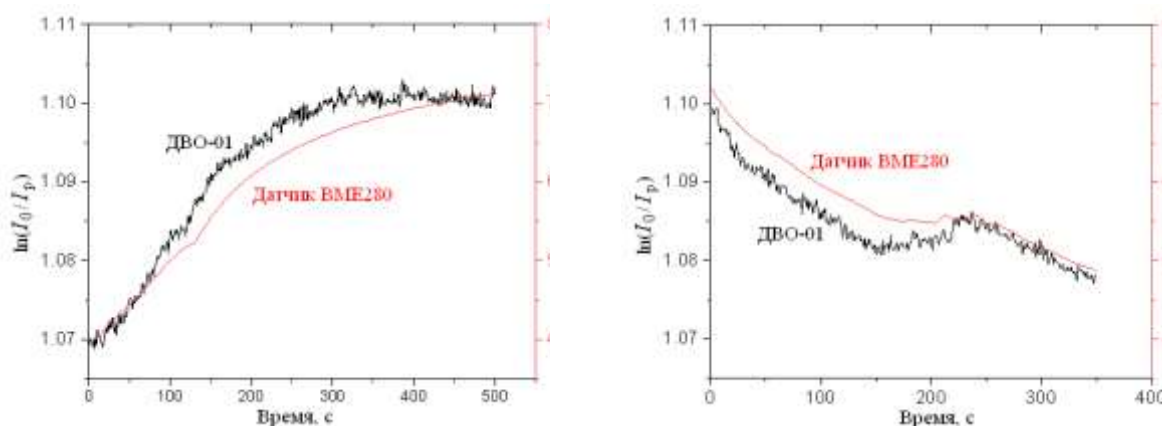


Рисунок 5 – Сравнение выходного сигнала ДВО-01 $\ln(I_0/I_p)$, являющегося основой для последующего вычисления концентрации паров воды, с данными эталонного полупроводникового датчика ВМЕ280 при постепенном повышении (слева) и понижении (справа) влажности

Анализ результатов испытаний позволил сделать следующие выводы:

- измеренные значения влажности воздуха в модельной среде, полученные экспериментальным образцом ДВО-01 и референтным прибором ВМЕ280, имеют хорошее совпадение во всем исследуемом диапазоне измеряемой влажности воздуха (от 40 до 70 %);

- причиной расхождения показаний ДВО-01 и ВМЕ280 при изменении влажности воздуха является высокая инерционность ВМЕ280 по отношению к ДВО-01;

- принятые технические решения позволяют создать оптический измеритель влажности воздуха с заданными техническими характеристиками и постоянной времени, не превышающей 1 сек., что позволит использовать его в составе новой АМС.

В дальнейшем предполагается проведение испытаний созданного измерителя влажности в диапазоне температур от минус 40 до +55 °С.

Список литературы

1. РД 52.18.761–2012. Средства измерений гидрометеорологического назначения сетевые: Общие технические требования. – Обнинск: ФГБУ «ВНИИГМИ-МЦД», 2012. – 36 с.

2. ВМО №8. Руководство по метеорологическим приборам и методам наблюдений. Женева: Всемирная метеорологическая организация, 2017. – 1399 с.

3. Р 52.18.851–2016. Основные средства измерений гидрометеорологического назначения, применяемые на государственной наблюдательной сети. – Обнинск: Росгидромет, 2016. – 80 с.

4. Ходжаева Г.К. Метеорологические методы и приборы наблюдений. – Нижневартовск: Изд-во Нижневартовского. гос. ун-та, 2013. – 189 с.

5. Азбукин А.А., Богусевич А.Я., Ильичевский В.С., Корольков В.А., Тихомиров А.А., Шелевой В.Д. Автоматизированный ультразвуковой

метеорологический комплекс АМК-03 // Метеорология и гидрология. – 2006. № 11. – С. 89-97.

6. URL: <https://docplayer.ru/147785327-Datchik-temperature-i-vlazhnosti-hmp45a-hmp45d-rukovodstvo-po-ekspluatacii.html> (Дата обращения 12.05.2021).

7. URL: <http://ru.lmsnt.com> (Дата обращения 12.05.2020).

8. URL: http://lmsnt.com/datasheets/Standard%20chip/Lms19LED/Lms19LED_TO18_rev011216.pdf (Дата обращения 12.05.2020).

9. URL: http://lmsnt.com/datasheets/Standard%20chip/Lms16LED/Lms16LED_Series_rev011216.pdf (Дата обращения 12.05.2020).

10. URL: http://lmsnt.com/datasheets/PD/Lms24PD/-03/Lms24PD-03_Series_rev041017.pdf (Дата обращения 12.05.2020).

11. URL: <https://www.alldatasheet.com/datasheet-pdf/pdf/1132060/BOSCH/BME280.html> (Дата обращения 12.05.2020).

Системные требования: Систем. требования: частота процессора 1,3 ГГц и выше; Windows 7/10; Adobe Reader 6.0 и выше; дисковод CD-ROM.

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: 5 Мб.

Тираж 100 экз.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов»,
Государственный научный центр Российской Федерации (ФГУП «ВИАМ»
ГНЦ РФ)

Изд-во ФГУП «ВИАМ»

admin@viam.ru

МИНИСТЕРСТВО ЦИФРОВОГО РАЗВИТИЯ, СВЯЗИ И МАССОВЫХ
КОММУНИКАЦИЙ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА ПО НАДЗОРУ
В СФЕРЕ СВЯЗИ, ИНФОРМАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ
И МАССОВЫХ КОММУНИКАЦИЙ

ФГУП НТЦ "ИНФОРМРЕГИСТР"

РЕГИСТРАЦИОННОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО
обязательного федерального экземпляра
электронного издания

№ 67080

Электронное издание на 1 CD-R
«Климат-2021: современные подходы к оценке
воздействия внешних факторов на материалы
и сложные технические системы: материалы VI
Всероссийской научно-технической конференции,
посвященной 120-летию со дня рождения Г. В. Акимова,
г. Геленджик, 20-21 мая 2021 г.: электронное издание.
Москва, 2021. ISBN 978-5-905217-69-2» (© 2021 ФГУП "ВИАМ")

зарегистрировано 10 июня 2021 г. и ему присвоен
номер государственной регистрации 0322101832.

Производитель: ФГУП "Всероссийский научно-
исследовательский институт авиационных материалов".

И. о. директора ФГУП НТЦ "Информрегистр"

Т.В. Плескачева

Дата выдачи: 10 июня 2021 г.

