

---

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



(НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

---

**VII Всероссийская научно-техническая  
конференция «Климат-2022: современные подходы  
к оценке воздействия внешних факторов  
на материалы и сложные технические системы»,  
посвященная 125-летию со дня рождения  
авиаконструктора, ученого-аэродинамика  
Роберта Людвиговича Бартини**

Материалы конференции

27 мая 2022 г.

Электронное издание

Москва

2022

УДК 66.018.8

ББК 30.82

К49

*Редакционная коллегия:*

М.А. Горбовец, к.т.н., начальник Испытательного центра; Е.В. Николаев, к.т.н., заместитель начальника Испытательного центра.

**Климат-2022: современные подходы к оценке воздействия внешних факторов на материалы и сложные технические системы:** материалы VII Всероссийской научно-технической конференции (г. Москва, 27 мая 2022 г.), [Электронный ресурс] / НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ. – М. : НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, 2022. – 258 с. : ил. – ISBN 978-5-905217-83-8 – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). – Систем. требования: Intel Pentium; 1,3 ГГц и выше; Windows 7/10; Adobe Reader 6.0 и 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 978-5-905217-83-8

© НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ, 2022

**Организационный комитет**  
(НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

**Председатель:**

М.А. Горбовец – к.т.н., начальник Испытательного центра.

**Заместитель председателя:**

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

**Члены организационного комитета:**

А.А. Каныгин – начальник управления «Корпоративные коммуникации»;

Е.А. Мамула – и.о. начальника ГЦКИ ВИАМ им. Г.В. Акимова –  
НИЦ «Курчатовский институт»;

И.М. Медведев – заместитель начальника ГЦКИ ВИАМ

им. Г.В. Акимова – НИЦ «Курчатовский институт» по науке;

Л.В. Прохорова – начальник отдела № 812 «Реклама и выставочная  
деятельность»;

И.Ю. Смирнова – заместитель начальника отдела № 812 «Реклама  
и выставочная деятельность»;

Д.С. Трушин – начальник сектора отдела № 812 «Реклама и выставочная  
деятельность»;

А.В. Бабин – ведущий специалист по связям с общественностью отдела  
№ 813 «Редакционно-издательский»;

Д.Н. Таукчи – специалист по выставочной деятельности отдела  
№ 812 «Реклама и выставочная деятельность»;

Д.В. Жунаев – инженер отдела № 812 «Реклама и выставочная  
деятельность».

## СОДЕРЖАНИЕ

### **Воздействие экстремальных условий эксплуатации на материалы и сложные технические системы Севера и Арктики.....6**

Лепов В.В.; Григорьев А.В.; Павлов Н.В.; Прохоров Д.В.; Ачикасова В.С.

### **Распределение коррозионно-агрессивных частиц в аэрозолях атмосферы РФ.....24**

Лаптев А.Б.; Загорских О.А.

### **Система климатических испытаний авиационных материалов НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.....44**

Старцев В.О.

### **Применение алгоритма «случайный лес» для предсказаний коррозионных потерь углеродистой стали за первый год экспозиции в различных регионах мира.....66**

Гаврюшина М.А.; Маршаков А.И.; Панченко Ю.М.

### **Сообщества макрообрастания дельты Дона: особенности формирования, сезонная динамика.....81**

Матишов Г.Г.; Булышева Н.И.; Клещенков А.В.; Григоренко К.С.

### **Проблемы комплексных климатических испытаний в условиях Севера.....95**

Кычкин А.К.; Ерофеевская Л.А.; Кычкин А.А.; Гаврильева А.А.

### **Изучение влияния УФ-излучения на структуру стабилизатора СО-4 методом ИК-спектроскопии.....109**

Федоров А.Л.; Петухова Е.С.; Аргунова А.Г.

### **Исследование климатического и микробиологического воздействия на лакокрасочные покрытия.....119**

Кривушина А.А.; Старцев В.О.; Коган А.М.

### **Прогнозирование стойкости нового клеевого соединения в резинометаллических изделиях АО «ФНПЦ «Прогресс» в течение всего срока их эксплуатации на объекте.....134**

Андрейкова Л.Н.

**Причины образования негерметичности многослойного сиффона компенсатора магистрали горючего жидкостных ракетных двигателей после проведения ускоренных климатических испытаний.....144**

Гайнуллин А.Р.; Полянский А.М.; Полянский В.М.; Жариков Я.С.

**Исследование климатической стойкости образцов стеклопластика после натурной экспозиции в различных климатических зонах.....155**

Велигодский И.М.; Коваль Т.В.; Курносков А.О.

**Влияние термической обработки на коррозионные свойства алюмоцинковых покрытий, полученных методом ХГН.....171**

Хмелева К.М.; Заварзин С.В.; Козлов И.А.; Лонский С.Л.

**Влияние климатических факторов на кинетику изменения массы образцов углепластика в теплом влажном климате и возможность длительного прогнозирования.....193**

Сальников В.Г.

**Исследование влияния ускоренных испытаний в камере солевого тумана на морфологию поверхности анодно-оксидного покрытия на алюминиевом сплаве.....204**

Медведев И.М.; Кутырев А.Е.

**Разработка методологии оценки старения полимеров с использованием искусственных нейросетей.....216**

Коган А.М.; Сарваева Г.А.; Лаптев А.Б.

**Закономерности теплового старения намоточного тканевого углепластика.....229**

Мельников В.В.; Далинкевич А.А.; Ненашева Т.А.; Анискович В.А.

**Современные методы оценки стойкости лакокрасочного покрытия автомобилей LADA к воздействию внешних факторов.....242**

Точилкина В.С.; Рузаев Д.Г.

УДК 539.25; 539.42; 620.193.23

## **ВОЗДЕЙСТВИЕ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ НА МАТЕРИАЛЫ И СЛОЖНЫЕ ТЕХНИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ СЕВЕРА И АРКТИКИ**

В.В. Лепов<sup>1</sup>, д.т.н.; А.В. Григорьев<sup>1</sup>, к.т.н.; Н.В. Павлов<sup>1</sup>;  
Д.В. Прохоров<sup>1</sup>, к.т.н.; В.С. Ачикасова<sup>1</sup>

lepov@iptpn.ysn.ru, greegor1212@mail.ru, pnv@iptpn.ysn.ru,  
prokhorovdv@gmail.com, achikasova@iptpn.ysn.ru

<sup>1</sup>*Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО  
РАН, ФИЦ ЯНЦ СО РАН, Россия; 677980, Якутск, ул. Октябрьская, д. 1*

### ***Аннотация***

Рассматривается воздействие экстремальных климатических условий на надёжность сложных технических систем, эксплуатирующихся на территории российских Севера и Арктики. Анализ дополненных данных по авариям и отказам транспортных и энергетических систем указывает на существенную зависимость их числа и тяжести от климатических условий эксплуатации, и хладноломкости используемых материалов.

### ***Ключевые слова:***

накопление повреждений, разрушение, микроструктура, ресурс, низкие температуры

### ***Реферат***

Приоритетными вопросами энергетической стратегии, а также Стратегии развития Арктики Российской Федерации являются вопросы, связанные с развитием региональной энергетики и транспорта, в

частности, большое значение придаётся вопросам надежности, эффективности и ресурса энергооборудования, электрических и тепловых сетей, трубопроводного и большегрузного, железнодорожного транспорта в районах Сибири и Арктики. При оценке надежности и ресурса технических систем преобладают подходы, основанные на эмпирических данных, экспертных оценках, расчете допустимых рисков. В то же время переход к пятому технологическому поколению управления производством путем информационного мониторинга текущего состояния оборудования в режиме on line, оценки технического состояния и прогнозирования ресурса обеспечивает повышение энергоэффективности до 40%, и надежности эксплуатации сложных технических систем. Однако все физические модели теории надежности ограничиваются положительными температурами эксплуатации, при прогнозировании ресурса не учитываются накопление структурных повреждений, не говоря уже о низкотемпературных фазовых переходах, что приводит не только к завышению расчетных показателей надежности и ресурса, но и к неверным конструктивным решениям и использованию неподходящих конструкционных материалов. Это ведёт к огромным экономическим потерям и приводит к неизбежности человеческих жертв. Для техники и конструкций, используемых в условиях Севера и Арктики, необходим учет ряда специфичных факторов, включая неоднородность сварных соединений, особенно при наличии растворенного водорода, их повышенную чувствительность к образованию хрупких трещин, и падение ударной вязкости при отрицательных температурах. Такого комплексного исследования ранее не проводилось. Можно отметить отдельные исследования трещинообразования в сталях с помощью количественного описания процессов накопления повреждений, взаимосвязи структуры с прочностными свойствами материалов и разрушением конструкций. Собраны и систематизированы данные об авариях в системах

энергоснабжения Республики Саха (Якутия) за последние 10 лет. Выявлены основные причины, произведено ранжирование элементов системы энергоснабжения по степени опасности. Проведен анализ микромеханизмов и закономерностей накопления повреждений и разрушения стальных элементов техники, эксплуатирующейся в условиях Арктики и Субарктики.

### **Введение**

Надежность технической системы всегда рассматривается относительно заданных режимов и условий применения и связывается, в частности, с безопасностью их эксплуатации при наличии в конструкции трещиноподобных дефектов (Лепихин А.М., Москвичев В.В. и др. [1], Малкин В.С. [2], Гольдштейн Р.В. [3] и др.). Экстремальные условия Севера и Арктики характеризуются не только низкими температурами эксплуатации, но и высокой амплитудой суточных и сезонных колебаний температуры и влажности воздуха. Поэтому предусматривается оценка воздействия на отдельные узлы и элементы сложных транспортных и энергетических систем колебаний температуры и влажности, согласно данным климатического мониторинга. Это позволит оценивать накопление в элементах таких систем необратимых повреждений и разработать адекватную когнитивную модель оценки ресурса на основе немарковского подхода и байесовой статистики (Герцбах И., Гельман А., Лепов В.В., Дьяконов А.Г. и др. [4–6]). В настоящее время такие модели частично представлены только в экономических науках, а когнитивные подходы активно развиваются в машинном обучении.

Моделирование процессов разрушения стальных конструкций, эксплуатирующихся в условиях низких климатических температур, с целью прогнозирования их поведения, оценки и продления ресурса, требует знания микромеханизмов накопления повреждений на различных

структурных уровнях [7]. Анализ неоднородности упрочнения стали на поверхности локомотивных колес на микроуровне, например, позволил не только идентифицировать процесс усталостно-ударного разрушения, но и установить его характер, чтобы понять закономерности процесса, построить модель и разработать меры по снижению износа [2]. Проведение таких исследований на нано- и микромасштабе становится возможным только с помощью детального электронно-микроскопического анализа и механических испытаний [3].

Продолжены исследования механизмов накопления повреждений и процессов разрушения в условиях воздействия низких температур и водорода, в частности, в сварных соединениях трубопроводов и других элементов транспортных и энергетических систем [4, 5]. На основе теории хаоса, активационных подходов и логистических зависимостей разработан алгоритм и модель оценки влияния водорода и низкотемпературного вязко-хрупкого перехода на процессы накопления повреждений в конструкционных сталях и сплавах [6, 7].

### **Анализ отказов энергетических систем**

При решении задач энергоснабжения отдельного региона большое внимание должно быть обращено на разрешение накопившихся проблем, тенденций, приводящих к снижению надежности, экономичности и экологичности систем энергоснабжения [8].

Республика Саха (Якутия) является самым крупным субъектом Российской Федерации, входит в состав Дальневосточного федерального округа. Общая площадь континентальной и островной частей составляет 3,1 млн км<sup>2</sup>. Республика расположена в нескольких природных зонах: арктические пустыни, тундра, лесотундра и тайга. Свыше 40 % территории находится за Северным полярным кругом и практически вся территория - в зоне вечной мерзлоты. Значительную часть Якутии занимают обширные

горные системы, нагорья и плоскогорья. Климат суровый, резко-континентальный. Средняя многолетняя температура января – ( $-30,4$  °С), июля – ( $+12,9$  °С). Климатические особенности Республики Саха (Якутия) требуют повышенной надежности и работоспособности инженерных систем жизнедеятельности населенных пунктов. Продолжительность отопительного периода в отдельных местностях достигает 365 суток, т.е. фактически является круглогодичным.

Территория арктических и северных районов Республики Саха (Якутия) –  $1608,8$  тыс. км<sup>2</sup>, что составляет  $52,2$  % территории республики. К арктической зоне Республики Саха (Якутия) в соответствии с Указом Президента РФ от 13.05.2019 № 220 «О внесении изменений в Указ Президента Российской Федерации от 2 мая 2014 г. № 296 «О сухопутных территориях Арктической зоны Российской Федерации» относятся 5 прибрежных улусов, имеющих непосредственный выход к Северному Ледовитому океану: Аллаиховский, Анабарский, Булунский, Нижнеколымский, Усть-Янский, а также 8 улусов, имеющих большую схожесть характерных особенностей и климатических условий с этой зоной. Численность населения арктических и северных районов республики на 01.11.2020 г. составила  $67877$  тыс. чел. ( $6,92$  % населения республики).

Энергетическая система Республики Саха (Якутия) включает в себя зону централизованного и децентрализованного энергоснабжения. Зона децентрализованного энергоснабжения включает в себя большую часть территории республики с большим количеством автономных электростанций, которые снабжают отдельные поселки и предприятия. Основными производителями тепловой энергии являются котельные, которые не только не производят электрическую энергию, но и являются её крупнейшими потребителями в сфере ЖКХ. Стабильная работа данных

электростанций сегодня определяет роль в обеспечении энергетической безопасности республики [9].

По проведенному анализу аварий и аварийных ситуаций установлено, что на энергетических объектах РФ в период с 2013 по 2017 гг. произошло свыше 116 тыс. аварий на электросетях 110 кВ и выше, около 28 тыс. аварий на электростанциях мощностью 25 МВт и выше, свыше 31 тыс. аварий на источниках теплоснабжения, паровых и тепловых сетях, а также свыше 20 – на магистральных трубопроводах и 50 – на шахтах. На рис. 1 показаны количество аварий, произошедших на объектах энергоснабжения на территории Российской Федерации в период с 2013 по 2017 гг. Из рис. 1 видно, что количество аварий на объектах энергоснабжения в стране по системным элементам ежегодно уменьшается, особенно заметное сокращение количества аварий наблюдается в электро- и теплосетях. Анализ показал, что пик аварий на электросетях приходится на летний период, наиболее частыми причинами их увеличения становятся грозы, сильные порывистые ветры, а также лесные пожары.

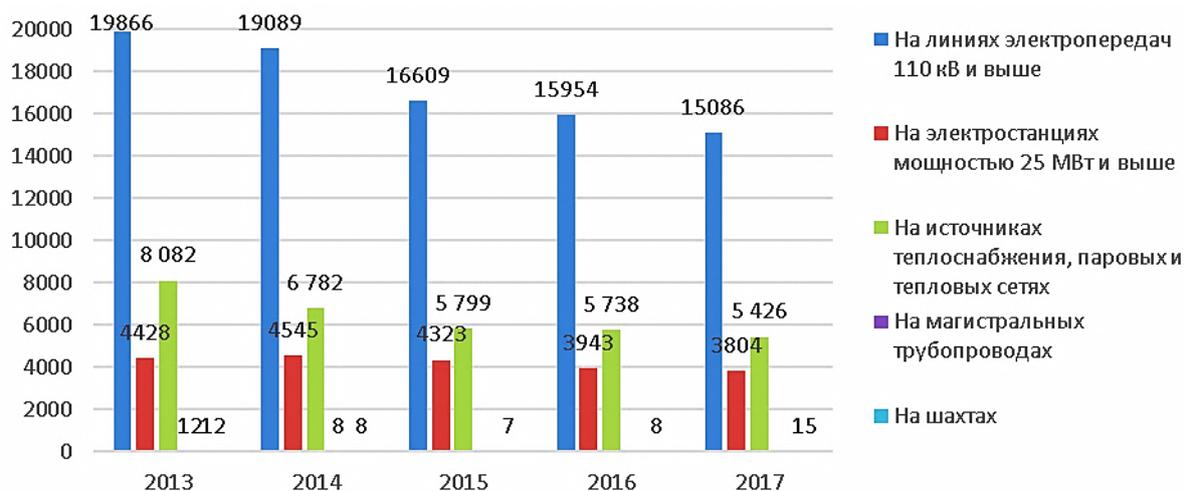


Рис. 1 – Количество аварий на объектах энергоснабжения и шахтах в Российской Федерации по системным элементам в период с 2013 по 2017 гг.

Объекты энергоснабжения относятся к категории высокой опасности для жизни и здоровья работников. Как показывает статистика, наибольшее количество несчастных случаев на производстве происходит на объектах электроэнергетики, в каждом из случаев бывает по 1-2 пострадавших. Наибольшее количество пострадавших – мужчины в возрасте от 25 до 39 лет, имеющие стаж работы по профессии более 10 лет и являющиеся рабочими основных профессий предприятий электрических сетей. Данная категория работников травмируется при выполнении ремонтных работ или оперативного обслуживания. Ежегодно от травм, полученных на месте аварий, погибают более 30 человек, средний стаж которых составляет более 10 лет.

Горные предприятия, ведущие подземные работы, являются потенциально опасными объектами, аварии в них приобретают особый характер. На таких объектах могут происходить аварии такие, как взрывы смесей горючих газов с воздухом, пожары, внезапные выбросы угля, породы и газа, при которых рудничная атмосфера насыщается вредными для жизни газами, а также могут возникать различные аварии с механизмами как в горных выработках, так и на поверхности, с подъемными устройствами, обрушения выработок и другие, при которых не создается угрозы людям. За последние 5 лет во время аварий в шахтах находилось около 5000 человек, 98 из которых погибли. Нельзя говорить, что число пострадавших увеличивается или сокращается. Причинами несчастных случаев на производстве могут быть множество факторов. Основными причинами являются: нарушение пострадавшими требований и норм охраны труда, неудовлетворительная организация производства работ, личная неосторожность пострадавших, неудовлетворительный контроль за работающими со стороны назначенных ответственных лиц.

Доля аварий на объектах энергоснабжения и шахтах северных районов страны представлена на рис. 2.

Наименьшая доля аварий приходится на линии электропередач 110 кВ и выше. Это напрямую зависит от протяженности линий электропередач данной категории напряжения. Доля аварий на источниках теплоснабжения и в сетях составляет в среднем за период 6,8 %. Сравнительно высокая доля аварий на электростанциях объясняется высокой изношенностью оборудования электрогенерации на объектах производства в северных районах. Почти половина аварий, происходящих на шахтах страны, приходится на северные районы. Особенностью возникновения аварийных ситуаций на данных территориях являются климатические условия.

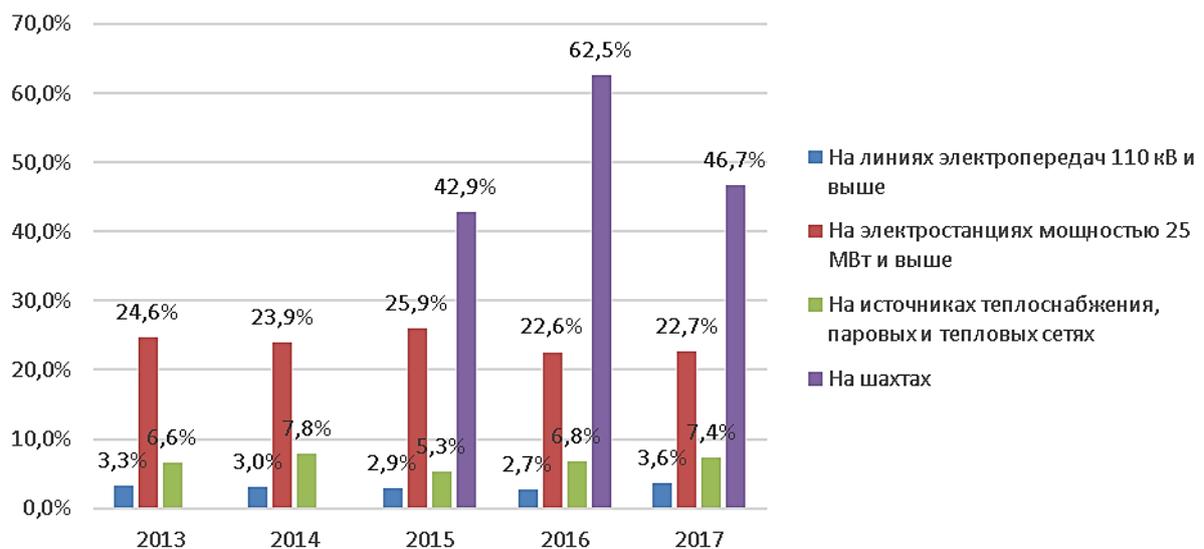


Рис. 2 – Доля числа аварий на объектах энергоснабжения и шахтах северных районов Российской Федерации за период 2013–2017 гг.

Из анализа аварий в Республике Саха (Якутия) выявлено, что наиболее часто отказы происходят в системе электроснабжения. ПАО «Якутскэнерго» в 2017 году запланировано 81 временное ограничение электроснабжения в связи с проведением работ по ремонту и техобслуживанию линий электропередач и оборудования, подключению новых объектов, работ в охранной зоне, однако ненадлежащее качество

капремонта и техобслуживания привело к более чем 20 аварийным отключениям, что подтверждается актами расследования причин аварий.

Введение в конце 2017 года I очереди Якутской ГРЭС-2 (193 МВт) для замены Якутской ГРЭС, создания резерва мощности и повышения надёжности, вызвало перебои в энергоснабжении потребителей. За первые полгода работы станции произошло 5 отключений электроэнергии. По мнению САЦ Минэнерго России, аварийные отключения на Якутской ГРЭС-2 были связаны с отдельными технологическими нарушениями и их одновременный характер является совпадением.

В конце сентября 2018 г. при проведении планового регламентного технического обслуживания газотурбинной установки № 1 (ГТУ-1) Якутской ГРЭС-2 было выявлено повреждение нескольких лопаток газовой турбины. С целью устранения неисправности ГТУ-1 выведена в ремонт.

### *Анализ отказов транспортных систем*

В рамках исследований было проведено сравнение климатических условий эксплуатации в различных территориальных зонах Республики Саха (Якутия). На рис. 3 представлены усреднённые по месяцам значения температур за 2017–2018 гг. в поселке Оймякон, который относится к Арктической зоне Республики Саха (Якутия), и в городе Ленск, расположенном в Юго-Западной субарктической части Республики.

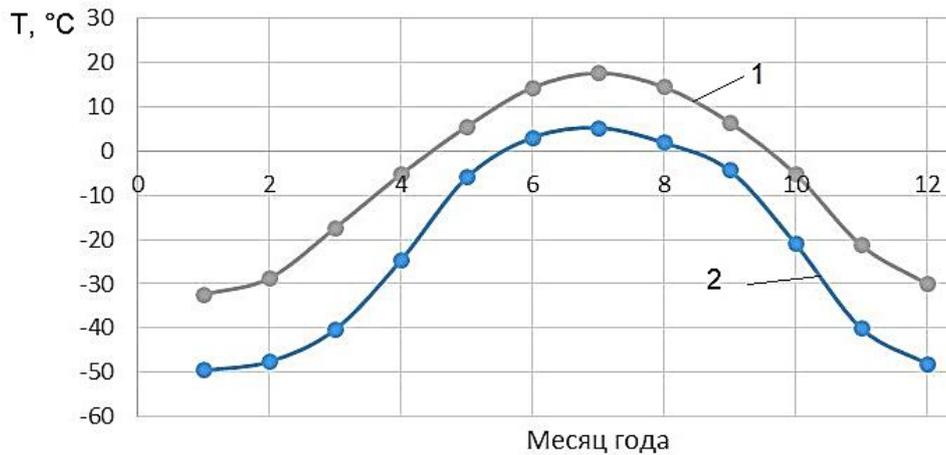


Рис. 3 – Усредненные значения температуры окружающей среды по месяцам в климатических условиях г. Ленска (1) и п. Оймякон (2)

Из анализа зависимостей следует, что перепады температуры окружающей среды в среднем превышают  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  и если сопоставить значения ударной вязкости, полученные в результате вышеописанных испытаний на ударный изгиб, с данными по температуре, то можно увидеть, что в зимнее время элементы металлоконструкций испытывают большие температурные напряжения т. е. подвергаются большой опасности. В зимний период года количество повреждений крупных металлоконструкций резко возрастает – более половины разрушений приходится на декабрь и январь (рис. 4).

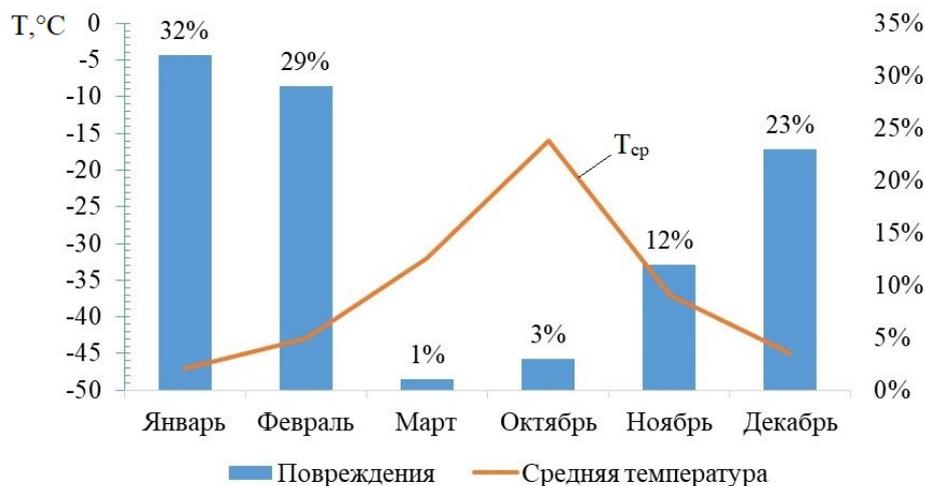


Рис. 4 – Распределение средней температуры  $T_{cp}$ , а также количества аварий и повреждений крупных металлоконструкций на транспорте по месяцам

Значения минимальных температур окружающей среды в Арктической зоне отрицательные, и в основном ниже  $-20^{\circ}\text{C}$ , что обуславливает пониженные значения ударной вязкости материала элементов металлоконструкций в больший период эксплуатации. На рис. 5 представлены распределения расчётных значений ударной вязкости образцов, изготовленных из металла шва, зоны термического влияния и основного металла элементов металлоконструкций из стали 09Г2С, по средним температурам календарного месяца.

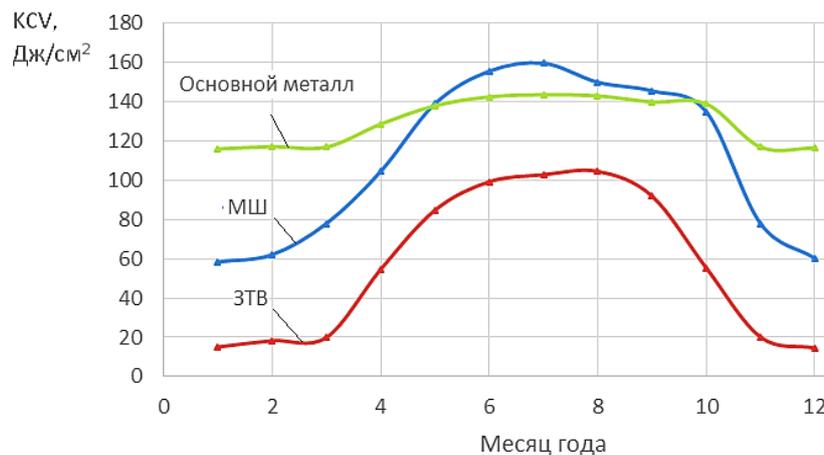


Рис. 5 – Распределение значений KCV по средним температурам календарного месяца

В зимний период ударная вязкость образцов, изготовленных из основного металла, сохраняется на достаточно высоком уровне, а образцов, представляющих ЗТВ и МШ, существенно снижается. На рис. 6 для сравнения приведены значения ударной вязкости материалов ЗТВ и МШ для разных климатических зон эксплуатации на территории Республики Саха (Якутия).

Согласно полученным результатам, для одного и того же материала в зависимости от климатической зоны эксплуатации на территории Республики Саха (Якутия) будут наблюдаться различные значения

ударной вязкости и соответствующий условиям окружающей среды уровень поврежденности элементов металлоконструкций (рис. 6).

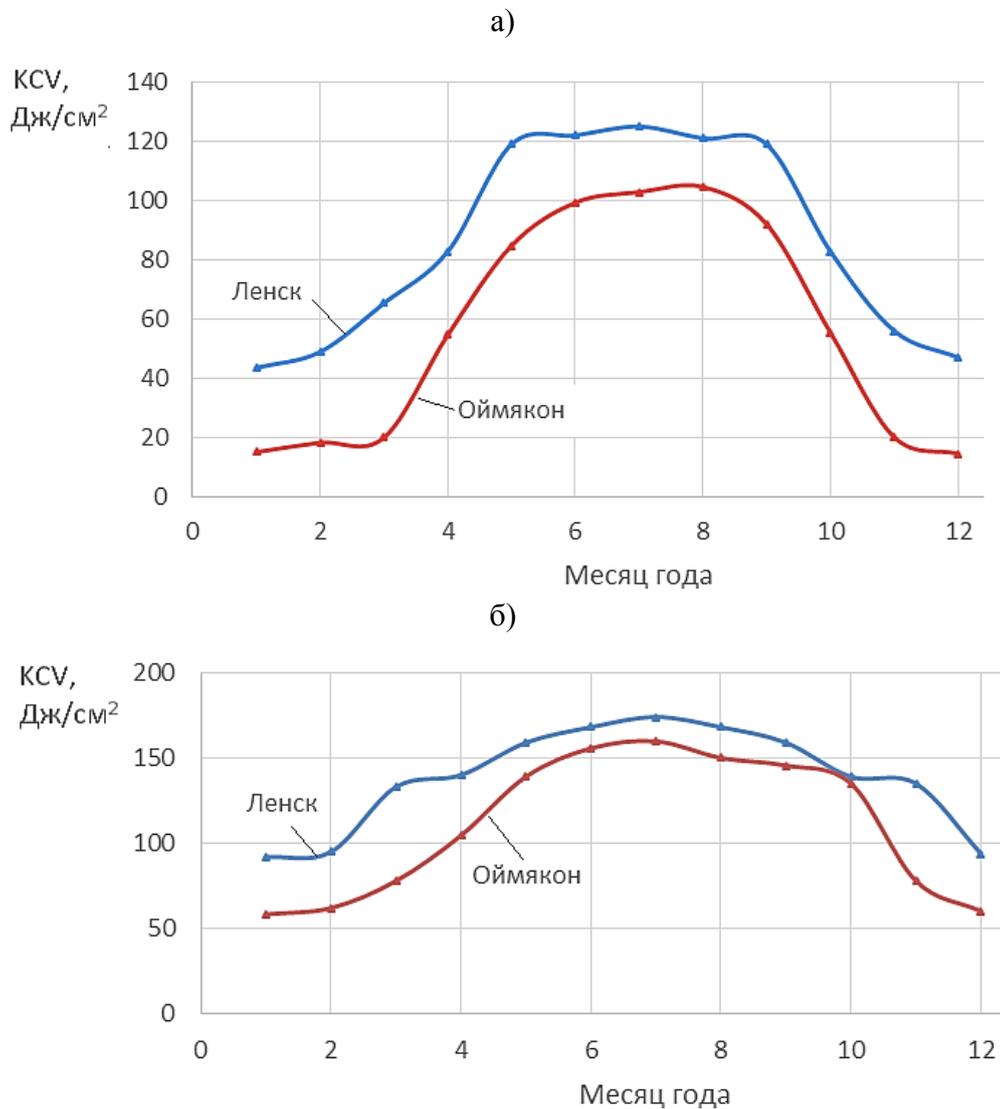


Рис.6 – Распределение КСВ материалов ЗТВ (а) и МШ (б) по месяцам

Расчет поврежденностей, накапливаемых в ЗТВ и МШ стали 09Г2С, с учётом влияния низких температур эксплуатации на снижение пластичности согласно разработанной методике [10] позволил получить следующие значения: для зоны Оймякон  $\Psi=0,928$ ; для Ленского района  $\Psi=0,751$  (рис. 7).

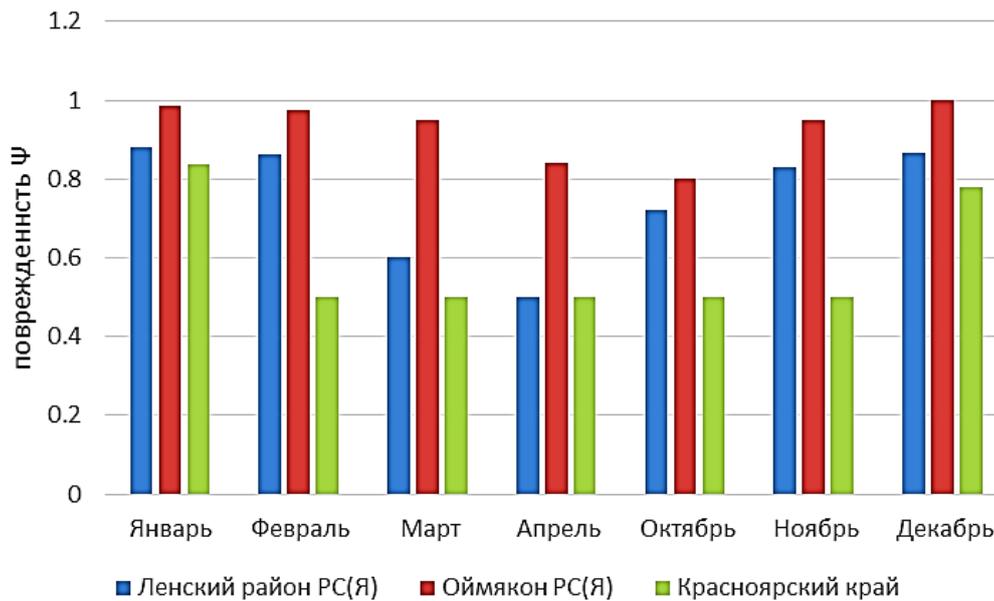


Рис. 7 – Распределение поврежденности материала металлоконструкций по месяцам при различных климатических условиях

Для сравнения вычислили поврежденность по (2) для общедоступных климатических условий Красноярска. Полученная величина  $\psi=0,5881$  оказалась существенно ниже оценок поврежденности для территорий Республики Саха (Якутия), относимых к зонам Арктики и Субарктики. Реальные же повреждения вследствие более жестких условий эксплуатации, увеличенного количества зародышевых микротрещин и начальных микродефектов в сварных швах и зоне термического влияния будут отличаться в ещё большей степени.

Несмотря на достоверность оценки ресурса для элементов железнодорожного транспорта, прогнозирование надежности состояния металла объектов повышенной опасности при эксплуатации в условиях низких климатических температур требует дополнительных исследований. Предложенная методика оценки ударной вязкости и прогнозирования ресурса элементов металлоконструкций в диапазоне температур вязко-хрупкого перехода, позволит уменьшить объем необходимых испытаний без потери достоверности, а в некоторых случаях – получить информацию

недоступную ранее из-за ограниченного доступа к опасному производственному объекту.

Проведен анализ закономерностей накопления повреждений в материалах и микромеханизмов разрушения литых элементов железнодорожной техники, а также упрочненных с помощью методов интенсивной пластической деформации образцов из конструкционной стали, эксплуатируемой в составе магистрального трубопровода в Центральной Якутии. На основе имеющихся подходов проведен анализ неоднородности упрочнения стали, выявлены механизмы разрушения на различных структурных уровнях.

На основе разработанных методических подходов и алгоритмов проведен анализ механизмов водородного охрупчивания и низкотемпературного вязко-хрупкого перехода в элементах конструкций, выявлены общие закономерности процесса замедленного разрушения. Предложена модель оценки влияния низких температур и водорода на процесс накопления повреждений с учетом активационного характера хрупкого разрушения на основе теории хаоса. Численный расчет показал зависимость темпа накопления повреждений в металле от уровня напряжений, содержания водорода и температуры, сочетание которых характерно для сварных соединений тепловых сетей, воздухопроводов котельных, и трубопроводов, эксплуатируемых в условиях Арктики и Субарктики. Также с применением теории хаоса получены результаты по прогнозированию прорывных разработок сложных технических систем.

Произведен анализ режима работы трубы поддува угольного котла котельной, эксплуатируемой в арктическом посёлке Якутии, а также методами оптической и электронной растровой микроскопии исследованы образцы разрушенного участка трубы. Определен состав металла, на основе метода измерения микротвердости оценены механические характеристики стали. Микроструктурный анализ указывал на то, что

материал трубы подвергнут сильному термическому перегреву, однако более чем двукратное утонение стенки трубы и наличие свищей, которые в дальнейшем неоднократно заваривались вручную, подтвердили коррозионный характер разрушения. Расчет показал достижение точки росы и конденсацию влаги на трубе вследствие специфического низкотемпературного режима в большом диапазоне влажности воздуха при эксплуатации котла.

Результаты могут быть применены в области энергетики, машиностроения, приборостроения, на транспорте, в горнодобывающей, перерабатывающей отраслях, в транспортных и космических системах; их внедрение в перспективе обеспечит эффективность и энергосбережение, безопасность углеводородной, возобновляемой и ядерной энергетики, а также повысит надёжность сложных технических систем, разрабатываемых для регионов Севера и Арктики.

### **Заключение**

Проведен анализ микромеханизмов и закономерностей накопления повреждений и разрушения сталей, включая выработавшие ресурс в составе локомотивного колеса в условиях Центральной Якутии, а также упрочненные с помощью методов интенсивной пластической деформации. На основе разработанного подхода проведен анализ неоднородности упрочнения стали, выявлены механизмы разрушения на различных структурных уровнях. Рассмотрены случаи разрушения боковой рамы вагонной тележки, когда немаловажное значение приобретает такой показатель надежности в условиях отрицательных температур, как величина ударной вязкости KCV. Согласно предложенному критерию оценки ресурса литых деталей вагонных тележек возможна оценка поврежденности материала, учитывающая явление вязко-хрупкого перехода в стали [18, 19].

Анализ аварий объектов системы энергоснабжения показал, что отказы имеют место в случае неблагоприятного воздействия хотя бы одного фактора, который может привести к значительным ущербам и отказу других элементов. В республике часто происходят аварии, причинами которых становятся ошибочные или противоправные действия человека, поэтому ключевыми неблагоприятными факторами могут считаться как накопление повреждений в материалах, провоцируемое низкими температурами и перепадами температур, так и «человеческий фактор».

*Работа выполнена в рамках проекта РФФИ (18-48-140015) и при поддержке Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук (проект FRWS-2022-0039) с использованием оборудования ЦКП ФИЦ ЯНЦ СО РАН, гр.№13.ЦКП.21.0016.*

### **Список литературы**

1. Лепихин А.М., Москвичев В.В., Доронин С.В. Надежность, живучесть и безопасность сложных технических систем. Вычислительные технологии, 2009. Т. 14. С. 58–70
2. Малкин В.С. Надежность технических систем и техногенный риск. Ростов-на-Дону: Феникс, 2010. 432 с.
3. Гольдштейн Р.В., Перельмутер М.Н. О кинетике формирования и роста трещин на границе соединения материалов // Известия РАН. Механика твердого тела. 2012. № 4. С. 32–49.
4. Герцбах И. Теория надежности с приложениями к профилактическому обслуживанию. М.: Нефть и газ, 2003. 263 с.
5. Gelman A., Hill J. Data Analysis Using Regression and Multilevel/Hierarchical Models. Cambridge University Press, Columbia University, 2006. 529 p.

6. Lepov V., Loginov A.B. Non-Markovian evolution approach to structural modeling of material fracture. *World Journal of Engineering* 9(3): 207–212.
7. Сварка в машиностроении: Справочник. В 4 т. / Редкол.: Г. А. Николаев и др. — Т. 3 / Под ред. Винокурова. М.: Машиностроение, 1979. 567 с.
8. Дерломенко В. В., Ющенко К. А., Савченко В. С., Червяков Н. О. Технологическая прочность и анализ причин ухудшения свариваемости и образования трещин // *Автоматическая сварка*, 2010. № 9. С. 26–30.
9. Lepov V. V. Integrity and lifetime in extreme environment of Arctic regions. *Procedia Structural Integrity* 20 (2019). P. 1–3.
10. Григорьев А.В., Лепов В.В. Оценка надежности металлоконструкций из стали 09Г2С, эксплуатируемых в условиях Севера и Арктики // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2019. Т. 85. № 8. С. 53–58.
11. Valeriy Lepov, Ekaterina Arkhannelskaja, Valentina Achikasova, 2019. Kinetics of brittle fracture in metals under the influence of hydrogen // *Procedia Structural Integrity. Issue of the 1st International Conference on Integrity and Lifetime in Extreme Environment (ILEE-2019), Yakutsk (in print)*.
12. Лепов В.В., Ачикасова В.С., Архангельская Е.А. Влияние водорода на кинетику хрупкого разрушения в металлах // *Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета*. 2019. № 3 (40). С. 29–37.
13. Энергетическая стратегия Республики Саха (Якутия) на период до 2030 года / Отв. ред. д.т.н. Петров Н.А. – Якутск; Иркутск: Медиа-холдинг «Якутия», и др.; 2010. 328 с. ISBN 978-5-471-00472-6.
14. Перспективы развития малой теплофикации в Республике Саха (Якутия) / Кузьмин А.Н., Михеева Е.Ю., Павлов Н.В. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2013. 101 с.

15. Петров Н.А., Подковальников С.В., Рябых И.В., Павлов Н.В., Захаров В.Е. Присоединение изолированных энергосистем Центральной и Западной Якутии к ЕЭС России: предпосылки, этапы, эффекты // Электроэнергия, передача и распределение. 2021. № 5. С. 28–35

16. Григорьев А.В., Лепов В.В. Надежность и ресурс технических систем в экстремальных условиях эксплуатации Арктики и Субарктики: Железнодорожный транспорт. – Новосибирск: СО РАН : Изд-во СО РАН, 2018. 112 с.

17. Григорьев А.В., Лепов В.В., Прокопьев Л.А. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2018615751 от 16 мая 2018г. "Расчет ресурса железнодорожного колеса в условиях низких климатических температур"

18. Лепов В.В., Григорьев А.В., Ачикасова В.С. Алгоритм расчета накопления повреждений в материале от различных неблагоприятных факторов, включая многоцикловую и малоцикловую усталость, боковой износ, коррозию, с учетом изменяющейся в зависимости от условий окружающей среды микроструктуры. ФИЦ ЯНЦ СО РАН. Свидетельство о ноу-хау № 02-2021 от 02.09.2021.

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОРРОЗИОННО-АГРЕССИВНЫХ ЧАСТИЦ В АЭРОЗОЛЯХ АТМОСФЕРЫ РФ

Загорских О.А.<sup>1</sup>, Лаптев А.Б.<sup>2</sup>, д.т.н.

<sup>1</sup>*АО «ОДК - Пермские моторы»*

<sup>2</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

<sup>2</sup>*Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)*

### ***Аннотация***

В статье на основании литературных обзоров агрессивности частиц в аэрозолях атмосферы рассмотрено воздействие коррозионной среды на жаропрочные никелевые сплавы. Показано, что скорость коррозии деталей турбин ГТД определяется наличием хлорид-ионов и сульфат-ионов в окружающей атмосфере, которые являются наиболее агрессивными коррозионными частицами атмосферы. В работе предложен метод оценки коррозионной агрессивности атмосферы и скорости СОК деталей горячего тракта ГТД. При эксплуатации двигателя в качестве ГТУ с использованием данного метода можно прогнозировать скорость коррозии и ресурс эксплуатации.

### ***Ключевые слова:***

коррозионно-механическое разрушение, коррозионная среда, хлорид-ионы, сульфидно-оксидная коррозия

### ***Реферат***

В статье приведен анализ литературных источников по теме коррозионного разрушения жаропрочных никелевых сплавов при воздействии коррозионных сред. Показаны наиболее широко используемые способы оценки стойкости жаропрочных сплавов к сульфидно-оксидной коррозии: метод испытания в печах, испытания на длительную прочность в коррозионной среде, электрохимические исследования. Описана стадийность развития коррозионных процессов при адсорбции различных коррозионно-активных компонентов среды таких как хлорид-ионы и сульфат-ионы.

Показано, что наиболее агрессивными коррозионными частицами атмосферы являются хлориды, вызывающие при совместном действии с сульфатами и другими продуктами горения топлива, активную сульфидно-оксидную коррозию (СОК) лопаток при температуре 600 °С и выше. Хлорид-ионы попадают в проточную часть двигателя с аэрозолями атмосферы и их содержание в атмосфере неодинаково и определяется зоной эксплуатации двигателя. Основными источниками хлорид-ионов являются: океаны, моря, соляные озера.

### **Введение**

Стабильность прочностных характеристик таких ответственных деталей как рабочие турбинные лопатки обеспечивается химическим и фазовым составом используемых материалов, строгим соблюдением технологии изготовления и восстановительного ремонта. Однако, несмотря на изначально высокие прочностные характеристики материала лопаток, при работе ГТУ нередки случаи значительного их коррозионного повреждения, развития эксплуатационных трещин и поломок.

В случаях, когда газовая коррозия приводит к снижению характеристик длительной прочности и пластичности в зонах

коррозионных повреждений и к изменению геометрии лопаток (уменьшению площади поперечного сечения), она может быть самостоятельным повреждающим фактором, вызывающим преждевременное разрушение лопаток под действием эксплуатационных напряжений от центробежных сил и вибрации.

К основным сдаточным характеристикам рабочих лопаток турбины в производстве относят: химический состав плавки, длительная прочность контрольных образцов и периодические испытания на сопротивление усталости лопаток по 1-й изгибной форме.

Остальные характеристики – согласно сертификату и паспорту на материал.

В процессе взаимодействия лопаток с продуктами сгорания топлива (*коррозионно-активными веществами*) в зонах коррозионных повреждений происходит изменение физико-химических свойств поверхности, снижение характеристик длительной прочности и пластичности.

Горячая коррозия никелевых сплавов протекает в различных газовых средах при различных условиях работы двигателя. Различные сочетания параметров приводят к появлению множества особых случаев коррозии.

Авторы [1] в своих исследованиях показали, что характер и интенсивность коррозионных повреждений лопаток зависит от ряда факторов: коррозионной стойкости материала лопатки и защитного покрытия, уровня действующих напряжений (статических и вибрационных), условий эксплуатации (температуры и концентрации коррозионно-активных веществ в газовом потоке).

Для стационарных ГТУ применяют различные топлива, отличающиеся содержанием примесей, отрицательно влияющих на сопротивление газовой коррозии. Природный и попутные газы, как правило, содержат следы сернистых соединений, искусственный – от 0,2

до 58 %. Помимо основных компонентов топлива, входящих в продукты сгорания, в проточную часть ГТУ могут попадать различные примеси, песок.

Состав и концентрация загрязнений, поступающих с топливом и засасываемым в двигатель воздухом, зависят от месторождения сырья, географических и метеорологических факторов. Известно, что двигатели, которые эксплуатируются в морских условиях, подвержены горячей солевой коррозии /сульфидно-оксидной коррозии (СОК) при малых наработках под действием соединений, содержащихся в окружающей атмосфере и инициирующих процессы коррозии на поверхности лопаток.

В многочисленных работах по изучению газовой коррозии деталей турбин отмечают попадание в газовоздушный тракт с топливом или воздухом соединений серы, хлора, щелочных металлов, V, Zn, Mo, Pb и пр.

В работе [2] для включений, попадающих в горячий тракт двигателя, предлагается следующая классификация:

а) по характеру образования:

– внешние естественные (взвешенная пыль, соли морской воды) и промышленные (летучие промышленные отходы и продукты сгорания);

– внутренние включения (частицы отслаивающейся окалины, продукты износа деталей);

б) по характеру воздействия на детали:

– коррозионно-опасные (промышленная пыль, продукты износа деталей, капли воды, окислы металлов);

– эрозионно-опасные (сернистые соединения, соединения щелочных металлов, ванадия, цинка и др.).

В таблицах 1 и 2 приведен состав органических и неорганических отложений на лопатках и топливных фильтрах ГТД [2]. Приведенные данные показывают, что продукты сгорания содержат коррозионно-

активные соединения в количестве, достаточном для протекания коррозионных процессов с относительно высокой скоростью.

Таблица 1

Состав отложений на лопатках турбин и ячейках фильтра

Состав отложений	Отложения, %	
	Лопатки	Фильтр
Органические отложения	94,0	54,5
Углерод	56,2	36,2
Водород	8,8	6,0
Сера	Следы	5,0
Кислород	29,0	7,3
Неорганические отложения (зола)	6,0	45,5

Таблица 2

Состав неорганических отложений на лопатках турбин

Химические соединения	Процент отложений
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	4,3
$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	22,7
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	22,3
$\text{ZnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	20,6
$\text{K}_2\text{SO}_4$	10,4
$\text{HgO}$	2,8
$\text{Al}_2\text{O}_3$	4,5
$\text{SiO}_2$	10,4

Так в отложениях на турбинных лопатках обнаруживаются значительные количества сульфатов Na, Ca, K, диоксид Si, оксиды Ni, Fe и других металлов. На лопатках судовых ГТУ также обнаруживается хлорид натрия (NaCl), но в количествах меньших, чем  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Считается, что наиболее важным компонентом конденсата является сульфат натрия ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), который является продуктом сгорания топлива, содержащего Na и S и, является самостоятельным корродирующим агентом. В присутствии Na и его соединений образуются коррозионно-активные сульфаты  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (в результате реакции с  $\text{SO}_3$ ). Доля  $\text{SO}_3$  в продуктах сгорания топлива составляет до 10 % (по отношению к общему содержанию  $\text{SO}_x$ ).

Скорость коррозии деталей турбин ГТД определяется наличием хлорид-ионов и сульфат-ионов в окружающей атмосфере, которые являются наиболее агрессивными коррозионными частицами атмосферы и при совместном действии вызывают активную сульфидно-оксидную коррозию (СОК) деталей при температуре 600 °С и выше. Хлорид-ионы

попадают в проточную часть двигателя с аэрозолями атмосферы, в то время как сульфат-ионы образуются в процессе горения топлива [8].

Содержание хлорид-ионов в атмосфере различно и определяется зоной эксплуатации двигателя [8]. Так источниками хлорид-ионов являются: океаны, моря, соляные озера. Источники диоксида серы – вулканические выбросы, лесные пожары, продукты горения топлива.

Характер взаимодействия хлоридов с сульфатами в присутствии оксидов серы описывают графики (рисунки 1 и 2) и реакции:

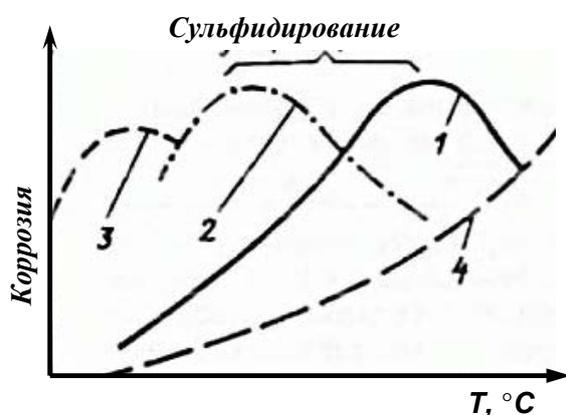
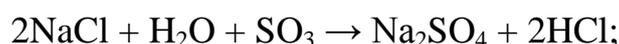
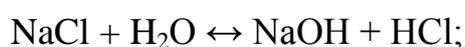


Рис. 1 – Графики влияния температуры на горячую коррозию в средах, содержащих загрязнения: 1 – Na+S; 2 – NaCl+S; 3 – V; 4 – чистое окисление

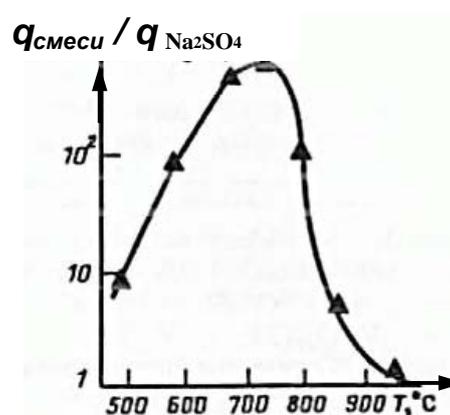


Рис. 2 – График температурной зависимости ЖН сплава в смеси Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10%NaCl

При взаимодействии газообразного хлорида водорода (HCl) с оксидом никеля (NiO), последний превращается в летучую соль NiCl<sub>2</sub>. HCl и H<sub>2</sub>O препятствуют восстановлению защитного оксидного слоя на поверхности сплава.

Влияние хлоридов натрия ( $\text{NaCl}$ ) на процессы СОК ряд исследователей связывают с его избирательным взаимодействием с хромом сплава и образованием соединения  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  и летучих соединений  $\text{CrOCl}$  и  $\text{CrCl}_3$ . В результате защитная оксидная пленка становится пористой.

Графики показывают, что коррозия в присутствии хлоридов развивается интенсивнее при более низких температурах, чем при их отсутствии. Присутствие хлоридов изменяет характер температурной зависимости сопротивления СОК.

В процессе взаимодействия лопаток с продуктами сгорания топлива (коррозионно-активными веществами) происходит изменение физико-химических свойств поверхности. В подавляющем числе случаев причиной сульфидной коррозии является образование легкоплавких сульфидных эвтектик, сульфидных фаз и иногда оксидов с низкой температурой плавления.

Можно выделить основные процессы, происходящие на поверхности лопаток в процессе эксплуатации [2, 3–7]:

- коррозионно-эрозионное расходование/разрушение защитных пленок и покрытий,
- образование окисных пленок (и их расходование) в результате взаимодействия Л.Э. сплава с кислородом среды,
- «осаждение» на поверхности лопаток серосодержащих соединений щелочных (и коррозионно-активных) металлов,
- растворение защитных окисных пленок в расплавах солей и взаимодействие серы с компонентами сплава (как следствие – образование сульфидов  $\text{Ni}$  и  $\text{Cr}$  на границе с окалиной),
- окисление эвтектики  $\text{Ni}_3\text{S}_2\text{-Ni}$  с диффузией освобожденной серы вглубь сплава и образованием окиси ( $\text{NiO}$ ) на поверхности лопатки.

Для ГТУ необходимо проводить не только мониторинг условий эксплуатации двигателя и качество применяемого топлива, но и оценивать состав воздушной массы окружающей среды и концентрацию коррозионно-активных компонентов, попадающих в газовый поток из окружающей среды.

Состав атмосферы над океанами и морями сильно отличается от атмосферы над континентами. На наиболее населенных территориях более 80 % аэрозолей имеет антропогенное происхождение. Источники первичных аэрозолей, образованных на земле и поднятых восходящими потоками воздуха в атмосферу, приведены в таблице 3.

Таблица 3

Среднегодовое поступление аэрозолей в атмосферу от различных источников [8,9]

Источник или вид аэрозоля	Количество аэрозоля, млн т/год	
	Природное	Антропогенное
Сжигание угля	-	36
Черная металлургия	-	9
Сжигание древесины и отходы деревообрабатывающей промышленности	-	8
Сжигание нефтепродуктов	-	2
Сжигание мусора	-	4
Сельскохозяйственная деятельность	-	10
Производство цемента	-	7
Другие источники	-	16
Морская соль	1000	-
Почвенная пыль	200	-
Вулканические частицы	4	-
Лесные и степные пожары	3	-
Сумма	1207	92

В случае эксплуатации газотурбинных двигателей на воздушных судах, необходимо проводить мониторинг частоты рейсов самолетов с вылетом из атмосферы с низким содержанием хлоридов в аэрозолях в атмосферу с высоким содержанием (и наоборот). Рисунок 3 [8] показывает,

что подавляющее количество вылетов воздушных судов РФ выполняется из Москвы, Новосибирска, Екатеринбурга (континентальная часть РФ) в то время как места прилетов находятся в прибрежной зоне.

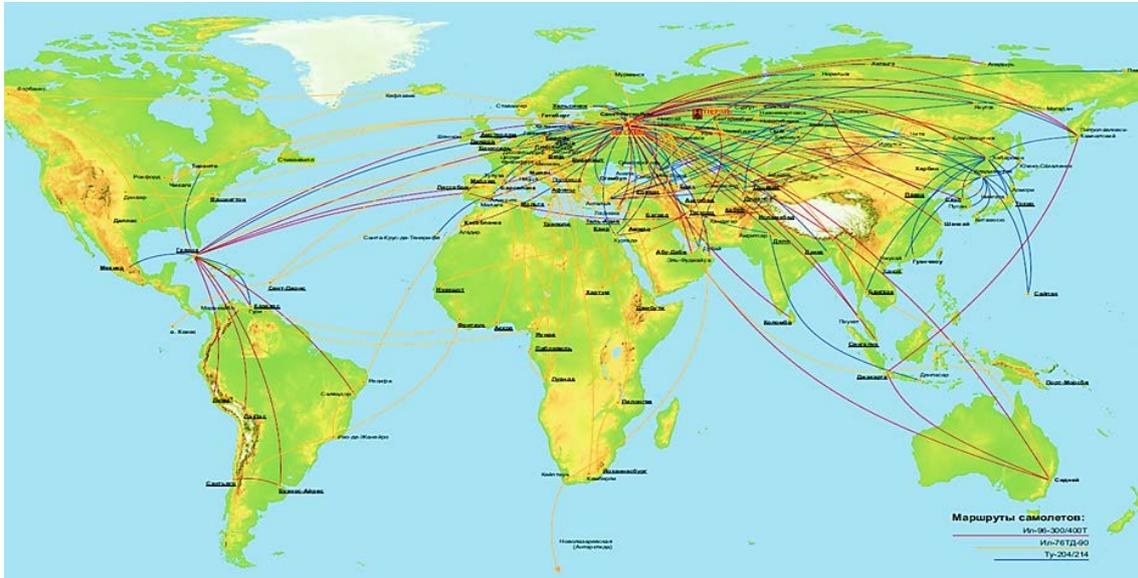


Рис. 3 – Основные направления полетов воздушных судов

Анализ литературы в работе [8] по оценке содержания коррозионно-активных частиц (хлоридов) в атмосфере, попадающих с воздухом в двигатель, установил, что содержания хлоридов в атмосфере зависят не только от района эксплуатации двигателя, но и по высоте атмосферы. Авторами определено, что наименьшее количество хлоридов содержится в атмосфере над континентами, максимальное содержание хлоридов – на морском побережье (в зоне образования аэрозолей).

Основные источники аэрозоля: брызги морской воды, выбросы вулканического пепла и индустриальные загрязнения. Основным источником ионов хлора вдоль береговых линий океана и внутреннего моря является морская соль, которая может переноситься от береговых линий вглубь материков на 500 км и более. На количество выпадающих хлоридов оказывают также влияние: температура, влажность, скорость и направление ветра, количество выпадающих осадков.

На рисунке 4 [8] показано распределение количества выпадающих хлоридов на территории земного шара.

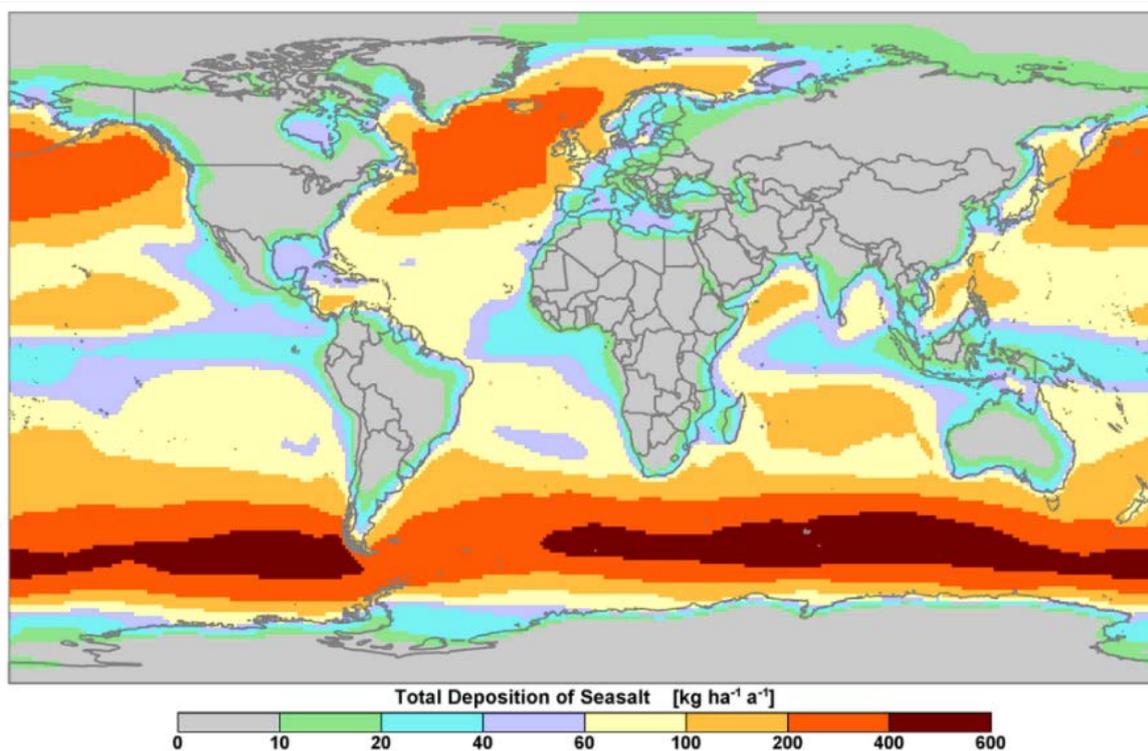


Рис. 4 – Осаждение морской соли, полученное на основе среднегодовых измерений осадков с 2000 по 2002 гг. на прибрежных участках, кг/(га год)

На рисунке 5 [8, 10] приведены распределения ионов в осадках. По этим и вычисленным данным можно оценивать количество хлоридов в приземной атмосфере различных регионов.

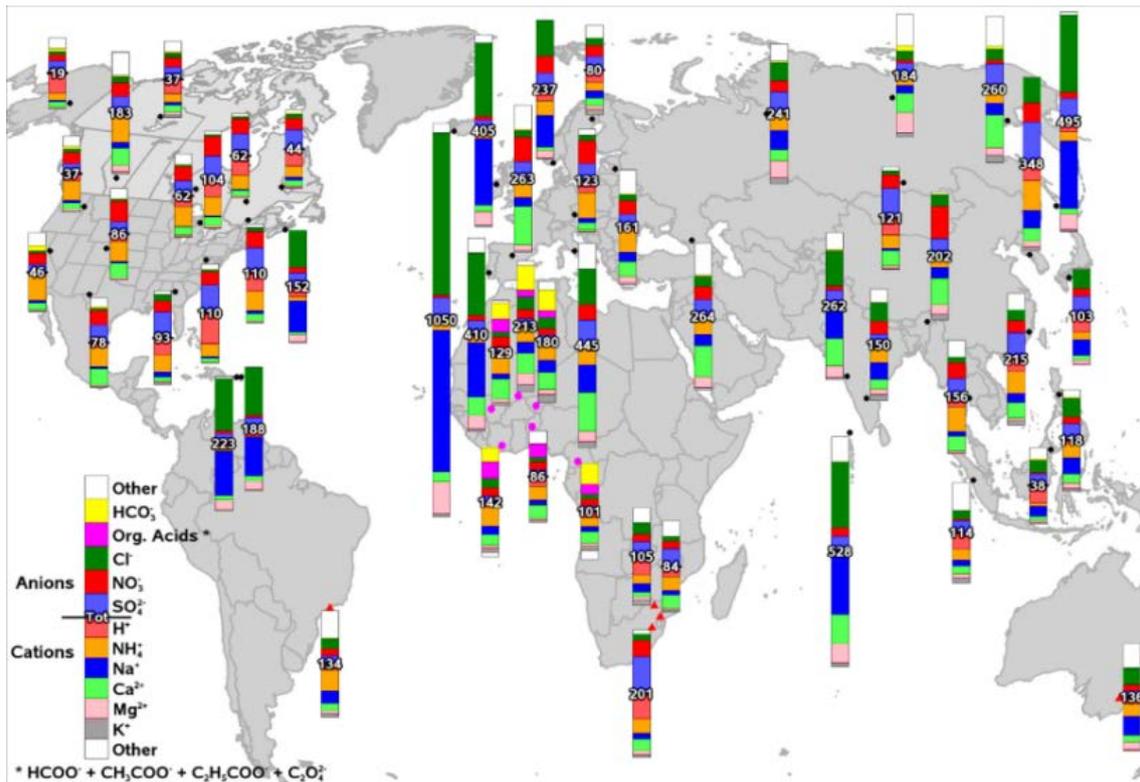


Рис. 5 – Вклад отдельных ионов в осадках в общий ионный состав (число в центре каждой шкалы в мг·экв) на выбранных регионально-репрезентативных участках

Основным компонентом аэрозоли морской соли является хлорид натрия (NaCl). Во время атмосферного переноса аэрозоли морской соли могут взаимодействовать с газами и другими частицами.

Усредненные результаты измерений концентрации крупных частиц, выполненных с помощью фильтровых ловушек над континентом в средних широтах, показаны на рисунке 6 [8].

Вывод, сделанный авторами [8], на основании различных источников с учетом данных о химическом составе фракций аэрозоля [11], говорит о том, что для тропосферного континентального аэрозоля целесообразно принять модель, учитывающую присутствие органических соединений в составе материала аэрозольных частиц, см. таблицу 4.

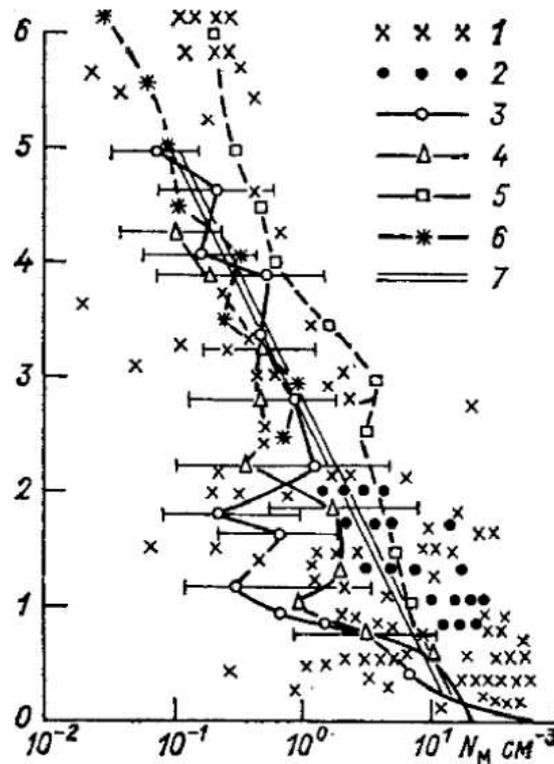


Рис. 6 – Результаты контактных измерений концентрации крупных частиц  $N_M$  ( $r \geq 0,2$  мкм) над континентом средних широт:  $\times$  – самолетные измерения Фитча и Кресса; 2, 3 и 4 – данные измерений институтом оптики атмосферы РАН: в Томске (1983), Северном Казахстане (1981), Западной Сибири (1982), соответственно; 5 – осредненные данные советско-американского эксперимента 1975–76 гг.; 6 – аэростатные измерения Розена и Хофмана; 7 – средняя модель

Таблица 4

Химический состав аэрозолей атмосферы

Химическое соединение	Транзитивная фракция, %	Аккумулятивная фракция, %	Пылевая фракция, %	Химическое соединение	Транзитивная фракция, %	Аккумулятивная фракция, %	Пылевая фракция, %
$SO_4^{2-}$	38	24	16	$Ca^{2+}$	6	10	9
$NH_4^+$	3	8	4	$Al^{3+}$	0	3	5
$NO_3^-$	3	2	1	$SiO_2$	0	13	35
$CO_3^{2-}$	10	10	8	$Fe_2O_3$	0	2	6
$Cl^-$	10	7	3	$H_2O$	1	5	5
$Na^+$	6	7	2	Орг.соед.	10	10	1
$K^+$	13	1	1	C	5	0	1
$Mg^{2+}$	4	1	1	Прочие	1	1	1

Из таблицы 4 видно, что содержание хлоридов в этих аэрозолях составляет 10 %. В связи с чем, можно записать формулу для расчета количества хлоридов, попадающих в двигатель во время полета:

$$m = V_1 \cdot t_1 \cdot (m_S N_1 + m_M N_{M1}) + V_2 \cdot t_2 \cdot (m_S N_2 + m_M N_{M2}) + V_3 \cdot t_3 \cdot (m_S N_3 + m_M N_{M3}),$$

где  $V_1$ ,  $V_2$  и  $V_3$  – расход воздуха через двигатель на взлете, горизонтальном полете и посадке, соответственно,  $\text{см}^3/\text{сек}$ ,  $N_1$ ,  $N_2$  и  $N_3$  – количество частиц аэрозоля  $\geq 0,1$  мкм на взлете, в горизонтальном полете и посадке, соответственно,  $\text{см}^{-3}$ ,  $N_{M1}$ ,  $N_{M2}$  и  $N_{M3}$  – количество частиц морского аэрозоля размером  $< 0,1$  мкм на взлете, в горизонтальном полете и посадке, соответственно,  $\text{см}^{-3}$ ,  $m_S$  и  $m_M$  – масса частиц аэрозоля  $\geq 0,1$  мкм и  $\leq 0,1$  мкм, соответственно, мкг.

Некоторые значения указанных величин приведены в Таблице 5.

Таблица 5

Значения переменных для расчетов количества хлоридов, накопленных в ГТУ

Маршрут		Значения переменных для расчетов количества хлоридов							
		$N_1$	$N_2$	$N_3$	$N_{M1}$	$N_{M2}$	$N_{M3}$	$m_S$ , мкг	$m_M$ , мкг
Москва	Сочи	0,1x250	0,1x300	0,1x60	0	0,1x300	0,9x300	$10^{-9}$	$10^{-7}$
	Анталия	0,1x250	0,1x300	0,1x60	0	0,1x300	0,9x300	$10^{-9}$	$10^{-7}$
	Шарм-аль-Шейх	0,1x250	0,1x300	0,1x60	0	0,1x300	0,9x300	$10^{-9}$	$10^{-7}$

Содержание хлоридов в атмосфере пропорционально близости к источникам – океанам, морям, соляным озерам. Концентрация хлора в почве, в зависимости от удаления от берега моря показана на рисунке 7 [8, 9].

Методы ускоренного моделирования коррозии рабочих лопаток турбины позволяют получить результаты качественно и количественно близкие к результатам эксплуатационной наработки лопаток двигателя.

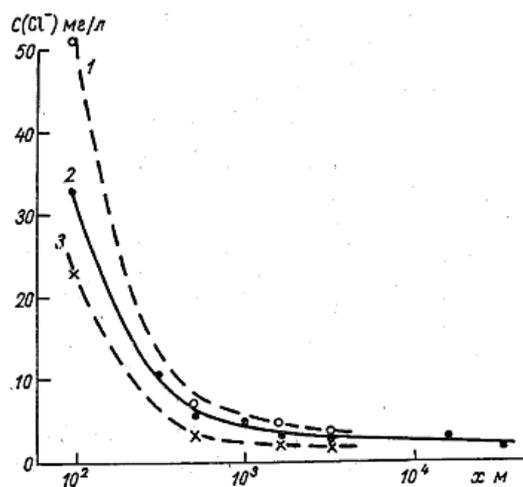


Рис. 7 – Изменение концентрация хлорид-ионов в осадках с удалением от берега моря: 1 – зимний период, 2 – год, 3 – летний период

Как правило, условия проведения стендовых испытаний гораздо жестче реальных условий эксплуатации, поэтому при экстраполяции результатов таких испытаний на рабочие условия эксплуатации материалов требуются дополнительные оценки долговечности конкретного сплава в конкретных коррозионных условиях.

Расчетно-экспериментальные методики оценки коррозионного ресурса жаропрочных сплавов, используемых для изготовления деталей ГТД, отсутствуют как в Российской Федерации, так и за рубежом.

В таблице 6 приведен состав известных коррозионных сред, используемых при испытаниях материалов на горячую солевую коррозию. Полученные исследователями данные свидетельствуют о том, что наименьшие потери массы имеют место в сульфатах и хлоридах Mg, Ba, Ca. В расплаве NaCl степень окисления меньше, чем в тех случаях, когда опыты проводятся в смеси сульфатов и хлоридов натрия.

Наиболее широко используемым способом оценки стойкости жаропрочных сплавов к сульфидно-оксидной коррозии является метод испытания в печах (рисунок 8), образцы при этом погружают в синтетическую золу (имитация эксплуатационных отложений на лопатках).

В качестве агрессивной (коррозионной среды) при таком виде испытаний используют смесь солей  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ .

Таблица 6

Состав известных коррозионных сред, используемых при испытаниях материалов на горячую солевую коррозию

Условный номер коррозионной среды	Содержание компонентов, %										
	$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{NaCl}$	$\text{CaO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{NiO}$	$\text{MgO}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{CaSO}_4$	$\text{MgSO}_4$	$\text{BaCl}_2$	$\text{MgCl}_2$
1	80	-	7	10	2	1	-	-	-	-	-
2	70	10	7	10	2	1	-	-	-	-	-
3	-	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	-	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-
6	10	90	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	-	-	-	20	-	-	-	20	20	20	20
8	-	-	-	-	-	-	-	25	25	25	25

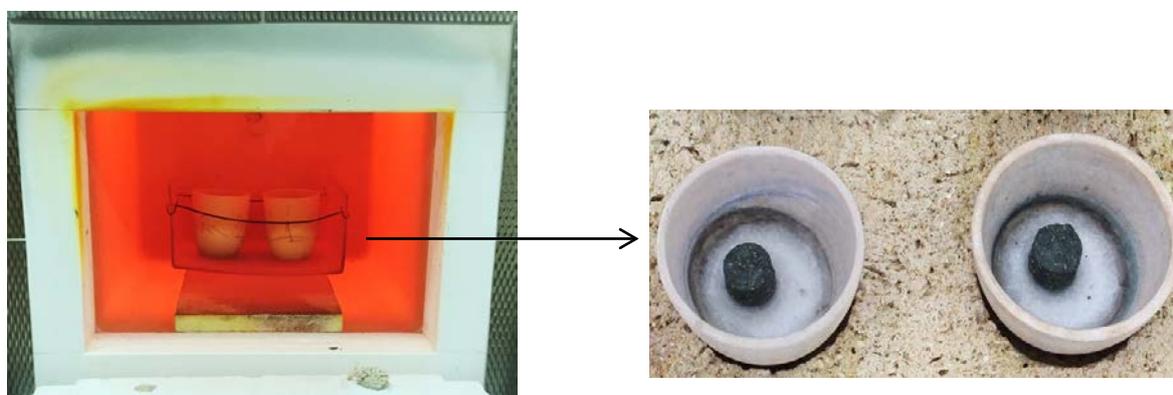


Рис. 8 – Процесс испытаний на стойкость к высокотемпературной коррозии в печи

В большинстве исследований для оценки стойкости сплавов к сульфидно-оксидной коррозии используются измерения массы образцов и глубины поврежденного слоя. Для вероятностной оценки возникновения коррозионных поражений заданного уровня используются статистические методы. Для определения влияния коррозионных повреждений на

прочностные характеристики исследуются сопротивление усталости, длительная прочность (высокотемпературная ползучесть) и термомеханические нагрузки.

В таблице 7 и на рисунке 9 показан вид образцов из сплава ЖС32 и вид продуктов коррозии после коррозионных испытаний образцов в солевой смеси 75 % натрия сернокислого ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) + 25 % натрия хлористого ( $\text{NaCl}$ ).

Таблица 7

Вид образцов после испытаний на солевую коррозию по различным вариантам

Вид обработки образцов	Режим испытания на солевую коррозию		
	600°C, 100 ч	650°C, 100 ч	650°C, 200 ч
Обработка по серийному ТП			
Обработка с гомогенизацией			

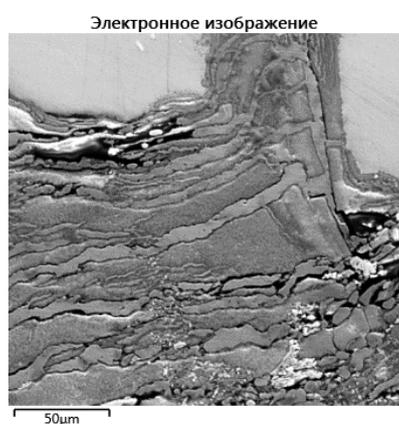


Рис. 9 – Вид микроструктуры (продуктов коррозии) образцов после испытания в смеси солей

Метод испытания образцов на длительную прочность в коррозионной среде (рисунок 10) отличается от классических контрольных испытаний разрывных образцов на длительную прочность тем, что образцы своей рабочей частью помещаются в «капсулу» с коррозионной средой. Сами испытания проходят по обычной схеме.



Рис. 10 – Вид схемы и вид образцов после испытания на длительную прочность в коррозионной среде

В виду того, что сульфидно-оксидная коррозия обычно происходит под слоем жидкого расплава солей, некоторыми исследователями предпринимались попытки провести электрохимические исследования коррозии такого вида. В этих методах образцы, как правило, подвергаются воздействию такой же среды, что и при испытаниях в печах, а экспериментальная установка представляет собой электрохимическую ячейку, в состав которой входят, электролит из расплава соли, эталонный электрод и рабочий электрод.

По литературным данным результаты электрохимических исследований коррозии (такие как электрохимический шум, электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС), потенциодинамическая поляризация) сопоставимы с результатами измерения массы и позволяют более полно исследовать стадии высокотемпературной коррозии.

### **Выводы**

1. Стабильность прочностных характеристик рабочих турбинных лопаток обеспечивается химическим и фазовым составом используемых материалов, строгим соблюдением технологии изготовления и восстановительного ремонта. Несмотря на изначально высокие прочностные характеристики материала лопаток, при работе ГТУ нередки случаи значительного их коррозионного повреждения, развития эксплуатационных трещин и поломок.

2. Скорость коррозии деталей турбин ГТД определяется наличием хлорид-ионов и сульфат-ионов в окружающей атмосфере, которые являются наиболее агрессивными коррозионными частицами атмосферы и при совместном действии вызывают активную сульфидно-оксидную коррозию (СОК) деталей при температуре 600 °С и выше.

3. Основным источником хлоридов являются аэрозоли атмосферы. В работе предложен метод оценки коррозионной агрессивности атмосферы и скорости СОК деталей горячего тракта ГТД. При эксплуатации двигателя в качестве ГТУ с использованием данного метода можно прогнозировать скорость коррозии и ресурс эксплуатации.

### **Список использованных источников**

1. Акимов Л.М., Матвеев А.Ф., Сидоренко В.В. Высокотемпературная коррозия, повреждение и защита лопаток

газотурбинных установок // Газовая промышленность. 1983. Вып. 4. С. 1–39.

2. Эль-Хожайри Хуссейн (Ливан). Оценка повреждаемости лопаток турбин газотурбинных двигателей в эксплуатации. Вісник НАУ. 2004. № 1. С. 126–130.

3. Гецов Л.Б. Материалы и прочность деталей газовых турбин. В двух книгах. Кн. 1. Рыбинск: ООО «Издательский дом «Газотурбинные технологии», 2010. 611 с.

4. Гецов Л.Б. Материалы и прочность деталей газовых турбин. В двух книгах. Кн. 2. Рыбинск: ООО «Издательский дом «Газотурбинные технологии», 2011. 496 с.

5. Логунов А.В. Жаропрочные никелевые сплавы для лопаток и дисков газовых турбин. Рыбинск: ООО «Издательский дом «Газотурбинные технологии», 2017. 854 с.

6. Коломыцев П.Т. Газовая коррозия и прочность никелевых сплавов. М.: Металлургия, 1984. 216 с.

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

8. Laptev A.B., Lapteva A.A., Puzanov A.I., Zagorskich O.A. "Distribution of chloride ions along the flight path of aircraft (Overview)" принята к публикации в Journal of Physics: Conference Series (JPCS), in print.

9. Зуев В.Е., Зуев В.В.. Дистанционное оптическое зондирование атмосферы. Санкт-Петербург: Гидрометеоиздат. 1992. 232 с.

10. Dentener F., Drevet J., Lamarque J.F., and ath. Nitrogen and sulfur deposition on regional and global scales: a multimodel evaluation. Global Biogeochem. 2006. Cycles 20, 21. <http://dx.doi.org/10.1029/2005GB002672>. GB4003/

11. Ивлев Л.С. Механизмы образования и распада атмосферных аэрозолей и облачности и их экологическое значение / Междисциплинарный научный и прикладной журнал «Биосфера», 2013. Т. 5. № 2. С. 182–210.

12. Ивлев Л.С. Химический состав и структура атмосферных аэрозолей. Л.:Изд. ЛГУ, 1982. 366 с.

УДК 620.1

**СИСТЕМА КЛИМАТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ  
АВИАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ  
НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» – ВИАМ**

В.О. Старцев<sup>1</sup>, д.т.н.

**CLIMATE TESTING AVIATION MATERIALS  
AT THE NRC «KURCHATOV INSTITUTE» – VIAM**

V.O. Startsev<sup>1</sup>, Dr. Tech. Sc.

*<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

*<sup>1</sup>Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)*

***Аннотация***

Приведены сведения об организации климатических испытаний в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, об уникальном комплексе испытательного оборудования для контроля сохраняемости свойств материала в заданных условиях, приведены технические возможности оборудования. Представлены основные результаты исследований в области изучения климатической стойкости материалов.

***Ключевые слова:***

климатические испытания, старение, коррозия, биоповреждения

### *Summary*

Information is given on the organization of climatic tests at the National Research Center «Kurchatov Institute» – VIAM, on a unique set of test equipment for monitoring the persistence of material properties under specified conditions, and the technical capabilities of the equipment are given. The main results of research in the field of studying the climatic resistance of materials are presented.

### *Keywords:*

climatic tests, aging, corrosion, biodeterioration

### **Введение**

В последние 20 лет в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ быстрыми темпами развивались климатические испытания и к 90-летию института сформировались в строгую и стройную систему получения информации о старении [1–8] и коррозии [8–11] материалов в авиационной технике. Например, только в 2010 году справочная информация о климатической стойкости неметаллических материалов включала сведения по 165 маркам, из них: 17 марок углепластиков, 30 марок стеклопластиков, 13 марок органопластиков, 41 марка термопластов, пленок и оргстекло, 45 марок клеев и герметиков, 19 марок эластомеров, гибридных материалов, внесено 57 дополнительных сведений в паспорта на ПКМ [4].

С учетом приоритетных направлений и критических технологий развития науки, технологии и техники в Российской Федерации «Курчатовский институт» – ВИАМ разработал Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года [12]. Приоритеты государственной политики в промышленной сфере систематизированы, исходя из анализа тенденций развития материалов в мире. Особое внимание уделено Стратегическому направлению «Климатические испытания для обеспечения безопасности

и защиты от коррозии, старения и биоповреждений материалов, конструкций и сложных технических систем в природных средах.

В это Стратегическое направление входят 6 комплексных проблем:

1. создание национальной сети центров климатических испытаний для полного охвата техногенной нагрузки и коррозионной активности окружающей среды;
2. развитие методов климатических испытаний и инструментальных методов исследования;
3. моделирование и прогнозирование климатической стойкости;
4. развитие способов защиты от биологического поражения материалов, работающих в условиях различных климатических зон;
5. испытания в условиях открытого космоса и при воздействии факторов космического пространства;
6. построение комплексных систем защиты особо опасных и критически важных объектов от природно-техногенных катастроф.

Реализация указанных задач возложена на лабораторию климатических, микробиологических исследований и пожаробезопасности материалов НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ. Эта лаборатория входит в состав Испытательного центра института, аккредитованного Федеральным агентством воздушного транспорта (РОСАВИАЦИЯ), Российским морским регистром судоходства, филиалом ФГБУ «46 Центральный научно-исследовательский институт» Минобороны России, компанией SNECMA (группа SAFRAN). За последние годы произошло дальнейшее существенное расширение ее научно-исследовательского потенциала. Здесь выполняются лабораторные испытания:

- воздействие повышенной температуры среды до 1600 °С;
- воздействие пониженной температуры среды до –80 °С;
- воздействие повышенной влажности;

- стойкость к старению при воздействии температуры и влажности;
- воздействие изменения температуры среды;
- воздействие атмосферных конденсированных осадков (иней и росы);
- воздействие солнечного излучения;
- воздействие соляного (морского) тумана;
- циклическое воздействие положительной температуры, влажности воздуха, отрицательной температуры, перепадов температуры;
- воздействия химических сред;
- определение показателей водо- и влагопоглощения;
- стойкость к озонному старению;
- воздействие динамической и статической пыли;
- воздействие выпадающих осадков (дождя), водозащищенность;
- воздействие пониженного давления.

### **Испытательное оборудование**

Для выполнения перечисленных испытаний сформирован уникальный комплекс испытательного оборудования, позволяющий контролировать сохраняемость свойств материалов в заданных условиях, а также исследовать прочностные характеристики, структуру, деструкцию, теплофизические свойства, морфологию поверхности, влагоперенос в процессе воздействия хорошо воспроизводимых сочетаний климатических факторов. На рис. 1–7 показаны образцы и технические возможности лабораторного испытательного оборудования.



Рис. 1 – Камера для термовлажностных испытаний

- Рабочий диапазон температур от -70 до 130 °С.
- Относительная влажность воздуха от 10 до 98 %.
- Рабочий объем 2000 л.
- Максимальные габариты объектов испытаний 900×900×1900 мм.
- Максимальный вес 150 кг.

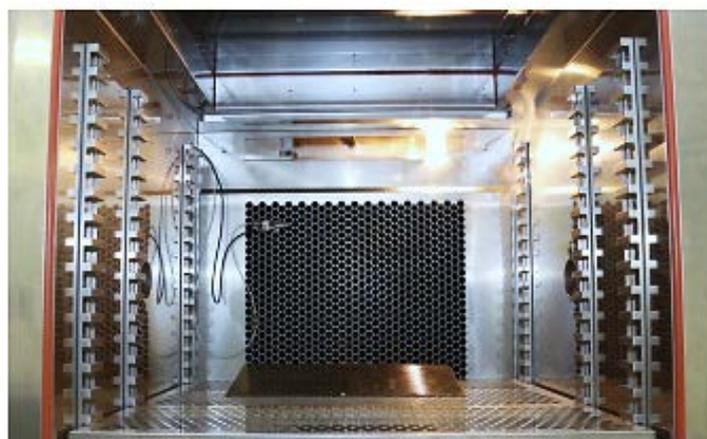


Рис. 2 – Климатическая камера для имитации годового цикла с наложением УФ-излучения

- Рабочий диапазон температур от -40 до 180 °С.
- Относительная влажность воздуха от 10 до 100%.
- Плотность потока излучения: интегральная составляющая от 750 Вт/м<sup>2</sup> до 1400 Вт/м<sup>2</sup>;
- Ультрафиолетовая составляющая от 40 до 120 Вт/м<sup>2</sup>.
- Рабочий объем 1000 л.
- Камера имеет два герметично закрывающихся технологических отверстия, позволяющих осуществлять коммуникацию испытываемых образцов с измерительным и силовым оборудованием.
- В камере предусмотрен контроль температуры различных участков испытываемых образцов.



Рис. 3 – Камера озонового старения

- Рабочий диапазон температур от 23 до 60 °С.
- Относительная влажность воздуха от 30 до 80 %.
- Диапазон поддерживаемых концентраций озона в рабочей камере от 0,00005 % об. (0,1 мг/м<sup>3</sup>) до 0,1 % об. (2000 мг/м<sup>3</sup>).
- Относительная погрешность поддержания концентрации озона  $\pm 5$  % (от задаваемой величины).
- Скорость потока воздуха в рабочей камере от 10 до 250 мм/с.
- Наложение статической деформации растяжения образцов в диапазоне от 0 до 50% с предельной допускаемой погрешностью  $\pm 2$  % в расчете на длину рабочего участка недеформированного образца.
- Динамическое растяжение от 0 до 50 % с предельной допускаемой погрешностью  $\pm 2$  % в расчете на длину рабочего участка недеформированного образца с частотой от 1 до 50 циклов в минуту.
- Камера укомплектована оснастками для испытаний образцов материалов на кручение, растяжение, сжатие при одновременном воздействии озона.
- Камера снабжена смотровым окном, позволяющим осуществлять контроль за состоянием испытываемых образцов непосредственно в ходе испытаний.



Рис. 4 – Камера термоудара

- Возможность проведения испытаний методом двух камер.
- Рабочий диапазон температур от -80 °С (в камере холода) до 200 °С (в камере тепла).
- Максимальная скорость изменения температуры в рабочей зоне при проведении испытаний 20 °С/мин.
- Максимальная масса испытываемых образцов 20 кг.
- Максимальные габариты испытываемых образцов 500×500×500 мм.
- Камера имеет герметично закрывающееся технологическое отверстие, позволяющее осуществлять коммуникацию испытываемых образцов с измерительным и силовым оборудованием.
- Рабочий объем 220 л.



Рис. 5 – Камера дождя

- Вертикально падающие капли.
- Качающаяся труба.
- Форсунки под углом 45 °.
- Каплезащищенность.
- Полезный объем камеры: 1000 л.
- Диапазон рабочих температур воздуха от 30 до 50 °С.
- Охлаждение и контроль температуры воды.



Рис. 6 – Камера для испытаний статической и динамической пылью

- Диапазон температур воздуха: от 35 до 75°С.
- Скорость воздушного потока в режиме «динамика»: 10–15 м/с.
- Концентрация пыли в пылевоздушной смеси: в режиме «динамика»: 5 г/м<sup>3</sup>; в режиме «статика»: 2 г/м<sup>3</sup>.
- Точность поддержания концентрации пыли в пылевоздушной смеси: в режиме «динамика»: ±2 г/м<sup>3</sup>; в режиме «статика»: ±1 г/м<sup>3</sup>.



Рис. 7 – Камера пониженного атмосферного давления

- Полезный объем камеры: 1000 л.
- Диапазон воспроизводимых температур воздуха в полезном от -70 до 150 °С.
- Относительная влажность без тепловой нагрузки: от 20 до 95 %.
- Минимальное давление, воспроизводимое в полезном объеме: 1 мм рт. ст.
- Время вакуумирования до 1 мм рт. ст.: 60 мин.

Сведения о климатической стойкости большой группы ПКМ, испытанных в лабораторных условиях, содержатся в справочнике ВИАМ [13].

В 2001 году началось строительство нового Геленджикского центра климатических испытаний (ГЦКИ). Этот центр был введен в эксплуатацию в 2009 году и по своей оснащенности и потенциалу вошел в число климатических центров мирового уровня (рис. 8) [14].

Средние годовые климатические показатели ГЦКИ и МЦКИ, измеренные автоматизированными метеорологическими комплексами, представлены в табл. 1. Для климата обоих регионов характерны сезонность (по температуре, относительной влажности воздуха и дозе солнечной радиации), большая продолжительность увлажнения поверхности, способствующая развитию коррозии, а также перегревы поверхности материалов из-за солнечного облучения, достигающие в летнее время 35 °С [15, 16].



Рис. 8 – Общий вид климатической испытательной площадки ГЦКИ. На атмосферной площадке расположено 29 атмосферных стендов для экспозиции образцов под углом 45 градусов к горизонту, 7 горизонтальных стендов для испытаний элементов конструкций, жалюзийное хранилище, навес и неотапливаемый склад для имитации хранения, что позволяет испытывать до 10 000 образцов одновременно.

Таблица 1

Среднегодовые показатели климата Геленджика и Москвы [29,30]

Показатели	Значения показателей	
	ГЦКИ ВИАМ	МЦКИ ВИАМ
Среднегодовая температура воздуха, °С	14,8	7,7
Среднемаксимальная температура воздуха, °С	24,8	10,9
Среднеминимальная температура воздуха, °С	5,0	4,5
Среднегодовая относительная влажность воздуха, %	73	71,3
Годовое суммарное количество осадков, мм	665	486
Годовое суммарное количество дней с осадками	114	146
Годовое суммарное количество солнечных дней	275	91
Годовая величина суммарной солнечной радиации, МДж/м <sup>2</sup>	5070	4350
Ультрафиолетовая составляющая солнечной радиации, МДж/м <sup>2</sup>	232	134
Среднегодовая скорость ветра, м/с	3,5	1,5
Продолжительность увлажнения поверхности, ч: при $T \geq -1$ °С и $\varphi \geq 70$ % (числитель), при $T \geq 0$ °С и $\varphi \geq 80$ % (знаменатель)	5400 /3500	3690/ 2280
Перепад температуры образца черного цвета в летние дни, °С	35	31
Годовое количество дней с отрицательными температурами	26	124

ГЦКИ ВИАМ имени Г.В. Акимова находится в приморской атмосфере умеренно теплого климата, по коррозионной агрессивности атмосферы – на одном уровне со станциями, расположенными в тропическом климате.

Согласно стандарту ISO 9223 коррозионная агрессивность по стали, цинку и алюминию составляет С3, по меди С5. Доза солнечной радиации за год достигает  $5\,070\text{ МДж/м}^2$ , средние значения температуры и влажности в течение года имеют  $14,8\text{ }^\circ\text{C}$  и  $73\%$  соответственно. Температура воды в течение года находится в диапазоне от  $4$  до  $28,4\text{ }^\circ\text{C}$  с концентрацией солей от  $16$  до  $20\%$ . Метеорологический комплекс ГЦКИ ВИАМ оснащен 16 датчиками для измерения параметров атмосферы и 30 датчиками определения температуры образцов, а гидрологический комплекс измеряет 15 параметров морской воды. Образцы экспонируются на расстоянии  $20\text{ м}$  от моря, что способствует оседанию хлоридов и сульфатов.

На рис. 9–12 показаны примеры экспонирования образцов и конструктивных элементов из ПКМ в ГЦКИ.



Рис. 9 – Испытательные стенды для экспонирования ПКМ на открытой площадке



Рис. 10 – Экспонирование материалов и конструктивных элементов под навесом



Рис. 11 – Испытания створки мотогондолы самолета Ту-204СМ в открытых климатических условиях



Рис. 12 – Экспонирование ПКМ, неметаллических материалов и защитных покрытий на стенде с автоматическим слежением за солнцем. Рама стенда перемещается в автоматическом режиме в двух плоскостях: относительно вертикальной оси в пределах от 0 до 300 градусов и относительно горизонтальной – в пределах от 0 до 90 градусов с точностью  $\pm 1$  градус. В результате во время светового дня плоскость образцов находится под прямым углом к вектору прямого солнечного излучения. Основание стенда обеспечивает его устойчивость при скорости ветра до 40 м/с. Для контроля дозы солнечной радиации установлены датчики интегрального солнечного излучения в диапазоне 300–3000 нм, и УФ радиации в диапазонах 280–320 и 320–400 нм

В лабораторном корпусе ГЦКИ сосредоточены современные комплексы для прочностных испытаний, микроскопии, динамического и термомеханического анализа, электрохимии, неразрушающих методов контроля, химического анализа. Для сравнительных испытаний и оценки влияния отдельных факторов климата предусмотрены камеры искусственного климата, термостаты для испытаний при отрицательных температурах и тепловом ударе, температурных испытаний.

В 2012 году по техническому заданию ВИАМ компании «Мелитэк» (Россия) и «Walter+bai ag Testing Machines» (Швейцария) спроектировали, изготовили и запустили в эксплуатацию на силовом полу ГЦКИ стенд для испытаний крупногабаритных конструкций, обеспечивающий их механическое нагружение в условиях умеренно теплого климата [18].

При конструировании, изготовлении и размещении стенда были предусмотрены усиленные меры защиты его конструкции

и кинематических элементов от атмосферной коррозии, активированной морскими аэрозолями. Внешний вид стенда в момент нагружения кессона крыла показан на рис. 13. Непрерывная 7-летняя работа стенда показала удачный выбор конструкции, нагружающей рамы порталного вида, электромеханического силового цилиндра, элементов закрепления на силовом полу. Стенд работоспособен при перепадах температуры, ветровых нагрузках и высокой относительной влажности атмосферы в открытых условиях [18].



Рис. 13 – Нагружение элемента кессона крыла на стенде для испытаний крупногабаритных конструкций на силовом полу ГЦКИ ВИАМ. Достоинством стенда является возможность испытаний конструкций размерами до 3000×4500×800 мм нагрузками  $\pm 250$  кН при перемещении поршня  $\pm 500$  мм и диапазоне скоростей нагружения от 0,001 до 200 мм/мин. Нагрузка может прикладываться как в вертикальном, так и в горизонтальном направлениях. Важное значение имеет компьютерное управление электромеханическим испытательным цилиндром, программное обеспечение с учетом сигналов обратной связи от динамометра и возможность расширения количества сигналов обратной связи от других датчиков

Аналогичный горизонтальный стенд (рис. 14) эксплуатируется в ГЦКИ с 2015 года и используется для испытаний в условиях одновременного воздействия на образец климатических факторов и статического или циклического нагружения (растяжения, сжатия, кручения и изгиба).



Рис. 14 – Горизонтальный стенд для испытаний листов и крупногабаритных элементов. Допустимые размеры образцов до 15000×4500×800 мм; максимальная нагрузка ±1000 кН; ход поршня составляет ±600 мм; диапазон скоростей испытания от 0,001 до 300 мм/мин

Испытательная площадка МЦКИ ВИАМ расположена на крыше здания (рис.15).



Рис. 15 – Внешний вид атмосферной испытательной площадки МЦКИ. Атмосферная площадка МЦКИ ВИАМ оснащена 27 атмосферными стендами для экспонирования образцов под углом 45 градусов к горизонту, 6 горизонтальными стендами для испытаний элементов конструкций, стендом слежения за солнцем, камерой под органическим стеклом для испытаний материалов интерьера, жалюзийным хранилищем и навесом, что позволяет испытывать одновременно до 2000 образцов

### **Основные результаты исследований**

Развитие климатических испытаний и инструментальных методов исследования старения ПКМ, выполненных в ГЦКИ ВИАМ в период 2011–2018 годов, представлено в [14, 19].

Новые результаты получены при исследовании влияния химического состава полимеров на основе эпоксидной смолы ЭД-20, алифатического разбавителя Этал 1 и аминного отвердителя Этал 45М на механизмы и кинетику их старения в умеренно теплом климате. После завершения испытаний в летний и осенние периоды в эпоксидах содержится в 1,5–2,5 раза меньше воды, чем после завершения испытаний в зимний и весенний периоды. Уменьшение прочности за 12 месяцев экспонирования достигало 40 % и зависело от накопления карбонильных групп в алифатических альдегидах в зависимости от состава и продолжительности экспонирования.

Методами инфракрасной спектроскопии и динамического механического анализа выявлено раскрытие эпоксидных колец и доотверждение полимеров в лицевом поверхностном слое, обращенном к Солнцу, в результате чего градиент температуры стеклования по толщине достигает 10–16 °С, маскируется пластифицирующим влиянием влаги и зависит от состава полимера.

Методами колориметрии и профилометрии определены критерии изменения фрактограмм разрушения отвержденных сетчатых полимеров при экспонировании в условиях умеренно теплого климата. Средняя яркость монохромных изображений поверхностей разрушения коррелирует со средней высотой рельефа поверхности в зеркальной, переходной и шероховатой зонах фрактограмм и относительным удлинением при растяжении эпоксидных полимеров.

Доказано, что доза ультрафиолетовой компоненты солнечной радиации является доминирующим фактором влияния внешней среды на изменение цветового расстояния эпоксидных полимеров и защитных лакокрасочных покрытий. При прогнозировании влияния натурального экспонирования на изменение колориметрических показателей полимеров «дозовый» критерий старения учитывает сезонную и суточную неэквивалентность климата.

Обоснована мультилинейная модель для прогнозирования температуры поверхности образцов ПКМ и пластин алюминиевого сплава Д16АТ с эпоксидными покрытиями ЭП-140 белого, серого и черного цвета при экспонировании на открытом стенде и под навесом в климатических условиях умеренно теплого климата, учитывающая температуру воздуха, интенсивность солнечной радиации, углы склонения и высоты Солнца над горизонтом. Ошибки прогноза не превысили 1,6 °С для пластин сплава с покрытием белого цвета и 1,5–2,3 °С для ПКМ. Впервые определено влияние накопления осадка морских солей на точность прогноза

температуры поверхности углепластика и установлена строгая 12 месячная периодичность в величине среднеквадратичной месячной погрешности прогноза температуры поверхности тестовых образцов.

Обнаружен и исследован градиент прочности при межслойном сжатии углепластика КМУ-9ТК от 5 МПа в поверхностном слое до 42 МПа в центре пластин толщиной 13 мм после 10 лет экспонирования в умеренно теплом климате. Формирование градиента прочности вызвано деструкцией эпоксидной матрицы из-за совместного воздействия солнечной радиации, температуры и влаги.

Впервые обнаружено и количественно охарактеризовано возрастание микроповреждений поверхности конструктивно подобных образцов из стеклопластиков и углепластиков в натуральных климатических условиях при наложении термоциклов, имитирующих режим полета мотогондолы авиационного двигателя, по числу и интенсивности скачков влагосодержания, связанных с атмосферными осадками. Показано, что кинетика изменения массы таких образцов моделируется вторым законом Фика, учитывающим сезонные колебания температуры, деструкцию поверхностного слоя и атмосферные осадки в виде дождей.

Исследовано влияние энергии механического удара на коэффициент диффузии влаги и предельное влагонасыщение перспективных авиационных стекло- и углепластиков при варьировании размеров образцов. Ударные повреждения снижают прочность при сжатии и вызывают увеличение коэффициента диффузии влаги и предельного влагосодержания на 20–70 % для пяти марок ПКМ. Наиболее стойкими к калиброванным ударным нагрузкам по показателям влагопереноса оказались стеклопластик КМКС-2м.120.Т10 и углепластик ВКУ-27л. Кинетика влагопереноса образцов ПКМ с механическими повреждениями аппроксимируется моделями Фика и Лэнгмюра. Наибольшее влияние на

предельное влагонасыщение и коэффициент диффузии влаги оказывают удары с максимальной энергией для образцов меньших размеров.

Исследовано влияние искусственно нанесенных макроповреждений на климатическую стойкость 5 марок ПКМ авиационного назначения. Экспонирование в течение 6–18 месяцев в 4 климатических зонах уменьшает разрушающее напряжение при сжатии на 5–7 %. Коэффициент диффузии влаги более чувствителен к климатическим воздействиям: его изменение за этот период в 3–5 раз превышает изменение прочности при сжатии.

Для укрепления экспериментальной основы климатических испытаний в 2010 году был создан Центр коллективного пользования (ЦКП) «Климатический центр коллективного пользования ФГУП «ВИАМ» по испытаниям материалов, техники и сложных технических систем в природных средах». В состав Центра коллективного пользования включены подразделения ВИАМ: ГЦКИ, МЦКИ, лаборатория «Коррозия и защита металлических материалов», лаборатория «Исследования неметаллических материалов на климатическую, микробиологическую стойкость и пожаробезопасность», лаборатория «Металлофизические исследования», лаборатория «Прочность и надежность материалов воздушного судна», лаборатория «Исследования теплофизических свойств». Объединенный коллектив ЦКП ВИАМ обеспечивает заказчикам возможность проведения испытаний и выполнения исследований по проблемам коррозии, старения и биоповреждений материалов, изделий и сложных технических систем в соответствии с требованиями ГОСТ, ASTM, ISO и других стандартов

В последние годы в ЦКП ВИАМ выполнены фундаментальные исследования стойкости ПКМ, используемых во внешнем контуре авиационной техники, разнообразных машин и сложных технических систем, работающих в агрессивных климатических условиях [1–8].

Накоплены, систематизированы и проанализированы результаты воздействия температуры, влажности, солнечной радиации, осадков, ветра, химических реагентов, радиации и других факторов на механические свойства ПКМ [5, 19], подтверждающие и развивающие выводы зарубежных авторов [20, 21].

Актуальными направлениями современного этапа развития климатических испытаний авиационных материалов являются исследование ранних стадий старения [7], измерение и прогнозирование температуры поверхности материалов при экспонировании в различных климатических зонах [16], выявление закономерностей изменения рельефа поверхности под воздействием климатических факторов [22], исследование стабилизирующей роли наномодификаторов при климатическом старении ПКМ [23], оперативная идентификация грибов-биодеструкторов методами NGS-секвенирования фрагментов ДНК [24], объединение результатов лабораторных и натурных испытаний на прогнозирование свойств материалов на длительные периоды эксплуатации. ВИАМ располагает исчерпывающим экспериментальным и методическим потенциалом для выполнения этих работ.

*Доклад подготовлен в рамках выполнения работ по гранту РФФИ № 20-53-56009 «Исследование воздействия факторов окружающей среды на лакокрасочные покрытия в условиях сухого субтропического климата».*

### **Список литературы**

1. 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. No. 10. P. 993–1000.
2. Kablov E.N., Startsev O.V., Krotov A.S., Kirillov V.N. Climatic aging of composite aviation materials: 2. Relaxation of the initial structural

nonequilibrium and through thickness gradient of properties // Russian Metallurgy (Metally). 2011. No. 10. P. 1001–1007.

3. Kablov E.N., Startsev O.V., Krotov A.S., Kirillov V.N. Climatic aging of composite aviation materials: 3. Significant aging factors // Russian Metallurgy (Metally). 2012. No. 4. P. 323–329.

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

5. 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 (51). С. 47–58.

6. Kablov E.N., Startsev V.O. Climatic aging of aviation polymer composite materials: I. Influence of significant factors // Russian metallurgy (Metally). 2020. V. 2020. № 4. P. 364–372.

7. Kablov E.N., Startsev V.O. Climatic aging of aviation polymer composite materials: II. Development of methods for studying the early stages of aging // Russian metallurgy (Metally). 2020. V. 2020. № 10. P. 1088–1094.

8. 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.

9. 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(35). С. 76–87.

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

11. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Коррозионная агрессивность приморской атмосферы. Ч. 2. Новые подходы к оценке коррозивности приморских атмосфер // Коррозия: материалы, защита. 2016. № 1. С. 1–15.

12. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 7–17.

13. Авиационные материалы. Справочник в 13 томах. Т. 13. Климатическая и микробиологическая стойкость неметаллических материалов / под общ. ред. Е.Н. Каблова. 2015. М. 270 с.

14. Панин С.В., Старцев В.О., Курс М.Г., Варченко Е.А. Развитие методов климатических испытаний материалов для машиностроения и строительства в ГЦКИ ВИАМ им. Г. В. Акимова // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. № 10. С. 50–61.

15. Старцев В.О., Куцевич К.Е., Хрулёв К.А., Молоков М.В. Прогнозирование температуры поверхности образцов композиционных материалов на основе клеевых препрегов при экспонировании в климатических условиях // Клеи. Герметики. Технологии. 2017. № 9. С. 24–31.

16. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Измерение и прогнозирование температуры образцов материалов при экспонировании в различных климатических зонах // Авиационные материалы и технологии. 2020. № 4 (61). С. 47–58.

17. Курс М.Г., Николаев Е.В., Абрамов Д.В. Натурно-ускоренные испытания металлических и неметаллических материалов: ключевые факторы и специализированные стенды // Авиационные материалы и технологии. 2019. № 1 (54). С. 66–73.

18. Каблов Е.Н., Гращенко Д.В., Ерасов В.С., Анчевский И.Э., Ильин В.В., Вальтер Р.С. Стенд для испытания на климатической станции

ГЦКИ крупногабаритных конструкций из ПКМ // Сб. докладов IX международной научной конференции по гидроавиации «Гидроавиасалон-2012». 2012. Часть II. Изд-во ЦАГИ им. Н.Е. Жуковского. С. 212–215.

19. Старцев В.О. Климатическая стойкость полимерных композиционных материалов и защитных покрытий в умеренно-теплом климате / Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. 2018. ВИАМ. Москва.

20. Long-term durability of polymeric matrix composites. Ed. by K.V. Pochiraju, G.P. Tandon, G.A. Schoepner 2012. Springer. 677 P.

21. Service Life Prediction of Polymers and Plastics Exposed to Outdoor Weathering / Eds: C.C. White, K.M. White, L.E. Pickett. William Andrew Publ. 2017. 342 P.

22. Старцев В.О., Валева Е.О., Гуляев А.И. Влияние старения поверхности полимерных композиционных материалов на их механические свойства // Труды ВИАМ. 2020. № 8 (90). С. 64–76. URL: <http://www.viam-works.ru>

23. Старцев В.О., Николаев Е.В., Варданян А.М., Нечаев А.А. Влияние климатических воздействий на внутренние напряжения наномодифицированного цианэфирного углепластика // Труды ВИАМ. 2021. № 8 (102). С. 104–112. URL: <http://www.viam-works.ru>

24. Минеева Т.В., Старцев В.О. NGS-секвенирование фрагментов ДНК – быстрый способ идентификации грибов-биодеструкторов полимерных материалов. // В сборнике: Физико-механические испытания, прочность и надежность современных конструкционных и функциональных материалов. Материалы XIV Всероссийской конференции по испытаниям и исследованиям свойств материалов "ТестМат". Москва, 2022. С. 203–213.

УДК 620.193.21

**ПРИМЕНЕНИЕ АЛГОРИТМА «СЛУЧАЙНЫЙ ЛЕС»  
ДЛЯ ПРЕДСКАЗАНИЙ КОРРОЗИОННЫХ ПОТЕРЬ  
УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ЗА ПЕРВЫЙ ГОД ЭКСПОЗИЦИИ  
В РАЗЛИЧНЫХ РЕГИОНАХ МИРА**

М.А. Гаврюшина<sup>1</sup>, к.х.н.; А.И. Маршаков<sup>1</sup>, д.х.н.; Ю.М. Панченко<sup>1</sup>, к.х.н.  
М.А. Gavryushina<sup>1</sup>, A.I. Marshakov<sup>1</sup>, Yu.M. Panchenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,  
Москва, Россия*

***Аннотация***

С помощью алгоритма «случайный лес» (RF) получены две модели для предсказаний первогодových коррозионных потерь ( $K_1$ ) углеродистой стали в открытой атмосфере в различных регионах мира. Первая модель RF получена с использованием объединенных баз данных международных программ ISO CORRAG, MICAT, ECE/UN и испытаний на территории России и предназначена для оценки  $K_1$  в различных типах атмосферы в различных регионах мира. Вторая модель RF позволяет предсказать  $K_1$  в континентальных районах мира. Проведено сравнение точности предсказаний  $K_1$  по моделям RF и двум функциям «доза-ответ»: представленной в стандарта ISO 9223 и новой версии для континентальных регионов мира. Показано, что достоверность обеих моделей RF существенно лучше, чем функций «доза-ответ», за исключением предсказаний коррозионных потерь стали на территории России с холодным климатом.

**Ключевые слова:**

атмосферная коррозия, сталь, алгоритм «случайный лес», функция «доза-ответ»

Коррозионные потери металлов в атмосфере могут варьироваться в больших интервалах в зависимости от агрессивности окружающей среды. По этой причине оправдан интерес к аналитическим и численным моделям, которые позволяют предсказывать массопотери металлов в различных климатических регионах мира и типах атмосферы. В настоящее время используются функции доза-ответ (ФДО), которые позволяют предсказать массопотери металлов за первый год экспозиции ( $K_1$ ) в зависимости от ограниченного числа климатических и аэрохимических параметров атмосферы. Величины  $K_1$  необходимы для определения коррозионной агрессивности атмосферы [1] и для предсказаний долговременных коррозионных потерь в различных регионах мира без проведения натурных испытаний образцов металлов [2].

Модели для предсказания величин  $K_1$  стандартных металлов в различных регионах мира описаны в международном стандарте (ФДО<sup>C</sup>) [1]. Новая версия ФДО (ФДО<sup>H</sup>) для континентальных районов мира дана в [3,4], численные коэффициенты ФДО<sup>H</sup> были уточнены в [5, 6]. ФДО<sup>C</sup> были получены регрессионным анализом баз данных, которые включали  $K_1^{\text{экc}}$ , метеорологические и аэрохимические параметры мест испытаний по программе ISO CORRAG [7] и проекту MICAT [8]. ФДО<sup>H</sup> – таким же методом, на основании данных программ ECE/UN [9] и российской [10]. Сопоставление величин  $K_1$ , рассчитанных в соответствии с этими ФДО, с величинами  $K_1^{\text{экc}}$ , показывает, что ошибка предсказаний довольно значительная [3–5]. В связи с этим, представляется необходимым дальнейший поиск предективных моделей атмосферной коррозии

металлов. В частности, для этого можно использовать методы машинного обучения.

Алгоритм случайного леса (RF) – один из популярных методов машинного обучения [11]. Помимо того, что на его основе можно создать модель, предсказывающую скорость атмосферной коррозии малолегированных сталей [12, 13], алгоритм RF позволяет определить наиболее значимые параметры атмосферы, влияющие на коррозию металлов [12–14]. Это позволяет уменьшить число параметров во входных наборах, которые используются другими методами машинного обучения.

Целью настоящей работы является разработка RF модели на основании результатов первогодových испытаний углеродистой стали по программам [7–10] и сопоставление величин  $K_1$  стали, предсказанных по RF модели и функциям доза ответ [1, 5] в различных регионах мира.

## **2 Методика работы**

### **2.1 Базы данных натуральных коррозионных испытаний**

Для разработки RF моделей использованы базы данных одногодových экспозиций в каждом месте испытаний по программе ISO CORRAG [7] (далее БД ISO), проекту MICAT [8] (далее БД MICAT), по программе ECE/UN [9] (далее БД ECE/UN) и по российским программам [10] (далее БД RUS).

Из БД ISO использованы 234 набора, полученных в 41 месте за разные одногодových испытания, включающие коррозионные потери стали,  $K_1^{\text{эк}}$  (мкм) и соответствующие этому году среднегодовые значения параметров агрессивности атмосферы: температуры ( $T$ , °C) и относительной влажности воздуха ( $RH$ , %), концентрации  $\text{SO}_2$  в воздухе ( $[\text{SO}_2]$ , мкг/м<sup>3</sup>) и осаждение хлоридов  $\text{Cl}^-$  ( $[\text{Cl}^-]$ , мг/(м<sup>2</sup>·сут)). Значения  $RH$  в отдельных местах приведены в соответствии с [15, 16]. Отсутствие данных концентрации  $\text{SO}_2$  и осаждения хлоридов  $\text{Cl}^-$  в отдельных местах, в

которых  $K_1^{\text{ЭК}}$  имеют небольшие величины, заменили на фоновые значения, принятые условно:  $[\text{SO}_2]= 2,5 \text{ мкг/м}^3$  и  $[\text{Cl}^-] = 1,5 \text{ мг/(м}^2 \cdot \text{сут)}$ .

Из БД MICAT использованы 175 наборов данных, полученных в 66 местах испытаний. В набор данных входят величины  $K_1^{\text{ЭК}}$ ,  $T$ ,  $RH$ ,  $[\text{SO}_2]$ ,  $[\text{Cl}^-]$  и среднегодовое количество атмосферных осадков ( $Prec$ , мм).

БД ECE/UN состоит из 77 наборов данных, полученных в 27 континентальных местах испытаний. В набор данных входят величины  $K_1^{\text{ЭК}}$ ,  $T$ ,  $RH$ ,  $[\text{SO}_2]$ ,  $[\text{Cl}^-]$  и  $Prec$ .

БД RUS состоит из 38 наборов данных, полученных в 32 местах испытаний. В набор данных входят величины  $K_1^{\text{ЭК}}$ ,  $T$ ,  $RH$ ,  $[\text{SO}_2]$ ,  $[\text{Cl}^-]$  и  $Prec$ .

Для сопоставления ФДО<sup>C</sup> и модели RF объединены БД ISO, БД MICAT, БД ECE/UN и БД RUS, в общую базу данных (БД\_INT), которая включает 524 набора данных.

Для сопоставления ФДО<sup>H</sup> и модели RF объединены данные, полученные в континентальных местах испытаний по проекту MICAT, программам ECE/UN и РФ, сформирована база данных БД\_CON, которая включает 152 набора данных. В таблице 1 приведен интервал среднегодовых параметров атмосферы и перво годовых коррозионных поражений стали, для мест испытаний, включенных в БД\_INT и БД\_CON.

Таблица 1

Параметры атмосферы и коррозионные потери массы, их символы, единицы измерения, интервалы среднегодовых (суммарных за год) значений для мест испытаний, включенных в БД\_INT и БД\_CON

Параметр	Символ	Единицы измерения	Интервал	
			БД_INT	БД_CON
Температура воздуха	$T$	°C	-16,6 ÷ +28,2	-16,6 ÷ +27,0
Относительная влажность воздуха	$RH$	%	33 ÷ 98	33 ÷ 98
Количество атмосферных осадков	$Prec$	мм/год	-	17 ÷ 2624,0
Концентрация диоксида серы	$[\text{SO}_2]$	мкг/м <sup>3</sup>	0,7 ÷ 214,6	0,7 ÷ 83,3
Скорость выпадения хлоридов	$[\text{Cl}^-]$	мг/(м <sup>2</sup> ·сут)	0,3 ÷ 1093	-
Перво годовые коррозионные потери	$K_1^{\text{ЭК}}$	мкм	0,4 ÷ 408,1	0,69 ÷ 70,9

## 2.2 Функции доза-ответ

Для прогнозирования коррозионных потерь углеродистой стали за первый год для атмосфер, содержащих  $SO_2$  и  $Cl$ , использованы два вида функций доза-ответ.

Стандартные ФДО или ФДО<sup>C</sup> [1]:

$$r_{\text{корр}} = 1,77 \cdot P_d^{0,52} \cdot \exp[0,02 \cdot RH + 0,150 \cdot (T - 10)] + 0,102 \cdot S_d^{0,62} \cdot \exp(0,033 \cdot RH + 0,04 \cdot T), T \leq 10 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$r_{\text{корр}} = 1,77 \cdot P_d^{0,52} \cdot \exp[0,02 \cdot RH - 0,054 \cdot (T - 10)] + 0,102 \cdot S_d^{0,62} \cdot \exp(0,033 \cdot RH + 0,04 \cdot T), T > 10 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (1)$$

где  $r_{\text{корр}}$  (мкм) – скорость коррозии стали за первый год экспозиции;  $T$  – среднегодовая температура,  $^\circ\text{C}$ ;  $RH$  – среднегодовая относительная влажность воздуха, %;  $P_d$  и  $S_d$  – среднегодовые выпадения  $SO_2$  и  $Cl$  соответственно, мг/(м<sup>2</sup>сут).

Модель ФДО<sup>C</sup> была разработана на основании данных программ ISO CORRAG, проекта MICAT и результатов испытаний в ряде мест на Дальнем Востоке России [14].

Новые ФДО или ФДО<sup>H</sup> [5]:

$$K_1 = 7,7 \cdot [SO_2]^{0,47} \cdot \exp[0,024 \cdot RH + 0,095 \cdot (T - 10) + 0,00035 \cdot Prec], T \leq 10 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$K_1 = 7,7 \cdot [SO_2]^{0,47} \cdot \exp[0,024 \cdot RH - 0,065 \cdot (T - 10) + 0,00035 \cdot Prec], T > 10 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (2)$$

где  $K_1$  (г/м<sup>2</sup>) – коррозионная массопотеря стали за первый год экспозиции;  $[SO_2]$  – среднегодовая концентрация  $SO_2$  в воздухе, мкг/м<sup>3</sup>;  $Prec$  – среднегодовое количество атмосферных осадков, мм/год.

Для пересчета  $K_1$ , выраженной в  $\text{г/м}^2$  (уравнение (2)), в мкм использована плотность углеродистой стали, равная  $7,86 \text{ г/см}^3$ . Для уравнения (1) сделан пересчет скорости осаждения  $\text{SO}_2$  ( $P_d$ ,  $\text{мг}/(\text{м}^2\text{сут})$ ) в концентрацию  $\text{SO}_2$  в воздухе ( $[\text{SO}_2]$ ,  $\text{мкг/м}^3$ ) по соотношению:  $P_d = 0,8 [\text{SO}_2]$  [1].

### 2.3 Модель «случайный лес»

В машинном обучении принята следующая терминология: каждый набор данных в БД является объектом, что соответствует местам испытаний. Объект характеризуется признаками (входные данные для модели, то есть параметры атмосферы) и величиной прогноза (выходные данные, то есть, величина  $K_1$ ).

Реализация алгоритма «случайный лес» проводилась при помощи библиотеки `scikit-learn` [17]. Обучение деревьев проводилось на основе обучающей выборки (train set), которая составляет 70 % от всей базы данных. Каждое из деревьев получало на вход свою подвыборку, которая с помощью бутстрапа (bootstrap) получалась из исходной обучающей подвыборки.

Размер выборки был равен размеру обучающей выборки (т.е. часть данных дублировалась). Ветвление производили по случайно выбранным признакам (количество которых является гиперпараметром) до исчерпания данных. Ветвление производилось в согласии с критерием информативности (среднеквадратичной ошибкой) так, чтобы дисперсия значений в листе была минимальной.

В тестовой выборке (test set) (30 % объектов БД) каждое из деревьев давало величину прогноза на основании признаков каждого объекта из этой выборки. В итоге прогнозом для объекта тестовой выборки становилось среднее значение прогноза по всем деревьям.

Значения глобальных гиперпараметров (число признаков для ветвления и число деревьев в лесу) подбирали с помощью функции GridSearchCV [18]: число деревьев в лесу от 50 до 600 с шагом 50, число признаков: от 1 до 5. Лучший набор соответствовал наименьшему значению средней абсолютной процентной ошибки MAPE по пяти тестовым выборкам.

Расчет важности признаков, показывающих влияние каждого из признаков на величину прогноза коррозионных потерь, проводился с помощью библиотеки scikit-learn [17].

#### 2.4. Статистические критерии достоверности прогноза

Достоверность предсказаний моделей оценивали с помощью:

– средней относительной ошибки (MAPE):

$$\text{MAPE}(x, y) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|x_i - y_i|}{|x_i|} 100, \quad (3)$$

где  $x_i$  и  $y_i$  – экспериментальное и прогнозное значения  $K_1$ , соответственно,  $N$  – количество объектов в БД. Чем меньше MAPE, тем меньше модель ошибается в прогнозе.

– симметричной средней абсолютной процентной ошибки (SMAPE):

$$\text{SMAPE}(x, y) = \frac{2}{N} \sum_{i=1}^n \frac{|x_i - y_i|}{|x_i| + |y_i|} 100 \quad (4)$$

В отличие от MAPE, SMAPE учитывает возможную погрешность не только прогноза, но и экспериментального значения.

– обобщенного коэффициента детерминации ( $R_{\text{нов}}^2$ ) [19]:

$$R_{\text{нов}}^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \frac{(y \cdot x)_{c p}}{(x^2)_{c p}} x_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - x_i)^2}, \text{ где } (y \cdot x)_{c p} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i x_i, (x^2)_{c p} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i^2 \quad (5)$$

Коэффициент  $R_{\text{нов}}^2$  показывает, насколько хорошо распределение точек с координатами  $x_i$  и  $y_i$  описывается функцией  $y = x$ . Значения  $R_{\text{нов}}^2$  изменяются от 0 до 1; при  $R_{\text{нов}}^2 = 0$  все точки  $(x_i; y_i)$  попадают на биссектрису, то есть, на прямую  $y = x$ . Увеличение коэффициента  $R_{\text{нов}}^2$  показывает, что точки  $(x_i; y_i)$  наилучшим образом описываются прямой  $y = ax$ , где коэффициент  $a \neq 1$ .

– процента удовлетворительных значений  $y$  (PSV):

$$\text{PSV} = (M/N) \cdot 100\% \quad (6)$$

где  $M$  – число  $y_i$ , значения которых находятся в интервале от  $0,67x_i$  до  $1,5x_i$ . На графике с координатами  $y = K_1^{\text{пр}}$ ,  $x = K_1^{\text{экс}}$  значения  $K_1^{\text{пр}}$  должны находиться между линиями относительных ошибок  $K_1^{\text{пр}}$ , равных -33 % и +50 %, соответственно [5]. Этот интервал относительных ошибок прогноза соответствуют интервалу неопределенности расчета перво годовых коррозионных потерь стали по стандарту [1]. Чем ближе PSV к единице, тем большее число  $K_1^{\text{пр}}$  лежит между линиями указанных относительных ошибок прогноза, и, следовательно, модель является более достоверной.

### 3 Результаты и их обсуждение

#### 3.1 Получение моделей «случайный лес» на объединенных базах данных БД INTи БД CON

Базы данных были случайным образом разделены на обучающую (70 % объектов БД) и тестовую (30 % объектов БД) выборки данных. Величины подобранных гиперпараметров для БД INT и БД CON представлены в таблице 2. Таким образом на основе объединенных баз данных получены две модели «случайный лес»: RF\_INT и RF\_CON. В дальнейшем эти модели будут применяться как к объединенным БД, так и к БД различных программ натуральных испытаний.

Таблица 2

Гиперпараметры, использованные при построении моделей «случайный лес»

Название модели	База данных	Число объектов		Гиперпараметры	
		Обучающая выборка	Тестовая выборка	Число деревьев	Число признаков для ветвления
RF_INT	БД INT	366	158	200	3
RF_CON	БД CON	106	46	250	3

При обучении моделей были рассчитаны значения важности признаков, которые представлены в таблице 3. Видно, что в случае RF\_INT наибольшее влияние на величину коррозионных потерь оказывает скорость осаждения хлоридов, примерно одинаково влияют содержание SO<sub>2</sub> и температура воздуха, и меньшее значение имеет относительная влажность воздуха. В случае RF\_CON величину коррозионных потерь в первую очередь определяет содержание SO<sub>2</sub> в воздухе, в гораздо меньшей степени влияет температура, и еще меньше – относительная влажность воздуха и количество осадков. Полученные значения важности признаков согласуются с известными представлениями о процессе атмосферной коррозии углеродистой стали [20]. Однако надо подчеркнуть, что данные значения характеризуют модель, обученную на конкретной базе данных.

Таблица 3

Важность признаков моделей, полученных на основе алгоритма «случайный лес»

Модель	Значение важности признака				
	SO <sub>2</sub>	Cl	T	RH	Prec
RF_INT	0.187	0.402	0.238	0.173	-
RF_CON	0.617	-	0.179	0.101	0.103

### 3.2 Сравнение достоверности моделей RF\_INT и ФДО<sup>C</sup>

Величины  $K_1^{пр}$  были рассчитаны в соответствии с моделью RF\_INT и ФДО<sup>C</sup> (уравнение (1)), используя БД INT. Сопоставляя предсказанные величины с экспериментальными значениями  $K_1^{экc}$  (рисунок 1), были

рассчитаны показатели достоверности этих моделей (таблица 4). Сплошная линия на рисунке 1 отвечает условию  $K_1^{пр} = K_1^{экс}$ .

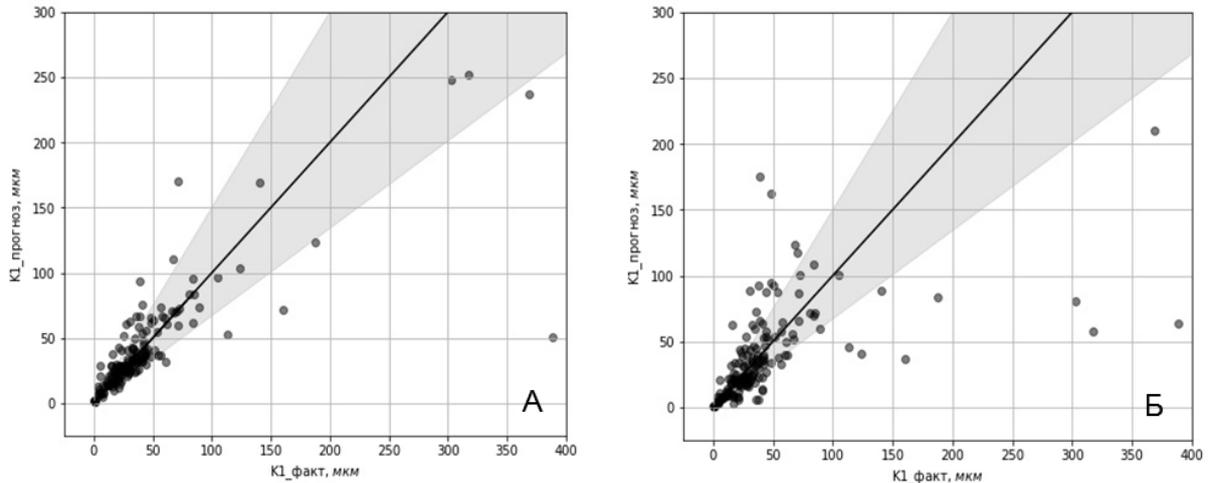


Рис. 1 – БД INT. Соответствие между экспериментальными и предсказанными значениями  $K_1$ : по RF\_INT (А) и ФДО<sup>С</sup> (Б). Линия соответствует  $K_1^{пр} = K_1^{экс}$ . Выделенная область показывает относительную ошибку предсказаний в интервале от -33 % до + 50 %.

Как указано в разделе 3.1, модель RF\_INT была получена на 70 % объектов БД INT, а ее оценка была проведена на оставшихся 30 % объектов этой базы данных. ФДО<sup>С</sup> была получена, используя наборы данных, большая часть которых входит в БД INT. Поэтому для корректного сравнения достоверности моделей RF и ФДО, значения  $K_1^{пр}$  были рассчитаны по обеим моделям на 30 % БД (тестовая часть). Тестовая выборка, на которой определялись критерии достоверности моделей RF и ФДО, включала одни и те же объекты.

Как видно из таблицы 4, предсказания по модели RF\_INT для тестовой выборки являются более точными, чем для ФДО<sup>С</sup>, так как коэффициенты  $R_{new}^2$ , MAPE и SMAPE имеют меньшие значения, а PSV – большее.

Модель RF\_INT дает значения  $PSV = 75 \%$  для тестовой выборки. Это означает, большая часть значений  $K_1^{пр}$  лежит в интервале от  $0,67K_1^{экс}$

до  $1,5K_1^{\text{экс}}$ . Функция «доза- ответ» может предсказать не более 60 % значений  $K_1^{\text{пр}}$ , которые попадают в интервал допустимых ошибок прогноза [1].

Таблица 4

Значения статистических критериев достоверности модели RF\_INT и ФДО<sup>C</sup>, полученных на БД INT

Модель	Число объектов	Характер выборки	$R_{new}^2$	MAPE, %	SMAPE,%	PSV,%
RF_INT	158	Test	0.36	39	29	75
ФДО <sup>C</sup>	158	Test	0.50	44	40	60

### 3.3 Сравнение достоверности моделей RF\_CON и ФДО<sup>H</sup>

Сопоставление рассчитанных по модели «случайный лес» и функции «доза-ответ» значений годовых коррозионных потерь стали в континентальных местах испытаний (БД CON) с соответствующими экспериментальными величинами  $K_1^{\text{экс}}$  показано на рисунке 2. Значения статистических критериев достоверности моделей RF\_CON и ФДО<sup>H</sup> были рассчитаны для 30 % тестовой выборки объектов базы БД CON (Таблица 5). Как видно, модель RF\_CON дает более точный прогноз  $K_1^{\text{пр}}$ : меньшие значения  $R_{new}^2$ , MAPE, SMAPE и большее значение PSV. При использовании RF\_CON величина  $R_{new}^2$  близка к нулю, то есть, прогноз  $K_1^{\text{пр}}$  дает наиболее симметричный разброс точек вокруг линии  $K_1^{\text{пр}} = K_1^{\text{экс}}$  как при малых, так и при больших величинах  $K_1^{\text{пр}}$ . Это означает, что RF\_CON наилучшим образом предсказывает коррозионные потери углеродистой стали, если рассматривать весь диапазон полученных экспериментальных данных (Рисунок 2А).

Надо отметить, что ФДО<sup>H</sup> была разработана на основе данных, полученных в континентальных местах испытаний программ ECE/UN и РФ (всего 89 мест) и на этой базе данных показала большую достоверность предсказаний коррозионных потерь стали, чем ФДО<sup>C</sup> [5]. Так, значения MAPE для ФДО<sup>H</sup> и ФДО<sup>C</sup> равны 23 % и 33,6 %, соответственно [5].

Включение в БД CON данных мест испытаний по проекту MICAT существенно увеличило MAPE предсказаний  $K_1^{пр}$  по ФДО<sup>H</sup> (Таблица 5), что возможно связано как с расширением интервала значений параметров атмосферы объектов базы данных, так и с отдельными ошибками при определении  $K_1^{экс}$  [3].

Таблица 5

БД CON. Значения статистических критериев достоверности модели RF\_CON и ФДО<sup>H</sup>

Модель	Число точек	Характер выборки	$R_{new}^2$	MAPE, %	SMAPE, %	PSV, %
RF_CON	46	Test	0.026	29	25	78
ФДО <sup>H</sup>	46	Test	0.40	37	47	57

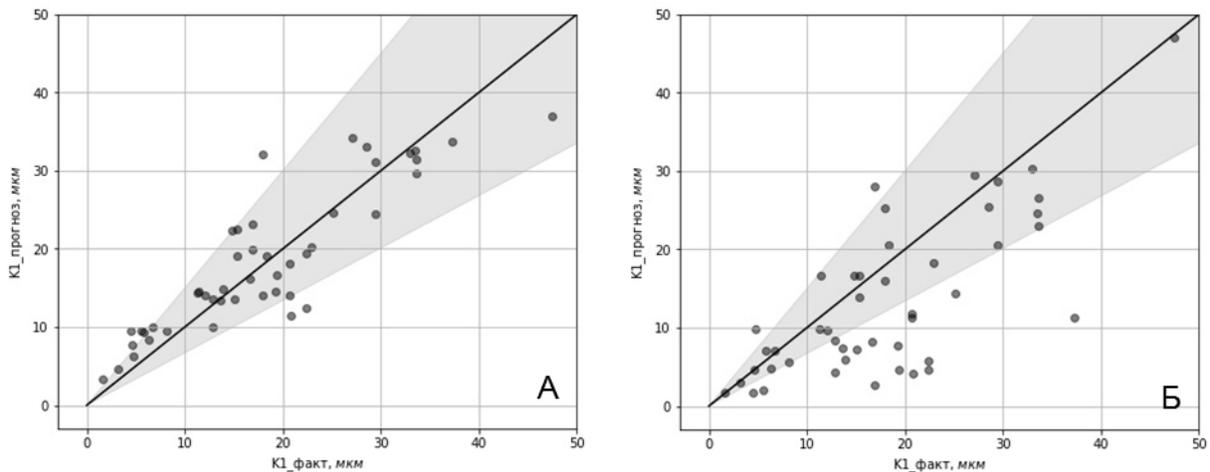


Рис. 2 – БД CON. Соответствие между экспериментальными и предсказанными значениями  $K_1$  по RF\_CON (А) и ФДО<sup>H</sup> (Б)

## Заключение

1. С помощью алгоритма «случайный лес» получены две модели RF для предсказаний первогодových коррозионных потерь ( $K_1$ ) углеродистой стали в открытой атмосфере в различных регионах мира. Модель RF\_INT получена на объединенной базе данных, которая включает данные программ ISO CORRAG, MICAT, ECE/UN и RUS, и предсказывает величины  $K_1$  по значениям  $T$ ,  $RH$ ,  $[SO_2]$ ,  $[Cl]$ . Модель RF\_CON получена на объединенной базе данных, которая включает данные, полученные в

континентальных местах испытаний программ MICAT, ECE/UN и RUS, и предсказывает величины  $K_1$  по значениям  $T, RH, Prec, [SO_2]$ .

2. Достоверность предсказаний моделей RF оценивалась по совокупности статистических критериев: обобщенному коэффициенту детерминации  $R_{new}^2$ , MAPE, SMAPE и коэффициенту CRV. Коэффициент CRV был предложен в этой работе и показывает долю предсказаний  $K_1$ , относительная ошибка которых не выходит за интервал ошибок, допустимый в соответствии со стандартом [1].

3. Проведено сравнение точности предсказаний  $K_1$  по моделям RF и двум функциям «доза-ответ» (ФДО): ФДО стандарта [1] для всех типов атмосферы и новой версии ФДО [5] для не морской атмосферы. Показано, что для объединенных баз данных достоверность обеих моделей RF лучше, чем ФДО.

### Список литературы

1. ISO 9223:2012(E). Corrosion of metals and alloys — Corrosivity of atmospheres — Classification, determination and estimation, International Standards Organization, Geneve, 2012.

2. ISO 9224:2012(E) Corrosion of metals and alloys — Corrosivity of atmospheres — Guiding values for the corrosivity categories, 2012

3. Yu.M. Panchenko, A.I. Marshakov. Prediction of First-Year Corrosion Losses of Carbon Steel and Zinc in Continental Regions. *Materials* 2017, 10(4):422

4. Panchenko Yu.M., Marshakov A.I., Nikolaeva L.A. and Kovtanyuk V.V. Prediction of first-year corrosion losses of copper and aluminum in continental regions, *AIMS Materials Science*, 2018, 5(4): 624-649.

5. Panchenko Yu.M., Marshakov A.I., Nikolaeva L.A, Igonin T.N, Evaluating the Reliability of Predictions of First-Year Corrosion Losses of Structural Metals Calculated Using Dose-Response Functions for Territories with Different Categories of Atmospheric Corrosion Aggressiveness. *Protection*

of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2020, V. 56, No 7, pp. 1249–1263.

6. Panchenko Yu.M., Marshakov A.I., Nikolaeva L.A., Igonin T.N. Development of models for the prediction of first-year corrosion losses of standard metals for territories with coastal atmosphere in various climatic regions of the world. Corrosion Engineering Science and Technology 2020, V. 55, No 8, pp. 655-669.

7. Knotkova D., Boschek P., Kreislova K.: Results of ISO CORRAG Program: Processing of One Year Data in Respect to Corrosivity Classification, ASTM STP 1239 Atmospheric Corrosion, W. W. Kirk and H. H. Lawson Eds., ASTM International, West Conshohocken, PA, 1995, p. 38

8. Morcillo M. Atmospheric corrosion in Ibero-America. The MICAT project. In Atmospheric Corrosion; Kirk, W.W., Lawson, H.H., Eds.; ASTM STP 1239; American Society for Testing and Materials: Philadelphia, PA, USA, 1995; pp. 257–275.

9. Tidblad J., Mikhailov A.A.; Kucera V. Acid Deposition Effects on Materials in Subtropical and Tropical Climates. Data Compilation and Temperate Climate Comparison; KI Report 2000:8E; Swedish Corrosion Institute: Stockholm, Sweden, 2000, pp. 1–34.

10. Panchenko, Y.M.; Shuvakhina, L.N.; Mikhailovsky, Y.N. Atmospheric corrosion of metals in Far Eastern regions. Zashchita Metallov 1982, 18, 575–582. (In Russian).

11. Breiman, L. Random forests. Machine Learning, 2001. 45. 5–32.

12. Yuanjie Zhi, Dongmei Fu, Dawei Zhang, Tao Yang, Xiaogang Li, Prediction and Knowledge Mining of Outdoor Atmospheric Corrosion Rates of Low Alloy Steels Based on the Random Forests Approach. Metals 2019, 9(3), 383.

13. Luchun Yan, Yupeng Diao, Kewei Gao, Analysis of environmental factors affecting the atmospheric corrosion rate of low-alloy steel using random forest-based models. *Materials* 2020, 13 (15), 3266.

14. Yuanjie Zhi, Zhihui Jin, Lin Lu, Tao Yang, Deyun Zhou, Zibo Pei, Dequan Wu, Dongmei Fu, Dawei Zhang, Xiaogang Li, Improving atmospheric corrosion prediction through key environmental factor identification by random forest-based model // *Corrosion Science* 2021, 178, 109084.

15. Mikhailov, A.A., Tidblad, J. and Kucera, V., The classification system of ISO 9223 standard and the dose-response functions assessing the corrosivity of outdoor atmospheres. *Protection of Metals*, 40(6), pp.541-550, 2004.

16. Tidblad, J., Kucera, V., Mikhailov, A.A., and Knotkova, D., Outdoor and Indoor Atmospheric Corrosion, ASTM STP 1421, Townsend, H.E., Ed., Amer. Soc. Test & Mater., West Conshohocken, PA, USA, 2002, p. 73.

17. Scikit-learn. Machine Learning in Python // <https://scikit-learn.org/stable/index.html>

18. [https://scikit-learn.org/stable/modules/generated/sklearn.model\\_selection.GridSearchCV.html](https://scikit-learn.org/stable/modules/generated/sklearn.model_selection.GridSearchCV.html)

19. Panchenko, Yu.M., Marshakov A.I., Bardin I.V., and Shklyayev A.V. Use of Statistical Analysis Methods for Estimating the Reliability of First-Year Carbon Steel and Zinc Corrosion Loss Predictions Calculated Using Dose-Response Functions. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* 2019, V. 55, No. 4, pp. 753–760. doi:10.1134/s2070205119040142.

20. Leygraf C., Wallinder I.O., Tidblad J., Graedel T. Atmospheric Corrosion. Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. 2016. 397 p.

УДК 574.589:[57.045+57.047]

**СООБЩЕСТВА МАКРООБРАСТАНИЯ ДЕЛЬТЫ ДОНА:  
ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ, СЕЗОННАЯ ДИНАМИКА**

Г.Г. Матишов<sup>1</sup>, академик РАН; Н.И. Булышева<sup>1</sup>, к.б.н.;

А.В. Клещенко<sup>1</sup>, к.г.н.; К.С. Григоренко<sup>1</sup>, к.г.н.

**MACROFOULING COMMUNITIES OF WATER AT THE MOUTH  
OF THE DON RIVER: PECULIARITIES OF FORMATION  
AND SEASONAL DYNAMICS**

G.G. Matishov<sup>1</sup>, academician RAS; N.I. Bulysheva<sup>1</sup>, Ph.D.;

A.V. Kleshchenkov<sup>1</sup>, Ph.D.; K.S. Grigorenko<sup>1</sup>, Ph.D.

bulysheva@ssc-ras.ru

<sup>1</sup>*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
«Федеральный исследовательский центр Южный научный центр  
Российской академии наук»*

***Аннотация***

В дельте Дона в период с декабря 2018 по август 2021 г. проведены натурные эксперименты по выявлению особенностей сообществ обрастания на металлах. Описаны основные факторы, оказывающие влияние на формирование оброста: химический состав воды; размах вертикальных колебаний уровня воды с учетом календарных дней при осушках; взаимодействие водной поверхности с атмосферными потоками; архитектура поверхности прикрепления. Зафиксировано, что развитие сплошного покрытия образцов, сформированного *Dreissena polymorpha*,

препятствует доступу растворенного кислорода к поверхности металлов и приводит к снижению скорости коррозии.

***Ключевые слова:***

гидролого-гидрохимические условия, сообщество обрастания, эстуарии, река Дон

***Abstract***

In the mouth of the Don River, from December 2018 to August 2021, field experiments were carried out to identify the features of fouling communities on metals. The main factors influencing the formation of overgrowth are described: the chemical composition of water; the range of vertical fluctuations in the water level, taking into account calendar days during drying; interaction of the water surface with atmospheric flows; architectonics of the attachment surface. It has been recorded that the development of a continuous coating of samples formed by *Dreissena polymorpha* prevents the access of dissolved oxygen to the metal surface and leads to a decrease of the corrosion rate.

***Keywords:***

hydrological and hydrochemical conditions, fouling community, estuaries, Don River

В настоящее время борьба с коррозией судов и гидротехнических сооружений в естественных средах является одной из приоритетных задач материаловедения. Решение этой проблемы невозможно без учета влияния биологических и климатических факторов [1, 2]. Одними из сложнейших зон, с точки зрения протекающих здесь гидрохимических и биологических процессов, являются зоны смешения речных и морских вод в устьевых областях рек, где механизмы коррозии и формирования сообществ обрастания малоизучены. С учетом перспектив строительства новых и

реконструкции уже имеющихся портовых сооружений в Приазовье, важной задачей является изучение процессов биообрастания металлов в зоне смешения речных и морских вод.

### **Материалы и методы**

Наиболее доступным методом изучения процессов формирования сообщества обрастания являются стендовые испытания в природных условиях. Натурные испытания по оценке совместного действия климатических и биологических факторов на материалы были начаты 19 декабря 2018 г. в устьевой области реки Дон. Стендовые испытания проводились на полигонах ЮНЦ РАН – Береговой научно-экспедиционной базе (БНЭБ) «Кагальник» (Станция 1), расположенной в протоке Свиное Гирло и Гидрометеопосту (ГМП) «Донской» (Станция 2), расположенном в рукаве Старый Дон (рис. 1). Конструкции были установлены на глубине 2 м. При выборе металлов, используемых для изготовления экспериментальных пластин, предпочтения отдавались материалам, часто используемым для изготовления металлоконструкций эксплуатирующихся на акватории проведения эксперимента. Образцы площадью 15×15 см были изготовлены из алюминиевых сплавов марок АМг6 и Д16 и углеродистых сталей марок 30ХГСА и Ст3. В качестве контрольных образцов, не склонных к обрастанию, использовались пластины из органического стекла марки АО-120.

По истечению 1, 3, 6, 9 и 12, 24, 31 месяца экспозиции в воде при полном погружении часть образцов изымалась, каждая пластина фотографировалась с обеих сторон, помещалась в отдельный контейнер с водой и доставлялась в лабораторию на БНЭБ «Кагальник» для визуального осмотра и отбора проб обрастания. Отбор и обработка организмов-обрастателей осуществлялись по стандартным гидробиологическим методикам [3].



Рис. 1 – Схема расположения станций

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

Параметры воздушной и водной среды фиксировались в автоматическом режиме с дискретностью 10 минут. Соленость измерялась кондуктометрическим способом на основе уравнения состояния морской воды УС-80 [4].

## Результаты и обсуждения

***Состояние абиотических факторов среды в период проведения эксперимента.*** Зона проведения эксперимента (устье Дона) подвержена влиянию сгонно-нагонных явлений, при которых происходит проникновение осолоненных вод Таганрогского залива на значительное расстояние. Такому проникновению способствует искусственная прорезь Азово-Донского морского канала. Кроме того, в ходе эксперимента отмечено наличие сезонного хода солености в дельте Дона, что, прежде всего, связано с попусками Цимлянского гидроузла, за счет чего

нарушается естественный сезонный цикл стока Дона, более длительной и маловодной становится зимняя межень, фактически отсутствует весеннее половодье.

С начала постановки эксперимента в декабре 2018 г. на обеих станциях непрерывно фиксировались показатели температуры и солености воды (рис. 2). Температурные характеристики были сходными, а химический состав вод имел отличия, несмотря на расстояние между точками в 3 км 200 м по прямой. В рукаве Старый Дон наблюдалось свободное проникновение морских вод (Станция 2). Свиное Гирло (Станция 1), как и другие южные протоки дельты, во время ветровых сгонов практически полностью изолируется от речных вод Дона мелководными порогами и заполняется минерализованными водами р. Кагальник, имеющими сульфатно-кальциевый состав [5], в отличие от хлоридно-натриевого, характерного для морских вод. При падении уровня воды в дельте складывается ситуация, когда протоки Мокрый Кагальник, Сухой Кагальник и Свиное гирло практически целиком заполняются минерализованными водами подземного стока. Минерализация этих вод достигала 5 и более г/л.

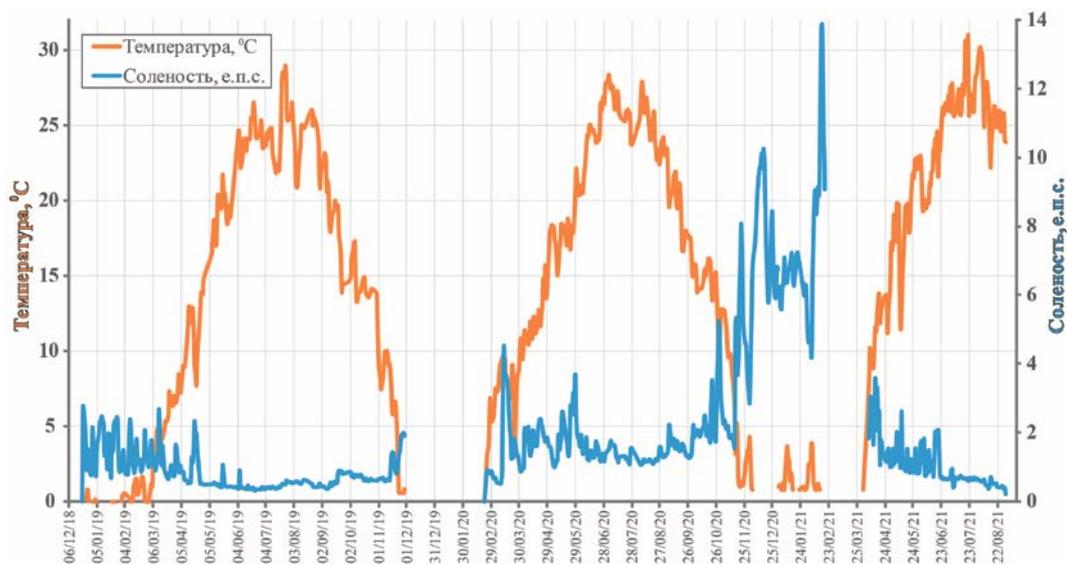


Рис. 2 – Изменение температуры и солености на БНЭБ «Кагальник», 2018–2021 гг.

За текущий период наблюдений зафиксирован ряд нагонов и сгонов. В условиях западных ветров, в т. ч. экстремальных нагонов, преобразование вод происходило по цепи последовательных гидрологических стадий. Пресная (речная) вода замещалась перемешанной морской и речной водой, затем – морской (до 10 е.п.с.). У морского края дельты штормовые (до 20–30 м/с) юго-западные ветры приводят к подъему уровня воды на 3–4 м. При восточных ветрах (экстремальные сгоны) эволюция вод имеет следующий порядок: пресная → грунтовая (подземная) → черноморская [6].

Стоит отметить, что знакопеременные колебания уровня в отдельные периоды формировали на исследуемых участках высокие скорости течений, что следует рассматривать как один из факторов, влияющих на сообщество обрастания, а также обуславливающий разрушение слоя продуктов коррозии на экспонирующихся материалах и интенсивное поступление кислорода.

В целом, период 2018–2021 гг. характеризовался резкими скачками солености воды, наиболее контрастно проявившимися в феврале 2021 года во время нагона (рис. 3, 5). Флуктуации ионного состава в пределах участка экспозиции БНЭБ «Кагальник» характеризовались сезонными изменениями, отмеченными ранее [7]. Летом и осенью 2019 г. и 2020 г. воды участка относились к сульфатному классу кальциевой группы с преобладанием в ионном составе сульфатов (рис. 3).

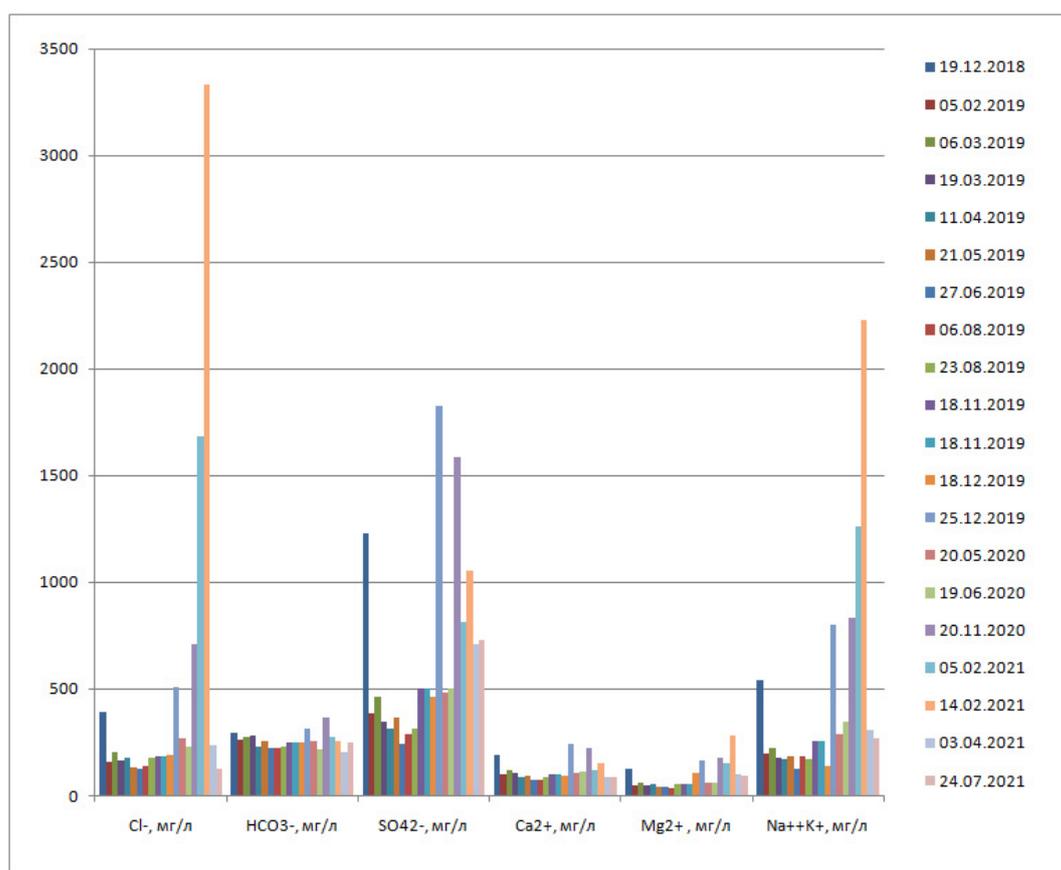


Рис. 3 – Изменение ионного состава на участке экспозиции у БНЭБ «Кагальник»

Однако, в период зимней межени в условиях сгона 25.12.2019 воды относились к сульфатному классу натриевой группы. При сравнении 2019 и 2020 годов можно отметить некоторое увеличение доли сульфатов и хлоридов в воде, обусловленное ростом подземного питания в условиях маловодья. Также отмечался рост жесткости воды от 6,4–8,6 мг-экв/л летом 2019 г. до 9,4–13 мг-экв/л зимой 2019 г. (с максимальным значением 25,6 мг-экв/л в декабре 2019) и сохранением уровня 9,5–12,4 мг-экв/л в 2020 и 2021 году (рис. 4). Подобным образом происходил сезонный ход минерализации воды с пиком в декабре 2019, составившим 3,9 г/л.

Значения водородного показателя в 2019–2021 гг. изменялись в диапазоне 8,1–8,7.

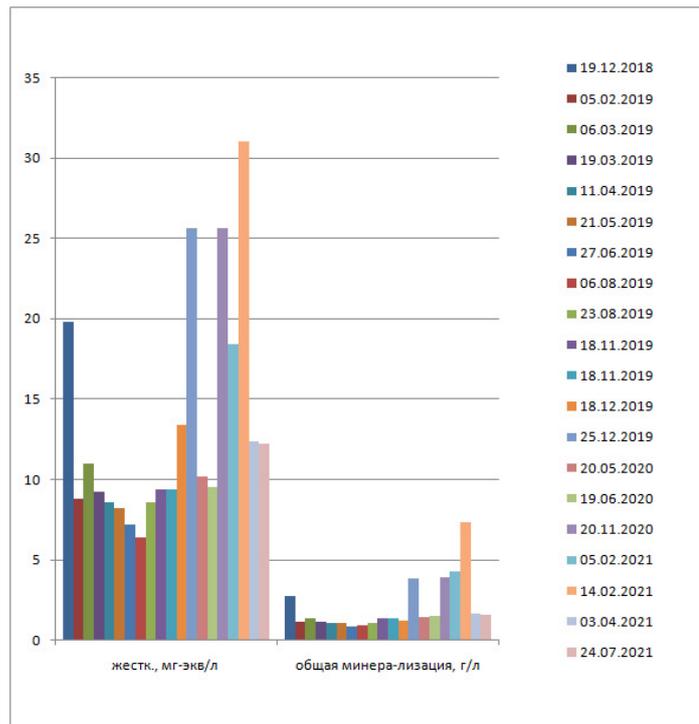


Рис. 4 – Изменение общей жесткости и минерализации воды у БНЭБ «Кагальник»

На участке ГМП «Донской» во время наблюдений фиксировалась, как правило, вода гидрокарбонатного класса кальциевой группы (рис. 5), однако иногда переходящая в сульфатный класс натриевой группы, что стало фиксироваться чаще в 2020–2021 годах по сравнению с периодом 2018 – начало 2020 гг. Во время нагона 20 мая 2020 г. вода относилась к хлоридному классу натриевой группы – то есть представляла собой воду зоны смешения морских и речных вод (рис. 5) с минерализацией 1,2 г/л, а во время февральских нагонов 2021 г. ионный состав смещался в сторону морской воды (рис. 5), минерализация достигала значения 4,4 г/л 5 февраля и 6,3 г/л 14 февраля соответственно.

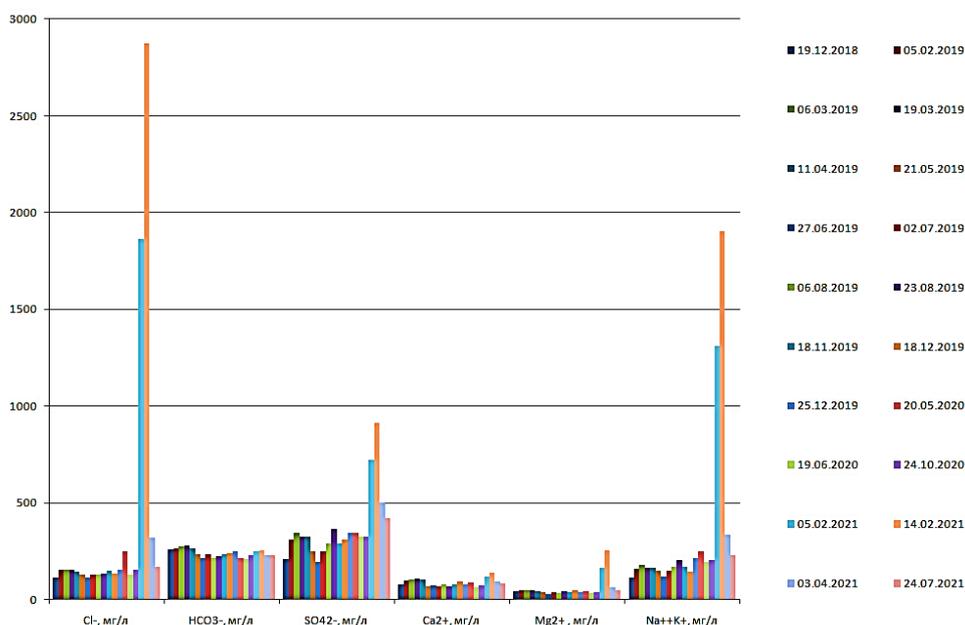


Рис. 5 – Изменение ионного состава на участке экспозиции у ГМП «Донской»

Жесткость изменялась от 7,4 в декабре 2018 г. до 9,2 мг-экв/л в марте 2019 г., общая минерализация 0,82–1,1 мг/л (рис. 6). Значения водородного показателя изменялись в диапазоне 8,2–8,6.

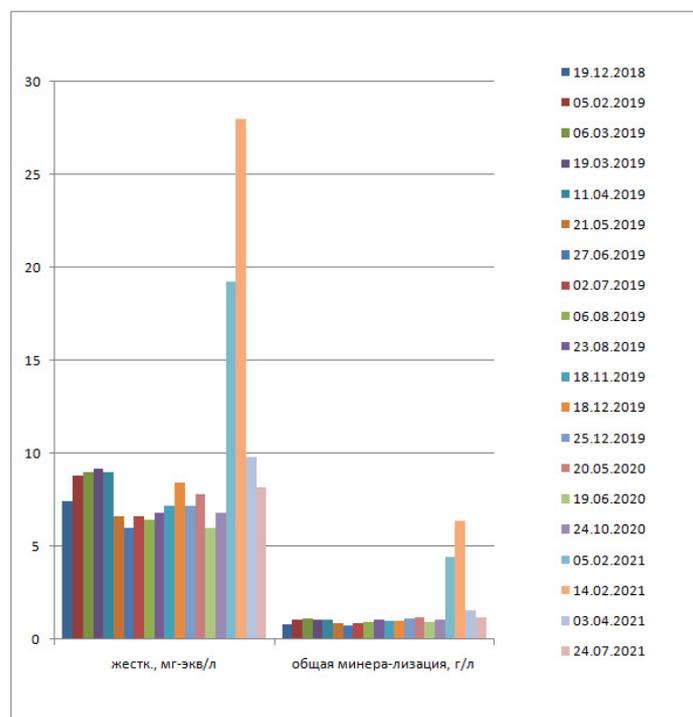


Рис. 6 – Изменение общей жесткости и минерализации воды у ГМП «Донской»

Можно уверенно говорить о смене в 2018–2021 гг. доминирующих ионов на участке экспозиции ГМП «Донской» (рис. 5), где сульфат-ион стал преобладать над гидрокарбонат-ионом, что обусловлено усилением морских факторов в развитии дельты Дона и усилением грунтового питания р. Дон в целом и дельты в частности в период маловодья.

Постоянные колебания солености и глубин, связанные со сгонно-нагонными явлениями, оказывают огромное влияние на структуру и количественные показатели обрастателей.

В ходе эксперимента выявлено, что сезонная динамика показателей макрообрастателей на изолированных от донных осадков антропогенных субстратах подчиняется общей закономерности: 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.). Заселение пластин макрообрастателями начинается с образцов из стали марки 30ХГСА, поверхность которых уже после 1 месяца нахождения в воде покрывается продуктами коррозии, что увеличивает шероховатость и способствует закреплению организмов макрозообентоса (рис. 7).

В составе сообществ макрообрастания образцов были зарегистрированы в основном массовые виды макрозообентоса, характерные для данной акватории. Для пластин нарастающего срока экспозиции зафиксирован резкий скачек численности и биомассы на образцах, находившихся в воде в течение 9 месяцев.

Выявлена смена доминирующих видов: после 6 месяцев экспонирования на экспериментальных пластинах по численности преобладали мшанки и гидроиды, после 9 – *Dreissena polymorpha* (этот вид выступает доминантом по численности и биомассе в течение 24 месяцев на обеих станциях и по истечении 31 месяца – на Станции 1). На Станции 2 – на пластинах, экспонировавшихся в течение 31 месяца, дрейссена

продолжает доминировать по биомассе, но по численности доминируют мшанки и гидроиды.

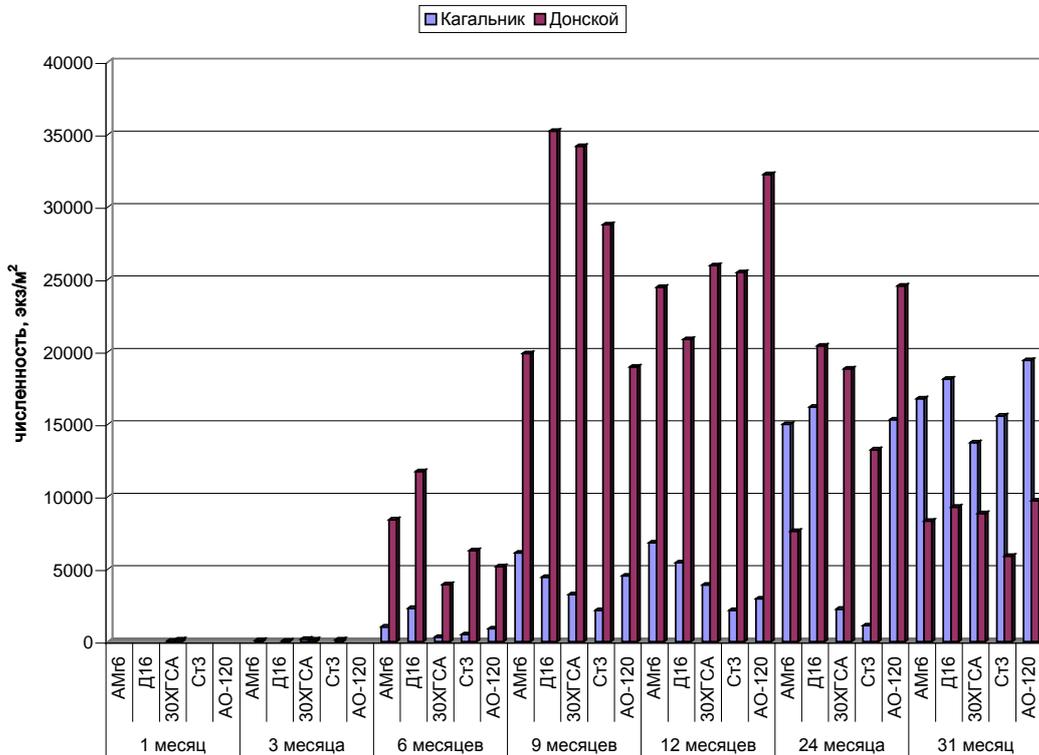


Рис. 7 – Динамика численности организмов-макрообрателей на экспериментальных пластинах нарастающего срока экспозиции

Во все сроки учета за исключением 31 месяца, большие показатели численности и биомассы макрообрателей отмечены на пластинах, размещенных у ГМП «Донской». Зафиксированное снижение количественных показателей, вероятно, связано с изменением доминирующих ионов на данной акватории: сульфат-ион стал преобладать над гидрокарбонат-ионом.

Известно, что мшанки, в массе отмеченные на образцах, экспонировавшихся в воде в течение 6 и 31 месяца, являются одними из наиболее опасных организмов-обрателей для металлов, погруженных в воду, так как, плотно прикрепляясь к поверхности известковыми домиками, могут повреждать ее [8]. Моллюски рода дрейссена, доминирующие по биомассе на экспериментальных пластинах начиная 9-

месячного срока экспозиции, с точки зрения стратегии расселения (плодовитость, диапазон условий существования, инвазионный потенциал) рассматриваются как наиболее опасные организмы-обрастатели пресных и солоноватоводных водоемов, формирующих «ковровое» обрастание. Однако, согласно опубликованным данным [9] сплошное сообщество обрастания является основной причиной торможения коррозионного процесса алюминиевых сплавов на небольших глубинах.

По результатам сравнительного анализа данных по скорости коррозии алюминиевых сплавов на обеих станциях, проведенных сотрудниками ГЦКИ ВИАМ им. Г.В. Акимова – НИЦ «Курчатовский институт», начиная с 9 месяцев экспозиции, наблюдается тенденция соответствия малых коррозионных потерь большей степени обрастания. Это объясняется образованием изолирующего слоя сформированного *Dreissena polymorpha*, препятствующего доступу растворенного кислорода к поверхности металла.

Подводя некоторые итоги исследований, можно с уверенностью сказать, что в условиях климатической нестабильности и антропогенного воздействия необходимо дальнейшее проведение регулярных наблюдений за гидрологическим режимом и биотой устьевой области Дона, а также исследование причинно-следственных связей между гидролого-гидрохимические параметрами, сообществами гидробионтов и влиянием этих компонентов на материалы, эксплуатирующиеся в условиях данной акватории.

Следует учитывать, что маловодье Дона приводит к кардинальному перестроению термохалинной структуры в системе Нижний Дон → дельта Дона → Таганрогский залив → Азовское море. Увеличение солёности в дельте Дона привело не только к некоторому снижению разнообразия аборигенных видов, относящихся к пресноводному и понто-каспийскому фаунистическим комплексам, но и к проникновению в эту область морских

видов. Так в сентябре 2021 г. в обрастаниях на седиментационной ловушке наряду с *Dreissena polymorpha* отмечены живые особи *Amphibalanus improvisus* (Darwin, 1854) (= *Balanus improvisus*). Натурализация баянусов в зоне проведения исследований может оказать существенное воздействие на прибрежную инфраструктуру. Так, за год плавания в тропических водах на квадратном метре днища может нарастать до 10 килограммов [10]. Также имеются сведения о расчетах экономических потерь от баянусов: потери от обрастания систем водоснабжения электростанций в Швеции оцениваются в 1,5-5,5 млн. долларов США [10].

*Работа выполнена в рамках темы НИР ГЗ ЮНЦ РАН № 122011900153-9 и проекта РФФИ № 18-29-05078 мк.*

### **Литература**

1. Коган А.М., Николаев Е.В., Голубев А.В., Лаптев А.Б., Мовенко Д.А. Этапы биообрастания и коррозии стали в черноморской воде // Труды ВИАМ, 2019, № 6 (78). С. 84–94. URL: <http://www.viam-works.ru> DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-6-84-94.
2. Звягинцев А.Ю. Морское обрастание в северо-западной части Тихого океана. – Владивосток: Дальнаука, 2005. 432 с.
3. Руководство по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений. Л.: Гидрометеиздат, 1983. 239 с.
4. Мамаев О.И. Термохалинный анализ вод Мирового океана. Л.: Гидрометеиздат, 1987. 296 с.
5. Матишов Г.Г., Григоренко К.С. Маловодье и роль грунтовых вод в осолонении авандельты Дона // Доклады Академии наук, 2018. Т. 483. № 4. С. 442–446.
6. Матишов Г.Г., Григоренко К.С. Гидрохимический состав воды на взморье и авандельте Дона в условиях маловодья (XX–XXI вв.) // Доклады

Российской академии наук. Науки о Земле, 2021. Т. 499. № 2. С. 193–202. DOI: 10.31857/S2686739721080077.

7. Матишов Г.Г., Клещенко А.В., Григоренко К.С., Московец А.Ю., Кириллова Е.Э. Механизмы осолонения Таганрогского залива в условиях экстремально низкого стока Дона // Наука юга России. 2018. Т. 14. № 3. С. 45–55.

8. Карпов В.А., Ковальчук Ю.Л., Полтаруха О.П., Ильин И.Н. Комплексный подход к защите от морского обрастания и коррозии. – М., Товарищество научных изданий КМК, 2007. 152 с.

9. Синявский В.С., Калинин В.Д. Коррозия и способы защиты алюминиевых сплавов в морской воде соответственно их составу и структуре // Защита металлов, 2005. Т. 41. № 4. С. 347–359.

10. Самые опасные инвазионные виды России (ТОП-100) / ред. Ю.Ю. Дгебуадзе, В.Г. Петросян, Л.А. Хляп. – Москва: Т-во научных изданий КМК, 2018. 688 с.

УДК 620.1: 620.179

## **ПРОБЛЕМЫ КОМПЛЕКСНЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ В УСЛОВИЯХ СЕВЕРА**

А.К. Кычкин<sup>1</sup>, к.т.н.; Л.А. Ерофеевская<sup>2</sup>;

А.А. Кычкин<sup>1</sup>; А.А. Гаврильева<sup>1</sup>

А.К. Kychkin<sup>1</sup>, L.A. Erofeevskaya<sup>2</sup>,

А.А. Kychkin<sup>1</sup>, А.А. Gavrilieva<sup>1</sup>

kychkinplasma@mail.ru, lora-07.65@mail.ru, icen.kychkin@mail.ru,  
gav-ann@yandex.ru

<sup>1</sup>*Обособленное подразделение ФИЦ «Якутский научный центр СО РАН»  
Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО  
РАН.*

<sup>2</sup>*Обособленное подразделение ФИЦ «Якутский научный центр СО РАН»  
Институт проблем нефти и газа СО РАН.*

### ***Аннотация***

Настоящее время практически отсутствуют надежные данные о климатическом старении полимерных композитов при низких температурах эксплуатации, о степени влияния на их прочностные характеристики абиогенных и биогенных факторов (микробиоты-биодеструкторов).

### ***Ключевые слова:***

полимерные композиционные материалы, климатическое старение, биогенные и абиогенные факторы, деструкция

***Keywords:***

polymer composite materials, climatic aging, biogenic and abiogenic factors, degradation

***Реферат***

Сравнивая прочностные показатели, показатели деструкции поверхности и биостойкости базальтопластиковой арматуры до и после старения в близких климатических зонах: в экстремально холодном климате и в арктическом климате, без и с биозаражением, выявлено возникновение дополнительных внутренних напряжений, вызванных влагонасыщением, неодинаковым термическим расширением армирующих волокон и полимерных матриц при понижении температуры и термоциклировании, а также выживаемость иммобилизованных микроорганизмов в условиях холодного климата.

**Введение**

Полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе стеклянных, углеродных, базальтовых, органических и других волокон, используемые в различных отраслях машиностроения, под воздействием климатических факторов из-за необратимых физико-химических превращений в связующих, наполнителях и на границе раздела полимер-волокно (климатическое старение) снижают свои прочностные характеристики [1–3].

По данным [4–7] после длительного экспонирования в ПКМ в различных климатических условиях выявлено падение прочностных показателей на 20–30 % и даже на 40 %. Однако в ряде случаев эта закономерность нарушается. Например, пребывание образцов базальтопластика в условиях экстремально холодного климата вызвало повышение значения относительных показателей сохраняемости

прочностных характеристик  $k_R=R_t/R$ , где  $R$  – исходный показатель свойства материала,  $R_t$  – тот же показатель после климатического старения [8–13], а стеклопластика в условиях умеренного и холодного климата вызвало незначительное уменьшение этих показателей [14]. Представленные результаты не могут быть объяснены методическими недостатками проведенных измерений.

Известно, что основными факторами внешней среды, вызывающими климатическое старение ПКМ, являются температура ( $T$ ) и влажность воздуха ( $\varphi$ ), количество осадков ( $H$ ), присутствие химически активных соединений ( $A$ ), плотность потока суммарной солнечной радиации ( $Q$ ) ультрафиолетовая радиация Солнца ( $q$ ), скорость и направление ветра ( $V$ ), продолжительность климатического воздействия ( $t$ ) [4–7, 15, 16]. Вклад от воздействия каждого из указанных факторов зависит как от типа климата [17], так и от индивидуальных особенностей ПКМ [18] и может влиять на общий баланс физико-химических превращений. Одной из важных причин несовпадения оценки результатов испытаний на климатическую стойкость одних и тех же материалов, проводимых в лабораторных и природных условиях, является видимо не учет процесса их биодеструкции. В общем случае изменение показателей  $k_R$  следует экстраполировать функцией, зависящей от факторов внешней среды, характеристик материала и степени влияния биодеструкторами ( $Ib$ )  $k_R(t)=f[T(t), \varphi(t), Q(t), q(t), H(t), V(t), A(t); \beta_i; Ib(t)]$ . Таким образом, необходимо обосновать механизм старения полимерных материалов на основе комплексного исследования физико-механических свойств и биостойкости, основанная на сравнительной оценке комплекса свойств материалов в исходном состоянии и после воздействия на них факторов старения, до и после взаимодействия с микроорганизмами.

## **Исследования влияния близких климатических зон на свойства базальтопластиковой арматуры**

Были отобраны образцы случайной выборкой из промышленной партии базальтопластиковой арматуры (БПА), представляющие собой однонаправленные стержни диаметром 6 мм с периодическим профилем толщиной 2 мм, сформированным оплеточной нитью. Экспонирование БПА проводилось согласно ГОСТ 9.708-83 в экстремально холодном климате г. Якутска на климатической станции ИФТПС им. В.П. Ларионова СО РАН и в арктическом климате п. Тикси. Образцы подвергались воздействию естественных климатических условий в свободном состоянии.

Сравнение метеоданных климатических зон г. Якутска и п. Тикси за период 2019–2021 гг. приводит к выводам:

– среднемесячная относительная влажность воздуха в Арктической зоне превышает относительную влажность воздуха в экстремально-холодном климате на 20 %.

– количество переходов от минусовой температуры в плюсовую (весеннее время) и обратно (осеннее время) в Якутске более чем в 2 раза превышает количество переходов через «0» температур в Тикси.

– средняя месячная температура в летний период (июнь-август) в Якутске выше, чем в Тикси на 10 °С, а максимальная температура воздуха в этот период в Якутске достигает разницы в 18,8 °С и 13,7 °С.

– в зимний период (с ноября по февраль) минимальная температура воздуха в Якутске ниже на -14,8 °С.

Для исследования упруго-прочностных свойств образцов БПА диаметра 6 мм использовались: определение предела прочности при растяжении –  $\sigma_b$  (ГОСТ 11262-2017), определение предела прочности на статический изгиб –  $\sigma_{и}$  (ГОСТ 4648-2014), определение предела прочности при сжатии –  $\sigma_c$  (ГОСТ 4651-2014). После экспонирования в Якутске выявлено увеличение прочностных характеристик на 4–14 %, до

51 месяцев экспонирования, далее наблюдается снижение показателей и после 64 месяцев снижение доходит до 15 %. После экспонирования в Арктической зоне при 42 месяцев снижение предела прочности на растяжение доходит до 16 %, а предела прочности на изгиб до 33 % (табл. 1).

Таблица 1

Деформационно-прочностные показатели БП арматуры диаметром 6 мм до и после экспонирования

Место экспонирования	Срок, месяцев	Показатель, $R$	Значение показателя $R$ , МПа	Коэффициент сохраняемости, $k_R$
Исходные	0	$\sigma_b$	1120	1
	0	$\sigma_u$	1023	1
	0	$\sigma_c$	410	1
Якутск	28	$\sigma_b$	1206	1,08
	28	$\sigma_u$	1115	1,08
	28	$\sigma_c$	428	1,04
Якутск	51	$\sigma_b$	1275	1,14
	51	$\sigma_u$	1022	0,99
Якутск	64	$\sigma_b$	990	0,88
	64	$\sigma_u$	870	0,85
Тикси	42	$\sigma_b$	942	0,84
Тикси	42	$\sigma_u$	688	0,67

На рисунке 1 представлены характеры разрушения при растяжении образцов БПА при различных сроках экспонирования.

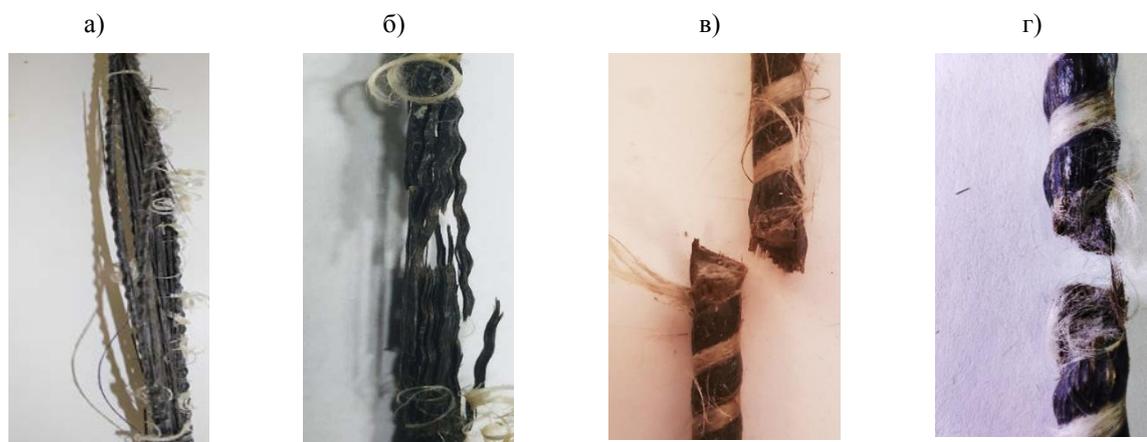


Рис. 1 – Характеры разрушения: а) – вид разрушения исходного образца, б) вид разрушения после 28 месяцев экспонирования в) вид разрушения после 51 месяцев экспонирования г) вид разрушения после 64 месяцев экспонирования

Механизм увеличения и снижения прочностных характеристик БПА со временем экспонирования в экстремально-холодном климате можно обосновать при изучении характера разрушения при растяжении. Для исходных образцов происходит адгезионное разрушение, связанное расслаиванием по отдельным пучкам волокон (рис. 1 а)). После 28 месяцев экспонирования разрушение начинается, как правило, с разрыва оплеточной нити, образующей периодический профиль, дальнейшим расслаиванием и затем разрывом волокон в рабочей зоне стержня. После 51 и 64 месяцев начинается со сколов поверхностного слоя стержня, сопровождением разрыва оплеточной нити (рис. 1 в, г) и дальнейшим вязко-хрупким разрушением в рабочей зоне образца, представляющей когезионное разрушение. Доотверждение связующего приводит к увеличению адгезионной прочности и соответственно, приводит к увеличению прочности композита при этом разрушение композита идет либо по волокну, либо по матрице (когезионное разрушение). Наблюдаемое доотверждение связующего происходит вследствие высокой активности солнечной радиации в Якутске в летний период. Роль атмосферной влаги при этом незначительна. Далее уменьшение прочности композита, возможно вследствие развития магистральной трещины при увеличении жесткости связующего (рис. 1 в, г).

Для определения влияния биодеструкторов на свойства материала, был реализован модельный эксперимент, связанный искусственным биозаражением образцов арматуры. Биозаражение образцов арматуры проводили следующим образом, стержни БПА длиной 1 метр предварительно вымачивали в ванне, заполненной жидким биопрепаратом на основе спор *A. niger* + *A. fumigatus* (в соотношении 1:1, с концентрацией  $1 \cdot 10^9$  клеток на  $1 \text{ см}^3$ ) в течение пяти суток (время необходимое для прорастания спор). После заражения спорами стержни БПА высушивали

контактным способом. Экспонирование биозараженных стержней БПА проводили в г. Якутске и п. Тикси в течение 24 месяцев.

Степень биозараженности БПА микроорганизмами определяли классическим микробиологическим методом.

В таблице 2 представлены усредненные показатели по 8 образцам БПА-6 после 2-х летней экспозиции.

Таблица 2

Степень биозараженности опытных образцов БПА после 2-х летней экспозиции  
(усреднённые показатели)

№ образца БПА	Диаметр БПА, мм	Заданная концентрация МО, млн КОЕ/см куб., <b>10.04.2019 г.</b>	Контроль биозараженности БПА, млн КОЕ/см куб., <b>05.04.2021 г.</b>		% биозараженности от заданной концентрации через 2 года экспозиции, <b>05.04.2021 г.</b>	
			Бактерии р. <i>Bacillus</i>	Грибы Р. <i>Aspergillus</i>	Бактерии р. <i>Bacillus</i>	Грибы Р. <i>Aspergillus</i>
Полигон климатических испытаний п. Тикси						
БПА 6	6,0	1000,0±0,02	63,9±0,22	0,06±0,01	6,4 %	0,01 %
Полигон климатических испытаний г. Якутск						
БПА 6	12,0	1000,0±0,02	106,1±0,18	15,7±0,03	10,6 %	1,6 %

Показано, что через 2 года экспозиции на открытом полигоне в арктической зоне Якутии (Тикси) степень биозаражения бактериями рода *Bacillus* для опытных образцов БПА-6 составила – 6,4 % от заданной концентрации; для образцов, зараженных спорами плесневых грибов рода *Aspergillus* – 0,01 %.

Для опытных образцов БПА-6, экспонируемых на открытом полигоне в умеренной зоне Якутии (Якутск) степень биозаражения бактериями рода *Bacillus* составила – 10,6 % от заданной концентрации; для образцов, зараженных спорами плесневых грибов рода *Aspergillus* – 1,6 % (табл. 3)

После экспонирования в Якутске выявлено увеличение прочностных характеристик чистых (исходных) образцов на 7 % и 8 % после 12 и 24

месяцев экспонирования и наблюдается снижение показателей биозараженных образцов на 19 % и 18 % соответственно; после экспонирования в п. Тикси наблюдается снижение показателей биозараженных образцов на 11 % и 16 % после 12 и 24 месяцев экспонирования (табл. 3).

Таблица 3

Деформационно-прочностные показатели БП арматуры диаметром 6 мм до и после экспонирования

Состояние до экспонирования	Место экспонирования	Срок, месяцев	Показатель, R	Коэффициент сохраняемости, $k_R$
Исходные	Якутск	12	$\sigma_B$	1,07
Исходные	Якутск	24	$\sigma_B$	1,08
Биозараженные	Якутск	12	$\sigma_B$	0,81
Биозараженные	Якутск	24	$\sigma_B$	0,82
Биозараженные	Тикси	12	$\sigma_B$	0,89
Биозараженные	Тикси	24	$\sigma_B$	0,84

Повышение деформационно-прочностных показателей БП арматуры при начальной стадии климатического старения (табл. 1, табл. 2) связано доотверждением полимерной матрицы. Но при этом наблюдается увеличение количества пор на 20–40 % после климатического воздействия, а также наличие пор до 20 мкм (фрактографический анализ) в структуре БПА.

В таблице 4 приведены результаты исследований пористости БПА от времени экспонирования в двух представленных зонах.

Таблица 4

Средние значения открытой пористости БПА, экспонированные в г. Якутске и п. Тикси

Состояние до экспонирования	Место экспонирования	Срок, месяцев	Пористость П, %	
			Ø6 мм	
			Открытый торец	Закрытый торец
Исходные	–	0	0,26	0,14
Исходные	Якутск	28	0,36	0,2
Исходные	Якутск	51	0,77	0,26
Исходные	Тикси	24	0,4	0,2
Исходные	Тикси	54	0,44	0,37
Биозараженные	Якутск	24	0,57	0,37
Биозараженные	Тикси	24	0,35	0,18

Анализ полученных результатов приводит к тому, что необходимо рассматривать другие показатели чувствительные к физико-химическим превращениям (старению) БПА.

Для этого был проведен эксперимент по исследованию влагопоглощения в зависимости от сроков экспонирования выбранных образцов БПА. Образцы БПА были предварительно высушены при температуре 60 °С до постоянной массы. Далее образцы БПА поместили в ненагруженном состоянии в эксикатор над дистиллированной водой. При этом периодически измеряли массу образцов. Относительная влажность составляла 99–100 %, температура воздуха колебалась в пределах 59–64 °С. Экспериментальные данные по влагопоглощению образцов БПА были обработаны в соответствии ГОСТа 4650-2014 и ASTM D5229/D5229M-2020.

Кинетика влагонасыщения исходных образцов БПА диаметра 6 мм подчиняется модели диффузии Фика; кинетика экспонированных образцов БПА диаметра 6 мм и высотой 50 мм имеет аномальный характер: наблюдается две стадии поглощения влаги (рис. 2). Первая стадия ( $0-t_1$ ) аппроксимируется моделью диффузии Фика при этом модель адекватна ( $R^2 > 0,9$ ), вторая стадия ( $t_1-t_2$ ) аппроксимируется линейным приростом поглощенной влаги после квазиравновесия первой стадии ( $M_1$ ). Конструктивность модели влагонасыщения БПА выражается тем, что параметр моделирования – изменение коэффициента диффузии Фика ( $D$ ) отражает степень деградации поверхности БПА, а линейный прирост второй стадии ( $M_2-M_1$ ) влагонасыщения отражает плотность микроканалов в БПА или степень адгезии волокно/связующее [20] (рис. 2, табл. 5).

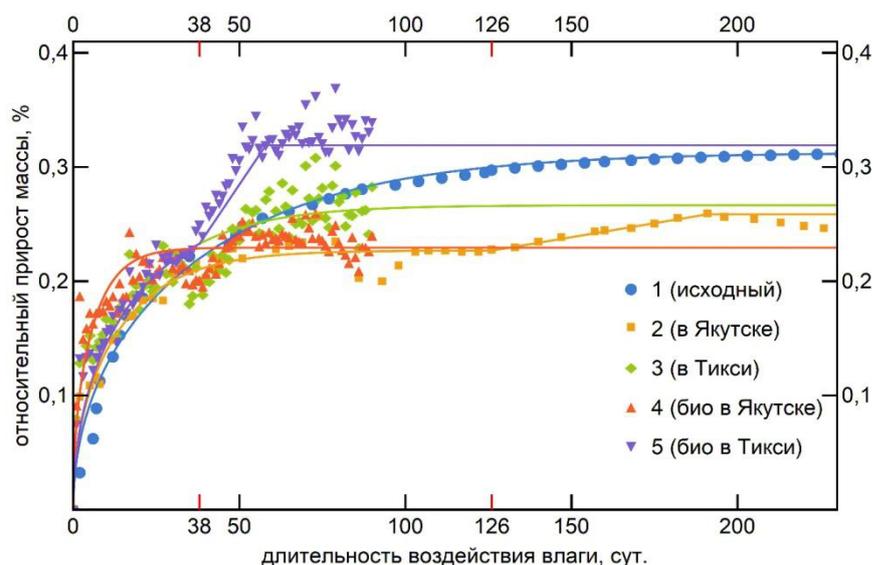


Рис. 2 – Средние экспериментальные значения содержания влаги образцов БПА диаметра 6 мм и длины 50 мм при относительной влажности 98% и температуре 60 °С и ее аппроксимация. Наблюдается две стадии поглощения влаги: 1 – исходный образец, 2 – образец после экспонирования в Якутске в течение 28 месяцев, 3 – образец после экспонирования в Тикси в течение 24 месяцев, 4 – биозараженный образец после экспонирования в Якутске в течение 24 месяцев, 5 – биозараженный образец после экспонирования в Тикси в течение 24 месяцев

Таблица 5

Параметры модели поглощения влаги экспонированных образцов БПА диаметром 6 мм и высотой 50 мм

Состояние до экспонирования	Место экспонирования	Срок, месяцев	$M_1$ , %	$D \cdot 10^6$ , см <sup>2</sup> /сут	$t_1$ , сут	$t_2$ , сут	$M_2$ , %	$R^2$
Исходные	-	-	0,31	3,49	-	-	-	0,94
Исходные	Якутск	28	0,23	9,24	126	191	0,26	0,94
Исходные	Тикси	24	0,27	6,95	За 90 дней не было	За 90 дней не было	За 90 дней не было	0,79
Биозараженные	Якутск	24	0,23	22,13	38	45	0,24	0,83
Биозараженные	Тикси	24	0,24	12,08	38	58	0,32	0,91

Уровень влагосодержания всех образцов не превышал 0,4 %, что указывает на то, что содержание микропор, микроканалов и дефектов в образцах низкое. Коэффициент диффузии после экспонирования в Якутске незараженных и зараженных образцов по сравнению с исходными –

изменился в 2,6 и 6,3 раз; коэффициент диффузии после экспонирования в Тикси незараженных и зараженных образцов по сравнению с исходными – изменился в 2 и 3,4 раз, что указывает на то, что деструкция поверхности БПА после экспонирования в Якутске выше, чем – в Тикси. Время начала второй стадии поглощения влаги образцов экспонированных в Якутске сократилось с 126 суток до 38 суток после биозаражения, что указывает на то что биозаражение ослабляет упругие свойства связующего и/или адгезию волокно/связующее (рис. 2, табл. 5).

### **Выводы**

1. В зависимости от состава, схемы армирования и технологии изготовления образцы из ПКМ могут содержать на поверхности или в объеме дефекты, микропоры и капилляры, которые не оказывают значимого влияния на совокупность деформационно-прочностных показателей в исходном состоянии и на начальной стадии старения.

2. Полученные результаты упруго-прочностных характеристик показывают, что процесс доотверждения полимерной матрицы может достигать до 4 лет, и привести к повышению прочностных характеристик.

3. Модельным экспериментом биозаражения показано относительное значение влияния биодеструкторов на прочностные характеристики ПКМ. В результате сравнительных испытаний, установлено уменьшение предела прочности на 19–21 %.

4. Одним из показателей чувствительным к физико-химическим превращениям при старении БПА можно принять количественный параметр поглощения влаги.

5. Кинетика поглощения влаги базальтопластиковой арматурой диаметра 6 мм после воздействия экстремально холодного и арктического климата при стационарном тепловлажностном режиме имеет три стадии. Первую стадию адекватно описывает модель диффузии Фика, вторую –

линейного роста, третью – влагонасыщения с последующем линейным спадом (выщелачивание связующего).

6. В наших дальнейших исследованиях предполагается установить количественные соотношения между показателями физико-химических превращений связующего (деструкции, пластификации, доотверждения, структурной релаксации, накопления микродефектов и др.) и комплексом деформационно-прочностных показателей ПКМ от степени заражения. Открывается перспектива на количественном уровне обосновать синергизм влияния значимых факторов экстремально холодного климата и биогенных факторов.

### **Список литературы**

1. Long-term durability of polymeric matrix composites. Ed. by K.V. Pochiraju, G.P. Tandon, G.A. Schoeppner. 2012. Springer. 677 p.

2. Service Life Prediction of Polymers and Plastics Exposed to Outdoor Weathering / Eds: C.C. White, K.M. White, L.E. Pickett. William Andrew Publ. 2017. 342 p.

3. Старцев В.О. Климатическая стойкость полимерных композиционных материалов и защитных покрытий в умеренно-теплом климате // Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов. Москва, 2018. 308 с.

4. Dexter H.B. Long-term environmental effects and flight service evaluation of composite materials // Report NASA. 1987. No. NASA TM-89067.

5. Hoffman D.J. Bielawski W.J. Environmental exposure effects on composite materials for commercial aircraft // NASA. CR-187478. 1990.

6. Baker D.J. Ten-Year Ground Exposure of Composite Materials Used on the Bell Model 206L Helicopter Flight Service Program // NASA Technical Paper 3468, ARL Technical Report 480. Hampton. Virginia. 1994.

7. Vodicka R. Environmental Exposure of Boron-Epoxy Composite Material // DSTO Aeronautical and Maritime Research Lab., Melbourne, Australia, DSTO-TN-0309. 2000.

8. Startsev O.V., Lebedev M.P., Kychkin A.K. The effects of aggressive environments on the mechanical properties of basalt plastics // Heliyon. 2020. Vol. 6, No 3. Article e03481.

9. Федоров Ю.Ю., Бабенко Ф.И., Герасимов А.А., Лапий Г.П. Исследование влияния холодного климата на механические свойства композитных стержней из стекло- и базальтопластиков // Промышленное и гражданское строительство. 2016. № 8. С. 30–32.

10. Кычкин А.К., Попов В.В., Кычкин А.А. Климатическая стойкость базальтокомпозитных арматур // Наука и образование. 2017. № 1. С. 71–74.

11. 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.

12. Kychkin A.K. , Golikov N.I., Popov V. V., Kychkin A.A. Research into impacts of extremely cold climates on properties of basalt plastic rods // Procedia Structural Integrity. 2019. Vol. 20. P. 198–205.

13. Кычкин А.К., Попов В.В., Кычкин А.А. Исследование влияния экстремально холодного климата на свойства базальтопластиковых стержней // Известия Самарского научного центра Российской Академии наук. 2020. № 2. С. 25–31.

14. Андреева Н.П., Павлов М.Р. Николаев Е.В., Курносоев А.О. Исследование влияния воздействия атмосферных факторов на свойства полимерного конструкционного стеклопластика на цианэфирной основе в

естественных условиях холодного, умеренного и тропического климата // Труды ВИАМ. 2019. № 3. С. 105–114.

15. 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.

16. 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.

17. Urzhumtsev Yu.S., Cherskii I.N. Scientific principles of engineering climatology of polymeric and composite materials // Mechanics of Composite Materials. 1986. Vol. 21. P. 498–504.

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

19. Исакаев Э.Х., Мордынский В.Б., Подымова Н.Б., Сидорова Е.В., Школьников Е.И. Определение пористости газотермических покрытий // Физика и химия обработки материалов. 2010. № 5. С. 71–77.

20. Kychkin A.K., Gavriliyeva A.A., Vasilieva A.A., Kychkin A.A., Lebedev M.P., Sivtseva A.V. Assessment of Extremely Cold Subarctic Climate Environment Destruction of the Basalt Fiber Reinforced Epoxy (BFRE) Rebar Using Its Moisture Uptake Kinetics // Polymers. 2021. 13. Art. No. 4325.

УДК 543.42.061

## **ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ СТАБИЛИЗАТОРА СО-4 МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

А.Л. Федоров<sup>1</sup>, к.т.н.; Е.С. Петухова<sup>1</sup>, к.т.н.; А.Г. Аргунова<sup>1</sup>, к.т.н.

## **STUDY OF THE INFLUENCE OF UV RADIATION ON THE STRUCTURE OF CO-4 STABILIZER BY IR SPECTROSCOPY**

A.L. Fedorov<sup>1</sup>, PhD; E.S. Petukhova<sup>1</sup>, PhD; A.G. Argunova<sup>1</sup>, PhD

gelvirb@mail.ru, evgspar@rambler.ru, parnikova@inbox.ru

<sup>1</sup>*Институт проблем нефти и газа СО РАН обособленное подразделение  
ФИЦ «Якутский научный центр СО РАН», г. Якутск, Россия*

### ***Аннотация***

В статье изложены результаты исследования структуры стабилизатора СО-4 после воздействия на него ультрафиолетового (УФ) излучения методом инфракрасной (ИК) спектроскопии. Показано, что стабилизатор претерпевает структурные изменения. Предложены вероятные механизмы изменения структуры.

### ***Ключевые слова:***

инфракрасная спектроскопия, хиноны, пространственно-затрудненные фенолы, ультрафиолетовое излучение

### ***Abstract***

The article presents the results of studying the structure of the CO-4 stabilizer after exposure to ultraviolet (UV) radiation by infrared (IR)

spectroscopy. It is shown that the stabilizer undergoes structural changes. Probable mechanisms of structure change are proposed.

***Keywords:***

infrared spectroscopy, quinones, hindered phenols, ultraviolet radiation

***Реферат***

Проведено экспонирование стабилизатора СО-4 под воздействием УФ-излучения в течение 6, 12, 18, 24 ч. По мере облучения изменяется окраска образцов – исходная белая окраска переходит в бежевую, а затем в коричневую. Изменения в структуре стабилизатора исследовали методом ИК-спектроскопии с применением приставки нарушенного полного внутреннего отражения. Показано, что УФ-излучение вызывает изменения в структуре стабилизатора в несколько стадий, что подтверждается данными интерпретации ИК-спектров. Исследование механизмов трансформации структуры стабилизатора позволит избежать ошибок несовместимости, вызванных антагонистическим эффектом по отношению друг к другу используемых компонентов при стабилизации полимеров.

**Введение**

Стабилизаторы (антиоксиданты) на основе пространственно-затрудненных фенолов получили широкое применение в качестве добавок в полимерные материалы. Они призваны прерывать цепь радикальных окислительных реакций, путем нейтрализации образующихся в полимере радикалов. Сами по себе пространственно-затрудненные фенолы являются достаточно эффективными, однако их эффективность может быть существенно повышена путем добавления в их структуру других фрагментов или функциональных групп, например, 2-аминотиазола, фосфатной группы, серы и многих других [1]. Среди гибридных стабилизаторов наиболее привлекательными, благодаря нетоксичности и

высокой эффективности, являются серосодержащие производные пространственно-затрудненных фенолов [2]. Однако, исследований, связанных с изучением продуктов, образующихся из этих веществ при ингибировании радикальных реакций, не имеется. В этой связи, с данной работе сделана попытка выяснить, что происходит с самим стабилизатором под воздействием УФ-излучения.

### Объекты и методы исследования

Стабилизатор СО-4 – Бис 3,3'-[(3,5-ди-третбутил-4-гидроксифенил)-пропил]дисульфид разработка Новосибирского института органической химии им. Н.Н. Ворожцова. Данный стабилизатор относится к пространственно-затрудненным фенольным стабилизаторам (рис. 1).

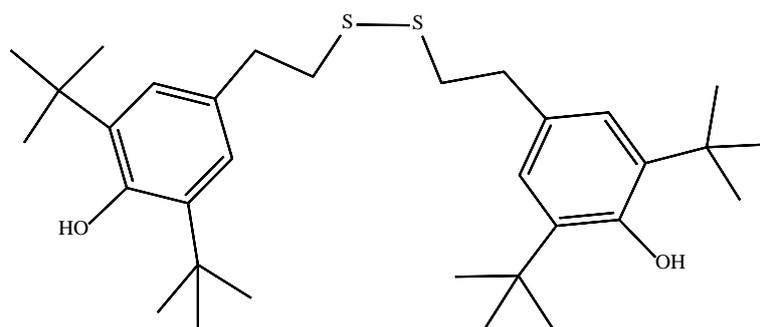


Рис. 1 – Структурная формула стабилизатора СО-4

### Экспонирование под УФ-излучением

Небольшое количество стабилизатора насыпали на предметное стекло, расположенное горизонтально, которое снизу подогревали термофеном. При этом стабилизатор будучи порошкообразным переходит в состояние прозрачной бесцветной жидкости и образует на стекле каплю. В таком состоянии давали остыть стеклу и стабилизатор кристаллизовался. Таким образом получали образцы для дальнейшего экспонирования под УФ-излучением.

В качестве источника УФ-излучения использовали лампу ДРЛ-1000, имеющую поток излучения в диапазоне 240–320 нм 128 Вт. Стенд для экспонирования представляет из себя раму с двумя окружностями, выполненными из металлической проволоки, закрепленными между собой плоскопараллельно при помощи поддерживающих опор. Лампа установлена внутри рамы таким образом, чтобы она оказалась между окружностями, и чтобы продольная ось лампы проходила через центры обеих окружностей. Радиус окружностей 25 см, то есть образцы, закрепленные на проволоке, являющейся периметром окружности, располагались на расстоянии 25 см от лампы.

Лампа ДРТ-1000 является мощным источником не только УФ, но и теплового излучения. Кроме того, из-за испускания жесткого ультрафиолета в воздухе происходит образование озона в ощутимых количествах. В связи с вышеперечисленными особенностями стенд эксплуатировался исключительно на улице.

Для детального изучения и наблюдения за ходом изменения в составе стабилизатора с течением времени, образцы подвергали воздействию УФ-излучения в течение 6, 12, 18 и 24 часов.

Экспонированные образцы исследовали методом ИК-спектроскопии на предмет качественного изменения их состава под воздействием УФ-излучения. Для получения спектров использовали прибор Nicolet Protégé 460 ESP с установленной приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО), оснащенной алмазной призмой. Спектры регистрировали в диапазоне 500–4000 см<sup>-1</sup>, с разрешением 2 см<sup>-1</sup>. Количество сканирований для получения одного усредненного спектра равнялось 32. Обработку спектров проводили в программе OMNIC.

### **Результаты и их обсуждение**

На рис. 2 приведен ИК-спектр исходного стабилизатора СО-4.

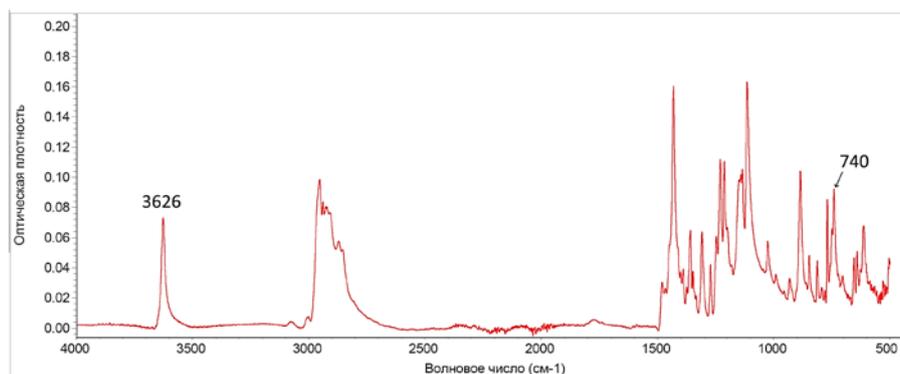


Рис. 2 – ИК-спектр стабилизатора СО-4

Наиболее информативными пиками в спектре стабилизатора, с точки зрения наблюдения за структурными изменениями, являются пик при 3626 и 740  $\text{см}^{-1}$ . Пик при 3626  $\text{см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям О-Н группы, в котором атом водорода «свободен», т.е. не участвует в образовании водородных связей с кем-либо, что вызвано стерическим эффектом разветвлённых заместителей в ароматическом кольце в положении 2 и 6. Пик при 740  $\text{см}^{-1}$  относится к внеплоскостным деформационным колебаниям С-Н в ароматическом кольце.

По мере УФ-облучения, было замечено, что стабилизатор постепенно меняет окраску с исходной с почти белой до бежевой, затем бежевая окраска становится более интенсивной и, в итоге, превращается в темно-коричневую (рис. 3).

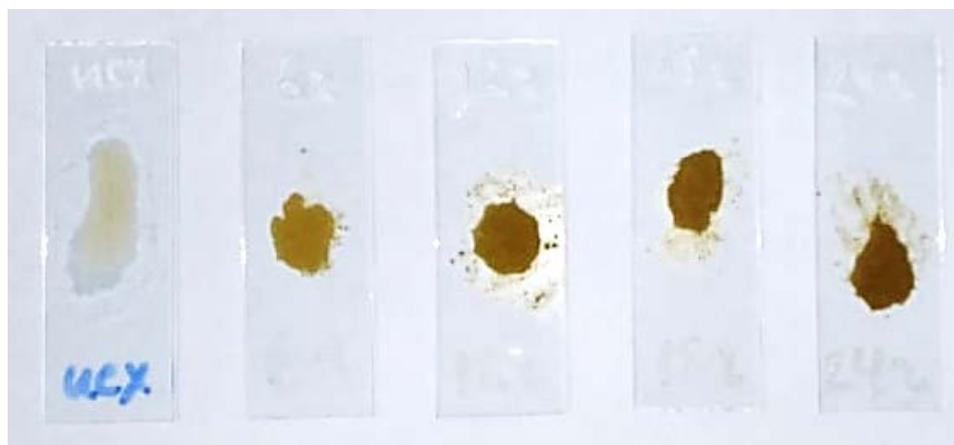


Рис. 3 – Изменение окраски стабилизатора от времени облучения.  
Слева-направо: исходный стабилизатор, после 6, 12, 18 и 24 ч облучения

Изменение окраски вызвано изменением структуры стабилизатора, сопровождающееся образованием производных хинона [3]. Известно [4], что хинонные структуры, являющиеся продуктами превращения фенолов с сопряженными системами *p*-электронов, в различной степени поглощают свет, в том числе, и в видимой области.

На рис. 4 приведены ИК-спектры образцов стабилизатора, экспонированных в течение разных периодов времени.

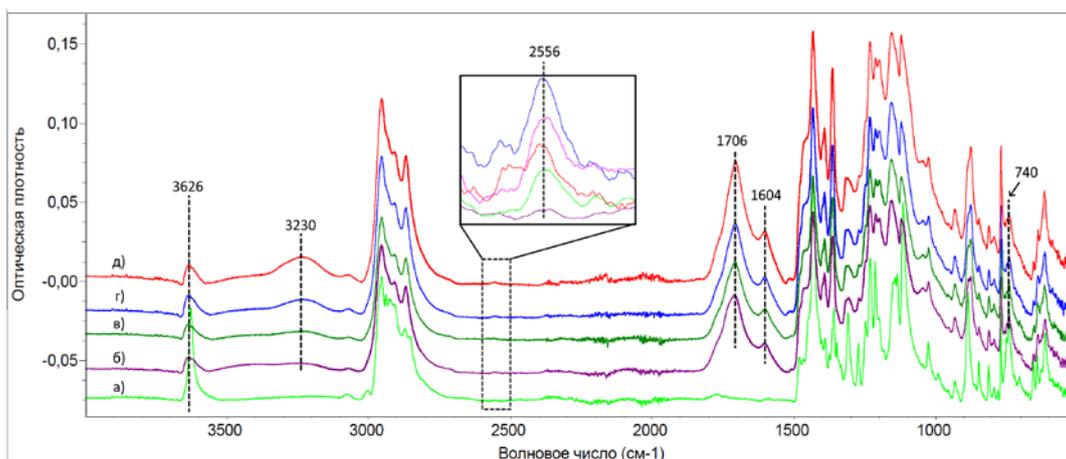


Рис. 4 – ИК-спектры исходного стабилизатора СО-4 (а) и стабилизатора, экспонированного в течение 6 (б), 12 (в), 18 (г) и 24 ч (д)

Из рис. 4 отчетливо видно, что заметно уменьшилась интенсивность пика при  $3626\text{ см}^{-1}$ , что указывает на отрыв водорода от гидроксильной группы. Наряду с этим наблюдается появление пика при  $1706\text{ см}^{-1}$ , который свидетельствует об образовании карбонильной группы  $>\text{C}=\text{O}$  (валентные колебания). Появляется пик при  $1604\text{ см}^{-1}$ , соответствующий валентным колебаниям двойной связи  $\text{C}=\text{C}$ . Также можно заметить уменьшение интенсивности пика при  $740\text{ см}^{-1}$ , что говорит об структурном изменении ароматического кольца. Кроме всего прочего, появляется широкий пик в области  $3230\text{ см}^{-1}$ , который указывает на наличие гидроксильной группы  $-\text{OH}$  со связанным водородом, т.е. водород в нем

образует с каким-либо более электроотрицательным элементом водородную связь.

К сожалению, дисульфидная связь у исследованных образцов не может быть зарегистрирована прибором при использовании приставки НПВО, поскольку при этом происходит сужение рабочего диапазона. Однако, регистрируется пик в области  $2550 \text{ см}^{-1}$  у экспонированных образцов, относящийся к валентным колебаниям связи S-H, что указывает на наличие тиолов.

На основании данных интерпретации ИК-спектров можно предположить, что стабилизатор претерпел структурные изменения нижеописанным образом.

В первую очередь, при УФ-воздействии на стабилизатор СО-4 происходит обрыв дисульфидной связи с образованием тиильных радикалов [5] как показано на рис. 5.

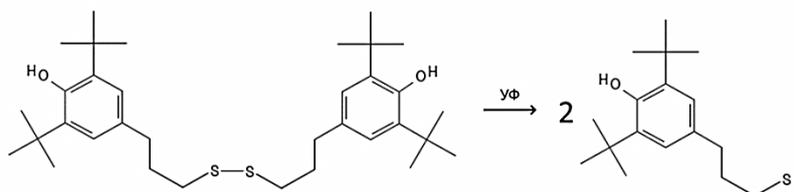


Рис. 5 – Схема образования тиильного радикала под воздействием УФ-излучения

Активный тиильный радикал превращается в тиол за счет атома водорода ОН-группы ароматического кольца СО-4 (рис. 6).

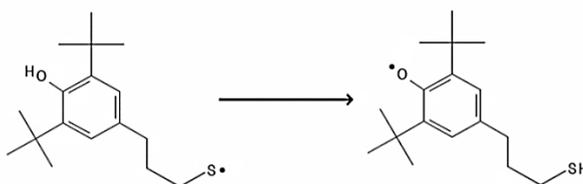


Рис. 6 – Схема трансформации тиильного радикала в феноксильный радикал

Далее феноксильный радикал диспропорционирует с образованием хинонметида и фенола (рис. 7) [6].

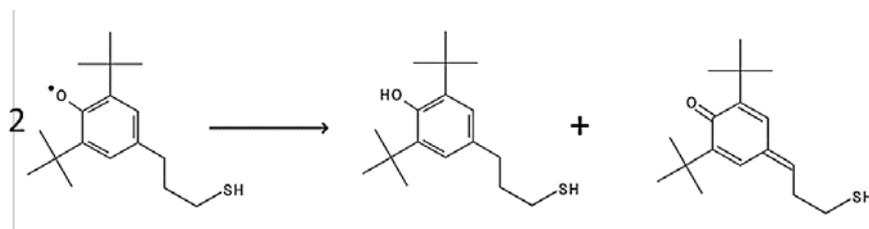


Рис. 7 – Реакция диспропорционирования феноксильного радикала

Хинонметиды способны к димеризации с образованием димерных продуктов (рис. 8) [7].

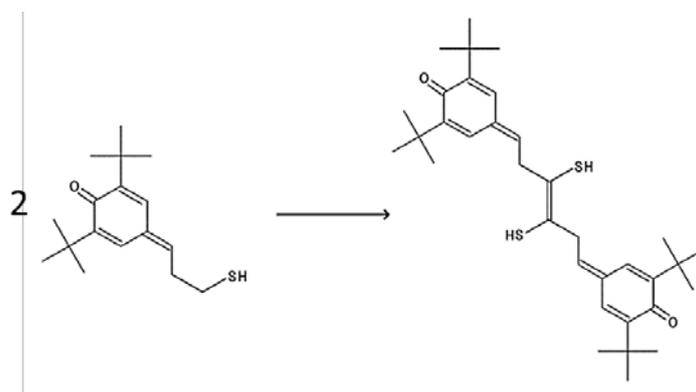


Рис. 8 – Димеризация хинонметида

Первичное изменение окраски стабилизатора вероятнее всего происходит на стадии диспропорционирования, когда белая окраска сменяется на бежевую. Дальнейшее, более интенсивное, окрашивание связано с димеризацией хинонметида.

### Заключение

Проведено экспонирование стабилизатора СО-4 под воздействием УФ-излучения. Показано, что данный стабилизатор при УФ-облучении изменяет окраску, что вызвано образованием хиноидных структур, способных поглощать в видимой области. Данное предположение

подтверждается данными ИК-спектроскопии. На основе данных ИК-спектроскопии выдвинуты предполагаемые схемы превращений.

### **Благодарности и финансирование**

*Работа выполнена в рамках Госзадания Министерства науки и высшего образования РФ № 122011100162-9, FWRS-2021-0004.*

*Выражаем благодарность Центру коллективного пользования ФИЦ ЯНЦ СО РАН за возможность проведения исследований на научном оборудовании Центра (грант №13.ЦКП.21.0016).*

### **Список использованной литературы**

1. Mankar V.H., Chhavi. Sterically Hindered Phenols as Antioxidant // European Journal of Molecular & Clinical Medicine. 2020. Vol. 7 (7). P. 3481–3491.
2. Синтез и исследование антиокислительных свойств новых серосодержащих производных пространственно-затрудненных фенолов / А.Е. Просенко, Е.И. Терах, Н.В. Кандалинцева [и др.] // Журнал прикладной химии. 2001. Т. 74. № 11. С. 1839–1842.
3. De la Rie E.R. Polymer Stabilizers. A Survey with Reference to Possible Applications in the Conservation Field // Studies in Conservation. – 1988. Vol. 33 (1). P. 9–22.
4. Pospíšil J., Nešpůrek S., Zweifel H., Kuthan J. Photo-bleaching of polymer discoloration caused by quinone methides // Polymer Degradation and Stability. 2002. Vol. 78 (2). P. 251–255. doi:10.1016/s0141-3910(02)00139-8.
5. Pawelec W., Holappa A., Tirri T., Aubert M., Hoppe H., Pfaendner R., Wilén C-E. Disulfides – Effective radical generators for flame retardancy of polypropylene // Polymer Degradation and Stability. 2014. Vol. 110. P. 447–456. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2014.09.013.

6. Рогинский В.А. Пространственно-затрудненные фенолы – антиоксиданты для полиолефинов. Связь антиокислительной активности со строением (обзор) // Высокомолекулярные соединения. 1982. Т. 24. № 9. С. 1808–1827.

7. Turner A.B. Quinone methides // Quarterly Reviews, Chemical Society. 1964. Vol. 18. P. 347–360.

УДК 582.284.51

**ИССЛЕДОВАНИЕ КЛИМАТИЧЕСКОГО  
И МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ  
НА ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ**

А.А. Кривушина<sup>1</sup>, к.б.н.; В.О. Старцев<sup>1</sup>, д.т.н.; А.М. Коган<sup>1</sup>

**STUDY OF CLIMATIC AND MICROBIOLOGICAL EFFECTS  
ON PAINT COATINGS**

A.A. Krivushina<sup>1</sup>, V.O. Startsev<sup>1</sup>, A.M. Kogan<sup>1</sup>

vostartsev@viam.ru

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

<sup>1</sup>*Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)*

***Аннотация***

Выделены 11 новых штаммов микромицетов с образцов полимерных материалов, экспонируемых в г. Москва и г. Геленджик. Проведены испытания четырёх типов образцов лакокрасочных покрытий на грибостойкость по трем методам ГОСТ 9.049 с применением стандартных тест культур. Проведены испытания четырёх типов образцов лакокрасочных покрытий на грибостойкость по 2 методу ГОСТ 9.049 с применением отдельных монокультур выделенных 11-ти штаммов микромицетов. Выбраны наиболее активные штаммы микромицетов.

***Ключевые слова:***

биоповреждения, грибостойкость, лакокрасочные покрытия, микробиологическая стойкость, микроорганизмы, плесневые грибы, полимерные материалы

***Annotation***

11 new strains of micromycetes were isolated from samples of polymer materials exhibited in Moscow and Gelendzhik. Tests of four types of paintwork samples for fungus resistance were carried out according to three methods of GOST 9.049 using standard test cultures. Tests of four types of paintwork samples for fungus resistance according to the 2nd method of GOST 9.049 were carried out using separate monocultures of isolated 11 strains of micromycetes. The most active strains of micromycetes were selected.

***Keywords:***

biodeterioration, resistance to fungi, paint coatings, microbiological resistance, microorganisms, mold fungi, polymer materials

**Введение**

Микробиологические повреждения лакокрасочных покрытий — одни из часто встречающихся случаев биоповреждений. Характерные признаки их проявления – пятна различной окраски и налеты, которые представляют собой колонии микроскопических плесневых грибов и бактериальной слизи. На поверхностях лакокрасочных покрытий в местах с повышенной влажностью при микробиологических повреждениях часто можно наблюдать растрескивание и отслаивание покрытий, образование бугров и отверстий и другие негативные последствия жизнедеятельности микроорганизмов [1, 2].

Биоповреждения лакокрасочных покрытий обычно сочетаются с повреждающим воздействием на них других факторов внешней среды –

атмосферной влаги с растворенными в ней агрессивными химическими веществами, воздействием солнечного света, повышенных температур и т. д. В последнее десятилетие активно развиваются новые методы исследования старения [3–11] и коррозии [12–15] авиационных материалов, в том числе лакокрасочных покрытий [16, 17], осуществляется поиск новых штаммов микромицетов – потенциальных деструкторов полимерных материалов [18, 19].

Целью данной работы является изучение воздействия микроорганизмов, выделенных в условиях двух разных климатических зон, на лакокрасочные покрытия в лабораторных условиях.

### **Материалы и методы**

Для выявления новых штаммов микроорганизмов – потенциальных деструкторов были взяты мазки с поверхности материалов, экспонируемых в МЦКИ имени Г.В. Акимова (г. Москва) и в ГЦКИ Г.В. Акимова (г. Геленджик). Для выделения культур были использованы среды двух составов: агаризованное сусло (сусло-агар) и среда Чапека. Для определения культуры грибов высевали на чашки Петри со средой Чапека и помещали в термостаты с температурой +28 °С. Определение грибов проводили с помощью определителей [20–25].

Для испытаний образцов лакокрасочных покрытий использовали культуры микромицетов, определенные в ГОСТ 9.049-91: *Aspergillus niger* van Tieghem, *Aspergillus terreus* Thom, *Aspergillus oryzae* (Ahlburg) Cohn, *Chaetomium globosum* Kunze, *Paecilomyces varioti* Bainier, *Penicillium funiculosum* Thom, *Penicillium chrysogenum* Thom, *Penicillium cyclopium* Westling, *Trichoderma viride* Pers, ex Fr.

В исследовании для испытаний образцов лакокрасочных покрытий были использованы три метода приготовления суспензии спор микромицетов. При первом методе (метод 1 ГОСТ 9.049) образцы инокулировали (заражали) водной суспензией спор микромицетов. При

данном методе микромицеты способны расти только за счет питательных веществ, содержащихся в материале. Во втором методе (метод 2 ГОСТ 9.049) образцы инокулировали водной суспензией спор микромицетов с добавлением водорастворимых минеральных солей. В третьем методе (метод 3 ГОСТ 9.049) образцы инокулировали водной суспензией спор микромицетов с добавлением водорастворимых минеральных солей и сахарозы. В случае последних двух методов микромицеты могут расти не только за счет питательных веществ, которые потенциально содержит сам материал, но и за счет дополнительных источников питания, используемой при приготовлении суспензии. Метод 3 ГОСТ 9.049 также используется для определения фунгицидных и фунгистатических свойств материалов.

Испытания проводились на образцах лакокрасочных покрытий ЭП-140 (серый и красный пигменты) и ВЭ-69 (серый и красный пигменты). Эмали ВЭ-69 и ЭП-140 пользуются большим спросом у предприятий авиационной отрасли, поэтому важно знать ресурс работы покрытия на ее основе в условиях различных климатических условий.

Образцы лакокрасочных покрытий инокулировали с помощью пульверизатора суспензией спор микромицетов равномерно по всей поверхности. Контрольные образцы не подвергались инокулированию суспензией спор микромицетов. Инокулированные и контрольные образцы покрытий помещали в специальные камеры, которые поддерживают заданную температуру и влажность. В камерах образцы проходили экспозицию в течение заданного времени при температуре  $29 \pm 2$  °C и относительной влажности воздуха более 90 %. После завершения испытаний образцы извлекали из камеры, просматривали, микроскопировали при увеличении 50 крат и проводили оценку грибостойкости по росту грибов на образцах по шести балльной шкале ГОСТ 9.048. Если при осмотре образца под микроскопом не было найдено проросших спор и конидий – образец оценивался в 0 баллов. Если при

микроскопировании обнаруживали проросшие споры и слабо развитый мицелий – образец оценивали в 1 балл. При микроскопировании найден довольно развитый мицелий или спороношение – 2 балла. Если при осмотре невооруженным глазом слабо определяются мицелий и (или) спороношение, но при микроскопировании отчетливо видны – 3 балла. В случае, если развитие грибов отчетливо видно невооруженным глазом, менее 25 % поверхности исследуемого образца покрыто мицелием – 4 балла. И, наконец, если отчетливо видно развитие грибов, и они покрывают более 25 % всей поверхности образца – оценка 5 баллов.

Длительность испытаний на грибостойкость составила 28 суток при испытаниях со стандартными культурами ГОСТ 9.049 и 45 суток при испытаниях с культурами, выделенными с образцов на площадках МЦКИ и ГЦКИ.

Оценка свойств ЛКП проводилась в соответствии со стандартными методиками, принятыми в лакокрасочной промышленности [26]: метод определения блеска покрытий (ГОСТ 31975–2013); метод определения цветового различия (ГОСТ Р 52490–2005).

### **Результаты и обсуждение**

В результате выделения грибов было получено 5 культур микромицетов с образцов после экспозиции в МЦКИ им. Г.В. Акимова и 6 культур микромицетов с образцов после экспозиции в ГЦКИ им. Г.В. Акимова.

В условиях МЦКИ им. Г.В. Акимова (г. Москва) было выделено 5 штаммов микромицетов:

1. *Acremonium sp.*
2. *Aspergillus flavus*
3. *Aspergillus niger*
4. *Aspergillus terreus*

5. *Aspergillus sp.*

В условиях ГЦКИ им. Г.В. Акимова (г. Геленджик) было выделено 6 штаммов микромицетов:

1. *Alternaria alternata*
2. *Arthrimum phaeospermum*
3. *Epicoccum nigrum*
4. *Penicillium citrinum*
5. *Penicillium rubrum*
6. *Penicillium rugulosum*

Далее были проведены исследования грибостойкости образцов ЭП-140 и ВЭ-69 в лабораторных условиях по трём методам ГОСТ 9.049 с использованием стандартных тест-культур. Испытания проводились с целью выбора методики для дальнейших испытаний по воздействию штаммов микромицетов, выделенных в естественных условиях. Результаты испытаний образцов лакокрасочных покрытий на стойкость к плесневым грибам в соответствии с ГОСТ 9.049-91 по методам 1,2 и 3 представлены в таблице 1.

Таблица 1

Грибостойкость образцов покрытий после 28 суток испытаний по ГОСТ 9.049

№	Покрытие	Грибостойкость, баллы			
		Метод 1	Метод 2	Метод 3	Контроль
1	ЭП-140, серый цвет	2	5	5	0
2	ЭП-140, красный цвет	2	5	5	0
3	ВЭ-69, серый цвет	0	5	5	0
4	ВЭ-69, красный цвет	1	5	5	0

Как видно из таблицы 1, все испытанные по методу 1 лакокрасочные покрытия являются грибостойкими, наименьший рост микромицетов (0-1 балл) отмечен на образцах ВЭ-69. При испытаниях по методам 2 и 3, с добавлением питательных элементов для грибов, отмечен активный рост

микроспоридиоцидов (5 баллов) на всех испытанных покрытиях, что свидетельствует об отсутствии фунгицидных и фунгистатических свойств данных материалов. Исследование адгезионных свойств покрытий ВЭ-69 и ЭП-140 после 28 суток испытаний на грибостойкость не выявило каких-либо изменений на всех образцах.

Для дальнейших испытаний был выбран метод 2 ГОСТ 9.049, время эксперимента было увеличено с 28 суток до 45 суток. На данном этапе работе образцы лакокрасочных покрытий ЭП-140 и ВЭ-69 инокулировали монокультурами отдельных штаммов микроспоридиоцидов, выделенных в естественных условиях. В испытаниях использовались все 11 штаммов плесневых грибов, выделенных с образцов после экспозиции в МЦКИ им. Г.В. Акимова (г. Москва) и ГЦКИ им. Г.В. Акимова (г. Геленджик). Испытания проводились с целью выявления наиболее активных деструкторов среди микроспоридиоцидов, выделенных в естественных условиях, а также определения степени грибостойкости покрытий к отдельным штаммам. Результаты испытаний представлены в таблице 2.

Таблица 2

Грибостойкость образцов покрытий после 45 суток испытаний по ГОСТ 9.049, метод 2

№	№ штамма	Вид гриба	Грибостойкость, баллы			
			ЭП-140, серый	ЭП-140, красный	ВЭ-69, серый	ВЭ-69, красный
1	viam193	<i>Acremonium sp.</i>	5	5	5	5
2	viam138	<i>Alternaria alternata</i>	4	4	5	4
3	viam139	<i>Arthrinium phaeospermum</i>	5	5	5	5
4	viam194	<i>Aspergillus flavus</i>	5	5	4	4
5	viam195	<i>Aspergillus niger</i>	5	5	5	5
6	viam197	<i>Aspergillus sp.</i>	5	5	5	5
7	viam196	<i>Aspergillus terreus</i>	4	5	4	5
8	viam141	<i>Epicoccum nigrum</i>	3	3	3	3
9	viam142	<i>Penicillium citrinum</i>	5	5	4	4
10	viam143	<i>Penicillium rubrum</i>	5	5	5	5
11	viam144	<i>Penicillium rugulosum</i>	5	5	5	5

Как видно из таблицы 2, практически для всех выделенных штаммов отмечен довольно активный рост на образцах лакокрасочных покрытий в условиях эксперимента с дополнительным питанием (метод 2), что является имитацией органических загрязнений в условиях эксплуатации. Наименьшее количество мицелия на поверхности образцов отмечено для штамма *Epicoccum nigrum* viam141, для всех остальных штаммов наблюдалось развитие мицелия, занимавшего от 20 до 80 % площади образцов. Причем существенной разницы между марками лакокрасочных покрытий по активности роста на них плесневых грибов не наблюдается. Наиболее активный рост на образцах (5 баллов по шкале ГОСТ 9.048) отмечен для 6 штаммов: *Acremonium sp.* viam193, *Aspergillus niger* viam195, *Aspergillus sp.* viam197, выделенных в условиях МЦКИ, и *Arthrimum phaeospermum* viam139, *Penicillium rubrum* viam143, *Penicillium rugulosum* viam144, выделенных в условиях ГЦКИ. Микробиологические испытания с выбранными деструкторами будут продолжены.

Далее были проведены исследования изменений блеска и цвета образцов лакокрасочных покрытий после воздействия микромицетов. Как видно из данных табл. 3 и табл. 4, изменение цвета покрытий ВЭ-69 и ЭП-140 с красным пигментом под воздействием грибов выше, чем для покрытий аналогичных эмалей с серым пигментом. Наибольшее цветовое различие лицевой стороны наблюдается у эмали ЭП-140 красного цвета со средним значением 6,38 усл. ед., минимальное – у эмали ВЭ-69 серого цвета со средним значением 0,27 усл. ед.

Наибольшее изменение блеска со средним значением 15,59 принадлежит эмали ВЭ-69 красного цвета, остальные типы покрытий показали примерно схожие результаты изменения блеска лицевой стороны: ВЭ-69 серого цвета – 12,57; ЭП-140 красного цвета – 12,67; ЭП-140 серого цвета – 12,08.

Наибольшее воздействие на декоративные свойства лакокрасочных покрытий показал штамм *Alternaria alternata* viam138, выделенный в

Геленджике. Также наибольшему изменению цвета образцов способствовали штаммы *Acremonium sp. viam193*, *Arthrimum phaeospermum viam139*, *Aspergillus terreus viam196*, *Penicillium citrinum142*, *Penicillium rugulosum144*, изменению блеска – *Penicillium citrinum142*, *Aspergillus niger viam195*, *Aspergillus flavus viam194*, *Penicillium rubrum viam143*.

Таблица 3

Сохраняемость свойств лакокрасочного покрытия на основе эмали ВЭ-69 после воздействия штаммов грибов в течение 45 дней

Штамм гриба	Цветовое различие ΔЕ, усл. ед.		Изменение блеска, %	
	Красный пигмент	Серый пигмент	Красный пигмент	Серый пигмент
viam138	4,88	0,30	-17,8	-11,5
viam193	4,20	0,25	-15,4	-10,8
контроль	3,90	0,26	-13,6	-16,0
viam142	3,85	0,21	-19,4	-6,86
viam194	3,83	0,25	-9,56	-15,7
viam141	3,81	0,16	-14,6	-9,84
viam197	3,77	0,23	-16,1	-13,0
viam195	3,72	0,25	-18,6	-11,0
viam196	3,53	0,40	-15,2	-12,9
viam144	3,53	0,20	-15,1	-15,0
viam139	3,23	0,47	-16,2	-15,2
viam143	3,17	0,22	-15,6	-13,5

Таблица 4

Сохраняемость свойств лакокрасочного покрытия на основе эмали ЭП-140 после воздействия штаммов грибов в течение 45 дней

Штамм	Цветовое различие ΔЕ, усл. ед.		Изменение блеска, %	
	Красный пигмент	Серый пигмент	Красный пигмент	Серый пигмент
viam142	7,23	1,14	-14,0	-9,60
viam144	6,94	0,45	-10,8	-11,7
viam139	6,87	1,61	-12,1	-9,66
viam138	6,80	0,43	-13,6	-11,1
контроль	6,71	0,41	-13,6	-3,64
viam197	6,66	0,35	-9,92	-12,2
viam195	6,57	0,60	-12,1	-13,4
viam194	6,54	1,76	-15,7	-19,6
viam196	6,51	2,46	-11,8	-9,62
viam193	6,50	0,39	-12,0	-12,7
viam143	6,11	2,51	-15,1	-15,2
viam141	3,14	1,72	-11,7	-16,6

Однако необходимо отметить, что изменений защитных свойств, в том числе коррозионных повреждений, на образцах покрытий эмали ВЭ-69 и ЭП-140 на период испытаний не наблюдается. По результатам микологических испытаний можно сделать вывод о достаточной стойкости покрытия на основе эмалей марки ВЭ-69 и ЭП-140 на предварительно загрунтованной алюминиевой подложке к воздействию грибов. Изменение декоративных свойств незначительное.

Исследования стойкости покрытий эмалей марки ВЭ-69 и ЭП-140, разработанной в НИЦ «Курчатовский» – ВИАМ, продолжаются не только в лабораторных условиях, но и в условиях натуральных климатических испытаний различных климатических зон. Данные исследования позволят дать рекомендации по применению данных типов покрытий и расширить их область применения, а также послужат для дальнейших разработок лабораторных методов оценки климатической и микологической стойкости ЛКП авиационного назначения с оценкой сроков службы.

## **Выводы**

1. В результате микробиологического анализа поверхности образцов полимерных покрытий было получено 5 культур микромицетов с образцов после экспозиции в МЦКИ им. Г.В. Акимова (г. Москва) и 6 культур микромицетов с образцов после экспозиции в ГЦКИ им. Г.В. Акимова (г. Геленджик).

2. Все испытанные по методу 1 ГОСТ 9.049 лакокрасочные покрытия являются грибостойкими, наименьший рост микромицетов (0-1 балл) отмечен на образцах ВЭ-69. При испытаниях по методам 2 и 3, с добавлением питательных элементов для грибов, отмечен активный рост микромицетов (5 баллов) на всех испытанных покрытиях, что свидетельствует об отсутствии фунгицидных и фунгистатических свойств данных материалов. Исследование адгезионных свойств покрытий ВЭ-69 и

ЭП-140 после 28 суток испытаний на грибостойкость не выявило каких-либо изменений на всех образцах.

3. По результатам испытаний воздействия монокультур выделенных микромицетов на лакокрасочные покрытия выбраны наиболее активные по обилию мицелия штаммы. Наиболее активный рост на образцах отмечен для 6 штаммов: *Acremonium sp.* viam193, *Aspergillus niger* viam195, *Aspergillus sp.* viam197, выделенных в условиях МЦКИ, и *Arthrinium phaeospermum* viam139, *Penicillium rubrum* viam143, *Penicillium rugulosum* viam144, выделенных в условиях ГЦКИ.

4. После воздействия грибов изменение цвета покрытий ВЭ-69 и ЭП-140 с красным пигментом выше, чем для покрытий аналогичных эмалей с серым пигментом. Наибольшее изменение блеска со средним значением 15,59 принадлежит эмали ВЭ-69 красного цвета, остальные типы покрытий показали примерно схожие результаты изменения блеска. Наибольшее воздействие на декоративные свойства лакокрасочных покрытий показал штамм *Alternaria alternata* viam138, выделенный в Геленджике. Коррозионных повреждений на образцах покрытий эмали ВЭ-69 и ЭП-140 на период испытаний не наблюдалось.

5. На следующем этапе работы будут продолжены исследования воздействия микроорганизмов на лакокрасочные покрытия, в частности, изучены свойства покрытий после более длительного и интенсивного воздействия (3 месяца, 3 метод ГОСТ 9.049) штаммов микромицетов, выделенных в естественных условиях.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ННФИ в рамках научного проекта № 20-53-56009.*

### Список литературы

1. Старцев О.В., Молоков М.В., Ерофеев В.Т. Исследование воздействия плесневых грибов на древесину и ее защитные эпоксидные покрытия методом динамической механической спектроскопии // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. № 4. С. 34–42.
2. Полякова А.В., Кривушина А.А., Горяшник Ю.С., Бухарев Г.М. Испытания на микробиологическую стойкость в натуральных условиях различных климатических зон // Труды ВИАМ. 2016. № 4. С. 97–105. URL: <http://www.viam-works.ru>
3. Startsev V.O., Frolov A.S., Lebedev M.P., Nizina T.A. Relationship between the deformability and fractographic characteristics of fracture surfaces of epoxy polymers. // Doklady Physical Chemistry. 2017. V. 476. P. 149–152.
4. Панин С.В., Старцев В.О., Курс М.Г., Варченко Е.А. Развитие методов климатических испытаний материалов для машиностроения и строительства в ГЦКИ ВИАМ им. Г. В. Акимова // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. № 10. С. 50–61.
5. Startsev V.O., Molokov M.V., Blaznov A.N., Zhurkovskii M.E., Erofeev V.T., Smirnov I.V. Determination of the heat resistance of polymer construction materials by the dynamic mechanical method // Polymer Science. Series D. 2017. V. 10. P. 313–317.
6. Старцев В.О. Методы исследования старения полимерных связующих // Клеи. Герметики. Технологии. 2020. № 9. С. 16–26.
7. Старцев В.О., Молоков М.В., Старцев О.В., Низина Т.А., Низин Д.Р. Влияние алифатического разбавителя ЭТАЛ-1 на климатическую стойкость эпоксидных полимеров на основе смолы ЭД-20 // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. № 12. С. 26–36.
8. Startsev V.O., Lebedev M.P., Kychkin A.K. Influence of moderately warm and extremely cold climate on properties of basalt plastic armature // Heliyon. 2018. V. 4. Article e01060.

9. Старцев В.О., Валева Е.О., Гуляев А.И. Влияние старения поверхности полимерных композиционных материалов на их механические свойства // Труды ВИАМ. 2020. № 8 (90). С. 64–76. URL: <http://www.viam-works.ru>
10. Старцев В.О., Николаев Е.В., Варданян А.М., Нечаев А.А. Влияние климатических воздействий на внутренние напряжения наномодифицированного цианэфирного углепластика // Труды ВИАМ. 2021. № 8 (102). С. 104–112. URL: <http://www.viam-works.ru>
11. Каблов Е.Н., Старцев В.О. Влияние внутренних напряжений на старение полимерных композиционных материалов. Обзор // Механика композитных материалов. 2021. Т. 57. № 5. С. 805–822.
12. Каблов Е.Н., Старцев О.В., Медведев И.М. Коррозионная агрессивность приморской атмосферы. 2. Новые подходы к оценке коррозивности приморских атмосфер // Коррозия: материалы, защита. 2016. № 1. С. 1–15.
13. Старцев О.В., Медведев И.М., Курс М.Г. Твердость как индикатор коррозии алюминиевых сплавов в морских условиях // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 3. С. 16–19.
14. Панин С.В., Старцев О.В., Кротов А.С., Медведев И.М., Фролов А.С. Коррозия и старение поверхности конструкционных материалов по данным 3D микроскопии // Труды ВИАМ. 2014. № 12. С. 12. URL: <http://www.viam-works.ru>
15. Startsev O.V., Medvedev I.M., Polyakov V.V., Belyaev I.A. Evaluation of Corrosion Damage to Aluminum Alloy via the Methods of Fractal Analysis and Microhardness // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2015. V. 51. P. 1198–1203.
16. Старцев В.О., Фролов А.С. Влияние климатического воздействия на цветовые характеристики лакокрасочных покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. 2015. № 3. С. 16–18.

17. Старцев В.О. Климатическая стойкость полимерных композиционных материалов и защитных покрытий в умеренно-теплом климате. / Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов. Москва. 2018.

18. Кривушина А.А., Старцев В.О. Микромицеты-деструкторы полимерных материалов среди экстремофильных микроорганизмов (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 1. С. 123–134.

19. Минеева Т.В., Старцев В.О. NGS-секвенирование фрагментов ДНК – быстрый способ идентификации грибов-биодеструкторов полимерных материалов. // В сборнике: Физико-механические испытания, прочность и надежность современных конструкционных и функциональных материалов. Материалы XIV Всероссийской конференции по испытаниям и исследованиям свойств материалов "ТестМат". Москва, 2022. С. 203–213.

20. Raper K. B., Fennell D.I. The genus *Aspergillus*. The Williams and Wilkins Company, Baltimore, 1965. 686 p.

21. Raper K. B., Thom C., Fennell D. I. A Manual of the Penicillia. Hafner Publishing Company, New York and London, 1968. 875 p.

22. De Hoog G. S., Guarro J., Gene J., Figueras M. J. Atlas of clinical fungi. - CBS, Utrecht; Universitat Rovira i Virgili Reus, Spain, 2000. – 1126 p.

23. Domsch K. H., Gams W., Anderson T. H. Compendium of Soil Fungi. - London: Academic Press, 1980. v. 1 – 859 p., v. 2 – 405 p.

24. Domsch K.H., Gams W., Anderson T. H. Compendium of Soil Fungi (2nd ed.). - Lubrecht & Cramer Ltd., 2007. 672 p.

25. Лугаускас А. Ю., Микульскене А. И., Шляужене Д. Ю. Каталог микромицетов – биодеструкторов полимерных материалов. М: Наука, 1987. С. 258–259.

26. Startsev V.O., Nizina T.A., Startsev O.V. A colour criterion of the climatic ageing of an epoxy polymer // International Polymer Science and Technology. 2016. V. 43. P. T45–T49.

УДК 665.93:678.06

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СТОЙКОСТИ НОВОГО КЛЕЕВОГО  
СОЕДИНЕНИЯ В РЕЗИНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЯХ АО  
«ФНПЦ «ПРОГРЕСС» В ТЕЧЕНИЕ ВСЕГО СРОКА ИХ  
ЭКСПЛУАТАЦИИ НА ОБЪЕКТЕ**

Л.Н. Андрейкова<sup>1</sup>, к.т.н.

**PREDICTION OF THE RESISTANCE OF A NEW ADHESIVE  
JOINT IN RUBBER-METALLIC PRODUCTS OF FSPC PROGRESS  
JSC DURING THE WHOLE LIFE OF THEIR OPERATION  
AT THE FACILITY**

L.N. Andreykova<sup>1</sup>, Ph.D.

andreikova\_la@progress-omsk.ru

<sup>1</sup>*Акционерное общество «Федеральный научно-производственный центр  
«Прогресс» (АО «ФНПЦ «Прогресс») г. Омск, 644018, Россия*

<sup>1</sup>*Joint Stock Company Federal Research and Production Center Progress (JSC  
FSPC Progress), Omsk, 644018, Russia*

***Реферат***

Проведено прогнозирование стойкости нового клеевого соединения в резинOMETаллических изделиях АО «ФНПЦ «Прогресс» в течение всего срока их эксплуатации на объекте, используя экспериментальные данные лабораторных и стендовых испытаний.

Суть исследования заключается в следующем: проведено крепление водостойкой и маслостойкой резин к титановому сплаву и к нержавеющей стали по новой технологии с использованием клеев Хемосил 211 и 51-К-

10В с предварительной химической модификацией поверхности резины. Склеенные образцы подвергнуты воздействию воды и воздушно-масляной среды по режиму ускоренного термического старения резинотехнических изделий с длительностью, эквивалентной сроку их эксплуатации на объекте. Металлические образцы перед операцией склеивания были обработаны дробью ДЧК или пастой ВПФ-Т или только обезжирены. Определена прочность клеевого соединения до и после старения.

Показано, что при креплении резины к титановому сплаву, поверхность которого обработана дробью ДЧК или пастой ВПФ-Т, образуется клеевое соединение с прочностью при отслаивании не менее 18 кН/м, уровень которого не падает под воздействием воды в течение заданного срока эксплуатации изделия. Предложенный способ крепления резины через систему клеев к нержавеющей стали, поверхность которой только обезжирена, обеспечивает прочность связи в изделии не менее 12 кН/м, и при воздействии воздушно-масляной среды уровень прочности возрастает.

Изучена стойкость нового клеевого соединения до и после ускоренного старения патрубка в условиях циклических знакопеременных нагрузок. Показатели прочности и герметичности патрубка на конец гарантийного срока эксплуатации были подтверждены.

Практическая значимость исследования – по результатам прогнозирования определен срок эксплуатации новых резинометаллических изделий на промышленном объекте.

***Ключевые слова:***

резинометаллическое изделие, агрессивная среда, воздействие, долговечность

### *Abstract*

The prediction of the resistance of a new adhesive joint in rubber-metal products of JSC "FNPC "Progress" during the entire period of their operation at the facility was carried out using experimental data from laboratory and bench tests.

The essence of the study is as follows: fastening of waterproof and oil-resistant rubber to titanium alloy and stainless steel was carried out using a new technology using Chemosil 211 and 51-K-10V adhesives with preliminary chemical modification of the rubber surface. The glued samples were exposed to water and air-oil environment according to the regime of accelerated thermal aging of rubber products with a duration equivalent to their service life at the facility. Before the gluing operation, metal samples were treated with DChK shot or VPF-T paste or only degreased. The strength of the adhesive joint before and after aging was determined.

It is shown that when rubber is attached to a titanium alloy, the surface of which is treated with DChK shot or VPF-T paste, an adhesive bond is formed with a peel strength of at least 18 kN/m, the level of which does not fall under the influence of water during the specified service life of the product. The proposed method of attaching rubber through a system of adhesives to stainless steel, the surface of which is only degreased, provides a bond strength in the product of at least 12 kN/m, and when exposed to an air-oil environment, the strength level increases.

The stability of a new adhesive joint before and after accelerated aging of the branch pipe under conditions of cyclic alternating loads was studied. The strength and tightness indicators of the branch pipe at the end of the warranty period were confirmed.

The practical significance of the study is that based on the results of forecasting, the service life of new rubber-metal products at an industrial facility was determined.

***Keywords:***

rubber-metal product, aggressive environment, impact, durability

Актуальность работы продиктована необходимостью создания в России технологий изготовления резинометаллических изделий со сроком их эксплуатации равным сроку эксплуатации промышленного объекта, а также изготовления изделий с большими массогабаритными размерами, в которых крепление резины к металлу осуществляют без дробеструйной обработки поверхности металла и шероховки резины.

С развитием техники ужесточаются условия эксплуатации резинометаллических изделий: повышается температура и давление, расширяется ассортимент рабочих сред (горячая вода, топлива, масла), увеличивается срок службы, что диктует необходимость применения при их изготовлении таких материалов и технологий, которые позволили бы их эксплуатировать в течение назначенного срока службы.

На основании вышесказанного разработана новых способов крепления вулканизированных резин к металлу с прочностью связи и долговечностью выше достигнутого в промышленности, является новым актуальным направлением в производстве резинотехнических изделий.

Учитывая релаксационные процессы, проходящие в течение всего срока эксплуатации изделий, наиболее перспективно и эффективно применять клей холодного отверждения для склеивания бортовой части резинокордной оболочки (РКО) и металлоарматуры, что позволяет повысить надежность бортового соединения за счет:

- заполнения клеем технологических неровностей профиля металлоарматуры;
- образования химических связей резина-металл, позволяющих уменьшить релаксационные процессы, то есть уменьшить разницу

контактных давлений на момент обжатия бортового соединения и конца срока эксплуатации изделия.

Способ нанесения, применяемых на АО «ФНПЦ «Прогресс» клеев холодного отверждения, заключается в механической обработке поверхности металлоарматуры дробью ДЧК с последующим нанесением на данную поверхность праймера и системы клеев, при одновременной механической обработке резиновой поверхности борта РКО методом шероховки с последующим нанесением клея. Также для повышения прочности клеевого шва отверждение клея проводят при температуре 80 °С [1].

Данная технология трудоемка, не технологична и не позволяет распространить клея холодного отверждения на изделия предприятия большой массы и габаритов.

В последние годы на АО «ФНПЦ «Прогресс» была создана новая технология крепления вулканизированных резин к металлу, позволяющая стабильно получать прочность крепления не менее 6,0 кН/м [2–4].

При создании новой технологии учитывали следующие технические требования, предъявляемые к клеевому соединению резинометаллического изделия АО «ФНПЦ «Прогресс»:

- резина на основе бутадиенстирольного или бутадиеннитрильных каучуков;
- металл – титановый сплав или нержавеющая сталь;
- стойкость к воздействию воды, масел и топлив в течение заданного срока эксплуатации;
- стойкость к знакопеременным вибрационным и температурным нагрузкам;
- в некоторых случаях невозможна дробеструйная обработка металла и шероховка резины;
- прочность при отслаивании – не менее 6,0 кН/м;

– длительная жизнеспособность клея.

В новом процессе осуществлено крепление резины к металлу при комнатной температуре комбинацией из праймера Хемосил 211 и клея 51-К-10В без дробеструйной обработки металла, шероховки резины и без использования других клеев линейки «Хемосил». Праймер Хемосил 211 был выбран в качестве подслоя для увеличения гидролитической устойчивости клеевого шва. Степень химической модификации полимера увеличили путем обработки резины в ее набухшем состоянии, которое достигается многократным воздействием дихлорамина, растворенного в смеси полярного и неполярного растворителей при креплении неполярных или слабополярных резин и в полярном растворителе при креплении полярных резин. В результате такой химической модификации поверхность полимера обогащается полярными хлорсодержащими фрагментами, что приводит к повышению адгезионных характеристик при креплении резины к металлу. За счет одновременного протекания процесса диффузии и химической реакции дихлорамин проникает на большую глубину, увеличивается доля хлорированных молекул каучука резины и в последующем при склеивании, также увеличивается проникновение бутадиен-нитрильных молекул клея 51-К-10В вглубь поверхности резины. Применение комбинации полярного и неполярного растворителей позволяет осуществить как растворение дихлорамина, так и последующую диффузию в массив резины.

В результате применения новой технологии можно получить клеевое соединение резины с металлом с прочностью при отслаивании более 12 кН/м, что выше заданного.

Целью данной работы являлось прогнозирование стойкости нового клеевого соединения в резинометаллических изделиях АО «ФНПЦ «Прогресс» в течение всего срока их эксплуатации.

Работа была выполнена в два этапа. На первом этапе проведено прогнозирование долговечности нового клеевого соединения на резинометаллических образцах, изготовленных в лабораторных условиях. На втором этапе прогнозирование проведено на изделии, изготовленном в производственных условиях.

Для определения ресурса изделие и резинометаллические образцы подвергаются ускоренным испытаниям, все воздействия при которых эквивалентны натурным, а материал всех элементов изделия приводится в состояние, соответствующее окончанию срока службы.

Для прогнозирования срока службы изделий из резины принята концепция, что характерным показателем, отражающим структурные изменения резин в процессе термоокислительного старения, является относительное удлинение при разрыве, изменение которого в процессе старения имеет хорошо выраженную монотонную температурную зависимость, по которой можно определить скорость изменения этого показателя и глубину старения. В задачу прогнозирования входит описание кинетического процесса старения, его зависимости от температуры и экстраполяция показателей свойств материала на заданный срок хранения и эксплуатации. При прогнозировании изменения свойств резин применяется уравнение Аррениуса. Метод прогнозирования, используемый на АО «ФНПЦ «Прогресс», хорошо описан в литературе [5].

Были изготовлены резинометаллические образцы с использованием новой технологии крепления и проведено прогнозирование долговечности клеевого соединения путем термоокислительного старения резинометаллических образцов в активных средах по режимам, эквивалентным сроку эксплуатации изделий, используя методику ускоренного старения резин, применяемую на предприятии АО «ФНПЦ «Прогресс», для имитации срока службы изделий.

В качестве критериев оценки использовали показатель прочности связи до и после старения образцов (таблицы 1, 2).

Таблица 1

Прочность при расслаивании резинометаллических образцов из титанового сплава и резины на основе БСК

Обработка металла	Режим старения и агрессивная среда	Прочность при отслаивании, кН/м	Характер расслоения
Обезжиривание	не старили	19,7-22,9	по резине
Паста ВПФ-Т	не старили	19,9-22,7	по резине
Обезжиривание	20,5 суток в воде при T=90 °С	0,0-2,2	праймер от металла
Дробь	20,5 суток в воде при T=90 °С	18,8-23,1	по резине
Паста ВПФ-Т	20,5 суток в воде при T=90 °С	22,1-23,2	по резине

Таблица 2

Прочность при расслаивании резинометаллических образцов из нержавеющей стали и резины на основе комбинаций БСК со СКЭПТ и БНК с ПХП

Обработка металла	Режим старения и агрессивная среда	Прочность при отслаивании, кН/м	Характер расслоения
Резина на основе БСК (80 мас. ч) и СКЭПТ (20 мас. ч)			
Обезжиривание	не старили	11,9-16,0	50 % по резине; 25 % по клею; 25 % праймер от металла
Обезжиривание	24,9 суток на воздухе при T=90 °С (воздействие масла 4,75 суток)	13,1-17,1	по резине
Резина на основе БНК (30 мас. ч.) и ПХП (70 мас. ч.)			
Обезжиривание	не старили	14,5-15,4	95 % по резине, 5 % праймер от металла
Обезжиривание	2,61 суток на воздухе при T=90 °С (воздействие масла 0,52 суток)	12,2-13,3	по резине и частично по клею

Результаты испытаний показывают, что новое клеевое соединение имеет прочность при отслаивании более 6,0 кН/м, как с полярными, так и с

неполярными резинами, причем на значение исходного показателя не влияет обработка поверхности металла. При использовании клеевого соединения с окисной пленкой в воздушно-масляной среде в течение заданного срока эксплуатации прочность клеевого соединения не падает, а даже несколько возрастает. Если с поверхности металла не удаляли оксид дробью или пастой ВПФ-Т, то в среде горячей воды происходит разрушение оксида, за счет этого прочность клеевого соединения падает до (0–2) кН/м и происходит 100 % отслоение праймера от металла. В случае крепления резины к металлу без участия окисной пленки, образующиеся ковалентные связи не разрушаются в горячей воде, и долговечность клеевого соединения соответствует заданному сроку эксплуатации.

На втором этапе прогнозирования, проверили стойкость нового клеевого соединения до и после ускоренного старения изделия в условиях циклических знакопеременных нагрузок, соответствующие окончания срока службы. В качестве критериев оценки использовали показатели прочности и герметичности изделия после его старения и коэффициент запаса прочности на конец срока эксплуатации.

Прочность и герметичность изделия и его работоспособность при циклических перемещениях были подтверждены. Коэффициент запаса прочности на конец гарантийного срока эксплуатации превосходит нормативный.

Таким образом, новая клеевая технология позволяет изготавливать различные резинOMETаллические изделия на АО «ФНПЦ «Прогресс» со сроком их эксплуатации равным сроку эксплуатации объекта, что подтверждает проведенное прогнозирование.

Новая технология внедрена на АО «ФНПЦ «Прогресс»: в производстве резинOMETаллических изделий и исключает разгерметизацию по клеевому шву при перекачивании водных сред при давлениях до 10 МПа и температурах до плюс 70 °С в течение заданного срока

эксплуатации. В производстве изделий больших массогабаритных размеров, работающих в воздушно-масляной среде, внедрена клеевая технология без дробеструйной обработки поверхности металла.

### Список литературы

1. Патент на изобретение № 2 400 512. Способ склеивания резины с металлом /А.В. Онуфриенко, С.Я. Ходакова, Е.С. Аникин, А.В. Зубарев [и др.]. – Оpubл.: 27.09.2010, бюл. № 27.

2. Андрейкова Л.Н. К вопросу химической модификации поверхности вулканизированной резины / Л.Н. Андрейкова // Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии. XX юбилейная научно-практ. конф. – М.: НИИШП, 2015. С. 160–163.

3. Патент на изобретение № 2 573 867. Способ склеивания резины с металлом /Аникин Е.С., Онуфриенко А.В., Андрейкова Л.Н., Зубарев А.В. – Оpubл.: 27.01.2016, бюл. № 3.

4. Патент на изобретение № 2 597 379. Способ склеивания резины с металлом / Андрейкова Л.Н., Аникин Е.С., Онуфриенко А.В., Горбатюк А.А. – Оpubл.: 10.09.2016, бюл. № 25.

5. Вакулов Н.В. Прогнозирование изменения свойств материалов резинокордных оболочек в условиях хранения и эксплуатации : диссертация ... кандидата технических наук : 05.16.09. / Никита Вадимович Вакулов; Омский гос. технол. ун-т. Омск, 2018. 117 с.

УДК 620.199

## **ПРИЧИНЫ ОБРАЗОВАНИЯ НЕГЕРМЕТИЧНОСТИ МНОГОСЛОЙНОГО СИЛЬФОНА КОМПЕНСАТОРА МАГИСТРАЛИ ГОРЮЧЕГО ЖРД ПОСЛЕ ПРОВЕДЕНИЯ УСКОРЕННЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ**

А.Р. Гайнуллин<sup>1</sup>; А.М. Полянский<sup>1</sup>, к.т.н.;  
В.М. Полянский<sup>2</sup>, д.т.н.; Я.С. Жариков<sup>1</sup>

Polyansky@bmstu.ru

<sup>1</sup>«НПО Энергомаш» им. В.П. Глушко, г. Химки, 141401, РФ

<sup>2</sup>МГТУ им. Баумана, Москва, 105005, РФ

### ***Аннотация***

Методами сканирующей электронной микроскопии, микрорентгеноспектрального EDS анализа и дифракции обратно отраженных электронов (EBSD) исследованы причины и механизмы сквозных разрушений в слоях сильфона компенсатора магистрали горючего ЖРД, прошедшего ускоренные климатические испытания.

### ***Ключевые слова:***

ускоренные климатические испытания, коррозионное растрескивание (КРН), щелевая коррозия, межкристаллитная коррозия (МКК)

### ***Abstract***

Scanning electron microscopy, X-ray spectral EDS analysis, and electron backscatter diffraction (EBSD) methods were used to study the causes and

mechanisms of through destruction in the layers of the compensator bellows of the LRE fuel line, which passed accelerated climatic tests.

**Keywords:**

accelerated environmental testing, stress corrosion cracking, crevice corrosion, intergranular corrosion

**Введение**

В магистралях горючего, окислителя и гидравлических приводов жидкостных ракетных двигателей (ЖРД) с целью снижения монтажных напряжений и для удобства сборки используются компенсаторы. Конструкция компенсатора представляет собой многослойный гофрированный сильфон, к цилиндрическим обечайкам которого приварены кольцевые фланцы, предназначенные для сборки сильфона с трубами магистрали (рис. 1). Марка материала листов сильфона – сталь 12Х18Н10Т, материал фланцев (колец) сильфона – сталь Х16Н6.

При дефектации ЖРД после ускоренных климатических испытаний (УКИ) была выявлена негерметичность компенсатора магистрали подвода горючего. Параметры УКИ: 26 суток 14 часов (638 часов) при  $T = 70 \pm 2$  °С, отн. влажность  $50 \pm 3$  % + 2 суток 10 часов (58 часов) при  $T = 25 \pm 2$  °С, отн. влажность 95 %.



Рис. 1 – Внешний вид компенсатора. Стрелками показаны: 1, 2 – кольца фланцев, 3 – сварные швы, 4 – гофры сильфона, 5 – изгибы гофра. Уменьшено

Местоположения участков негерметичности были определены методом обмыливания при давлении  $8^{+2}$  кгс/см<sup>2</sup> и последующей цветной дефектоскопией.

Установлено, что негерметичность компенсатора связана с наличием дефектов, расположенных по всему периметру поверхности внешнего диаметра фланца 1 (рис. 1 по стрелке 1). На поверхности внешнего диаметра фланца 2 дефектов не выявлено.

Цель настоящей работы состояла в определении характера и механизма образования дефектов, связанных с образованием негерметичности компенсатора магистрали горючего.

### Результаты исследования

Макроанализ показал, что дефекты на поверхности внешнего диаметра фланца 1, выявленные цветным контролем, представляют собой трещины (рис. 2).

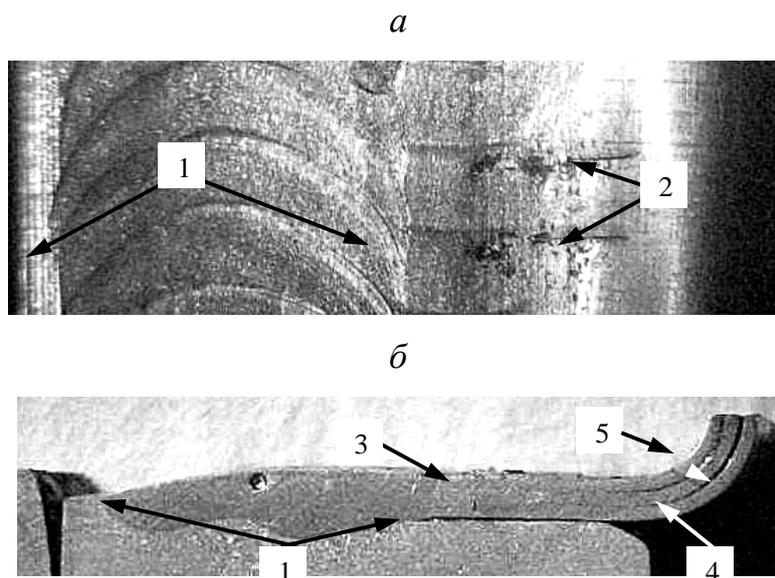


Рис. 2 – Макроизображения 2-х трещин на поверхности внешнего диаметра фланца 1 (а) и поперечного сечения сварного шва приварки слоёв сильфона к поверхности внешнего диаметра фланца 1 (б). Стрелками показаны: 1 – сварной шов, 2 – трещины, 3 – местоположение очагов зарождения трещин, 4 – слои сильфона, 5 – изгиб гофра.

Увеличено

Из участка фланца 1 с использованием электроэрозионной резки был вырезан образец, у которого слои сальфона были разделены. На рис. 3 а-в приведены электронные изображения внешней поверхности 3-х слоев сальфона и внутренней поверхности 3-го слоя (рис. 3 г). Как следует из рисунка 3, в каждом из слоев сальфона присутствуют сквозные трещины. Установлено, что зарождение трещин происходило в зоне термического влияния (ЗТВ) на границе валика сварного шва приварки слоев сальфона к фланцу. Начальный рост трещины в первом слое происходил в осевом направлении и ветвлении трещины. Когда магистральная трещина достигла изгиба гофра сальфона, она разветвилась на две трещины, растущие в противоположные стороны в окружном направлении по поверхности изгиба (рис. 3 а по стрелкам 3). Аналогичный рост трещин происходил и во втором слое сальфона (рис. 3 б). На внешней поверхности третьего слоя сквозная трещина короче, чем трещины в первом и втором слоях, она не доросла до изгиба гофра, а её длина со стороны внешней поверхности слоя примерно в 4 раза больше, чем со стороны внутренней поверхности (рис. 3 в, г). Траектории сквозных трещин в слоях сальфона располагались практически друг над другом.

Для определения характера разрушения сквозные трещины в первом и втором слоях сальфона были вскрыты. Макроанализ показал, что изломы имеют относительно ровную поверхность, окисленную до коричневого цвета. По данным МРСА содержание кислорода на поверхностях излома находится на уровне от 4 до 27 % вес.

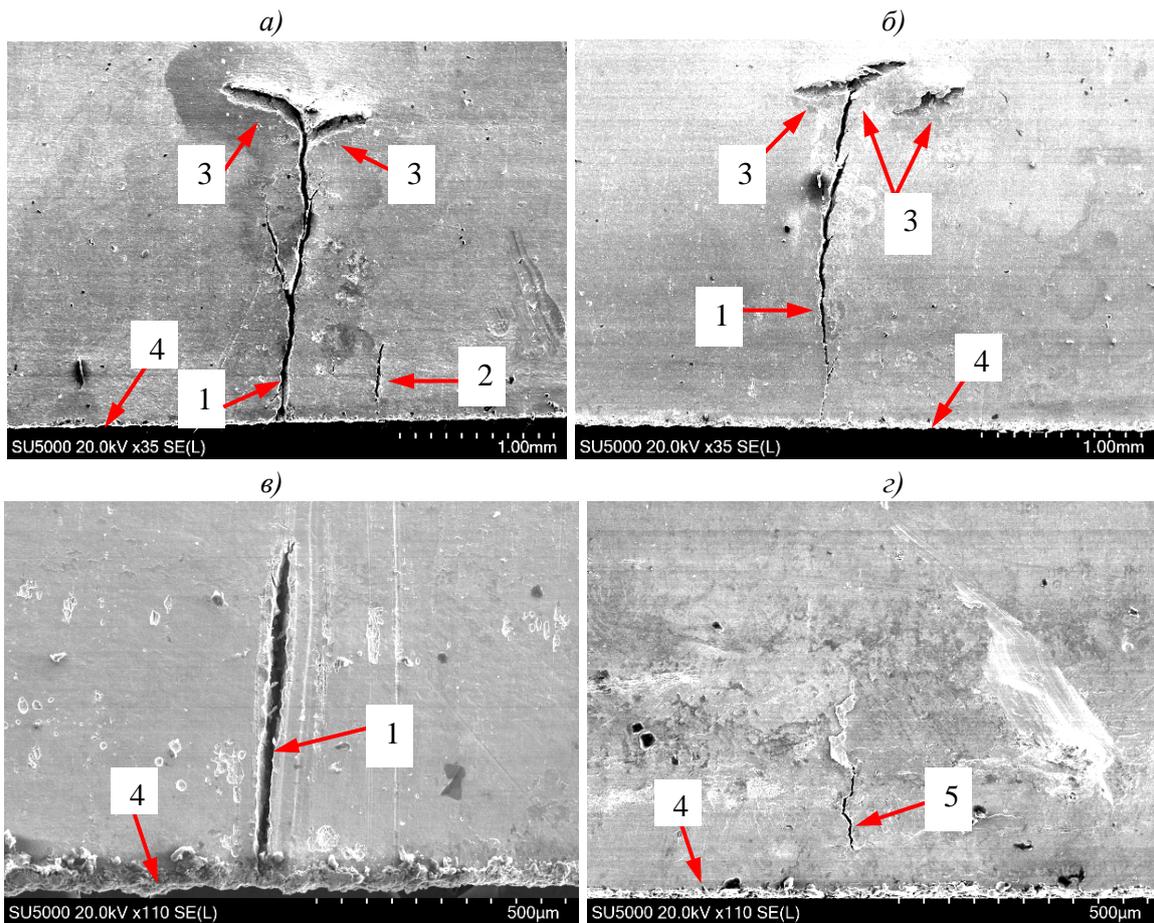


Рис. 3 – Электронные изображения внешних поверхностей 1-го (а), 2-го (б) и 3-го (в) слоёв сильфона и внутренней поверхности 3-го слоя (г). Стрелками показаны: 1, 2 – сквозные осевые трещины на внешней поверхности слоёв, 3 – окружные трещины, 4 – граница валика сварного шва, 5 – сквозная трещина на внутренней поверхности 3-го слоя

Микрофрактографическим исследованием установлено, что на участках осевого и окружного роста трещин разрушение проходило транскристаллитно по механизму скола и вторичного растрескивания (рис. 4).

На поверхности трещин и на участках поверхности слоёв сильфона в окрестностях трещин присутствуют слои продуктов коррозии бурого цвета (рис. 5 а). По данным микрорентгеноспектрального EDS анализа (МРСА) основными элементами в составе продуктов коррозии являются железо и кислород. Содержание кислорода в продуктах коррозии находится на уровне  $\sim 27\%$  вес, что позволяет идентифицировать их как

сублимированные сложные гидратированные окислы ( $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) – ржавчину (рис. 5 б). Кроме этого в продуктах коррозии присутствует хлор, содержание которого находится на уровне ~ от 0,3 до 0,6 % вес.

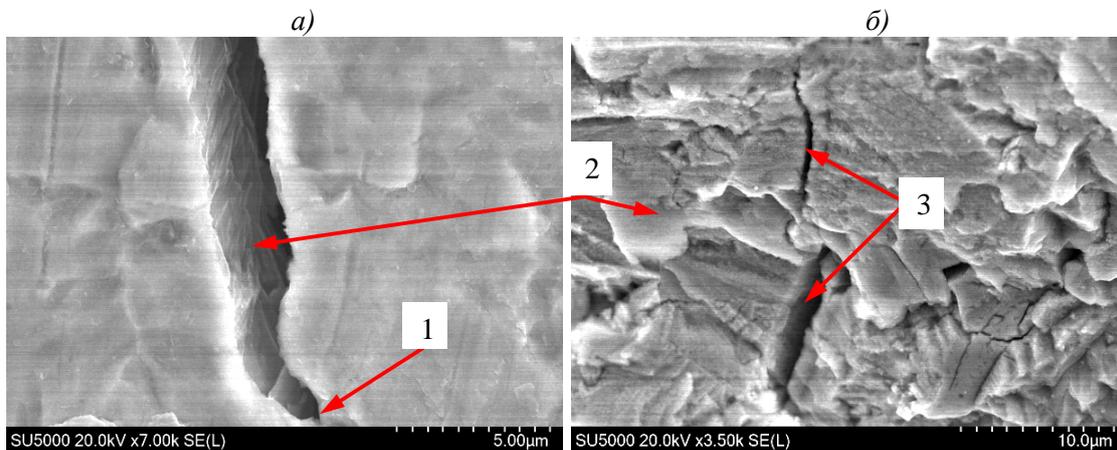


Рис. 4 – Электронное изображение вершины сквозной осевой трещины в 1-ом слое сиффона (а) и электронная микрофрактограмма поверхности разрушения (б). Стрелками показаны: 1 – вершина осевой трещины, 2 – поверхность разрушения, 3 – вторичные трещины

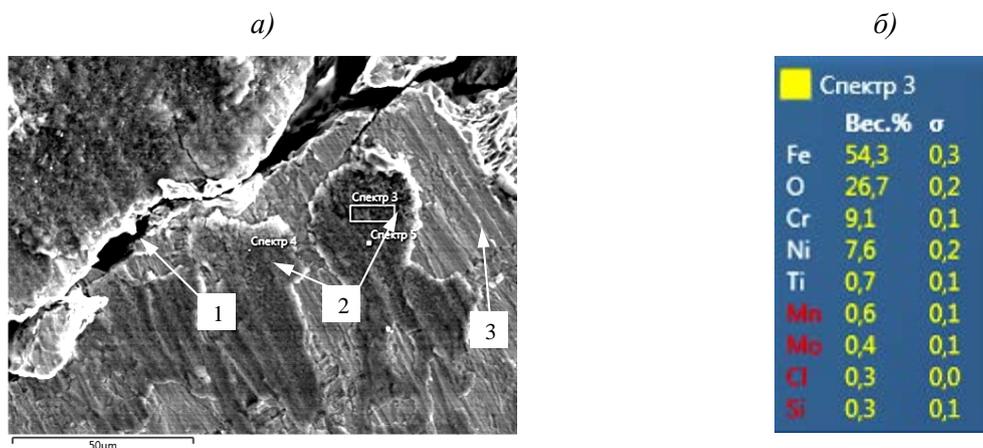


Рис. 5 – Электронное изображение продуктов коррозии на внешней поверхности 1-го слоя сиффона (а) и результаты их количественного МРСА (б). Стрелками показаны: 1 – сквозная трещина, 2 – слой продуктов коррозии, 3 – внешняя поверхность слоя

Электронномикроскопическим исследованием установлено, что в межслойных зазорах на участках поверхности, прилегающих к местоположению сквозных трещин, наблюдается коррозионный растрав поверхности и значительный растрав границ зерен – межкристаллитная коррозия (МКК) (рис. 6 а). При этом на внешней поверхности 1-го слоя и

на внутренней поверхности 3-го слоя растрыва поверхности и МКК не выявлено (рис. 6 б).

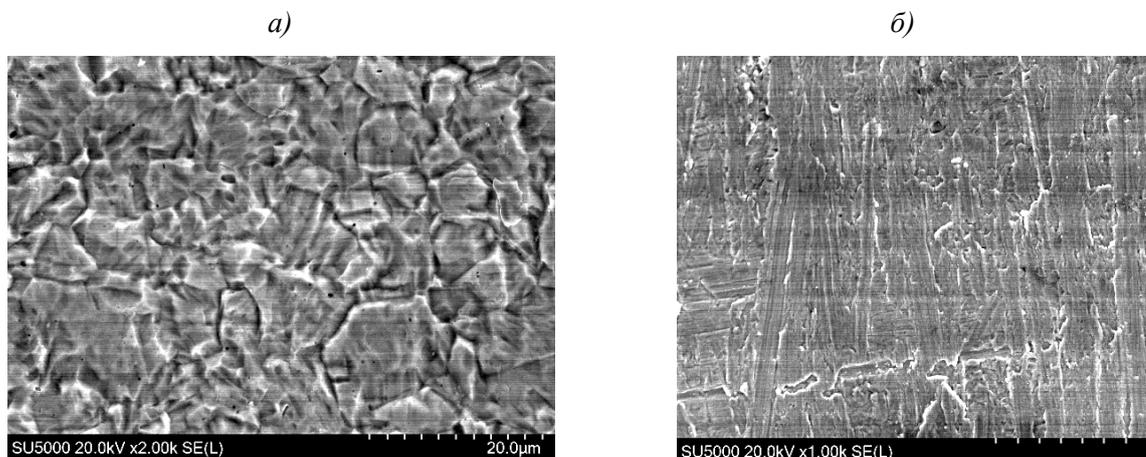


Рис. 6 – Электронные изображения внутренней (а) и наружной (б) поверхностей 1-го слоя сильфона

По данным металлографического исследования значения размера зерна в материале листов сильфона находятся в пределах от 3 до 15 мкм. В микроструктуре листов сильфона выявлены нитриды титана размером до 10 мкм и более мелкие (раздробленные) частицы карбидов титана.

Исследование фазового состава материала листов сильфона методом дифракции обратно отраженных электронов на участках осевого и окружного роста трещин показало, что в их структуре присутствует 100 %  $\gamma$ -фазы (аустенита).

### **Обсуждение результатов**

Проведенное исследование показало, что причиной негерметичности компенсатора магистрали подвода горючего ЖРД явился рост сквозных трещин в слоях сильфона. Наличие на участках поверхности слоев сильфона, примыкающих к сквозным трещинам и на поверхности самих трещин продуктов коррозии, а также скольный транскристаллитный рельеф поверхностей изломов и ветвление трещин, позволяет сделать вывод о том, что их рост происходил по механизму коррозионного

растрескивания под напряжением (КРН) при ускоренных климатических испытаниях (УКИ).

Для возникновения коррозионного растрескивания необходимо наличие коррозионной среды и напряжений растяжения, превышающих значение критического напряжения для данного сплава, которое зависит от его механических свойств и микроструктуры. Также необходимо, чтобы сплав был склонен к этому виду разрушения.

При УКИ коррозионной средой был конденсат – вода с растворенным кислородом и температурой 70 °С (638 часов) и 25 °С (58 часов). Наличие в продуктах коррозии хлора свидетельствует и о наличии в конденсате и примесей хлоридов.

Материалом листов сальфона является нержавеющая сталь 12Х18Н10Т. Установлено, что в структуре материала листов на участках растрескивания в ЗТВ сварного шва и в изгибе гофра присутствует 100 % аустенита, что говорит об его устойчивости и отсутствии  $\gamma \rightarrow \alpha$  превращения при гофрировании сальфона – температура  $Md_{30}$  была ниже температуры деформирования.

Известно, что склонность стали 08Х18Н10Т к КРН проявляется при определённом сочетании температуры и концентрации растворенных в воде кислорода и хлоридов, а транскристаллитное растрескивание у сталей 18-8 начинает ощутимо проявляться при температурах выше 70 °С [1]. Концентрация растворённого кислорода также является и основным компонентом инициирования и развития процесса межкристаллитного растрескивания (МКР) в высокотемпературной воде [2].

Наличие сквозных трещин в слоях сальфона свидетельствует о том, что при их зарождении и росте присутствовали как коррозионная среда (конденсат), так и напряжения растяжения, превышающие критические значения для материала слоев сальфона. Трещины развивались перпендикулярно действующим растягивающим напряжениям: их

начальный рост в ЗТВ вдоль оси сальфона происходил под воздействием остаточных окружных сварочных напряжений, а рост в окружном направлении в изгибе гофра под воздействием остаточных деформационных осевых напряжений. Величина внутренних напряжений обусловлена деформациями металла при гофрировании сальфона и процессом сварки. Максимальный уровень остаточных напряжений при этих процессах может достигать 45...55 кг/мм<sup>2</sup> [1].

Зарождение и рост трещин происходил со стороны наружной поверхности слоев сальфона путем последовательного роста сквозных трещин в слоях сальфона: рост трещины во втором слое происходил после образования сквозной трещины в первом и проникновения конденсата в зазор между слоями. Также рост трещины в третьем слое происходил после сквозного разрушения второго слоя и проникновения конденсата в зазор между слоями. После проникновения конденсата в зазор между слоями в нем начинали происходить два процесса: рост трещин в слоях в результате коррозионного растрескивания и растрав поверхности слоев и значительный растрав границ зерен – межкристаллитная коррозия (МКК) в результате щелевой коррозии. В зазоре происходит обеднение конденсата по кислороду и происходит распассивация поверхности слоев, при этом внешняя поверхность первого слоя остается пассивной, а поверхность слоев в зазоре становится анодной по отношению к ней. Скорость коррозии (растрава) определяется скоростью восстановления кислорода на пассивной внешней поверхности первого слоя – протекает коррозия с кислородной деполяризацией в режиме диффузионного предельного тока восстановления кислорода [3].

У сальфона компенсатора фланцы одинаковые и приварены к сальфону одностипными сварными швами. Если у обоих фланцев уровни окружных напряжений в ЗТВ сварных швов и осевые напряжения в изгибах слоев гофра были примерно одного уровня, то отсутствие

растрескивания у фланца 2 связано с отсутствием конденсата в изгибе гофра этого фланца. Такая ситуация может возникнуть при вертикальном положении оси сильфона при УКИ, когда в изгибе гофра верхнего фланца конденсат будет скапливаться, а у нижнего фланца нет.

Предотвратить коррозионное растрескивание листов сильфона при УКИ можно путем релаксации сварочных и деформационных напряжений термообработкой заготовки компенсатора после приварки фланцев к сильфону.

### **Выводы**

1. Негерметичность компенсатора магистрали подвода горючего связана с наличием сквозных трещин в слоях сильфона.

2. Зарождение и рост трещин в слоях сильфона происходил транскристаллитно со стороны наружной поверхности слоев по механизму коррозионного растрескивания под напряжением (КРН) при ускоренных климатических испытаниях (УКИ).

3. Причинами сквозных коррозионных растрескиваний слоев сильфона явились значительный уровень остаточных растягивающих напряжений и концентрации растворенных в конденсате кислорода и примесей хлоридов.

4. После проникновения конденсата в межслойные зазоры происходят рост трещин в слоях по механизму КРН и растрав поверхности слоев и МКК в результате щелевой коррозии.

### **Литература**

1. Кикичев Р.Н. Коррозионное растрескивание аустенитных хромоникелевых сталей и сталей // Вопросы атомной науки и техники. 2003. С. 96–100.

2. Зубченко А.С., Харина И.Л., Рунов А.Е., Мухин Д.В., Коровин Н.Ю. Коррозионное растрескивание сварных соединений трубопроводов из стали 08Х18Н10Т энергоблоков с реакторами типа РБМК // МиТОМ. 2007. № 2. (620).

3. Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы. М.: Металлургия, 1984. 400 с.

УДК 620.193

## **ИССЛЕДОВАНИЕ КЛИМАТИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ОБРАЗЦОВ СТЕКЛОПЛАСТИКА ПОСЛЕ НАТУРНОЙ ЭКСПОЗИЦИИ В РАЗЛИЧНЫХ КЛИМАТИЧЕСКИХ ЗОНАХ**

И.М. Велигодский<sup>1</sup>, к.х.н.; Т.В. Коваль<sup>1</sup>, А.О. Курносов<sup>1</sup>

veligodsky\_ilya@list.ru

*1 Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

*1 Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)*

### **Аннотация**

Замена алюминиевых сплавов на стеклопластики в изделиях авиационной промышленности ввиду высокой удельной прочности последних позволяет добиться снижения массы конструкций без увеличения их стоимости. Однако ввиду ограниченной стойкости стеклонаполненных полимерных композитов к воздействию атмосферной влаги и прочих климатических факторов, существует необходимость проведения натуральных испытаний в различных климатических зонах. В НИЦ «Курчатовский» –ВИАМ разработан стеклопластик — ВПС-48/7781. В работе проведено исследование изменения прочностных и термомеханических характеристик материала, прошедшего экспозицию в семи климатических зонах в течение 3 лет. Проведено сравнение поведения окрашенного композита и материала без покрытия. Сделаны

выводы об эффективности покрытия ВЭ-69 по защите материала ВПС-48/7781 от климатического воздействия.

**Ключевые слова:**

климатические натурные испытания, стеклопластик ВПС-48/7781, покрытие ВЭ-69, прочность на сжатие, прочность на изгиб, динамический механический анализ

## **1. Введение**

Замена алюминиевых сплавов на стеклопластики в изделиях авиационной промышленности ввиду высокой удельной прочности последних позволяет добиться снижения массы конструкций без увеличения их стоимости [1]. Однако ограниченная стойкость к действию влаги и других погодных факторов существенно ограничивает их применение [2]. Так, например, влага в полимерном связующем, способствующая релаксационным процессам, в случае действия длительной статической нагрузки способствует необратимой деформации полимера и композита в целом [3]. В ходе эксплуатации конструкционные авиационные материалы подвергаются как, продолжительным статическим, так и динамическим нагрузкам. Кроме того, очень широк спектр воздействия и погодных условий на изделия из них («высотная» солнечная радиация, температура окружающего воздуха, широкий диапазон влажности воздуха). Таким образом, очевидна необходимость оценки влияния продолжительной экспозиции на каждый новый перспективный материал в различных климатических условиях с различным соотношением интенсивности влияния погодных факторов [4].

Большинство полимерных композиционных материалов (ПКМ) в готовых изделиях авиационной техники используются с нанесёнными на них покрытиями (грунт, эмаль). Такие покрытия в ходе эксплуатации кроме серьёзных эрозионных нагрузок также испытывают воздействие

всех атмосферных факторов, приводящих к постепенному разрушению защитного покрытия и непосредственному воздействию на ПКМ. Вследствие чего встаёт необходимость в сопоставлении стойкости к климатическим факторам стеклопластиков с покрытием и без такового.

## **2. Методика и материалы**

### *2.1 Стеклопластик*

Стеклопластик ВПС-48/7781 основан на расплавном связующем ВСЭ-1212 и стекловолоконном наполнителе в виде двухосной тканой основы (равнопрочная стеклянная ткань Porsher 7781). Связующее ВСЭ-1212 состоит из дифункциональной эпоксидной смолы, полифункциональной смолы, аминного ароматического отвердителя и термопласта, и других компонентов [4]. При отверждении связующее образует две фазы: реактопласт — термопласт с рабочей температурой до 120 °С [5], характеризующихся сонепрерывной морфологией и высокой межфазной адгезией, способствующих повышению трещиностойкости композитов на её основе [6].

В качестве покрытия композита используется система покрытия из эпоксидного грунта и фторполиуретановой эмали ВЭ-69, обладающая высокими защитными свойствами [7], превосходящими серийно применяемые отечественные и зарубежные аналоги по атмосферостойкости, стойкости к царапанию после действия агрессивной среды [8].

### *2.2 Методика экспозиции*

Наиболее достоверно оценить стойкость ПКМ к климатическим воздействиям позволяет натурная экспозиция. Для обеспечения наиболее полного охвата климатического влияния экспозицию проводили в 7 разных зонах (приведены в таблице 1), отличающихся друг от друга широким разбросом климатических характеристик (приведено в таблице 2).

Таблица 1

Характеристика климата

Населённый пункт	Тип климата
г. Геленджик	Приморская атмосфера умеренно тёплого климата с мягкой зимой
г. Сочи	Приморская атмосфера тёплого влажного климата
г. Москва	Промышленная атмосфера умеренного климата
г. Якутск	Очень холодный климат
экстремальный пункт — пос. Дальние Зеленцы	Приморская атмосфера умеренного климата
г. Звенигород	Сельская атмосфера умеренного климата
г. Владивосток	Приморская атмосфера умеренно влажного климата

Таблица 2

Условия натуральных климатических испытаний, среднее значение (сумма за год)

Место экспозиции	Средняя температура	Средняя относительная влажность, %	Осадки, мм	Средняя скорость ветра, м/с	Доза суммарной солнечной радиации, МДж/м <sup>2</sup>	Доза УФ радиации (UVB), МДж/м <sup>2</sup>
г. Геленджик	15,5	70	629,2	3,2	4865	16
г. Сочи	14,9	77	1518	1,4	5112	-
г. Москва	7,9	72	501,9	1,4	4343	15
г. Якутск	-7,5	68	220,6	-	3516	-
пос. Дальние Зеленцы	1,9	80	472,2	6,6	2519	-
г. Звенигород	5,6	78	902,8	2,1	1351	-
г. Владивосток	5,2	64	705,05	3,0	3253	-

При постановке на натурную экспозицию образцы располагали под углом 45 °С к горизонту ориентированными на Юг. По прошествии 3 лет плиты стеклопластика снимали со стенда, обрезая по 2 см кромки материала с каждого края. Далее заготовки размечали и разрезали на образцы прямоугольной формы для проведения испытаний свойств экспонированного ПКМ.

## 2.3 Методика испытаний

### 2.3.1 Методика механических испытаний

Определение прочности при сжатии материала ВПС-48/7781 после 3 лет экспозиции проводили по ГОСТ 26.602 при нормальной (20 °С) и повышенной (80 °С) температуре. Прочность при изгибе определяли по ГОСТ Р 56805-2015 при нормальной (20 °С) и повышенной (80 °С) температуре.

### 2.3.2 Методика ДМА испытаний

Исследование температурных изменений в связующем стеклопластика ВПС-48/7781 проводили подвергая образцы динамическому механическому анализу (ДМА) в режиме — трёхточечный изгиб (амплитуда колебаний – 1 Гц) в атмосфере аргона с равномерным подъёмом температуры. В процессе анализа в программного обеспечения ДМА (Proteus Analysis) строили термомеханические зависимости, из которых по максимуму пика модуля потерь ( $E''$ ) определяли температуру стеклования, соответствующую переходу связующего в высокоэластичное состояние. При рассмотрении сдвоенных пиков без явного превалирования одного из них за температуру стеклования принимали среднее значение двух точек перегиба, находимых по минимуму графика второй производной от термомеханической зависимости модуля потерь от температуры.

Из получаемых в ходе ДМА-измерений графиков термомеханических зависимостей получены усреднённые графики. Данные измерений ДМА по городу Владивосток исключены из рассмотрения.

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1 Внешний вид образцов стеклопластика после 3 лет экспозиции

На Рисунке 1 представлены фотографии типичных образцов стеклопластика с покрытием и без него после экспозиции. На лицевой стороне ПКМ без покрытия (фотографии на Рисунках 1 а, 1 г) наблюдается значительное оголение стекловолокна. На оборотной стороне стеклопластика (фотографии на Рисунках 1 б, 1 д) заметно частичное оголение волокон. На образцах с покрытием (фотографии на Рисунках 1 в, 1 е) визуально повреждений не наблюдается. Такая картина характерна для образцов всех климатических зон.

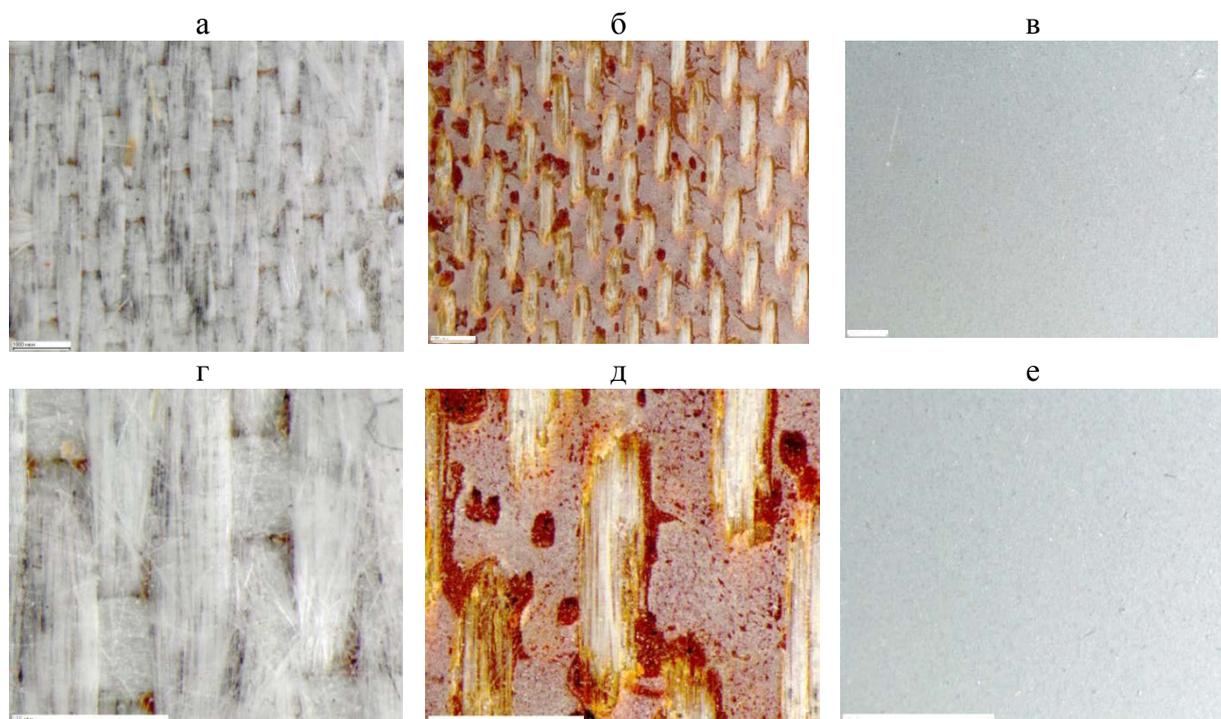


Рис. 1 – Увеличенное изображение образцов после 3 лет экспозиции (фотографии а, б, в – с увеличением —  $\times 12$ ; г, д, е — с увеличением —  $\times 40$ )

#### 3.2 Обсуждение результатов прочностных испытаний

Из диаграммы на Рисунке 2 видно, что после экспозиции прочность при сжатии образцов без покрытия значительно снижается по сравнению с исходным значением (отображено пунктирной линией; разброс результатов отражается шириной области серого цвета вокруг пунктира). Так падение свойств образцов без покрытия достигает 40 % при 20 °С, и

24 % — при 120 °С, в то время, как максимальное снижение прочности при сжатии большинства образцов с покрытием составило 17 % при 20 °С и 15 % при 120 °С, а для большинства образцов не выходит за рамки погрешности измерения.

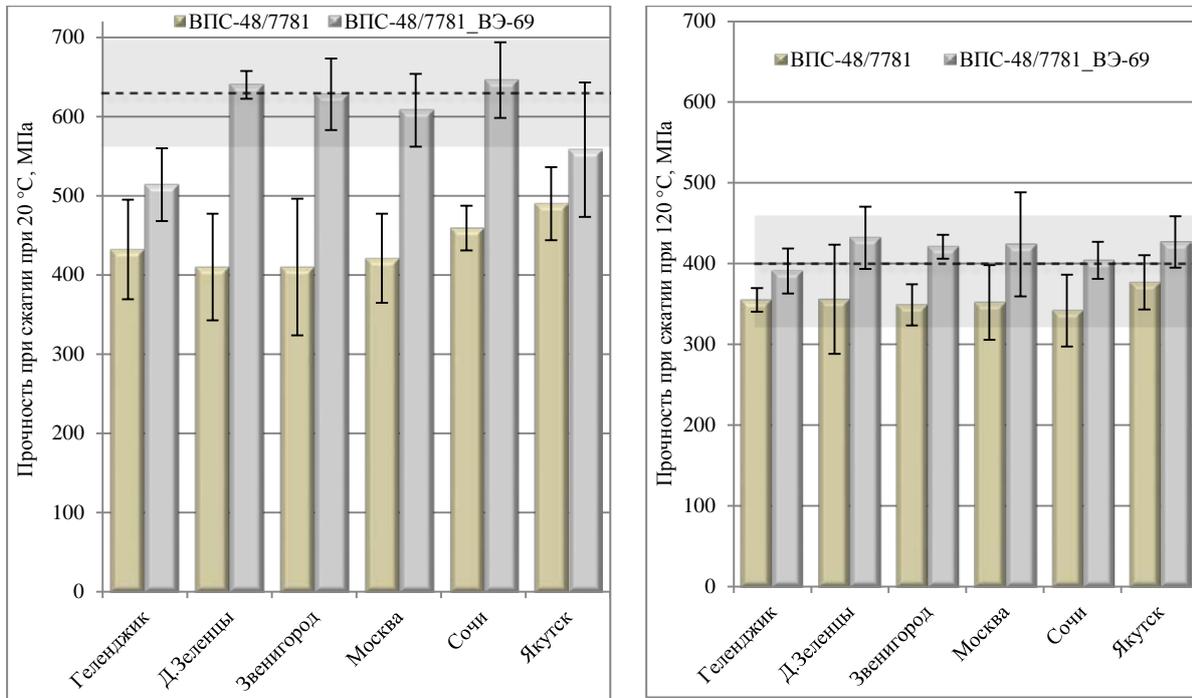


Рис. 2 – Изменение прочности при сжатии образцов после 3 лет экспозиции

Такое поведение стеклопластика повторяется и для результатов измерения прочности образцов при изгибе, приведённых на Рисунке 3. Падение свойств образцов без покрытия достигло 20 % при 20 °С, и 27 % — при 120 °С, в то время, как максимальное снижение прочности при сжатии большинства образцов с покрытием составило 10 % при 20 °С и 9 % при 120 °С, а большая часть результатов измерений не выходит за рамки погрешности. Из наблюдаемых результатов можно сделать вывод об эффективности защитного покрытия на основе ВЭ-69 для защиты стеклопластика ВПС-48/7781 от негативных факторов 7 климатических зон, в которых проходила экспозиция.

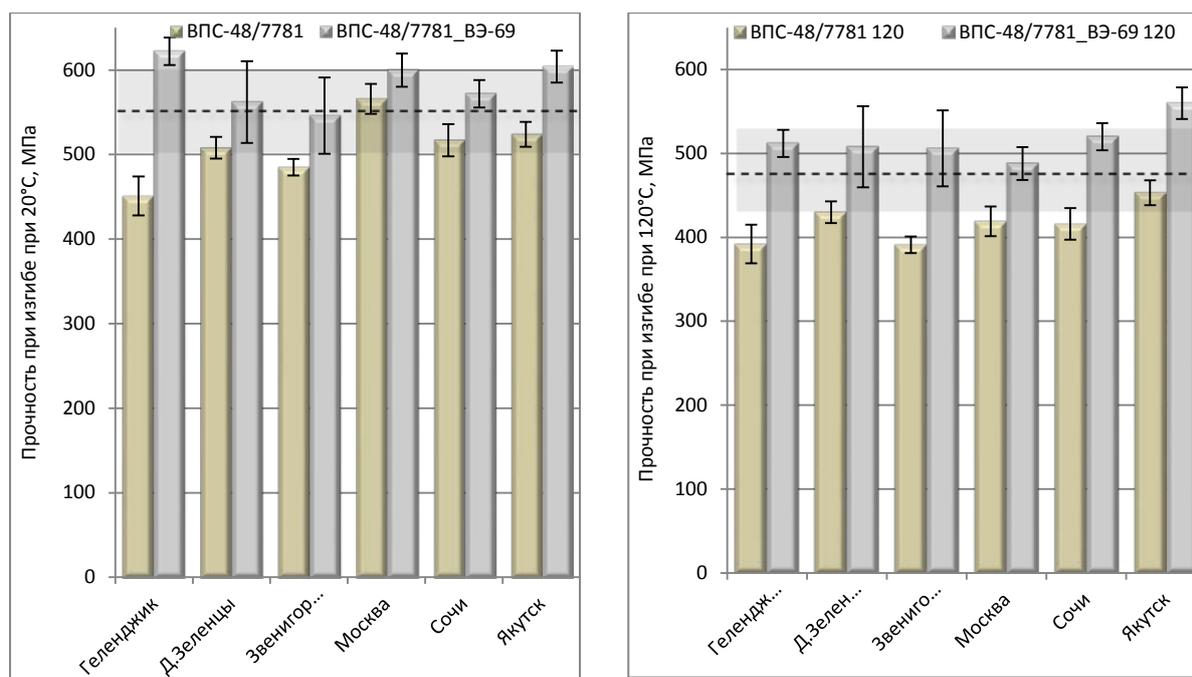


Рис. 3 – Изменение прочности при изгибе образцов после 3 лет экспозиции

### 3.2 Обсуждение термомеханических зависимостей

На термомеханических кривых ПКМ без покрытия (приведены на Рисунке 4) наблюдаются раздвоенные пики модуля потерь с большей интенсивностью в области 150 °С и ниже. Данная область обусловлена эффектом пластификации связующего под действием влаги и в случае образцов без покрытия превалирует над непокрытыми образцами, что является причиной снижения механических свойств композита. Пик в области 170 °С характерен для части полимера неподверженного эффекту пластификации и проявляется у высушенных и исходных образцов.

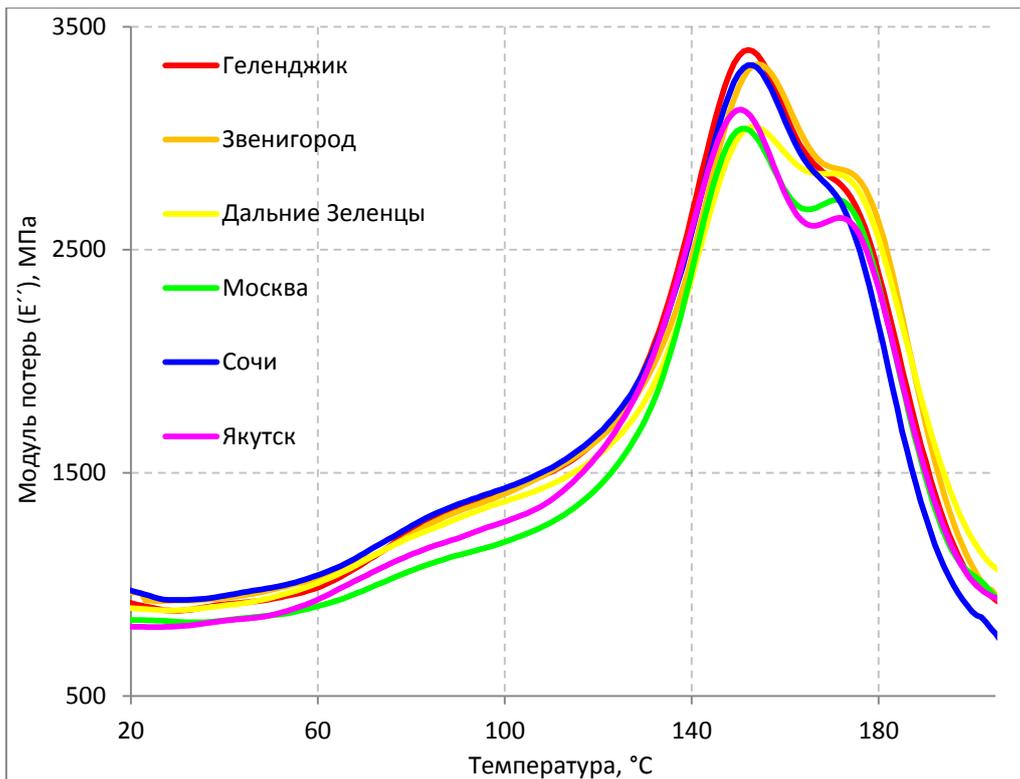


Рис. 4 – Зависимости модуля потерь от температуры образцов ВПС-48/7781 без покрытия, экспонированных в семи климатических зонах

На Рисунке 5 представлены термомеханические кривые образцов с покрытием. В левой части графиков (область от 50 до 130 °С) наблюдаются широкие пики с несколькими перегибами, обусловленные влиянием покрытия ВЭ-69 на модуль потерь. Состояние же связующего композита ВСЭ-1212 отражается пиками в области 150 и 170 °С. Одиночный пик в случае образцов из Геленджика и Сочи и отсутствие пика пластифицированного полимера в области 150 °С свидетельствует о низком содержании остаточной влаги в составе связующего, что коррелирует с более тёплым климатом зоны экспозиции.

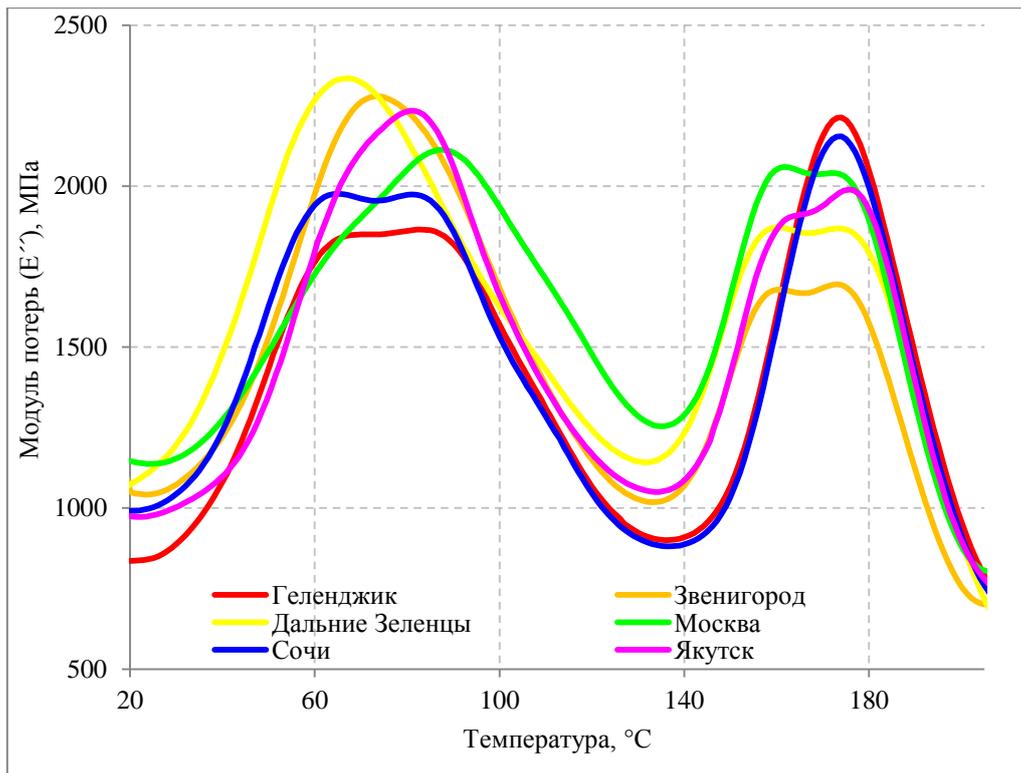


Рис. 5 – Зависимости модуля потерь от температуры образцов ВПС-48/7781 с покрытием ВЭ-69, экспонированных в семи климатических зонах

При строгом сопоставлении графиков термомеханических зависимостей можно заметить также общее смещение обоих пиков связующего (в области 150 и 170 °С) в низкотемпературную область на величину от 3 до 8 °С у образцов без покрытия по сравнению с образцами с нанесённым составом ВЭ-69. Такое смещение также говорит о барьерном эффекте применяемого покрытия.

На Рисунке 6 представлены температуры стеклования стеклопластика ВПС-48/7781 после 3 лет экспозиции в различных климатических зонах. На диаграмме видно заметное снижение температуры стеклования у образцов без покрытия по сравнению с образцами с покрытием во всех климатических зонах.

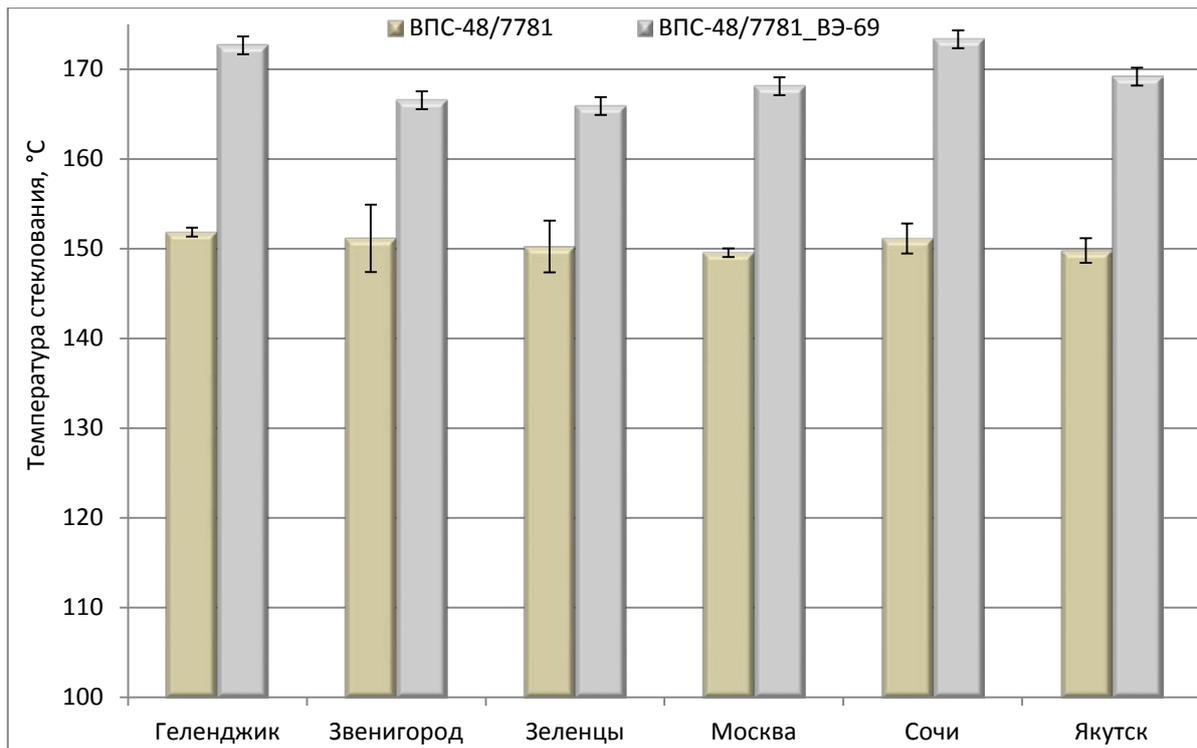


Рис. 6 – Температуры стеклования в зависимости от зон экспозиции стеклопластика ВПС-48/7781 с покрытием ВЭ-69 и без такового

На Рисунке 7 видно, что в большинстве прошедших экспозицию образцов ВПС-48/7781 без покрытия содержание влаги выше, чем у образцов с покрытием ВЭ-69. Таким образом, при экспозиции в большинстве климатических зон проявляется барьерный эффект, создаваемый покрытием ВЭ-69 по отношению к проникновению влаги в стеклопластик ВПС-48/7781.

Различия между значениями, полученными после экспозиции в Звенигороде, не выходят за рамки погрешности измерения. Кроме того, для указанной климатической зоны отмечено минимальное влагосодержание в образцах без покрытия. В таблице 2 приведено, что для указанной климатической зоны характерна минимальная из рассмотренных доза суммарной годовой солнечной радиации. Следовательно, можно предположить, что низкая солнечная активность приводит к меньшему уносу связующего и, как следствие, меньшему оголению стекловолокна, способствующему проникновению влаги в

материал за счёт капиллярного эффекта и других физических и химических процессов.

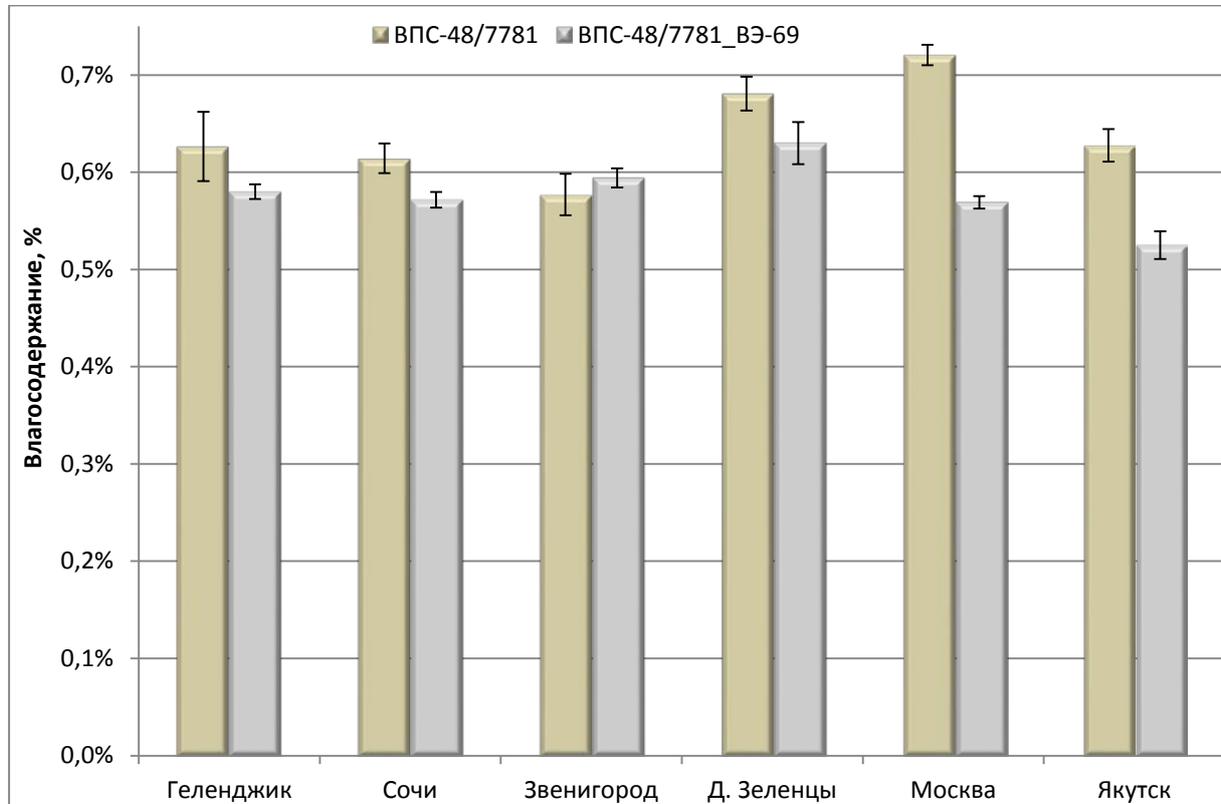


Рис. 7 – Влагосодержание в зависимости от зон экспозиции стеклопластика ВПС-48/7781 с покрытием ВЭ-69 и без такового

На Рисунке 8 представлены зависимости температур стеклования от влагосодержания в исследованных образцах стеклопластика ВПС-48 (с покрытием ВЭ-69 и без него). На графике видно, что различия между температурами стеклования, полученными для образцов стеклопластика без покрытия, экспонированными в различных климатических зонах, сопоставимы с погрешностью методов определения температуры стеклования и влагосодержания, а также разницей этих параметров у параллельных образцов в рамках одной серии.

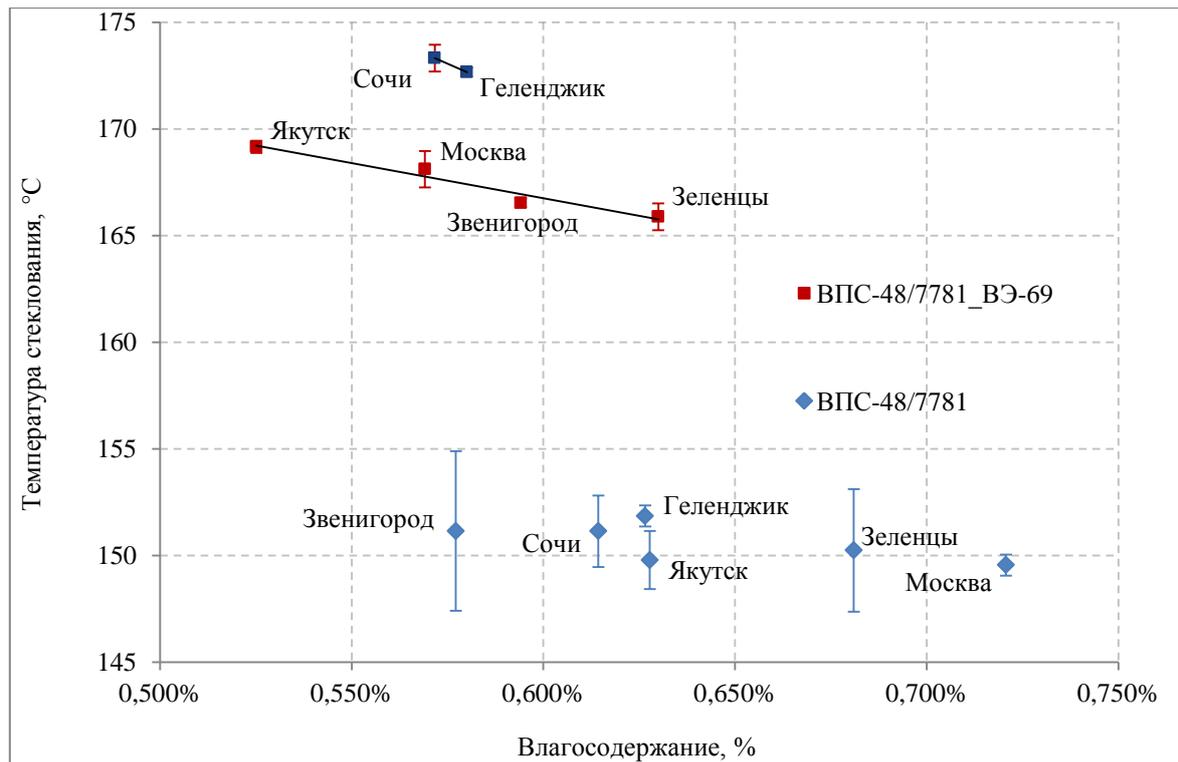


Рис. 8 – Температуры стеклования в зависимости от влагосодержания образцов в различных зонах экспозиции стеклопластика ВПС-48/7781 с покрытием ВЭ-69 и без такового

Для образцов, ВПС-48/7781 с покрытием ВЭ-69 можно наблюдать снижение температуры стеклования с повышением влагосодержания в ряду Якутск-Москва-Звенигород-Зеленцы. Выпадение результатов для Сочи и Геленджика из общего ряда обусловлено наличием на соответствующих графиках термомеханических кривых одного пика модуля потерь ( $E''$ ) вместо сдвоенного пика, как в остальных случаях (изображено на Рисунке 5). Применение одинаковой математической обработки (с целью получения одного центрального максимума) пиков гауссовской формы и сдвоенных пиков (с наложением одного пика на другой) не представляется возможным. Поэтому для определения температур стеклования применяли два разных подхода (описанных в методике проведения эксперимента), что привело к эффекту смещения точек  $\alpha$ -перехода, характерных для Сочи и Геленджика, в область более высоких температур. Однако для выпавших точек общий характер

зависимости к снижению температуры стеклования с повышением влагосодержания повторяется.

Таким образом, значительное снижение прочности при сжатии и изгибе образцов ВПС-48/7781 без покрытия коррелирует со снижением температуры области перехода связующего ВСЭ-1212 в высокоэластичное состояние. А сохранение прочности у образцов с покрытием из ВЭ-69 соотносится с сохранением зоны  $\alpha$ -перехода в высокотемпературной области связующего, что говорит о влиянии влаги на снижение температуры стеклования, следовательно, прочностных характеристик материала. Из вышесказанного можно обобщить, что система покрытия с фторполиуретановой эмалью ВЭ-69 эффективно предохраняет ВПС-48/7781 от неограниченного проникновения влаги и пластификации связующего ВСЭ1212, что положительно сказывается на его прочности по прошествии 3 лет экспозиции в различных климатических зонах. Кроме того, в сериях образцов, экспонированных в Сочи и в Геленджике, содержание влаги находится на среднем уровне (изображено на Рисунке 7), а на термомеханической кривой имеется сдвоенный пик в соответствующей покрытию области, а также имеется несдвоенный пик в соответствующей связующему области. Принимая во внимание указанные наблюдения можно заключить, что влага в образцах с покрытием в случае тёплого климата Сочи и Геленджика концентрируется в самом покрытии, оставляя связующее стеклопластика ВПС-48 в меньшей степени подверженным её воздействию.

#### **4. Выводы**

1. Пластификация связующего под действием влаги в течение 3 лет экспозиции образцов без покрытия в разных климатических зонах приводит к значительному снижению прочности при сжатии и изгибе

2. Барьерный эффект, создаваемый покрытием ВЭ-69, способствует сохранению прочности образцов стеклопластика ВПС-48/7781 на протяжении срока экспозиции на уровне первоначальной (до климатических испытаний);

3. Снижая проникновение влаги в стеклопластик ВПС-48/7781, покрытие ВЭ-69 предотвращает снижение температуры стеклования связующего в ходе экспонирования в семи климатических зонах;

4. Влага в образцах с покрытием в случае тёплого климата Сочи и Геленджика концентрируется в самом покрытии, оставляя связующее стеклопластика ВПС-48 в меньшей степени подверженным её воздействию.

#### **Литература**

1. Ткачук А.И. и др. Технологические и эксплуатационные характеристики и области применения эпоксидного связующего ВСЭ-1212, перерабатываемого по препреговой технологии // Клеи. Герметики. Технологии. 2018. №. 4. С. 29–34.

2. Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Колпачков Е.Д. Термодинамические характеристики старения полимерных композиционных материалов в условиях реальной эксплуатации // Авиационные материалы и технологии. 2018. №. 3 (52). С. 80–88.

3. Релаксация полимерных композиционных материалов под длительным действием статической нагрузки и климата (обзор). Часть 1. Связующие / Е.Н. Каблов, А.Б. Лаптев, А.Н. Прокопенко, А.И. Гуляев // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 4(65). С. 70-80. DOI

10.18577/2713-0193-2021-0-4-70-80.

4. Николаев Е.В. и др. Комплексное исследование воздействия климатических и эксплуатационных факторов на новое поколение эпоксидного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе Часть 4. Натурные климатические испытания полимерных композиционных материалов на основе эпоксидной матрицы // Труды ВИАМ. 2016. №. 6 (42). С. 91–106. URL: <http://www.viam-works.ru>

5. Раскутин А.Е. Конструкционные углепластики на основе новых связующих расплавного типа и тканей Porcher // Новости материаловедения. Наука и техника. 2013. №. 5. С. 1–1.

6. Гуляев А.И. и др. Микромеханика разрушения стеклопластиков при расслоении по модам I и II // Материаловедение. 2016. №. 2. С. 13–22.

7. Семенова Л.В., Нефедов Н.И. Технология восстановления систем ЛКП с полиуретановыми эмалями для эксплуатируемых изделий авиационной техники после удаления старых ЛКП // Авиационные материалы и технологии. 2014. №. S3.

8. Нефедов Н.И. Вопросы импортозамещения в лакокрасочной отрасли // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2015. №. 8. С. 25–28.

УДК 621.78

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ  
НА КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА АЛЮМОЦИНКОВЫХ  
ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ХГН**

К.М. Хмелева<sup>1</sup>; С.В. Заварзин<sup>1</sup>, к.х.н.;

И.А. Козлов<sup>1</sup>, к.т.н.; С.Л. Лонский<sup>1</sup>

**THE EFFECT OF HEAT TREATMENT ON THE  
CHARACTERISTICS OF ALUMINIUM-ZINC COATINGS  
OBTAINED BY THE COLD SPRAY METHOD**

K.M. Khmeleva<sup>1</sup>; S.V. Zavarzin<sup>1</sup>, Ph.D.;

I.A. Kozlov<sup>1</sup>, Ph.D.; S.L. Lonskii<sup>1</sup>

admin@viam.ru

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

<sup>1</sup>*Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)*

***Аннотация***

В мировой практике все больше появляется технологий нанесения защитных покрытий без применения экологически опасных гальванических производств. В последние годы большое внимание сосредоточено на получении защитных покрытий методом холодного газодинамического напыления.

***Ключевые слова:***

термодиффузионные покрытия, цинкование, алитирование, коррозия, защитные покрытия, холодное газодинамическое напыление

***Annotation***

In world practice, technologies for applying protective coatings without the use of environmentally hazardous galvanic industries are increasingly appearing. In recent years, much attention is concentrated on obtaining protective coatings by cold spraying.

***Keywords:***

thermal diffusion coatings, galvanizing, alitation, corrosion, protective coatings, cold spray

***Реферат***

В данной работе защитные покрытия получали методом ХГН, с последующей термообработкой для изучения влияния температуры и длительности термообработки на формирование диффузионного цинкового, алюминиевого и алюмоцинкового покрытия.

Показано, что температура термообработки оказывает большое влияние на структуру и свойства покрытий. В ходе исследования образцов с покрытием Al-Zn было выявлено, что в процессе термообработки при 300 °С в течение 4 часов процесс гомогенизации только начинался, поэтому в дальнейшем работа была продолжена с образцами, термообработанными при 400 °С.

Обнаружено, что в результате термообработки при 400 °С в течение 2 и 4 ч в цинковом покрытии образуется трехфазная структура; образцы с алюминиевым покрытием не претерпевают структурных изменений, выделение интерметаллидных фаз в виде сплошного слоя в паре Al-Fe начинается при более высокой температуре и большем времени

термообработки; на образцах с алюмоцинковым покрытием происходит взаимная диффузия с образованием сплава Al-Zn.

Коррозионные исследования показали, что коррозионные свойства материалов со смешанным алюмо-цинковым покрытием определяются именно присутствием в них цинка.

### ***Abstract***

In this work, protective coatings were obtained by the HGN method, followed by heat treatment to study the effect of temperature and heat treatment duration on the formation of diffusion zinc, aluminum and alumo-zinc coating.

It is shown that the heat treatment temperature has a great influence on the structure and properties of coatings. During the study, the Al-Zn coating samples were found that in the process of heat treatment at 300 °C for 4 hours the process of homogenization only began, therefore, the work was continued with samples, heat-treated at 400 °C. It was found that as a result of heat treatment at 400 °C for 2 and 4 hours, a three-phase structure is formed in a zinc coating; Samples with an aluminum coating do not undergo structural changes, the selection of intermetallic phases in the form of a solid layer in a pair of Al-Fe begins at a higher temperature (460 °C and higher) and greater heat treatment time; on the samples with aluminum-zinc coating, mutual diffusion occurs with the formation of Al-Zn alloy.

Corrosion studies have shown that the corrosive properties of materials with mixed aluminum-zinc coating are determined by the presence of zinc in them.

### **Введение**

Долговечность стальных изделий определяется воздействием окружающей среды, агрессивность которой ускоряет коррозионный износ. Следовательно, адекватная антикоррозионная защита стальных

конструкций является важным и решающим фактором для эксплуатации. Чаще всего для защиты от коррозии стальных изделий используют цинковые покрытия вследствие их устойчивости в широком диапазоне агрессивных сред. Кроме того, цинк является анодным по отношению к железу и стали и обеспечивает значительную катодную защиту даже при дефектах покрытия, когда подложка подвергается воздействию окружающей среды. Существуют различные методы получения цинковых покрытий, такие как гальваническое цинкование, холодное газодинамическое напыление, горячее цинкование и термодиффузионное цинкование [1]. В последние годы большое внимание сосредоточено на получении защитных покрытий методом термодиффузионного насыщения. Существует ряд преимуществ при получении покрытий термодиффузионным методом: равномерность диффузионного покрытия; образование твердого и износостойкого слоя, который имеет прочное сцепление с основным металлом; низкая температура процесса; отсутствие водородного охрупчивания [2].

Тем не менее в суровых атмосферных условиях или в агрессивных водных растворах коррозионная стойкость покрытия из чистого цинка на стали неудовлетворительна [3, 4]. Чтобы повысить коррозионную стойкость стали с цинковым покрытием, было предложено в процессе термодиффузионного получения покрытия добавлять другие элементы, такие как Ni [5–7], Co [8], Cr [8–10], Mg [11, 12], Si [13] и Al [8, 13–20]. Наибольший интерес представляют покрытия из цинка, легированные алюминием, так как объединяют преимущества самостоятельных покрытий Zn и Al [21, 22]. До настоящего времени было выполнено лишь ограниченное количество исследований по нанесению покрытий Zn-Al на углеродистую сталь термодиффузионным методом получения покрытий. Существуют работы, в которых сообщается, что в процессе термодиффузионного осаждения образуются покрытия, которые имеют

двухслойную структуру. Внешний слой имеет высокое содержание Al вместе с меньшими количествами Zn и Fe, а внутренний слой состоит из Zn, Fe и небольшого количества Al. Кроме того, слой Fe-Zn является компактным, а слой Fe-Al пористым. Полученное покрытие может значительно повысить стойкость к окислению и коррозионную стойкость стальной основы [20–22].

Целью данной работы является исследование влияния температуры и длительности термообработки, на формирование диффузионного цинкового, алюминиевого и цинк-алюминиевого покрытий.

### **Материалы и методы**

На образцы из стали 30ХГСА размером 20×20 мм методом холодного газодинамического напыления были нанесены покрытия на основе цинка, алюминия или смеси цинка с алюминием. В качестве исходных материалов использовались порошки металлических алюминия и цинка не хуже ч.д.а. Для нанесения покрытия использовался комплект оборудования «ДИМЕТ 405». Для формирования диффузионного покрытия образцы подвергали термической обработке в инертной атмосфере (аргон) в электровакуумной печи ВКН при температурах 300 и 400 °С в течение 1, 2 и 4 часов. Скорость нагрева печи составляла 10 °С в минуту (табл. 1).

Микроструктуру покрытий исследовали с помощью инвертированного металлографического микроскопа Olympus GX51 при увеличении ×200. Перед металлографическими исследованиями образцов с покрытиями проводили микротравление. Для выявления микроструктуры травление образцов с цинковым покрытием проводили в течение 3–5 с в растворе состава HNO<sub>3</sub> – 1 мл, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH – 99 мл, образцов с алюминиевым покрытием – в течение 10–13 с в растворе NaOH – 25 г, H<sub>2</sub>O – 100 мл,

образцов с покрытием алюминий-цинк – в течение 3–5 с в растворе NaF – 0,2 г, HNO<sub>3</sub> – 0,3 мл, H<sub>2</sub>O – 100 мл [23].

Таблица 1

Режимы термообработки образцов с ХГН-покрытием

№	Условное обозначение покрытий	Температура обработки, °С	Время выдержки, ч	
1	Zn	300	1	
			2	
			4	
2		400	1	
			2	
			4	
3	Al	300	1	
			2	
			4	
4		400	400	1
				2
				4
5	Al-Zn	300	1	
			2	
			4	
6		400	400	1
				2
				4

Линейный микроанализ проводили на поперечных микрошлифах образцов с покрытиями в исходном и термообработанном состоянии с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 XMU в режиме высокого вакуума (SE), с системой энергодисперсионного микроанализа ADVANCED AZTEC Energy на базе безазотного энергодисперсионного детектора X-MAX 50 STANDART, при увеличении  $\times 10000$ , расстояние от объектива до образца составляло 15 мм, ускоряющее напряжение – 20 кВ.

Количество нерастворимых частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в покрытиях определяли гравиметрическим методом. На предварительно взвешенные образцы методом ХГН наносили покрытия Zn, Al, Al-Zn, снова взвешивали и определяли массу нанесенного покрытия. Далее образцы с покрытиями, а

также контрольный образец без покрытия, растворяли в растворе соляной кислоты, полученный раствор осветляли азотной кислотой. Далее раствор фильтровали через обеззоленный фильтр, тщательно промывали фильтр с осадком и высушивали. После этого проводили озонирование фильтра и прокаливание осадка, затем производили взвешивание осадка и вычисление количества нерастворимых частиц.

Коррозионные свойства оценивали путем измерения электрохимических характеристик в 3 % растворе NaCl при комнатной температуре. Для измерений использовали классическую трехэлектродную ячейку. В качестве рабочего электрода использовались образцы из стали с покрытиями. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно хлоридсеребряного (Ag/AgCl) электрода сравнения ( $E = +197 \pm 3$  мВ/н.в.э.). Противозэлектродом служила платиновая проволока. Исследование проводилось на потенциостате/гальваностате Solartron 1287 под управлением ПО CorrWare, обработка результатов проводилась в ПО CView. Электрохимические измерения производили путем определения потенциала разомкнутой цепи (ПРЦ), а также методом линейной вольтамперометрии (ЛВ). Кривые ЛВ регистрировали в области потенциалов от -250 мВ до +250 мВ относительно ПРЦ.

## **Результаты и обсуждение**

### **Микроструктура покрытий**

Микроструктура образцов с цинковым покрытием, полученных при температуре 400 °С в течение 2 и 4 часов, представлена на Рисунке 1 а, б, в. Согласно литературным данным [24], в цинковом покрытии, термообработанном в течение двух часов, образуются три фазы: на границе раздела подложка-покрытие формируется тонкий слой Г-фазы (соединения  $Fe_3Zn_{10}$  или  $Fe_5Zn_{21}$ ), за ним располагается область  $\delta_1$ -фазы (соединение  $FeZn_7$  с содержанием Fe 10,9 мас.%) столбчатой структуры,

переходящей в тонкий наружный слой  $\zeta$ -фазы ( $\text{FeZn}_{13}$  с содержанием Zn 93,8–94 мас.%) мелкозернистой структуры. С увеличением времени термообработки до 4 часов обнаруживается  $\alpha$ -фаза (твердый раствор цинка в железе), которая на стальной подложке при травлении выявляется в виде плохо травящейся зоны (светлая зона). Также значительно возрастает толщина слоя  $\delta_1$ -фазы, покрытие приобретает ярко выраженную столбчатую структуру, при этом слой  $\zeta$ -фазы отсутствует.

Микроструктура образцов с алюминиевым покрытием, термообработанных при температуре 400 °С в течение 2 и 4 часов, представлена на Рисунке 1 г, д, е. Согласно результатам металлографических исследований, полученные образцы не претерпевают структурных изменений при указанной температуре и длительности термообработки.

В ходе исследования образцов с покрытием Al-Zn было выявлено, что в процессе термообработки при 300 °С в течение 4 часов процесс гомогенизации только начинался, поэтому в дальнейшем работа была продолжена с образцами, термообработанными при 400 °С. Микроструктура образцов с покрытием Al-Zn, термообработанных при температуре 400 °С в течение 2 и 4 часов, представлена на Рисунке 1 ж, з, и. В результате термообработки на образцах с покрытием происходит взаимная диффузия с образованием сплава Al-Zn. Термообработка при температуре 400 °С приводит к гомогенизации сплава, которая с увеличением времени термообработки усиливается. В результате данного процесса образуются две фазы:  $\alpha$ -Zn и  $\alpha$ -Al, которые при металлографическом травлении проявляются в виде темных и светлых зон соответственно [26, 27]. Структура образцов с покрытием Al-Zn мелкокристаллическая, после термообработки наблюдается градиент распределения фаз  $\alpha$ -Zn и  $\alpha$ -Al по толщине покрытия – концентрация  $\alpha$ -Zn преимущественно выше у подложки,  $\alpha$ -Al у поверхности покрытия.

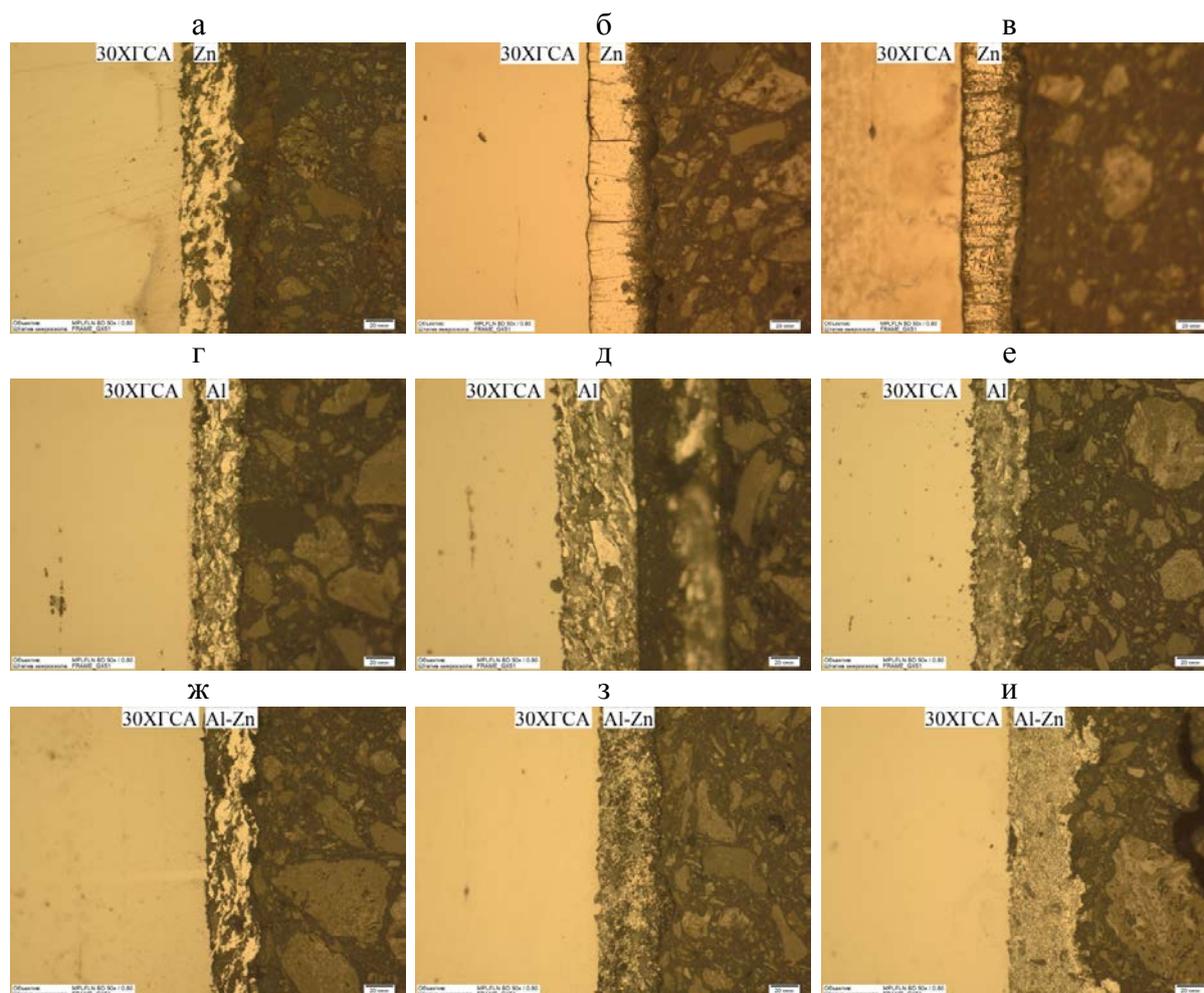


Рис. 1 – Микроструктура образцов: а – с покрытием Zn без термообработки; б – с покрытием Zn термообработанным при 400 °С в течение 2 ч; в – с покрытием Zn термообработанным при 400 °С в течение 4 ч; г – с покрытием Al без термообработки; д – с покрытием Al термообработанным при 400 °С в течение 2 ч; е – с покрытием Al термообработанным при 400 °С в течение 4 ч; ж – с покрытием Al-Zn без термообработки; з – с покрытием Al-Zn термообработанным при 400 °С в течение 2 ч; и – с покрытием Al-Zn термообработанным при 400 °С в течение 4 ч

Предположительно, ввиду пространственных ограничений, на диффузию компонентов из покрытия в материал подложки и наоборот также влияет наличие частиц  $Al_2O_3$ . Находясь на границе раздела покрытие-подложка они экранируют эту область препятствуя диффузии. Количество нерастворимых частиц  $Al_2O_3$  в покрытиях цинком составляет 12,3 мас.%, в покрытиях алюминием – 22,7 мас.%, в покрытиях алюминий-цинк – 12,3 мас.%.

### Линейный микроанализ

Согласно данным линейного анализа Рисунок 2, ширина диффузионной зоны всех исследованных образцов колеблется в пределах 3,5–4,0 мкм. В формирование диффузионной зоны представленных образцов вносят вклад 2 фактора, обусловленные способом получения покрытий:

- 1) в результате нанесения покрытия методом ХГН происходит механическое легирование поверхностного слоя подложки за счет высокой кинетической энергии частиц напыляемых металлов;
- 2) в результате последующей термической обработки покрытия происходит взаимная диффузия элементов покрытия и основы.

В зоне диффузии пары Zn-сталь концентрация цинка изменяется скачкообразно: вначале его концентрация плавно растет, что соответствует формированию твердого раствора цинка в железе, далее имеется ступень, соответствующая образованию фазы  $Zn_{10}Fe_3$ , далее концентрация цинка плавно возрастает (Рисунок 2 а). Ступень, соответствующая образованию фазы  $Zn_{10}Fe_3$  менее выражена для образцов, термообработанных в течение 4 часов, для которых наблюдается и более широкая область твердого раствора цинка в железе (Рисунок 2 б).

В зоне диффузии пары Al-сталь концентрация алюминия изменяется плавно, ход кривой более пологий для покрытий, термообработанных в течение 4 часов (Рисунок 2 в, г). Согласно литературным данным [25], выделение интерметаллидных фаз в виде сплошного слоя в паре Al-Fe начинается при более высокой температуре (460 °С и выше) и большем времени термообработки. В рассматриваемом случае (время термообработки 2 и 4 ч при температуре 400 °С) фаза  $FeAl_3$ , характерная для строения диффузионной зоны Al-Fe при температурах до 630 °С (без оплавления алюминия), может выделяться в виде отдельных включений,

при этом характерной ступени на концентрационном профиле при переходе межфазной границы не наблюдается.

Вместе с тем стоит отметить, что при диффузионном насыщении стали алюминием при температуре 630–650 °С начинается бурный рост фазы  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , распределение которой сильно неравномерно и приводит к зубчатому строению межфазной границы [18]. Таким образом, чрезмерное повышение температуры может оказать влияние на механические свойства детали в целом.

В зоне диффузии пары ZnAl-сталь наблюдаются сильные отличия концентрационных профилей диффундирующих элементов для образцов с различным временем термообработки. Очевидно, что подобные колебания концентраций являются следствием нескольких одновременно протекающих процессов – взаимной диффузии цинка и алюминия в ХГН покрытия и диффузионными процессами на границе покрытие-сталь. При термообработке при температуре 400 °С в течение 2 ч происходит образование фазы  $\alpha_1\text{-Al}$ , однако двух часов для полной гомогенизации недостаточно и полученный сплав имеет переменный состав. В диффузионной зоне, на границе со сталью, отмечается скачкообразное снижение концентрации алюминия и цинка и ответное увеличение концентрации железа, при этом, в диффузионной зоне протяженностью ~4 мкм, на протяжении ~2 мкм наблюдается постоянная концентрация цинка при снижении концентрации алюминия (Рисунок 2 д). Увеличение времени термообработки до 4 ч приводит к большей гомогенности сплава Al-Zn. В диффузионной зоне, на границе со сталью, также отмечается скачкообразное снижение концентрации алюминия и относительно постоянная концентрация цинка на протяжении ~2 мкм в диффузионной зоне протяженностью ~4 мкм, далее наблюдается ступень, по-видимому, образованная за счет двух фаз, находящихся в равновесии –  $\text{FeZn}_{10}$  и  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ , после которой концентрации цинка и алюминия снижаются плавно,

с одинаковой скоростью, что соответствует области существования твердого раствора на основе железа (Рисунок 2 е).

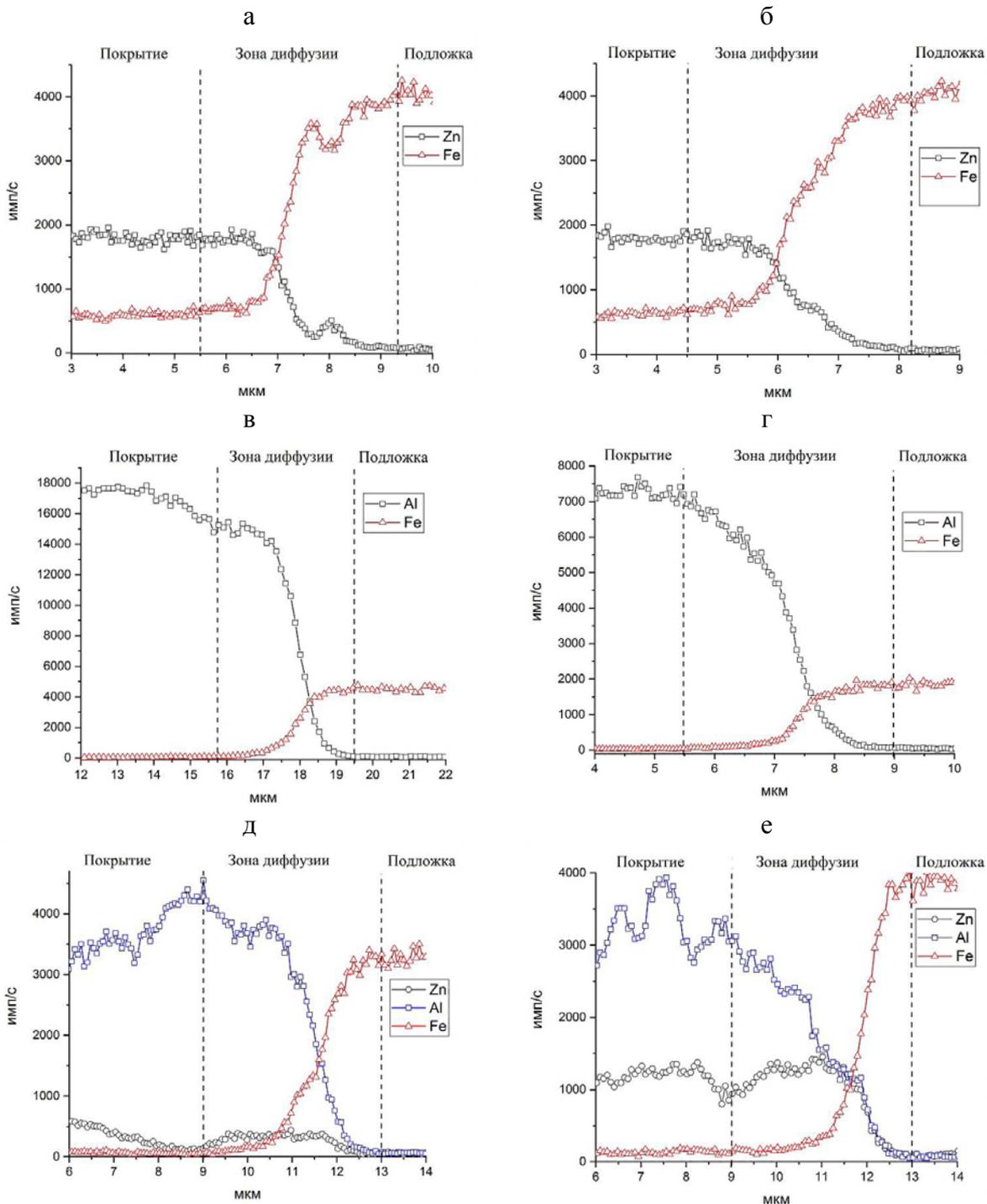


Рис. 2 – Характер распределения элементов в диффузионной зоне образцов: а – с покрытием Zn термообработанным при 400 °С в течение 2 ч; б – с покрытием Zn термообработанным при 400 °С в течение 4 ч; в – с покрытием Al термообработанным при 400 °С в течение 2 ч; г – с покрытием Al термообработанным при 400 °С в течение 4 ч; д – с покрытием Al-Zn термообработанным при 400 °С в течение 2 ч; е – с покрытием Al-Zn термообработанным при 400 °С в течение 4 ч

### **Коррозионные исследования**

Для оценки коррозионной устойчивости полученных покрытий были проведены электрохимические измерения методом линейной вольтамперометрии. Полученные результаты представлены на рисунке 3. Как видно из представленных данных, на всех полученных кривых наблюдается широкая область пассивации сплавов – область потенциалов, при которых плотность тока не превышает  $1 \text{ mA/cm}^2$  или, иными словами, характеризуется пренебрежимо низкой скоростью протекающих процессов. В случае цинкового ХГН-покрытия без термообработки (Рисунок 3 а) пассивация наблюдалась в области потенциалов от  $-1,04$  до  $-0,75 \text{ В}$  (здесь и далее относительно н.в.э.). При более положительных потенциалах происходило резкое увеличение плотности тока, что может свидетельствовать о перепассивации сплава. Наблюдаемый при  $E = -0,7 \text{ В}$  пик анодного окисления заканчивается узкой областью вторичной пассивации, после чего возобновляется активное окисление сплава. Термообработка цинковых ХГН-покрытий приводит к изменению свойств исследуемого материала, при этом изменения эти носят не линейный характер. Так, термообработка в течение 2 часов приводила к уменьшению области пассивации сплава (Рисунок 3 а, врезка) и интенсификации анодных процессов. Пик анодного окисления смещался в положительную область, вторичная пассивация сплава не наблюдалась. Однако дальнейшее увеличение времени термообработки приводило к тому, что область пассивации снова становилась широкой и наблюдалась практически при тех же потенциалах, при этом значительно снижалась интенсивность наблюдаемых анодных процессов по сравнению с образцом без термообработки, а пик анодного окисления не наблюдался вовсе.

Замена материала ХГН-покрытия на алюминий приводила к смещению области пассивации сплава на  $200\text{--}250 \text{ мВ}$  в сторону положительных потенциалов (Рисунок 3 б). Влияние термообработки на

поведение исследуемого покрытия носило сложный характер, однако можно заметить, что после проведения термообработки интенсивность анодных процессов в области потенциалов свыше  $-0,5$  В уменьшается. Так же на кривой ЛВ образца с термообработкой в течение 4 часов наблюдался пик анодного окисления (Рисунок 3 б, врезка), однако максимальная плотность тока не превышала  $1 \text{ mA/cm}^2$ , в результате чего можно считать, что сплав оставался в пассивном состоянии.

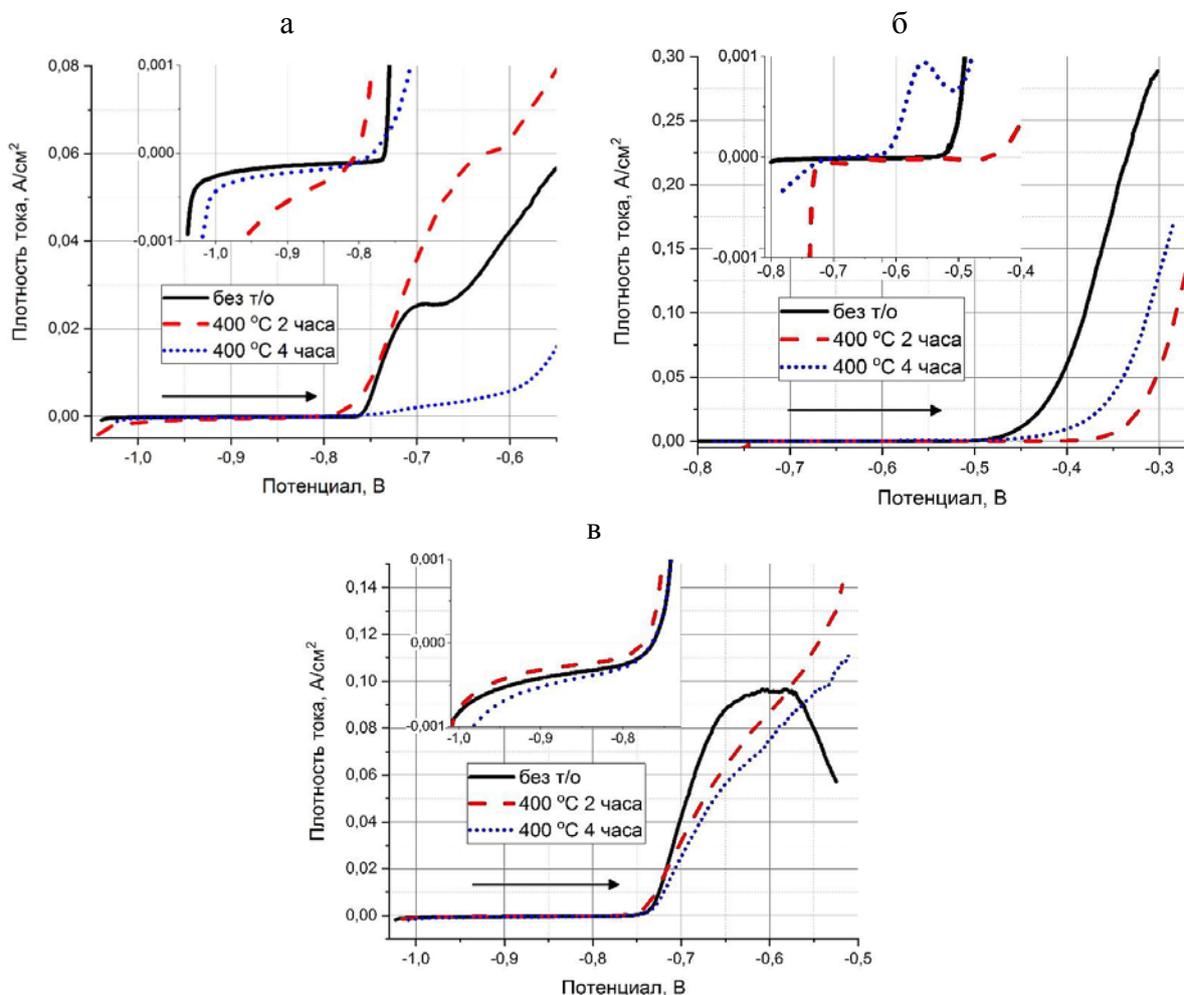


Рис. 3 – Кривые ЛВ образцов с ХГН-покрытием: а – цинк, б – алюминий, в – цинк-алюминий. Условия регистрации:  $dE/dt = 1 \text{ мВ/с}$ ,  $T = 20 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\rightarrow$  направление развертки потенциала

Данные, полученные на образцах со смешанным Al-Zn покрытием (Рисунок 3 в), показали, что по своим свойствам они во многом похожи на образцы с чисто цинком покрытием. Тем не менее, в данном случае, на

образце без термообработки наблюдался более широкий пик анодного окисления, который заканчивался значительным падением плотности тока. После проведения термообработки данный пик полностью исчезал. Также термообработка не приводила к изменению области пассивации сплава, а увеличение ее продолжительности приводило к практически линейному уменьшению интенсивности анодных процессов.

С помощью уравнения Тафеля (1) [28, 29]

$$E = a + b \lg(i), \quad (1)$$

$$\text{где } a = - (2,3RT/\alpha nF) \lg(i_0), \quad b = 2,3RT/\alpha nF$$

были полученных значения потенциала нулевого тока  $E(i=0)$ , которые в частных случаях можно рассматривать как потенциал коррозии электрода, и плотности тока обмена ( $i_0$ ), зависящие от скорости протекающих на электроде коррозионных процессов. Полученные результаты представлены в таблице 2. В таблицу также сведены данные по измеренным перед проведением ЛВ потенциалам разомкнутой цепи  $E_{\text{прц}}$ , а также по величинам потенциалов перепассивации, полученных путем линейной экстраполяции увеличения анодного тока на нулевую плотность тока.

Таблица 2

Электрохимические характеристики коррозии образцов

Покрытие	Термообработка	$E(i=0)$ , В	$i_0$ , $\text{mA}/\text{cm}^2$	$E_{\text{прц}}$ , В	$E_{\text{пп}}$ , В
Zn	без т/о	-0,76	$8,176 \cdot 10^{-5}$	-0,79	-0,76
	400 °С 2 часа	-0,80	$5,781 \cdot 10^{-5}$	-0,79	-0,76
	400 °С 4 часа	-0,78	$7,767 \cdot 10^{-5}$	-0,77	-0,75
Al	без т/о	-0,55	$3,396 \cdot 10^{-6}$	-0,55	-0,42
	400 °С 2 часа	-0,45	$4,675 \cdot 10^{-6}$	-0,51	-0,32
	400 °С 4 часа	-0,68	$3,107 \cdot 10^{-6}$	-0,53	-0,35
Al-Zn	без т/о	-0,76	$4,626 \cdot 10^{-5}$	-0,77	-0,73
	400 °С 2 часа	-0,78	$5,315 \cdot 10^{-5}$	-0,77	-0,74
	400 °С 4 часа	-0,77	$5,945 \cdot 10^{-5}$	-0,77	-0,73
Сталь	без т/о	-0,71	$1,160 \cdot 10^{-5}$	-0,72	-0,68

При анализе полученных данных стоит отметить, что из-за отсутствия контроля шероховатости и пористости ХГН-покрытий величина плотности тока обмена может иметь значительную погрешность, а, следовательно, ее стоит считать скорее полуколичественной, позволяющей сравнивать образцы друг с другом по скорости протекающих на электроде процессов. Так же стоит заметить, что на электроде возможно одновременное протекание нескольких разнонаправленных электродных реакций и величина потенциала нулевого тока  $E(i=0)$  является результатом суперпозиции данных процессов. Так, в зависимости от условий и материала покрытия на исследованных образцах возможно протекание следующих основных реакций:



Полученные данные подтвердили предположение о том, что по своим свойствам смешанные Al-Zn ХГН-покрытия ближе к образцам с Zn покрытием нежели, чем к образцам, покрытых Al. Разница в полученных величинах  $E(i=0)$  и  $i_0$  для Zn и Al-Zn покрытий оказалась незначительной, на уровне погрешности измерения. Показательным бал так же тот, факт, что потенциалы нулевого тока, разомкнутой цепи и перепассивации не отличались друг от друга и лежали в области  $-0,77 \pm 0,03 \text{ В}$ , что соответствует потенциалу пары Zn(II)/Zn (реакция 3). Это свидетельствует о том, что коррозионные свойства материалов с данным покрытиями определяются именно присутствием в них цинка. Также можно заменить, что термообработка практически не влияла на коррозионные характеристики полученных покрытий.

В случае Al покрытия коррозионные процессы носили сложный характер. На образце, не подвергавшемся термообработке, величина  $E(i=0)$  составила  $-0,55$  В, что равнялось его потенциалу разомкнутой цепи, однако основное окисление сплава происходило при значительно более положительных потенциалах. Термообработка приводила к значительным нелинейным изменениям свойств исследуемого материала. Так, выдержка в течение 2 часов при температуре  $400$  °С привела к смещению величин  $E(i=0)$  и  $E_{\text{пп}}$  на  $0,1$  В в область положительных потенциалов. Однако увеличение времени термообработки до 4 часов приводило к тому, что потенциал  $E(i=0)$  смещался в противоположную сторону и лежал на  $0,13$  В левее относительно потенциала нулевого тока нетермообработанного образца,  $E_{\text{пп}}$  при этом тоже незначительно смещался в отрицательную область. Потенциалы разомкнутых цепей термообработанных образцов мало отличались друг от друга и, в целом, были равны  $E_{\text{прц}}$  образца без термообработки. Однако стоит заметить, что при регистрации  $E_{\text{прц}}$  на образцах с термообработкой в течение 30 мин данные величины сильно смещались из отрицательной области и так и не вышли на стационарные значения, что может свидетельствовать о протекании на них коррозионных процессов. Полученные величины  $E(i=0)$ ,  $E_{\text{прц}}$  и  $E_{\text{пп}}$  позволяют предположить, что перезарядка электрода, химическое равновесие материала в растворе и анодное растворение сплава в данном случае определяется разными процессами.

### **Заключение**

В ходе работы проведено исследование влияния температуры и длительности термообработки, на формирование диффузионного цинкового, алюминиевого и алюмо-цинковых покрытий.

В результате термообработки при  $400$  °С в течение 2 и 4 ч в цинковом покрытии образуется трехфазная структура; образцы с

алюминиевым покрытием не претерпевают структурных изменений, выделение интерметаллидных фаз в виде сплошного слоя в паре Al-Fe начинается при более высокой температуре (460 °С и выше) и большем времени термообработки; на образцах с алюмо-цинковым покрытием происходит взаимная диффузия с образованием сплава Al-Zn.

Согласно данным линейного анализа, ширина диффузионной зоны всех исследованных образцов колеблется в пределах 3,5–4,0 мкм.

Таким образом, при термообработке при температуре 400 °С в течение 2 и 4 ч можно проводить диффузионный отжиг пар Zn-сталь с целью формирования функциональных цинковых покрытий. Для пары Al-сталь данный режим термообработки не подходит и требует увеличения температуры термообработки. Для пары ZnAl-сталь необходим подбор оптимального режима как по температуре обработки, так и по времени – во-первых, необходимо получить гомогенное покрытие, во-вторых, необходимо, исследовать влияние состава покрытия, температуры и длительности термообработки на состав и структуру гомогенной зоны, определить, выделение каких фаз будет благоприятным и каких – нежелательным.

Коррозионные исследования показали, что по своим свойствам смешанные Al-Zn ХГН-покрытия ближе к образцам с Zn покрытием нежели, чем к образцам, покрытых Al. Разница в полученных величинах  $E(i=0)$  и  $i_0$  для Zn и Al-Zn покрытий оказалась незначительной, на уровне погрешности измерения. Соответственно, коррозионные свойства материалов с данным покрытиями определяются именно присутствием в них цинка.

По совокупности фактов можно сделать вывод, что ХГН-покрытие имеет в своей структуре поры и дефекты. В ходе термообработки данные дефекты и поры, особенно в присутствии Al, могут становиться сквозными и проникать до материала подложки. В случае цинка, его высокая скорость

диффузии приводит к тому, что в процессе термообработки происходит быстрое насыщение поверхности стали на границе раздела металл/покрытие и образование обогащенного цинком диффузионного слоя, который и определяет устойчивость материала к коррозии. Алюминий значительно медленнее диффундирует в сплав. В результате при малом времени термообработки (2 часа) увеличение размера дефектов приводит к тому, что происходит контакт основного материала с электролитом и, возможно, его обезлегирование. При этом сплошной диффузионный слой богатый Al не успевает сформироваться, происходит окисление железа по реакции (4), о чем свидетельствует величина  $E(i=0)$ . Увеличение времени термообработки приводит к тому, что поверхность стали на границе металл/покрытие начинает насыщаться Al, образуется твердый раствор Al-Fe, как следствие,  $E(i=0)$  начинает смещаться в сторону потенциала пары Al(III)/Al (реакция 2). Можно предположить, что дальнейшее увеличение времени термообработки приведет к формированию сплошного диффузионного слоя Al и, следовательно, увеличению коррозионной стойкости материала. В случае смешанного Al-Zn покрытия это приведет к маскированию диффузионного цинка, в результате чего его коррозионные свойства будут определяться алюминием, а не цинком.

Исходя из выше перечисленного следует, что для создания покрытий на основе Al-Zn методом термодиффузионного насыщения необходимы дополнительные исследования как по подбору оптимального состава покрытия, так и по подбору режимов термообработки.

### **Литература**

1. Козлов И.А., Лещев К.А., Никифоров А.А., Демин С.А. Холодное газодинамическое напыление покрытий (обзор) // Труды ВИАМ: электрон.

науч.-технич. журн. 2020. № 8. Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения 13.01.2022). DOI:10.18577/2307-6046-2020-0-8-77-93.

2. Natrup F., Graf W. Sherardizing: corrosion protection of steels by zinc diffusion coatings // *Thermochemical Surface Engineering of Steels*. 2015. P. 737–750.

3. Volovitch P., Allely C., Ogle K. Understanding corrosion via corrosion product characterization: I. case study of the role of Mg alloying in Zn-Mg coating on steel // *Corros. Sci.* 2009. Vol. 51. P. 1251–1262.

4. Prosek T., Nazarov A., Bexell U., Thierry D., Serak J. Corrosion mechanism of model zinc-magnesium alloys in atmospheric conditions // *Corros. Sci.* 2008. Vol. 50. P. 2216–2231.

5. Bowden C., Matthews A. A study of the corrosion properties of PVD Zn-Ni coatings // *Surf. Coat. Technol.* 1995. Vol. 76. P. 508–515.

6. Giridhar J., van Ooij W.J. Study of Zn-Ni and Zn-Co alloy coatings electrodeposited on steel strips I: alloy electrodeposition and adhesion of coatings to natural rubber compounds // *Surf. Coat. Technol.* 1992. Vol. 52. P. 17–30.

7. Ataie S.A., Zakeri A. Improving tribological properties of (Zn-Ni)/nano  $Al_2O_3$  composite coatings produced by ultrasonic assisted pulse plating // *J. Alloys Compd.* 2016. Vol. 674. P. 315–322.

8. Chaliampalias D., Papazoglou M., Tsipas S., Pavlidou E., Skolianos S., Stergioudis G., Vourlias G. The effect of Al and Cr additions on pack cementation zinc coatings // *Appl. Surf. Sci.* 2010. Vol. 256. P. 3618–3623.

9. Guzman L., Adami M., Gissler W., Klose S., Rossi S.D. Vapour deposited Zn-Cr Alloy coatings for enhanced manufacturing and corrosion resistance of steel sheets // *Surf. Coat. Technol.* 2000. Vol. 125. P. 218–222.

10. Boiadjieva T., Mirkova L., Kronberger H., Steck T., Monev M. Hydrogen permeation through steel electroplated with Zn or Zn-Cr coatings // *Electrochim. Acta.* 2013. Vol. 114. P. 790–798.

11. Hosking N.C., Ström M.A., Shipway P.H., Rudd C.D. Corrosion resistance of zinc-magnesium coated steel // *Corros. Sci.* 2007. Vol. 49. P. 3669–3695.

12. La J.H., Lee S.Y., Hong S.J. Synthesis of Zn-Mg coatings using unbalanced magnetron sputtering and their corrosion resistance // *Surf. Coat. Technol.* 2014. Vol. 259. P. 56–61.

13. Yang H.Q., Yao Z.J., Wei D.B., Zhou W.B., Yin G.X., Feng L.X. Anticorrosion of thermal sprayed Al-Zn-Si coating in simulated marine environments // *Surf. Eng.* 2014. Vol. 30. P. 801–805.

14. H.C. Shih, J.W. Hsu, C.N. Sun, S.C. Chung. The lifetime assessment of hot-dip 5% Al-Zn coatings in chloride environments // *Surf. Coat. Technol.* 2002. Vol. 150. P. 70–75.

15. Shen T.H., Tsai C.Y., Lin C.S. Growth behavior and properties of Zn-Al pack cementation coatings on carbon steels // *Surf. Coat. Technol.* Vol. 306. P. 455–461.

16. Fayomi O.S.I., Popoola A.P.I., Aigbodion V.S. Investigation on microstructural, anti-corrosion and mechanical properties of doped Zn-Al-SnO<sub>2</sub> metal matrix composite coating on mild steel // *J. Alloys Compd.* 2015. Vol. 623. P. 328–334.

17. Pan S.J., Tsai W.T., Chang J.K., Sun I.W. Co-deposition of Al-Zn on AZ91D magnesium alloy in AlCl<sub>3</sub>-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid // *Electrochim. Acta.* 2010. Vol. 55. P. 2158–2162.

18. Zhou M., Pang X.L., Wei L., Gao K.W. In situ grown superhydrophobic Zn-Al layered double hydroxides films on magnesium alloy to improve corrosion properties // *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 337. P. 172–177.

19. Hirmke J., Zhang M.X., StJohn D.H. Surface alloying of AZ91E alloy by Al-Zn packed powder diffusion coating // *Surf. Coat. Technol.* 2011. Vol. 206. P. 425–433.

20. He Y.D., Li D.Z., Wang D.R., Zhang Z.E., Qi H.B., Gao W. Corrosion resistance of Zn-Al co-cementation coatings on carbon steels // Mater. Lett. 2002. Vol. 56. P. 554–559.

21. Baker M.A., Gissler W., Klose S., Trampert M., Weber F. Morphologies and corrosion properties of PVD Zn-Al coatings // Surf. Coat. Technol. 2000. Vol. 125. P. 207–211.

22. Xue Q., Sun C. yuan, Yu J.Y., Huang L., Wei J., Zhang J. Microstructure evolution of a Zn-Al coating co-deposited on low-carbon steel by pack cementation // J. Alloys Compd. 2017. Vol. 699. P. 1012–1021.

23. Способы металлографического травления: Справ. изд.: Пер. с нем. Беккерт М., Клемм Х. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Metallurgiya, 1988. 268 с.

24. Проскуркин Е.В., Горбунов Н.С. Диффузионные цинковые покрытия. Изд-во «Металлургия», 1972. 248 с.

25. Рябов В.Р. Алитирование стали. М., «Металлургия», 1973, 240 с.

26. Lee I., Han K., Ohnuma I., Kainuma R. Experimental determination of phase diagram at 450 °C in the Zn-Fe-Al ternary system // J. Alloys Compd. 2021. Vol. 854. P. 157163.

27. Chen Z.W., Sharp R.M., Gregory J.T. Fe-Al-Zn ternary phase diagram at 450 °C // Materials Science and Technology. 1990. Vol. 6. P. 1173–1176.

28. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. / М., 1983. 238 с.

29. Bard A.J., Faulkner L.R. «Electrochemical methods. Fundamentals and applications – 2ed» / Wiley, 2001. 833 с.

УДК 539.217

**ВЛИЯНИЕ КЛИМАТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА КИНЕТИКУ  
ИЗМЕНЕНИЯ МАССЫ ОБРАЗЦОВ УГЛЕПЛАСТИКА  
В ТЕПЛОМ ВЛАЖНОМ КЛИМАТЕ И ВОЗМОЖНОСТЬ  
ДЛИТЕЛЬНОГО ПРОГНОЗИРОВАНИЯ**

В.Г. Сальников<sup>1</sup>

V.G. Salnikov<sup>1</sup>

salnikovvg@rambler.ru

<sup>1</sup>*Филиал Института природно-технических систем, г. Сочи.*

<sup>1</sup>*Branch of the Institute of Natural and Technical Systems, Sochi.*

***Аннотация***

Статья посвящена результатам семилетних натурных климатических испытаний авиационного углепластика, компонентами которого являются связующее эпоксидного типа Суsom 977-2, и наполнитель – углеродное волокно марки Tenax ® IMS, в условиях теплого влажного климата. Работа проведена на базе Филиала Института природно-технических систем г. Сочи. Получена кинетика изменения массы образцов на стендах жалюзийной будки, под навесом и атмосферной площадки в условиях климатического старения ПКМ. Предложен упрощенный подход к определению длительного прогноза изменений массы образца на атмосферной площадке за счет деструкции связующего.

***Ключевые слова:***

углепластик, климатическое воздействие, влагопоглощение, температура, относительная влажность, деструкция

### ***Annotation***

The article is devoted to the results of seven-year full-scale climatic tests of aviation carbon fiber, the components of which are a Cycom 977-2 epoxy binder and a Tenax ® IMS carbon fiber filler in a warm, humid climate. The work was carried out on the basis of the Branch of the Institute of Natural and Technical Systems in Sochi. The kinetics of changes in the mass of samples on the stands of a louver booth, under a canopy and an atmospheric platform under the conditions of climatic aging of the PCM was obtained. A simplified approach to determining the long-term forecast of changes in the mass of the sample on the atmospheric site due to the destruction of the binder is proposed.

### ***Keywords:***

carbon fiber, climatic impact, moisture absorption, temperature, relative humidity, destruction

### **Введение**

Климатические испытания полимерных композиционных материалов (ПКМ) авиационного назначения предназначены для обеспечения безопасной эксплуатации изделий и конструкций из них. Защита ПКМ от климатического старения относится к приоритетным стратегическим направлениям развития материалов и технологий. Каждый элемент конструкции должен быть соответствующим образом защищен от снижения или потери прочности в процессе эксплуатации по любой причине, включая атмосферные воздействия [1–3].

Полимерное связующее авиационных ПКМ передавая нагрузку разрушения на армирующий наполнитель должно обеспечивать не только стойкость к воздействию эксплуатационных факторов, но и климатических. Влияние на ПКМ оказывает комплекс атмосферных факторов (температура, влажность, солнечная радиация, циклическое изменение температуры и др.), которые являясь активаторами старения

ПКМ, синергетически ускоряют этот процесс и способствуют развитию физико-химических процессов в углепластиках (УП), которые за время эксплуатации изделий (25–30 лет) могут существенно снизить их прочностные свойства. Одним из основных воздействующих факторов на полимерную матрицу в процессе эксплуатации и хранения ПКМ является сорбированная влага, проникающая в объем материала. При этом, снижение деформационно-прочностных показателей ПКМ за счет пластификации влагой связующего, может достигать 30 % и более [4]. Поглощение влаги вызывает серьезные механические и физико-химические изменения в полимерной матрице и интерфазе волокно—матрица. Полимерные цепи могут быть подвергнуты обратимому процессу пластификации, который понижает температуру стеклования, и необратимому гидролизу или повреждению интерфазы волокно—матрица внутренними напряжениями. Скорость диффузии влаги зависит от температуры материала и относительной влажности окружающей среды. Применение ПКМ в авиационных конструкциях требует обеспечения гарантированного уровня основных эксплуатационных характеристик материалов в различных климатических районах, особенно, с воздействием жестких климатических факторов (тропический и морской климат). Результатами прямых измерений климатических параметров атмосферы на отечественных испытательных площадках подтверждено, что наибольшие значения воздействующих климатических факторов на ПКМ зарегистрированы для г. Сочи.

Изменения прочности ПКМ определяются структурными изменениями в полимерной матрице, которые происходят под влиянием сорбированной влаги, повышенной (относительно климатической) температуры материала вследствие перегрева при инсоляции и цикличности климатического воздействия на материал [5, 6]. Отклонения от значений среднестатистических климатических параметров атмосферы

по ГОСТ 16350–80 (температура воздуха, относительная влажность воздуха, суммарная солнечная радиация, количество осадков) на нескольких атмосферных площадках в 2014 году составило 0,3–30 %. По этой причине результаты прогнозных расчетов изменения предела прочности при изгибе углепластика КМУ-4т-2м при старении в умеренно-теплом морском климате (г. Геленджик) с использованием средних климатических показателей по ГОСТ 16350 и реальных климатических характеристик могут ухудшаться на 15 % через 10 лет экспозиции. Таким образом, годовые изменения климатических факторов оказывают значительное воздействие на прочностные характеристики материала в процессе длительной эксплуатации [7].

Цель работы заключается в получении экспериментальных данных длительного (7 лет) изменения массы образцов эпоксидного углепластика в условиях теплого влажного климата с регистрацией температуры поверхности образца и относительной влажности приповерхностной области атмосферы для уточнения значений воздействующих климатических факторов на образцы.

### **Материалы и методика исследования**

Для исследований был использован УП, применяемый в кессоне консоли крыла самолета MC21 [8] при температурах от  $-55$  до  $+120$  °С. Компонентами УП являются связующее эпоксидного типа Cusom 977-2, отверждаемое при температуре  $177$  °С, и наполнитель – углеродное волокно марки Tenax ® IMS с диаметром нити 5 мкм. Панели УП были изготовлены по препреговой технологии с последующим автоклавным формованием и укладкой монослоев  $[-45/0/45/0/0/90/0/0/45/0/-45]_3$ . Из панелей были вырезаны пластины размером  $150 \times 100 \times 6,5$  мм.

Перед началом испытаний все образцы выдерживались в воздушном термостате при  $60$  °С до стабилизации массы. С 15 апреля 2015 года

образцы экспонировались в течение 7 лет в теплом влажном климате г. Сочи под навесом (ПН) (пластина № 3), в жалюзийной будке (ЖБ) (пластина № 4) и на открытой площадке (АП) под углом 45° к горизонту (пластина № 16) по ГОСТ 9.906-83.

Влагопоглощение образцов УП определялось гравиметрическим методом, с помощью лабораторных весов VM510DM-II. Температура поверхности образца и относительная влажность воздуха на расстоянии 5,9 мм над поверхностью измерялись с помощью регистратора температуры и влажности (гигрохрон марки DS1923-F5), установленного на лицевую и обратную сторону образца на стенде АП. Прибор DS1923-F5 внесен в государственный реестр средств измерения Российской Федерации (государственный реестр СИРФ № 31926-12). Температура, относительная влажность воздуха и интенсивность солнечной радиации измерялись с помощью метеостанции Davis Vantage PRO 2 6152EU (государственный реестр СИРФ № 40331-14).

Относительная масса поглощенной влаги образцами на стенде АП за выбранный период климатических испытаний  $\Delta m(t)$  рассчитывалась по формуле:

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

где  $m_0$  – масса сухого образца,  $m_t$  – масса образца после испытаний в выбранных условиях в течение  $t$  суток.

### **Результаты экспериментальных исследований**

В ходе семилетних натуральных климатических испытаний в условиях теплого влажного климата экспериментально получена кинетика изменения масс образцов УП на стендах ЖБ (рис. 1), ПН (рис. 2) и АП (рис. 3). На стенде ЖБ толстостенный образец УП №4 за время экспозиции увеличил относительную массу поглощенной влаги до 0,41 % не достигнув

равновесного состояния. Аномальные термовлажностные характеристики атмосферы с 10.03.20 по 17.02.21 (с 1798 по 2135 сутки экспозиции) повлияли на замедление процесса сорбции атмосферной влаги образцом УП №4 с 0,36 % до 0,34 % по линии тренда (рис. 1).

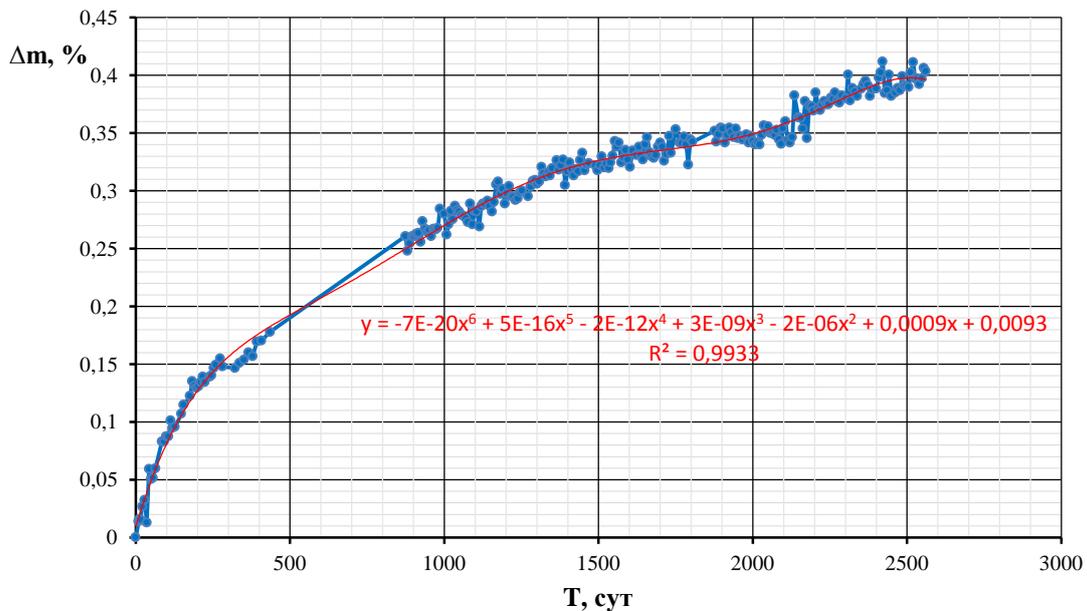


Рис. 1 – Кинетика изменения массы образца УП № 4 на стенде жалюзийной будки и линия полиномиального тренда 6 степени

В этот же период на стенде ПН наблюдается снижение относительной массы поглощенной влаги в образце №3 с максимальных 0,35 до 0,31 % по линии тренда (рис. 2). Влияние атмосферы на величину  $\Delta m$  образца под навесом дополняется влиянием рассеянной солнечной радиацией, повышающей температуру поверхности и снижающей относительную влажность воздуха у поверхности образца, что влияет на процессы сорбции-десорбции атмосферной влаги. Возможно, в этот период на снижение массы образца № 3 накладывается некоторая деструкция связующего.

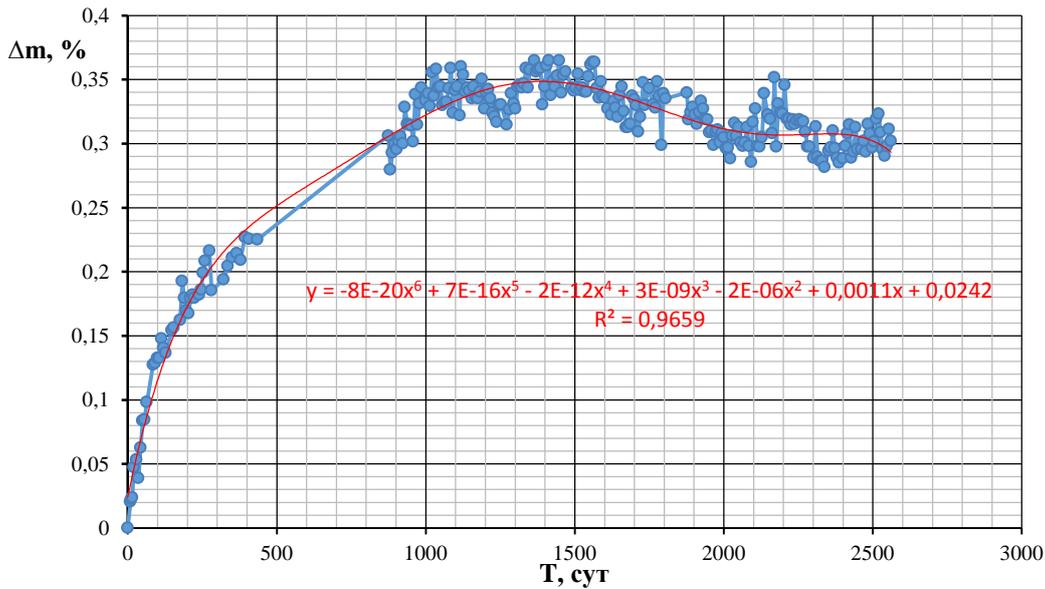


Рис. 2 – Кинетика изменения массы образца УП № 3 на стенде под навесом и линия полиномиального тренда 6 степени

На линии кинетики изменения массы образца №16 на стенде АП (рис. 3) наблюдаются нестационарные сезонные колебания изменения массы образца из-за процессов сорбции-десорбции атмосферной влаги и деструкции связующего под воздействием солнечного УФ облучения и температурного воздействия с преобладанием потери массы. За 7 лет потеря массы составила 0,66 %. Температура поверхности образцов на всех стендах и влажностные характеристики приповерхностного слоя атмосферы приведены в работе [9].

Суточного изменения температуры и относительной влажности образца УП № 16, измеренные 1 июля 2020 года показали, что в ночное время показатели вблизи поверхности образца и в открытой атмосфере одинаковы. В дневное время температура окружающего воздуха на климатической площадке возрастает на 7,5 °С, а на поверхности пластины композита на 28,4 °С. Такой значительный перегрев поверхности приводит к уменьшению относительной влажности воздуха у поверхности образца УП от 80 до 22 %.

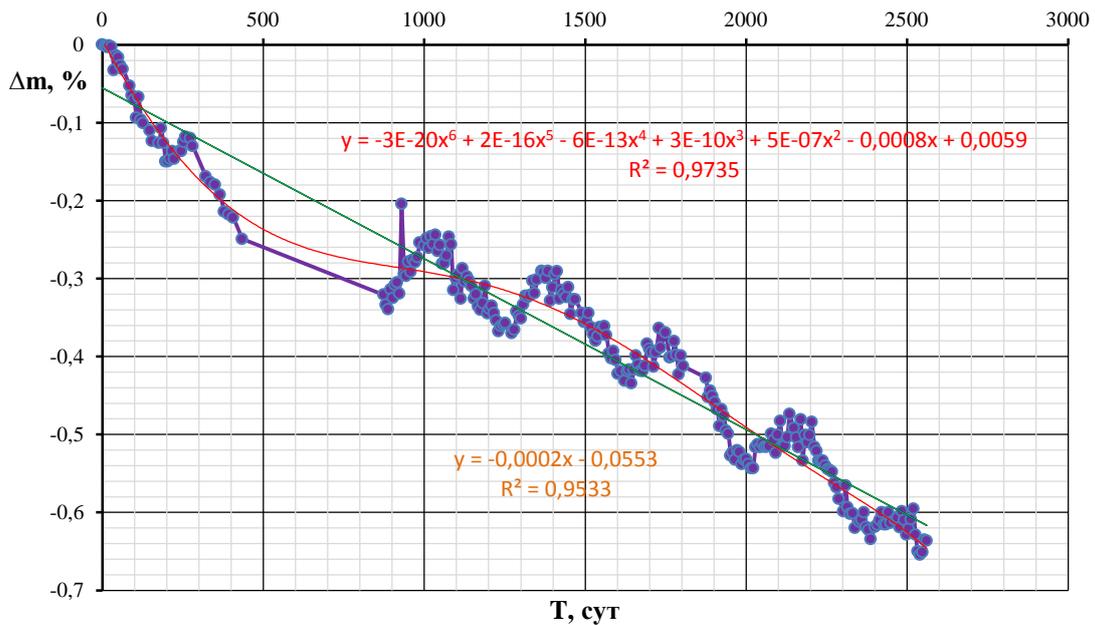


Рис. 3 – Кинетика изменения массы образца УП № 16 на стенде открытой атмосферной площадки с линейной и полиномиальной 5 степени линиями тренда

Расчетом определено, что за тот же период с 1798 по 2135 суток экспозиции образец № 16 имеет наибольшую потерю массы за счет деструкции связующего -0,11 % из ряда -0,03 %, -0,07 %, -0,11 %, 0,09 % в предыдущие и в последующий года. Это доказывает заметное влияние вариации климатических параметров среды на физико-химические процессы внутри образцов УП. Заметна вариация полиномиального тренда около линейного. Принимая стахостическую модель воздействия среды на образцы УП на АП, прогноз потери массы на длительный период можно строить на основе статистической обработки доверительной выборки. Средняя скорость деградации связующего, определенная по линии полиномиального тренда, составила  $-2,1 \cdot 10^{-4} \%$ /сут. Через 30 лет экспозиции в теплом влажном климате можно ожидать уменьшения массы образца за счет деградации связующего на 2,3 %.

## Выводы

Контроль изменения массы образцов эпоксидного УП, сопровождаемый измерениями стандартных метеопараметров,

температуры и относительной влажности воздуха на поверхности экспонированных пластин, создает надежную экспериментальную основу для выявления эффектов влагонасыщения и деструкции поверхности образцов в типовых климатических условиях. Учет уменьшения относительной влажности воздуха при перегреве поверхности УП под воздействием солнечного облучения позволяет с хорошей точностью моделировать стадии сорбции и десорбции влаги на фоне уменьшения массы образцов из-за деструкции связующего.

Полученные результаты испытаний показывают возможность количественной оценки эффектов старения, и достоверного моделирования и прогнозирования изменения массы УП в открытых климатических условиях.

### **Список литературы**

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

2. Межгосударственный Авиационный Комитет АВИАЦИОННЫЕ ПРАВИЛА Часть 23 Нормы летной годности гражданских легких самолетов. М.: ОАО «АВИАИЗДАТ». 2000. 145 с.

3. Межгосударственный Авиационный Комитет АВИАЦИОННЫЕ ПРАВИЛА Часть 25 Нормы летной годности самолетов транспортной категории. М.: ОАО «АВИАИЗДАТ». 2009. 266 с.

4. Николаев Е.В., Барботько С.Л., Андреева Н.П., Павлов М.Р. Комплексное исследование воздействия климатических и эксплуатационных факторов на новое поколение эпоксидного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе. Часть 1.

Исследование влияния сорбированной влаги на эпоксидную матрицу и углепластик на ее основе // Труды ВИАМ. 2015. № 12. С. 86–99. URL: <http://www.viam-works.ru>

5 Лаптев А.Б., Колпачков Е.Д., Курс М.Г., Лебедев М.П., Луценко А.Н. Разработка методики определения ресурса эксплуатации конструкций из полимерных композиционных материалов // Пластические массы. 2018. № 9-10. С. 36–40.

6. Николаев Е.В., Барботько С.Л., Андреева Н.П., Павлов М.Р., Д.В. Гращенко Комплексное исследование воздействия климатических и эксплуатационных факторов на новое поколение эпоксидного связующего и полимерных композиционных материалов на его основе. Часть 4. Натурные климатические испытания полимерных композиционных материалов на основе эпоксидной матрицы // Труды ВИАМ. 2016. № 6(42). С. 93–108. URL: <http://www.viam-works.ru>

7. Лаптев А.Б., Николаев Е.В., Луценко А.Н., Скрипачев С.Ю. Направления исследований в области защиты от коррозии, старения и биоповреждения материалов. Сб. материалов II Всероссийской научно-технической конференции «Климат – 2017. Проблемы оценки климатической стойкости материалов и сложных технических систем» 3-4 августа 2017 г., Геленджик [Электронный ресурс] URL: <https://conf.viam.ru/sites/default/files/uploads/proceedings/975.pdf> (дата обращения 26.04.2022). ФГУП ВИАМ. Москва: ВИАМ. 2017. С. 46–54.

8. Scherban K.S., Zakharenkova A.Yu., Konovalov V.V., Kulikov S.V., Strizhius V.E. Full-scale fatigue and residual strength tests of the composite wing box of a passenger aircraft. // ICAF 2019 – Structural Integrity in the Age of Additive Manufacturing. A. Niepokolczycki and J. Komorowski (Eds.): ICAF 2019, LNME. 2020. P. 771–787.

9. Сальников В.Г. Исследование влагопоглощения авиационных углепластиков в условиях теплого влажного климата // Monitoring Systems of Environment. 2021. № 2. P. 46–53.

УДК 620.193

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСКОРЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ В КАМЕРЕ СОЛЕВОГО ТУМАНА НА МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТИ АНОДНО-ОКСИДНОГО ПОКРЫТИЯ НА АЛЮМИНИЕВОМ СПЛАВЕ**

И.М. Медведев<sup>1</sup>; А.Е. Кутырев<sup>1</sup>, к.х.н.

medvedevim@viam.ru

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

<sup>1</sup>*Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)*

### ***Аннотация***

Исследованы изменения электрохимических параметров и параметров морфологии поверхности анодно-оксидного покрытия на алюминиевом сплаве марки В96ЦЗп.ч. при испытаниях в камере солевого тумана. Для оценки параметров морфологии покрытий использован цифровой анализ изображений поверхности, полученных на сканирующем электронном микроскопе. Заполнение пор существенно увеличивает модуль импеданса покрытия в области частот  $10^2$ – $10^5$  Гц и увеличивает интенсивность второго пика фазового угла. Исследовано изменение распределения площади пор: показан рост среднего значения и стандартного отклонения площади пор в первые 72 ч, далее наблюдается обратный процесс: уменьшение среднего значения и стандартного отклонения площади, сопровождаемое уменьшением общей площади пор.

Однозначной связи между образованием трещин в покрытии и изменением спектров импеданса не было обнаружено.

***Ключевые слова:***

анодно-окисные покрытия, алюминиевые сплавы, импедансная спектроскопия, морфология поверхности, анализ изображений

**Введение**

Анодирование в растворах кислот является одним из основных способов защиты от коррозии высокопрочных алюминиевых сплавов [1]. При анодировании образуются покрытия с небольшим количеством пор, которые определяют защитные свойства покрытия и кинетику развития коррозионных поражений. Данный факт позволяет применять для исследования защитных свойств покрытий метод импедансной спектроскопии. При этом, взаимосвязь электрохимических параметров, используемых для оценки защитных свойств покрытия и их изменения во времени, и развития пор в покрытии, которые могут быть определены изучением морфологии поверхности, исследована в недостаточной степени.

В ряде работ исследовано изменение морфологии анодно-оксидных покрытий на алюминиевых сплавах при наполнении [2–4], но, как правило, параметры морфологии поверхности оцениваются качественно, а не количественно [2, 5], и в большинстве работ не рассматривается связь морфологии и параметров эквивалентных электрических схем, полученных обработкой результатов импедансной спектроскопии [3, 6, 7], и защитной способности покрытий [5].

Для нанесения анодно-оксидных покрытий был выбран высокопрочный сплав системы Al-Zn-Mg-Cu марки В96ЦЗп.ч., отличительной особенностью покрытий на котором является небольшое количество отчетливо различимых пор, что делает указанные покрытия

оптимальными для анализа изменений морфологии поверхности (в первую очередь параметров пор) с использованием анализа изображений.

## Методика и материалы

### 1.1 Формирование покрытий

Пластины алюминиевого сплава подвергались анодированию в 20 % растворе серной кислоты при комнатной температуре (18–22 °С) в гальваностатическом режиме при плотности тока 1 А/дм<sup>2</sup>. После анодирования образцы не подвергались наполнению. Отличительной особенностью покрытий на сплаве марки В96Ц3п.ч является небольшое количество отчетливо различимых пор (Рисунок 1).

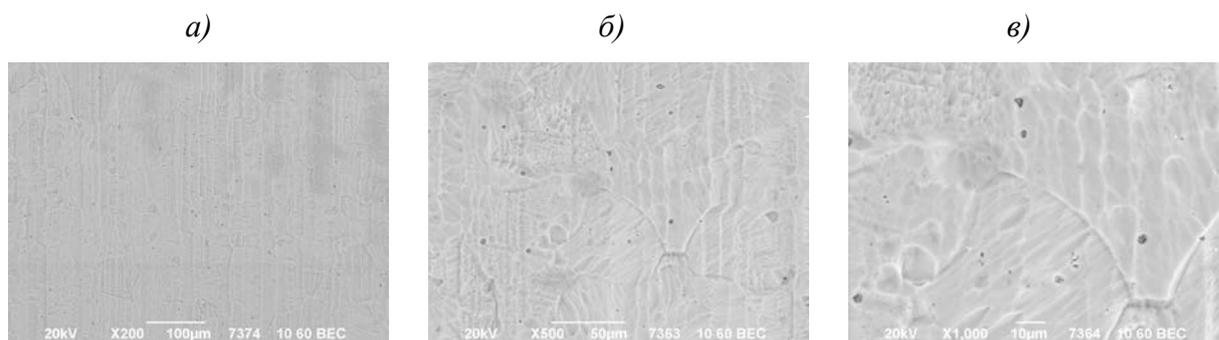


Рис. 1 – Морфология поверхности покрытия при различных увеличениях  
*a* –  $\times 200.$ , *б* –  $\times 500$ , *в* –  $\times 1000$

### 1.2 Исследование морфологии поверхности

Для исследования параметров морфологии поверхности на каждом образце выполняли не менее пяти снимков на СЭМ микроскопе в режиме отраженных электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ. Для улучшения качества изображения на покрытия наносили токопроводящий слой 30–40 нм платины. Обработка изображений выполняли с использованием ПО ImageJ 1.51h. Поры и на снимках выделяли методом максимальной энтропии [8, 9]. После бинаризации изображения рассчитывали индивидуальные площади пор. Снимки делались в

максимальном для микроскопа разрешении –  $2560 \times 1920$  пикселей. Разрешающая способность микроскопа составляет 3 нм в режиме высокого вакуума при ускоряющем напряжении 30 кВ. С целью исключения шумов и артефактов изображений поры площадью менее 1 мкм исключались из рассмотрения.

### *1.3 Электрохимические измерения*

Электрохимические измерения выполняли с использованием многоканальной системы для электрохимических измерений на базе VSP-300 (Bio-Logic S.A., Франция) с компьютерным управлением. Измерения проводили в ячейке с трёхэлектродной схемой подключения, заполненной нейтральным раствором 3 % NaCl. Площадь рабочего электрода составляла  $10 \text{ см}^2$ , противоэлектродом служила платинированная сетка. Использовали каломельный электрод сравнения, наполненный насыщенным раствором KCl. Перед началом измерений образец выдерживали в электролите не менее 10 минут. Процесс измерений контролировали посредством ПО EC-Lab (Bio-Logic S.A., Франция). Запись спектров импеданса проводили в диапазоне частот от 0,01 Гц до 1 МГц (8 точек на одну декаду) посредством приложения синусоидального сигнала амплитудой 10 мВ.

### *1.4 Коррозионные испытания*

Испытания проводили в камере солевого тумана ASCOTT CC1000iP при непрерывном распылении 5 % нейтрального раствора NaCl. После 24, 72, 120, 168, 336, 504, 720, 1056 ч испытаний в КСТ образцы доставали, в течение суток проводили электрохимические измерения в четырех секторах образца, после чего продолжали испытания в КСТ.

## 2. Результаты и обсуждение

### 2.1 Коррозионные испытания

В процессе коррозионных испытаний на образцах покрытий после 336 ч наблюдается образование единичных трещин (Рисунок 2 в). Однако, образование первых трещин не приводит к существенному изменению соответствующих спектров импеданса покрытий (Рисунок 3). Также наблюдается заполнение пор оксидами/гидроксидами алюминия и частицами NaCl, осаждаемыми из солевого тумана. В начальный период времени большинство указанных частиц находится в устье пор, поскольку поры являются зоной активации коррозионных процессов; далее частицы осаждаются по всему покрытию.

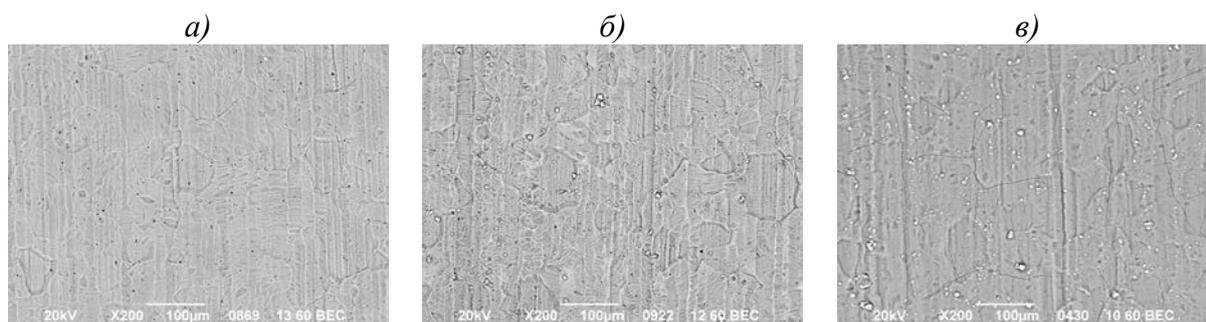


Рис. 2 – Морфология поверхности покрытия Ан. Окс.: *а* – до испытаний в КСТ, *б* – после 72 ч, *в* – после 720 ч

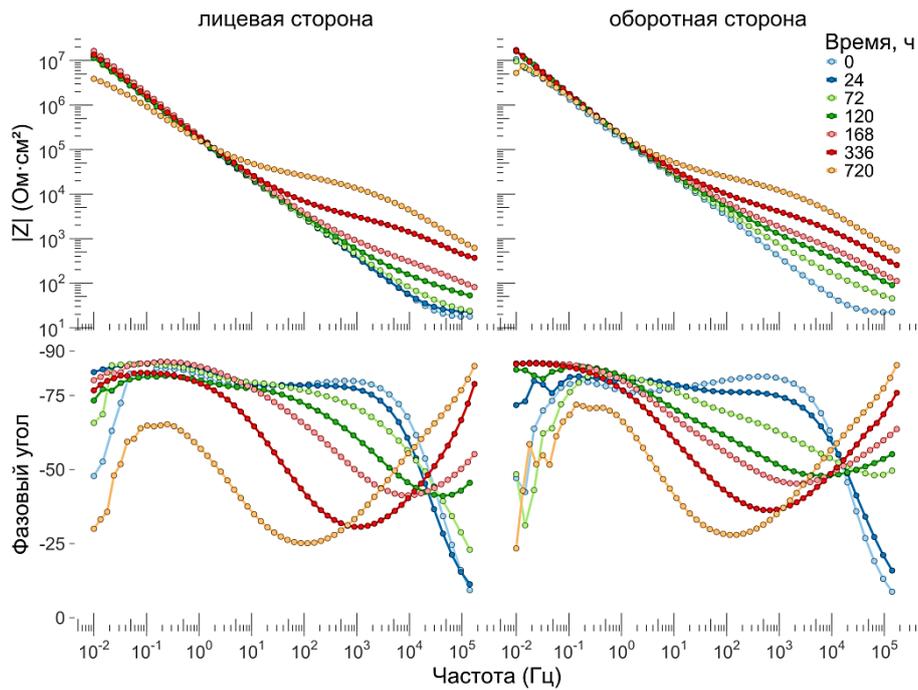


Рис. 3 – Диаграммы Боде покрытия с лицевой и оборотной стороны в процессе испытаний в КСТ

Для исследования изменения размеров пор были проведены исследования на оборотной стороне. Обратная сторона использована, поскольку для лицевой стороны характерно большое количество частиц продуктов коррозии, хлоридов на поверхности и трещин в покрытии (Рисунок 2 в), что не наблюдается на оборотной стороне.

Основные параметры (средняя площадь пор, стандартное отклонение площади пор, общая площадь пор) изменяются практически синхронно: наблюдается рост в первые 72 ч, далее наблюдается обратный процесс: уменьшение среднего значения и стандартного отклонения площади, сопровождаемое уменьшением общей площади пор. При этом электрохимический параметр  $R_p$ , характеризующий активное сопротивление пористого слоя покрытия, изменяется противоположным образом: увеличение площади пор уменьшает  $R_p$ , а уменьшение площади пор приводит к снижению  $R_p$  (Рисунок 4).

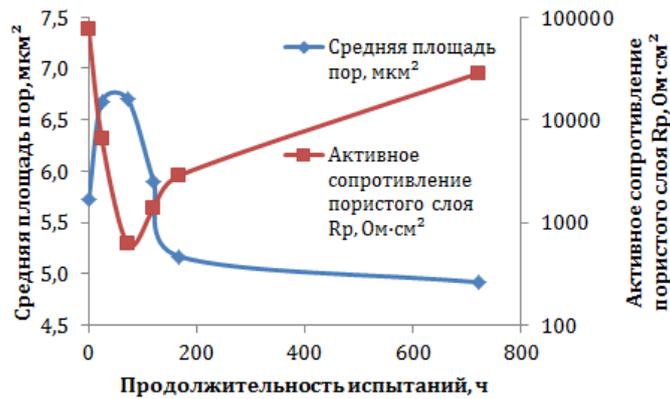


Рис. 4 – Изменение средней площади пор и активного сопротивления пористого слоя  $R_p$

Дополнительно было проведено исследование распределений площадей пор после 0, 72 и 720 ч. Указанные продолжительности испытаний выбраны, поскольку при них наблюдаются наиболее значимые различия в параметрах пор. В первую очередь необходимо отметить, что распределение площадей пор не является нормальным поскольку наблюдается сильная асимметрия относительно пика распределения (который, к тому же, не совпадает со средним значением). Ранее многими авторами были получены аналогичные результаты, свидетельствующие о том, что распределение размеров пор в анодно-оксидных покрытиях не соответствует нормальному распределению [10–12]. Тем не менее, в указанных публикациях всё равно использовалось нормальное распределение. Полученные распределения были успешно аппроксимированы логнормальным распределением, поскольку ранее было показано, что данное распределение позволяет описывать распределения величин, для которых характерны «тяжелые хвосты», такие как глубина питтингов [13–15]. Применение логнормального распределения позволило провести на основе ограниченной выборки данных о распределении площадей пор оценку их размеров для заданных значений вероятности их наличия. Так, были рассчитаны 5 и 95

процентили распределений, что позволило количественно оценить границы размеров пор, в которые попадают 90 % пор.

В первые 72 ч наблюдается увеличение средней площади пор с 5,72 мкм<sup>2</sup> до 6,70 мкм<sup>2</sup>, что, однако, не приводит к увеличению суммарной площади пор (Рисунок 5). При этом наблюдается увеличение стандартного отклонения площади пор с 5,29 мкм<sup>2</sup> до 5,40 мкм<sup>2</sup>. Визуально на гистограмме распределения площади пор видно уменьшение количества пор до 5 мкм<sup>2</sup> и увеличение количества пор размерами 5–15 мкм<sup>2</sup>. При этом 90 % пор до проведения ускоренных испытаний имеют площадь 1,12–15,05 мкм<sup>2</sup>, после 72 ч – 1,33–18,31 мкм<sup>2</sup>, а после 720 ч – 0,91–12,79 мкм<sup>2</sup>. Из оценки процентилей следует, что после 72 ч наблюдается не только увеличение среднего значения площадей пор, но и происходит расширение их распределения, в то время как после 720 ч наблюдается не только снижение среднего значения площадей пор по сравнению с 0 и 72 ч, но и смещение распределения в сторону меньших площадей пор, с соответствующим уменьшением количества крупных пор.

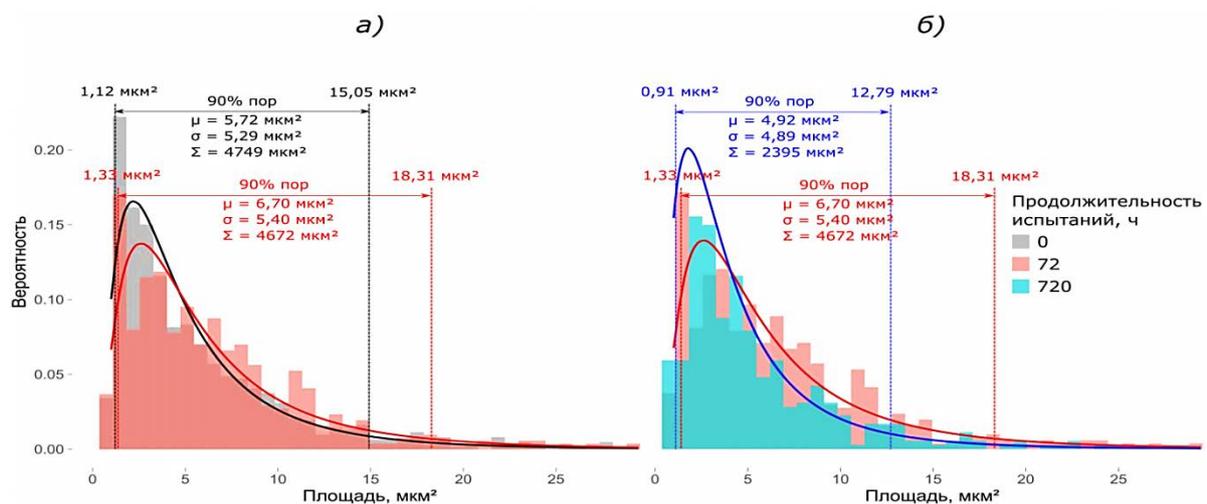


Рис. 5 – Распределение площади пор на оборотной стороне покрытия в процессе испытаний в КСТ ( $\mu$  — среднее значение,  $\sigma$  — стандартное отклонение,  $\Sigma$  — суммарная площадь пор): а — 0 и 72 ч в КСТ, б — 72 и 720 ч в КСТ

### **3. Выводы**

Заполнение пор ненаполненных покрытий при воздействии солевого тумана существенно увеличивает модуль импеданса покрытий в области частот  $10^2$ – $10^5$  Гц и увеличивает интенсивность второго пика фазового угла, в результате чего спектр ненаполненного покрытия приближается к спектрам наполненных покрытий.

Исследовано изменение распределения площади пор: показан рост среднего значения и стандартного отклонения площади пор в первые 72 ч, далее наблюдается обратный процесс: уменьшение среднего значения и стандартного отклонения площади, сопровождаемое уменьшением общей площади пор.

Показана взаимосвязь между электрохимическим параметром (активное сопротивление пористого слоя  $R_p$ ) и средней площадью пор в процессе ускоренных испытаний: увеличение площади пор уменьшает  $R_p$ , а уменьшение площади пор приводит к снижению  $R_p$ .

Однозначной связи между образованием трещин в покрытии и изменением спектров импеданса не было обнаружено. По всей видимости, происходит быстрое заполнение пор, вследствие чего барьерные свойства существенно не изменяются.

### **Благодарности**

Авторы выражают признательность сотруднику лаборатории коррозии и защиты металлических материалов Волкову Илье Александровичу за подготовку образцов и нанесение покрытий.

### **Финансирование работы**

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

## Литература

[1] Sun S., Zheng Q., Li D. and Wen J. “Long-term atmospheric corrosion behaviour of aluminium alloys 2024 and 7075 in urban, coastal and industrial environments,” *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 4, pp. 719–727, Apr. 2009, doi: 10.1016/j.corsci.2009.01.016.

[2] Boisier G., Pébère N., Druetz C., Villatte M. and Suel S. “FESEM and EIS Study of Sealed AA2024 T3 Anodized in Sulfuric Acid Electrolytes: Influence of Tartaric Acid,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, no. 11, p. C521, 2008, doi: 10.1149/1.2969277.

[3] Niyazbakhsh S., Amini K. and Gharavi F. “The effect of electrolyte temperature and sealing solution in anodizing operation on hardness and wear behavior of 7075-T6 aluminum alloy,” *Surf. Rev. Lett.*, vol. 26, no. 02, p. 1850143, Feb. 2019, doi: 10.1142/S0218625X18501433.

[4] López V., Bartolomé M. J., Escudero E., Otero E. and González J.A. “Comparison by SEM, TEM, and EIS of Hydrothermally Sealed and Cold Sealed Aluminum Anodic Oxides,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, no. 3, p. B75, 2006, doi: 10.1149/1.2163811.

[5] Carangelo A., Curioni M., Acquesta A., Monetta T. and Bellucci F. “Application of EIS to in situ characterization of hydrothermal sealing of anodized aluminum alloys: Comparison between hexavalent chromium-based sealing, hot water sealing and cerium-based sealing,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 10, pp. C619–C626, 2016, doi: 10.1149/2.0231610jes.

[6] Hoar T.P. and Wood G.C. “The sealing of porous anodic oxide films on aluminium,” *Electrochim. Acta*, vol. 7, no. 3, pp. 333–353, 1962, doi: 10.1016/0013-4686(62)87009-1.

[7] Carangelo A., Curioni M., Acquesta A., Monetta T. and Bellucci F. “Cerium-based sealing of anodic films on AA2024T3: Effect of pore morphology on anticorrosion performance,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 14, pp. C907–C916, 2016, doi: 10.1149/2.1001614jes.

[8] Nie F., Zhang P., Li J. and Ding D. “A novel generalized entropy and its application in image thresholding,” *Signal Processing*, vol. 134, pp. 23–34, May 2017, doi: 10.1016/j.sigpro.2016.11.004.

[9] Wang B., Chen L.L. and Cheng J. “New result on maximum entropy threshold image segmentation based on P system,” *Optik (Stuttg.)*, vol. 163, pp. 81–85, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.ijleo.2018.02.062.

[10] Li J., Wei H., Zhao K., Wang M., Chen D. and Chen M. “Effect of anodizing temperature and organic acid addition on the structure and corrosion resistance of anodic aluminum oxide films,” *Thin Solid Films*, vol. 713, no. September, p. 138359, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.tsf.2020.138359.

[11] Kushwaha M.K., Kaur H., Thareja P. and Department, “Effect of Anodization Process Parameters on Morphology of Porous Anodic Aluminum Oxide and Carbon Nanotubes Grown by CVD,” *J. Prod. Res. Manag.*, vol. 1, no. 3, pp. 1–16, 2011.

[12] Mesbah Elyaagoubi, Youssef Najih, Mohyeddine Khadiri, Amane. Oueriagli, Abdelkader Outzourhitb, and Mustapha Mabrouki, “Evolution of the Pore Size Distribution in Nanoporous Alumina Membranes with Anodization Voltage in Oxalic Acid,” *J. Mater. Sci. Eng. B*, vol. 5, no. 6, pp. 248–253, Jun. 2015, doi: 10.17265/2161-6221/2015.5-6.007.

[13] Melchers R.E. “Extreme value statistics and long-term marine pitting corrosion of steel,” *Probabilistic Eng. Mech.*, vol. 23, no. 4, pp. 482–488, 2008, doi: 10.1016/j.probenmech.2007.09.003.

[14] Domínguez G.M., Almaraz J.L. Ávila Ambriz, and E. Cadenas Calderón, “Fatigue endurance and crack propagation under rotating bending fatigue tests on aluminum alloy AISI 6063-T5 with controlled corrosion attack,” *Eng. Fract. Mech.*, vol. 93, pp. 119–131, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.engfracmech.2012.06.012.

[15] Savas T.P. and Earthman J.C. “Surface characterization of 7075-T73 aluminum exposed to anodizing pretreatment solutions,” *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 17, no. 5, pp. 674–681, 2008, doi: 10.1007/s11665-008-9219-3.

## **РАЗРАБОТКА МЕТОДОЛОГИИ ОЦЕНКИ СТАРЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИСКУССТВЕННЫХ НЕЙРОСЕТЕЙ**

Коган А.М.<sup>1</sup>; Сарваева Г.А.<sup>1</sup>; Лаптев А.Б.<sup>1</sup>, д.т.н.

<sup>1</sup>*Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)*

<sup>1</sup>*Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute» (NRC «Kurchatov institute» - VIAM)*

### ***Аннотация***

В докладе предложены расчетно-экспериментальный метод получения материалов с максимальными характеристиками: На специально подготовленных составах полимерных композиционных материалов измеряется характеристика в исходном состоянии и после лабораторных климатических. Проводится построение модели «Состав – свойство» по полученным экспериментальным результатам с применением искусственных нейросетей. Верификация модели проводится на основании результатов натурной экспозиции полимерного композиционного материала произвольного состава.

### ***Ключевые слова:***

полимерный композиционный материал, климатические факторы, нейронная сеть, модель «Состав – свойство»

Во всем мире полимерные композиционные материалы (ПКМ) со значительно большей прочностью при низкой плотности постепенно используются для замены металлических материалов, более подверженных

коррозии [1]. Использование ПКМ означает значительное повышение эффективности технического оборудования – снижение веса, энергопотребления при создании и эксплуатации. Однако, если металлические материалы создавались методом проб и ошибок на протяжении тысячелетий, то теперь, при создании новых материалов, цифровые модели могут быть использованы для значительного ускорения создания и определения характеристик.

Основываясь на опыте исследователей и литературных данных, интуитивные методы используются для создания новых материалов со специфическими, а иногда и уникальными свойствами, а также для определения работоспособности изделий из полимерных материалов.

В материаловедении существуют некоторые сложные проблемы, в которых можно понять общие концепции, но они еще не пригодны для научной обработки [2]. Анализ с применением нейронных сетей – это форма регрессионного или классификационного моделирования, которая может помочь решить эти трудности, стремясь к долгосрочным решениям. Модель нейронной сети используется для сравнения прогнозирования прочности на разрыв полимерных композиционных материалов, армированных волокном.

Важно не только определить некоторые индивидуальные характеристики, но и иметь возможность создавать материалы с наилучшими эксплуатационными характеристиками. Это было доказано большим количеством исследований в процессе разработки смешанных материалов с использованием методов экспериментального планирования [3–6] для создания ингибиторов коррозии и механизмов коррозии в сероводородсодержащих минерализованных средах для разрушения сталь [7–11].

В связи с этим в данном докладе предложено использовать методы планирования экспериментов для поиска оптимальных решений и

обработки данных при составлении целевого состава полимерных материалов и определении изменений свойств этих материалов под воздействием климатических факторов.

Целью работы является разработка расчетно-экспериментальной методики создания новых материалов с оптимальными свойствами.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Оценка характеристик материалов в исходном состоянии и после ускоренных климатических испытаний (температура, влажность, солнечное излучение, переходы через ноль и др.) исходя из их потребительских свойств.

2. Построение моделей изменения свойств материалов при варьировании состава и при изменении уровня и времени воздействия климатических факторов. Верификация моделей на основании сравнения с контрольными образцами, экспонированными в натуральных климатических условиях.

3. Разработка методологии создания и прогнозирования свойств новых полимерных композиционных материалов.

### **Материалы и методы**

В качестве объектов исследования были выбраны следующие материалы: эпоксидные смолы марок УП-637 и ЭА, отвердитель изофорондиамин и модификатор – олигобутадиеновый каучук марки СКН-10 КТР. Определение температуры стеклования планируется проводить методом ДМА на приборе Netzsch 242С или ДСК на приборе Netzsch DSC 204 «PhoeniS», а прочность при изгибе на испытательной машине ИР5282-50.

Определение массовой доли воды, поглощенной образцом. Для каждого испытуемого образца рассчитывают массовую долю воды, поглощенной образцом,  $\varepsilon$ , %, по формуле:

$$\varepsilon = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad (1)$$

где  $m_2$  – масса испытуемого образца после выдержки во влажной среде, мг;  $m_1$  – масса испытуемого образца после первоначального просушивания и перед погружением во влажную среду, мг;  $m_2$  – масса испытуемого образца после выдержки и окончательного просушивания, мг.

За результат испытания принимается среднеарифметическое значение трех показателей, полученных при одинаковой продолжительности выдержки во влажной среде.

### **Планирование эксперимента по оценке процесса старения материала с использованием искусственной нейронной сети (ИНС)**

Из [12] известно, что для оценки всех комбинаций параметров  $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  достаточно поэкспериментировать с максимальными и минимальными значениями параметров и всех их комбинаций.

Зависимость параметра оптимизации  $Z_i$  от выбранных факторов  $X_i$  выражается уравнением регрессии:

$$Z = f(X_1; X_2; X_3), \quad (2)$$

Варьируемыми факторами будут процентные содержания компонентов (% масс.).

В таблице 1 приведены уточненные параметры планируемых экспериментов.

Таблица 1

Значения концентраций веществ в полимерной композиции

Партия	УП-637	ЭА	СКН-10КТР	Значение служебной характеристики, $Z_i$
1	-	100	0	$Z_1$
2			10	$Z_2$
3	30	70	0	$Z_3$
4			10	$Z_4$
5	70	30	0	$Z_5$
6			10	$Z_6$
7	100	-	0	$Z_7$
8			10	$Z_8$
9 (контрольная)	70	20	10	$Z_0^*$

\* Значение служебной характеристики при произвольном выборе концентраций ингредиентов для проверки адекватности получаемой зависимости.

После проведения экспериментов и использования нейронных сетей для получения данных о служебных характеристиках материала может быть получена формула (2). Значение эксплуатационных характеристик композиции с содержанием 70:20:10 % по массе будет использовано для проверки адекватности полученного уравнения. Соответствующие ингредиенты. Оценка влияния текущих факторов окружающей среды и времени будет проводиться для трех композиций, рассчитанных на основе уравнения с наибольшими характеристиками: температурой стеклования, прочностью на изгиб или максимальным значением двух характеристик.

Исследование климатической стойкости следует проводить на композиции с наилучшими эксплуатационными характеристиками, то есть она либо обладает максимальной прочностью на изгиб, максимальной относительной деформацией, либо средней из двух характеристик.

Для того чтобы оценить влияние климатических факторов на полученную композицию связующего, планируется разработать план, аналогичный предыдущему эксперименту, для каждого из трех типов образцов. В этом случае значения переменных  $X_4, X_5, X_6$  аналогичны таблице 1, и будут использоваться значения переменных климатических

параметров (температура  $X_4$  от минус 10 до 30 °С, относительная влажность  $X_5$  от 10 до 96 %, световой поток УФ-излучения  $X_6$  – от 0 до 30 Вт/м<sup>2</sup>).

### **Алгоритм анализа данных с использованием обучаемых нейросетей**

Для создания системы машинного обучения, в дополнение к методам, моделям и методам, традиционно используемым для решения сложных, трудно формализуемых интеллектуальных задач (например, имитационное моделирование [13], исследование операций, кластеризация, искусственный интеллект [14]), это также относится к области интеллектуальных информационных технологий развитие.

Особое значение в этих исследованиях имеет исследование и практическое использование новых методов и методов для решения сложных проблем управления жизненным циклом материалов [15], эволюционного и прогнозного моделирования [16], а также создания цифровых аналогов материалов и машин.

Методы машинного обучения используются в различных областях, например, при создании новых материалов в материаловедении [17–24], в том числе для прогнозирования прочностных и деформационных характеристик материалов на основе их структуры, технологии изготовления и условий эксплуатации.

При решении задачи математического моделирования процесса создания и старения полимерных композиционных материалов необходимо создать описание алгоритмов машинного обучения, таких как набор деревьев решений и нейронных сетей. Для того чтобы получить вычислительную зависимость свойств полимерного материала от его состава, предпочтительно использовать заданное значение количественного коэффициента, извлеченного из химических и

физических свойств. Использование компонентов с постоянными и стабильными свойствами при создании материалов позволяет избежать сложных квантово-химических расчетов и сосредоточиться на точном дозировании компонентов смеси полимерных материалов во время эксперимента.

### **Искусственная нейронная сеть**

Искусственные нейронные сети – это один из алгоритмов машинного обучения, который является более сложным и имеет спектр применения шире, чем другие алгоритмы.

В искусственных нейронных сетях нейроны – это вычислительные единицы, которые получают информацию, выполняют с ней простые вычисления и передают информацию. Нейрон похож на обобщенную логическую регрессию. Вообще говоря, потому что функция активации нейронов может быть произвольной, а не только сигмоидальной, такой как логическая регрессия.

В противном случае нейроны также получают входные сигналы (входные данные или выходные сигналы от других нейронов) по нескольким входным каналам, умножают числа, полученные на входе, на веса и пропускают их через функцию активации для их получения. Следовательно, принцип работы нейронных сетей включает преобразование входных сигналов, что приводит к изменениям во внутреннее состояние сети и формирование выходных значений [25].

На рисунке 1 показана упрощенная схема ИНС, используемая для расчета эксплуатационных характеристик при длительном воздействии климатических факторов.

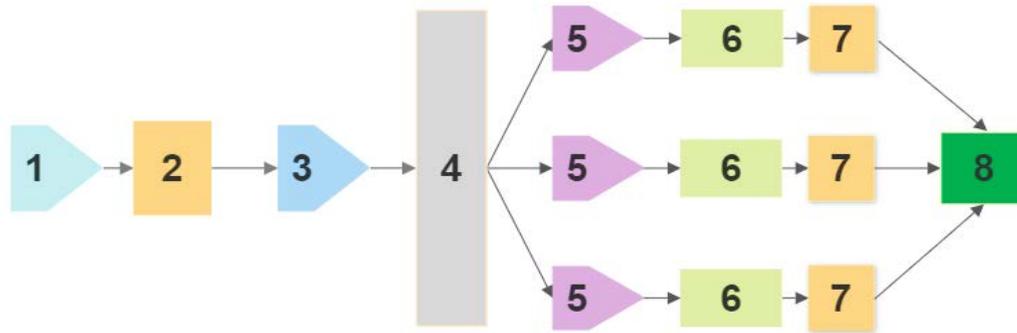


Рис. 1 – Схема расчетно-экспериментальной разработки зависимости свойств от состава полимерного материала и уровня действующих климатических факторов: 1 – приготовление 9 композиций различного состава и экспериментальная оценка служебных характеристик; 2 – расчетное получение зависимости характеристик от состава композиций; 3 – расчет оптимальных составов композиций с максимальными характеристиками; 4 – изготовление рассчитанных составов и постановка на климатические испытания; 5 – проведение климатических испытаний; 6 – получение зависимости характеристик каждой композиции от уровня значений климатических факторов; 7 – расчетное определение с использованием ИНС зависимости свойств полимерных материалов от их состава и уровня действующих климатических факторов; 8 – верификация полученной зависимости.

Предположим, что существует много нейронов (в нашем случае коэффициенты уравнения регрессии  $b_i$ ), которые передают информацию следующему нейрону. В этом случае существует набор коэффициентов, соответствующих каждому из этих нейронов. В сильно взвешенном нейроне информация будет преобладать в следующем нейроне. Поэтому был выбран самый важный фактор.

Каждый сигнал  $X_i$  (поз. 1, рис. 1) умножается на свой вес  $b_i$ , после чего данное произведение преобразуется в сумматоре (поз. 3, рис. 1) и получается суммарный сигнал  $Z$  (поз. 4, рис. 1). Выходной сигнал  $Z_i$  можно определить по следующей формуле:

$$Z = f(b_0X_0 + b_1X_1 + \dots + C), \quad (3)$$

где  $X_i$  – входной сигнал;  $b_i$  – вес (настраиваемый параметр);  $C$  – смещение (настраиваемый параметр).

В итоге с использованием ИНС можно получить уравнение вида (поз. 6, рис. 1):

$$Z_j = f(X_4; X_5; X_6), \quad (4)$$

где  $Z_j$  – значение служебной характеристики (например, предела прочности при изгибе) каждого из трех образцов, оптимального состава после воздействия климатических факторов.

Дальнейшие вычисления с использованием ИНС позволят получить зависимость (поз. 8, рис. 1):

$$Z_j = f(X_4; X_5; X_6; Z), \quad (5)$$

Другими словами, расчетная зависимость эксплуатационных характеристик (прочности на изгиб) полученного материала зависит от состава материала и уровня действующих климатических факторов. Адекватность полученного уравнения (5) будет проверена с использованием значения эксплуатационных характеристик материала после натурального воздействия  $Z_{0i}$ , при котором метеорологические параметры  $X_4, X_5, X_6$  регистрируются каждый час.

### **Заключение**

1. Разработана экспериментальная схема для получения функции эксплуатационных характеристик полимерного материала, которая охватывает необходимое и достаточное количество комбинаций компонентов в полимерной композиции.

### **Список литературы**

1. Каблов Е.Н., Лаптев А.Б., Прокопенко А.Н., Гуляев А.И. Релаксация полимерных композиционных материалов под длительным действием статической нагрузки и климата (обзор). Часть 1. Связующие // Авиационные материалы и технологии. 2021. № 4 (65). С. 70–80.
2. Н.К.Д.Н. Bhadeshia. Neural Networks in Materials Science. J-STAGE home ISIJ International. 1999. Volume 39. Issue 10. Pages 966–979. DOI <https://doi.org/10.2355/isijinternational.39.966>.

3. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М.: Наука. 1976. 279 с.

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

5. Нестеров А.С., Валедин Е.О., Сарваева Г.А., Лаптев А.Б. Исследование процессов старения полиэтилентерефталата// 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. М.: 2020. С. 53–60.

6. Лаптев А.Б. Ингибиторы на основе ацеталей и их производных для защиты сталей от коррозионно-механического разрушения. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Уфимский государственный нефтяной технический университет. Уфа, 1995.

7. Бугай Д.Е., Голубев М.В., Лаптев А.Б., Рахманкулов Д.Л. Разработка оптимального компонентного состава ингибиторов серии «Реаекор» методами полного факторного эксперимента. Башкирский химический журнал. 1995. Т. 2. № 3–4. С. 55–57.

8. Бугай Д.Е., Каштанова Л.Е., Лаптев А.Б., Голубев М.В., Габитов А.И. Разработка состава ингибитора коррозии на основе отходов производства синтетических жирных кислот. Башкирский химический журнал. 1998. Т. 5. № 4. С. 58–61.

9. Бугай Д.Е., Голубева И.В., Лаптев А.Б., Габитов А.И., Голубев М.В., Рахманкулов Д.Л., Ляпина Н.К., Улендеева А.Д. Адсорбционные и ингибирующие свойства композиций на основе кетосульфидов в сероводородных средах. Башкирский химический журнал. 1998. Т. 5. № 3. С. 48–50.

10. Бугай Д.Е., Габитов А.И., Лаптев А.Б., Голубев М.В., Рахманкулов Д.Л. Механизм защитного действия ингибиторов стресс-коррозии класса ацеталей. Башкирский химический журнал. 1994. Т. 1. № 2. С. 28–32.

11. Бугай Д.Е., Яханова Ю.Н., Лаптев А.Б., Рахманкулов Д.Л., Селимов Ф.А., Голубев М.В. Ингибирующая способность комплексов, включающих азотсодержащие соединения и соли переходных металлов. Башкирский химический журнал. 1998. Т. 5. № 3. С. 51–53.

12. Лаптев А.Б., Нестеров А.С., Варданян А.М., Николаев Е.В. Разработка механизма старения ПЭТФ в условиях воздействия тепла, влаги и ультрафиолетового излучения. Вопросы материаловедения. 2021. № 2 (106). С. 146–160.

13. Полковникова Н.А., Курейчик В.М. Нейросетевые технологии, нечеткая кластеризация и генетические алгоритмы в экспертной системе. Известия ЮФУ. Технические науки. № 7 (156). 2014. С. 7–15.

14. Романова К.Е., Мишуров С.С., Румянцев Е.В., Матрохин А.Ю. Потенциал искусственного интеллекта при реализации генеративных образовательных технологий. Инженерное образование. № 26. 2019. С. 75–83.

15. Полковникова Н.А., Курейчик В.М. Разработка модели экспертной системы на основе нечеткой логики // Известия ЮФУ. Технические науки. 2014. № 1 (150). С. 83–92.

16. Мелихова О.А. Применение генетических алгоритмов для построения систем искусственного интеллекта // Известия ЮФУ. Технические науки. 2013. № 7 (144). С. 53–58.

17. Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И. Материаловедение. Учебник для вузов. Изд. 7-е. СПб. ХИМИЗДАТ. 2020. 784 с.

18. Каблов Е.Н. Материалы нового поколения и цифровые технологии их переработки. Вестник Российской академии наук. 2020. Т. 90. № 4. С. 331–334.

19. 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.

20. 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.

21. Орешко Е.И., Ерасов В.С., Лашов О.А., Подживотов Н.Ю., Качан Д.В. Численное исследование несущей способности слоистого материала. Все материалы. Энциклопедический справочник. 2019. № 3. С. 16–21.

22. Антипов В.В., Орешко Е.И., Ерасов В.С., Серебренникова Н.Ю. Гибридные слоистые материалы для применения в условиях Севера // Механика композитных материалов. 2016. Т.52, № 5. С. 687–698.

23. Димитриенко Ю.И., Луценко А.Н., Губарева Е.А., Орешко Е.И., Сборщиков С.В., Базылева О.А., Туренко Е.Ю. Интегрированная информационная система для хранения данных по свойствам жаропрочных никелевых сплавов и расчета их механических характеристик // Авиационные материалы и технологии. 2017. № 1. С. 86–94. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-1-86-94.

24. Ерасов В.С., Орешко Е.И. Причины зависимости механических характеристик трещиностойкости материала от размеров образца // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 3 (52). С. 56–64. DOI: 10.18577/2071-9140-2018-0-3-56-64.

25. Келлер Ю.А. Разработка искусственных нейронных сетей для предсказания технологической эффективности от выравнивания профиля

приемистости. Известия Томского политехнического университета. Информационные технологии. 2014. Т. 325. № 5. С. 60–65.

26. Van Veen F., Leijnen S. Neural Network Zoo // The Asimov Institute. URL: [www.asimovinstitute.org/neural-network-zoo/](http://www.asimovinstitute.org/neural-network-zoo/) (дата обращения: 15.09.2021).

27. Павлова А.И. Информационные технологии: основные положения теории искусственных нейронных сетей: учеб. пособие. Новосиб. гос. ун-т экономики и управления. Новосибирск: НГУЭУ. 2017. 191 с.

28. Гасфилд Д. Строки, деревья и последовательности в алгоритмах: Информатика и вычислительная биология // СПб: Невский диалект; БХВ-Петербург, 2003. 653 с.

29. Баженов Р.И. Интеллектуальные информационные технологии в управлении. Учебное пособие. Саратов. Ай Пи Эр Медиа. 2018. 117 с.

30. Николенко С., Кадурын А., Архангельская Е. Глубокое обучение. СПб.: Питер, 2021. 480 с.

УДК 678.019.391

## **ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТЕПЛОВОГО СТАРЕНИЯ НАМОТОЧНОГО ТКАНЕВОГО УГЛЕПЛАСТИКА**

В.В. Мельников<sup>1</sup>, А.А. Далинкевич<sup>1</sup>, д.х.н.;

Т.А. Ненашева<sup>2</sup>, к.х.н.; В.А. Анискович<sup>1</sup>, д.т.н.

V.V. Melnikov<sup>1</sup>, A.A. Dalinkevich<sup>1</sup>,

T.A. Nenasheva<sup>2</sup>, V.A. Aniskovich<sup>1</sup>.

baited@mail.ru, dalinkevich@yandex.ru, tnenasheva@inbox.ru.

<sup>1</sup>АО «Центральный научно-исследовательский институт специального машиностроения» (АО «ЦНИИСМ») 141371 г. Хотьково, Московская обл., ул. Заводская

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии РАН им. Фрумкина А.Н. (ИФХЭ РАН), 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

### ***Аннотация***

В работе установлены кинетические закономерности изменения сдвиговой прочности углепластика при тепловом старении и определены входящие в эти закономерности параметры. Полученное кинетическое уравнение учитывает одновременное протекание конкурирующих процессов, приводящих как к снижению прочности КМ при сдвиге (разрыв напряженных связей в реакциях окислительной деструкции), так и к упрочнению материала. Показана корреляция температурных зависимостей снижения межслоевой прочности при сдвиге тканевого углепластика и окисления фенольноформальдегидной матрицы композита.

### ***Ключевые слова:***

тканевые углепластики, фенольноформальдегидная матрица, кинетические закономерности, окислительная деструкция, тепловое старение углепластиков

### ***Abstract***

This paper establishes kinetic regularities of changes in the shear strength of CFRP during heat aging and determines parameters included in these regularities. The resulting kinetic equation considers simultaneous occurrence of competing processes leading both to a decrease in the composite material strength during shear (breaking of strained bonds in oxidative degradation reactions) and to strengthening of the material. Correlation between temperature dependences of the decrease in interlayer strength during shear of tissue carbon fiber and oxidation of the phenol-formaldehyde matrix of the composite is shown.

### ***Keywords:***

carbon fiber reinforced plastics, phenolformaldehyde matrix, kinetic regularities, oxidativedegradation, thermal aging of carbon fiber reinforced plastics

### **Введение**

Ускоренные испытания различных полимерных материалов на устойчивость к тепловому старению являются наиболее распространенным видом испытаний для оценки их эксплуатационной устойчивости. Важнейшей задачей испытаний является установление кинетических закономерностей изменения механических свойств материала в процессе ускоренного старения

Очевидно, что наблюдаемое в экспериментах по старению материалов изменение макроскопических свойств ПКМ (прочности и т. п.) является следствием протекания в нем совокупности физико-химических

процессов (микропроцессов). Но не всегда заранее ясно, с какими именно микропроцессами и каким образом связано изменение макроскопических характеристик полимера, и тем более, гетерогенного ПКМ.

В данной работе на примере анализа данных по ускоренному тепловому старению намотанного углепластика на основе углеродной ткани УТ-900 и новолачного фенольноформальдегидного связующего СФ-010 сделана попытка установления кинетического закона и основных черт механизма старения КМ, что и составило цель работы.

Образцы для проведения ускоренного старения и последующих физико-механических испытаний были вырезаны вдоль основы ткани из намотанной заготовки. Ускоренное тепловое старение образцов проводили в термокамерах в основном при 80 °С и 100 °С. Точность поддержания температуры составляла  $\pm 2$  °С.

Физико-механические испытания исходных и состаренных образцов по определению межслоевой прочности при сдвиге вдоль основы проводили по трехточечной схеме по стандартным методикам. Значение сдвиговой прочности рассчитывали как среднее по результатам испытаний не менее 20 образцов.

### **Анализ изменения межслоевой прочности при сдвиге углепластика при тепловом старении**

Как видно из рисунка 1, сдвиговая прочность углепластика в ходе теплового старения изменяется немонотонно и при двух изученных температурах (80 и 100 °С) изменение прочности происходит практически одинаково и может быть с удовлетворительной точностью описано одной кинетической кривой.

Сложный вид кинетической кривой на рис. 1 показывает, что наблюдаемые изменения прочности является результатом протекания нескольких конкурирующих между собой процессов. При тепловом

старении углепластика протекают и вначале преобладают процессы деградации, приводящие к снижению сдвиговой прочности материала, а при более длительной экспозиции материала в нем начинают преобладать процессы, приводящие к упрочнению. Окончательно, к завершению эксперимента ( $t \geq 30$  сут) величина сдвиговой прочности углепластика выходит на плато и остается несколько ниже ( $\approx$  на 23 %), чем прочность исходного материала.

Представленные на рис. 1 результаты указывают на два нетривиальных обстоятельства. Во-первых, как уже было отмечено, изменения сдвиговой прочности углепластика при 80 °С и 100 °С мало различаются между собой и практически совпадают (рис. 1). Это означает, что эффективный температурный коэффициент (т. н. энергия активации) сложного, совокупного процесса старения этого материала весьма мал и в пределах точности данного эксперимента близок к нулю. Это обстоятельство служит определенным указанием на вид физико-химических процессов, ответственных за изменение сдвиговой прочности КМ. Во-вторых, известно, что при использованных температурах фенольноформальдегидные новолачные полимеры (тем более и углеродное волокно) являются вполне устойчивыми к термической и термоокислительной деструкции [1], и кроме того эти деструктивные процессы характеризуются высокой энергией активации [1]. Поэтому связать «в лоб» с этими процессами изменение прочности КМ в условиях эксперимента не представляется возможным.

Наиболее вероятным представляется протекание термоокислительной деструкции структурно-напряженных (механически активированных) связей в объеме матрицы и на границе раздела, как это было показано в [2].

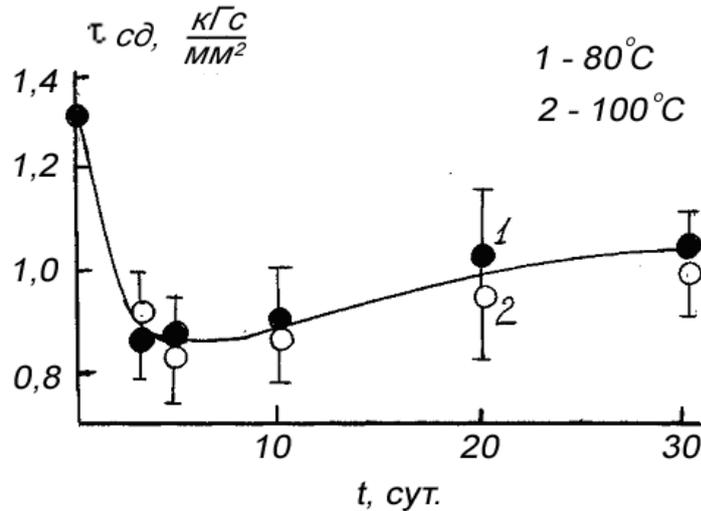


Рис. 1 – Кинетика изменения при тепловом старении межслоевой прочности при сдвиге углепластика на основе ткани Урал-Т и связующего СФ-010

В КМ на стадии их получения при отверждении связующего возникают внутренние механические напряжения. Основными причинами возникновения внутренних, длительно существующих напряжений (как на микро- так и макроуровне) являются различия в коэффициентах теплового расширения наполнителя и матрицы и неравновесность процесса отверждения связующего при одновременном протекании адсорбции фрагментов макромолекул сетки на поверхности волокнистого наполнителя [3–5]. Оба эти обстоятельства приводят к возникновению в КМ на границе раздела волокно-матрица сдвиговых напряжений, и, соответственно напряженных структурных элементов (связей). Величина этих напряжений зависит от свойств связующего, адсорбционной активности наполнителя и от температурно-временного режима отверждения матрицы [3–5].

Таким образом, в любом КМ всегда содержится некоторое количество напряженных структурных связей. Это могут быть напряженные (неотрелаксированные) участки цепей в составе трехмерной сетки, межфазные химические адгезионные связи, напряженные

междоменные или межглобулярные связи, связи на границе раздела домен (глобула)–волокно.

Механические напряжения, воздействующие на элементы структуры полимера, приводят к деформации межатомных связей, т.е. к изменению величины валентных углов и увеличению длины. Термически активированный разрыв этих, так называемых механически активированных связей [6], происходит с меньшими затратами энергии чем разрыв связей с равновесными значениями длины и валентного угла [6].

Для энергии активации реакций макромолекул, протекающих в поле действия механических сил известна следующая зависимость [6]:

$$E_{эф(\sigma)} = E_0 - \gamma\sigma, \quad (1)$$

где  $E_0$  – значение энергии активации разрыва связи в макромолекуле в отсутствие напряжений,  $E_{эф(\sigma)}$  – определяемая в эксперименте эффективная энергия активации разрыва связи, находящейся под действием напряжения  $\sigma$ ,  $\gamma$  – коэффициент пропорциональности, имеющий размерность Дж/(моль · Па).

В предположении мономолекулярного (или псевдо-мономолекулярного) распада напряженных макромолекул для константы этого процесса можно записать:

$$k(\sigma) = k_0 \exp[-E_{эф}(\sigma)/RT] = k_0 \exp[-(E_0 - \gamma\sigma)/RT] \quad (2)$$

Из выражений (1) и (2) видно, что при малых значениях  $\sigma$ , когда можно принять, что  $E_0 \gg \gamma\sigma$ , процесс деструкции будет характеризоваться энергией активации  $E_{эф} \approx E_0$ . При увеличении действующего напряжения энергия активации  $E_{эф(\sigma)}$  будет уменьшаться в соответствии с (1) и при некотором  $\sigma = \sigma_{кр}$  будут выполняться равенства:

$$E_{эф(\sigma_{кр})} = E_0 - \gamma \sigma_{кр} \approx 0 \quad (3)$$

$$E_0 = \gamma \sigma_{кр} \quad (4)$$

Уменьшение эффективной энергии активации  $E_{эф}(\sigma)$  с ростом  $\sigma$  будет означать ослабление температурной зависимости  $k(\sigma)$ . В пределе, когда  $E(\sigma) \approx 0$ , это практически будет означать независимость  $k(\sigma)$  от температуры, т.е. независимость скорости разрыва напряженных связей(структурных элементов) от температуры. При этом процесс изменения свойств полимера или КМ, связанных с расходом этих структурных элементов, также перестает (или почти перестает) зависеть от температуры в определенном интервале ее изменения.

Согласно рассмотренному выше, значения  $E_{эф} \approx 0$  (в более общем случае  $E_{эф} \leq 0$ ) указывают на участие в процессе снижения прочности напряженных связей. Было сделано предположение, что наиболее вероятным процессом расхода напряженных связей, приводящих к снижению сдвиговой прочности, является их разрыв в реакциях термоокислительной деструкции.

Для проверки этого предположения была изучена кинетика термоокисления связующего в углепластике в том же температурном интервале.

### **Кинетические закономерности окисления связующего СФ-010 в углепластике**

Цель экспериментов по термоокислению углепластика состояла в определении эффективной (т. н. кажущейся) энергии активации этого процесса. В связи с этим необходимо было минимизировать влияние диффузионных ограничений (практически неизбежных в случае стандартных образцов) на кинетику процесса окисления. Влияние диффузионных ограничений заключается в том, что они приводят к существенному понижению кажущейся энергии активации брутто-процесса по сравнению с кинетическим (т. е. в отсутствии диффузионных ограничений) режимом проведения окисления [7].

Для этого были приготовлены специальные тонкие образцы, полученные путем отслаивания (откалывания) отдельных тканевых слоев от брусочков углепластика. Использование тонких однослойных образцов (подобных микропластику) вместо массивных и давления кислорода 40 кПа (300 мм рт. ст.) вместо 20 кПа (150 мм рт. ст.) позволило избежать значительных диффузионных затруднений, и тем самым избежать увеличения длительности эксперимента и заметного искажения полученных из него кинетических параметров. Окисление образцов углепластика проводили в манометрической установке, подобной описанной в [7]. За количеством поглощенного в ходе реакции кислорода следили по изменению давления.

Как видно из рисунка 2, окисление довольно термостойкого новолачного связующего в углепластике происходит с измеримой скоростью не только при 100 °С, что близко к форсированным тепловым испытаниям, но и при более низких температурах  $T=60$  и  $80$  °С, характерных для обычных УКИ.

Кинетические кривые для разных температур отличаются друг от друга. При 60 °С и 80 °С на кинетических кривых период индукции (торможения) очень мал, при 100 °С появляется четко выраженный период торможения (индукционный период) и кривая имеет S-образный характер. Причины такого специфичного изменения периода торможения подробно рассмотрены в [2], здесь же имеет значение, что количество поглощенного кислорода после завершения периода торможения может быть описано формулой:

$$N_{O_2} = N_{\infty} (1 - \exp(-kt)) \quad (5)$$

где:  $N_{O_2}$  – количество поглощенного кислорода за время эксперимента  $t$ ,  $N_{\infty}$  – предельное количество кислорода, которое полимер способен присоединить при данной температуре,  $k$  – эффективная константа

скорости окисления. Зависимость от температуры максимальных скоростей окисления  $W_0 \sim k$ , определяемых из наклонов быстрых участков кинетических кривых представлена в аррениусовских координатах показана на рис. 3.

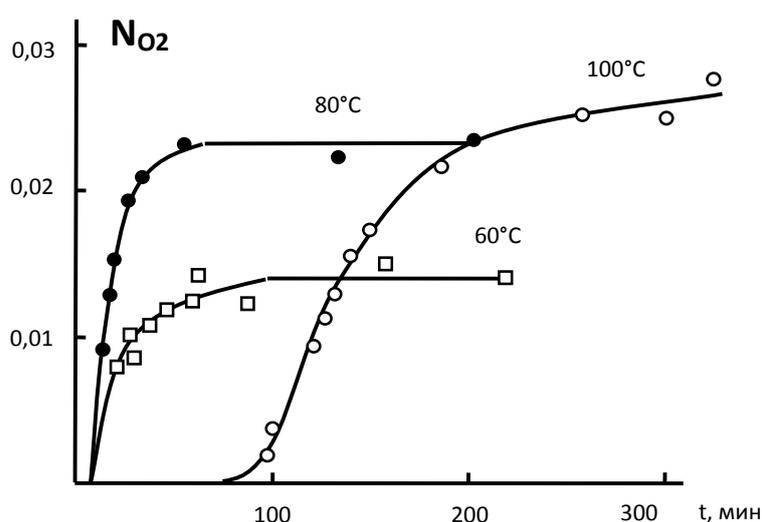


Рис. 2 – Кинетические кривые поглощения кислорода полимерной матрицей СФ-010 в углепластике при различных температурах

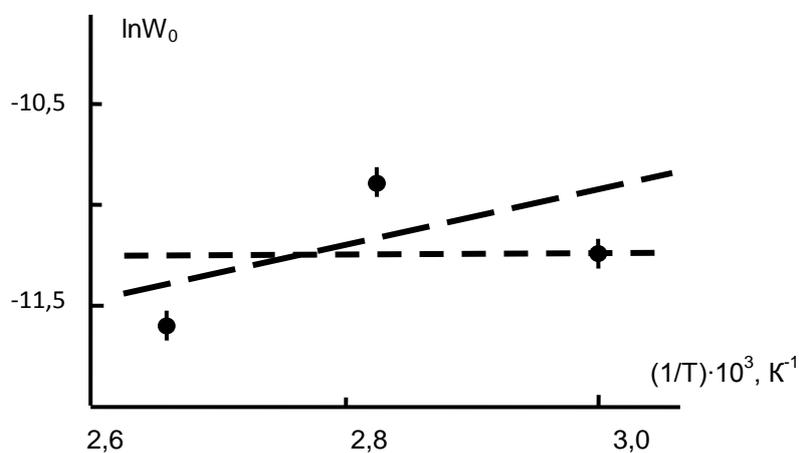


Рис. 3 – Зависимость скорости окисления фенольноформальдегидного новолачного связующего СФ-010 от температуры

## **О взаимосвязи кинетики окисления и изменения сдвиговой прочности углепластика при тепловом старении**

Совместный анализ результатов по термоокислению модельных образцов углепластика и изменения механических свойств массивных образцов этого же КМ показал следующее:

1. Предельное поглощение кислорода  $N_{\infty}$  при 80 °С и 100 °С происходит практически до одного и того же уровня  $N_{\infty} \approx 0.024 \pm 0.01$  моль/кг, после чего окисление прекращается.

Снижение прочности при тепловом старении при 80 °С и 100 °С происходит также практически до одного и того же уровня, после чего прочность начинает возрастать.

2. При повышении температуры окисления от 80 до 100 °С скорость окисления не возрастает, а незначительно снижается (рис. 3), т.е. наблюдается небольшое температурное ингибирование (формально  $E_{эф} \leq 0$ ); на всем же изученном температурном интервале можно принять  $E_{эф} \approx 0$  (рис. 3).

При повышении температуры теплового старения КМ от 80 до 100 °С скорость снижения сдвиговой прочности на начальном этапе старения (и ее возрастания на последующем этапе) не изменяется, т. е.  $E_{эф} \approx 0$  и для изменения сдвиговой прочности.

Таким образом, из изложенного следует, что наблюдаемое удовлетворительное совпадение температурных зависимостей скорости окисления и снижения межслоевой прочности при сдвиге указывает на то, что в изученном температурном интервале расхождение структурных элементов, ответственных за изменение механической характеристики КМ происходит в реакциях окислительной деструкции напряженных структурных связей.

### **Кинетика изменения сдвиговой прочности углепластика при тепловом старении.**

Вид кинетической кривой изменения сдвиговой прочности  $\tau_{сд}$  углепластика показывает, что изменение  $\tau_{сд}$  происходит вследствие протекания как минимум двух конкурирующих процессов: снижения прочности на начальном этапе и ее увеличения впоследствии. Процесс разупрочнения связан, как уже было рассмотрено выше, преимущественно с окислительной деструкцией напряженных связей на границе раздела и в объеме матрицы. К упрочнению могут приводить различные процессы (релаксация внутренних напряжений, дополимеризация). То обстоятельство, что восходящие участки кинетических кривых на рис. 1 практически совпадают (т.е. для упрочнения  $E\epsilon\phi \approx 0$  как и для разупрочнения) указывает на существенную роль в этом процессе продуктов окислительных превращений напряженных связей (структурных элементов) в граничной зоне композита. Следует отметить, что образование в результате окисления полярных кислородсодержащих групп на границе раздела в КМ, может приводить к повышению межфазного адгезионного взаимодействия в КМ и тем самым к компенсации снижения адгезионной прочности из-за разрыва первичных напряженных связей.

Кинетическое уравнение, описывающее изменение механических свойств КМ в результате этих протекания процессов по закону первого порядка имеет вид:

$$\frac{\tau_{сд}}{\tau_0} = A_1 \cdot \exp(-k_1 t) + A_2 (1 - \exp(-k_2 t)), \quad (6)$$

где  $A_1$  и  $A_2$  коэффициенты, соответствующие относительному содержанию структурных элементов, ответственных за изменение прочности, которые расходуются ( $A_1$ ) и образуются ( $A_2$ ) при тепловом старении КМ.

Из уравнения (6) видно, что при  $t = 0$ , т.е. для исходных образцов выражение (6) дает:

$$\frac{\tau}{\tau_0} = 1 = A_1. \quad (7)$$

При очень длительном старении, когда  $t \rightarrow \infty$  из (6) получаем:

$$\frac{\tau}{\tau_0} = A_2[1 - \exp(-k_2 t)] \approx A_2. \quad (8)$$

Используя численный алгоритм подгонки с минимизацией среднеквадратичных отклонений эксперимента от расчета были получены значения параметров  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $k_1$  и  $k_2$ , входящих в уравнение (6). Значения этих параметров составили:  $A_1=1$ ,  $A_2=0,777$ ,  $k_1=0,295\text{сут}^{-1}$  и  $k_2=0,16\text{сут}^{-1}$ .

Таким образом, в работе установлены кинетические закономерности изменения сдвиговой прочности углепластика при тепловом старении и определены входящие в эти закономерности параметры. Полученное кинетическое уравнение учитывает одновременное протекание конкурирующих процессов, приводящих как к снижению прочности КМ при сдвиге (разрыв напряженных связей в реакциях окислительной деструкции), так и к упрочнению материала. Показана корреляция температурных зависимостей снижения межслоевой прочности при сдвиге тканевого углепластика и окисления фенольноформальдегидной матрицы композита.

### Литература

1. Нейман М.Б. Старение и стабилизация полимеров. М., Химия, 1964. С. 332.
2. Далинкевич А.А., Калинина И.Г., Сычугов С.Н., Соловьев А.Г., Гумаргалиева К.З., Кульков А.А. // Вопросы оборонной техники, сер.15, 2004, вып.1(134)-2(145). С. 45–50.
3. Чернин И.З., Жердев Ю.В., Смехов Ф.М. Эпоксидные полимеры и композиции. М., Химия, 1982. С. 226

4. Липатов Ю.С. Физико-химические основы наполнения полимеров. М., Химия, 1991. С. 243.
5. Брык Деструкция наполненных полимеров. М., Химия, 1987. С. 190.
6. Попов А.А., Рапопорт Н.Я., Заиков Г.Е. Окисление ориентированных и напряженных полимеров. М., Химия, 1987. М.: Химия. С. 232.
7. Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М., Химия, 1986. С. 250.

УДК 667.6

**СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ОЦЕНКИ СТОЙКОСТИ  
ЛАКОКРАСОЧНОГО ПОКРЫТИЯ АВТОМОБИЛЕЙ LADA  
К ВОЗДЕЙСТВИЮ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ**

В.С. Точилкина<sup>1</sup>

**MODERN ESTIMATION METHODS OF RESISTANT PAINT  
COATING SYSTEM TO EXTERNAL'S IMPACT FOR LADA CARS**

V.S. Tochilkina<sup>1</sup>

Viktoriya.Tochilkina@vaz.ru

<sup>1</sup>Акционерное общество «АВТОВАЗ»

<sup>1</sup>Open Joint-Stock Company AVTOVAZ

***Аннотация***

В статье изложены методы испытания автомобильных лакокрасочных покрытий к воздействию внешних климатических факторов. Показана взаимосвязь между климатическими воздействиями на лакокрасочное покрытие и формирование дефекта, а также оценка внешнего вида лакокрасочного покрытия после разрушения.

***Ключевые слова:***

лакокрасочные материалы, лакокрасочное покрытие, натурные и ускоренные климатические испытания, старение лакокрасочного покрытия

***Abstract***

Testing automotive coating systems methods to impact of external climatic factors are described in the article. The article shows connection between climatic impact on paint coating system and appearing of defect and estimation of coating system appearance after destruction.

***Keywords:***

paint coating materials, paint coating system, accelerating and full scope exposure trials, ageing of paint coating system

**Введение**

Автомобильная промышленность является одним из самых больших потребителей лакокрасочных материалов. Главной функцией лакокрасочных материалов (ЛКМ) является защита кузовов и деталей автомобилей от влияния негативных внешних факторов, таких как высокие влажность и температура, агрессивные вещества, содержащиеся в атмосфере и др. География эксплуатации автомобилей, как на территории Российской Федерации, так и за ее пределами подразумевает воздействие на лакокрасочное покрытие (ЛКП) специфики каждой климатической зоны от субтропического до холодного арктического, сильного солнечного излучения, воздействия УФ-излучения в пустынях Египта и высокой влажности и температуры на побережьях Кубы и т. д.

ЛКП автомобилей после определенного периода эксплуатации теряет свою целостность, происходит деструкция покрытия, образуются трещины, пузыри, отслоения и другие повреждения. Стойкость покрытия к процессам старения зависит, главным образом, от химического состава и структуры пленкообразователя, определяющих его устойчивость к процессам деструкции, природы и цвета пигментов, дисперсности их частиц, объемной концентрации, а также взаимодействия пленкообразователей с пигментами [1].

Поэтому к автомобильным материалам предъявляют высокие требования к сохранению декоративных и защитных свойств покрытия в процессе эксплуатации. Процесс эволюции ЛКМ использовавшихся в АВТОВАЗ (рисунок 1) иллюстрирует изменение требований к качеству ЛКП в соответствии с изменением модельного ряда автомобилей LADA.

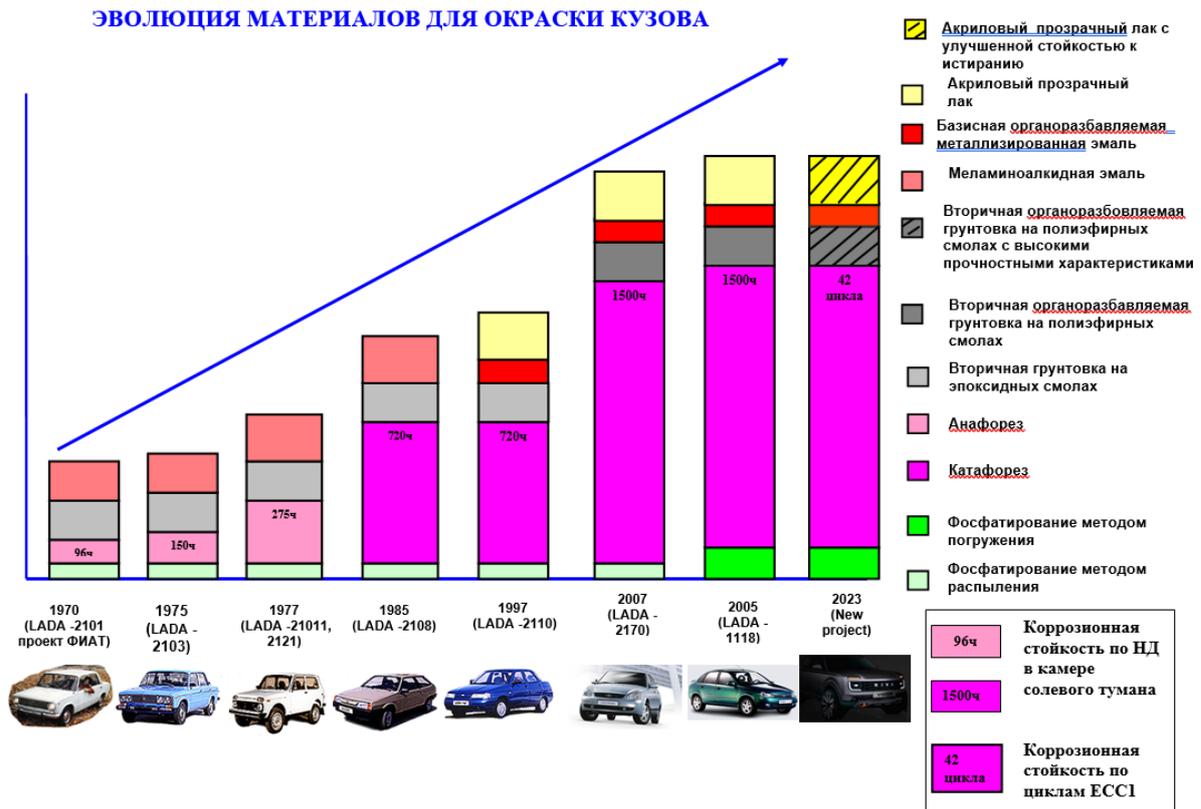


Рис. 1 – Эволюция материалов для окраски кузова

Существует множество российских стандартов, позволяющих оценить комплексное воздействие климатических факторов на ЛКП. Но для более точного прогнозирования сроков службы ЛКМ нужна информация, полученная при натурных испытаниях. Только натурные климатические испытания в естественных условиях позволяют получать наиболее точные результаты по климатической стойкости материалов, так как испытания материалов, и в том числе ЛКП, происходят в условиях предполагаемой эксплуатации и/или хранения. Условия тепла и влажности, солнечное излучение, микробиологическая среда, температурные перепады и другие факторы соответствуют тем параметрам, которые будут предположительно воздействовать на покрытие в течение срока его эксплуатации [2].

Чем ближе условия испытаний соответствуют практическим, т. е. выдержке при солнечном свете и естественных атмосферных условиях, тем более значимыми будут результаты [3].

Проведение натуральных климатических испытаний, является основополагающим требованием, особенно в автомобильной промышленности. Они слишком медленны, чтобы их использовать как методы исследования при разработке новых видов сырья или лакокрасочных композиций, и поэтому должны быть дополнены ускоренными климатическими испытаниями и облучением искусственными источниками света. В идеале такие методы должны по крайней мере установить основные тенденции в течение нескольких недель [4].

Оборудование для ускоренных климатических испытаний сокращает время проведения испытания на многие годы, т.к. они изначально разрабатываются именно как моделирование натуральных условий, при этом показывая идентичные результаты.

С помощью методов ИК-спектроскопии для изучения изменений химической структуры пленкообразователя и рентгеноструктурного анализа для определения внутренних напряжений и состава продуктов коррозии контролируют разрушение связей покрытия. Параллельно проводят оценку физико-механических показателей: изменения толщины покрытия, адгезии, эластичности и стойкости к удару для оценки состояния покрытия после испытаний.

На ЛКП оказывают максимальное воздействие следующие внешние факторы:

- Света

В комплексе климатических элементов, определяющих разрушение покрытий, световая энергия играет наиболее важную роль. Действие солнечного света является главным фактором, вызывающим потерю

блеска покрытий и изменение цвета, появление бронзирования для некоторых пигментированных покрытий, а также меление на более глубоких стадиях старения.

Наибольшей фотохимической и биологической активностью обладает УФ-область солнечного излучения от 400 нм и ниже.

Коротковолновая граница солнечного спектра даже в чистом высокогорном воздухе едва ли достигает 290 нм. Это обусловлено поглощением далекой УФ области озоном и кислородом атмосферы.

- Температуры

Световое воздействие в атмосферных условиях всегда сопровождается повышением температуры. Поскольку световая энергия значительно превосходит тепловую, повышение температуры следует рассматривать как дополнительный фактор, способствующий увеличению подвижности молекул и интенсификации химических реакций.

Интервал температур, имеющих место в различных климатических условиях, составляет от минус 71 до 50 °С. Даже в средней полосе России температура может достигать минус 45 °С зимой и 40 °С летом.

Температура окрашенной поверхности существенно зависит от цвета покрытия. По информационным данным разных источников расчетные значения температуры поверхности лакокрасочных покрытий материалов разных расцветок при эксплуатации в различных климатических районах. Так, например, при температуре окружающего воздуха 20 °С, температура на поверхности покрытия белого цвета составляет 43 °С, зеленого 49 °С, коричневого 56 °С, черного 65 °С.

При нагревании покрытий происходят химические и физические превращения, в результате которых образуются газообразные и жидкие продукты вследствие деструкции пленкообразователя и изменение цвета пигментов. В атмосферных условиях термическая деструкция сопровождается окислительными процессами. Однако при больших

перегревах может иметь место термическая деструкция пленкообразователя. Повышение температуры ускоряет фотохимические реакции в пленкообразователе, вызываемые световым облучением. Так, в интервале температур от 35 до 60 °С с повышением температуры на каждые 10° примерно вдвое увеличивается скорость фотохимической деструкции. Понижение температуры вызывает переход пленкообразователя в стеклообразное, а затем в хрупкое состояние.

Резкие колебания температуры, а иногда и просто ее снижение могут приводить к микро- и макрорастрескиванию покрытия под влиянием внутренних напряжений.

- Влаги

В присутствии влаги происходит набухание и размягчение пленок, вымывание из них водорастворимых примесей и гидролиз пленкообразователей.

Наиболее чувствительны к гидролизу пленкообразователи, которые содержат ацетальные, амидные и эфирные связи.

При испытании и исследовании особенности действия на устойчивость влаги в виде дождя, снега и тумана в климатической камере чередование дождей с засухой значительно ускоряет изменение декоративных свойств покрытия, особенно блеска. Действие влаги в виде росы вызывает более сильное разрушение покрытий, чем дождь, так как конденсация влаги может происходить в порах покрытия. Длительное действие влаги на покрытие приводит к образованию пузырей, отслаиванию и коррозионному разрушению металлических окрашенных поверхностей.

- Загрязнения (песок, дорожная пыль)

Поверхность покрытия, эксплуатирующегося в атмосферных условиях постоянно соприкасается с частицами пыли. Твердые частицы пыли и песка оказывают истирающее действие на поверхность Пк:

происходит потеря блеска, механическое вымеливание пигментов и эрозия покрытия.

Содержание пыли в атмосфере достигает иногда 100 частиц в 1 см<sup>3</sup>. Атмосферная пыль осаждается на поверхности покрытия в том случае, если силы адгезии больше веса частиц. Минимальный размер частиц, оседающих на поверхности покрытия, составляет десятые доли микрона, максимальный размер обусловлен величиной сил адгезии и практически не поддается определению.

Силы прилипания зависят в значительной степени от влажности воздуха, наличия адсорбционного слоя газов и паров воды на поверхности частиц пыли и на поверхности покрытия, продолжительности контакта соприкасающихся поверхностей, шероховатости окрашиваемой поверхности и др.

Склонность лакокрасочных пленок к грязеудержанию может изменяться в зависимости от температуры частиц пыли при их нагревании солнцем.

На пылеудерживающую способность покрытия влияет степень их старения. В процессе старения увеличивается шероховатость поверхности покрытия, что способствует удерживанию частиц пыли и соответственно повышению грязеудержания.

### **Ускоренные климатические испытания**

Для оценки влияния на ЛКП внешних факторов в Управлении Инжиниринга Материалов АО «АВТОВАЗ» используется следующее оборудование для ускоренных климатических испытаний: везерометр Atlas Ci4400, климатическая камера Excal фирмы Climats, везерометр фирмы Q-Panel.

Одним из приборов для ускоренных климатических испытаний является везерометр. В УИМ ДИМА мы используем везерометр серии Atlas Ci4400 (рисунок 2).



Рис. 2 – Везерометр Atlas Ci4400

Данный прибор воспроизводит старение материалов при воздействии на них света и плохой погоды. Испытание заключается в следующем: одного или нескольких образцов материалов подвергается циклу моделирования солнечного света, используя ксеноновую лампу с фильтрами в комбинации с устройством моделирования периодического дождевания. Также, после испытаний по этой методике через 700 ч (состаренное ЛКП) оценивают способность покрытия сопротивляться птичьему помету (в качестве химического реагента применяется арабийская камедь), и истиранию (на крокметре), и оценка воздействия механических щёток машинной мойки.

Результатами данного испытания являются следующие показатели:

- Внешний вид
- Изменение цвета
- Потеря блеска
- Адгезия

В таблице 1 приведены результаты испытаний эмалей из цветовой гаммы нового автомобильного проекта с 2 типами покрывных лаков по методике RNES-B-00106 (D27 1380) «Стойкость к ускоренному старению».

Таблица 1

Результаты испытания эмалей с 2 типами лаков по методике RNES-B-00106 (D27 1380) «Стойкость к ускоренному старению»

Наименование показателей	Результаты испытаний системы ЛКП						Требования
	№ 619 Булат		№ 254 Бригантина		№ 493 Капитан		
	STD лак	HD лак	STD лак	HD лак	STD лак	HD лак	
Стойкость к ускоренному старению WOM (метод А) через 1920 часов							Не допускаются вздутия, обесцвечивание, растрескивание $\Delta E \leq 2,5$ потеря блеска $\leq 5$ 0 или 1
– внешний вид	Cot0	Cot0	Cot0	Cot0	Cot0	Cot0	
– изменение цвета	0,4	0	0,84	0	0,92	0	
– потеря блеска	0	0	0	0	0	0	
– адгезия	0-1	0	5 NOK	0	0-1	0	

По результатам испытаний можно отметить, что защитные свойства новых эмалей со стандартным и износостойким лаком практически сопоставимы для всех эмалей, за исключением эмали «Бригантина». Вероятная причина несоответствий в высокой наполненности базисной эмали. По результатам дополнительных исследований скорректирована рецептура эмали и подготовлены образцы для повторных испытаний по данной методике.

Для оценки переменного воздействия диапазона температур и влажности используется климатическая камера Excal 2 1421-HE (рисунок 3).



Рис. 3 – Климатическая камера Excal 2 1421-HE

Результаты данного испытания позволяют оценить воздействия высоких температур, высокой влажности и низких температур на состояние лакокрасочного покрытия. Суть испытания заключается в том, что температура в камере меняется циклично, покрытие также испытывает «температурный шок». За 1 час температура в камере изменяется от -40 до +23 (график 1).

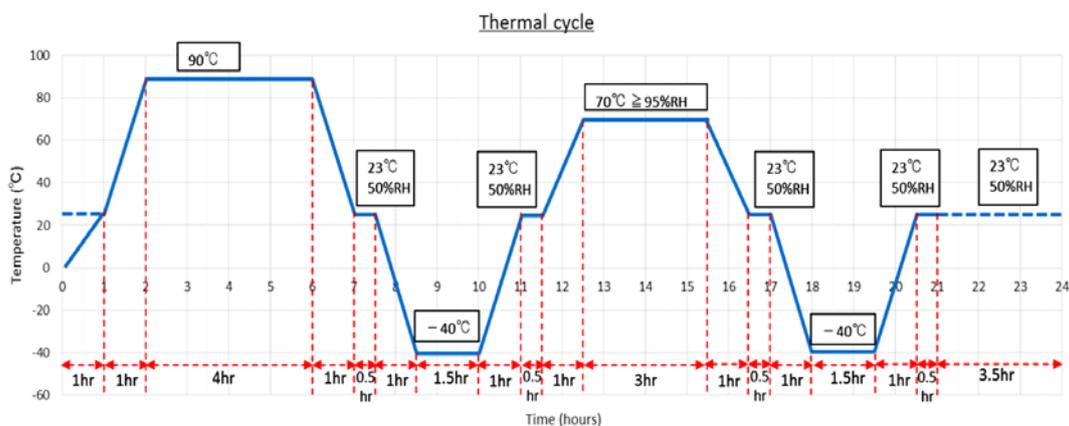


График 1. Термальные циклы

Критерии оценки испытания приведены в таблице:

- Внешний вид

- Потеря блеска
- Адгезия

В таблице 2 приведены результаты испытаний по методике RNES-B-00113 (D23 1332) «Термический цикл».

Таблица 2

Результаты испытания эмалей по методике RNES-B-00113 (D23 1332)  
«Термический цикл»

Наименование показателей	Результаты испытаний системы ЛКП			Требования
	Булат	Бригантина	Капитан	
Термический цикл - 10 циклов – внешний вид – потеря блеска – адгезия	Cot0 0 0-1	Cot0 1,24 1	Cot0 0,42 0-1	Не допускаются вздутия, обесцвечивание, растрескивание потеря блеска $\leq 5\%$ 0 или 1

По результатам испытаний на всех исследуемых образцах получены удовлетворительные результаты.

Везерометр фирмы Q-Panel Lab Products для испытаний на светостойкость и атмосферостойкость также используется в качестве прибора для ускоренных климатических испытаний при испытании покрытий в Управлении инжиниринга материалов АВТОВАЗ (Рисунок 4).



Рис. 4 – Везерометр фирмы Q-Panel Lab Product

Везерометр для испытаний на атмосферостойкость QUV® позволяет проводить испытания материалов путем попеременного воздействия ультрафиолетовым светом и влаги и контролировать высокие температуры. За несколько дней или недель везерометр QUV способен воспроизвести разрушения, которые происходят в окружающей среде в течение долгих месяцев или даже лет. Система «SOLAR EYE®» постоянно контролирует и поддерживает заданную интенсивность излучения. Это позволяет компенсировать отклонения в мощности излучения, изменениями температуры окружающей среды, а также разницей в производительности ламп из-за различной наработки в часах. Контроль излучения очень важен, так как отклонения в интенсивности и длине волны света могут влиять на скорость разрушения покрытий и материалов и на тип разрушений.

После проведения испытания проводится оценка внешнего вида, изменение цвета, блеска и адгезии. В качестве примера рассмотрим результаты испытаний двух эмалей «Такси» разных производителей (Таблица 3).

Таблица 3

Результаты испытаний системы ЛКП по методике RNES-B-00107 (D273026 –B)  
«Метод испытания по растрескиванию лакового покрытия (UVB)»

Наименование показателей	Результаты испытаний системы ЛКП		Требования
	Такси 2-слойная	Такси однослойная	
	STD лак	-	
Стойкость к воздействию QUV 1420ч – внешний вид – изменение цвета – потеря блеска – адгезия	Обесцвечивание 5,4 NOK 2,4 2 NOK	Cot0 3,36 NOK 0,8 2-3 NOK	Не допускаются вздутия, обесцвечивание, растрескивание $\Delta E \leq 2,5$ потеря блеска $\leq 5\%$ 0 или 1

В качестве такси планировалось использовать седаны LADA Vesta и LADA Largus, окрашенные в яркий желто-оранжевый цвет (RAL 1028). Недостатком данного пигмента являлась низкая светостойкость. В результате оценки опытной партии автомобилей было отмечено, что под действие солнечного цвета произошло изменение цвета на кузовах, находящихся на заводской площадке. В результате анализа было установлено, что в состав пигмента базисной эмали входит свинцовый крон. Способность изменять цвет является особенностью свинцовых кронов под действием света, а также они имеют ограниченную стойкость к воздействию  $SO_2$ . На данный момент разработано большое количество добавок для повышения светостойкости, способные наряду с повышением светостойкости, увеличить термическую и химическую стойкость пигмента. Для исключения данного дефекта была разработана новая эмаль «Такси» на бессвинцовых пигментах. Данный пример еще раз убедил нас в необходимости проведения исследований по определению стойкости ЛКП к воздействию внешних факторов, которые адекватно моделируют воздействие УФ, влаги и высоких температур.

### **Биологическое воздействие (птичий помет)**

Наиболее часто встречающиеся повреждение при проведении ремонта ЛКП – это повреждение вызванное помётом птиц. На данный момент в автомобильной промышленности нет ни одной лакокрасочной системы, которая бы полностью позволяла противостоять воздействию птичьего помёта. Наибольший вред птичий помет причиняет в сочетании с теплом и влажностью. Мочевина (белая часть помета) имеет высокое содержание солей и действует очень агрессивно. В зависимости от вида, количества, длительности воздействия и области распространения варьируется интенсивность повреждений. Следствием могут быть трещины, химические ожоги, пятна вплоть до отслоения эмали [5].

Испытания в лаборатории Управления Инжиниринга Материалов проводят по методике RNES-B-00100(D57 1767) на предварительно состаренном (700 ч WOM Si4400) путем воздействия на покрытие раствора аравийской камеди в течение 30 мин при нормальных условиях и 72 ч при температуре 60 °С. Испытание проводят с применением липкой ленты 3M2525 путем воздействия на обработанную зону под двумя углами 90° и 180°. Оценка результатов проводят по шкале котировок, где 0-отсутствие дефектов; 5- сильное отслоение.

К сожалению, описанные выше высокие требования к качеству ЛКМ для автомобильной промышленности на сегодняшний день обеспечиваются за счёт 100 % импорта сырья и материалов для всего комплекса материалов, начиная с материалов для подготовки и фосфатирования поверхности под окраску и заканчивая покрывным лаком.

Перед российским автопромом и отраслевыми институтами и химической промышленностью стоит серьезная задача по освоению ключевых компонентов в России. С этой целью компаниями АВТОВАЗ, ГАЗ, КАМАЗ готовится межотраслевая программа разработки и освоения материалов для автопрома, которую планируется реализовать при поддержке Минпромторга РФ.

Учитывая имеющийся богатый опыт и комплекс современного испытательного оборудования АВТОВАЗ планирует принять самое активное участие в этой работе. И не только на стадии технологического опробования в производственных линиях окраски новых материалов из российского сырья, но и на самых ранних стадиях разработки совместно с изготовителями материалов с целью разработки или оптимизации состава и рецептуры используя самые современные методы комплексной оценки защитно-декоративных свойств материалов.

## **Заключение**

1. Имеющийся в АО «АВТОВАЗ» комплекс испытательного оборудования и методик испытаний для кузова, пластика и сопутствующих материалов для изготовления автомобиля позволяет проводить все необходимые испытания для оценки качества материалов и покрытий на всех этапах жизненного цикла автомобиля.

2. Производимые в России автомобильные лакокрасочные материалы на 100 % зависят от импортного сырья и компонентов. Для организации производства в России лакокрасочных материалов, отвечающих самым современным требованиям автомобильной промышленности необходимо, при поддержке Минпромторга РФ, организовать комплекс научно-исследовательских и опытно-промышленных работ с участием российских автомобильных заводов, отраслевых институтов и производителей материалов.

## **Литература**

1. Семенова Л.В., Новикова Т.А., Нефедов Н.И. Климатическая стойкость и старение лакокрасочного покрытия // Авиационные материалы и технологии. 2014. № S3. С. 31–34. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-S3-31-34.

2. Павлов А.В., Андреева Н.П., Павлов М.Р., Меркулова Ю.И. Климатические испытания лакокрасочного покрытия на основе фторопласта и особенности его деструкции // Труды ВИАМ. 2019. № 5 (77). С. 101–110. URL: <http://www.viam-works.ru>

3. Карякина М.И. Физико-химические основы процессов формирования и старения покрытия. М.: Химия, 1980. 216 с.

4. Брок Т., Гротэклаус М., Мишке П. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям. Пер. с англ. Под редакцией Машляковского Л.Н., 2007. 548 с.

5. Керкхофф П., Хааген Г. Каталог повреждений лакокрасочных покрытий. Пер. с нем. М.: Издательский дом Третий Рим, 2004. 272 с.

**Системные требования:** Intel Pentium; 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:** 9 Мб.

Тираж 100 экз.

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Государственный научный центр Российской Федерации (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)  
Изд-во НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ  
admin@viam.ru